МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ільїн Олександр Вікторович

УДК 535.3:539.21:621.38

ДИСЕРТАЦІЯ

НАЛАШТУВАННЯ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ У МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУРАХ ДЛЯ ПІДСИЛЕННЯ БЛИЖНЬОГО ПОЛЯ

171 – Електроніка
17 – Електроніка та телекомунікації

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____/Олександр Ільїн/

Науковий керівник
доктор технічних наук,
професор Ірина ЯРЕМЧУК

Львів – 2026

АНОТАЦІЯ

Ільїн О.В. Налаштування плазмонного резонансу у металевих наноструктурах для підсилення ближнього поля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 – «Електроніка». Національний університет «Львівська політехніка» Міністерство освіти та науки України, Львів, 2026.

Дисертація присвячена важливому науково-технічному завданню теоретичному дослідженню оптичних властивостей металевих та гібридних (наноструктур типу ядро-оболонка) наноструктур з метою налаштування поверхневого плазмонного резонансу для підсилення ближнього поля. Актуальність роботи зумовлена тим, що поверхневий плазмонний резонанс та керування ближнім полем наноструктур є одним із найбільш перспективних напрямів сучасної оптоелектронної інженерії, оскільки здатність локалізувати електромагнітне поле в об'ємах відкриває принципово нові можливості для цілого спектру технологій – від надчутливої молекулярної спектроскопії та біосенсорики до фотокаталізу, нанолітографії та квантової оптики.

У вступі обґрунтовано актуальність дослідження, окреслено його цілі та науково-технічні завдання. Показано взаємозв'язок роботи з чинними науковими програмами, висвітлено новизну та практичну значущість результатів, визначено особистий внесок дисертанта. Представлено інформацію щодо апробації одержаних результатів.

Метою роботи є встановлення закономірностей залежності плазмонного резонансу металомістких наноструктур від їх геометричних параметрів, морфології та властивостей оточуючого середовища шляхом чисельного моделювання з метою досягнення контрольованого підсилення ближнього поля, необхідного для ефективного застосування у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії, сенсориці та світловипромінювальних пристроях.

Об'єктом дослідження є оптичні явища в металевих наночастинках, металорганічних наноструктурах типу ядро-оболонка та періодичних

плазмонних структурах. Предметом дослідження є спектральні характеристики плазмонного резонансу та їх залежність від геометричних та матеріальних параметрів наноструктур, а також навколишнього середовища.

В першому розділі наведено результати літературного огляду щодо сучасного стану досліджень у галузі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) в металевих та гібридних наноструктурах для оптоелектронних застосувань та визначено невирішені проблеми. Детально розглянуто металополімерні системи типу ядро-оболонка, вплив діелектричної проникності підкладки на характеристики ЛППР, еліпсоїдальні наночастинки, хвилеводний резонанс у періодичних структурах; ґраткові структури на ооснові графену та металу.

В другому розділі викладено теоретичні засади та практичну реалізацію алгоритму чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних метал-полімерних наноструктур. Досліджено вплив показника заломлення навколишнього середовища на спектральне положення та інтенсивність локалізованого поверхневого плазмонного резонансу метал-полімерних нанооболонок. Встановлено закономірності зсуву плазмонних піків для різних полімерних матриць та виявлено специфічні особливості мультимодової поведінки окремих систем. Проведено систематичний параметричний аналіз впливу геометричних параметрів, а саме радіуса металевого ядра та товщини полімерної оболонки на оптичний відгук гібридних наноструктур. Встановлено кількісні залежності спектрального положення та амплітуди плазмонного резонансу від співвідношення розмірів компонент системи ядро-оболонка для різних полімерних матеріалів.

В третьому розділі описано алгоритм чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних еліпсоїдних наночастинок срібла. Обґрунтовано доцільність переходу від сферичної до еліпсоїдної геометрії наночастинок як інструменту розширення спектрального діапазону та підвищення анізотропії плазмонного відгуку. Виконано порівняльний аналіз плазмонного поглинання сферичними наночастинками срібла, золота та міді. Досліджено вплив форми наночастинки на оптичні властивості шляхом моделювання плазмонного

поглинання еліпсоїдними наночастинками срібла з різними співвідношеннями осей. Встановлено залежності спектрального розщеплення поздовжньої та поперечної плазмонних мод від ступеня видовженості наночастинки. Наведено алгоритм розрахунку взаємодії срібних наночастинок з підкладкою, що враховує зміну локального діелектричного оточення наночастинки внаслідок її контакту з підкладкою та відповідну модифікацію умов збудження плазмонного резонансу. Проведено моделювання впливу матеріалу підкладки на спектри перерізу екстинкції наночастинок срібла. Встановлено кількісні закономірності зміщення та трансформації плазмонних піків залежно від діелектричних властивостей підкладки, що є важливим для практичного застосування плазмонних наноструктур у сенсорних пристроях.

В четвертому розділі сформульовано фізичну постановку задачі дослідження періодичних плазмонних структур, обґрунтовано вибір матеріалів та описано алгоритм систематичного дослідження впливу геометричних параметрів на ефективність підсилення електромагнітного поля. Проведено чисельне моделювання та оптимізацію геометричних параметрів періодичної структури на основі графену та золота. Шляхом послідовного варіювання товщини золотої гратки, ширини щілини, просторового періоду та товщини графенового шару визначено оптимальну конфігурацію, що забезпечує максимальне підсилення локального електромагнітного поля. Викладено теоретичні основи та описано алгоритм чисельного дослідження підсилення електромагнітного поля в умовах хвилеводного резонансу. Обґрунтовано фізичний механізм формування хвилеводних мод у багатошарових діелектричних структурах та їх роль у підсиленні локального поля. Виконано моделювання та оптимізацію геометричних параметрів періодичної структури, що забезпечує підсилення електромагнітного поля в режимі хвилеводного резонансу. Встановлено оптимальні значення геометричних параметрів структури, що відповідають умовам найбільш ефективного збудження хвилеводних мод та максимального підсилення поля.

Ключові слова: поверхня, наноструктури, тонкі плівки, сенсори, оптична ідентифікація, моделювання, гібридні структури, графен, коефіцієнт екстинкції, поглинання, розсіяння, показник заломлення, наночастинки, срібло, золото, резонанс, плазмонний резонанс, хвилеводний резонанс, дифракційні гратки.

ABSTRACT

Ilyin O.V. Tuning of plasmon resonance in metallic nanostructures for near-field enhancement. - Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Specialty 171 - Electronics. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2026.

The dissertation is devoted to an important scientific and technical problem - the theoretical investigation of the optical properties of metallic and hybrid nanostructures (core-shell nanostructures) aimed at optimizing their parameters for sensor applications based on localized surface plasmon resonance (LSPR). The relevance of the work is обусловед by the growing demand for highly sensitive optical sensors for biomedical diagnostics, environmental monitoring, analytical chemistry, and related fields. Plasmonic nanostructures represent a promising platform for such applications due to their high sensitivity to environmental changes and their ability to enhance the electromagnetic field.

The introduction substantiates the relevance of the research, outlines its objectives and scientific and technical tasks, demonstrates its connection with ongoing scientific programs, highlights the novelty and practical significance of the results, and defines the author's personal contribution. Information regarding the approbation of the results is also presented.

The aim of the work is to establish the regularities governing the influence of geometric and material parameters of metallic and hybrid nanostructures on the characteristics of localized surface plasmon resonance in order to optimize their sensing properties.

The object of the research is optical phenomena in metallic nanoparticles, metal-organic core-shell nanostructures, and periodic plasmonic structures. The subject of the research is the spectral characteristics of plasmon resonance and their dependence on geometric and material parameters of nanostructures as well as on the surrounding environment.

The first chapter presents the results of a literature review on the current state of research in the field of localized surface plasmon resonance in metallic and hybrid nanostructures for optoelectronic applications and identifies unresolved issues. Metal-polymer core-shell systems, the influence of substrate dielectric permittivity on LSPR characteristics, ellipsoidal nanoparticles, waveguide resonance in periodic structures, and graphene-based grating structures are analyzed in detail.

The second chapter presents the theoretical foundations and practical implementation of a numerical simulation algorithm for the optical properties of plasmonic metal-polymer nanostructures. The influence of the refractive index of the surrounding medium on the spectral position and intensity of the localized surface plasmon resonance of metal-polymer nanoshells is investigated. The regularities of plasmon peak shifts for various polymer matrices are established, and specific features of multimode behavior in individual systems are revealed. A systematic parametric analysis of the influence of geometric parameters — namely the metal core radius and polymer shell thickness — on the optical response of hybrid nanostructures is carried out. Quantitative dependences of the spectral position and amplitude of the plasmon resonance on the size ratio of the core-shell system components are established for various polymer materials.

The third chapter describes the algorithm for numerical simulation of the optical properties of plasmonic ellipsoidal silver nanoparticles. The expediency of transitioning from spherical to ellipsoidal nanoparticle geometry as a tool for expanding the spectral range and enhancing the anisotropy of the plasmonic response is substantiated. A comparative analysis of plasmon absorption by spherical nanoparticles of silver, gold, and copper is performed. The influence of nanoparticle shape on optical properties is investigated through simulation of plasmon absorption

by ellipsoidal silver nanoparticles with various aspect ratios. The dependences of spectral splitting of longitudinal and transverse plasmon modes on the degree of nanoparticle elongation are established. An algorithm for calculating the interaction of silver nanoparticles with a substrate is presented, accounting for the change in the local dielectric environment of the nanoparticle due to its contact with the substrate and the corresponding modification of plasmon resonance excitation conditions. Simulations of the influence of substrate material on the extinction cross-section spectra of silver nanoparticles are carried out. Quantitative regularities of plasmon peak shift and transformation depending on the dielectric properties of the substrate are established, which is of importance for the practical application of plasmonic nanostructures in sensing devices.

The fourth chapter formulates the physical problem statement for the investigation of periodic plasmonic structures, substantiates the choice of materials, and describes the algorithm for systematic investigation of the influence of geometric parameters on the efficiency of electromagnetic field enhancement. Numerical simulation and optimization of the geometric parameters of a periodic structure based on graphene and gold are performed. Through sequential variation of the gold grating thickness, gap width, spatial period, and graphene layer thickness, the optimal configuration providing maximum enhancement of the local electromagnetic field is determined. The theoretical foundations of numerical investigation of electromagnetic field enhancement under waveguide resonance conditions are presented, and the corresponding algorithm is described. The physical mechanism of waveguide mode formation in multilayer dielectric structures and their role in local field enhancement are substantiated. Simulation and optimization of the geometric parameters of a periodic structure providing electromagnetic field enhancement under waveguide resonance conditions are performed. The optimal geometric parameter values corresponding to the most efficient excitation of waveguide modes and maximum field enhancement are established.

Keywords: surface, nanostructures, thin films, sensors, optical identification, modeling, hybrid structures, graphene, extinction coefficient, absorption, scattering, refractive index, nanoparticles, silver, gold, resonance, plasmon resonance, waveguide resonance, diffraction gratings.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Ilin O., Bulavinets T., Stakhira P., Yaremchuk I. (2025). Modeling of optical properties of metal-organic nanoshells for light-emitting applications. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. Випуск 5 / 2025(154), с. 303 – 310 -(фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.32782/1995-0519.2025.5.35

Особистий внесок здобувача: проведення чисельного моделювання спектрів екстинкції металоорганічних наноструктур, аналіз та інтерпретація отриманих результатів.

2. Fitio, V. M., Bulavinets, T. O., Ilin, O. V., & Yaremchuk, I. Y. (2024). Field enhancement with waveguide resonance by the structure dielectric grating/dielectric layer/metal substrate. Journal of Nano- and Electronic Physics. Vol. **16** No 2, 02017(5pp) (індексується у Scopus, квартиль Q3). DOI: 10.21272/jnep.16(2).02017

Особистий внесок здобувача: опрацювання та обговорення результатів досліджень.

3. Мисюк, Ю. І., Смачило, Ю. Б., Ільїн, О. В., Булавінець, Т. О., & Яремчук, І. Я. (2024). Interaction of Silver Nanoparticles with a Substrate Under Plasmonic Resonance Conditions. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, *29*(3), 303929-(фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.20535/2523-4455.mea.303929

Особистий внесок здобувача: участь у розрахунках перерізів екстинкції наночастинок на підкладках різного типу, обробка та візуалізація результатів моделювання.

4. Kuzyk R., Iluin O. V., Yaremchuk I. Y. (2023) Graphene – gold grating-based structure to achieve enhanced electromagnetic field distribution// Infocommunication Technologies and Electronic Engineering = Інфокомунікаційні технології та електронна інженерія. Vol. 3, № 2. – P. 180–186. (фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.180

Особистий внесок здобувача: проведення моделювання розподілу електромагнітного поля в структурах графен–золота ґратка методом скінченних елементів.

5. Bulavinets, T., Yaremchuk, I., Iluin, O., & Bobitski, Y. (2022). Influence of optical radiation on the silver nanoparticles formation. *Applied Nanoscience*, *12*(4), 939-945. (індексується у Scopus, квартиль Q2). https://doi.org/10.1007/s13204-021-01754-2

Особистий внесок здобувача: участь у синтезі срібних наночастинок, проведення спектрофотометричних вимірювань, моделювання спектрів поглинання нанопризм.

6. Ilin, O., Smachylo, Y., Mysiuk, Y., Bulavinets, T., Fitio, V., & Yaremchuk, I. (2024, May). Silver Ellipsoidal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering Applications. In *2024 IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 219-222). IEEE. (індексується у Scopus). doi: 10.1109/ELNANO63394.2024.10756850.

Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків спектрів поглинання еліпсоїдальних наночастинок, оптимізація геометричних параметрів для SERS-застосувань .

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Iluin O. V., Bulavinets T., Yaremchuk I. Y. Plasmonic properties of the silver nanoparticles in an organic matrix // Advanced materials and technologies : book of abstracts of 27th International conference-school (Palanga, Lithuania, 25–29 August, 2025). – 2025. – С. 80.

8. Smachylo Y., Iluin O. V., Mysiuk Y., Bulavinets T. O., Yaremchuk I. Y. Study of the interaction between silver nanoparticles and substrate under plasmon resonance // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали VI міжнародної наукової конференції, присвяченої пам'яті Джордано Бруно, Луцьк, Світязь, 09–12.06.2025. – 2025. – С. 42–43.
9. Ilin O. V., Bulavinets T. O., Melnykov S., Kuzyk N., Lavriv N., Hladun M., Helzhynskyy I., Yaremchuk I. Y. Optical properties of nanoparticle composites for applications in organic light-emitting structures // Physical and technological problems of transmission, processing, and storage of information in infocommunication systems : proceedings of Xth International scientific and practical conference, dedicated to the 150th anniversary of Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University and the 35th anniversary of the department of radio engineering and information security, 15–17 May 2025, Chernivtsi, Ukraine. – 2025. – С. 87.
10. Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ'2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року)
11. Iluin O. V., Smachylo Y., Mysiuk Y., Hladun M., Ivaniuk K., Bulavinets T., Fitio V., Yaremchuk I. Silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy application // Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024 : abstract book of International research and practice conference (Uzhhorod, 21–24 of August 2024). – 2024. – С. 537
12. Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ'2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04

червня 2024 року) присвяченої пам’яті Георгія Євлампійовича Давидюка (80-річчю з дня народження). – 2024. – С. 22.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ….. 15

ВСТУП 17

РОЗДІЛ 1. ПЛАЗМОННІ НАНОСТРУКУРИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ… 25

1.1. Теоретичні основи локалізованого поверхневого плазмонного резонансу……... 25

1.2. Плазмонні властивості металополімерних наноструктур типу ядро-оболонка…….26

1.3. Вплив діелектричної проникності підкладки на характеристики локалізованого поверхневого плазмонного резонансу срібних наночастинок…….....30

1.4. Оптимізація геометричних параметрів наночастинок для застосувань у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії…… .33

1.5. Хвилеводний резонанс у періодичних структурах …….……..…..35

1.6. Гібридні графен-металеві ґраткові структури для підсилення електромагнітного поля…….……...37

1.7. Методи синтезу плазмонних наночастинок з контрольованими оптичними властивостями……. 39

1.8. Сучасний стан та тенденції розвитку плазмонних наноструктур для оптоелектронних застосувань……..…41

Висновки до першого розділу……..…42

РОЗДІЛ 2. ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС У МЕТАЛ-ПОЛІМЕРНИХ НАНОСТРУКТУРАХ……43

2.1. Алгоритм чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних метал-полімерних наноструктур…… 43

2.2 Постановка задачі, вибір матеріалів…….……46

2.3 Моделювання оптичних властивостей метал-полімерних нанооболонок в залежності від навколишнього середовища …….49

2.4 Моделювання оптичних властивостей метал-полімерних нанооболонок в залежності від геометричних параметрів……..……54

Висновки до другого розділу ……..... 64

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА …….....… 66

3.1. Алгоритм чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних еліпсоїдних наночастинок……..... 66

3.2. Моделювання та порівняння плазмонного поглинання сферичними наночастинками срібла, золота та міді……..... 69

3.3 Моделювання плазмонного поглинання еліпсоїдними наночастинками срібла……..... 71

3.4. Взаємодія срібних наночастинок з підкладкою: алгоритм розрахунку……75

3.5. Моделювання впливу матеріалу підкладки на спектри перерізу екстинкції наночастинок срібла…….....78

Висновки до третього розділу …….....……84

РОЗДІЛ 4. ПЕРІОДИЧНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ПІДСИЛЕННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ…….....…86

4.1. Періодичні структури: постановка задачі, вибір матеріалів, алгоритм дослідження…….....86

4.2. Моделювання періодичної структури на основі графену та золота…….88

4.3. Підсилення поля при хвилеводному резонансі: алгоритм та метод дослідження…….....100

4.4. Моделювання періодичної структури для підсилення поля в умовах хвилеводного резонансу…….....102

Висновки до четвертого розділу …….....108

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ…….....110

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ…….....113

ДОДАТОК А…….....130

ДОДАТОК Б…….....133

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ІЧ - інфрачервоний

ІТО - оксид індію олова

ЛППР - локалізований поверхневий плазмонний резонанс

ТЕ - поперечна електрична поляризація (TE - transverse electric)

ТМ - поперечна магнітна поляризація (TM - transverse magnetic)

SERS - поверхнево-підсилена Раманівська спектроскопія

FEM – метод скінченних елементів

DDSCAT - програмний пакет для дискретного дипольного наближення (Discrete Dipole Scattering)

DDA - метод дискретного дипольного наближення (discrete dipole approximation)

FEM - метод скінченних елементів (finite element method)

FWHM - повна ширина на половині максимуму (full width at half maximum)

Gr - графен (graphene)

ITO - оксид індію олова (indium tin oxide)

LSPR - локалізований поверхневий плазмонний резонанс (localized surface plasmon resonance)

NIR - ближній інфрачервоний (near-infrared)

PEDOT:PSS - поліетилендіокситіофен/полістиролсульфонат (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate)

PS - полістирол (polystyrene)

PVA - полівінілацетат (polyvinyl acetate)

PVP - полівінілпіролідон (polyvinylpyrrolidone)

RCWA - метод строгого аналізу зв'язаних хвиль (rigorous coupled-wave analysis)

RIU - одиниця показника заломлення (refractive index unit)

SERS - поверхнево-підсилена Раманівська спектроскопія (surface-enhanced Raman spectroscopy)

Si - кремній (silicon)

SPP - поверхневий плазмон-поляритон (surface plasmon polariton)

UV - ультрафіолетовий (ultraviolet)

Ag - срібло (silver)

Cu - мідь (copper)

ВСТУП

Актуальність теми. Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) у металевих наноструктурах є одним із найбільш активно досліджуваних явищ сучасної фотонної та електронної інженерії. Унікальні оптичні властивості плазмонних наноструктур, зумовлені колективними осциляціями електронів провідності під дією зовнішнього електромагнітного поля, відкривають широкі можливості для створення надчутливих сенсорних платформ, систем біомедичної діагностики, фотокаталітичних систем та пристроїв оптоелектроніки нового покоління. Особливий інтерес становить можливість цілеспрямованого налаштування спектральних характеристик ППР шляхом контрольованої зміни геометричних параметрів наноструктур, їх хімічного складу та властивостей навколишнього діелектричного середовища.

Стрімкий розвиток поверхнево-підсиленої Раманівської спектроскопії (SERS) висуває нові вимоги до плазмонних наноструктур, що використовуються як активні підкладки для детектування одиничних молекул. Сучасні SERS-аналізатори потребують підкладок із високим коефіцієнтом підсилення електромагнітного поля, стабільною відтворюваністю сигналу та можливістю роботи на стандартних довжинах хвиль збудження раманівських спектрометрів, зокрема 532 нм та 785 нм. Розроблення універсальних плазмонних платформ, здатних ефективно функціонувати на кількох довжинах хвиль збудження, залишається актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого потребує глибокого розуміння взаємозв'язку між геометричними параметрами наноструктур та їх оптичним відгуком.

Гібридні металоорганічні наноструктури типу метал@полімер відкривають додаткові можливості для налаштування плазмонних властивостей завдяки поєднанню оптичних характеристик металевого ядра з діелектричними та хімічними властивостями полімерної оболонки. Полімерна матриця не лише модифікує локальне діелектричне середовище навколо металевої наночастинки, а й забезпечує можливість функціоналізації поверхні для специфічного

зв'язування біомолекул, захист від агрегації та окиснення, а також сумісність із біологічними системами. Систематичне дослідження впливу типу та товщини полімерної оболонки на спектральні характеристики ЛППР є необхідним для раціонального проєктування багатофункціональних плазмонних сенсорів.

Взаємодія плазмонних наночастинок із підкладкою суттєво впливає на їхні оптичні властивості через індуковані поля у підкладці, однак цей ефект часто недооцінюється під час проєктування оптичних структур. Зазор між наночастинкою та підкладкою може призводити до суттєвого підсилення ближнього поля, що має критичне значення для SERS-застосувань. Розуміння механізмів плазмонного зв'язку між наночастинками та підкладкою є фундаментальним для оптимізації оптоелектронних структур. Систематичне дослідження впливу діелектричної проникності підкладки на спектри екстинкції наночастинок дає змогу обґрунтовано підходити до вибору матеріалу підкладки для конкретних застосувань.

Несферичні металеві наночастинки, зокрема еліпсоїдальні, становлять особливий інтерес завдяки можливості керування резонансними характеристиками вздовж різних осей. Зміна форми наночастинок від сферичної до еліпсоїдальної призводить до розщеплення спектра поглинання на два піки, що відповідають поперечній та поздовжній плазмонним модам. Оптимізація геометричних параметрів еліпсоїдальних наночастинок для забезпечення резонансу на двох стандартних довжинах хвиль SERS-збудження є перспективним напрямом досліджень.

Періодичні наноструктури на основі діелектричних ґраток на металевій підкладці забезпечують альтернативний механізм підсилення електромагнітного поля через резонанс хвилеводних мод. За ретельно підібраних параметрів структури можна досягти мінімального коефіцієнта відбивання при одночасному значному підсиленні поля на поверхні ґратки. Такі структури можуть ефективно використовуватися як SERS-підкладки. Крім того, гібридні структури на основі графену та металевих ґраток відкривають нові можливості керування розподілом

електромагнітного поля в ближньому інфрачервоному діапазоні завдяки унікальним оптичним та електронним властивостям графену.

Синтез металевих наночастинок із заданими морфологічними параметрами є ключовим етапом створення плазмонних сенсорних платформ. Фотостимульовані методи синтезу дозволяють контролювати розмір і форму наночастинок шляхом варіювання довжини хвилі, інтенсивності та часу опромінення. Дослідження впливу оптичного випромінювання на формування срібних наночастинок та їх подальшу трансформацію в несферичні структури є важливим для розроблення відтворюваних методик синтезу плазмонних наноструктур із заданими оптичними властивостями. З огляду на стрімкий розвиток методів виготовлення та обчислювального моделювання, дослідження в цьому напрямі набувають особливої актуальності, формуючи науково-технологічне підґрунтя для наступного покоління оптоелектронних приладів та систем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалася відповідно до наукового напряму кафедри електронної інженерії «Розробка нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсориці». Частина дисертаційних досліджень виконана в межах міжнародного проєкту стратегія досліджень та інновацій Національного університету "Львівська політехніка», присвячена біловипромінюючим органічним системам освітлення HELIOS 2024-2027 (HORIZON-WIDERA-2023-ACCESS-02101155017)

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей залежності плазмонного резонансу металомістких наноструктур від їх геометричних параметрів, морфології та властивостей оточуючого середовища шляхом чисельного моделювання з метою досягнення контрольованого підсилення ближнього поля, необхідного для ефективного застосування у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії, сенсориці та світловипромінювальних пристроях.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

– провести аналіз сучасного стану досліджень у галузі плазмоніки металомістких наноструктур, систематизувати теоретичні підходи та чисельні методи моделювання оптичних властивостей наночастинок і гібридних нанофотонних систем;

– дослідити оптичні властивості металоорганічних нанооболонок та встановити взаємозв'язок між їх структурними параметрами і характеристиками плазмонного резонансу для застосування у світловипромінювальних пристроях;

– встановити закономірності впливу типу та оптичних властивостей підкладки на спектральні характеристики плазмонного резонансу наночастинок в умовах їх взаємодії з металевими наноструктурами;

– визначити оптимальні геометричні параметри еліпсоїдальних срібних наночастинок для застосувань у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії;

– провести моделювання розподілу електромагнітного поля в періодичних ґраткових структурах та визначити умови досягнення резонансного підсилення ближнього поля за рахунок плазмонного та хвилеводного резонансів.

Об'єкт дослідження. Об’єктом дослідження є оптичні властивості металомістких наноструктур на основі срібла та золота, а саме: наночастинки сферичної та еліпсоїдальної форми, металоорганічні нанооболонки, а також періодичні ґраткові структури, в умовах збудження поверхневого плазмонного резонансу.

Предмет дослідження. Предметом дослідження є закономірності залежності спектральних характеристик плазмонного резонансу та просторового розподілу підсиленого ближнього електромагнітного поля від геометричних параметрів, морфології та властивостей оточуючого середовища металомістких наноструктур.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач проведено ряд чисельних експериментів. Моделювання оптичних властивостей сферичних та еліпсоїдальних металевих наночастинок проводилося в рамках квазістатичного

наближення з використанням теорії Мі та теорії Мі-Ганса для несферичних частинок. Квазістатичне наближення є обґрунтованим для частинок з розмірами значно меншими за довжину хвилі падаючого випромінювання, що дозволяє описувати взаємодію світла з наночастинкою в термінах електростатики. Для моделювання оптичних властивостей металоорганічних наноструктур типу ядро-оболонка використано модифіковане квазістатичне наближення, що враховує наявність діелектричної оболонки навколо металевого ядра. Вплив підкладки на оптичні властивості наночастинок досліджено з використанням методу дипольного зображення в рамках квазістатичного наближення. Моделювання оптичних властивостей трикутних срібних нанопризм проведено з використанням методу дискретних диполів (DDA), реалізованого в програмному пакеті DDSCAT. Для моделювання дифракції плоскої хвилі на періодичних структурах типу діелектрична ґратка/діелектричний шар/металева підкладка застосовано метод точного аналізу зв'язаних хвиль (RCWA). Розподіл електромагнітного поля в гібридних структурах графен–золота ґратка на кремнієвій підкладці досліджено методом скінченних елементів (FEM).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що у роботі *вперше*:

– Встановлено систематичні кореляції між природою полімерної матриці (полістирол, полівінілпіролідон, полівінілацетат), товщиною діелектричної оболонки та характером плазмонного відгуку гібридних наноструктур типу срібло-полімер, що дозволило виявити полімер-специфічні механізми модуляції локалізованого поверхневого плазмонного резонансу.

– Встановлено кількісні закономірності впливу діелектричної проникності підкладки та орієнтації зовнішнього електричного поля на спектральні характеристики локалізованого поверхневого плазмонного резонансу срібних наночастинок у системі наночастинка–підкладка в рамках квазістатичного дипольного наближення з урахуванням методу зображення диполя.

– Теоретично обґрунтовано та визначено оптимальні геометричні параметри еліпсоїдальних срібних наночастинок для одночасного налаштування двох

плазмонних піків поглинання, що відповідають стандартним довжинам хвиль збудження раманівських спектрометрів, та встановлено домінуючий вплив кожної з півосей на спектральне положення відповідного резонансного піку.

– Визначено умови збудження високодобротних резонансів у періодичних ґраткових структурах, що забезпечують багатократне підсилення поля при нульовому відбиванні, та встановлено критичну роль товщини графену для максимізації напруженості електромагнітного поля у періодичних графен-плазмонних структурах.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені кількісні закономірності між структурними параметрами металоорганічних наноструктур типу срібло-полімер та їх оптичним відгуком забезпечують науково обґрунтований підхід до цілеспрямованого проектування плазмонних біосенсорів, фотокаталізаторів та світловипромінюючих пристроїв із керованими оптичними властивостями. Виявлено, що система Ag@PVP оптимальна для застосувань, що потребують високої стабільності плазмонного відгуку, тоді як Ag@PS забезпечує найширші можливості спектрального налаштування. Визначені закономірності впливу діелектричної проникності підкладки на оптичні характеристики срібних наночастинок безпосередньо застосовні при проектуванні SERS-підкладок з підвищеною чутливістю, оскільки підкладки з вищою діелектричною проникністю не лише зсувають плазмонний резонанс, але й суттєво збільшують переріз екстинкції. Розроблені оптимальні геометричні параметри еліпсоїдальних срібних наночастинок для двохвильового SERS-збудження (532 та 785 нм) створюють основу для виготовлення універсальних аналітичних платформ детектування слідових кількостей вибухових речовин, наркотичних засобів та біомаркерів онкологічних захворювань. Визначені оптимізовані параметри періодичних діелектричних ґраток на металевій підкладці з нульовим коефіцієнтом відбиття та 37-кратним підсиленням поля, а також допустимі технологічні відхилення геометричних параметрів, безпосередньо придатні для промислового виготовлення високочутливих SERS-сенсорів. Результати оптимізації гібридних структур

графен–золота ґратка відкривають можливості створення керованих оптоелектронних пристроїв ближнього інфрачервоного діапазону для телекомунікаційних застосувань та біомедичної діагностики з можливістю динамічного налаштування оптичних характеристик через варіювання товщини графенового шару.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, теоретичні обґрунтування, чисельні розрахунки та наукові висновки, представлені в роботі, отримані дисертантом самостійно. Авторові особисто належать наступні результати: проведення чисельного моделювання спектрів екстинкції металоорганічних наноструктур, аналіз та інтерпретація отриманих результатів [1,7,9]; опрацювання та обговорення результатів досліджень [2]; участь у розрахунках перерізів екстинкції наночастинок на підкладках різного типу, обробка та візуалізація результатів моделювання [3,8]; проведення моделювання розподілу електромагнітного поля в структурах графен–золота ґратка методом скінченних елементів [4]; участь у синтезі срібних наночастинок, проведення спектрофотометричних вимірювань, моделювання спектрів поглинання нанопризм [5]; проведення розрахунків спектрів поглинання еліпсоїдальних наночастинок, оптимізація геометричних параметрів для SERS-застосувань [6,10,11,12]. Наукові положення та концепції інших авторів, залучені в роботі, належним чином процитовані і слугують виключно для обґрунтування та посилення власних досліджень та отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідалися та обговорювалися на міжнародних наукових конференціях, зокрема: 27th International conference-school, Palanga, Lithuania, 25–29 August, 2025; Актуальні проблеми фундаментальних наук : VI міжнародна наукова конференція, присвячена пам’яті Джордано Бруно, Луцьк, Світязь, 09–12.06.2025. – 2025. – С. 42–43; Physical and technological problems of transmission, processing, and storage of information in infocommunication systems : proceedings of Xth International scientific and practical conference, dedicated to the 150th anniversary of Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University and the 35th

anniversary of the department of radio engineering and information security, 15–17 May 2025, Chernivtsi, Ukraine; XII Міжнародна наукова конференція Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ'2024 : матеріали Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року; International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024 Uzhhorod, 21–24 of August 2024; та на наукових семінарах кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка».

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 12 наукових праць, серед яких 5 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 2 статті у періодичних реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science і Scopus (квартилі Q2, та Q3) та 7 публікацій у матеріалах та збірниках доповідей наукових конференцій, з яких 1 індексується у наукометричній базі Scopus

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 133 сторінки, у тому числі 29 рисунків, 1 таблиці та 161 бібліографічних найменувань.

РОЗДІЛ 1. ПЛАЗМОННІ НАНОСТРУКУРИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Теоретичні основи локалізованого поверхневого плазмонного резонансу

Локалізований поверхневий плазмонний резонанс є фундаментальним оптичним явищем, що виникає внаслідок колективних осциляцій електронів провідності в металевих наночастинках під дією зовнішнього електромагнітного поля. На відміну від поширюваних поверхневих плазмон-поляритонів, що існують на плоских металевих поверхнях, локалізовані плазмони характеризуються просторовим обмеженням у межах наночастинки, що призводить до значного підсилення електромагнітного поля в безпосередній близькості від її поверхні. Теоретичний опис взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками було вперше запропоновано Густавом Мі у 1908 році на основі строгого розв'язку рівнянь Максвелла для сферичних частинок. Теорія Мі дозволяє точно розрахувати перерізи поглинання та розсіювання для частинок довільного розміру, проте її застосування обмежується сферичною геометрією. Для частинок, розміри яких значно менші за довжину хвилі падаючого випромінювання, справедливим є квазістатичне наближення, яке суттєво спрощує математичний апарат опису плазмонного резонансу, дозволяючи використовувати електростатичні методи для аналізу оптичних властивостей наноструктур [1-4].

У квазістатичному наближенні електромагнітне поле вважається однорідним у межах наночастинки, що дозволяє описати її відгук через електричну поляризованість. Для сферичної металевої частинки радіуса a, розміщеної в діелектричному середовищі з проникністю ε_m, поляризованість визначається виразом $\alpha = 4\pi a^3(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)/(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)$, де ε_1 – дійсна частина діелектричної функції металу. Умова плазмонного резонансу досягається при $\mathrm{Re}\{\varepsilon_1\} = -2\varepsilon_m$, що для срібних наночастинок у повітрі відповідає довжині хвилі близько 400 нм, а для золотих – близько 520 нм. Переріз екстинкції, що є сумою

перерізів поглинання та розсіювання, досягає максимуму саме при виконанні резонансної умови. Діелектрична функція благородних металів традиційно описується моделлю Друде, яка враховує внесок вільних електронів провідності: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon\infty - \omega p^2/(\omega^2 + i\gamma\omega)$, де ωp – плазмова частота, γ – константа загасання, пов'язана з розсіюванням електронів, $\varepsilon\infty$ – внесок зв'язаних електронів на високих частотах. Експериментальні дані оптичних констант срібла та золота, отримані Джонсоном і Крісті у 1972 році, залишаються базовим набором даних для плазмонних розрахунків, хоча для золота вище енергії 1.8 еВ модель Друде є недостатньою через наявність міжзонних переходів, що потребує використання розширеної моделі Друде-Лоренца з додатковими осциляторними членами [5-8].

Теорію для несферичних наночастинок було розширено Гансом у 1912 році для випадку малих еліпсоїдів. Принциповою особливістю еліпсоїдних частинок є розщеплення плазмонного резонансу на окремі моди, що відповідають осциляціям електронів вздовж різних осей. Для витягнутого еліпсоїда спостерігаються дві характерні моди: поперечна та поздовжня. Поперечна мода зазвичай локалізована в області 500–550 нм і слабо залежить від співвідношення осей, тоді як положення поздовжньої моди може налаштовуватися у широкому спектральному діапазоні від 550 нм до інфрачервоної області шляхом зміни аспектного співвідношення. Можливість спектрального налаштування резонансу через модифікацію форми частинки відкриває широкі перспективи для створення плазмонних наноструктур з оптимізованими оптичними властивостями для конкретних застосувань, включаючи сенсорику, фотокаталіз та біомедичні технології [9, 10].

1.2. Плазмонні властивості металополімерних наноструктур типу ядро-оболонка

Гібридні наноструктури, що складаються з металевого ядра та діелектричної оболонки, становлять особливий інтерес для плазмонних застосувань завдяки можливості поєднання унікальних оптичних властивостей благородних металів

із функціональними характеристиками органічних матеріалів. Теоретичний опис плазмонних властивостей таких структур базується на концепції плазмонної гібридизації, запропонованій Проданом та Нордландером у 2003 році. Модель плазмонної гібридизації є аналогом теорії молекулярних орбіталей у квантовій хімії та дозволяє інтерпретувати оптичний відгук складних наноструктур як результат взаємодії примітивних плазмонних мод окремих компонентів. Для структури ядро-оболонка відбувається гібридизація плазмону сферичної частинки та плазмону порожнини, що призводить до формування двох нових мод – симетричної та антисиметричної. Енергетичне розщеплення між цими модами визначається товщиною оболонки та співвідношенням діелектричних проникностей компонентів системи. Математично резонансна умова для сферичної структури ядро-оболонка модифікується присутністю діелектричної оболонки, що пояснює червоний зсув резонансу при нанесенні діелектричної оболонки з високим показником заломлення [11-14].

Фізичний механізм довгохвильового зсуву пов'язаний із зменшенням поверхневого заряду внаслідок часткової компенсації поляризацією оболонки, причому зменшений поверхневий заряд відповідає нижчій відновлювальній силі, що зсуває резонансну частоту до менших значень. Величина зсуву пропорційна різниці показників заломлення оболонки та середовища, а також відношенню товщини оболонки до радіуса ядра. Ключовим параметром, що визначає вплив підкладки на оптичний відгук наночастинок у структурах ядро-оболонка, є електричний фактор деполяризації. Для перпендикулярної орієнтації зовнішнього електричного поля відносно поверхні підкладки цей фактор визначається виразом $L_\perp = (1/3)[1 - (1/4)(d/R)^3((\varepsilon_s(\lambda)-\varepsilon_m)/(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m))]$, де $\varepsilon_s(\lambda)$ – діелектрична проникність підкладки. Відповідно, для паралельної орієнтації поля: $L_\parallel = (1/3)[1 - (1/8)(d/R)^3((\varepsilon_s(\lambda)-\varepsilon_m)/(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m))]$. Різниця у коефіцієнтах для перпендикулярної та паралельної орієнтації зумовлює анізотропію оптичного відгуку системи та різну чутливість до матеріалу підкладки для різних напрямків поляризації. Ефективна поляризованість наночастинки над підкладкою у дипольному наближенні виражається через фактор деполяризації: $\alpha_{eff\perp} =$

$[V(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon m)/(\varepsilon m+L\perp(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon m))] \times [2\varepsilon s(\lambda)/(\varepsilon s(\lambda)+\varepsilon m)]$, де V – об'єм наночастинки, що демонструє залежність як від власних властивостей наночастинки, так і від діелектричних характеристик підкладки [15, 16].

Полівінілпіролідон є водорозчинним полімером з молекулярною масою від 10 000 до 360 000 г/моль, що широко використовується як стабілізуючий агент при синтезі металевих наночастинок. Структурною особливістю PVP є наявність карбонільної групи у п'ятичленному лактамному циклі, яка забезпечує сильну координацію з поверхнею металу через неподілену пару електронів атома кисню. Механізм стабілізації металевих наночастинок полівінілпіролідоном включає координаційну взаємодію карбонільного кисню з поверхневими атомами металу, стеричне відштовхування полімерних ланцюгів, що запобігає агрегації, та електростатичну стабілізацію через часткове перенесення заряду від полімеру до металу. Дослідження оптичних властивостей систем Ag@PVP показали, що збільшення молекулярної маси полімеру від 10 000 до 55 000 г/моль призводить до червоного зсуву плазмонного резонансу на 5–8 нм, що пояснюється зміною конформації полімерних ланцюгів на поверхні наночастинки. Ширина плазмонного піку при цьому залишається практично незмінною, що свідчить про збереження монодисперсності наночастинок. Показник заломлення PVP залежить від довжини хвилі і становить приблизно 1.52–1.54 у видимому діапазоні спектра. Порівняно низьке значення показника заломлення зумовлює помірний довгохвильовий зсув плазмонного резонансу, що робить системи Ag@PVP придатними для застосувань у видимому діапазоні спектра [17-22].

Кінетичні дослідження формування оболонки PVP на поверхні срібних наночастинок виявили, що процес адсорбції відбувається у два етапи: швидка початкова адсорбція протягом перших хвилин з наступною повільною реорганізацією полімерних ланцюгів. Кінцева товщина оболонки визначається співвідношенням концентрацій полімеру та наночастинок у розчині і може контролюватися в межах 1–15 нм. Унікальною властивістю систем Ag@PVP є надзвичайно висока інтенсивність екстинкції порівняно з іншими полімерними оболонками, що пояснюється оптимальним поєднанням діелектричних

властивостей полімеру та морфології межі поділу ядро-оболонка, яке мінімізує втрати на розсіювання. Типові значення перерізу екстинкції для наночастинок Ag@PVP радіусом 30 нм з оболонкою товщиною 5 нм досягають 25–28 см$^{-2}$ при резонансній довжині хвилі. Полістирол є аморфним термопластичним полімером з показником заломлення n ≈ 1.59, що є одним з найвищих серед поширених полімерних матеріалів. Висока гідрофобність полістиролу забезпечує ефективний захист металевого ядра від впливу водного середовища та окислення. Синтез наноструктур Ag@PS зазвичай здійснюється методом in situ полімеризації стиролу на поверхні попередньо синтезованих срібних наночастинок або методом емульсійної полімеризації з наступним включенням наночастинок. Контроль товщини оболонки досягається варіюванням концентрації мономеру та часу полімеризації [21-27].

Високий показник заломлення полістиролу спричиняє виражений довгохвильовий зсув плазмонного резонансу: експериментальні дослідження показали, що збільшення товщини оболонки PS від 3 до 12 нм на срібному ядрі радіусом 40 нм призводить до червоного зсуву максимуму екстинкції на 74 нм – від 448 до 522 нм. Ця значна спектральна чутливість відкриває можливості для прецизійного налаштування оптичного відгуку шляхом контролю товщини оболонки. Порівняльний аналіз систем Ag@PS та Ag@PVP виявив принципові відмінності у їх оптичній поведінці. Для PVP зміна товщини оболонки практично не впливає на положення резонансного піку, тоді як для PS спостерігається виражена залежність. Ця відмінність пояснюється різницею у показниках заломлення полімерів та особливостями структури межі поділу метал-полімер. Абсолютна інтенсивність екстинкції для систем Ag@PS є на порядок нижчою порівняно з Ag@PVP при однакових геометричних параметрах, що обмежує застосування полістиролових оболонок у сенсорах на основі вимірювання інтенсивності сигналу, проте не впливає на ефективність застосувань, де критичним є спектральне положення резонансу. Полівінілацетат є полімером з помірним показником заломлення та вираженою гідрофільністю завдяки наявності складноестерних груп у бічних ланцюгах [25-30].

На відміну від PVP та PS, системи Ag@PVA демонструють складну мультимодову оптичну поведінку з двома чітко вираженими резонансними смугами. Теоретичний аналіз показав, що поява двох резонансних піків у спектрах екстинкції Ag@PVA зумовлена збудженням локалізованих плазмонів на двох різних межах поділу: метал/полімер та полімер/зовнішнє середовище. Ця інтерпретація узгоджується з моделлю плазмонної гібридизації, яка передбачає формування двох гібридних мод для структур ядро-оболонка. Спектральне положення основного піку відповідає симетричній моді, тоді як додатковий довгохвильовий пік асоціюється з антисиметричною модою. При збільшенні товщини оболонки від 3 до 12 нм основний пік зсувається на 6 нм, тоді як додатковий пік демонструє більшу чутливість із зсувом на 15 нм. Амплітуда додаткового піку залишається відносно стабільною незалежно від товщини оболонки, тоді як інтенсивність основного піку монотонно зростає зі збільшенням товщини полімерного шару, що відображає складну взаємодію між примітивними плазмонними модами, асоційованими з різними поверхнями композитної наноструктури. Унікальна двопікова структура спектрів екстинкції систем Ag@PVA відкриває можливості для розробки мультиспектральних сенсорів, де одночасний моніторинг двох резонансних частот забезпечує підвищену селективність детектування або компенсацію температурних дрейфів [29-36].

1.3. Вплив діелектричної проникності підкладки на характеристики локалізованого поверхневого плазмонного резонансу срібних наночастинок

Взаємодія металевих наночастинок з підкладкою в умовах плазмонного резонансу відіграє вирішальну роль у формуванні їх оптичного відгуку та визначає ефективність багатьох практичних застосувань. Присутність підкладки поблизу поверхні наночастинки модифікує її оптичні властивості через індуковане поле у підкладці, хоча цей ефект часто нехтується у спрощених моделях. Теоретичний опис взаємодії наночастинки з діелектричною підкладкою

у квазістатичному наближенні базується на методі дипольного зображення, у якому дипольний момент, асоційований з наночастинкою, індукує електричні заряди на підкладці, які можуть бути представлені новим дипольним моментом – зображенням дипольного моменту всередині підкладки. Система розглядається як два електромагнітно зв'язаних диполі: наночастинка та її зображення у підкладці. Для кількісного опису цієї взаємодії вводиться концепція ефективної поляризованості системи зв'язаних диполів. Сумарний дипольний момент двох диполів визначає ефективну поляризованість сфери над підкладкою: $\alpha_{eff\perp} = [V(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m)/(\varepsilon_m+L_\perp(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m))] \times [2\varepsilon_s(\lambda)/(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m)]$, де V – об'єм наночастинки, $\varepsilon(\lambda)$ – діелектрична функція металу, ε_m – діелектрична проникність середовища, $\varepsilon_s(\lambda)$ – діелектрична проникність підкладки, $L_\perp$ – коефіцієнт деполяризації для перпендикулярної орієнтації поля [37-40].

Відстань між наночастинкою та поверхнею підкладки є критичним параметром, що визначає ступінь їх взаємодії, а зазор між наночастинкою та підкладкою може бути джерелом підсилення ближнього поля, що має значення для результуючого підсилення сигналу у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії. Коефіцієнт деполяризації залежить від співвідношення d/R у третьому степені: $L_\perp = (1/3)[1 - (1/4)(d/R)^3((\varepsilon_s(\lambda)-\varepsilon_m)/(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m))]$, що демонструє швидке послаблення впливу підкладки зі збільшенням відстані, а при $d > 2R$ частинка може вважатися незв'язаною з підкладкою. Систематичні дослідження впливу матеріалу підкладки на оптичний відгук срібних наночастинок виявили значні зсуви піку екстинкції та зміни інтенсивності для різних підкладок. Целюлоза характеризується показником заломлення $n \approx 1.47$, що лише незначно перевищує показник заломлення повітря, тому вплив целюлозної підкладки на плазмонний резонанс срібних наночастинок є мінімальним – зсув піку екстинкції становить 9 нм для перпендикулярної орієнтації поля та 4 нм для паралельної орієнтації при відстані наночастинка-підкладка 1 нм. При зміні відстані від підкладки у діапазоні 0.5–2.0 нм спостерігається незначний зсув спектрів екстинкції порядку 1 нм, що

підтверджує слабкий вплив низькопроникної підкладки на плазмонні властивості [40-46].

ІТО є широко використовуваним прозорим провідним оксидом з діелектричною проникністю, що залежить від частоти і становить εІТО ≈ 3.5–4.0 у видимому діапазоні. Вплив ІТО-підкладки на плазмонний резонанс срібних наночастинок є значно вираженішим порівняно з целюлозою: при перпендикулярній орієнтації зовнішнього електричного поля спостерігається червоний зсув піку екстинкції на 29 нм, тоді як для паралельної орієнтації зсув становить 13 нм. Ця анізотропія відгуку пояснюється різницею у коефіцієнтах деполяризації для двох орієнтацій поля. Варіювання відстані наночастинка-підкладка від 0.5 до 2.0 нм спричиняє зсув спектрів екстинкції приблизно на 5 нм для перпендикулярної орієнтації, тоді як для паралельної орієнтації зсув є значно меншим, що узгоджується з теоретичними передбаченнями. Металева срібна підкладка чинить найсильніший вплив на плазмонний резонанс наночастинок, при цьому необхідно враховувати генерацію поверхневих плазмон-поляритонів та їх поширення вздовж поверхні підкладки, що виходить за рамки простого дипольного наближення. Максимальний зсув піку екстинкції для срібної підкладки становить 61 нм для перпендикулярної орієнтації та 33 нм для паралельної орієнтації при відстані 1 нм, а зміна відстані від 0.5 до 2.0 нм спричиняє зсув близько 10 нм, що є найбільшим серед досліджуваних підкладок [44-55].

Систематичні розрахунки перерізів екстинкції для різних розмірів наночастинок виявили, що зміна розміру наночастинок практично не впливає на спектральне положення піку екстинкції для всіх досліджуваних матеріалів підкладок. Ця нечутливість до розміру є характерною для квазістатичного режиму і узгоджується з теоретичними передбаченнями. Натомість збільшення розміру наночастинок суттєво підвищує максимальне значення перерізу екстинкції – при збільшенні радіуса наночастинки від 30 до 55 нм максимальний переріз екстинкції зростає більш ніж у 30 разів для обох компонент прикладеного зовнішнього електричного поля та для всіх досліджуваних матеріалів підкладок,

що відповідає кубічній залежності поляризованості від радіуса частинки. Орієнтація зовнішнього електричного поля відносно поверхні підкладки суттєво впливає на величину спектральних зсувів. Для всіх досліджуваних матеріалів підкладок зсув є більшим при перпендикулярній орієнтації поля, що пояснюється різницею у коефіцієнтах деполяризації. Співвідношення зсувів для перпендикулярної та паралельної орієнтацій становить приблизно 2:1 для діелектричних підкладок та близько 1.8:1 для металевої срібної підкладки, і ця закономірність є універсальною та може використовуватися для ідентифікації орієнтації наночастинок на підкладці [49-59].

1.4. Оптимізація геометричних параметрів наночастинок для застосувань у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії

Поверхнево-підсилена раманівська спектроскопія є потужним аналітичним методом, що дозволяє розпізнавати одиночні молекули завдяки підсиленню електромагнітного поля поблизу плазмонних наноструктур. Загальний фактор підсилення SERS визначається добутком електромагнітного та хімічного механізмів. Електромагнітний механізм є домінуючим і забезпечує підсилення до 10^8–10^{10} разів, базуючись на двох процесах: підсиленні збуджуючого поля поблизу поверхні наночастинки та підсиленні випроміненого раманівського сигналу. Оскільки раманівський сигнал пропорційний четвертому степеню локального електричного поля, навіть помірне підсилення поля призводить до значного підсилення сигналу. Хімічний механізм забезпечує додаткове підсилення у 10–100 разів і пов'язаний з переносом заряду між молекулою аналіту та металевою поверхнею, є специфічним для конкретних комбінацій аналіт-субстрат і потребує безпосереднього контакту молекули з поверхнею металу. Критичним фактором ефективності SERS-підкладок є наявність так званих гарячих точок – локалізованих областей з екстремально високим підсиленням електромагнітного поля [60-65].

Металеві наноструктури з гострими краями та рельєфною поверхнею мають області високої напруженості поля, що формують ці гарячі точки. Міжчастинкові гарячі точки виникають у зазорах між близько розташованими наночастинками внаслідок плазмонного зв'язку, причому підсилення поля у таких зазорах може досягати 10^2–10^3 разів, що відповідає підсиленню SERS-сигналу у 10^8–10^{12} разів. Оптимальний розмір зазору становить 1–5 нм, при цьому менші зазори обмежені квантовими ефектами тунелювання. Внутрішньочастинкові гарячі точки формуються на гострих вершинах та ребрах наночастинок несферичної форми, і анізотропія розподілу поля у таких частинках є значно вищою порівняно зі сферичними, що робить їх привабливими для SERS-застосувань. Вибір плазмонного металу є критичним для ефективності SERS-субстратів, причому три найпоширеніші матеріали – срібло, золото та мідь – характеризуються різними оптичними властивостями та хімічною стабільністю. Срібні наночастинки демонструють найінтенсивніший плазмонний відгук серед усіх досліджуваних металів: для сферичних срібних наночастинок радіусом 55 нм у матриці ITO максимальний переріз поглинання досягає 8–10 $см^{-2}$, тоді як для аналогічних золотих наночастинок цей показник становить лише 2–2.5 $см^{-2}$. Перевага срібла пояснюється меншими оптичними втратами внаслідок нижчої уявної частини діелектричної функції у видимому діапазоні [64-71].

Резонансна довжина хвилі для сферичних срібних наночастинок у повітрі становить близько 400–420 нм і може бути зсунута шляхом нанесення діелектричної оболонки або розміщення на підкладці з високим показником заломлення, тоді як для золотих наночастинок резонанс локалізований близько 520–570 нм, а для мідних – близько 580–650 нм. Обмеженням срібла є його хімічна нестабільність: схильність до окислення та сульфідування на повітрі призводить до деградації плазмонних властивостей, для подолання чого використовуються захисні покриття або інертна атмосфера при зберіганні. Золото характеризується винятковою хімічною стабільністю та біосумісністю, що робить його оптимальним вибором для біомедичних застосувань, проте нижча інтенсивність плазмонного відгуку та наявність міжзонних переходів

вище 2.4 еВ обмежують діапазон ефективної роботи золотих субстратів. Мідь є найдешевшим варіантом, проте її застосування обмежене високою хімічною реактивністю та широким плазмонним резонансом. Несферичні наночастинки, зокрема еліпсоїди, демонструють розщеплення плазмонного резонансу на окремі моди, що відповідають осциляціям електронів вздовж різних осей, що відкриває можливість створення SERS-підкладок, оптимізованих для роботи при двох різних довжинах хвиль збудження [68–72].

Теоретичний опис плазмонних властивостей еліпсоїдів базується на теорії Мі-Ганса, де поляризованість еліпсоїдальної наночастинки у полі, паралельному осі a, визначається виразом $\alpha_a = 4\pi abc \times (\varepsilon p - \varepsilon m)/(3\varepsilon m + 3L_a(\varepsilon p - \varepsilon m))$, де a, b, c – півосі еліпсоїда, εp та εm – діелектричні проникності частинки та середовища відповідно, L_a – геометричний фактор для осі a. Аналогічні вирази описують поляризованість вздовж інших осей з відповідними геометричними факторами Lb та Lc. Геометричні фактори визначаються інтегральними виразами, при цьому виконується умова нормування $L_a + Lb + Lc = 1$. Для практичних застосувань SERS найбільш поширеними є дві довжини хвиль збудження: 532 нм та 785 нм. Оптимізація геометричних параметрів еліпсоїдальних срібних наночастинок для одночасного узгодження з обома довжинами хвиль є актуальною задачею. Чисельне моделювання показало, що для досягнення плазмонних піків на довжинах хвиль 532 та 785 нм оптимальними є еліпсоїдальні срібні наночастинки з півосями a = 50 нм, b = 25 нм, c = 10 нм, при цих параметрах поперечна мода локалізована поблизу 532 нм, а поздовжня – поблизу 785 нм [1, 43, 72–78].

1.5. Хвилеводний резонанс у періодичних структурах

Періодичні діелектричні структури на металевих підкладках становлять окремий клас плазмонних систем, де резонансні оптичні явища виникають внаслідок взаємодії хвилеводних мод з плазмонами металевої поверхні. Теоретичний опис таких структур базується на методі строгого аналізу зв'язаних

хвиль, розробленому Мохарамом та Гейлордом у 1981 році. Метод RCWA забезпечує точний розрахунок дифракційних характеристик планарних періодичних структур шляхом розкладу електромагнітного поля у ряд Фур'є за просторовими гармоніками. Електромагнітне поле у кожній області структури представляється як суперпозиція плоских хвиль з хвильовими векторами $k_{x,m} = k_0 \sin\theta + 2\pi m/\Lambda$, де k_0 – хвильовий вектор падаючої хвилі, θ – кут падіння, Λ – період ґратки, m – номер дифракційного порядку. Граничні умови на кожній межі поділу формують систему лінійних рівнянь, розв'язок якої дає амплітуди відбитих та пропущених дифракційних порядків, а стабільна чисельна реалізація методу для бінарних ґраток дозволила досягти точності, обмеженої лише машинною похибкою. Резонанс хвилеводних мод виникає, коли один із дифракційних порядків збігається з модою планарного хвилеводу, утвореного діелектричною структурою на підкладці [79–83].

Умова резонансу може бути записана як $k_0 n_{eff} = k_0 \sin\theta + 2\pi m/\Lambda$, де n_{eff} – ефективний показник заломлення хвилеводної моди. Основоположна робота Ванга та Магнуссона 1993 року продемонструвала, що планарні діелектричні хвилеводні ґратки можуть функціонувати як фільтри зі 100% відбиванням та довільно вузькими спектральними лініями. Ширина резонансної лінії визначається амплітудою періодичної модуляції показника заломлення та ступенем конфайнменту хвилеводної моди. Для структур типу діелектрична ґратка/діелектричний шар/металева підкладка можливі два типи резонансів: резонанс хвилеводних мод для ТЕ та ТМ поляризацій та резонанс поверхневих плазмон-поляритонів для ТМ поляризації. Для ТЕ поляризації досягається найсильніше підсилення електромагнітного поля при нульовому коефіцієнті відбивання, тоді як для ТМ поляризації одночасно можуть існувати обидва типи резонансів з меншим підсиленням. Період ґратки Λ та товщина діелектричного шару d визначаються з умови хвилеводного ефекту для планарних хвилеводів на основі законів геометричної оптики. Для структур, оптимізованих під довжину хвилі 632.8 нм, типові резонансні значення становлять: період ґратки 440–560

нм, товщина діелектричного шару 400–500 нм, товщина ґратки 100–200 нм, фактор заповнення ґратки F = 0.5 [82–91].

Підсилення електромагнітного поля при хвилеводному резонансі може досягати значних величин – амплітуда електричного поля на поверхні ґратки може перевищувати амплітуду падаючої хвилі у 30–40 razів, що відповідає підсиленню інтенсивності у понад 1000 разів. Розподіл електричного поля вздовж періоду ґратки демонструє характерну модуляцію з максимумами у областях з нижчою діелектричною проникністю. Для структур з нульовим коефіцієнтом відбивання поле концентрується переважно у ґратці та приповерхневому шарі, що є оптимальним для SERS-застосувань. Максимальне поле спостерігається для структур без проміжного діелектричного шару, тобто для діелектричної ґратки безпосередньо на металевій підкладці. Чутливість хвилеводного резонансу до відхилень геометричних параметрів від оптимальних значень є критичним фактором для практичних застосувань. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання від періодичних структур демонструють вузькі резонансні мінімуми. Ширина спектральної лінії є значно меншою за мінімальний раманівський зсув більшості речовин, тому резонансні періодичні структури можуть одночасно виконувати функцію вузькосмугового режекційного фільтра для незміщеного за частотою лазерного випромінювання та підсилювача електромагнітного поля для SERS-сигналу [87–96].

1.6. Гібридні графен-металеві ґраткові структури для підсилення електромагнітного поля

Графен – двовимірний алотроп вуглецю з гексагональною ґраткою – характеризується унікальними електронними властивостями, що зумовлюють його особливу роль у плазмоніці. Лінійний закон дисперсії електронів поблизу точок Дірака призводить до безмасової поведінки носіїв заряду та надзвичайно високої рухливості. Оптична провідність графену у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах визначається міжзонними переходами і становить

універсальне значення, що відповідає поглинанню приблизно 2.3% світла для моношару. Ця універсальність оптичного відгуку є унікальною властивістю графену. Діелектрична функція графену може бути описана моделлю Друде з урахуванням міжзонних переходів. На відміну від плазмонів у благородних металах, графенові плазмони характеризуються значно вищим просторовим конфайнментом, можливістю електростатичного налаштування частоти та меншими оптичними втратами у терагерцовому та середньому ІЧ діапазонах. Перша пряма візуалізація поширюваних плазмонів у графені методом ближньопольової оптичної мікроскопії виявила довжину хвилі близько 200 нм при інфрачервоних частотах збудження, що відповідає конфайнменту у 40 разів [97–102].

Гібридизація графенових плазмонів з локалізованими плазмонами металевих наночастинок призводить до формування нових оптичних властивостей. Механізми підсилення поля у таких структурах включають електромагнітний зв'язок, при якому графеновий шар посилює взаємодію між металевими наноструктурами через плазмонний зв'язок, що призводить до формування додаткових гарячих точок. Перенос заряду внаслідок прямого контакту графену з металевою поверхнею модифікує рівень Фермі внаслідок переносу електронів, що змінює резонансну частоту. Хімічне підсилення забезпечує підсилений SERS-сигнал для молекул аналіту, адсорбованих на графені, завдяки резонансному переносу заряду через π-електронну систему графену. Геометричні параметри гібридних структур суттєво впливають на їх оптичні властивості. Для структури типу золота ґратка/графеновий шар/кремнієва підкладка максимальний розподіл електромагнітного поля спостерігається при товщині золотої ґратки 200–250 нм, причому збільшення товщини призводить до зростання максимального значення поля. Зменшення ширини щілини між елементами ґратки призводить до значного підсилення поля, хоча подальше зменшення призводить до послаблення ефекту через надмірний вплив квантових ефектів [103–110].

Товщина графенового шару є критичним параметром, що визначає ефективність підсилення поля. Збільшення товщини графену призводить до суттєвого зменшення максимального значення електромагнітного поля. Оптимальною є мінімальна товщина графену, що відповідає моношару або бішару, а практична реалізація потребує використання методів хімічного осадження з парової фази або механічного відшарування з контролем кількості шарів. Для графенових спейсерів товщиною в один атомний шар стають домінуючими квантові ефекти. Плазмонне тунелювання – квантовомеханічне явище переносу електронів через потенціальний бар'єр нанощілини – встановлює фундаментальну межу для класичного підсилення. Критична ширина щілини, при якій квантові ефекти стають суттєвими, становить приблизно 0.5–1 нм для золота та срібла, а при менших відстанях провідність через щілину різко зростає, що призводить до зменшення локального підсилення поля. Ця фундаментальна межа визначає мінімальну товщину діелектричного спейсера для досягнення максимального підсилення, яка становить 1–3 шари графену, що забезпечує баланс між просторовим конфайнментом поля та мінімізацією тунельних втрат [109–113].

1.7. Методи синтезу плазмонних наночастинок з контрольованими оптичними властивостями

Фотостимульоване відновлення іонів срібла є перспективним методом синтезу наночастинок з контрольованими оптичними властивостями, що забезпечує можливість керування розміром та формою наночастинок шляхом варіювання параметрів опромінення: довжини хвилі, інтенсивності та часу експозиції. При фотовідновленні нітрату срібла у присутності цитрату натрію як слабкого стабілізатора під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі 450 нм відбувається формування сферичних наночастинок. Перші зміни кольору суспензії спостерігаються через 20 хвилин опромінення, а характерний жовтий колір колоїду з піком ЛППР при 405 нм досягається через 90 хвилин синтезу.

Кінетичні дослідження показали, що положення піку екстинкції залишається незмінним при збільшенні часу синтезу від 15 до 90 хвилин, змінюється лише концентрація наночастинок, що свідчить про те, що середній розмір наночастинок не змінюється з часом опромінення – відбувається лише нуклеація нових частинок при незмінній швидкості росту. Тривале опромінення попередньо синтезованих сферичних срібних наночастинок вузькосмуговими світлодіодами призводить до зміни їх морфології, характер якої визначається довжиною хвилі опромінення та рівнем pH середовища [114–125].

При опроміненні зеленим світлом після першого дня спостерігається поява додаткового плеча поглинання, а при подальшому опроміненні відбувається зменшення амплітуди початкового піку ЛППР та зростання нового піку. Колір колоїду змінюється від жовтого до синього, що свідчить про формування трикутних нанопризм. Теоретичне моделювання методом дискретного дипольного наближення показало, що експериментальний спектр поглинання відповідає трикутним нанопризмам з довжиною ребра 350 нм та товщиною 30 нм. При опроміненні червоним світлом після першого дня амплітуда піку поглинання подвоюється, а також формується слабкий додатковий пік у ближній інфрачервоній області, і при подальшому опроміненні амплітуда ІЧ-піку поступово зростає. Колір колоїду змінюється від жовтого до зеленого. Моделювання підтвердило, що ІЧ-пік відповідає трикутним нанопризмам з довжиною ребра 175 нм та товщиною 25 нм – опромінення червоним світлом формує менші нанопризми порівняно із зеленим. Механізм перетворення сферичних наночастинок у нанопризми під дією світла включає селективне поглинання, оствальдівське дозрівання та анізотропний ріст. Залежність морфології від рівня pH середовища пояснюється зміною ступеня протонування цитрату та його адсорбційних властивостей – при pH 6–9 формуються трикутні нанопризми, при pH 10–11 – біпіраміди та усічені біпіраміди [129–137].

1.8. Сучасний стан та тенденції розвитку плазмонних наноструктур для оптоелектронних застосувань

Сенсори на основі ЛППР демонструють винятково високу чутливість до змін показника заломлення навколишнього середовища, що робить їх ідеальними для біомедичної діагностики. Типова чутливість ЛППР-сенсорів становить 100–500 нм/RIU, а фігура якості досягає 10–100 RIU^{-1}. Пандемія COVID-19 стимулювала інтенсивний розвиток плазмонних біосенсорів для швидкої діагностики – імуносенсори на основі золотих наночастинок з антитілами до спайкового білка SARS-CoV-2 забезпечують межу виявлення на рівні пг/мл протягом 10–15 хвилин. Сучасні SERS-підкладки демонструють межі виявлення на рівні одиничних молекул, причому стратегія архітектури, де кожна молекула аналіту потрапляє у гарячу точку, забезпечує атомолярну чутливість з високою відтворюваністю. Для детектування вибухових речовин та наркотичних сполук розробляються портативні SERS-аналізатори з межею виявлення на рівні нанограмів, при цьому критичними є питання селективності, що вирішуються функціоналізацією поверхні субстрату специфічними рецепторами. Гарячі носії, що генеруються при нерівноважному розпаді плазмонів, можуть ініціювати хімічні реакції на поверхні наночастинок, і цей механізм лежить в основі плазмонного фотокаталізу – напрямку, що інтенсивно розвивається з 2015 року [129–137].

Плазмонні фотокаталізатори на основі наночастинок срібла та золота демонструють високу активність у реакціях розкладу органічних забруднювачів, відновлення CO_2 та генерації водню під дією видимого світла. Комбінування діагностичних та терапевтичних функцій у єдиній плазмонній наноструктурі є основою тераностичного підходу. Золоті нанооболонки та наностержні з резонансом у терапевтичному вікні забезпечують одночасну візуалізацію та селективне знищення пухлинних клітин. Метаповерхні – двовимірні масиви субхвильових резонаторів – забезпечують надзвичайний контроль над фазою, амплітудою та поляризацією світла, демонструючи унікальні ефекти: негативне

заломлення, суперлінзування, оптичний маскувальний пристрій. Активна плазмоніка з електростатичним або оптичним керуванням резонансною частотою є одним із найперспективніших напрямків, а інтеграція графену з плазмонними наноструктурами забезпечує динамічне налаштування оптичного відгуку у широкому спектральному діапазоні [133–137].

Висновки до першого розділу

Аналіз літературних даних дозволив встановити сучасний стан досліджень у галузі поверхневого плазмонного резонансу в металевих та гібридних наноструктурах для оптоелектронних застосувань та визначити невирішені проблеми. Металополімерні системи типу ядро-оболонка демонструють специфічний вплив полімерної матриці на плазмонний відгук, проте систематичне порівняння різних полімерів у ідентичних умовах залишається недостатнім, що не дозволяє обґрунтовано обирати матеріал оболонки для конкретних застосувань. Вплив діелектричної проникності підкладки на характеристики ЛППР є встановленим фактом, проте кількісні закономірності для різних матеріалів підкладок та їх залежність від орієнтації електричного поля потребують систематизації. Оптимізація еліпсоїдних срібних наночастинок для одночасної роботи при двох довжинах хвиль збудження SERS є актуальною задачею, що потребує детального моделювання залежності положення резонансних піків від співвідношення півосей. Хвилеводний резонанс у структурах ґратка/діелектрик/метал забезпечує значне підсилення поля при нульовому відбиванні для ТЕ-поляризації, проте порівняння різних конфігурацій є недостатнім. Гібридні графен-золоті ґраткові структури демонструють перспективи для підсилення електромагнітного поля, проте оптимізація їх геометричних параметрів для максимізації SERS-сигналу потребує подальших досліджень.

РОЗДІЛ 2. ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС У МЕТАЛ-ПОЛІМЕРНИХ НАНОСТРУКТУРАХ

2.1. Алгоритм чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних метал-полімерних наноструктур

Теоретичний аналіз оптичних властивостей металевих наночастинок у даній роботі базується на квазістатичному наближенні, справедливому для частинок, розміри яких значно менші за довжину хвилі падаючого випромінювання ($d \ll \lambda$). Це наближення дозволяє описати взаємодію електромагнітного поля з наночастинкою через її електричну поляризованість, суттєво спрощуючи математичний апарат порівняно з повним розв'язком Мі [1]. Коректне відтворення оптичного відгуку плазмонних наноструктур вимагає точного опису дисперсійних залежностей діелектричних функцій усіх компонентів системи.

Для сферичної металевої наночастинки радіуса R, розміщеної у середовищі з діелектричною проникністю ε_m, поляризованість визначається виразом

$$\alpha = 4\pi R^3(\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m)/(\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m), \quad (2.1)$$

де $\varepsilon(\lambda)$ – комплексна діелектрична функція металу.

Перерізи поглинання Cabs та розсіювання Cscat розраховуються через поляризованість за формулами

$$C_{abs} = k \cdot \mathrm{Im}(\alpha) \text{ та } C_{scat} = (k^4/6\pi)|\alpha|^2, \quad (2.2)$$

де $k = 2\pi/\lambda$ – модуль хвильового вектора у середовищі [2]. Умови виникнення локалізованого поверхневого плазмонного резонансу визначаються мінімумом знаменника у виразі для поляризованості, що відповідає рівності

$$\mathrm{Re}(\varepsilon(\lambda)) = -2\varepsilon_m \text{ та } \mathrm{Im}(\varepsilon(\lambda)) \to \min. \quad (2.3)$$

Для металевих наночастинок у складі метал-органічних структур критичне значення має явище локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (LSPR). Це явище характеризується колективними коливаннями електронного хмари, обмеженими металевими наночастинками, що виникають під дією електромагнітного поля світла. Резонансна умова для сферичної металевої наночастинки в квазістатичному наближенні описується рівнянням:

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{2.4}$$

де $\varepsilon_1(\omega)$ - дійсна частина діелектричної функції металу, ε_m - діелектрична функція оточуючого середовища, ω - частота падаючого світла.

Згідно з квазістатичним наближенням, переріз екстинкції можна отримати, і він наведений нижче:

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = 9\frac{\omega}{c}\varepsilon_m^{3/2}V\frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega)+2\varepsilon_m]^2+\varepsilon_2(\omega)^2} \tag{2.5}$$

де ω – частота падаючої електромагнітної хвилі, c – швидкість світла, V=(4π/3)R3 позначає об'єм частинки, εm – діелектрична функція середовища, що в нього вбудовується, а $\varepsilon(\omega)$=ε1(ω)+$i\varepsilon$2(ω) – діелектрична функція матеріалу частинки.

З рівняння (2.5) очевидно, що резонансна довжина хвилі відповідає частоті ω, яка змушує знаменник [ε1(ω)+2εm]2+ε2(ω)2 досягати свого мінімуму.

Відповідно до теорії Мі, перерізи розсіювання та поглинання світла металевою наночастинкою можуть бути точно розраховані. Для сферичних нанооболонок типу металево ядро, діелектрична оболонка умова резонансу модифікується саме присутністю діелектричної оболонки:

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_{sh}\frac{(\varepsilon_{sh}+2\varepsilon_m)-\left(\frac{R}{R+d}\right)^3(\varepsilon_{sh}-\varepsilon_m)}{(\varepsilon_{sh}+2\varepsilon_m)+2\left(\frac{R}{R+d}\right)^3(\varepsilon_{sh}-\varepsilon_m)} \tag{2.6}$$

де ε_{sh} - діелектрична проникність матеріалу оболонки, R - радіус ядра, d - товщина оболонки.

Математично, умова резонансу для структури з діелектричною оболонкою та металевим осердям, отримана в квазістатичному наближенні пояснює, чому покриття металевої наночастинки шаром діелектричної оболонки з високим показником заломлення зміщує резонансний пік у область більших довжин хвиль. З рівняння (2.6) можна спостерігати, що збільшення εsh вимагає, щоб $\varepsilon 1(\omega)$ було більш негативним для виконання умови резонансу. Оскільки $\varepsilon 1(\omega)$ для прикладу в Ag зменшується зі збільшенням довжини хвилі у видимому спектрі (400 нм–800 нм), резонансний пік зміщується в довгохвильову область спектру, коли така частинка покрита діелектричною оболонкою з високим показником заломлення. Інтуїтивно, довгохвильове зміщення можна сприймати таким чином: діелектрична оболонка зменшує поверхневий заряд через часткову компенсацію поляризацією оболонки. Зменшений поверхневий заряд відповідає меншій відновлювальній силі, що, у свою чергу, зміщує резонансну частоту до нижчих значень.

Квазістатичне наближення, застосоване для розрахунку перерізів екстинкції у формулі (2.5), є фізично обґрунтованим лише за умови, що характерний розмір наночастинки значно менший за довжину хвилі падаючого випромінювання у навколишньому середовищі. Зазвичай прийнято вважати, що наближення дає задовільні результати при виконанні умови $d < \lambda/10$, де d - діаметр частинки, а λ - довжина хвилі у середовищі. Для наночастинок срібла, плазмонний резонанс яких у видимому діапазоні спостерігається при $\lambda \approx 400\text{-}450$ нм, ця умова формально обмежує радіус частинки величиною $R < 20\text{-}25$ нм. Проте порівняння квазістатичних розрахунків із точним розв'язком Мі для сферичних частинок показує, що для частинок з радіусом до 40-50 нм похибка у визначенні положення резонансного піку не перевищує декількох нанометрів, хоча при цьому спостерігається певне недооцінювання ширини піку через нехтування радіаційним загасанням [1]. При збільшенні розмірів частинки понад $R \approx 50$ нм стають помітними ефекти, пов'язані з неоднорідністю електромагнітного поля в об'ємі частинки, що призводить до червоного зсуву та асиметричного розширення резонансного піку, а також до збільшення внеску розсіювання

порівняно з поглинанням. Для наночастинок у складі метал-органічних нанооболонок досліджуваних у даній роботі, де радіус металевого ядра варіювався від 15 до 55 нм, а загальний розмір структури ядро-оболонка залишався в межах 20-67 нм, квазістатичне наближення є прийнятним для якісного аналізу спектральних тенденцій та кількісного порівняння впливу різних полімерних оболонок на положення та інтенсивність плазмонного резонансу [1]. Разом із тим, для наночастинок з найбільшими радіусами (R = 55 нм) слід враховувати, що реальні спектральні характеристики можуть дещо відрізнятися від квазістатичних передбачень, зокрема резонансний пік буде дещо зміщений у довгохвильову область порівняно з розрахованим, а його ширина - більшою за рахунок радіаційних втрат.

Для моделювання оптичних властивостей сферичних та несферичних наночастинок складної форми також застосовується метод дискретного дипольного наближення (DDA), реалізований у програмному пакеті DDSCAT [138, 139]. У методі DDA досліджуваний об'єкт апроксимується масивом N точкових диполів, розташованих у вузлах кубічної ґратки з кроком $d << \lambda$, причому кожен диполь характеризується поляризованістю α_i, що визначається локальними оптичними константами матеріалу [140]. Дипольний момент і-го диполя p_i визначається з системи самоузгоджених рівнянь, де $E_{0,i}$ – напруженість падаючого поля в точці розташування і-го диполя, A_{ij} – тензор взаємодії диполів, що враховує як ближньопольову, так і далекопольову компоненти [141]. Перерізи екстинкції, поглинання та розсіювання розраховуються за відповідними формулами.

2.2 Постановка задачі, вибір матеріалів

Підвищення ефективності світловипромінюючих пристроїв залишається одним із ключових викликів сучасної оптоелектроніки. Зокрема, низький квантовий вихід люмінесценції активних матеріалів суттєво обмежує практичне застосування органічних світлодіодів, квантово-точкових світловипромінюючих

діодів та інших фотонних пристроїв нового покоління. У цьому контексті метал-полімерні нанооболонкові структури відкривають перспективні можливості для вирішення фундаментальної проблеми підсилення люмінесценції через керування процесами переносу енергії та взаємодії світла з речовиною на наномасштабі. Плазмонне підсилення люмінесценції становить особливий інтерес для розробки високоефективних світловипромінюючих пристроїв. ЛППР благородних металів, таких як золото та срібло, здатний значно посилювати локальне електромагнітне поле, що призводить до підвищення швидкості випромінювальної релаксації та загального квантового виходу люмінесценції.

Інтеграція металевих наночастинок в органічні-матриці відкриває для прикладу нові можливості для створення гібридних люмінесцентних систем із покращеними характеристиками. Металеві плазмонні наночастинки, зокрема срібла, характеризуються атомарною точністю структури, що забезпечує високо контрольовані та налаштовувані фотолюмінесцентні властивості у широкому спектральному діапазоні від видимого до ближнього інфрачервоного регіону. Інкапсуляція таких наночастинок у органічному середовищі не лише захищає їх від агрегації та деградації, але й створює унікальне мікросередовище для посилення люмінесценції через ефект Перселла та інші механізми взаємодії світла з речовиною.

Наномасштабне керування структурою оболонки є ключовим фактором оптимізації люмінесцентних властивостей. Систематичні дослідження впливу товщини оболонки на процеси переносу енергії показали, що оптимальна товщина забезпечує баланс між захистом люмінесцентних центрів від поверхневих дефектів та ефективним переносом енергії між різними компонентами системи. Зокрема, для систем золото-діелектрик ядро-оболонка критична роль оболонки у підсиленні флуоресценції підтверджена як експериментальними, так і теоретичними дослідженнями. У контексті застосування для світловипромінюючих пристроїв, метал-органічні нанооболонкові структури демонструють декілька критичних переваг, а саме високу хімічну та фотостабільність завдяки захисній оболонці; налаштовуваний

спектр емісії через контрольовану інкорпорацію різних люмінофорів; підвищену ефективність за рахунок оптимізованих процесів переносу енергії; можливість масштабування та інтеграції у існуючі технологічні платформи.

Виклики та перспективи розвитку технології пов'язані з необхідністю досягнення балансу між складністю синтезу, вартістю виробництва та кінцевими характеристиками пристроїв. Розробка економічно ефективних методів великомасштабного виробництва метал-полімерних нанооболонкових структур із відтворюваними властивостями залишається активною областю досліджень. Водночас, поглиблене розуміння механізмів взаємодії світла з нанооболонковими структурами на фундаментальному рівні відкриває нові можливості для раціонального дизайну матеріалів з унікальними оптоелектронними характеристиками. В цій частині роботи проведений систематичний аналіз метал-полімерних нанооболонкових структур на основі срібла та полімеру з метою їхнього подальшого застосування для різноманітних оптоелектронних систем. Особлива увага приділяється впливу матеріалу оболонки, товщини ядра та оболонки.

Полімер обрано як діелектричну оболонку з високим показником заломлення. Для розрахунків використано три різні полімерні матеріали, а саме полістирол (PS), полівінілпіролідон (PVP) та полівінілацетат (PVA). Дисперсійні залежності показників заломлення цих полімерів було отримано з бази даних оптичних констант Refractive Index Database [142]. Вибір саме цих трьох полімерів обумовлений декількома факторами. По-перше, вони охоплюють діапазон показників заломлення від помірних до відносно високих значень у видимому спектрі, що дозволяє систематично дослідити вплив діелектричного середовища на плазмонний резонанс. По-друге, кожен із цих полімерів має різний характер взаємодії з поверхнею срібла: PVP утворює координаційні зв'язки через карбонільну групу, PS взаємодіє переважно через ван-дер-ваальсові сили, а PVA - через гідроксильні групи, що впливає на морфологію границі розділу метал-полімер. По-третє, всі три полімери широко використовуються в технологіях створення нанокомпозитних матеріалів та є доступними для

експериментальної реалізації синтезу металополімерних наноструктур. Як матрицю для розташування наночастинок типу Ag@полімер обрано провідний полімер PEDOT:PSS з показником заломлення n ≈ 1,59, оскільки цей матеріал характеризується високою сумісністю з досліджуваними полімерними оболонками та широко застосовується у функціональних шарах органічних світловипромінюючих пристроїв.

В якості матеріалу ядра наночастинки використано срібло. Розмір ядра варіювався від 30 до 110 нм. Наночастинки срібла з діаметрами 30, 60, 80 та 110 нм є комерційно доступними від спеціалізованих виробників, що забезпечує можливість експериментальної верифікації теоретичних результатів. Для металевого ядра - наночастинки срібла - діелектрична проникність розраховувалась з використанням аналітичних виразів, запропонованих у роботі Фітьо та ін. [44], які апроксимують експериментальні дані для реальної та уявної частин діелектричної функції срібла у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах спектра. Цей підхід забезпечує гладкі дисперсійні криві без необхідності інтерполяції табличних даних, що є перевагою при чисельному моделюванні спектрів екстинкції. Аналітичні вирази, використані у даній роботі, були раніше верифіковані для задач локалізованого поверхневого плазмонного резонансу у системах періодично розташованих нанодротів золота та срібла на діелектричній підкладці [44], що підтверджує їх придатність для розрахунків, пов'язаних із плазмонними наноструктурами.

2.3 Моделювання оптичних властивостей метал-полімерних нанооболонок в залежності від навколишнього середовища

З метою систематичного дослідження впливу діелектричного оточення на оптичні властивості гібридних метал-полімерних нанооболонок було проведено чисельне моделювання спектрів екстинкції для структур типу ядро-оболонка, розміщених у середовищах з різними показниками заломлення [143-145].

Структури типу ядро-оболонка являють собою перспективний клас наноматеріалів, в яких поєднання металевого ядра та діелектричної полімерної оболонки дозволяє цілеспрямовано керувати спектральним положенням та інтенсивністю плазмонного резонансу шляхом варіювання як геометричних параметрів системи, так і оптичних властивостей навколишнього середовища. Для проведення розрахунків було обрано геометричні параметри системи: радіус металевого ядра 30 нм та товщина полімерної оболонки 5 нм. Зазначена комбінація параметрів є оптимальною з точки зору забезпечення суттєвої плазмонної взаємодії між металевим ядром та полімерною оболонкою при одночасному збереженні механічної стабільності та структурної цілісності нанокомпозитної системи. Слід зазначити, що при радіусі ядра 30 нм частинка знаходиться в квазістатичному режимі взаємодії зі світлом, де домінує дипольна мода плазмонного резонансу, а ефекти запізнення є відносно незначними, що спрощує фізичну інтерпретацію отриманих результатів.

Варіювання показника заломлення навколишнього середовища від n = 1.00, що відповідає повітрю, до n = 1.59, характерного для провідного полімеру PEDOT:PSS, індукувало закономірний червоний зсув смуг локалізованого поверхневого плазмонного резонансу для всіх досліджуваних полімерних матриць, що наочно представлено на рис. 2.1. Спостережувана тенденція є фізично очікуваною і пояснюється в рамках теорії Мі та її квазістатичного наближення: збільшення показника заломлення навколишнього середовища підвищує ефективну діелектричну проникність середовища, що оточує металеву наночастинку, і призводить до зменшення резонансної частоти плазмонних коливань електронної густини на поверхні металу відповідно до умови резонансу Фрьоліха. Найбільш виражену чутливість до діелектричного оточення продемонстрували нанооболонки з полістирольною (PS) та полівінілацетатною (PVA) оболонками, для яких спостерігався червоний зсув основного плазмонного піку на 50 нм. Висока чутливість цих структур до зміни показника заломлення оточення робить їх перспективними кандидатами для застосування в рефрактометричних сенсорах та біосенсорних платформах, де ключовою

характеристикою є чутливість у нанометрах зсуву на одиницю показника заломлення. У випадку полівінілпіролідону (PVP) величина зсуву становила 40 нм, що є дещо меншим значенням і корелює з нижчою поляризованістю цієї полімерної матриці порівняно з PS та PVA. Різниця у величині спектрального зсуву між різними полімерними оболонками відображає відмінності у їхніх діелектричних властивостях, зокрема у значеннях показника заломлення та ступені проникнення електромагнітного поля крізь полімерний шар до зовнішнього середовища.

Особливий науковий інтерес становить поведінка структур із полівінілацетатною (PVA) оболонкою, де поряд із закономірним зміщенням домінуючої плазмонної смуги спостерігалося формування вираженого додаткового піку при довжині хвилі $\lambda = 475$ нм. Поява цього додаткового спектрального максимуму є нетривіальним явищем, яке не спостерігається для інших досліджуваних полімерних матриць і свідчить про якісну відмінність механізмів плазмонно-фотонної взаємодії в системах з PVA-оболонкою. Фізична природа цього явища може бути пов'язана з декількома механізмами: по-перше, з міжмодовою плазмонною взаємодією, при якій відбувається розщеплення або змішування мод різної мультипольності внаслідок специфічних діелектричних властивостей PVA; по-друге, з гібридизацією плазмонних мод на межі розділу метал-полімер, зумовленою особливостями електронної структури та морфології інтерфейсу між золотим ядром та PVA-оболонкою. Однозначна інтерпретація спостережуваного явища вимагає проведення детального аналізу просторового розподілу електромагнітного поля поблизу нанооболонки при довжині хвилі додаткового піку, що дозволить ідентифікувати характер відповідної плазмонної моди та встановити механізм її збудження.

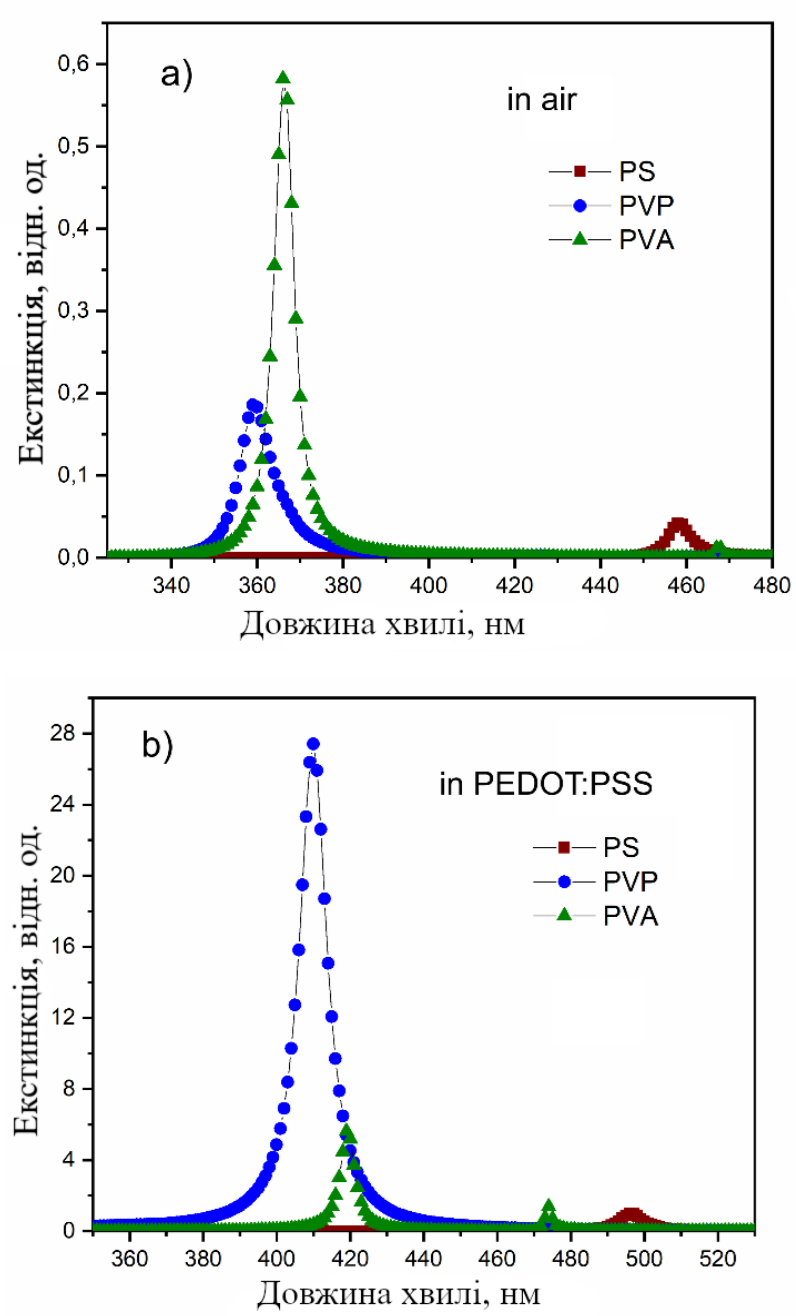

Рис.2.1 Залежність спектрів екстинкції метал-полімерних нанооболонок в залежності від показника заломлення навколишнього середовища а) -повітря, б) PEDOT:PSS

Крім спектрального зсуву, збільшення показника заломлення зовнішнього середовища призвело до суттєвого зростання інтенсивності екстинкції у всіх досліджуваних системах. Цей ефект є фізично закономірним і пояснюється підвищенням ефективності плазмон-фотонної взаємодії в середовищах з більшою діелектричною проникністю: зі збільшенням показника заломлення

оточення зростає локальна густину оптичних станів поблизу металевої наночастинки, що сприяє більш ефективному зв'язку падаючого фотона з колективними плазмонними коливаннями електронної густини на поверхні металевого ядра. Крім того, збільшення діелектричної проникності навколишнього середовища підсилює просторову локалізацію електромагнітного поля поблизу поверхні наночастинки, що безпосередньо відображається у зростанні амплітуди перерізу екстинкції.

При цьому найвищу амплітуду відгуку локалізованого поверхневого плазмонного резонансу зафіксовано для системи з полівінілпіролідоновою (PVP) оболонкою. Такий результат є нетривіальним з огляду на те, що величина спектрального зсуву для PVP-систем виявилась дещо меншою порівняно з PS та PVA аналогами, що свідчить про відсутність прямої кореляції між чутливістю спектрального положення резонансу та максимальною досяжною інтенсивністю плазмонного відгуку. Висока амплітуда резонансу для PVP-оболонки може бути зумовлена оптимальним поєднанням декількох факторів: по-перше, сприятливими діелектричними властивостями полівінілпіролідону, зокрема його показником заломлення та коефіцієнтом поглинання у досліджуваному спектральному діапазоні; по-друге, особливостями морфології інтерфейсу між золотим ядром та PVP-оболонкою, включаючи рівномірність покриття, шорсткість поверхні та ступінь адсорбції полімерних ланцюгів на металевій поверхні. Сукупність цих чинників може забезпечувати мінімальні втрати на розсіювання та максимальну добротність плазмонного резонансу саме для системи з PVP-оболонкою.

Виявлена залежність як спектрального положення, так і інтенсивності плазмонного резонансу від природи полімерної матриці підкреслює критичну роль локального діелектричного оточення у формуванні оптичного відгуку гібридних наноструктур типу ядро-оболонка. Отримані результати свідчать про те, що цілеспрямований вибір полімерного матеріалу оболонки є потужним інструментом для керування оптичними характеристиками плазмонних нанокомпозитів без зміни геометричних параметрів системи. Це відкриває

широкі можливості для хімічного налаштування плазмонного відгуку наноструктур шляхом модифікації складу та архітектури полімерної оболонки, що є особливо актуальним для задач сенсорики, де точний контроль спектрального положення та інтенсивності резонансу є визначальним фактором чутливості та селективності сенсорного пристрою.

2.4 Моделювання оптичних властивостей метал-полімерних нанооболонок в залежності від геометричних параметрів

На наступному етапі досліджень здійснено параметричний аналіз впливу розміру металевого ядра на оптичний відгук гібридних наноструктур при фіксованій товщині полімерної оболонки 5 нм. Фіксація товщини оболонки на рівні 5 нм при систематичній зміні радіуса металевого ядра дозволяє цілеспрямовано варіювати співвідношення між об'ємом металевої та діелектричної компонент системи, що є ключовим параметром, який визначає характер гібридизації плазмонних мод та спектральне положення резонансних піків. Обране співвідношення геометричних параметрів дозволило систематично вивчити еволюцію плазмонних мод при зміні співвідношень розмірів системи ядро-оболонка в широкому діапазоні, охоплюючи як режим тонкої оболонки, так і режим масивного металевого ядра.

Для наноструктур з полістирольною оболонкою (PS) виявлено виражений зсув плазмонного резонансу, що наочно представлено на рис. 2.2а. При збільшенні радіуса металевого ядра з 15 до 55 нм спостерігалося систематичне зміщення максимуму локалізованого поверхневого плазмонного резонансу з 540 до 467 нм, що в сумі становить 73 нм у короткохвильову область спектра. Такий виражений короткохвильовий зсув є фізично інтерпретованим у рамках концепції плазмонної гібридизації: зі збільшенням радіуса металевого ядра при незмінній товщині полімерної оболонки змінюється геометричне співвідношення між металевою та діелектричною компонентами системи, що призводить до перебудови енергетичного спектру гібридних плазмонних мод.

Спостережуваний зсув корелює з відомою закономірністю для металевих нанооболонок, де збільшення відносної частки металу при фіксованому розмірі діелектричної компоненти призводить до зміщення резонансу у короткохвильову область внаслідок домінування більш високоенергетичної антизв'язуючої гібридної моди над низькоенергетичною зв'язуючою модою.

Принципово відмінну поведінку демонструють наноструктури з полівінілпіролідоновою (PVP) оболонкою при зміні розміру металевого ядра, що представлено на рис. 2.2б. У цьому випадку пік поглинання виявляє виняткову спектральну стабільність і залишається фіксованим на довжині хвилі 410 нм незалежно від варіювання радіуса металевого ядра в досліджуваному діапазоні від 15 до 55 нм. Така нечутливість спектрального положення резонансу до зміни розміру ядра є нетривіальним результатом, що може свідчити про специфічний характер взаємодії між PVP-оболонкою та металевою поверхнею, за якого діелектричні властивості полімерного шару повністю екранують вплив геометричних змін ядра на резонансну частоту плазмонних коливань. Водночас, незважаючи на незмінність спектрального положення, інтенсивність піку екстинкції зростає в декілька разів зі збільшенням розміру ядра, що пояснюється збільшенням ефективного перерізу поглинання та розсіювання при зростанні об'єму металевої компоненти системи.

Найбільш складну та багату з фізичної точки зору поведінку демонструють наноструктури з полівінілацетатною (PVA) оболонкою, оптичний відгук яких проявляє виражену мультимодову природу, представлену на рис. 2.3. Спектри екстинкції цих структур характеризуються наявністю двох чітко розрізнюваних плазмонних піків, які по-різному реагують на зміну розміру металевого ядра, що свідчить про їх різну фізичну природу та відмінні механізми збудження. Основний плазмонний пік демонструє лише незначний блакитний зсув на 5 нм, а саме з 417 до 422 нм при збільшенні розміру ядра з 15 до 55 нм, що вказує на відносну нечутливість відповідної плазмонної моди до геометричних змін металевої компоненти. Натомість додатковий довгохвильовий пік виявляє більш

виражену чутливість до розміру ядра і зміщується на 14 нм з 468 до 482 нм при аналогічній зміні радіуса ядра.

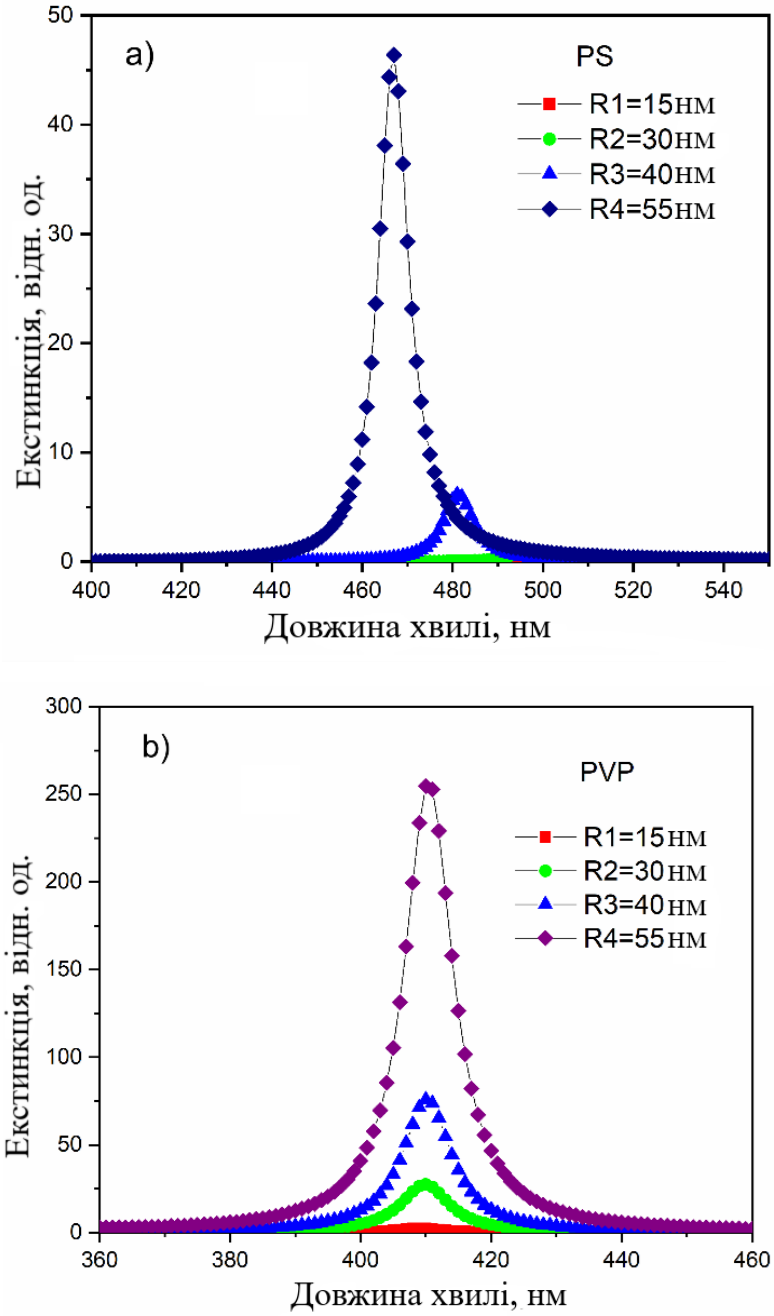

Рис.2.2 Залежність спектрів екстинкції метал-органічних нанооболонок в залежності від розміру ядра при сталій величині товщини оболонки 5нм: а) матеріал оболонки полістирол, б) матеріал оболонки полівінілпіролідон

Різниця у величині спектрального зсуву між основним та додатковим піками, що становить майже втричі, свідчить про принципово різний характер відповідних плазмонних мод і вказує на те, що довгохвильовий пік відповідає

моді з більш вираженим просторовим розподілом електромагнітного поля поблизу металевої поверхні, яка є більш чутливою до зміни геометричних параметрів металевого ядра.

Поява двох чітко розділених резонансних смуг характерна для метал-діелектричних нанооболонок і зумовлена збудженням локалізованих плазмонів на двох межах розділу: метал/полімер (внутрішня поверхня) та метал/зовнішнє середовище (зовнішня поверхня).

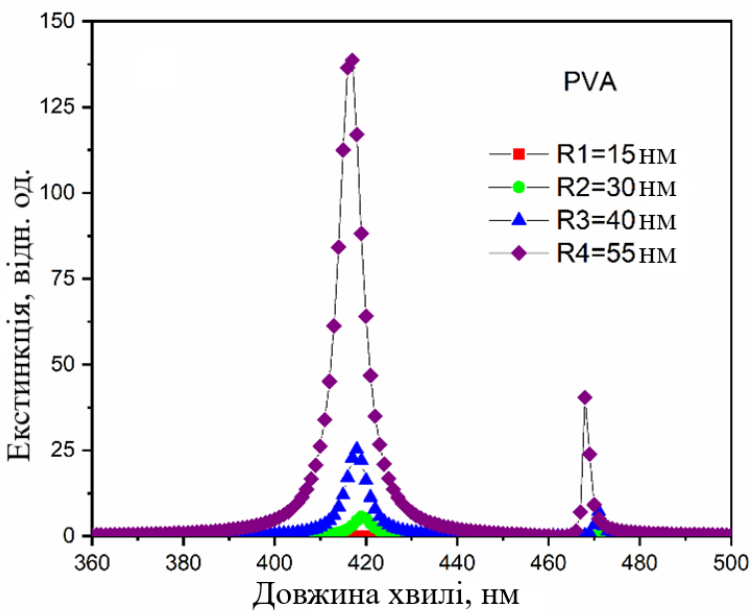

Рис. 2.3 Залежність спектрів екстинкції метал-органічних нанооболонки в залежності від розміру ядра при сталій величині товщини оболонки 5нм, матеріал оболонки полівінілацетат.

Попри те, що в попередніх дослідженнях використовували усталену товщину оболонки, експериментальне отримання ідеальної товщини 5 нм залишається значним технологічним викликом. Оскільки геометричні параметри нанооболонок, зокрема товщина полімерного шару, істотно впливають на їхні оптичні властивості систематичне дослідження цього параметру є критично важливим для розуміння плазмонного відгуку композитних наноструктур.

Для проведення теоретичних розрахунків як базову модельну систему обрано срібне ядро радіусом 40 нм, що відповідає розмірному діапазону, в якому срібні наночастинки демонструють найбільш виражений та спектрально вузький

плазмонний резонанс з мінімальними втратами на поглинання. Товщину полімерної оболонки варіювали в діапазоні від 3 до 12 нм, що охоплює фізично значущий інтервал від субмоношарового до відносно товстого полімерного покриття. Вибір саме цього діапазону товщин є методологічно обґрунтованим, оскільки електромагнітне поле локалізованого поверхневого плазмонного резонансу експоненційно затухає від поверхні металевої наночастинки з характерною довжиною затухання порядку кількох десятків нанометрів, а отже зміна товщини оболонки в діапазоні 3–12 нм відбувається саме в зоні найбільшої чутливості плазмонного резонансу до діелектричного оточення. Спектральні характеристики локалізованого поверхневого плазмонного резонансу визначаються комплексом взаємопов'язаних фізичних параметрів системи, серед яких ключову роль відіграють розмір та форма наночастинки, діелектрична функція металевого матеріалу ядра, а також показник заломлення як полімерної оболонки, так і оточуючого середовища. Взаємодія цих факторів визначає як спектральне положення резонансного піку, так і його амплітуду та спектральну ширину.

Нанокомпозити складу Ag@полістирол демонструють виразний та добре відтворюваний довгохвильовий зсув піку екстинкції при систематичному збільшенні товщини полістирольної оболонки з 3 до 12 нм, що наочно представлено на рис. 2.4а. Кількісно цей зсув становить 74 нм з 460 до 534 нм і є лінійним у досліджуваному діапазоні товщин, що свідчить про рівномірне наростання впливу полімерної оболонки на ефективний показник заломлення локального діелектричного середовища поблизу поверхні срібного ядра. Спостережуваний довгохвильовий зсув повністю узгоджується з відомою фізичною закономірністю, згідно з якою положення плазмонного резонансу є чутливим до локального показника заломлення в безпосередній близькості від поверхні наночастинки: зі збільшенням товщини полістирольної оболонки зростає частка електромагнітного поля, що зосереджена в полімерному середовищі з показником заломлення, вищим за показник заломлення повітря, що призводить до закономірного зниження резонансної частоти та відповідного

зміщення піку в довгохвильову область спектра. Інтенсивність та монотонний характер спостережуваного зсуву підтверджують рівномірність і однорідність полістирольного покриття на поверхні срібних наночастинок.

Принципово відмінну та фізично інтригуючу поведінку демонструє система Ag@полівінілпіролідон при ідентичній зміні товщини оболонки в діапазоні 3 – 12 нм, результати для якої представлено на рис. 2.4б. На відміну від Ag@PS, де спостерігається виражений батохромний зсув на 74 нм, система з PVP-оболонкою характеризується якісно відмінною поведінкою: реєструється лише мінімальний зсув на декілька нанометрів у короткохвильову область спектра, що є на порядок меншим за відповідне значення для полістирольних аналогів. Такий короткохвильовий зсув малої величини при збільшенні товщини оболонки є нетривіальним результатом, що суперечить простим уявленням про вплив діелектричного оточення на плазмонний резонанс. Імовірним поясненням цього явища може бути специфічний характер взаємодії полівінілпіролідону з поверхнею срібного ядра, зокрема хемосорбція функціональних груп PVP на металевій поверхні та формування щільного адсорбційного шару з ефективним показником заломлення, що суттєво відрізняється від об'ємного значення для PVP. Крім того, PVP є гідрофільним полімером і може утримувати значну кількість молекул розчинника у своїй матриці, що додатково модифікує ефективні діелектричні властивості оболонки та може компенсувати батохромний ефект збільшення товщини полімерного шару.

Природа та товщина полімерного покриття мають визначальний вплив на оптичні властивості плазмонних наночастинок, що проявляється як у спектральному положенні резонансного піку, так і в абсолютних значеннях інтенсивності екстинкції. Ці два параметри відображають різні аспекти плазмон-фотонної взаємодії: спектральне положення визначається переважно діелектричними властивостями локального оточення металевого ядра, тоді як інтенсивність екстинкції залежить від ефективного перерізу взаємодії наночастинки з електромагнітним полем, що включає внески як від поглинання, так і від розсіювання випромінювання.

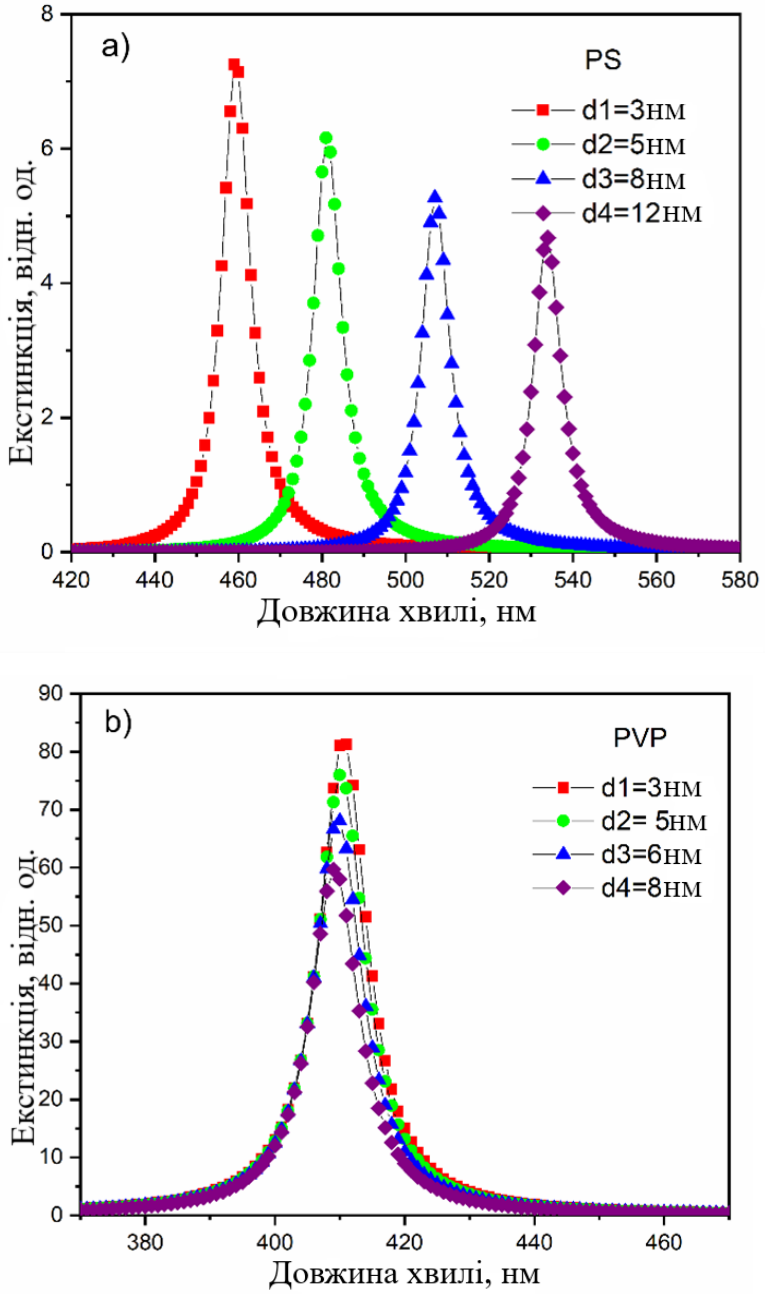

Рис.2.4 Залежність спектрів екстинкції метал-органічних нанооболонок в залежності від товщини оболонки при сталому радіусі ядра 40 нм: а) матеріал оболонки полістирол, матеріал оболонки полівінілпіролідон

Примітним результатом є те, що інтенсивність піку екстинкції залишається практично незмінною при варіюванні товщини оболонки в досліджуваному діапазоні для обох типів полімерних покриттів, як полістирольного, так і полівінілпіролідонового. Ця спектральна стабільність амплітуди резонансного

піку свідчить про те, що зміна товщини полімерної оболонки в діапазоні 3–12 нм не призводить до суттєвої зміни ефективного перерізу поглинання та розсіювання срібного ядра, а впливає переважно на фазові умови збудження резонансу, зміщуючи його спектральне положення без зміни його інтегральної інтенсивності. Водночас порівняння абсолютних значень екстинкції між двома системами виявляє разючу відмінність: абсолютна величина екстинкції для системи з полівінілпіролідоновою оболонкою перевищує аналогічний показник для системи з полістирольною оболонкою на порядок величини. Така кардинальна різниця в абсолютних значеннях екстинкції при схожій поведінці відносної інтенсивності вказує на принципово різні механізми взаємодії електромагнітного поля з гібридними наноструктурами різного хімічного складу. Підвищена екстинкція PVP-вмісних систем може бути зумовлена як більшим ефективним перерізом поглинання внаслідок специфічної електронної взаємодії між функціональними групами полівінілпіролідону та поверхнею срібного ядра, так і особливостями морфології полімерного шару, що може утворювати більш однорідне та конформне покриття порівняно з полістиролом.

Нанооболонки складу Ag@полівінілацетат виявляють помірний червоний зсув плазмонного резонансу при збільшенні товщини оболонки, що представлено на рис. 2.5. Характер цього зсуву якісно подібний до поведінки полістирольної системи, однак суттєво поступається їй за амплітудою. Менша величина довгохвильового зсуву для полівінілацетатної оболонки порівняно з полістирольною може бути пов'язана з відмінностями у показниках заломлення цих полімерів, ступені проникнення електромагнітного поля крізь полімерний шар, а також з особливостями конформації полімерних ланцюгів на поверхні срібного ядра, які визначають ефективну густину та однорідність діелектричного покриття в безпосередній близькості від металевої поверхні, де чутливість плазмонного резонансу до діелектричного оточення є найбільшою.

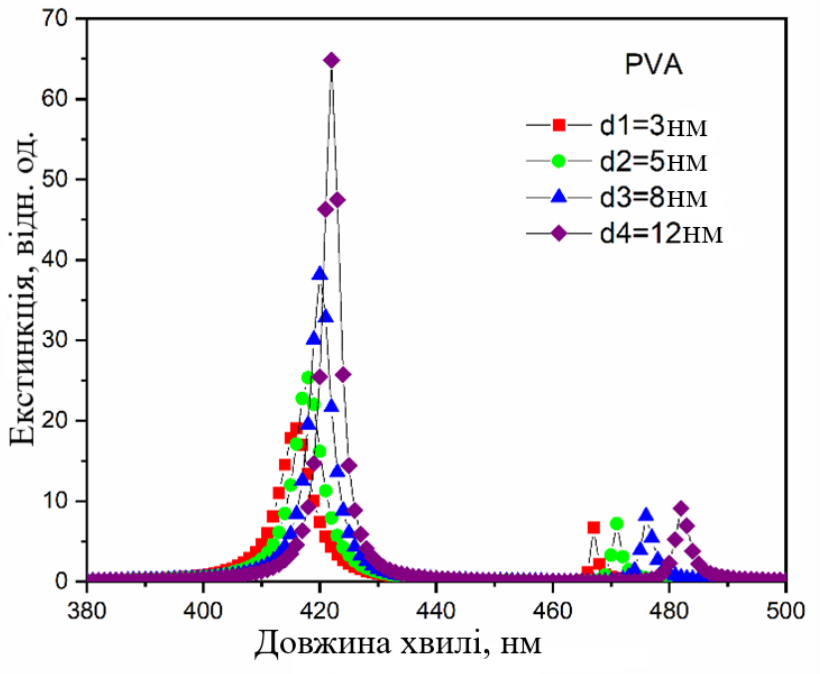

Рис.2.5 Залежність спектрів екстинкції метал-органічних нанооболонок в залежності від товщини оболонки при сталому радіусі ядра 40 нм: матеріал оболонки полівінілацетат

При збільшенні товщини полівінілацетатної оболонки з 3 до 12 нм спектральна еволюція системи Ag@PVA виявляє складну мультимодову поведінку, що принципово відрізняє її від однопікових систем з полістирольним та полівінілпіролідоновим покриттям. Основний плазмонний пік демонструє відносно помірний батохромний зсув з 416 до 422 нм, що становить лише 6 нм у досліджуваному діапазоні товщин оболонки. Така мала величина зсуву основного піку свідчить про те, що відповідна плазмонна мода є відносно нечутливою до зміни діелектричних властивостей зовнішнього полімерного шару, що може бути пов'язано з переважною локалізацією електромагнітного поля цієї моди у внутрішній частині наноструктури, де вплив зовнішньої оболонки є мінімальним.

Натомість додатковий довгохвильовий пік демонструє значно вищу чутливість до зміни товщини полімерної оболонки, зсуваючись з 467 до 482 нм, що становить 15 нм, більш ніж удвічі більше порівняно із зсувом основного піку за ідентичних умов варіювання геометричних параметрів. Підвищена

спектральна чутливість додаткового піку є характерною ознакою плазмонної моди з більш вираженою просторовою локалізацією електромагнітного поля поблизу зовнішньої поверхні металевого ядра на межі розділу метал-полімер, де зміна товщини діелектричної оболонки безпосередньо модифікує умови збудження та спектральне положення резонансу. Більша просторова протяжність електромагнітного поля цієї моди в напрямку від металевої поверхні робить її значно чутливішою до діелектричних змін у навколишньому середовищі, що є важливою характеристикою з точки зору практичного застосування таких структур у сенсориці.

Особливо важливим і фізично інформативним є порівняння амплітудної поведінки двох спостережуваних піків при варіюванні товщини оболонки. Амплітуда другого, довгохвильового піку залишається відносно стабільною і практично не змінюється при збільшенні товщини полімерного шару від 3 до 12 нм. Така амплітудна стабільність додаткового піку свідчить про те, що інтенсивність збудження відповідної плазмонної моди залишається незмінною попри суттєву зміну геометрії системи, що є нетривіальним результатом і може вказувати на особливий характер механізму збудження цієї моди. На противагу цьому, інтенсивність основного піку виявляє чітку монотонну тенденцію до зростання зі збільшенням товщини полімерного шару, що свідчить про прогресивне підсилення ефективності збудження основної плазмонної моди в міру нарощування полімерного покриття. Таке зростання інтенсивності може бути зумовлено збільшенням ефективного показника заломлення локального діелектричного середовища, що призводить до підсилення локалізації електромагнітного поля та зростання ефективного перерізу поглинання для основної дипольної моди.

Така складна амплітудно-спектральна поведінка системи Ag@PVA в цілому відображає глибинну фізику взаємодії між примітивними плазмонними модами, асоційованими з різними поверхнями та геометричними елементами композитної наноструктури. В рамках концепції плазмонної гібридизації, спостережувані спектральні особливості можна інтерпретувати як результат

зв'язку між модою внутрішньої порожнини, локалізованою на межі розділу срібне ядро – полімерна оболонка, та модою зовнішньої сфери, локалізованою на зовнішній поверхні полімерного шару. Різна чутливість цих мод до зміни товщини оболонки та відмінна динаміка їх амплітуд є прямим відображенням різного просторового розподілу відповідних електромагнітних полів та різного ступеня їхнього перекриття з діелектричною оболонкою, що в сукупності формує унікальний оптичний відгук системи Ag@PVA, який принципово відрізняється від поведінки однокомпонентних полімерних оболонок.

Висновки до другого розділу

У розділі обґрунтовано вибір та описано методики теоретичних та експериментальних досліджень, що використовуються у дисертації, та представлено результати моделювання плазмонного резонансу у металоорганічних наноструктурах. Квазістатичне наближення застосовано для моделювання оптичних властивостей сферичних та еліпсоїдальних металевих наночастинок, структур типу ядро-оболонка, а також взаємодії наночастинок з підкладками різної природи. Метод дозволяє враховувати вплив полімерної оболонки через модифікацію резонансної умови та вплив підкладки через коефіцієнти деполяризації. Метод точного аналізу зв'язаних хвиль використано для моделювання хвилеводного резонансу у періодичних структурах, а метод дискретного дипольного наближення – для несферичних наночастинок складної форми.

Збільшення показника заломлення зовнішнього середовища індукує систематичний довгохвильовий зсув локалізованого поверхневого плазмонного резонансу для всіх досліджуваних метал-полімерних систем. Найвищу спектральну чутливість продемонстрували структури Ag@PS та Ag@PVA, тоді як система Ag@PVP характеризується меншим зсувом при суттєво вищій амплітуді плазмонного відгуку.

При фіксованій товщині оболонки збільшення радіуса срібного ядра призводить до протилежних спектральних трендів: виражений гіпсохромний зсув (73 нм) для Ag@PS контрастує з мінімальною спектральною еволюцією для Ag@PVA (5 нм для основної моди). Ця поведінка відображає збільшення товщини металу при фіксованому розмірі діелектричної оболонки, аналогічно до інверсних нанооболонок. Варіювання товщини оболонки виявило полімер-специфічні закономірності: максимальний батохромний зсув (74 нм) для Ag@PS, мінімальну спектральну чутливість з драматичним зростанням інтенсивності для Ag@PVP, та селективну модуляцію довгохвильової моди (15 нм) при стабільності короткохвильової компоненти для Ag@PVA. Системи з полівінілацетатною оболонкою демонструють формування двох чітко розділених резонансних смуг, що свідчить про гібридизацію плазмонних мод на різних межах розділу метал-діелектрик.

Природа полімерної матриці визначає не лише спектральне положення плазмонного резонансу через локальний показник заломлення, але й морфологію інтерфейсу ядро-оболонка, що критично впливає на інтенсивність плазмон-фотонної взаємодії. Результати підкреслюють необхідність комплексного розгляду діелектричних, морфологічних та інтерфейсних характеристик при проєктуванні функціональних плазмонних наноструктур. Отримані закономірності між структурними параметрами та оптичним відгуком створюють основу для раціонального дизайну багатофункціональних плазмонних платформ, здатних поєднувати оптичну, електричну та хімічну функціональність що є критично важливим для розробки нового покоління біосенсорів, фотокаталітичних систем та терагностичних агентів.

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

3.1 Алгоритм чисельного моделювання оптичних властивостей плазмонних еліпсоїдних наночастинок

Для аналітичного опису оптичних властивостей несферичних металевих наночастинок еліпсоїдальної форми у даній роботі застосовано теорію Мі-Ганса, яка є узагальненням квазістатичного наближення на випадок частинок з трьома різними напівосями. Еліпсоїдальна форма наночастинок є найбільш розповсюдженою серед реально синтезованих несферичних наноструктур, і саме вона обумовлює розщеплення єдиного плазмонного піку сферичної частинки на декілька мод, що відповідають коливанням електронної хмари вздовж різних осей [146]. У рамках електростатичного наближення поляризованість еліпсоїда з напівосями a, b та c (де a > b > c) вздовж кожної з осей визначається виразами:

$$\alpha_a = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_a(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}, \tag{3.1}$$

$$\alpha_b = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_b(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}, \tag{3.2}$$

$$\alpha_c = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_c(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}, \tag{3.3}$$

де ε_p та ε_m - діелектричні проникності металу та навколишнього середовища відповідно, а L_a, L_b, L_c - геометричні фактори деполяризації, які визначаються інтегральними виразами:

$$L_a = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a^2+q)f(q)} dq, \tag{3.4}$$

$$L_b = \frac{abc}{2}\int_0^\infty \frac{1}{(b^2+q)f(q)}\,dq, \tag{3.5}$$

$$L_a = \frac{abc}{2}\int_0^\infty \frac{1}{(c^2+q)f(q)}\,dq, \tag{3.6}$$

де

$$f(q) = \sqrt{(a^2+q)(b+q)(c^2+q)}. \tag{3.7}$$

Фактори деполяризації задовольняють умову нормування $L_a + L_b + L_c = 1$ та умову впорядкування $L_a < L_b < L_c$ для несферичних частинок (a > b > c) [146]. Перерізи поглинання та розсіювання для кожної моди розраховуються за тими ж формулами, що й для сферичних частинок, через відповідну компоненту поляризованості: $A = kIm(\alpha)$ та $S = \frac{k^4}{6\pi}|\alpha|^2$, де k - хвильовий вектор у середовищі.

Фізичний зміст геометричних факторів деполяризації полягає у тому, що вони описують неоднорідність поверхневих зарядів на еліпсоїді при його поляризації зовнішнім полем: вздовж найкоротшої осі с поверхневі заряди розташовані ближче один до одного, створюючи більше деполяризуюче поле (L_c - найбільший), тоді як вздовж найдовшої осі а заряди розділені максимально (L_a - найменший). Це призводить до того, що резонансна довжина хвилі для коливань вздовж довгої осі (поздовжня мода) є більшою, ніж для коливань вздовж коротких осей (поперечні моди), і таким чином спектр екстинкції еліпсоїдальної наночастинки розщеплюється на декілька піків [146]. У роботах [147 -149] було систематично досліджено вплив співвідношення напівосей на спектри поглинання еліпсоїдальних наночастинок срібла, розташованих на підкладці ІТО на склі. Практична реалізація срібних наночастинок із заданими геометричними параметрами потребує методики синтезу, яка забезпечує контрольоване відхилення від сферичної форми. У роботі [139] наведено двоетапний підхід на основі фотостимульованого відновлення з подальшою

морфологічною трансформацією під дією вузькосмугового оптичного випромінювання. На першому етапі колоїдну суспензію отримують фотохімічним відновленням іонів Ag^+ з розчину нітрату срібла $AgNO_3$ (концентрація 4 мМ, об'єм 15 мл) в присутності цитрату натрію (4 мМ, об'єм 60 мл) як стабілізатора під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі 450 нм та потужністю 380 мВт. Пік ЛППР сформованих сферичних наночастинок фіксується при 405 нм і залишається незмінним протягом усього часу синтезу від 15 до 90 хвилин, тоді як концентрація колоїду зростає від 0,2 до 1,2 мг/мл, що вказує на нуклеацію нових частинок без зміни середнього розміру. Розмір та морфологію синтезованих наночастинок верифіковано спектрофотометрично (ULAB 102) та методом просвітлювальної електронної мікроскопії (Tecnai Osiris, 200 кВ).

На другому етапі сферичні наночастинки зазнають анізотропної трансформації під дією тривалого опромінення світлодіодами з різними довжинами хвиль. Показано, що довжина хвилі опромінення визначає кінцеву морфологію продуктів перетворення: опромінення зеленими світлодіодами (525 нм, потужність 178 мВт) протягом шести діб призводить до формування трикутних нанопризм з довжиною ребра 350 нм і товщиною 30 нм, тоді як червоні світлодіоди (633 нм, потужність 149 мВт) за той самий час формують нанопризми з довжиною ребра 175 нм та товщиною 25 нм. Таким чином, зменшення довжини хвилі збудження зумовлює збільшення лінійних розмірів кінцевих частинок приблизно вдвічі. Механізм перетворення включає селективне поглинання резонансного випромінювання, оствальдівське дозрівання та анізотропний ріст за рахунок диференційованої адсорбції іонів цитрату на різних кристалографічних гранях. Залежність морфології від pH середовища встановлена наступним чином: при pH 6-9 формуються трикутні нанопризми, при pH 10-11 - біпіраміди та усічені біпіраміди зі значно меншим аспектним співвідношенням. Наведені результати показують, що параметри фотоіндукованої трансформації - довжина хвилі, потужність та тривалість

опромінення - дозволяють цілеспрямовано варіювати аспектне відношення наночастинок, що безпосередньо пов'язано з положенням плазмонних піків.

3.2 Моделювання та порівняння плазмонного поглинання сферичними наночастинками срібла, золота та міді

У цій частині роботі проведено порівняння спектрів плазмонного поглинання для сферичних наночастинок срібла, золота та міді. Найпростішим випадком використання наночастинок як підкладки SERS є сферичні наночастинки. Три найпоширеніші плазмонні матеріали, а саме золото, срібло та мідь, використовуються як підкладки SERS. Залежності поперечного перерізу поглинання від довжини хвилі для сферичних наночастинок представлені на рис. 3.1-3.3. Для всіх розрахунків припускалося, що наночастинки розміщені в ITO на скляній підкладці. Значення діелектричної проникності ITO було використано з [150]. Значення діелектричних проникностей золота, срібла та міді було використано з [44, 151].

Кожен тип плазмонної наночастинки характеризується своєю резонансною довжиною хвилі, на якій виникає локалізований плазмонний резонанс, і на цій довжині хвилі будуть отримані підсилені електромагнітні хвилі. Тому застосування таких сферичних наночастинок як підкладок SERS вимагає різних довжин хвиль збудження. Це близько 570 нм для сферичних наночастинок золота, близько 450 нм для сферичних наночастинок срібла та близько 650 нм для сферичних наночастинок міді.

Зміна розміру практично не вплинула на зсув спектру для всіх цих досліджених випадків. При зміні радіуса частинки від 15 нм до 100 нм спостерігається червоний зсув піку спектру поглинання лише на кілька нм. Тому, якщо потрібно отримати плазмонний пік на іншій хвилі, необхідно використовувати наночастинки іншої форми або наночастинки типу "ядро-оболонка".

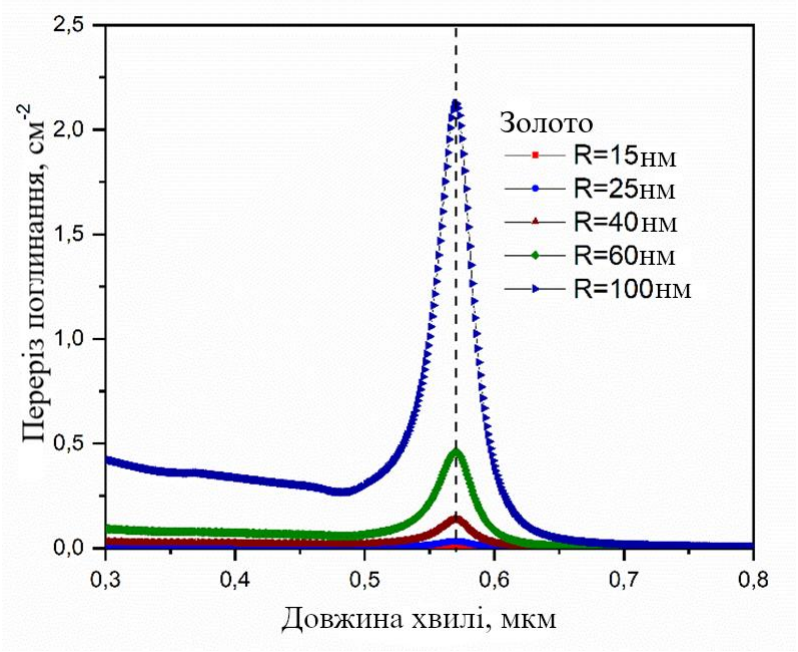

Рис. 3.1. Залежності перерізу поглинання від довжини хвилі для сферичних наночастинок золота

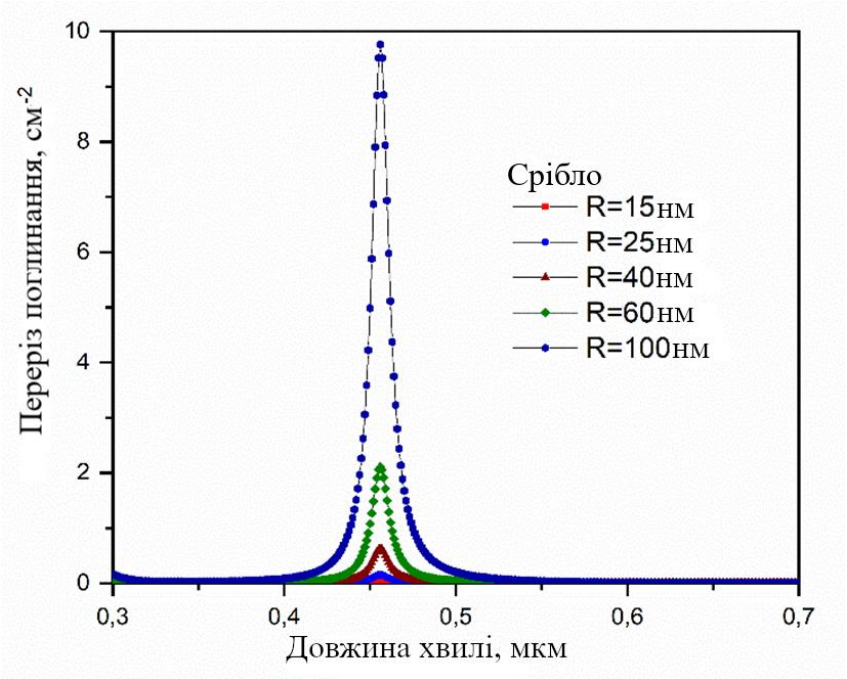

Рис. 3.2. Залежності перерізу поглинання від довжини хвилі для сферичних наночастинок срібла

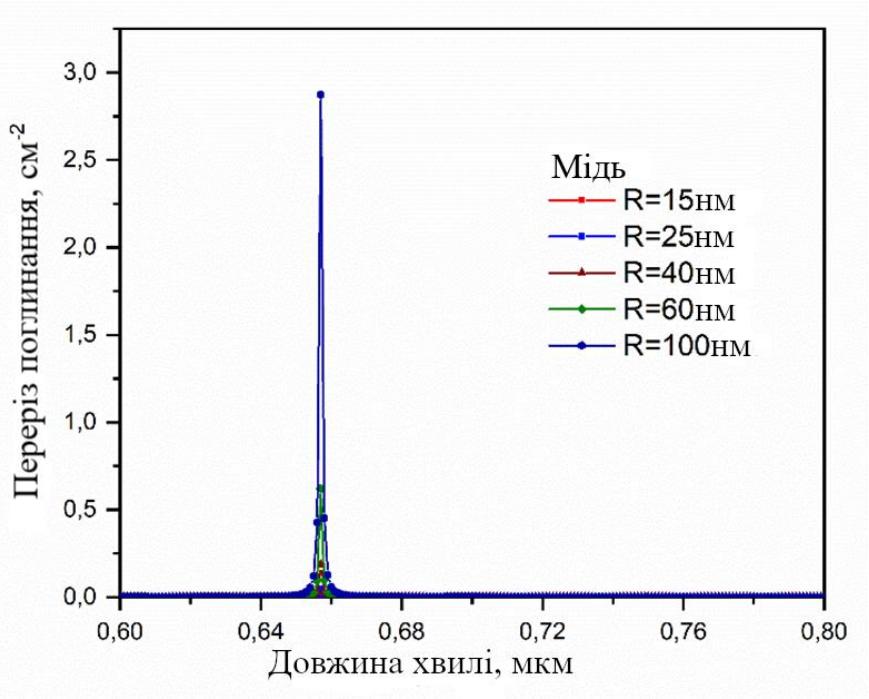

Рис. 3.3. Залежності перерізу поглинання від довжини хвилі для сферичних наночастинок міді

Водночас можна визнати, що наночастинки срібла, серед інших, характеризуються найвищою інтенсивністю поглинання на резонансній довжині хвилі, що перевищує втричі і золото і мідь. Це хороший кандидат для застосування SERS (поверхнево-резонансного випромінювання).

3.3 Моделювання плазмонного поглинання еліпсоїдними наночастинками срібла

Відомо, що ідеальні сферичні наночастинки дуже важко синтезувати. Деякі наночастинки мають несферичну форму, зазвичай еліпсоїдальну. Наночастинки такої форми характеризуються двома типами плазмонного резонансного режиму, а саме: поперечним та поздовжнім. Більше того, такі наночастинки демонструють значне підсилення електричного поля на кінцях еліпсоїда та можуть бути налаштовані шляхом зміни форми. Таким чином, можна створити SERS-підкладку на основі плазмонних еліпсоїдальних наночастинок, яка може працювати на двох різних довжинах хвиль збудження.

Наші розрахунки показують, що зміна форми наночастинок зі сферичної на еліпсоїдальну у двох різних осях призводить до розщеплення спектру поглинання наночастинок срібла на два окремі піки (рис.3.4).

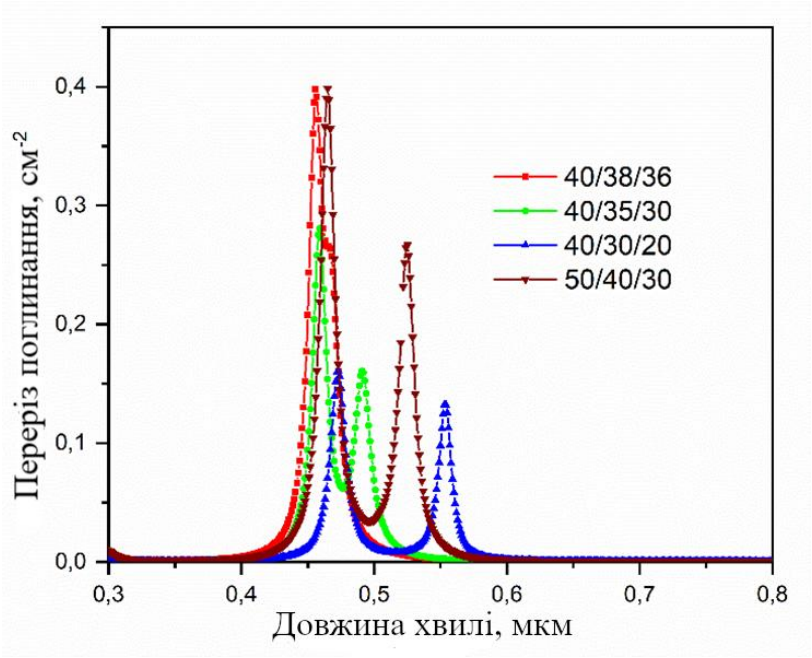

Рис. 3.4. Залежності перерізу поглинання від довжини хвилі для несферичної (еліпсоїдальної) наночастинки срібла різного розміру

Зменшення півосей *b* на 2 нм та півосей *c* на 4 нм призводить лише до деформації спектру поглинання. Однак зменшення півосей *b* на 5 нм та півосей *c* на 10 нм відповідає розщепленню спектру поглинання на два піки при 460 нм та 490 нм. Зменшення розміру еліпсоїдальних наночастинок призводить до зсуву довжини хвилі в червону область обох піків. Крім того, збільшується відстань між піками.

Отже, основною метою є пошук таких срібних еліпсоїдальних наночастинок які б мали плазмонний пік поглинання на двох довжинах хвиль збудження 532 нм та 785 нм, які часто використовуються в SERS. Враховуючи попередні розрахунки (рис. 3.4), ми вирішили взяти за основу для розрахунку наночастинки з сталою півввіссю *a*=50 нм та змінити дві інші *b* та *c*, щоб отримати плазмонні піки на цих довжинах хвиль. Півосі *b* було змінено з 30 нм до 15, а півосі *c* – з 15

нм до 10 (рис. 3.5), та *b* було змінено з 25 нм до 23, а півосі *c* – з 10 нм до 5 (рис. 3.6)

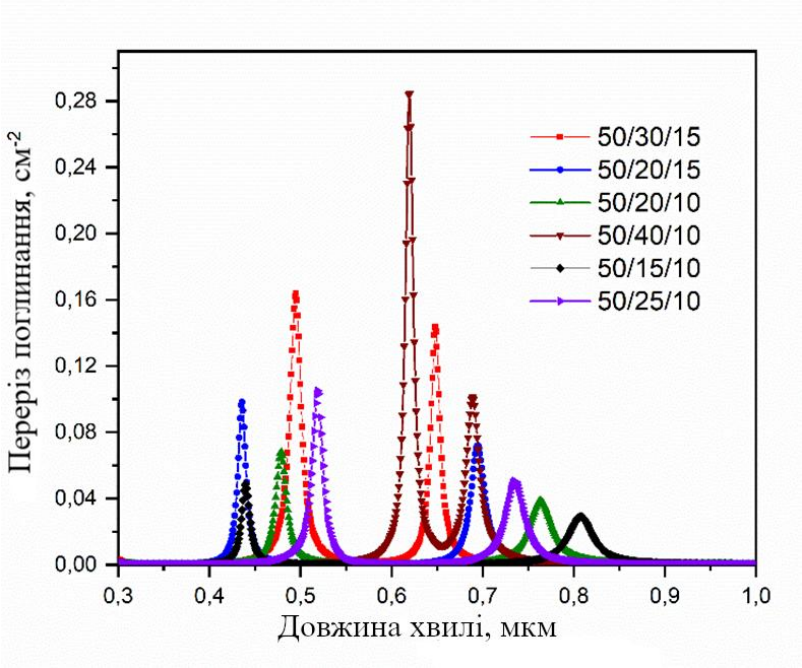

Рис. 3.5. Залежності поперечного перерізу поглинання від довжини хвилі для еліпсоїдальних наночастинок срібла при постійних півосях a=50 нм та зміні двох інших, b та c

Слід зазначити, що отримана пропорція в півосях не є постійною. Наночастинки з однаковою пропорцією розмірів, але різними значеннями півосей, а саме a=40 нм, b=30 нм, c=20 нм та a=50 нм, b=40 нм, c=30 нм, характеризуються різними резонансними довжинами хвиль. Тому розмір наночастинок у трьох півосях слід вибирати для отримання максимального поглинання на заданій довжині хвилі.

Використані розміри еліпсоїдальних наночастинок дозволили нам змістити положення першого плазмонного піку з 435 нм до 520 нм. Другий був показаний у діапазоні довжин хвиль від 645 нм до 810 нм. Зменшення розміру півосей b призводить до збільшення відстані між двома піками. Зміна розміру цих осей має домінуючий вплив на положення першого плазмонного піку, синє зміщення. У той же час розмір півосей c призводить до червоного зміщення положення другого плазмонного піку та практично не впливає на відстань між обома піками.

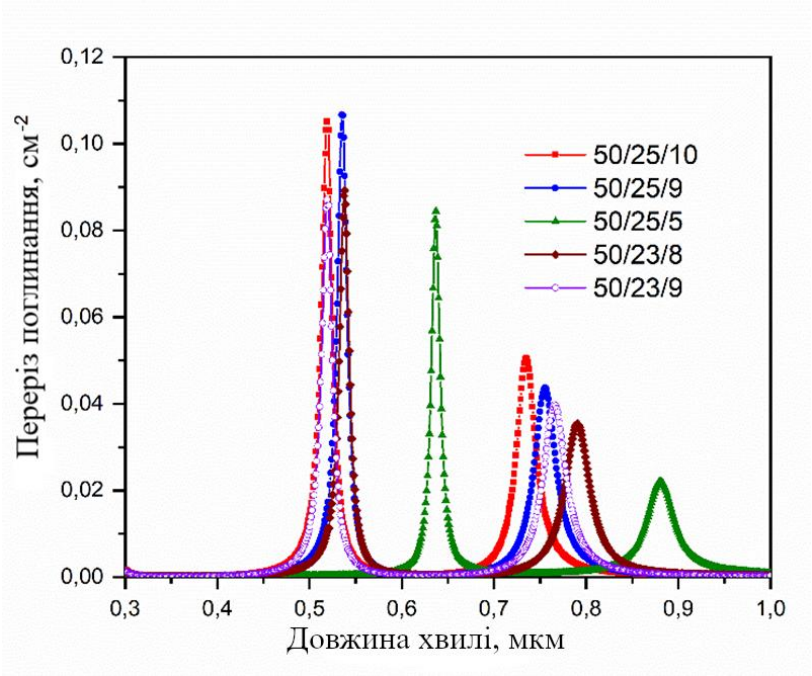

Рис.3.6 Залежності поперечного перерізу поглинання від довжини хвилі для еліпсоїдальних наночастинок срібла при постійних півосях a=50 нм та змінних півосях b від 25 до 23 нм, півосях c від 10 до 5 нм

Положення плазмонних піків на довжинах хвиль 532 нм та 785 нм відповідають еліпсоїдальним наночастинкам розміром a=50 нм, b=25 нм, c=10 нм. Як зазначалося нижче, синтезовані наночастинки не завжди мають однаковий розмір, тому необхідно враховувати деякі відхилення від розміру. Змінюючи півосі *b* з 25 до 23 нм при постійних півосях c=9 нм, ми отримуємо синє зміщення положення першого плазмонного піку та червоне зміщення другого. Відстань між піками збільшується.

У випадку зміни півосей c з 10 до 5 нм при постійних півосях b=25 нм ми отримуємо значне червоне зміщення в обох положеннях плазмонних піків. Перший зміщується з 520 нм до 638 нм, а другий - з 735 нм до 880 нм. Отже, розмір еліпсоїдальних наночастинок є вирішальним параметром у їх синтезі для SERS-застосувань.

3.4. Взаємодія срібних наночастинок з підкладкою: алгоритм розрахунку

Одним із критичних параметрів, що має ефект на результуючий оптичний відгук плазмонних наночастинок є діелектрична проникність підкладки. Наявність підкладки поблизу поверхні наночастинки впливає на її оптичні властивості через індуковане поле в підкладці, хоча цим ефектом часто нехтують у літературі. В проміжку між наночастинками та підкладкою може виникати підсилення ближнього поля, яке впливатиме на результуюче підсилення, для прикладу у SERS. Тому дуже важливо чітко зрозуміти та дослідити взаємодію плазмонних наночастинок з підкладкою в умовах резонансу.

Взаємодію наночастинок з діелектричними підкладками можна розглядати за допомогою квазістатичного наближення, якщо розміри наночастинок є значно меншими за довжину хвилі випромінювання. У випадку металевої підкладки потрібно використовувати чисельні підходи, оскільки виникатимуть поверхневі плазмон-поляритони, які поширюються на поверхні підкладки. Ці методи показали хорошу узгодженість з експериментальними результатами та чисельними підходами. Однак, досліджень впливу матеріалу підкладки на плазмонні характеристики наночастинок у літературі є недостатньо.

Квазістатичне дипольне наближення є справедливим для сферичних або еліпсоїдальних частинок з розмірами, значно меншими за довжину хвилі падаючого світла. На межі, де розмір наночастинки значно менший довжини хвилі падаючого випромінювання, вона піддається впливу поля, здебільшого однорідного по всьому займаному просторі. Таким чином, взаємодія світла з наночастинкою може бути описана електростатикою. Такий підхід називається квазістатичним наближенням [137]. В цьому наближенні падіння однорідного електричного поля **E** призводить до формування електричного дипольного моменту всередині наночастинки.

Якщо зовнішнє однорідне електричне поле $\mathbf{E}_{\perp}$ прикладене перпендикулярно до наночастинки на підкладці, то індуковані заряди на межі розділу підкладки та навколишнього середовища змінюють результуюче електричне поле, що

поляризує сферу. Це сумарне електричне поле має неоднорідний характер, що призводить до мультипольної ефективної поляризованості сфери [137]. Хоча вищі мультипольні моменти змінюють результуючий оптичний відгук сфери, основні характеристики оптичних спектрів визначаються дипольним моментом сфери. Перпендикулярна складова дипольного моменту рівна:

$$\mathbf{p}_{\perp} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_{\perp}^{eff} \mathbf{E}_{\perp} \tag{3.8}$$

де ε_0 – абсолютна діелектрична проникність, ε_m – діелектрична проникність навколишнього середовища, а $\alpha_{\perp}^{eff}$ – це перпендикулярна складова тензора ефективної поляризованості наночастинки.

Щоб визначити вплив підкладки на оптичний відгук наночастинки розглядаємо підхід дипольного представлення. У цій моделі дипольний момент, що пов'язаний з наночастинкою, буде індукувати електричні заряди на підкладці, які можуть бути представлені новим дипольним моментом, тобто зображенням дипольного моменту всередині підкладки. Можна припустити, що це система двох електромагнітно зв'язаних сфер, а саме, сфера та її зображення у підкладці. Таким чином, сумарний дипольний момент двох диполів визначатиме ефективну поляризованість системи двох зв'язаних сфер. Тоді ефективна поляризованість сфери над підкладкою визначається наступним чином [137]:

$$\alpha_{\perp}^{eff} = \left[\frac{V(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m + L_{\perp}(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m)}\right] \frac{2\varepsilon_s(\lambda)}{(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m)}, \tag{3.9}$$

де V – об'єм наночастинки, $\varepsilon_s(\lambda)$ – діелектрична проникність підкладки.

Коефіцієнт електричної деполяризації $L_{\perp}$ рівний:

$$L_{\perp} = \frac{1}{3}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{d}{R}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon_s(\lambda)-\varepsilon_m}{\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m}\right)\right], \tag{3.10}$$

де d – відстань між частинкою та підкладкою, R – радіус наночастинки.

У випадку, коли компонента зовнішнього електричного поля $\mathbf{E}_{\parallel}$ прикладена паралельно до підкладки, то ефективна поляризованість двох зв'язаних диполів визначається рівнянням:

$$\alpha_{\parallel}^{eff} = \left[\frac{V(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m+L_{\parallel}(\varepsilon(\lambda)-\varepsilon_m)}\right]\frac{2\varepsilon_s(\lambda)}{(\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m)}, \tag{3.11}$$

де коефіцієнт деполяризації $L_{\parallel}$ рівний:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{3}\left[1-\frac{1}{8}\left(\frac{d}{R}\right)^3\left(\frac{\varepsilon_s(\lambda)-\varepsilon_m}{\varepsilon_s(\lambda)+\varepsilon_m}\right)\right]. \tag{3.12}$$

Дисипативні втрати випромінювання наночастинки є результатом поглинання та розсіювання, які вивчаються їх поперечними перерізами, C_{abs} та C_{scat} відповідно. У квазістатичному наближенні C_{abs} та C_{scat} визначаються за формулами:

$$C_{abs} = kIm\left(\alpha_{\perp,\parallel}^{eff}\right), \tag{3.13}$$

$$C_{scat} = \frac{k^4}{6\pi}\left|\alpha_{\perp,\parallel}^{eff}\right|^2, \tag{3.14}$$

де k – модуль хвильового вектора падаючого випромінювання.

Різниця у числових коефіцієнтах 1/4 та 1/8 у виразах для коефіцієнтів деполяризації $L_{\perp}$ та $L_{\parallel}$ (формули (3.10) та (3.12)) має чітке фізичне обґрунтування, що визначається орієнтацією індукованого дипольного моменту відносно поверхні підкладки. У випадку перпендикулярної орієнтації зовнішнього поля (E⊥) дипольний момент наночастинки та його зображення у підкладці орієнтовані однаково - обидва спрямовані перпендикулярно до

поверхні. Це призводить до конструктивного підсилення ефективної взаємодії, оскільки реальний та уявний диполі додаються, що відповідає більшому коефіцієнту зв'язку. У випадку паралельної орієнтації поля (E‖) дипольний момент зображення має протилежний напрямок відносно реального диполя, що частково компенсує їх взаємодію та зменшує ефективний вплив підкладки на поляризованість наночастинки [152]. Цей асиметричний характер взаємодії має практичне значення: зсув плазмонного резонансу під дією підкладки є більшим для перпендикулярної компоненти поля, що визначає анізотропію оптичного відгуку наночастинок, осаджених на поверхню.

3.5. Моделювання впливу матеріалу підкладки на спектри перерізу екстинкції наночастинок срібла

Розуміння плазмонного зв’язку між наночастинками та підкладкою, на якій вони розміщені, є фундаментальним для розробки та оптимізації оптоелектронних структур. У цій частині роботи представлено результати теоретичних досліджень впливу матеріалу підкладки на спектри перерізу екстинкції наночастинок срібла в умовах поверхневого плазмонного резонансу залежно від розміру наночастинок та відстані між ними і поверхнею з метою застосування їх в SERS. Розрахунки проведено за допомогою підходу дипольного зображення (image dipole approach) в межах квазістатичного наближення.

Для валідації моделі дипольного зображення у роботах [153-155] було досліджено три типи підкладок із різними діелектричними властивостями. Показник заломлення целюлозної підкладки розраховувався за дисперсійною формулою Селмейєра, діелектрична проникність оксиду індію-олова (ITO) апроксимувалась поліномом сьомого порядку на основі експериментальних даних, а для срібної підкладки використовувались аналітичні вирази для комплексної діелектричної проникності [44]. Оскільки дане наближення справедливе лише для частинок розмір яких значно менший за робочу довжину

хвилі, то для проведення розрахунків розмір досліджуваних наночастинок використано в діапазоні від 5 до 55 нм.

Використовуючи квазістатичне дипольне наближення розраховано перерізи екстинкції срібних наночастинок сферичної форми осаджених на трьох різних поверхнях, матеріалами яких є целюлоза, оксид індію олова (ITO) та срібло (рис.3.7-3.9). Всі розрахунки проводилися для трьох випадків, зокрема розрахунок перерізів екстинкції наночастинок без врахування впливу підкладки та з урахуванням впливу підкладки коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена як перпендикулярно, так і паралельно до поверхні підкладки з наночастинками.

Моделювання проводилось для сферичних наночастинок срібла радіусом 55 нм, розташованих на відстані 1 нм від поверхні підкладки, у повітряному середовищі з показником заломлення n = 1,028.

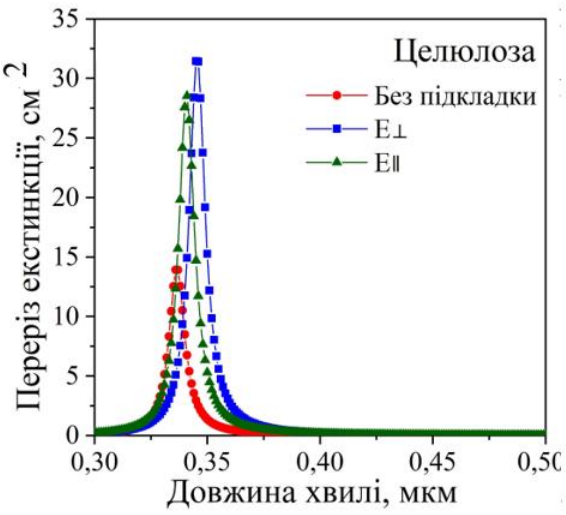

Рис.3.7 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з целюлози (а). Радіус наночастинок 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна1 нм. Частинки розміщені у повітрі.

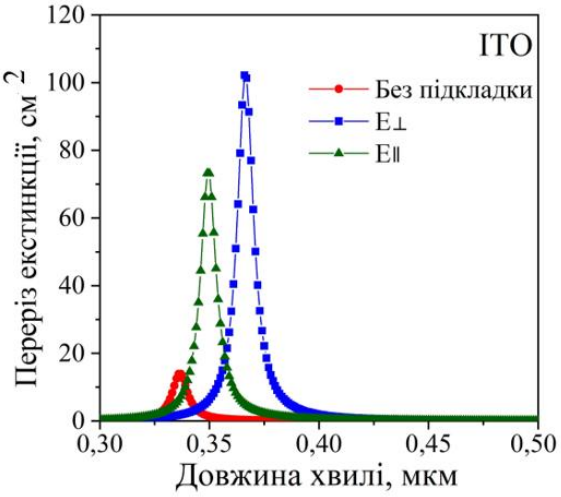

Рис.3.8 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з ITO. Радіус наночастинок 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна1 нм. Частинки розміщені у повітрі

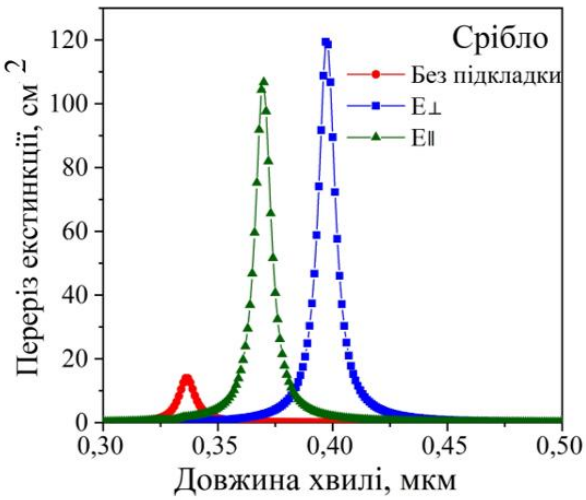

Рис.3.9 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з срібла. Радіус наночастинок 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна1 нм. Частинки розміщені у повітрі.

Результати моделювання продемонстрували, що діелектрична проникність підкладки, на яку осаджено наночастинки, є ключовим параметром, що значно впливає на результуючий оптичний відгук. Без врахування впливу підкладки пік перерізу екстинкції знаходиться на довжині хвилі 0,337 мкм, а максимальне значення екстинкції сягає 14 $см^{-2}$. Беручи до уваги в розрахунках діелектричну

проникність матеріалу підкладки отримуємо зсув піку екстинкції в довгохвильову область, причому для обох варіантів прикладеного зовнішнього електричного поля $\mathbf{E}_{\perp}$ і $\mathbf{E}_{\parallel}$. Чим вище значення діелектричної проникності матеріалу підкладки, тим більший буде зсув максимуму екстинкції для наночастинок. У випадку, коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена перпендикулярно до наночастинки, то для підкладки з целюлози зсув становить 9 нм, для ITO – 29 нм і для срібла 61 нм. У випадку, коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена паралельно, для підкладки з целюлози зсув становить 4 нм, для ITO – 13 нм і для срібла 33 нм.

Для трьох досліджуваних матеріалів підкладки максимальне значення перерізу екстинкції наночастинок є більшим у випадку коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена перпендикулярно. Узагальнюючи зауважимо, що використання підкладки для осадження наночастинок срібла з вищим показником заломлення призведе не лише до зсуву піку екстинкції, а також до значного збільшення величини перерізу екстинкції.

Слід зазначити, що зміна розміру наночастинки практично не впливатиме на положення піку перерізу екстинкції для всіх трьох досліджуваних матеріалів підкладки та випадку їх неврахування. Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з целюлози представлено на рис. 3.10, з ITO на рис. 3.11 та зі срібла на рис. 3.12.

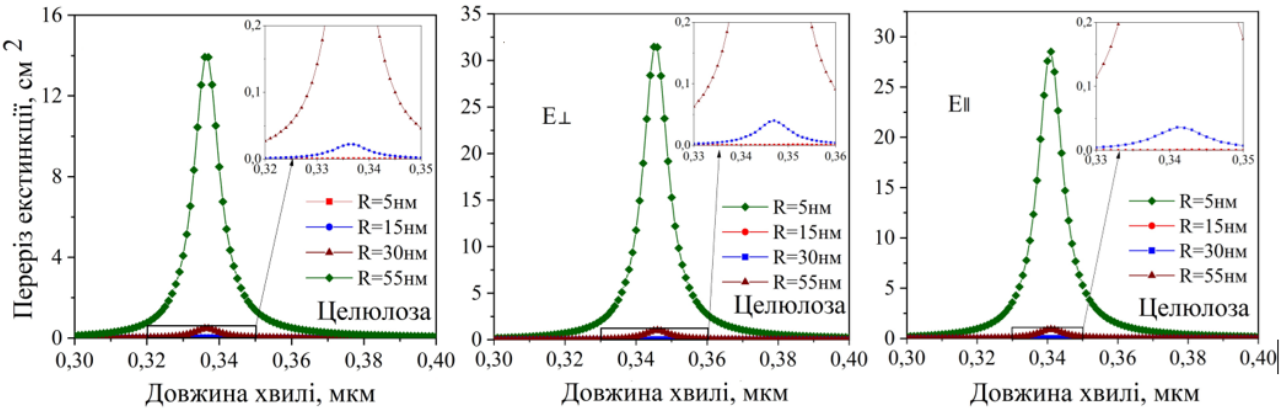

Рис.3.10 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з целюлози. Радіус наночастинок змінювався від 5 до 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна 1 нм. Частинки розміщені у повітрі

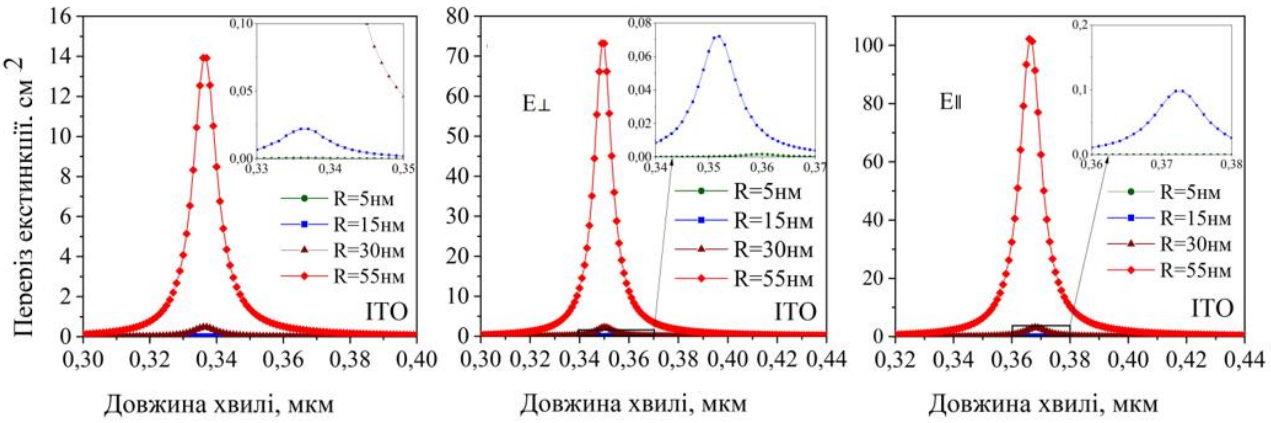

Рис.3.11 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з ITO. Радіус наночастинок змінювався від 5 до 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна 1 нм. Частинки розміщені у повітрі

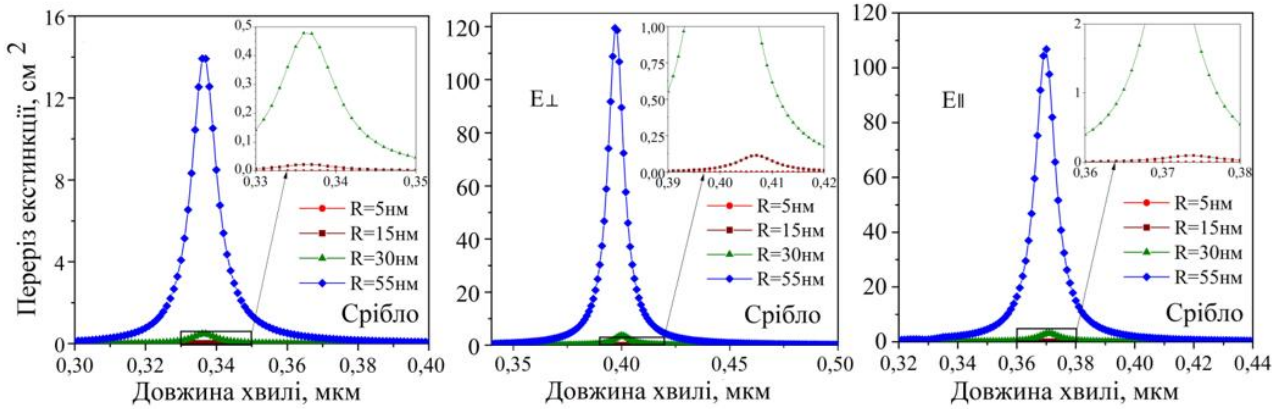

Рис.3.12 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з ITO. Радіус наночастинок змінювався від 5 до 55 нм, відстань між наночастинкою та підкладкою рівна 1 нм. Частинки розміщені у повітрі

При проведенні розрахунків розмір наночастинок змінювався від 5 до 55 нм. Збільшення розміру наночастинки призвів лише до збільшення максимального значення перерізу поглинання (). Підсилення максимального перерізу екстинкції відбулося більше ніж в 30 разів у всіх випадках матеріалів підкладки при збільшенні радіусу наночастинки з 30 до 55 нм, причому для обох компонент прикладеного зовнішнього електричного поля.

На противагу зміні радіусу наночастинок зміна відстані між наночастинкою та поверхнею підкладки не спричинятиме значного підсилення перерізу

екстинкції проте, призводить до зсуву плазмонного піку в довгохвильову область (рис. 3.13-3.14). Відстань між наночастинкою та поверхнею підкладки змінювалась від 0,5 до 2 нм, оскільки при більших відстанях частинку можна вважати не зв'язаною з підкладкою.

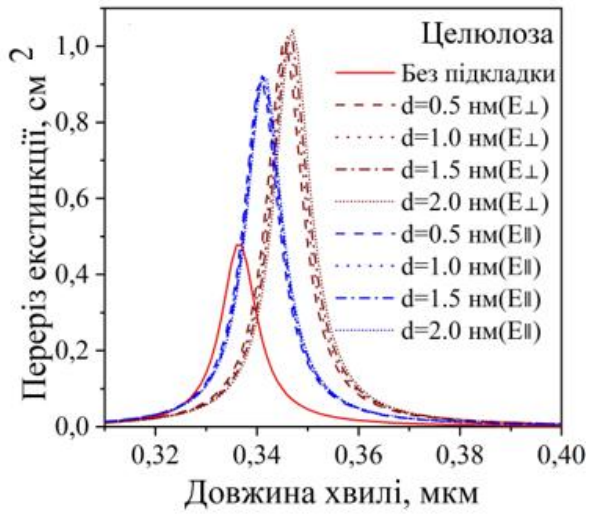

Рис.3.13 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з целюлози. Радіус наночастинок 30 нм, відстань між наночастинкою та поверхнею змінювалась від 0,5 до 2 нм. Частинки розміщені у повітрі.

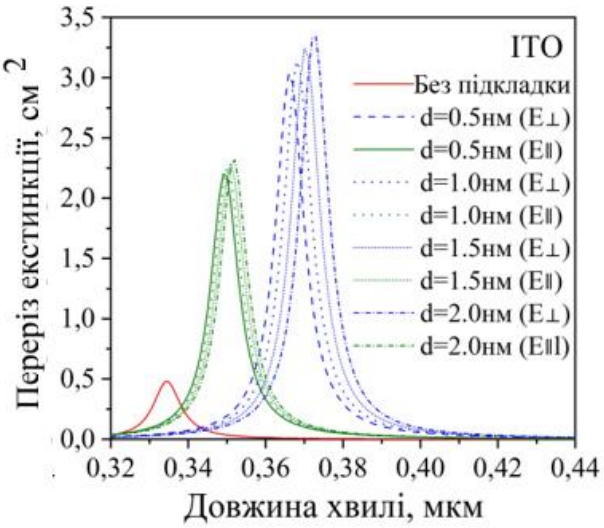

Рис.3.14 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з ITO. Радіус наночастинок 30 нм, відстань між наночастинкою та поверхнею змінювалась від 0,5 до 2 нм. Частинки розміщені у повітрі.

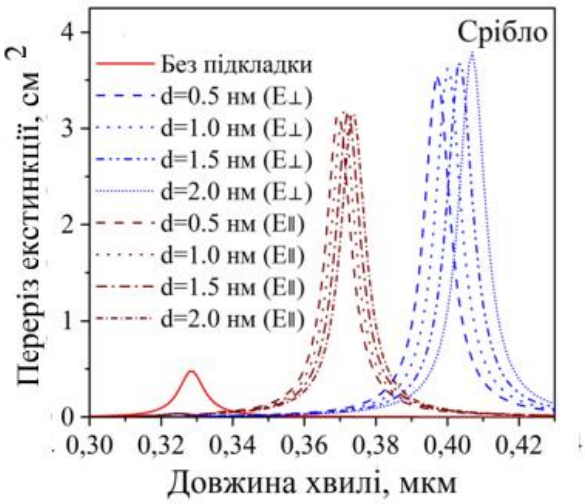

Рис.3.15 Перерізи екстинкції наночастинок розміщених на підкладках з срібла. Радіус наночастинок 30 нм, відстань між наночастинкою та поверхнею змінювалась від 0,5 до 2 нм. Частинки розміщені у повітрі.

У випадку підкладки з целюлози, зсув спектрів перерізу екстинкції є незначним, порядку 1 нм. При врахуванні ITO підкладки спостерігається зсув близько 5 нм, а для підкладки зі срібла – 10 нм при зміні відстані наночастинки від поверхні підкладки на 1,5 нм. Слід зауважити, що наведені цифри стосуються випадку, коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена перпендикулярно. Коли компонента зовнішнього електричного поля **E** прикладена паралельно зсув набагато менший для всіх досліджуваних матеріалів підкладки. Отже, діелектрична проникність матеріалу підкладки має ключове значення при проектуванні та виготовленні оптичних структур на основі наночастинок срібла.

Висновки до третього розділу

Було проведено порівняння спектрів поперечного перерізу плазмонного поглинання для сферичних наночастинок срібла, золота та міді. Показано, що зміна розміру практично не впливає на зсув спектру для всіх досліджених випадків. При зміні радіуса частинки від 15 нм до 100 нм спостерігається червоне

зсув піку спектру поглинання лише на кілька нм. Однак, наночастинки срібла мають найвищу інтенсивність піку поглинання. Зміна форми наночастинок зі сферичної на еліпсоїдну по двох різних осях призводить до розщеплення спектру поглинання наночастинок срібла на два окремі піки. Такі наночастинки можна використовувати як підкладки SERS для двох довжин хвиль збудження 532 та 785 нм. Розмір наночастинок по трьох півосях слід вибирати таким чином, щоб отримати максимальне поглинання на заданій довжині хвилі, а деяке відхилення від розміру призводить до зсуву положення плазмонного піку.

Розраховано спектри перерізу екстинкції наночастинок срібла в умовах поверхневого плазмонного резонансу враховуючи ефект присутності підкладки на яку їх осаджено на основі квазідипольного наближення залежно від розміру наночастинок та відстані між наночастинками і поверхнею підкладки. В якості матеріалу підкладки для наночастинок використано целюлозу, ITO та срібло.

Результати проведених чисельних експериментів показали, що матеріал (діелектрична проникність) підкладки з нанесеними наночастинками срібла має ключове значення при проектуванні та виготовленні оптичних структур на їх основі. Встановлено, що поверхні з високою діелектричною проникністю головним чином призводять до значного зсуву піку перерізу екстинкції, а також збільшення його величини на робочій довжині хвилі.

Представлені розрахунки дають уявлення про зв'язок між наночастинками та поверхнею, на яку вони осаджені, та будуть корисними при прогнозуванні оптичних властивостей та розробленні оптимізованих оптичних структур для багатьох технологічних застосувань, зокрема SERS.

РОЗДІЛ 4. ПЕРІОДИЧНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ПІДСИЛЕННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ

4.1. Періодичні структури: постановка задачі, вибір матеріалів, алгоритм дослідження

Графен привернув увагу багатьох дослідників завдяки своїм чудовим електричним, механічним, оптичним та тепловим властивостям. Він є одним з найбільш значущих серед усіх двовимірних (2D) матеріалів завдяки таким властивостям, як висока теплопровідність, висока прозорість, висока електропровідність, висока рухливість носіїв, низький контактний опір та механічна гнучкість [156]. Завдяки цим властивостям графен є вражаючим матеріалом для майбутньої електроніки і використовується в різних електронних і фотонних пристроях, таких як транзистори, електроди, газові датчики, фотодетектори, сонячні батареї, мікрохвильові змішувачі, випрямлячі, графенові «баристори» зі змінним бар'єром і деякі інтегральні схеми [157]. Ці пристрої на основі графену поєднують переваги графену та напівпровідникової технології.

Поглинання світла графеновими фотонними приладами на основі освітленої поверхні геометрії є недостатнім через слабку взаємодію світло-речовина в матеріалі товщиною атомного шару. Щоб посилити взаємодію світло-речовина в графенових фотонних пристроях, дослідники запропонували інтегрувати графен з різними фотонними структурами, такими як плазмонні структури, оптичні волокна та фотонні інтегральні схеми [158].

Металеві щілинні масиви або так звані дротяні сітки широко використовуються як оптичні поляризатори, особливо в інфрачервоному спектральному діапазоні. Поляризатор дротяної сітки складається з сітки металевих смужок з періодичністю, значно меншою за довжину хвилі випромінювання. Для p-поляризованого світла, тобто коли магнітне поле паралельне металевим смужкам, воно може проходити через щілини, тоді як s-поляризоване світло буде відбиватися назад. При використанні вузької ширини

щілини між металевими смужками світлопропускання також досить погане для p-поляризованого світла.

Проте можна підсилити передачу в середньому ІЧ від масивів золотих нанощілин шляхом з’єднання з графеновими поверхневими плазмонними модами. Оптичні ґратки зазвичай використовуються для збудження поверхневих плазмонів. Тут масиви золотих нанощілин забезпечують ідеальний каркас для компенсації невідповідності імпульсу для збудження поверхневих плазмонів у графені. Графен поміщений під золоту ґратку з кремнієм як підкладкою, що може бути виконано в експерименті шляхом перенесення графенової плівки на кремній з наступним моделюванням масивів золотих нанощілин. Кремній використовується як прозора підкладка в довжинах хвиль, що цікавлять. Для корпусу масиву нанощілин золота коефіцієнт пропускання випромінювання охоплює середню ІЧ-область в широких межах від 20% до 40% завдяки ефекту поляризатора з невеликою шириною щілини між золотими смугами. В даній частині роботи проведено дослідження розподілу поля в структурах типу золота ґратка, шар графену та кремнієва підкладка та встановлено умови максимального поглинання даною структурою з метою їх використання в приладах фотоніки та електроніки.

Для моделювання розподілу електромагнітного поля у структурах типу графен-золота ґратка на кремнієвій підкладці у даній роботі застосовано метод скінченних елементів (FEM - Finite Element Method). Цей метод базується на дискретизації розрахункової області на скінченні елементи (як правило, трикутні або тетраедральні), у кожному з яких електромагнітне поле апроксимується поліноміальними базисними функціями. Підстановка такого розкладу у варіаційну форму рівнянь Максвелла зводить задачу до системи лінійних алгебраїчних рівнянь, матриця якої (матриця жорсткості) визначається геометрією скінченних елементів та оптичними властивостями матеріалів. Розв'язок цієї системи дає просторовий розподіл електромагнітного поля у всій розрахунковій області. Перевагою методу скінченних елементів порівняно з наприклад, з RCWA, є можливість моделювання структур із довільною

геометрією границь, включаючи криволінійні та нерегулярні поверхні, що є особливо цінним для аналізу ґраткових структур зі складними профілями щілин. Крім того, FEM дозволяє природним чином враховувати наявність ультратонких шарів (наприклад, графену товщиною 1-4 нм) шляхом адаптивного згущення сітки у відповідних областях.

Систематична оптимізація геометричних параметрів структури шляхом послідовного варіювання товщини ґратки, ширини щілини, періоду та товщини графенового шару дозволяє встановити оптимальні параметри для отримання максимального значення напруженості електромагнітного поля.

4.2. Моделювання періодичної структури на основі графену та золота

В даній частині роботи проведено дослідження розподілу поля в структурах типу золота гратка, шар графену та кремнієва підкладка та встановлено умови максимального поглинання даною структурою з метою їх використання в приладах фотоніки та електроніки [159]. Дослідження і визначення оптимальних геометричних величин досліджуваної моделі, з метою отримання максимального поглинання, було виконано методом скінченних елементів. Для розрахунків розподілу поля встановлено початкові параметри, а саме товщина ґратки з золота 120 нм, ширина ґратки з золота 800 нм, ширина щілини 100 нм, період ґратки 1000 нм, товщина шару графену 4 нм. Діелектричні константи золота використані з роботи [44]. Показник заломлення кремнію з [142]. Діелектрична константа графену використана з [160].

На рис. 4.1а представлено просторовий розподіл електромагнітного поля за початкових геометричних параметрів досліджуваної структури. В результаті чисельного моделювання методом скінченних елементів визначено, що максимальне значення напруженості електромагнітного поля у досліджуваній системі становить $1.96 \cdot 10^5$ В/м, що відповідає умовам збудження локалізованого плазмонного резонансу на поверхні золотої гратки. З метою дослідження впливу геометричних параметрів наноструктури на інтенсивність електромагнітного поля

та ефективність поглинання, товщину золотої гратки було збільшено до 150 нм, тоді як решта геометричних параметрів — зокрема, період гратки, ширина зубців та товщина підкладки — залишались незмінними (рис. 4.1b). Отримані результати моделювання наочно продемонстрували, що збільшення товщини гратки призводить до зростання максимального значення напруженості електромагнітного поля, яке за нових умов становить $2.25 \cdot 10^5$ В/м. Виявлена позитивна кореляція між товщиною гратки та інтенсивністю локального електромагнітного поля свідчить про перспективність подальшого збільшення даного параметра, у зв'язку з чим моделювання було продовжено.

На наступному етапі товщину гратки було збільшено до 200 нм, а отримані результати чисельного аналізу наведено на рис. 4.1c. Порівняно з попереднім кроком спостерігається суттєве зростання поглинання електромагнітного випромінювання структурою, а максимальне значення напруженості електромагнітного поля досягає $2.73 \cdot 10^5$ В/м. Стійка тенденція до зростання досліджуваної величини зі збільшенням товщини гратки вказує на те, що оптимальний режим збудження плазмонного резонансу ще не досягнуто, тому систематичне варіювання товщини було продовжено з фіксованим кроком 50 нм. При наступному значенні товщини гратки 250 нм результати моделювання наведено на рис. 4.1d. Аналіз отриманих даних показав, що максимальне значення електромагнітного поля становить $2.74 \cdot 10^5$ В/м. Приріст цього показника відносно попереднього значення є статистично незначимим і знаходиться в межах похибки чисельного методу, що свідчить про вихід характеристики на насичення та досягнення піку поглинання в діапазоні товщин гратки від 200 нм до 250 нм.

З метою більш точної локалізації оптимального значення товщини гратки в межах виявленого діапазону, товщину гратки було зменшено до проміжного значення 225 нм. Результати відповідного чисельного моделювання наведено на рис. 4.1e.

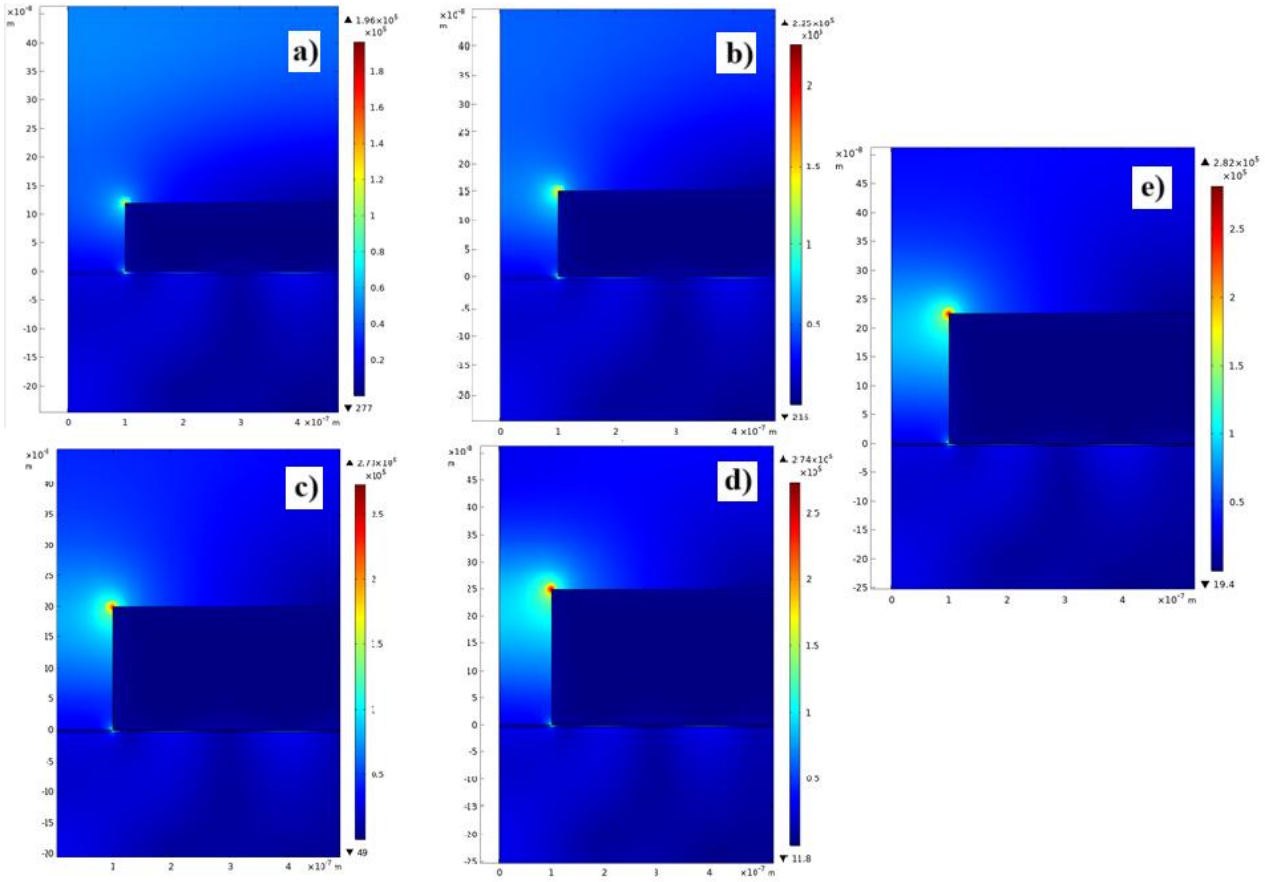

Рис. 4.1 Розподіл електромагнітного поля структури, елементи якої мають розміри: a) товщина ґратки – 120нм, ширина щілини – 200нм, період ґратки 1000нм, товщина графену – 4нм; b) товщина ґратки – 150нм, ширина щілини – 200нм, період ґратки 1000нм, товщина графену – 4нм; c) товщина ґратки – 200нм, ширина щілини – 200нм, період ґратки 1000нм, товщина графену – 4нм; d) товщина ґратки – 200нм, ширина щілини – 200нм, період ґратки 1000нм, товщина графену – 4нм; e) товщина ґратки – 225нм, ширина щілини – 200нм, період ґратки 1000нм, товщина графену – 4нм.

Розраховане максимальне значення напруженості електромагнітного поля після зменшення товщини гратки до 225 нм зросло і становить $2.82 \cdot 10^5$ В/м. Таким чином, дана товщина забезпечує найбільш ефективне збудження локалізованого плазмонного резонансу серед усіх досліджених варіантів і може бути визначена як оптимальна товщина золотої гратки для подальших розрахунків.

Після встановлення оптимальної товщини гратки наступним етапом оптимізації стало дослідження впливу ширини щілини між зубцями гратки на інтенсивність локального електромагнітного поля. Варіювання цього параметра є принципово важливим, оскільки саме в зазорах між металевими елементами гратки формуються зони найбільшої концентрації електромагнітного поля, що безпосередньо визначає чутливість плазмонної структури. Як вже встановлено з результатів, наведених на рис. 1e, при ширині щілини 200 нм максимальне значення розподілу електромагнітного поля становить $2.82 \cdot 10^5$ В/м, що слугує вихідною точкою для подальшої оптимізації.

Слід зазначити, що ширину щілини між зубцями гратки можна варіювати двома незалежними способами: шляхом зміни ширини самих зубців гратки при фіксованому періоді, або ж шляхом зміни просторового періоду гратки при незмінній ширині зубців. У даному дослідженні обрано другий підхід, а саме варіювання періоду гратки, як такий, що дозволяє зберігати незмінними оптичні та геометричні характеристики самих металевих елементів. На першому кроці період гратки було збільшено до 1100 нм. Оскільки ширина зубців гратки залишається фіксованою і становить 800 нм, відповідна ширина щілини при цьому дорівнює 150 нм. Результати чисельного моделювання для даної конфігурації наведено на рис. 4.2a. Отримані дані свідчать про те, що зі збільшенням розміру щілини максимальна інтенсивність електромагнітного поля зменшилась до $2.74 \cdot 10^5$ В/м порівняно з вихідним значенням, що вказує на послаблення ефекту концентрації поля в зазорі при його розширенні. Отже, для підвищення інтенсивності поля ширину щілини необхідно зменшити.

З цією метою період гратки було скорочено до 900 нм, що при незмінній ширині зубців 800 нм відповідає ширині щілини 50 нм. Результати моделювання для цієї геометрії наведено на рис. 4.2b. Аналіз отриманих результатів демонструє суттєве зростання максимального значення напруженості електромагнітного поля, яке тепер становить $4.09 \cdot 10^5$ В/м, що майже вдвічі перевищує початкове значення. Таке різке зростання інтенсивності поля є характерним для ефекту «гарячої точки», який реалізується у вузьких нанозазорах між металевими

елементами і зумовлений сильним зв'язком плазмонних мод сусідніх зубців гратки.

Для перевірки того, чи не є знайдене значення локальним максимумом, а також з метою більш детального дослідження залежності інтенсивності поля від ширини щілини, період гратки було зменшено до 850 нм, що відповідає ширині щілини 25 нм. Результати моделювання для даної конфігурації наведено на рис. 4.2c. Всупереч очікуванням, максимальне значення електромагнітного поля зменшилось до $3.84 \cdot 10^5$ В/м, що свідчить про те, що подальше звуження щілини нижче 50 нм призводить до погіршення резонансних умов. Ймовірною причиною є зміна ефективної діелектричної проникності середовища в зазорі та порушення умов фазового узгодження для збудження щілинних плазмонних мод, а отже ширина щілини у 25 нм є надто малою для оптимального збудження резонансу.

З огляду на це, для подальшого уточнення оптимального значення ширини щілини період гратки було збільшено до 950 нм, при якому ширина щілини становить 75 нм. Результати відповідного чисельного моделювання наведено на рис. 4.2d.

Результати чисельного моделювання для конфігурації з шириною щілини 75 нм продемонстрували покращення показників порівняно з попередньо розглянутою конфігурацією зі щілиною 25 нм: максимальне значення напруженості електромагнітного поля зросло і становить $4.04 \cdot 10^5$ В/м. Це підтверджує, що надмірне звуження щілини нижче оптимального значення справді призводить до деградації резонансних характеристик структури, тоді як повернення до ширших значень щілини частково відновлює ефективність концентрації поля.

Проте, незважаючи на покращення відносно конфігурації з шириною щілини 25 нм, отримане значення $4.04 \cdot 10^5$ В/м залишається дещо нижчим за максимум, зафіксований при ширині щілини 50 нм, де максимальне значення напруженості електромагнітного поля становило $4.09 \cdot 10^5$ В/м. Таким чином, залежність інтенсивності локального електромагнітного поля від ширини щілини

має яскраво виражений екстремальний характер із чітко визначеним максимумом, розташованим саме при значенні ширини щілини 50 нм.

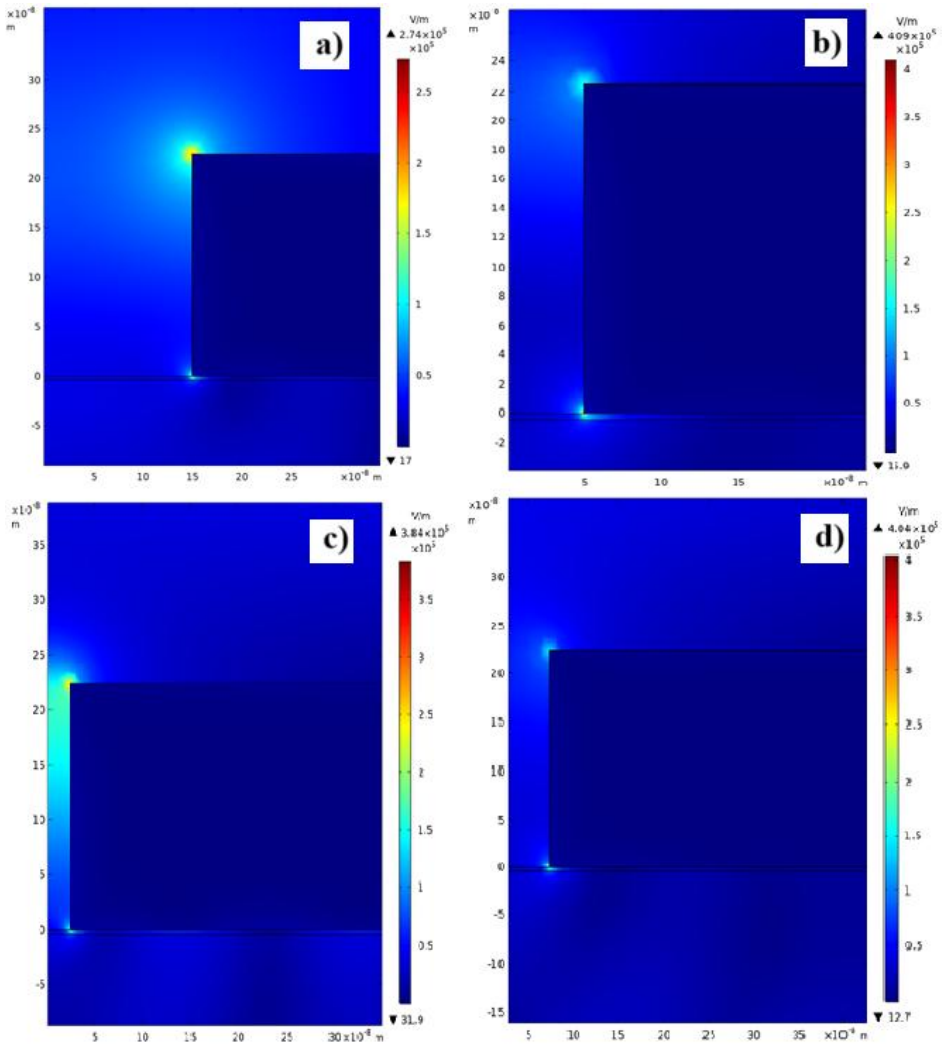

Рис. 4.2 Розподіл електромагнітного поля структури, елементи якої мають розміри: a) товщина – 225нм, ширина ґратки – 800нм, ширина щілини – 150нм, період ґратки – 1100нм, товщина графену – 4нм; b) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 800нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 900нм, товщина графену – 4нм; c) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 800нм, ширина щілини – 25нм, період ґратки – 850нм, товщина графену – 4нм; d) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 800нм, ширина щілини – 75нм, період ґратки – 950нм, товщина графену – 4нм

По обидва боки від цього оптимуму — як при звуженні щілини до 25 нм, так і при її розширенні до 75 нм та 150 нм — спостерігається монотонне зменшення максимальної інтенсивності поля, що однозначно вказує на резонансну природу виявленого ефекту.

З урахуванням результатів усієї серії проведених розрахунків, значення ширини щілини 50 нм слід вважати оптимальним з точки зору максимізації локального електромагнітного поля в досліджуваній плазмонній структурі та забезпечення найефективніших умов для збудження щілинного плазмонного резонансу.

Після визначення оптимальних значень товщини гратки та ширини щілини наступним і завершальним етапом геометричної оптимізації плазмонної структури стало встановлення оптимального просторового періоду гратки. Цей параметр є принципово важливим, оскільки він визначає умови дифракції падаючого випромінювання та фазові умови збудження розповсюджуваних поверхневих плазмон-поляритонів, а отже безпосередньо впливає на ефективність поглинання електромагнітної енергії структурою.

Ключовою методологічною вимогою при варіюванні періоду є необхідність одночасної та пропорційної зміни ширини зубців гратки таким чином, щоб ширина щілини залишалась незмінною і дорівнювала раніше визначеному оптимальному значенню 50 нм. Оскільки щілина формується з обох боків кожного зубця симетрично, ширина зубця гратки повинна бути рівно на 100 нм меншою за величину просторового періоду, що забезпечує рівномірний зазор по 50 нм з кожного боку.

На першому кроці даного етапу оптимізації період гратки було збільшено до 1400 нм, а ширину зубців відповідно збільшено до 1300 нм. Результати чисельного моделювання для цієї конфігурації наведено на рис. 4.3а. Аналіз отриманих даних показав, що максимальне значення напруженості електромагнітного поля незначно зменшилось відносно попереднього значення і становить $4.08 \cdot 10^5$ В/м. Зниження інтенсивності поля при збільшенні періоду вказує на те, що при даній довжині хвилі збуджуючого випромінювання умови

фазового узгодження для ефективного збудження плазмонного резонансу порушуються зі збільшенням просторового масштабу структури, а отже обраний період є надто великим.

З метою наближення до оптимального значення параметрів структури, період гратки було зменшено до 1200 нм, а ширину зубців до 1100 нм. Результати моделювання для цієї геометрії наведено на рис. 4.3b. Порівняно з попереднім кроком спостерігається зростання максимального значення розподілу електромагнітного поля до $4.15 \cdot 10^5$ В/м, що підтверджує правильність обраного напрямку оптимізації та свідчить про наближення до резонансних умов.

Враховуючи позитивну тенденцію, варіювання параметрів було продовжено із зменшенням як періоду гратки, так і ширини зубців на 50 нм за крок. Результати наступного кроку моделювання наведено на рис. 4.3c, де період гратки становить 1150 нм, а ширина зубців 1050 нм відповідно. З рис. 4.3c видно, що максимальне значення розподілу електромагнітного поля суттєво зросло і становить $4.35 \cdot 10^5$ В/м, що є найвищим значенням, зафіксованим у всій серії розрахунків з варіювання періоду. Настільки значний приріст інтенсивності поля свідчить про те, що дана конфігурація відповідає умовам найбільш ефективного збудження плазмонного резонансу.

Для перевірки того, що знайдений максимум не є локальним, а також з метою підтвердження оптимальності знайденої конфігурації, варіювання параметрів було продовжено: період гратки зменшено до 1100 нм, а ширину зубців до 1000 нм відповідно. Результати відповідного моделювання наведено на рис. 4.3d. Аналіз показав, що внаслідок останніх геометричних змін максимальне значення інтенсивності розподілу електромагнітного поля незначно зменшилось з $4.35 \cdot 10^5$ В/м до $4.28 \cdot 10^5$ В/м. Поява чіткого максимуму при значенні $4.35 \cdot 10^5$ В/м із симетричним спаданням по обидва боки від нього однозначно вказує на резонансний характер залежності та дозволяє впевнено ідентифікувати оптимальні геометричні параметри.

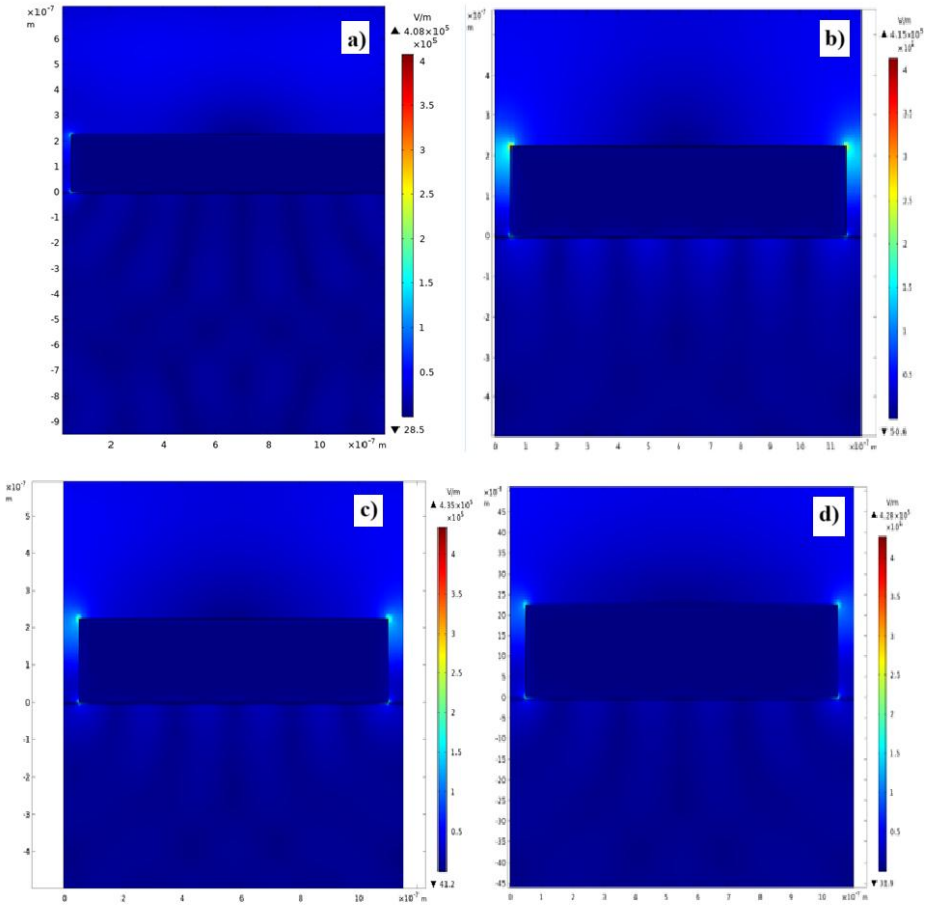

Рис. 4.3. Розподіл електромагнітного поля структури, елементи якої мають розміри: a) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1300нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1400нм, ширина графену – 4нм; b) товщина грпатки – 225нм, ширина ґратки – 1100нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1200нм, товщина графену – 4нм; c) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1050нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1150нм, товщина графену – 4нм; d) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1000нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1100нм, товщина графену – 4нм

Таким чином, за результатами систематичного варіювання просторового масштабу структури при збереженні фіксованої ширини щілини 50 нм, оптимальним значенням періоду гратки є 1150 нм, а відповідною оптимальною шириною зубців гратки 1050 нм. Саме ця конфігурація забезпечує найбільш ефективне збудження локалізованого плазмонного резонансу та максимальну

концентрацію електромагнітного поля в зазорах між зубцями гратки за умови збереження оптимальної ширини щілини 50 нм.

Після завершення комплексної геометричної оптимізації металевої гратки, що включала послідовне визначення оптимальних значень товщини, ширини щілини та просторового періоду, було встановлено, що при товщині шару графену 4 нм досягти значення максимальної напруженості електромагнітного поля, що перевищувало б $4.35 \cdot 10^5$ В/м, практично неможливо в межах досліджуваного діапазону геометричних параметрів золотої гратки. Таким чином, подальший резерв для підвищення інтенсивності локального електромагнітного поля полягає в оптимізації товщини графенового шару, а саме активного діелектричного компонента гібридної плазмонно-графенової структури.

Графен як двовимірний матеріал характеризується унікальними оптичними властивостями, що суттєво залежать від кількості шарів: зі збільшенням числа атомарних шарів відбувається поступовий перехід від властивостей моношарового графену до властивостей графіту, що супроводжується принциповою зміною електронної зонної структури та оптичної провідності матеріалу. Саме тому товщина графенового шару є критичним параметром, що визначає ефективність плазмон-графенової взаємодії та інтенсивність результуючого електромагнітного поля в структурі. Слід також зазначити, що зменшення товщини графену є фізично обґрунтованим напрямком оптимізації, оскільки надмірна кількість шарів фактично перетворює графен на графіт із принципово іншими електрофізичними характеристиками, що є небажаним з точки зору збереження унікальних властивостей двовимірного матеріалу.

На першому кроці оптимізації товщину графенового шару було збільшено до 5 нм з метою перевірки можливості покращення характеристик у бік збільшення даного параметра. Результати чисельного моделювання для цієї конфігурації наведено на рис. 4.4а. Як видно з рис. 4.4а, максимальне значення розподілу електромагнітного поля суттєво зменшилось і становить $3.8 \cdot 10^5$ В/м, що значно поступається значенню, отриманому при товщині графену 4 нм. Таке

різке падіння інтенсивності поля при збільшенні товщини графенового шару є характерним проявом посиленого поглинання електромагнітного випромінювання в більш товстому графеновому шарі, яке призводить до дисипації енергії плазмонного резонансу. Отриманий результат однозначно вказує на необхідність зменшення товщини графенового шару для досягнення оптимальних умов плазмон-графенової взаємодії.

З урахуванням виявленої тенденції, на наступному кроці товщину графену було суттєво зменшено до 2 нм, що відповідає приблизно шести-семи атомарним шарам графену. Результати моделювання для цієї конфігурації наведено на рис. 4.4b. Отримані результати є надзвичайно показовими: максимальне значення розподілу електромагнітного поля різко зросло і становить $6.65 \cdot 10^5$ В/м, що практично вдвічі перевищує значення, отримане при товщині графену 5 нм, та більш ніж у півтора рази перевищує найкраще значення, досягнуте в ході оптимізації геометричних параметрів золотої гратки. Такий значний стрибок інтенсивності поля свідчить про суттєве покращення умов збудження гібридного плазмонно-графенового резонансу при зменшенні товщини графенового шару до 2 нм, що відкриває перспективу для подальшого покращення характеристик шляхом зменшення товщини до мінімально можливих значень. З огляду на це, наступним кроком стало зменшення товщини графену до 1 нм, результати моделювання для якої наведено на рис. 4.4c.

Отже це і буде кінцевим результатом для досліджуваної структури, оскільки подальші зменшення товщини графену приведуть до різкого падіння інтенсивності розподіл електромагнітного поля $9.0*10^5$ В/м.

Спостережувана залежність максимуму поля від товщини графену пояснюється двома конкуруючими ефектами. З одного боку, графен характеризується суттєвою уявною частиною діелектричної проникності в досліджуваному спектральному діапазоні, що визначає поглинання електромагнітного випромінювання у матеріалі.

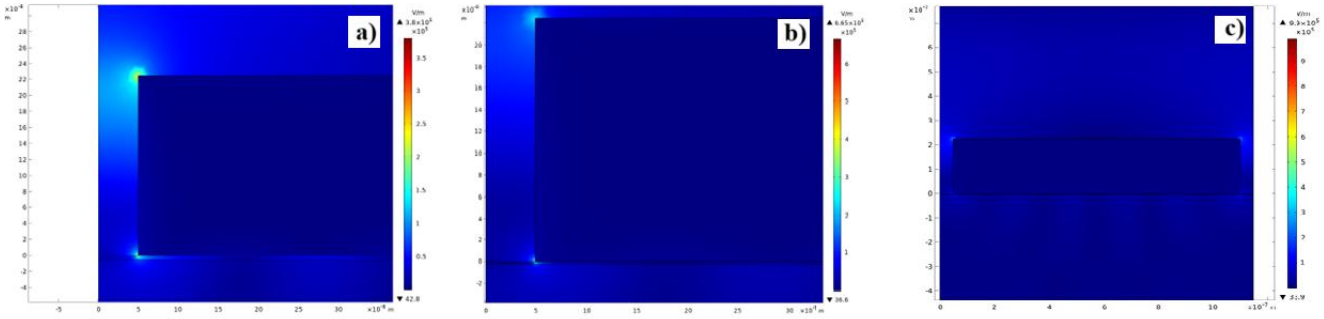

Рис. 4.4 Розподіл електромагнітного поля структури, елементи якої мають розміри: a) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1050нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1150нм, товщина графену – 5нм; b) товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1050нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1150нм, товщина графену – 2нм; c) розміри: товщина ґратки – 225нм, ширина ґратки – 1050нм, ширина щілини – 50нм, період ґратки – 1150нм, товщина графену – 1нм

Зі збільшенням товщини шару графену від 1 до 5 нм загальні омічні втрати в ньому зростають пропорційно товщині, що безпосередньо призводить до зменшення максимуму поля: при товщині 5 нм отримано $3{,}8 \cdot 10^5$ В/м порівняно з $9{,}0 \cdot 10^5$ В/м при товщині 1 нм. З іншого боку, зміна товщини графенового шару між золотою ґраткою та кремнієвою підкладкою модифікує ефективну оптичну довжину шляху у структурі та зсуває умову плазмонного зв'язку між поверхневими плазмонами ґратки і кремнієвою підкладкою. Таким чином, зменшення товщини графену до 1 нм одночасно мінімізує дисипативні втрати та зберігає близькою до оптимальної резонансну умову для збудження поверхневих плазмонів у щілинах ґратки, що і визначає існування оптимального значення товщини графену.

4.3. Підсилення поля при хвилеводному резонансі: алгоритм та метод дослідження

Збільшення поля на поверхні зразка можна отримати не лише за рахунок плазмонного резонансу на рельєфній поверхні срібла чи на начастинках благородних металів. Зараз відомі методи підсилення поля завдяки резонансним явищам в періодичних наноструктурах, зокрема: резонанс хвилеводних мод у діелектричних ґратках, резонанс поверхневих плазмон-поляритонних хвиль в металевих ґратках, резонанс поверхневих плазмонів. При хвилеводному резонансі у діелектричних ґратках коефіцієнт відбивання може бути рівним одиниці, що накладає деякі обмеження для використання в системах SERS. У періодичній структурі діелектрична ґратка на металевій поверхні можливий резонанс хвилеводних мод для ТЕ і ТМ поляризацій падаючого випромінювання на ґратку, або резонанс поверхневих плазмон-поляритонів для хвиль ТМ поляризації. Встановлено, що в такій структурі завдяки резонансу поля при ретельно підібраних параметрів ґратки для відповідних довжин хвиль можна досягнути нульового коефіцієнта відбивання. Тобто така структура може бути одночасно вузькосмуговим режекторним фільтром в системах SERS для лазерного випромінювання не зміщеного по частоті. Тому структури типу діелектрична ґратка на металевій підкладці вивчались як вузькосмугові поглиначі оптичного випромінювання, тобто режекторні фільтри, які працюють на відбивання, а також як сенсори для вимірювання зміни показника заломлення рідин та газів.

Для моделювання дифракції електромагнітних хвиль на періодичних наноструктурах застосовано метод точного аналізу зв'язаних хвиль (RCWA), запропонований Могарамом та Гейлордом [79]. Метод базується на розкладанні електромагнітного поля та діелектричної проникності періодичної структури у ряди Фур'є, де Λ – період ґратки, $kxn = k_0(n_1\sin\theta - n\lambda/\Lambda)$ – тангенціальна компонента хвильового вектора n-го дифракційного порядку, θ – кут падіння [138]. Підстановка розкладів у рівняння Максвелла зводить задачу до системи

зв'язаних диференціальних рівнянь для амплітуд дифракційних порядків Sn(z), де матриця Anm визначається коефіцієнтами Фур'є діелектричної проникності та геометрією структури [81]. Для чисельного розв'язку структура розбивається на шари з однорідними у межах шару оптичними константами, а у кожному шарі розв'язок представляється через власні значення та власні вектори матриці A. Граничні умови неперервності тангенціальних компонент електричного та магнітного полів на границях шарів формують систему лінійних алгебраїчних рівнянь.

Для забезпечення збіжності розв'язку достатньо використати N = 51 дифракційних порядків (від −25 до +25), а перевірка збіжності виконується шляхом порівняння результатів при N = 31, 51 та 71 – відносна похибка становила менше 0.1% [109]. Резонансні значення товщин та періодів ґраток визначаються з умови хвилеводного ефекту для планарних хвилеводів на основі законів геометричної оптики згідно з виразом $d = 0.5(\varphi_1 + \varphi_2 + 2\pi m)/(k \sin\theta)$, де φ_1 та φ_2 – фазові набіги при відбиванні від верхньої та нижньої границь хвилеводу, m = 0, 1, 2, ... Початкові оцінки резонансних параметрів уточнюються методом RCWA шляхом послідовного варіювання геометричних параметрів до досягнення мінімального коефіцієнта відбивання ($R < 0.0001$).

Максимальне підсилення поля досягається для хвиль TE поляризації у випадку резонансу хвилеводних мод, причому ширина спектрального відгуку коефіцієнта відбивання також є мінімальною. Слід зауважити, що для хвиль TM поляризації можливий резонанс хвилеводних мод та резонанс поверхневих плазмон-поляритонних хвиль. Але резонанси для TM поляризації мають гірші характеристики з точки зору застосування ґраток в системах SERS.

Тому наші дослідження спрямовані на покращення характеристик хвилеводного резонансу для хвиль TE поляризації у періодичних структурах декількох типів.

4.4. Моделювання періодичної структури для підсилення поля в умовах хвилеводного резонансу

Досліджувана періодична структура наведена на рис.4.5. Діелектрична ґратка має товщину d_1, яка нанесена на діелектричний шар довщиною d_2. Підкладкою служить метал, зокрема срібло чи золото, в яких найбільш яскраво проявляються різного роду плазмонні резонанси.

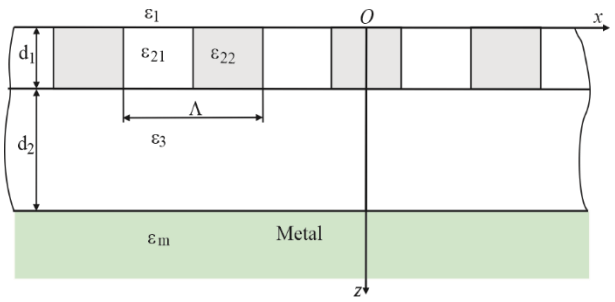

Рис.4.5. Періодична структура представляє собою діелектричну ґратку товщиною d_1, нанесену на шар діелектрика товщиною d_2, підкладка срібло з діелектричною проникністю ε_m, ε_1 – діелектрична проникність оточуючого середовища і в нашому аналізі $\varepsilon_1 = 1$, Λ – період ґратки, $F = 0.5$ – коефіцієнт заповнення ґратки.

Чисельне моделювання проводилось для таких трьох структур: 1) $\varepsilon_{21} \neq \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_3 = 2.25, d_1 > 0, d_2 > 0$; 2) $\varepsilon_{21} = \varepsilon_1 = 1, \varepsilon_{22} = \varepsilon_3 = 2.25, d_1 > 0, d_2 > 0$; 3) $\varepsilon_{21} = \varepsilon_1 = 1, \varepsilon_{22} = \varepsilon_3 = 2.25, d_1 > 0, d_2 = 0$.

На такі періодичні структури падає плоска хвиля довжиною 632.8 нм по нормалі до ґратки. Для першої структури ε_{21} і ε_{22} будуть мало між собою відрізнятися, для досягнення значного поля на поверхні ґратки. З тою ж метою передбачається, що товщина d_1також буде малою. У третій структурі відсутній діелектричний шар. Резонанс хвилеводних мод і, відповідно, нульового коефіцієнта відбивання можна отримати при ретельно підібраних параметрах.

Приблизно період ґратки Λ та товщину d_2, причому $d_2 \gg d_1$ для структур 1 і 2 типів, а також d_1 для структури третього типу, можна визначити з умови

виникнення хвилеводного ефекту для планарних хвилеводів на основі законів променевої оптики

$$d = 0.5\frac{\phi_1+\phi_2+2\pi m}{k\sin\theta}, \tag{4.1}$$

де $\phi_1 = \arctan(\Im r_1/\Re r_1)$, $\phi_2 = \arctan(\Im r_2/\Re r_2)$, $k= 2\pi\sqrt{\varepsilon_3}/\lambda$ для 1 та 2 періодичної структури, $k= 2\pi\sqrt{(1-F)\varepsilon_{21}+F\varepsilon_{22}}/\lambda$ для третьої періодичної структури, $\theta = \arctan(k_z/k_x)$, $k_x = 2\pi/\Lambda$, $k_z = \sqrt{k^2-k_x^2}$, $m = 0, 1, 2, \ldots$, r_1 – коефіцієнт відбивання хвилеводної моди від межі середовище з ε_1 та ґраткою, r_2 – коефіцієнт відбивання хвилеводної моди від межі середовище з ε_3 та металевою підкладкою.

Для чисельного аналізу використані спектральні залежності діелектричної проникності срібла в аналітичній формі [44].

На рис. 4.6a наведено залежності ϕ_1, ϕ_2 та $d = d_1 + d_2$ від періоду ґратки для періодичних структур першого та другого типів, а на Рис. 3b показано ті самі залежності для структури третього типу. Штрихові лінії відповідають точному значенню $d = d_1 + d_2$. Розрахунки проводились згідно формули 4.1 при $m = 1$.

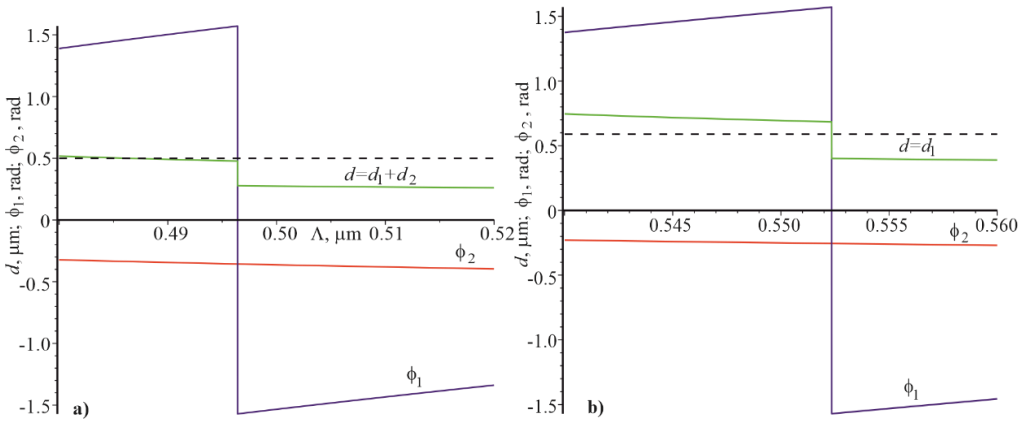

Рис. 4.6. Залежності d, ϕ_1, ϕ_2 від Λ, обчислених за формулою (4.1): **a)** – для періодичних структур першого та другого типів; **b)** – для періодичної структури третього типу.

На графічних залежностях, що наведені на рис.4.6 спостерігаються стрибки ϕ_1 та d, тому раціонально допустити, що резонансні товщини та періоди ґраток знаходяться поблизу стрибків. Відповідні товщини d та періоди ґраток відповідно рівні: $d_0 = 495.4$ nm, $\Lambda_0 = 496.3$ nm для періодичних структур першого та другого типів і $d_0 = 680$ nm, $\Lambda_0 = 552$ nm для структур третього типу.

При чисельному аналізі розраховувався коефіцієнт відбивання R від періодичної структури та розподіл поля вздовж періоду ґратки для $z = 0$ та $z = d_1 + d_2$. При використання стартових значень d_0 та Λ_0 коефіцієнт відбивання складав приблизно 0.98, проте амплітуда поля при $z = 0$ була більша одиниці, що свідчить про те, що ми знаходимось поблизу резонансу. В наступних кроках ми послідовно міняємо період ґратки Λ та товщини d_1 і d_2. Для періодичної структури першого типу також змінюємо ε_{21} та ε_{22}. Таким чином після ряду корекцій ми знаходим параметри періодичних структур, при яких реалізується резонанс хвилеводних мод і коефіцієнт відбивання від структури $R < 0.0001$.

В таблиці 4.1 наведені стартові параметри періодичних структур та параметри, при яких реалізується хвилеводний резонанс.

Таблиця 4.1 Параметри ґраток при резонансі

№	$\boldsymbol{\varepsilon_{21}}$	$\boldsymbol{\varepsilon_{22}}$	$\boldsymbol{d_0}$, нм	$\boldsymbol{d_1}$, нм	$\boldsymbol{d_2}$, нм	$\boldsymbol{\Lambda_0}$, нм	$\boldsymbol{\Lambda}$, нм
1	2.4434	2.5566	495.4	100	400	496.3	444.5
2	1	2.25	495.4	11.8	471	496.3	451.4
3	1	2.25	680	592	0	552	562.3

Як бачимо з таблиці 4.1 для структур першого та другого типів d_0 =495.4 nm досить близьке до суми резонансних значень $d_1 + d_2$, проте Λ_0 і Λ відрізняються між собою значно більше. Для періодичної структури третього типу різниця між d_0 і d_1 є досить великою, приблизно 90 nm, проте різниця між Λ_0 і Λ рівна 10.2 nm. Отже наближені значення товщин та періодів ґраток, розрахованих за

формулою (1) є досить близькими до резонансних значень, що суттєво прискорює пошук резонансних значень товщин та періодів.

Після визначення резонансних товщин d_1 і d_2 та резонансного періоду ґраток Λ були розраховані спектральні залежності коефіцієнта відбивання від періодичних структур трьох типів. Ці залежності наведені на рис. 4.7. Найменше значення ширини спектру відбивання на рівні 0.5 має структура першого типу (червона крива) завдяки тому, що контраст діелектричної ґратки в цій структурі ж доволі низьким, $\varepsilon_{22} - \varepsilon_{21} = 0.1123$ при товщині ґратки d_1 =100 nm. Найбільше значення ширини спектру на рівні 0.5 має третя структура (синя крива), $\delta\lambda = 0.15$ nm, що відповідає ширині спектру в частотній області $\delta v = 1.12 \times 10^{11}$ Hz. Цю останню величину варто порівняти з раманівським найменшим частотним зсувом для деяких речовин. Так для SO_2 δv є достатньо малим і рівним 519 cm^{-1}, що відповідає зсуву частоти $\delta v = 519 \times 3 \times 10^{10} = 1.56 \times 10^{13}$ Hz, що є суттєво більшим приблизно на два порядки ніж ширина спектру відбивання від періодичної структури третього типу $\delta v = 1.12 \times 10^{11}$ Hz.

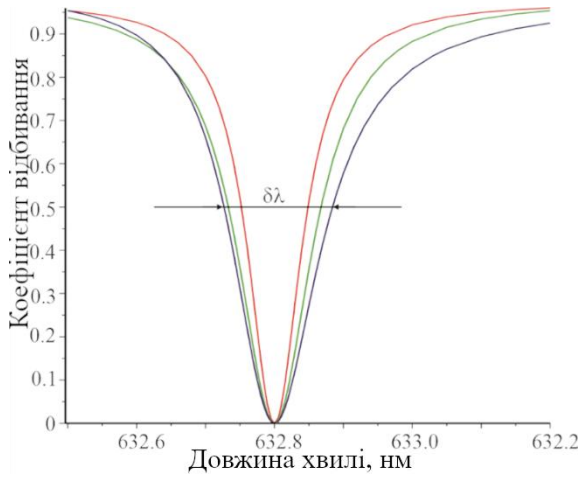

Рис . 4.7. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання від періодичної структури при резонансних параметрах: червона крива – структура першого типу, зелена крива – структура другого типу, синя крива – структура третього типу.

Оскільки проява резонансу хвилевідних мод є дуже чутливою до довжини хвилі, що падає на періодичну структуру, то слід очікувати, що відхилення товщин d_1 і d_2 від резонансних може суттєво вплинути на коефіцієнт відбивання від періодичної структури.

Тобто потрібно визначити, які допустимі відхилення d_1 і d_2 від резонансних значень, щоб забезпечити коефіцієнт відбивання R меншим ніж 0.01. На рис.4.8 наведені відповідні залежності.

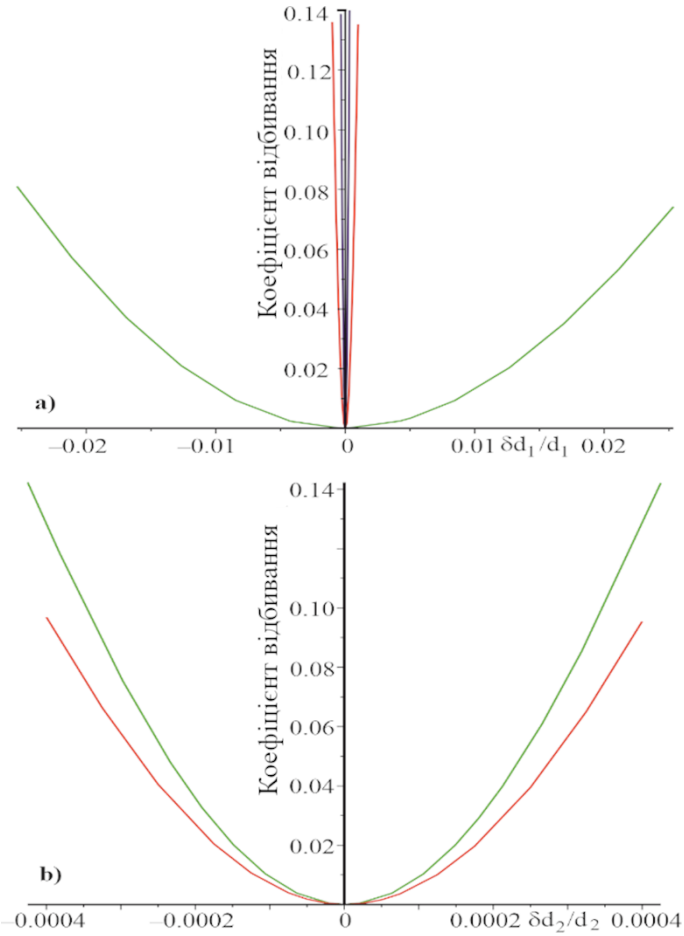

Рис. 4.8. Залежності коефіцієнта відбивання від періодичної структури від відносних змін товщин d_1(Рис. 5a) та d_2(Рис. 5b): червона крива – структура першого типу, зелена крива – структура другого типу, синя крива – структура третього типу.

Аналізуючи рис. 4.8a можна зробити висновок, що найбільш чутлива періодична структура до відносної зміни d_1 (товщини ґратки) є третя структура,

а найменш чутлива — друга структура. В той же час чутливість періодичних структур першого і другого типу до відносної зміни d_2 (товщини хвилевідного шару) є практично однаковою. На основі цифрових даних, на основі яких побудовані залежності, що наведені на рис. 4.8, можна розрахувати абсолютні допустимі значення відхилення товщин d_1 і d_2 від розрахованих резонансних значень. Таким чином δd_1 для першої, другої та третьої періодичної структури, відповідно, рівні: 0.025 nm, 0.1 nm and 0.05 nm. Максимальне допустиме відхилення δd_2 для першої та другої структури є однаковим та рівним 0.05 nm. Слід зауважити, що при даних відхиленнях товщин від оптимальних значень коефіцієнт відбивання зростає до 0.01, проте максимальне поле на ґратці при $z = 0$ практично не міняється, що є в багатьох випадках більш важливішим ніж фільтруючі властивості таких структур.

На Рис. 4.9 наведені розподіли полів вздовж одного періоду періодичної структури.

Як бачимо, найбільше поле на поверхні ґратки спостерігається для третьої структури і максимальне значення складає приблизно 37 відносних одиниць.

Вище наведені результати досліджень показують, що періодичні структури ґратка/діелектричний шар/металева підкладка завдяки підсиленню поля та нульовому коефіцієнту відбивання при хвилеводному резонансі можуть бути ефективними підкладками для приладів типу SERS [88]. На наш погляд з точки зору технічних характеристик найбільш доцільніше виготовляти структуру третього типу, оскільки поле на поверхні ґратки є найбільшим серед усіх типів структур. Також періодичну структуру третього типу найпростіше виготовляти з технологічної точки зору, оскільки відсутній однорідний діелектричний шар. Якщо для третьої періодичної структури $\delta d_1 = 0.35$ nm, то коефіцієнт відбивання від структури стане рівним 0.31, а поле на поверхні ґратки зменшиться від 35 умовних одиниць до 30. Тобто, якщо фільтруючі властивості не є особливо важливими, то можна збільшити неточність відтворення товщини ґратки без суттєвого зменшення на поверхні ґратки.

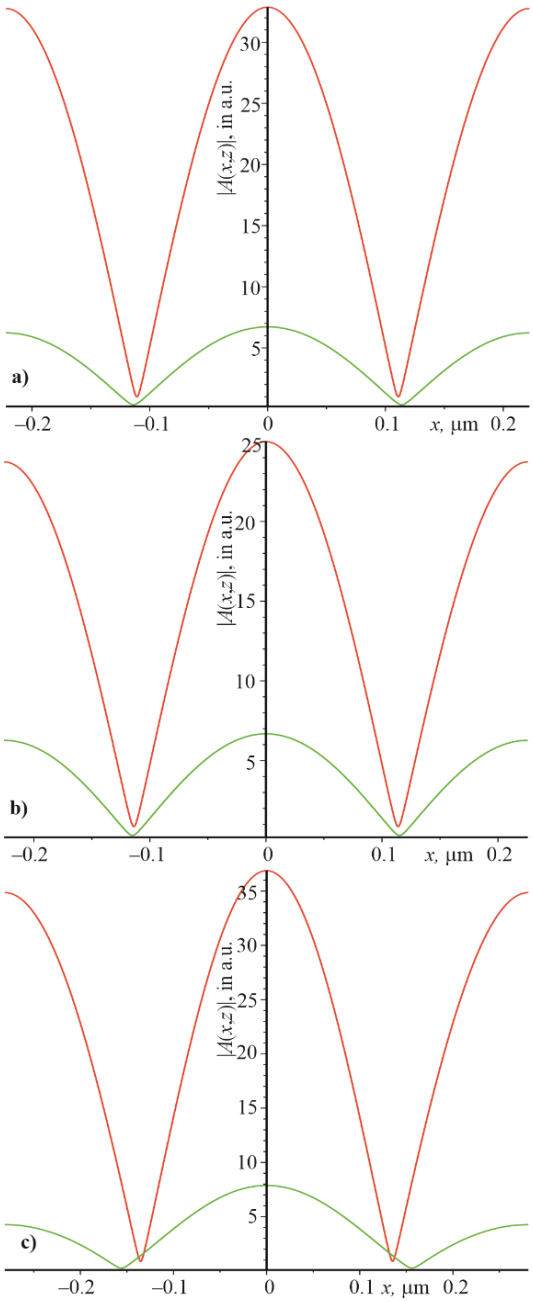

Рис.4.9. Розподіл модуля напруженості електричного поля вздовж одного періоду: червоні криві на поверхні ґратки $z = 0$, зелені криві при $z = d_1 + d_2$; a), b), c) – відповідно, періодичні структури 1, 2 та 3 типів.

Висновки до четвертого розділу

Проведено дослідження розподілу електромагнітного поля в структурах типу золота дифракційна ґратка, шар графену та кремнієва підкладка при різних геометричних параметрах. Найбільш інтенсивне електричне поле спостерігається, коли електричне поле зосереджено як у верхніх, так і в нижніх

кутах ґратки. Найсильніший розподіл електромагнітного поля можна отримати, коли товщина ґратки знаходиться в діапазоні від 200 нм до 250 нм, значення ширини щілини 50 нм, період ґратки становить 1150 нм, а ширина ґратки - 1050 нм при заданих параметрах. Максимальне значення розподілу електромагнітного поля значно збільшилося, майже вдвічі порівняно з останнім розрахунком зі зменшенням товщини шару графену. Було визначено оптимальну товщину графену 1 нм. Величина електромагнітного поля (поглинання) золотої дифракційної ґратки з шаром графену збільшується зі зменшенням ширини щілини. Водночас збільшення періоду призводить до незначних змін розподілу електромагнітного поля. Тому максимум розподілу електромагнітного поля можна налаштувати значеннями геометричних параметрів структур.

Наведені вище результати дослідження показують, що періодичні структури типу ґратка/діелектричний шар/металева підкладка можуть бути використані як ефективна підкладка для пристроїв типу SERS завдяки посиленню поля та нульовому коефіцієнту відбиття при хвилеводному резонансі. Поле на цій поверхні ґратки є найсильнішим серед усіх типів структур. Крім того, періодична структура третього типу є найпростішою у виготовленні з технологічної точки зору, оскільки немає однорідного діелектричного шару. Якщо для третьої періодичної структури $\delta d1$ = 0,35 нм, то коефіцієнт відбиття від структури дорівнюватиме 0,31, а поле на поверхні ґратки зменшиться з 35 умовних одиниць до 30. Похибка відтворення товщини ґратки може бути збільшена без значного зменшення на поверхні ґратки, якщо фільтруючі властивості не є особливо важливими.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну науково-прикладну задачу встановлення закономірностей поверхневого плазмонного резонансу в металевих та гібридних наноструктурах різних типів (металоорганічні системи ядро-оболонка, еліпсоїдальні наночастинки, періодичні діелектричні та графен-металеві ґраткові структури) та оптимізації їх геометричних параметрів для підсилення електромагнітного поля в сенсорних застосуваннях, зокрема для спектроскопії гігантського комбінаційного розсіювання.

1. Теоретично досліджено вплив природи полімерної матриці на спектральні характеристики локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в металоорганічних наноструктурах типу ядро-оболонка Ag@PS, Ag@PVP та Ag@PVA на основі квазістатичного наближення для структур з радіусом металевого ядра 40 нм. Встановлено полімер-специфічну модуляцію плазмонного відгуку: при збільшенні товщини оболонки від 3 до 12 нм максимальний довгохвильовий зсув резонансу 74 нм досягається для системи Ag@PS, що зумовлено порівняно високим показником заломлення полістиролу ($n \approx 1{,}59$). Для системи Ag@PVP ($n \approx 1{,}53$) характерна мінімальна спектральна чутливість до товщини оболонки при одночасному зростанні інтенсивності екстинкції на порядок величини, тоді як система Ag@PVA ($n \approx 1{,}47$) демонструє складну мультимодову поведінку з двома резонансними смугами. Одержані результати дозволяють обґрунтовано обирати матеріал полімерної оболонки для конкретних сенсорних застосувань.

2. Теоретично обґрунтовано та кількісно описано вплив діелектричної проникності підкладки на спектральні характеристики срібних наночастинок в умовах поверхневого плазмонного резонансу із застосуванням методу дзеркальних диполів. Розраховано спектральні зсуви піку екстинкції для підкладок з різною діелектричною проникністю при перпендикулярній орієнтації електричного поля: для целюлозної підкладки ($n \approx 1{,}47$) зсув становить 9 нм, для ITO ($n \approx 1{,}8–2{,}0$) — 29 нм, для металевої срібної підкладки — 61 нм.

Показано, що орієнтація зовнішнього електричного поля відносно поверхні підкладки суттєво впливає на величину спектральних зсувів із співвідношенням приблизно 2:1 для перпендикулярної та паралельної орієнтацій. Встановлені закономірності є критично важливими для проектування оптичних структур на основі плазмонних наночастинок.

3. Визначено оптимальні геометричні параметри еліпсоїдальних срібних наночастинок для одночасної роботи на двох стандартних довжинах хвиль SERS-збудження з використанням теорії Мі-Ганса. Показано, що наночастинки з півосями a = 50 нм, b = 25 нм, c = 10 нм забезпечують плазмонні резонанси при 532 нм (поперечна мода) та 785 нм (поздовжня мода), що відповідає найбільш поширеним лазерним джерелам у раманівській спектроскопії. Встановлено закономірності спектрального налаштування: піввісь b домінує у визначенні положення короткохвильового піку зі спектральною чутливістю ≈5 нм/нм, тоді як піввісь c контролює довгохвильовий резонанс із чутливістю ≈29 нм/нм. Одержані результати відкривають можливості для створення двохвильових SERS-субстратів з підвищеною селективністю детектування.

4. Теоретично обґрунтовано та чисельно продемонстровано можливість одночасного підсилення електромагнітного поля та фільтрації лазерного випромінювання в періодичних структурах типу діелектрична ґратка/діелектричний шар/металева підкладка при збудженні хвилеводного резонансу для ТЕ поляризації методом строгого аналізу зв'язаних хвиль (RCWA). Визначено оптимальні резонансні параметри для робочої довжини хвилі λ = 632,8 нм: товщина ґратки d_1 = 592 нм, період Λ = 562,3 нм. Досягнуто коефіцієнт відбивання $R < 0{,}0001$ при підсиленні амплітуди електричного поля близько 37 разів із шириною спектрального відгуку FWHM ≈ 0,15 нм, що на два порядки менше за мінімальний раманівський зсув для типових аналітів. Розроблені структури можуть ефективно використовуватись як SERS-підкладки з вбудованою функцією режекторного фільтра.

5. Встановлено умови досягнення максимального підсилення ближнього електромагнітного поля в періодичних гібридних наноструктурах двох типів:

показано, що в структурі діелектрична ґратка/металева підкладка резонанс хвилеводних мод при ТЕ-поляризації забезпечує підсилення поля до ~37 умовних одиниць при нульовому коефіцієнті відбивання на довжині хвилі 632,8 нм за умови точного дотримання резонансних параметрів ґратки (d_1 = 592 нм, Λ = 562,3 нм) з допустимим відхиленням товщини не більше 0,05 нм; водночас у гібридній структурі золота ґратка/графен/кремнієва підкладка методом скінченних елементів визначено оптимальні геометричні параметри (товщина ґратки 225 нм, ширина щілини 50 нм, період 1150 нм, товщина графену 1 нм), за яких максимальне значення електромагнітного поля досягає $9{,}0 \cdot 10^5$ В/м, причому вирішальним фактором підсилення є товщина графенового шару, зменшення якої вдвічі збільшує поле майже вдвічі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1983). Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons.

[2] Kreibig, U., & Vollmer, M. (1995). Optical properties of metal clusters. Springer.

[3] Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Annalen der Physik, 330(3), 377-445.

[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. The Journal of Physical Chemistry B, 107(3), 668-677.

[5] Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. Annual Review of Physical Chemistry, 58, 267-297.

[6] Maier, S. A. (2007). Plasmonics: Fundamentals and applications. Springer.

[7] Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. Physical Review B, 6(12), 4370-4379.

[8] Rakić, A. D., Djurišić, A. B., Elazar, J. M., & Majewski, M. L. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. Applied Optics, 37(22), 5271-5283.

[9] Gans, R. (1912). Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. Annalen der Physik, 342(5), 881-900.

[10] Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., & Mulvaney, P. (2005). Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. Coordination Chemistry Reviews, 249(17-18), 1870-1901.

[11] Prodan, E., Radloff, C., Halas, N. J., & Nordlander, P. (2003). A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. Science, 302(5644), 419-422.

[12] Nordlander, P., Oubre, C., Prodan, E., Li, K., & Stockman, M. I. (2004). Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. Nano Letters, 4(5), 899-903.

[13] Quinten, M. (2011). Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond. Wiley-VCH.

[14] Wang, F., & Shen, Y. R. (2006). General properties of local plasmons in metal nanostructures. Physical Review Letters, 97(20), 206806.

[15] Martinsson, E., Otte, M. A., Shahjamali, M. M., Sepulveda, B., & Aili, D. (2014). Substrate effect on the refractive index sensitivity of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(42), 24680-24687.

[16] Raza, S., Yan, W., Stenger, N., Wubs, M., & Mortensen, N. A. (2013). Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles: substrate effects. *Optics express*, *21*(22), 27344-27355.

[17] Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., & Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. Dalton Transactions, 44(41), 17883-17905.

[18] Graf, C., Vossen, D. L., Imhof, A., & van Blaaderen, A. (2003). A general method to coat colloidal particles with silica. Langmuir, 19(17), 6693-6700.

[19] Zhang, Q., Li, W., Moran, C., Zeng, J., Chen, J., Wen, L. P., & Xia, Y. (2010). Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30-200 nm and comparison of their optical properties. Journal of the American Chemical Society, 132(32), 11372-11378.

[20] Hang, T., Li, C., Liang, D., Li, S., Zhou, H., Ge, P., ... & Liu, T. (2022). Metal-organic frameworks-based hierarchical heterojunction coupling with plasmonic nanoshells for self-powered photoelectrochemical immunoassay. Chemical Engineering Journal, 431, 133465.

[21] Wiley, B. J., Im, S. H., Li, Z. Y., McLellan, J., Siekkinen, A., & Xia, Y. (2006). Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. The Journal of Physical Chemistry B, 110(32), 15666-15675.

[22] Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. The Journal of Chemical Physics, 116(15), 6755-6759.

[23] Lu, X., Rycenga, M., Skrabalak, S. E., Wiley, B., & Xia, Y. (2009). Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. Annual Review of Physical Chemistry, 60, 167-192.

[24] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., & Skrabalak, S. E. (2009). Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? Angewandte Chemie International Edition, 48(1), 60-103.

[25] Fitio, V., Yaremchuk, I., Vernyhor, O., & Bobitski, Y. (2020). Analytical expressions of the spectral dependences of the silver, gold, copper, and aluminum dielectric permittivity. Optica Applicata, 50(2), 171-184.

[26] Halas, N. J., Lal, S., Chang, W. S., Link, S., & Nordlander, P. (2011). Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. Chemical Reviews, 111(6), 3913-3961.

[27] Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2008). Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. Accounts of Chemical Research, 41(12), 1578-1586.

[28] Loiseau, A., Asila, V., Boesiger, G., Brissette, M., Brunet, S., Buez, S., Jasniewski, J., & Militzer, S. (2019). Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. Biosensors, 9(2), 78.

[29] Cortie, M. B., & McDonagh, A. M. (2011). Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. Chemical Reviews, 111(6), 3713-3735.

[30] Bardhan, R., Grady, N. K., Cole, J. R., Joshi, A., & Halas, N. J. (2009). Fluorescence enhancement by Au nanostructures: Nanoshells and nanorods. ACS Nano, 3(3), 744-752.

[31] Wang, H., Brandl, D. W., Le, F., Nordlander, P., & Halas, N. J. (2006). Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure. Nano Letters, 6(4), 827-832.

[32] Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., & Mulvaney, P. (1996). Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles. Langmuir, 12(18), 4329-4335.

[33] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. Science, 298(5601), 2176-2179.

[34] Tao, A. R., Habas, S., & Yang, P. (2008). Shape control of colloidal metal nanocrystals. Small, 4(3), 310-325.

[35] Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B., & Xia, Y. (2005). Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. Chemistry-A European Journal, 11(2), 454-463.

[36] Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. Chemical Reviews, 104(1), 293-346.

[37] Knight, M. W., Wu, Y., Lassiter, J. B., Nordlander, P., & Halas, N. J. (2009). Substrates matter: Influence of an adjacent dielectric on an individual plasmonic nanoparticle. Nano Letters, 9(5), 2188-2192.

[38] Vernon, K. C., Funston, A. M., Novo, C., Gómez, D. E., Mulvaney, P., & Davis, T. J. (2010). Influence of particle-substrate interaction on localized plasmon resonances. Nano Letters, 10(6), 2080-2086.

[39] Hutter, T., Elliott, S. R., & Mahajan, S. (2012). Interaction of metallic nanoparticles with dielectric substrates: Effect of optical constants. Nanotechnology, 24(3), 035201.

[40] Saison-Francioso, O., Lévêque, G., Akjouj, A., & Pennec, Y. (2023). Theoretical study of gold nanoparticles randomly dispersed on a dielectric/gold substrate. ACS Omega, 8(24), 21493-21505.

[41] Galiautdinov, A., & Zhao, Y. (2023). Plasmonic properties of composition graded spherical nanoparticles in quasi-static approximation. Journal of Physics D: Applied Physics, 56(5), 055102.

[42] Sultanova, N., Kasarova, S., & Nikolov, I. (2009). Dispersion properties of optical polymers. Acta Physica Polonica A, 116(4), 585-587.

[43] König, T. A. F., Ledin, P. A., Kerszulis, J., Mahmoud, M. A., El-Sayed, M. A., Reynolds, J. R., & Tsukruk, V. V. (2014). Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube-polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer. ACS Nano, 8(6), 6182-6192.

[44] Fitio, V., Yaremchuk, I., Vernyhor, O., & Bobitski, Y. (2018). Resonance of surface-localized plasmons in a system of periodically arranged gold and silver nanowires on a dielectric substrate. Applied Nanoscience, 8, 1015-1024.

[45] Spinelli, P., van Lare, C., Verhagen, E., & Polman, A. (2011). Controlling Fano lineshapes in plasmon-mediated light coupling into a substrate. Optics Express, 19(S3), A303.

[46] Lee, S., Zhao, Q., Lee, S., Haddadnezhad, M., Jung, I., & Park, S. (2024). Plasmonic nanoantenna: Enhanced near-field focusing with branched gold dual-rim nanorings. The Journal of Physical Chemistry C, 128(17), 7202-7210.

[47] Aftab, M., Mansha, M. S., Iqbal, T., & Farooq, M. (2024). Surface plasmon excitation: Theory, configurations, and applications. Plasmonics, 19(4), 1701-1719.

[48] Carvalho, D. F., Martins, M. A., Fernandes, P. A., & Correia, M. R. P. (2022). Coupling of plasmonic nanoparticles on a semiconductor substrate: A modified discrete dipole approximation method. Physical Chemistry Chemical Physics, 24(33), 19705-19715.

[49] Mekuye, B. (2023). The impact of size on the optical properties of silver nanoparticles based on dielectric function. In Nanomaterials and nanostructures. IntechOpen.

[50] Boken, J., Khurana, P., Thatai, S., Kumar, D., & Prasad, S. (2017). Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review. Applied Spectroscopy Reviews, 52(9), 774-820.

[51] Jia, H. (2023). Metallic plasmonic nanostructure arrays for enhanced solar photocatalysis. Laser & Photonics Reviews, 17(5), 2200700.

[52] Dana, B. D., Boyu, J., Lin, J., Li, L., Koya, A. N., & Li, W. (2023). Hybrid plasmonic modes for enhanced refractive index sensing. Advanced Sensor Research, 2(12).

[53] Serafinelli, C., Fantoni, A., Alegria, E. C. B. A., & Vieira, M. (2022). Plasmonic metal nanoparticles hybridized with 2D nanomaterials for SERS detection: A review. Biosensors, 12(4), 225.

[54] Sherman, Z. M. (2023). Plasmonic response of complex nanoparticle assemblies. Nano Letters, 23(7), 3030-3037.

[55] Zhang, H., Zheng, J., Xia, X., Shao, L., & Wang, J. (2024). Plasmonic nanomaterials: Noble metals and beyond. In Plasmonic materials and metastructures (pp. 35-72). Elsevier.

[56] Yao, C., Yan, W., Dong, R., Dou, S., & Yang, L. (2024). Superlattice assembly strategy of small noble metal nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. Communications Materials, 5(1).

[57] 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.

[58] Ivanchenko, M., & Jing, H. (2023). Smart design of noble metal-copper chalcogenide dual plasmonic heteronanoarchitectures for emerging applications: Progress and prospects. Chemistry of Materials, 35(12), 4598-4620.

[59] Tiandho, Y., Septiani, N. L. W., Gumilar, G., Jonuarti, R., & Yuliarto, B. (2023). High-performance refractive index-based sensor using ellipsoid Ag-Au nanoparticles. IEEE Sensors Journal, 23(9), 9390-9401.

[60] Langer, J., Jimenez de Aberasturi, D., Aizpurua, J., Alvarez-Puebla, R. A., Auguié, B., Baumberg, J. J., & Liz-Marzán, L. (2019). Present and future of surface-enhanced Raman scattering. ACS Nano, 14(1), 28-117.

[61] Wang, W., Ma, P., & Song, D. (2022). Applications of surface-enhanced Raman spectroscopy based on portable Raman spectrometers: A review of recent developments. Luminescence, 37, 1822-1835.

[62] Wu, J., Zhang, L., Huang, F., Ji, X., Dai, H., & Wu, W. (2020). Surface-enhanced Raman scattering substrate for the detection of explosives: Construction strategy and dimensional effect. Journal of Hazardous Materials, 387, 121714.

[63] Zhao, Q., Hilal, H., Kim, J., Park, W., Haddadnezhad, M., Lee, J., Park, W., Lee, J.-W., Lee, S., Jung, I., & Park, S. (2022). All-hot-spot bulk surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates: Attomolar detection of adsorbates with

designer plasmonic nanoparticles. Journal of the American Chemical Society, 144, 13285-13293.

[64] Sammi, H., Nair, R. V., & Sardana, N. (2023). Reusable SERS substrate based on interconnected metal network structure. Materials Chemistry and Physics, 293, 126894.

[65] Chen, M., Liu, D., Du, X., Lo, K. H., Wang, S., Zhou, B., & Pan, H. (2020). 2D materials: Excellent substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS) in chemical sensing and biosensing. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 130, 115983.

[66] Mukhopadhyay, G., Puri, S., & Mukhopadhyay, P. (2010, September). SERS from ellipsoidal nanoparticles. In Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties VIII (Vol. 7757, pp. 487-497). SPIE.

[67] Chen, H., Shao, L., Li, Q., & Wang, J. (2012). Gold nanorods and their plasmonic properties. Chemical Society Reviews, 42, 2679-2724.

[68] Zhang, H., Zhu, T., & Li, M. (2023). Quantitative analysis of the shape effect of thermoplasmonics in gold nanostructures. The Journal of Physical Chemistry Letters, 14(16), 3853-3860.

[69] Rodriguez Barroso, L. G. (2023). Triangular silver nanoparticles synthesis: Investigating potential application in materials and biosensing. Applied Sciences, 13(14), 8100.

[70] Dalal, S., & Sadhu, K. K. (2024). Supracube engineering of Cucurbit[8]uril stabilized silver cube building blocks for organized host-guest chemistry. Dyes and Pigments, 224, 112019.

[71] Sharma, C., Katyal, J., & Singh, R. (2023). Aluminum nano stars with localized surface plasmon resonance and field enhancement. Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 13(4).

[72] Košek, F., Culka, A., Rousaki, A., Vandenabeele, P., & Jehlička, J. (2020). Evaluation of handheld and portable Raman spectrometers with different laser excitation wavelengths for the detection and characterization of organic minerals.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 243, 118818.

[73] Le Ru, E. C., & Etchegoin, P. G. (2009). Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects. Elsevier.

[74] Nie, S., & Emory, S. R. (1997). Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. Science, 275(5303), 1102-1106.

[75] Wang, R., Ma, J., Dai, X., Gao, Y., Gu, C., & Jiang, T. (2023). Sensitive SERS detection in a hydrophobic droplet microfluidic chip. Sensors and Actuators B: Chemical, 374, 132782.

[76] Yaremchuk, I., Petrovska, H., Karelko, I., Fitio, V., & Bobitski, Ya. (2017). Optimization of the grating-based structures for the efficient SERS substrates. In 37th IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2017).

[77] Quaranta, G., Basset, G., Martin, O. J. F., & Gallinet, B. (2018). Recent advances in resonant waveguide gratings. Laser & Photonics Reviews, 12, 1800017.

[78] Bellucci, S., Vernyhor, O., Bendziak, A., Yaremchuk, I., Fitio, V., & Bobitski, Y. (2020). Periodical structures based on noble metals for surface plasmon resonance applications. Materials, 13(8), 1882.

[79] Moharam, M. G., & Gaylord, T. K. (1981). Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction. Journal of the Optical Society of America, 71(7), 811-818.

[80] Lalanne, P. (1997). Improved formulation of the coupled-wave method for two-dimensional gratings. Journal of the Optical Society of America A, 14(7), 1592-1598.

[81] Lalanne, P., & Morris, G. M. (1996). Highly improved convergence of the coupled-wave method for TM polarization. Journal of the Optical Society of America A, 13(4), 779-784.

[82] Wang, S. S., & Magnusson, R. (1993). Theory and applications of guided-mode resonance filters. Applied Optics, 32(14), 2606-2613.

[83] Magnusson, R., & Wang, S. S. (1992). New principle for optical filters. Applied Physics Letters, 61(9), 1022-1024.

[84] Zeng, Y., Hu, R., Wang, L., Gu, D., He, J., Wu, S. Y., et al. (2017). Recent advances in surface plasmon resonance imaging: Detection speed, sensitivity, and portability. Nanophotonics, 6(5), 1017-1030.

[85] Fitio, V. M., & Bobitski, Y. V. (2004). Resonance effects in a dielectric grating; total absorption of electromagnetic waves by a dielectric grating on metal substrate. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 6(10), 943.

[86] Unger, H.-G. (1977). Planar optical waveguides and fibres. Clarendon Press.

[87] Chamoli, S. K., Singh, S. C., & Guo, C. (2020). Design of extremely sensitive refractive index sensors for blood glucose detection. Plasmonics, 15, 1339-1350.

[88] Nesterenko, D. V., Hayashi, S., & Sekkat, Z. (2016). Extremely narrow resonances, giant sensitivity and field enhancement in low-loss waveguide sensors. *Journal of Optics*, *18*(6), 065004.

[89] Ma, W. Z., Liu, J., Yu, G. X., Chen, W., Chen, Y. S., & Deng, X. C. (2021). Multiple resonance absorption in metal-dielectric-metal gratings with transverse cavity mode. Current Applied Physics, 27, 51.

[90] Li, J., Wei, M., Zhang, Y., et al. (2022). Ultra-high Q-factor guided mode resonance filter with metal-dielectric hybrid nanostructure. Optics Express, 30, 42489.

[91] Sreekanth, K. V., Alapan, Y., ElKabbash, M., Ilker, E., Hinczewski, M., Gurcan, U. A., De Luca, A., & Strangi, G. (2016). Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials. Nature Materials, 15, 621-627.

[92] Srivastava, A., Sharma, A. K., & Prajapati, Y. K. (2020). On the sensitivity prediction of graphene-based refractive index sensor for THz frequency. Materials Chemistry and Physics, 251, 123126.

[93] Cai, D., Lu, Y., Lin, K., Wang, P., & Ming, H. (2008). Improving the sensitivity of SPR sensors based on gratings by double-dips method (DDM). Optics Express, 16, 14597.

[94] Yariv, A. (1975). Quantum electronics (2nd ed.). John Wiley and Sons.

[95] Lee, C. H., Limei, T., & Singamaneni, S. (2010). Paper-based SERS swab for rapid trace detection on real-world surfaces. ACS Applied Materials & Interfaces, 2(2), 3429.

[96] Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Van Duyne, R. P. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. Annual Review of Analytical Chemistry, 1, 601-626.

[97] Koppens, F. H. L., Chang, D. E., & García de Abajo, F. J. (2011). Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interactions. Nano Letters, 11(8), 3370-3377.

[98] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., & Geim, A. K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. Science, 320(5881), 1308.

[99] Falkovsky, L. A. (2008). Optical properties of graphene. Journal of Physics: Conference Series, 129, 012004.

[100] Jablan, M., Buljan, H., & Soljačić, M. (2009). Plasmonics in graphene at infrared frequencies. Physical Review B, 80(24), 245435.

[101] Grigorenko, A. N., Polini, M., & Novoselov, K. S. (2012). Graphene plasmonics. Nature Photonics, 6(11), 749-758.

[102] Chen, J., Badioli, M., Alonso-González, P., Thongrattanasiri, S., Huth, F., Osmond, J., Spasenović, M., Centeno, A., Pesquera, A., Godignon, P., Elorza, A. Z., Camara, N., García de Abajo, F. J., Hillenbrand, R., & Koppens, F. H. L. (2012). Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. Nature, 487(7405), 77-81.

[103] Echtermeyer, T. J., Britnell, L., Jasnos, P. K., Lombardo, A., Gorbachev, R. V., Grigorenko, A. N., Geim, A. K., Ferrari, A. C., & Novoselov, K. S. (2011). Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene. Nature Communications, 2(1), 458.

[104] Cui, L., Wang, J., & Sun, M. (2021). Graphene plasmon for optoelectronics. Reviews in Physics, 6, 100054.

[105] Popov, V. V., Polischuk, O. V., Davoyan, A. R., Ryzhii, V., Otsuji, T., & Shur, M. S. (2020). Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities. In Graphene-based terahertz electronics and plasmonics (pp. 587-601). Jenny Stanford Publishing.

[106] Patel, S. K., Ladumor, M., Sorathiya, V., & Guo, T. (2019). Graphene based tunable grating structure. *Materials Research Express*, *6*(2), 025602.

[107] Strobbia, P., Languirand, E., & Cullum, B. M. (2015). Recent advances in plasmonic nanostructures for sensing: A review. Optical Engineering, 54(10), 100902.

[108] Li, X., Zhu, J., & Wei, B. (2016). Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. Chemical Society Reviews, 45(11), 3145-3187.

[109] Schuller, J. A., Barnard, E. S., Cai, W., Jun, Y. C., White, J. S., & Brongersma, M. L. (2010). Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. Nature Materials, 9(3), 193-204.

[110] Kim, B. S., Sternbach, A. J., Choi, M. S., Sun, Z., Ruta, F. L., Shao, Y., & Basov, D. N. (2023). Ambipolar charge-transfer graphene plasmonic cavities. Nature Materials.

[111] Zhu, W., Esteban, R., Borisov, A. G., Baumberg, J. J., Nordlander, P., Lezec, H. J., Aizpurua, J., & Crozier, K. B. (2016). Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. Nature Communications, 7, 11495.

[112] Ciraci, C., Hill, R. T., Mock, J. J., Urzhumov, Y., Fernandez-Dominguez, A. I., Maier, S. A., Pendry, J. B., Chilkoti, A., & Smith, D. R. (2012). Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement. Science, 337, 1072.

[113] Chen, W., Zhang, S., Deng, Q., & Xu, H. (2018). Probing of sub-picometer vertical differential resolutions using cavity plasmons. Nature Communications, 9, 801.

[114] Polte, J., Tuaev, X., Wuithschick, M., Fischer, A., Thuenemann, A. F., Rademann, K., ... & Emmerling, F. (2012). Formation mechanism of colloidal

silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. ACS Nano, *6*(7), 5791-5802.

[115] Popov, A. K., et al. (2006). Synthesis of isolated silver nanoparticles and their aggregates manipulated by light. Laser Physics Letters, 3(11), 546.

[116] Saade, J., & de Araújo, C. B. (2014). Synthesis of silver nanoprisms: A photochemical approach using light emission diodes. Materials Chemistry and Physics, 148(3), 1184-1193.

[117] Wu, X., et al. (2008). Photovoltage mechanism for room light conversion of citrate stabilized silver nanocrystal seeds to large nanoprisms. Journal of the American Chemical Society, 130(29), 9500-9506.

[118] Mukherji, S., Bharti, S., Shukla, G., & Mukherji, S. (2018). Synthesis and characterization of size-and shape-controlled silver nanoparticles. Physical Sciences Reviews, 4(1), 20170082.

[119] Flatau, P. J., & Draine, B. T. (2012). Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. Optics Express, 20(2), 1247-1252.

[120] Zhang, J., Langille, M. R., & Mirkin, C. A. (2010). Photomediated synthesis of silver triangular bipyramids and prisms: The effect of pH and BSPP. Journal of the American Chemical Society, 132(35), 12502-12510.

[121] 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.

[122] Kelly, J., Keegan, G., & Brennan-Fournet, M. (2012). Triangular silver nanoparticles: Their preparation, functionalisation and properties. Acta Physica Polonica A, 122(2), 337-345.

[123] Stamplecoskie, K. G., & Scaiano, J. C. (2010). Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. Journal of the American Chemical Society, 132(6), 1825-1827.

[124] Jana, D., & De, G. (2011). Spontaneous generation and shape conversion of silver nanoparticles in alumina sol, and shaped silver nanoparticle incorporated alumina films. Journal of Materials Chemistry, 21(16), 6130-6136.

[125] Yang, Y., et al. (2013). White light assisted photosensitized synthesis of Ag nanoparticles: Excited-state hydrogen bonding roles. The Journal of Physical Chemistry C, 117(22), 11858-11865.

[126] 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.

[127] Xue, C., & Mirkin, C. A. (2007). pH-switchable silver nanoprism growth pathways. Angewandte Chemie, 119(12), 2082-2084.

[128] Sato-Berrú, R. Y., Vázquez-Olmos, A. R., Mejía-Uriarte, E. V., Mata-Zamora, M. E., Solís-Gomez, 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.

[129] Mayer, K. M., & Hafner, J. H. (2011). Localized surface plasmon resonance sensors. Chemical Reviews, 111(6), 3828-3857.

[130] Funari, R., Chu, K. Y., & Shen, A. Q. (2020). Detection of antibodies against SARS-CoV-2 spike protein by gold nanospikes in an opto-microfluidic chip. Biosensors and Bioelectronics, 169, 112578.

[131] Moskovits, M. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. Journal of Raman Spectroscopy, 36(6-7), 466-470.

[132] Hakonen, A., Andersson, P. O., Schmidt, M. S., Rindzevicius, T., & Käll, M. (2015). Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review. Analytica Chimica Acta, 893, 1-13.

[133] Brongersma, M. L., Halas, N. J., & Nordlander, P. (2015). Plasmon-induced hot carrier science and technology. Nature Nanotechnology, 10(1), 25-34.

[134] Zhang, Y., He, S., Guo, W., Hu, Y., Huang, J., Mulcahy, J. R., & Wei, W. D. (2018). Surface-plasmon-driven hot electron photochemistry. Chemical Reviews, 118(6), 2927-2954.

[135] Jain, P. K., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2007). Au nanoparticles target cancer. Nano Today, 2(1), 18-29.

[136] Yu, N., & Capasso, F. (2014). Flat optics with designer metasurfaces. Nature Materials, 13(2), 139-150.

[137] Wind, M. M., Vlieger, J., & Bedeaux, D. (1987). The polarizability of a truncated sphere on a substrate. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 141(1-2), 33-57.

[138] Draine, B. T., & Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. Journal of the Optical Society of America A, 11(4), 1491-1499.

[139] Bulavinets, T., Yaremchuk, I., Iluin, O., & Bobitski, Y. (2022). Influence of optical radiation on the silver nanoparticles formation. *Applied Nanoscience*, *12*(4), 939-945.

[140] Yurkin, M. A., & Hoekstra, A. G. (2007). The discrete dipole approximation: An overview and recent developments. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 106(1-3), 558-589.

[141] Purcell, E. M., & Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. The Astrophysical Journal, 186, 705-714.

[142] Refractive Index Database. (n.d.). Refractive index database. Retrieved from https://refractiveindex.info

[143] Ilin O., Bulavinets T., Stakhira P., Yaremchuk I. (2025). Modeling of optical properties of metal-organic nanoshells for light-emitting applications. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. Випуск 5 / 2025(154), с. 303 – 310

[144] Iluin O. V., Bulavinets T., Yaremchuk I. Y. Plasmonic properties of the silver nanoparticles in an organic matrix // Advanced materials and technologies : book of abstracts of 27th International conference-school (Palanga, Lithuania, 25–29 August, 2025). – 2025. – С. 80.

[145] Ilin O. V., Bulavinets T. O., Melnykov S., Kuzyk N., Lavriv N., Hladun M., Helzhynskyy I., Yaremchuk I. Y. Optical properties of nanoparticle composites for applications in organic light-emitting structures // Physical and technological problems of transmission, processing, and storage of information in

infocommunication systems : proceedings of Xth International scientific and practical conference, dedicated to the 150th anniversary of Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University and the 35th anniversary of the department of radio engineering and information security, 15–17 May 2025, Chernivtsi, Ukraine. – 2025. – С. 87.

[146] Chen, H., Shao, L., Li, Q., & Wang, J. (2013). Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, *42*(7), 2679-2724.

[147] Ilin, O., Smachylo, Y., Mysiuk, Y., Bulavinets, T., Fitio, V., & Yaremchuk, I. (2024, May). Silver Ellipsoidal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering Applications. In *2024 IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 219-222). IEEE.

[148] Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ’2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року)

[149] Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ’2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року) присвяченої пам’яті Георгія Євлампійовича Давидюка (80-річчю з дня народження). – 2024. – С. 22.

[150] Konig, T. A., Ledin, P. A., Kerszulis, J., Mahmoud, M. A., El-Sayed, M. A., Reynolds, J. R., & Tsukruk, V. V. (2014). Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube–polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer. *ACS nano*, *8*(6), 6182-6192.

[151] Fitio, V., Yaremchuk, I., Vernyhor, O., & Bobitski, Y. (2020). Resonance of surface-localized plasmons in a system of periodically arranged copper and

aluminum nanowires on a dielectric substrate. *Applied Nanoscience*, *10*(8), 2609-2616.

[152] Pinchuk, A., Hilger, A., von Plessen, G., & Kreibig, U. (2004). Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, *15*(12), 1890-1896.

[153] Мисюк, Ю. І., Смачило, Ю. Б., Ільїн, О. В., Булавінець, Т. О., & Яремчук, І. Я. (2024). Interaction of Silver Nanoparticles with a Substrate Under Plasmonic Resonance Conditions. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, *29*(3), 303929

[154] Smachylo Y., Iluin O. V., Mysiuk Y., Bulavinets T. O., Yaremchuk I. Y. Study of the interaction between silver nanoparticles and substrate under plasmon resonance // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали VI міжнародної наукової конференції, присвяченої пам'яті Джордано Бруно, Луцьк, Світязь, 09–12.06.2025. – 2025. – С. 42–43.

[155] Iluin O. V., Smachylo Y., Mysiuk Y., Hladun M., Ivaniuk K., Bulavinets T., Fitio V., Yaremchuk I. Silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy application // Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024 : abstract book of International research and practice conference (Uzhhorod, 21–24 of August 2024). – 2024. – С. 537

[156] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. RSC Advances, 10(26), 15328-15345

[157] Wang, S., Zhang, D. W., & Zhou, P. (2019). Two-dimensional materials for synaptic electronics and neuromorphic systems. Science Bulletin, 64(15), 1056-1066

[158] Chen, K., Zhou, X., Cheng, X., Qiao, R., Cheng, Y., Liu, C., Xie, Y., Li, W., Sun, J., Zhou, E., Han, F., Yang, S.-W., Liu, Z., & Yu, G. (2019). Graphene photonic crystal fibre with strong and tunable light-matter interaction. Nature Photonics, 13(11), 754-759

[159] Kuzyk R., Iluin O. V., Yaremchuk I. Y. (2023) Graphene – gold grating-based structure to achieve enhanced electromagnetic field distribution// Infocommunication Technologies and Electronic Engineering = Інфокомунікаційні технології та електронна інженерія. Vol. 3, № 2. – P. 180–186.

[160] Song, B., Gu, H., Zhu, S., Jiang, H., Chen, X., Zhang, C., & Liu, S. (2018). Broadband optical properties of graphene and HOPG investigated by spectroscopic Mueller matrix ellipsometry. Applied Surface Science, 439, 1079-1087.

[161] Fitio, V. M., Bulavinets, T. O., Ilin, O. V., & Yaremchuk, I. Y. (2024). Field enhancement with waveguide resonance by the structure dielectric grating/dielectric layer/metal substrate. Journal of Nano- and Electronic Physics. Vol. **16** No 2, 02017(5pp)

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Ilin O., Bulavinets T., Stakhira P., Yaremchuk I. (2025). Modeling of optical properties of metal-organic nanoshells for light-emitting applications. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. Випуск 5 / 2025(154), с. 303 – 310 -(фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.32782/1995-0519.2025.5.35

Особистий внесок здобувача: проведення чисельного моделювання спектрів екстинкції металоорганічних наноструктур, аналіз та інтерпретація отриманих результатів.

2. Fitio, V. M., Bulavinets, T. O., Ilin, O. V., & Yaremchuk, I. Y. (2024). Field enhancement with waveguide resonance by the structure dielectric grating/dielectric layer/metal substrate. Journal of Nano- and Electronic Physics. Vol. **16** No 2, 02017(5pp) (індексується у Scopus, квартиль Q3). DOI: 10.21272/jnep.16(2).02017

Особистий внесок здобувача: опрацювання та обговорення результатів досліджень.

3. Мисюк, Ю. І., Смачило, Ю. Б., Ільїн, О. В., Булавінець, Т. О., & Яремчук, І. Я. (2024). Interaction of Silver Nanoparticles with a Substrate Under Plasmonic Resonance Conditions. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, *29*(3), 303929-(фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.20535/2523-4455.mea.303929

Особистий внесок здобувача: участь у розрахунках перерізів екстинкції наночастинок на підкладках різного типу, обробка та візуалізація результатів моделювання.

4. Kuzyk R., Iluin O. V., Yaremchuk I. Y. (2023) Graphene – gold grating-based structure to achieve enhanced electromagnetic field distribution// Infocommunication Technologies and Electronic Engineering =

Інфокомунікаційні технології та електронна інженерія. Vol. 3, № 2. – P. 180–186. (фахове видання України, категорія Б) https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.180

Особистий внесок здобувача: проведення моделювання розподілу електромагнітного поля в структурах графен–золота ґратка методом скінченних елементів.

5. Bulavinets, T., Yaremchuk, I., Iluin, O., & Bobitski, Y. (2022). Influence of optical radiation on the silver nanoparticles formation. *Applied Nanoscience*, *12*(4), 939-945. (індексується у Scopus, квартиль Q2). https://doi.org/10.1007/s13204-021-01754-2

Особистий внесок здобувача: участь у синтезі срібних наночастинок, проведення спектрофотометричних вимірювань, моделювання спектрів поглинання нанопризм.

6. Ilin, O., Smachylo, Y., Mysiuk, Y., Bulavinets, T., Fitio, V., & Yaremchuk, I. (2024, May). Silver Ellipsoidal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering Applications. In *2024 IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 219-222). IEEE. (індексується у Scopus). doi: 10.1109/ELNANO63394.2024.10756850.

Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків спектрів поглинання еліпсоїдальних наночастинок, оптимізація геометричних параметрів для SERS-застосувань .

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Iluin O. V., Bulavinets T., Yaremchuk I. Y. Plasmonic properties of the silver nanoparticles in an organic matrix // Advanced materials and technologies : book of abstracts of 27th International conference-school (Palanga, Lithuania, 25–29 August, 2025). – 2025. – С. 80.
8. Smachylo Y., Iluin O. V., Mysiuk Y., Bulavinets T. O., Yaremchuk I. Y. Study of the interaction between silver nanoparticles and substrate under plasmon resonance // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали VI міжнародної

наукової конференції, присвяченої пам’яті Джордано Бруно, Луцьк, Світязь, 09–12.06.2025. – 2025. – С. 42–43.

9. Ilin O. V., Bulavinets T. O., Melnykov S., Kuzyk N., Lavriv N., Hladun M., Helzhynskyy I., Yaremchuk I. Y. Optical properties of nanoparticle composites for applications in organic light-emitting structures // Physical and technological problems of transmission, processing, and storage of information in infocommunication systems : proceedings of Xth International scientific and practical conference, dedicated to the 150th anniversary of Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University and the 35th anniversary of the department of radio engineering and information security, 15–17 May 2025, Chernivtsi, Ukraine. – 2025. – С. 87.
10. Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ’2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року)
11. Iluin O. V., Smachylo Y., Mysiuk Y., Hladun M., Ivaniuk K., Bulavinets T., Fitio V., Yaremchuk I. Silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy application // Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024 : abstract book of International research and practice conference (Uzhhorod, 21–24 of August 2024). – 2024. – С. 537
12. Ільїн О. В., Смачило Ю. Б., Мисюк Ю. І., Булавінець Т. О., Яремчук І. Я. Моделювання спектральних характеристик еліпсоїдних наночастинок для застосування в підсиленій поверхнею Раманівській спектроскопії // Релаксаційні, нелінійні, акустоопичні процеси і матеріали, РНАОПМ’2024 : матеріали XII Міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 01-04 червня 2024 року) присвяченої пам’яті Георгія Євлампійовича Давидюка (80-річчю з дня народження). – 2024. – С. 22.

ДОДАТОК Б

Акт впровадження в навчальний процес

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор
Національного університету
«Львівська політехніка»
Ірина ХОМИШИН
«31» березня 2026 р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта
Ільїна Олександра Вікторовича «Налаштування плазмонного резонансу у металевих наноструктурах для підсилення ближнього поля»
представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії
у навчальному процесі кафедри електронної інженерії

Комісія у складі в.о. завідувача кафедри електронної інженерії доц., д-ра філ. Булавінець Т.О., проф., д.т.н. Стахіри П.Й., проф., д.ф.-м.н. Фітя В.М. та доц., д-ра філ. Мельникова С.О. розглянула використання результатів дисертації аспіранта Ільїна О.В. «Налаштування плазмонного резонансу у металевих наноструктурах для підсилення ближнього поля» у навчальному процесі кафедри електронної інженерії.

Зокрема, модернізовано практикум для студентів спеціальності 171 «Електроніка» з дисципліни «Функціональна електроніка», в якому використано результати досліджень щодо керування плазмонними властивостями наночастинок срібла та золота в органічній матриці та особливостей виготовлення плазмонних наноструктурованих підкладок для сенсорних застосувань.

Голова комісії
В.о. завідувача кафедри електронної інженерії
д.філ.,доц Тетяна БУЛАВІНЕЦЬ

Члени комісії:
д.т.н., проф. Павло СТАХІРА

д.ф.-м.н., проф. Володимир ФІТЬО

д.філ. Сергій МЕЛЬНИКОВ