

FABRICATION OF ANISOTROPIC SILVER NANOPARTICLES BY COMBINATION OF BLUE AND GREEN LED IRRADIATION FOR MELAMIN DETECTION APPLICATIONS

Vu Xuan Hoa

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 19/4/2021 Revised: 18/5/2021 Published: 24/5/2021	This paper presents anisotropic silver nanoparticles fabricated by photochemical method by changing from blue to green radiation at different exposure times on small spherical seed nanoparticles (~7 nm). Morphology and size of obtained nanoparticles were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FESEM). Crystal structure, elemental composition was investigated by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersion spectroscopy (EDX). Optical properties of obtained silver nanoparticles product were analyzed by UV-Vis absorption spectroscopy. The obtained anisotropic silver nanoparticles were triangular, rounded triangular and cross-shaped flat plates and nanodecahedra. Silver nanodecahedra were formed by stimulating on spherical silver nanoparticles under blue LED (BLED). Triangular silver nanoparticles were formed when the seeds are excited by a green LED (GLED). The results of investigating the applicability of silver nanoparticles for melamin detection by using surface enhancement Raman scattering (SERS) technique reached high sensitivity (10^{-6} M). The anisotropic silver nanoparticles promise to many interesting researches in analysis method and detecting toxic substances in food safety thanks to silver nanoparticles such as Raman sensors in the future.
KEYWORDS Silver nanoparticles Surface enhanced Raman scattering Absorption spectra X-ray diffraction Melamin	

CHẾ TẠO CÁC NANO BẠC DỊ HƯỚNG BẰNG KÍCH THÍCH TỔ HỢP LED XANH LÁ VÀ LED XANH DƯƠNG CHO ỨNG DỤNG PHÁT HIỆN MELAMIN

Vũ Xuân Hòa

Trường Đại học Khoa học - ĐHTH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 19/4/2021 Ngày hoàn thiện: 18/5/2021 Ngày đăng: 24/5/2021	Bài báo này trình bày các nano bạc dị hướng được chế tạo bằng phương pháp quang hóa bằng cách lần lượt kích thích ánh sáng LED xanh lá và LED xanh dương với các thời gian khác nhau lên các mầm nano cầu kích thước nhỏ (~7 nm). Hình thái, kích thước được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Cấu trúc tinh thể, thành phần nguyên tố được đo đạc khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng (EDX). Tính chất quang của các sản phẩm nano bạc sau chế tạo được phân tích bởi phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis. Các nano bạc dị hướng nhận được là các tấm phẳng dạng tam giác, dạng tam giác cụt, dạng lục giác và dạng hợp diện. Các nano hợp diện được hình thành khi kích thích các nano bạc dạng cầu dưới LED xanh dương (BLED). Các tấm phẳng nano bạc dạng tam giác được hình thành khi các mầm được kích thích bởi LED xanh lá (GLED). Kết quả khảo sát khả năng ứng dụng của các nano bạc trong phát hiện melamin bằng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) cho độ nhạy cao (10^{-6} M). Từ đây hứa hẹn nhiều nghiên cứu thú vị tiếp theo trong lĩnh vực phân tích, phát hiện các chất độc hại trong an toàn thực phẩm nhờ vào các nano bạc như những cảm biến Raman.
TỪ KHÓA Nano bạc Tán xạ Raman tăng cường bề mặt Phổ hấp thụ Nhiễu xạ tia X Melamin	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4391>

Email: hoavx@tnus.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

143

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Mở đầu

Các nano kim loại quý như nano bạc (AgNPs) đang được đặc biệt quan tâm và chú ý trong khoảng vài thập kỷ trở lại đây, do chúng có tính chất quang vô cùng lý thú [1]–[3]. Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) có thể dễ dàng được điều khiển từ vùng nhìn thấy đến hồng ngoại gần nhờ thay đổi kích thước và hình dạng của hạt nano như dạng cầu [4], dạng tam giác [5], dạng hợp diện [6],... Các dạng nano bạc này có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau, như phương pháp khử hóa học, phương pháp vật lý (ăn mòn laser, plasma lạnh, chiếu LED,...), phương pháp tổng hợp xanh sinh học,... từ đó chúng có nhiều lợi thế ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quang điện tử, trong y sinh học hay cả trong môi trường.

Một trong các phương pháp hữu hiệu của vật lý để chế tạo các nano bạc dị hướng là dùng ánh sáng của đèn LED để kích thích vào các hạt nano bạc dạng cầu rất nhỏ (~vài nano mét) gọi là mầm. Dưới kích thích của photon chiếu tới, các nano bạc mầm hấp thụ năng lượng và chuyển đổi hình thái và kích thước sang dạng khác cầu (dị hướng), như dạng tấm phẳng tam giác, tam giác cụt góc khi được chiếu bởi LED xanh lá [7], dạng hợp diện khi mầm được chiếu bởi LED xanh dương [8], [9]. Tuy nhiên, nếu tổ hợp chiếu đồng thời hoặc chiếu lần lượt 2 loại LED này vào mầm nano bạc thì chưa có nhiều nhóm thực hiện nghiên cứu. Gần đây nhất có công bố của P. E. Cardoso-Avil và cộng sự đã có thí nghiệm đầu tiên về vấn đề này [10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả các nano bạc dị hướng được hình thành bằng phương pháp quang hóa dưới sự hỗ trợ của ánh sáng LED xanh lá và xanh dương. Thí nghiệm được tiến hành gồm hai bước chính là: đầu tiên chế tạo các mầm nano bạc (AgNPs) dạng cầu, tiếp đến là chiếu LED xanh dương rồi đến xanh lá vào dung dịch chứa mầm AgNPs. Thí nghiệm được lặp lại khi đổi thứ tự chiếu 2 loại LED này với các thời gian khác nhau. Cuối cùng, các sản phẩm nano bạc được thử nghiệm phát hiện melamin bằng phương pháp tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS).

2. Phương pháp nghiên cứu

Bạc nitrate (AgNO_3 , 99,92%) được sử dụng như tiền chất. Trisodium citrate (TSC, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,96%), sodium borohydride (NaBH_4 , 99,93%) cả hai có tác dụng như chất khử khi tạo mầm AgNPs. Melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) được dùng như chất cần phân tích hấp phụ trên để nano trong thí nghiệm SERS. Tất cả các hóa chất đều được mua từ Sigma-Aldrich Chemical Co. (Mỹ), polyvinyl pyrrolidone (PVP, molar weight (MW) 29,000 g/mol) được mua từ Merck (Đức). Các dung dịch được chuẩn bị bằng cách sử dụng nước cất khử ion. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không có sự điều chế thêm nào khác.

Các hạt nano bạc mầm được điều chế như trong công bố trước của chúng tôi [8], [11]. Một cách tóm tắt về quy trình tạo mầm AgNPs như sau: 1 ml dung dịch AgNO_3 (0,01 M), 0,2 ml trisodium citrate solution (TSC, 0,3 M), 0,3 ml dung dịch PVP với nồng độ 0,1 mM được trộn đều trong bình nước cất khử ion dung tích 100 ml. Tiếp đến dung dịch hỗn hợp được khuấy từ mạnh (1500 vòng/phút) ở nhiệt độ phòng trong thời gian 10 phút để đảm bảo sự đồng nhất. Tiếp theo nhỏ từ từ (từng giọt) một lượng 0,5 ml NaBH_4 (0,05 M) vào dung dịch hỗn hợp ở điều kiện lạnh (bình phản ứng được đặt chìm trong đá lạnh) và khuấy từ liên tục trong 1 giờ (h). Ngay trước khi thêm NaBH_4 dung dịch không màu (gần như trong suốt), sau khi thêm từng giọt NaBH_4 , dung dịch ngay lập tức chuyển sang màu vàng sáng và sau khoảng 3 phút thì thành màu vàng nhạt. Đây chính là màu của các hạt keo nano bạc dạng cầu khi có ánh sáng tự nhiên chiếu vào mẫu. Tiếp tục duy trì phản ứng có khuấy từ mạnh trong 1h sau đó dừng khuấy và để sản phẩm ở nhiệt độ phòng.

Giai đoạn tiếp theo là chiếu tổ hợp ánh sáng LED vào dung dịch mầm vừa chế tạo ở trên. Thí nghiệm được thực hiện với 2 nhóm mẫu: (i) lấy 20 ml mầm để chiếu LED xanh dương (1,2 mW/cm^2) trong 5 phút (ký hiệu mẫu B 5), tiếp theo chiếu LED xanh lá với thời gian khác nhau 20, 25, 40 và 60 phút (ký hiệu mẫu: B 5+G 20, B 5+G 25, B 5+G 40 và B 5+G 60 tương ứng);

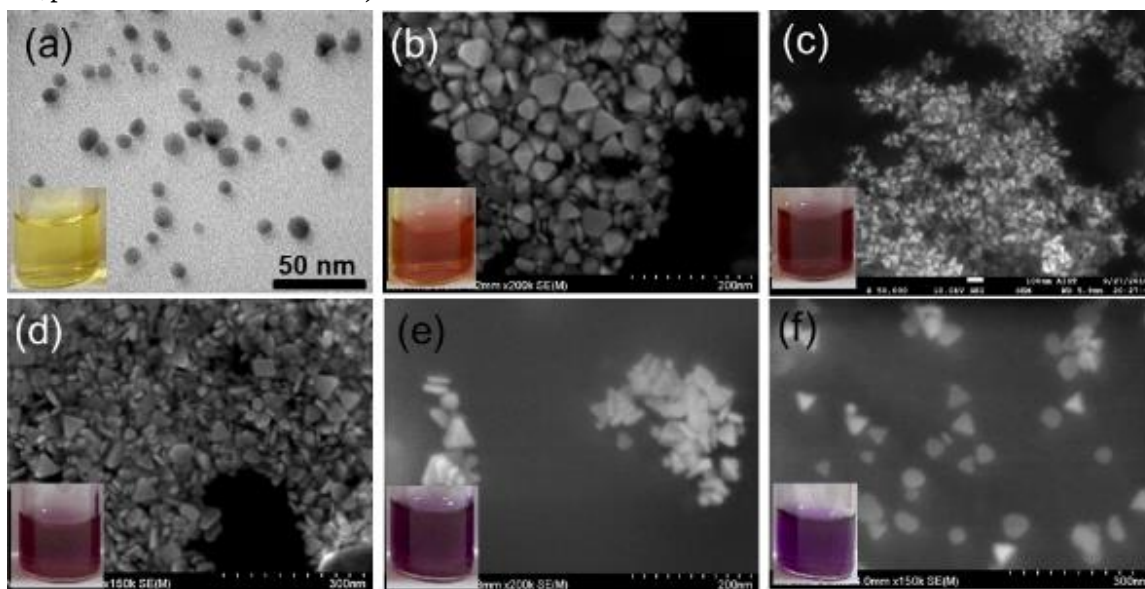
(ii) lấy 20 ml mầm để chiếu LED xanh lá ($1,2 \text{ mW/cm}^2$) trong 30 phút (ký hiệu mẫu G 30), tiếp đến chiếu LED xanh dương với thời gian thay đổi 20, 25, 40 và 60 phút (ký hiệu mẫu: G 30+B 20, G 30+B 25, G 30+B 40 và G 30+B 60 tương ứng).

Các sản phẩm sau khi được chiếu LED được bảo quản ở 4°C trong bóng tối để sẵn sàng cho việc thử nghiệm phát hiện melamin.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái và kích thước nano bạc dị hướng

Để khảo sát hình thái và kích thước, các nano bạc sau khi chế tạo được đo trên hệ kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S4800, Japan) vận hành ở chế độ chân không cao ở điện thế 5 kV. Hình 1 biểu diễn ảnh FESEM của các nano bạc mầm và dị hướng sau khi chiếu LED xanh dương rồi đến LED xanh lá, phần thêm vào trong ảnh tương ứng là ảnh chụp màu của dung dịch nano. Hình 1a cho thấy, các AgNPs có dạng cầu, kích thước khoảng từ 4-8 nm. Màu của dung dịch hạt AgNPs có màu vàng nhạt. Kết quả này phù hợp với các công bố trước của các tác giả khác và của nhóm chúng tôi [8], [12]. Hình 1 (b-f) là ảnh FESEM của các mẫu tương ứng B 5, B 5+G 20, B 5+G 25, B 5+G 40 và B 5+G 60. Ngay sau khi chiếu LED xanh dương được 5 phút (mẫu B 5 hình 1b) cho thấy xuất hiện các nano bạc dạng hợp diện, một số dạng hình thoi, một số dạng tam giác phẳng và màu của dung dịch từ vàng nhạt chuyển thành cam đậm. Nhìn chung chúng có kích thước cạnh khoảng từ 35-55 nm. Cơ chế tạo thành các hợp diện có thể giải thích là do tương quan ưu tiên phát triển cạnh của hạt ở dao động plasmon lưỡng cực mặt trong với sóng ánh sáng kích thích (485 nm) [7]. Sau đó chuyển sang chiếu ánh sáng LED xanh lá 20, 25, 40 và 60 phút đối với các mẫu B 5+G 20, B 5+G 25, B 5+G 40 và B 5+G 60 tương ứng hình 1c, d, e và f cho thấy, hầu hết các nano bạc nhận được dạng tấm phẳng tam giác, tam giác cắt góc, một số dạng đĩa, lục giác. Kích thước cạnh của chúng lớn hơn (khoảng 40-60 nm) so với trường hợp chỉ chiếu LED xanh dương. Dung dịch chứa hạt chuyển sang màu ánh tím đậm (ảnh chụp thêm vào mỗi ảnh hình 1).



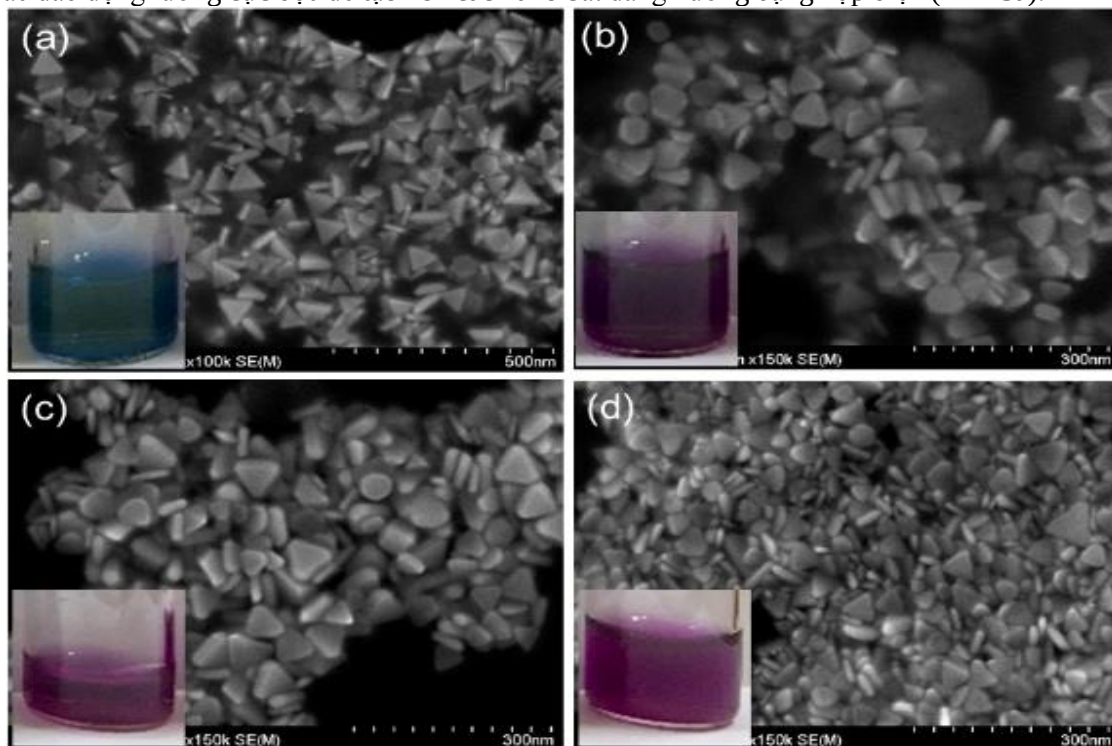
Hình 1. Ảnh FESEM của các mầm nano bạc và sau khi chiếu lần lượt LED xanh dương và LED xanh lá. (a) các mầm AgNPs; (b) B 5; (c)- (f) tương ứng là các mẫu B 5+G 20, B 5+G 25, B 5+G 40 và B 5+G 60.

Thí nghiệm tiếp theo được thực hiện khi chiếu LED xanh lá 30 phút trước khi kích thích bằng LED xanh dương với các thời gian 20, 25, 40 và 60 phút. Hình 2 thể hiện ảnh FESEM của các mẫu sau khi nhận được. Dễ dàng thấy rằng, ngay sau khi chiếu 30 phút LED xanh lá, dung dịch

chuyển từ màu vàng nhạt sang màu xanh lục (hình 2a) và các nano bạc dạng tam giác được hình thành. Quan sát dưới ảnh FESEM cho thấy, các tấm phẳng tam giác này có kích thước khá đồng đều 55 nm (mẫu G 30 hình 2a). Hình 2 (b-d) biểu diễn ảnh FESEM của các mẫu G 30 khi tiếp tục chiếu LED xanh dương với thời gian tương ứng 20, 40 và 60 phút (ký hiệu G 30+B 20, G 30+B 40 và G 30+B 60). Quan sát cho thấy các tấm nano tam giác bị ăn mòn ở phần góc trở nên tròn hơn, xuất hiện thêm một số tấm dạng lục giác, đĩa tròn. Có thể thấy rằng, kích thước của các nano này gần như không có sự thay đổi so với mẫu G 30.

3.2. Phổ hấp thụ

Để khảo sát tính chất quang của các cấu trúc nano bạc dị hướng, phổ hấp thụ UV-Vis (Jasco V770, Japan) được sử dụng đo trong khoảng bước sóng từ 300-800 nm. Hình 3 biểu diễn phổ hấp thụ của 2 dãy mẫu trên. Quan sát trên hình 3a, b đều cho thấy mầm AgNPs có một đỉnh duy nhất ở bước sóng 400 nm. Điều này chứng tỏ các mầm AgNPs có dạng cầu, kích thước nhỏ, rất phù hợp với ảnh FESEM đã trình bày ở trên và cũng phù hợp với lý thuyết Mie [13]. Bây giờ chúng ta sẽ phân tích phổ hấp thụ đối với các mẫu chiếu LED xanh dương rồi đến LED xanh lá với các thời gian khác nhau (hình 3a). Nhìn chung các mẫu đều có nhiều hơn một đỉnh hấp thụ khi tăng thời gian chiếu LED. Số đỉnh phổ hấp thụ tỷ lệ với số bậc đối xứng của hạt nano [14]. Sự xuất hiện thêm đỉnh ở 504 và 560 nm là do trong quá trình chế tạo mầm, citrate đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển và ổn định của nano bạc. Khi chiếu sáng bằng LED, các hạt mầm AgNPs hấp thụ ánh sáng tạo ra dao động plasmon bề mặt kích thích phản ứng hóa học của citrate. Từ đó dẫn đến các phân tử citrate trên bề mặt hạt nano bạc bị oxi hóa này thành acetonedicarboxylate và nhường lại 2 điện tử trên bề mặt hạt AgNPs mầm. Các ion Ag^+ sẽ bị khử trên bề mặt của các hạt AgNPs mầm. Do đó, hạt mầm sẽ được phát triển có kích thước lớn hơn. Dưới kích thích của ánh sáng LED xanh dương (bước sóng ngắn ~ 485 nm) các hạt mầm sẽ hấp thụ một cách đẳng hướng tạo nên các dao động plasmon lưỡng cực, điều này ưu tiên kích thích các dao động lưỡng cực dọc để tạo nên các nano bất đẳng hướng dạng hợp diện (hình 3a).

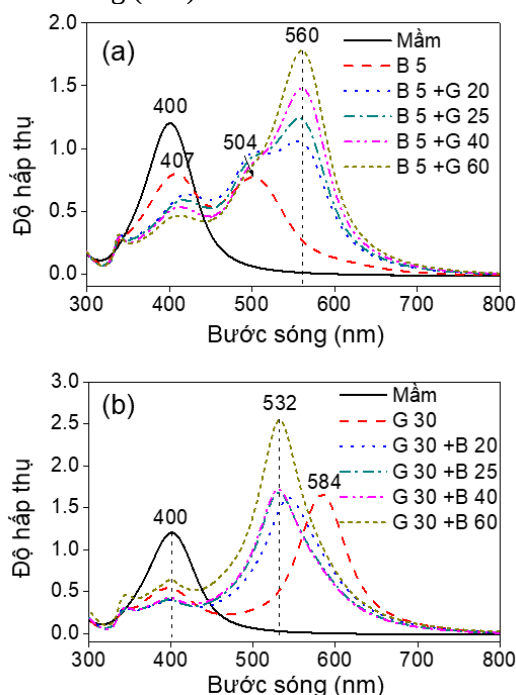


Hình 2. Ảnh FESEM của các mẫu nano sau khi chiếu tổ hợp LED xanh lá (30 phút) và sau đó chiếu LED xanh dương: (a) mẫu G30; (b) mẫu G 30+B 20; (c) mẫu G 30+B 40 và (d) mẫu G 30+B 60

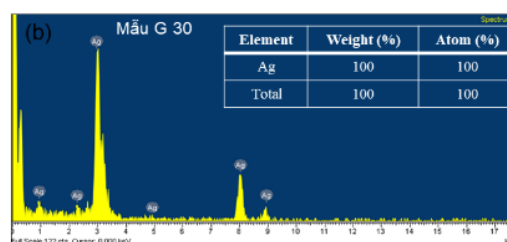
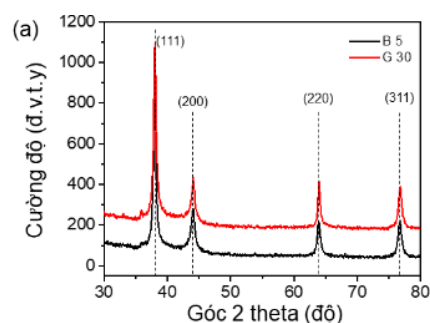
So với mẫu B 5 thì các mẫu còn lại khi tăng dần thời gian chiếu LED xanh lá có phổ hấp thụ dịch đỏ và cường độ tăng dần. Chứng tỏ kích thước hạt lớn dần. Thêm một điều thú vị là có một đỉnh nhú nhỏ ở 330 nm đều xuất hiện ở tất cả các mẫu khi có chiếu LED, đây là đỉnh đặc trưng cho bề dày của nano bạc. Đối với các mẫu khi được chiếu tổ hợp LED xanh lá trước, rồi đến LED xanh dương (G 30, G 30+B 20, G 30+B 25, G 30+B 40 và G 30+B 60) có phổ hấp thụ như hình 3b. Ngay sau khi chiếu LED xanh lá được 30 phút, đỉnh phổ thứ 2 xuất hiện ở bước sóng 584 nm đặc trưng cho nano bạc dạng tam giác (G 30). Điều này chứng tỏ các tấm nano dạng tam giác bị mòn dần ở các góc, dần đến dạng tam giác tù góc, hoặc đĩa tròn nano (như trên ảnh FESEM ở hình 2b-d). Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu trước đây [15].

3.3. Cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học

Để khảo sát cấu trúc tinh thể của các sản phẩm nano sau khi chế tạo, hệ đo nhiễu xạ tia X (XRD) Bruker D8 Advance (bước sóng $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) và quét góc 2θ từ 30° – 80° . Hình 4a biểu diễn XRD của 2 mẫu điển hình B 5 và G 30. Bốn đỉnh trong phổ nhiễu xạ XRD của 2 mẫu này đều tìm thấy ở các góc 2θ gồm 38.04° , 44.05° , 63.92° và 76.74° đặc trưng tương ứng cho các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) phản xạ Bragg của cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) so với thẻ chuẩn PDF (No. 01-071-3752) [16]. Điều này cho thấy các sản phẩm thu được là các nano bạc như mong muốn. Cường độ nhiễu xạ của đỉnh tại mặt (111) cao gấp khoảng 2,5 lần so với các đỉnh ứng với mặt (200), (220) và (311). Điều này chứng tỏ các nano bạc kết tinh mạnh theo hướng (111).



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của các nano bạc dị hướng. (a) Chiếu tổ hợp LED xanh dương (5 phút), sau đó đến LED xanh lá (20, 25, 40 và 60 phút); (b) Chiếu tổ hợp LED xanh lá (30 phút), sau đó đến LED xanh dương (20, 25, 40 và 60 phút)

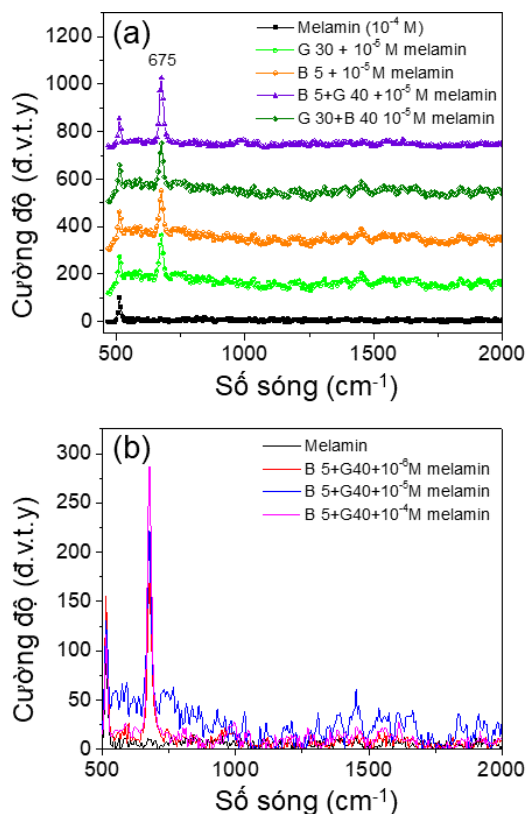


Hình 4. (a) Nhiễu xạ tia X của 2 mẫu điển hình B 5 và G 30. (b) Phổ tán sắc năng lượng của mẫu điển hình khi chiếu LED xanh lá trong 30 phút (G 30)

Để kiểm tra chắc chắn hơn về thành phần nguyên tố hóa học trong mẫu, phương pháp phổ tán sắc năng lượng (EDX) được sử dụng. Hình 4b là phổ EDX của một mẫu điển hình G 30. Kết quả cho thấy mẫu rất tinh khiết chỉ có duy nhất là nguyên tố bạc chiếm 100% trọng lượng.

3.4. Ứng dụng phát hiện melamin

Các nano bạc có tính chất plasmon lý thú, do đó chúng có nhiều khả năng ứng dụng trong y - sinh học và môi trường. Trong nghiên cứu này, tác giả đã thử nghiệm sử dụng các nano bạc như những cảm biến Raman để phát hiện chất melamin ở nồng độ thấp. Đây là một trong những chất gây độc hại nếu lạm dụng sử dụng với lượng lớn trong các thực phẩm, nhất là trong sữa để tăng chất béo. Nhìn chung, khi đo phổ Raman của melamin dạng nguyên chất thì cường độ rất thấp, tuy nhiên khi melamin hấp phụ trên bề mặt nano bạc thì tín hiệu Raman được tăng cường lên rất mạnh mặc dù với một nồng độ melamin rất nhỏ. Phương pháp này gọi là tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS).



Hình 5. (a) Phổ Raman của melamin (10^{-4} M) và phổ SERS của melamin ở nồng độ 10^{-5} M hấp phụ trên các đế từ cấu trúc nano G 30, B 5, B 5+G 40 và G 30+B 5. (b) Phổ SERS của các nồng độ melamin (10^{-6} - 10^{-4} M) hấp phụ trên đế B 5+G 40.

Phép đo phổ Raman được thực hiện trên máy Micro Raman (Horiba Xplora Plus, France) được kết nối với laser (bước sóng 532 nm), với dải đo từ 500 cm^{-1} đến 2000 cm^{-1} . Hình 5a là phổ SERS của melamin (10^{-5} M) trên các đế SERS từ cấu trúc nano thử nghiệm là B 5, G 30, B 5+G 40 và G 30+B 40 so với phổ Raman của riêng melamin (10^{-4} M) đường màu đen. Quan sát rõ ràng rằng, khi chưa có mặt của các đế SERS thì cường độ phổ Raman của melamin chưa xuất hiện (bằng 0). Ngược lại, khi có mặt của các đế SERS cho thấy tín hiệu SERS của melamin được tăng cường ngay lập tức. Đây là kết quả của sự tăng cường trường điện từ (EM) gây ra bởi dao động của các điện tử bề mặt nano khi có photon chiếu tới với phân tử chất melamin. Do bề mặt của các cấu trúc nano xù xì, góc cạnh và khoảng cách giữa các nano với nhau tạo ra những khe hẹp vô cùng nhỏ thích hợp mà chúng tạo ra nhiều điểm nóng “hot spot”, từ đó làm tăng cường trường điện từ [17]. Cơ chế của tương tác giữa melamin và AgNPs có thể được giải thích dựa trên nguyên tắc của Ping và cộng sự [18]. Nguyên tắc này là phản ứng tĩnh điện giữa các nhóm

amino tích điện dương của melamin và các điện tích âm trên bề mặt để [19]. Dải đặc trưng chính để nhận biết sự có mặt của melamin là ở số sóng 675 cm^{-1} tương ứng là mode dao động của vòng phẳng trong, nó gồm dao động của nhóm nguyên tử amino nitơ [20]. Trong số 4 mẫu làm thử nghiệm phát hiện melamin, thì mẫu B 5+G 40 cho tín hiệu SERS mạnh nhất ở nồng độ melamin 10^{-5} M . Điều này có nghĩa là chúng tạo ra được nhiều điểm nóng nhất trong số 4 mẫu làm thử nghiệm. Trên cơ sở này, tác giả tiếp tục làm thí nghiệm về giới hạn phát hiện (LOD) melamin đối với mẫu B 5+G 40. Kết quả này được thể hiện trên hình 5b. Dễ dàng thấy rằng, giới hạn còn có thể nhận biết được melamin trong trường hợp này là 10^{-6} M . Giới hạn này cho thấy để SERS từ cấu trúc nano dị hướng dạng tam giác có độ nhạy cao.

4. Kết luận

Chế tạo thành công các nano bạc dị hướng dạng hợp diện, tám tam giác, tam giác cụt,... có kích thước cạnh từ 35-55 nm bằng phương pháp quang hóa phát triển mầm dưới sự kích thích tổ hợp lần lượt ánh sáng LED xanh dương đến LED xanh lá và ngược lại. Các sản phẩm kết tinh tốt và có độ tinh khiết cao. Các cấu trúc nano bạc dị hướng đều cho khả năng ứng dụng phát hiện melamin bằng SERS và có giới hạn phát hiện 10^{-6} M . Kết quả này hứa hẹn có thể tạo ra các cảm biến Raman để phân tích định lượng và phát hiện melamin trong các thực phẩm (như sữa,...) có độ nhạy cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. Venkatesh, "Metallic Nanoparticle: A Review," *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 3765-3775, 2018.
- [2] A. Sánchez-Iglesias *et al.*, "Chemical seeded growth of Ag nanoparticle arrays and their application as reproducible SERS substrates," *Nano Today*, vol. 5, no. 1, pp. 21-27, 2010.
- [3] J. Haber and K. Sokolov, "Synthesis of stable citrate-capped silver nanoprisms," *Langmuir*, vol. 33, no. 40, pp. 10525-10530, 2017.
- [4] G. Zhou and W. Wang, "Synthesis of silver nanoparticles and their antiproliferation against human lung cancer cells in vitro," *Orient. J. Chem.*, vol. 28, no. 2, pp. 651-655, 2012.
- [5] M. Zannotti, A. Rossi, and R. Giovannetti, "SERS activity of silver nanosphere, triangular nanoplates, hexagonal nanoplates and quasi-spherical nanoparticles: Effect of shape and morphology," *Coatings*, vol. 10, no. 3, pp. 253-265, 2020.
- [6] S. Lee, S. Chang, Y. Lai, C. Lin, and C. Tsai, "Effect of Temperature on the Growth of Silver Nanoparticles Using Plasmon-Mediated Method under the Irradiation of Green LEDs," *Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 7781-7798, 2014.
- [7] T. T. H. Pham *et al.*, "Synthesis and In-Depth Study of the Mechanism of Silver Nanoplate and Nanodecahedra Growth by LED Irradiation for SERS Application," *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 8, pp. 5009-5027, 2020.
- [8] X. H. Vu, D. Dien, T. Ha, and T. Trang, "The sensitive detection of methylene blue using silver nanodecahedra prepared through a photochemical route," *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 38974-38988, 2020.
- [9] H. Wang *et al.*, "Transformation from Silver Nanoprisms to Nanodecahedra in a Temperature-Controlled Photomediated Synthesis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 45, pp. 1-6, 2012.
- [10] C. M. Krishna, "Photochemical transformation of silver nanoparticles by combining blue and green irradiation," *J. Nano. Res.*, vol. 17, no. 160, pp. 1-10, 2015.
- [11] T. T. H. Pham *et al.*, "The structural transition of bimetallic Ag-Au from core/shell to alloy and SERS application," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 41, pp. 24577-24594, 2020.
- [12] H. Lu, H. Zhang, X. Yu, S. Zeng, K. T. Yong, and H. P. Ho, "Seed-mediated Plasmon-driven Regrowth of Silver Nanodecahedrons (NDs)," *Plasmonics*, vol. 7, no. 1, pp. 167-173, 2012.
- [13] A. Vincenzo, P. Roberto, F. Marco, M. M. Onofrio, and I. Maria Antonia, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 20, 2017, Art. no. 203002.
- [14] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth Through Plasmon Excitation," *Nature*, vol. 425, no. 4, pp. 487-490, 2003.
- [15] J. M. Kelly, G. Keegan, and M. E. Brennan-Fournetb, "Triangular silver nanoparticles: Their

- preparation, functionalisation and properties,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 122, no. 2, pp. 337-345, 2012.
- [16] V. K. Rao and T. P. Radhakrishnan, “Tuning the SERS Response with Ag-Au Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 12767-12773, 2015.
- [17] T. Wu, S. Yang, and X. Li, “Tunable plasmon resonances and enhanced local fields of spherical nanocrescents,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 16, pp. 8397-8403, 2013.
- [18] H. Ping *et al.*, “Visual detection of melamin in raw milk by label-free silver nanoparticles,” *Food Control*, vol. 23, no. 1, pp. 191-197, 2012.
- [19] F. Sun *et al.*, “Analytical methods and recent developments in the detection of melamin,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1239-1249, 2010.
- [20] T. B. N. Nguyen, V. H. Chu, T. T. Nguyen, T. N. Nguyen, and H. N. Tran, “Optimization and Characterization of Paper-based SERS Substrates for Detection of Melamin,” *Commun. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. 345-353, 2020.