

## НАНОЧАСТИЦЫ

# Создание декорированных золотыми нанокластерами наночастиц $TiO_2$ с использованием метода жидкофазной лазерной абляции

С.О.Гурбатов, Н.Минчева, С.Ивамори, С.А.Кулинич, А.А.Кучмижак

*Продemonстрировано формирование аморфных сферических наночастиц диоксида титана ( $TiO_2$ ), декорированных наночастицами золота, при облучении диспергированных в водном растворе тетрахлораурата водорода ( $HAuCl_4$ ) коммерческих нанопорошков  $TiO_2$  наносекундными импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера. Установлено, что формирование таких гибридных наноструктур происходит в процессе лазерно-индуцированного переплавления исходных наночастиц, стимулированного восстановленными на их поверхности нанокластерами золота, которые обеспечивают более эффективное поглощение видимого лазерного излучения диоксидом титана. Морфология и химический состав полученных гибридных наноматериалов детально исследованы методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и энергодисперсионного анализа. Продemonстрирована возможность контроля среднего размера и количества восстановленных на поверхности  $TiO_2$  наночастиц золота путем подбора соотношения концентраций исходного наноматериала и  $HAuCl_4$ . Спектроскопические исследования рассеяния света единичными гибридными наночастицами, а также численные расчеты структуры электромагнитных полей вблизи их поверхности указывают на перспективность использования таких гибридных наноматериалов для различных применений в современной оптике, оптоэлектронике и нанофотонике, например для создания хемо- и биосенсорных платформ, а также солнечных элементов нового поколения.*

**Ключевые слова:** гибридные наноматериалы, лазерная абляция в жидкости, диоксид титана.

## 1. Введение

Изучение оптических свойств наночастиц на основе металлов, поддерживающих индуцируемые оптическим излучением резонансные колебания электронной плотности (локализованный плазмонный резонанс), а также субмикронных структур на основе диэлектриков и полупроводников с высоким показателем преломления, уже несколько десятилетий является магистральным направлением фундаментальных и прикладных исследований в таких активно развивающихся областях, как нанофотоника, плазмоника, оптоэлектроника и др. [1–4]. Неослабевающая популярность такого рода наноматериалов связана с их уникальными оптическими свойствами. В частности, вблизи поверхности плазмон-активных наночастиц можно генерировать многократно усиленные электромагнитные поля («горячие точки»), локализованные на субволновых масштабах, тогда как диэлектрические резонаторы субмикронного размера поддерживают опти-

чески индуцированные электрический и магнитный отклики (резонансы Ми), обеспечивающие как существенное усиление поля внутри частицы, так и возможность управления диаграммой направленности излучения [5, 6]. Очевидно, что комбинация уникальных оптических свойств диэлектрических и плазмонных материалов в рамках единой миниатюрной системы позволит сочетать управляемый и перестраиваемый магнитный оптический отклик с высокой степенью локализации и усиления электромагнитного поля, открывая перспективы для создания наноматериалов с уникальными оптическими свойствами, оптимизированным соотношением радиационных и нерadiационных потерь, а также расширенным рабочим спектральным диапазоном [7, 8]. В частности, подобного рода гибридные наноструктуры перспективны для реализации наноразмерных устройств управления светом и оптических переключателей, усиления нелинейно-оптических эффектов, а также хемо- и биосенсоров, работающих на эффектах поверхностно-усиленной фотолюминесценции, комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения [9–12]. Следует также отметить, что гибридные металл-диэлектрические наноматериалы активно исследуются в различных фото- и электрокаталитических приложениях [13, 14].

Вместе с тем различие характерных размеров полупроводниковых и диэлектрических наночастиц (диаметры 200–500 нм), а также плазмонных наночастиц с размерами менее 50 нм, требуемых для получения резонансного отклика в видимой области спектра от обеих функциональных частей, делает изготовление гибридных металл-диэлектрических наноструктур достаточно трудоемким, даже с использованием передовых и крайне дорогостоящих методов литографии. Использование технологий жидкофазной химии позволяет формировать наночастицы

**С.О.Гурбатов, А.А.Кучмижак.** Институт автоматизации и процессов управления ВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: gurbatov\_slava@mail.ru  
**N.Mintcheva.** Department of Chemistry, University of Mining and Geology, Sofia 1700, Bulgaria; Research Institute of Science and Technology, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan  
**S.Iwamori.** Research Institute of Science and Technology, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan  
**С.А.Кулинич.** Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; Research Institute of Science and Technology, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

Поступила в редакцию 2 марта 2020 г., после доработки – 10 апреля 2020 г.

различных металлов на функционализированной поверхности диэлектрических частиц [15, 16]. Однако данный подход практически не дает возможности контролировать размер сформированных металлических наночастиц, который главным образом и определяет их оптические свойства. При этом использование различных токсичных веществ в процессе химического синтеза гибридных наноматериалов не отвечает растущим требованиям к экологичности процесса изготовления.

В последние годы импульсная лазерная абляция в жидкостях (Pulsed Laser Ablation in Liquids (PLAL)) показала себя как универсальная, высокоэффективная и экономически обоснованная технология синтеза наноматериалов и различных функциональных наноструктур [17–21]. В отличие от методов жидкофазного химического синтеза, PLAL осуществляется при обычных условиях окружающей среды и не требует экстремальных температур и/или давлений, является химически простой и экологически чистой технологией, не предполагающей образования больших количеств побочных продуктов и не требующей использования катализаторов. Эти факторы обеспечивают получение химически чистых наноматериалов с высокой поверхностной активностью. Интенсивное лазерное облучение создает уникальные физические условия для генерации наноматериалов – гигантские давления и температуры в несколько тысяч кельвинов, что позволяет получать наночастицы с уникальными метастабильными фазами [22–30]. Кроме того, метод позволяет синтезировать даже наноструктуры с комплексным химическим составом и морфологией (например, наночастицы типа ядро–оболочка, сплавные и декорированные, полые и несферические наночастицы и т. д.). Их основные характеристики можно контролировать, варьируя основные параметры лазерного облучения, а также типы жидкости и мишени. Вместе с тем к настоящему времени опубликовано лишь несколько работ об использовании метода PLAL для получения декорированных плазмонными наночастицами диэлектрических наноматериалов, причем потенциал использования таких гибридных наноматериалов в задачах нанопластики практически не обсуждается [31–33].

В настоящей работе продемонстрирована возможность формирования сферических наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), декорированных наночастицами золота, при облучении диспергированных в водном растворе тетрахлоаурата водорода ( $\text{HAuCl}_4$ ) коммерческих нанопорошков  $\text{TiO}_2$  наносекундными импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера. Установлено, что формирование таких гибридных наноструктур происходит в процессе лазерно-индуцированного переплавления исходных наночастиц, стимулированного восстановленными на их поверхностях нанокластерами золота, которые обеспечивают более эффективное поглощение видимого лазерного излучения диоксидом титана. Продемонстрирована возможность контроля среднего размера и плотности декорирующей поверхность  $\text{TiO}_2$  наночастиц золота путем вариации соотношения концентраций исходных наночастиц и  $\text{HAuCl}_4$ . Проведенные спектроскопические исследования особенностей рассеяния света единичными гибридными наночастицами, а также соответствующие численные расчеты структуры электромагнитных полей вблизи их поверхности указывают на перспективность использования таких гибридных наноматериалов для различных применений современной оптики, оптоэлектроники и нанопластики, например для реализации хемо- и биосен-

сорных систем, а также солнечных элементов нового поколения.

## 2. Материалы и методы

Для создания декорированных золотом сферических наночастиц  $\text{TiO}_2$  исходным материалом служил коммерчески доступный нанопорошок  $\text{TiO}_2$  (кристаллическая фаза – анатаз, Wako Chemicals, 99.99%) со средним размером частиц 120 нм. Сначала наночастицы  $\text{TiO}_2$  диспергировались в деионизированной воде (массовая доля в суспензии 0.001 %) под действием ультразвукового гомогенизатора, затем суспензия объемом 7.5 мл переносилась в кварцевую кювету объемом  $3 \times 3 \times 6 \text{ см}^3$  и в нее добавлялся водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  с концентрацией  $10^{-3} \text{ М}$  (в количествах 0.25, 0.5 и 0.75 мл для разных случаев). После этого суспензия облучалась импульсами сфокусированного лазерного излучения наносекундной длительности (лазер Quantel Ultra 50, длина волны 532 нм, длительность импульса 8 нс, максимальная частота следования импульсов 20 Гц) в течение 2 ч (рис. 1, а). Энергия лазерного излучения составляла 25 мДж/имп. и контролировалась измерителем мощности (Coherent FieldMaxII-TOP). Излучение фокусировалось в центр кюветы с помощью линзы с фокусным расстоянием 10 см. В ходе облучения суспензия постоянно перемешивалась магнитной мешалкой со скоростью 600 об./мин. Все эксперименты по лазерному облучению выполнялись в стандартных условиях окружающей среды при комнатной температуре. После облучения полученные продукты отделялись с помощью центрифугирования, промывались деионизированной водой и пропускались через мембранный фильтр для удаления остатков  $\text{HAuCl}_4$ .

Морфология полученных наноматериалов на всех этапах обработки контролировалась методом высокоразрешающей электронной микроскопии (Carl Zeiss, Ultra 55+). Для этого капля диспергированного продукта объемом 2.5 мкл наносилась на пластину из кристаллического кремния и высушивалась при температуре 70 °С. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) использовалась для определения химического состава гибридных наночастиц. Фазовый состав единичных наночастиц исследовался с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР наночастиц, нанесенных на серебряное зеркало, измерялись при возбуждении стабильными полупроводниковыми лазерными источниками (центральные длины волн 532 и 780 нм, средняя мощность 50 Вт), излучение которых фокусировалось на поверхность образца объективом с  $\text{NA} = 0.95$ . Рассеянное излучение собиралось этим же объективом и анализировалось с помощью решеточного спектрометра, оснащенного охлаждаемой ПЗС-камерой (Andor Shamrock 303i или Andor Newton 935).

Аналогичная оптическая система и спектрометр использовались для анализа спектров темнопольного рассеяния единичными гибридными наночастицами. В этих экспериментах широкополосное оптическое излучение генератора суперконтинуума освещало поверхность стеклянного слайда-подложки с нанесенными гибридными наночастицами под углом  $20^\circ$  относительно нормали к поверхности образца, что исключало возможность попадания в объектив микроскопа напрямую отраженного от образца света. Расчеты структур и интенсивностей электромагнитных полей, локализованных вблизи гибридных

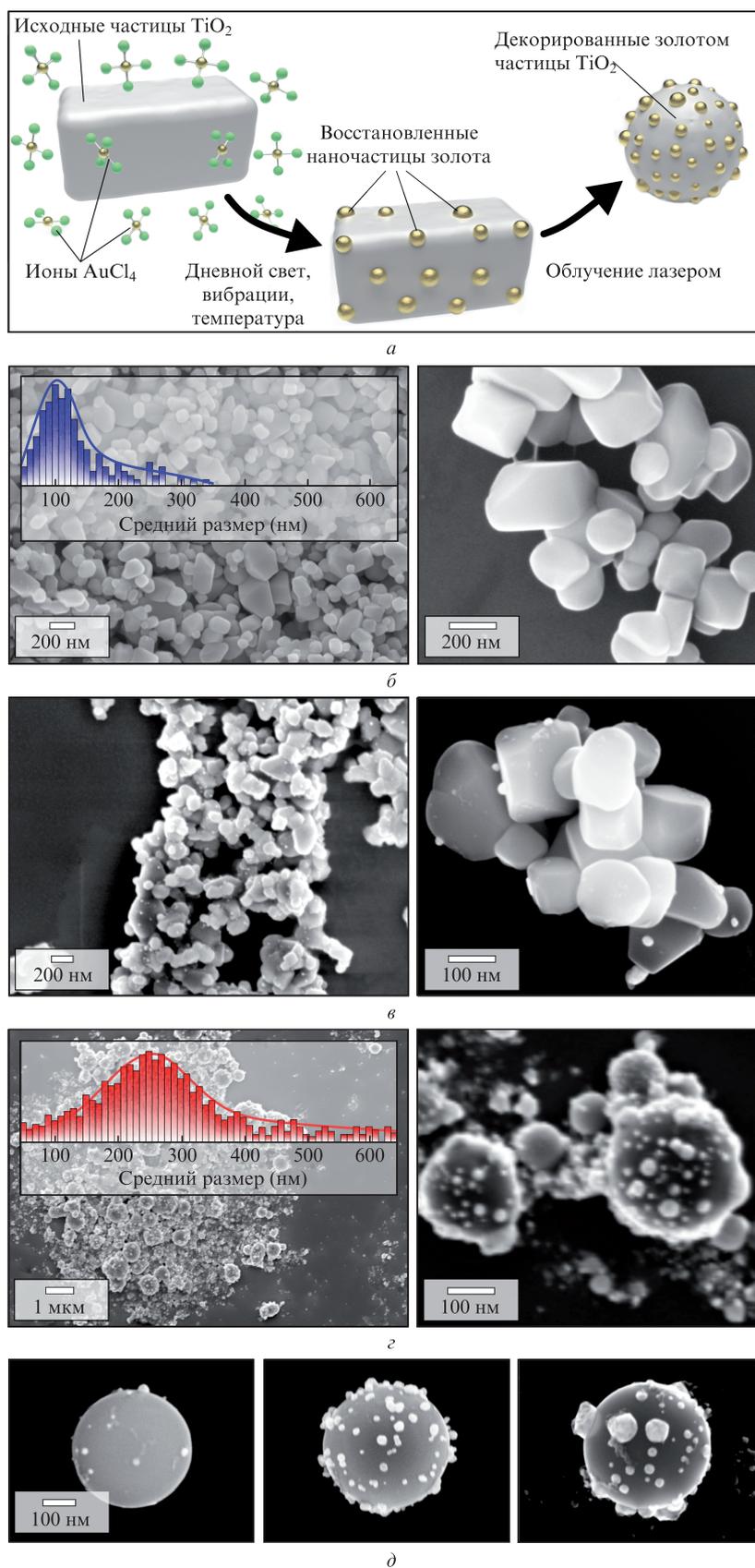


Рис. 1. Схематическое изображение основных стадий формирования сферических наночастиц (*a*), СЭМ-изображения исходных наночастиц TiO<sub>2</sub> (*б*), аналогичных наночастиц, выдержанных в течение 2 ч в перемешивающемся водном растворе HAuCl<sub>4</sub> (*в*), и наночастиц, полученных при облучении суспензии исходных наночастиц TiO<sub>2</sub> в водном растворе HAuCl<sub>4</sub> (*г*), а также СЭМ-изображения частиц TiO<sub>2</sub>, декорированных золотом и полученных при различных начальных количествах HAuCl<sub>4</sub> в растворе (*д*); в правом столбце (*б–г*) СЭМ-изображения приведены в увеличенном масштабе, характерные распределения наночастиц TiO<sub>2</sub> по размерам до и после их облучения в водном растворе HAuCl<sub>4</sub> показаны на вставках рис. *б* и *г*.

наночастиц Au–TiO<sub>2</sub>, были выполнены с использованием численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области, реализованным в коммерческом программном пакете Lumerical Solutions.

### 3. Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ-изображений нанесенного на кремниевую подложку исходного нанопорошка TiO<sub>2</sub> показал, что до облучения лазерными импульсами наночастицы имели неправильную форму и средний размер ~120 нм (рис.1,б). Прежде всего следует отметить, что исходные наночастицы сами по себе практически не поглощают лазерного излучения на длине волны 532 нм, использовавшегося в данной работе. Об этом также свидетельствует тот факт, что без добавления HAuCl<sub>4</sub> в суспензию исходных наночастиц воздействие лазерных импульсов не приводило к какой-либо существенной модификации их формы и размера. Вместе с тем, согласно проведенным спектрофотометрическим исследованиям (в настоящей работе не обсуждаются), добавление HAuCl<sub>4</sub> в целом не изменяет абсорбционных характеристик суспензии на указанной длине волны. Приведенные выше особенности, на наш взгляд, свидетельствуют о ключевой роли восстановленных на поверхности диоксида титана золотых нанокластеров в процессе лазерно-индуцированного плавления/модификации оптически прозрачных наночастиц TiO<sub>2</sub>. Этот факт частично подтверждается тем, что восстановление золота на поверхностях исходных частиц может происходить без лазерного облучения, например под действием дневного света, ультразвука, вибраций и т.д.

Анализ того, какой из указанных механизмов является ключевым, выходит за рамки данной работы. Однако для демонстрации была проанализирована морфология исходных нанопорошков, выдержанных на протяжении 2 ч в перемешивающемся магнитной мешалкой растворе деионизированной воды и 0.25 мл водного раствора HAuCl<sub>4</sub> с концентрацией 10<sup>-3</sup> М, что идентично суспензиям, использованным в экспериментах по лазерной абляции в жидкости. Анализ СЭМ-изображений отчетливо демонстрирует образование золотых нанокластеров размером ~15 нм на поверхности исходных наночастиц TiO<sub>2</sub> (рис.1,б). Облучение указанных суспензий наночастиц интенсивными лазерными импульсами в течении 2 ч приводит к индуцированному осаждаемыми кластерами золота переплавлению исходного наноматериала неправильной формы в наносферы со средним диаметром около 250 нм (рис.1,з). При этом вариация концентрации HAuCl<sub>4</sub> в растворе позволяет управлять степенью декорированности (количеством и средним размером осажденных наночастиц золота) полученных гибридных наноматериалов (рис.1,д). Примечательно, что при таком воздействии все частицы исходного нанопорошка преобразуются в наночастицы сферической формы, а увеличение среднего размера полученных наночастиц свидетельствует о том, что наносферы могут формироваться путем сплавления двух или более наночастиц.

Анализ результатов серии аналогичных экспериментов, выполненных при различном времени лазерного облучения суспензий, показал, что для фиксированного исходного количества HAuCl<sub>4</sub> более длительное облучение (свыше 2 ч) не увеличивает степени декорированности частиц TiO<sub>2</sub>, но приводит к увеличению их среднего разме-

ра и появлению микросфер диаметром до 1.5 мкм, что, по-видимому, является следствием вторичного переплавления частиц диоксида титана. В то же время при меньшем времени облучения в анализируемых с использованием СЭМ наноматериалах были обнаружены немодифицированные наночастицы исходного вещества.

Сравнительный анализ ЭДРС исходных и облученных лазером наноматериалов демонстрирует их единственное различие – присутствие характерных пиков золота в спектрах облученных частиц Au–TiO<sub>2</sub> (рис.2,а). В то же время сравнение спектров КР гибридных наночастиц со спектрами исходного наноматериала указывает на существенное различие их кристаллических структур. В частности, все характерные пики анатаза (отмечены кружками на рис.2,б), присутствующие в спектрах КР исходного наноматериала, исчезают в спектре КР наночастиц Au–TiO<sub>2</sub>. Спектры КР таких гибридных наночастиц, независимо от степени их декорированности частицами золота, представляют собой широкие полосы, в которых выше уровня шумов могут быть идентифицированы только два слабоинтенсивных пика (отмечены треугольниками на рис.2,б), предположительно связанные с включениями кристаллической фазы рutil диоксида титана [34]. Эти включения могут находиться в глубине наночастицы, тогда как внешняя оболочка может представлять собой разупорядоченный (аморфный) слой Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34, 35]. Это предположение частично подтверждается тем, что сигнал КР в приповерхностных слоях ожидаемо должен быть усилен наночастицами золота. Спектры КР гибридными наночастицами, измеренные с использованием источников с длинами волн 532 и 780 нм, существенно не различались.

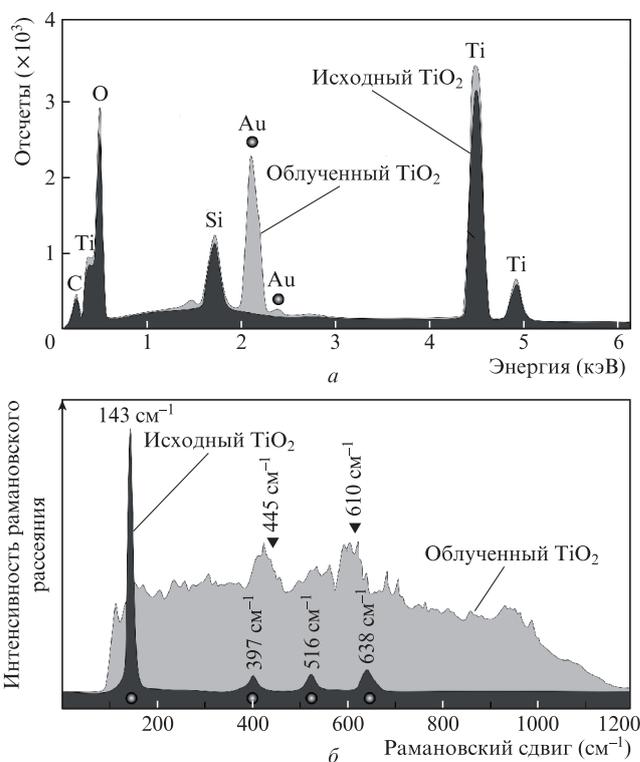


Рис.2. ЭДРС-спектры исходных и облученных лазерными импульсами наночастиц TiO<sub>2</sub> с указанием основных идентифицированных химических элементов (а), а также усредненные спектры КР исходных и облученных лазерными импульсами наночастиц TiO<sub>2</sub> с идентификацией положения основных линий КР анатаза (кружки) и рutilа (треугольники) (б).

Детальное изучение кристаллической структуры декорированных наночастиц Au–TiO<sub>2</sub>, полученных методом PLAL, будет продолжено в наших дальнейших работах.

Как известно, сферические диэлектрические наночастицы, изготовленные из материала с большим показателем преломления ( $n > 2$ ), поддерживают резонансы Ми электрической и магнитной природы [36]. Декорирование таких субволновых резонансных структур плазмон-активными наночастицами благородных металлов, локализованные плазмонные резонансы которых совпадают по частоте с резонансами Ми, открывает перспективы различных применений в сенсорике, в управлении светом на наномасштабах, а также в усилении нелинейных эффектов [7, 8, 37]. Для того чтобы продемонстрировать, что полученные методом PLAL гибридные наночастицы перспективны для указанных приложений, мы измерили и проанализировали спектры темнопольного рассеяния света единичными гибридными наночастицами Au–TiO<sub>2</sub> с разной степенью декорированности в видимом спектральном диапазоне. Для таких измерений гибридные наночастицы были осаждены на поверхность стеклянной подложки из капли, причем их концентрация подбиралась таким образом, чтобы обеспечить возможность осаждения и последующего анализа отдельных нанообъектов.

На рис.3,а приведены два репрезентативных темнопольных спектра рассеяния единичных гибридных нано-

частиц одинакового диаметра ( $\sim 610$  нм), но существенно различных по степени декорированности. Спектры обеих частиц демонстрируют ряд особенностей в видимой области, совпадающих по положению и, по-видимому, связанных с резонансами Ми высокого порядка, которые поддерживаются диэлектрической основой гибридной наночастицы. (Положение основного магнитного дипольного резонанса Ми для частицы диаметром  $D$  с показателем преломления  $n$  определяется произведением  $Dn$ .) В то же время интенсивность сигнала темнопольного рассеяния в красной области оптического спектра (550–750 нм) для сильно декорированной частицы увеличивается в два раза. Это обусловлено ожидаемым в этом диапазоне вкладом в рассеяние плазмон-индуцированного резонансного рассеяния находящегося на поверхности TiO<sub>2</sub> единичных наночастиц золота. Смещение полосы рассеяния плазмон-активных кластеров в красную область спектра можно объяснить их полусферической формой, обеспечивающей сильный контакт с поверхностью TiO<sub>2</sub>, имеющей большой показатель преломления [38]. Кроме того, вклад в рассеяние в данном диапазоне длин волн могут давать также взаимодействующие электромагнитные поля наночастиц, расстояние между которыми может быть менее 30 нм. Для магнитных резонансов Ми электромагнитное поле, главным образом, сосредоточено внутри самой частицы, однако присутствие плазмонных нанокластеров на поверхности позволяет конвертировать часть «локализованного» внутри частицы излучения для более эффективной накачки полей вблизи плазмонных наночастиц. Это наглядно проиллюстрировано сравнительными численными расчетами структуры и интенсивности электромагнитных полей вблизи обычных (TiO<sub>2</sub>) и гибридных (Au–TiO<sub>2</sub>) наночастиц диаметром 610 нм (рис.3,б,в). Очевидно, что наличие наночастиц золота приводит к уменьшению добротности резонансов Ми. Это наблюдается и в измеренных спектрах рассеяния двух гибридных наночастиц вне полосы плазмонного рассеяния, однако позволяет получить существенное усиление амплитуды электромагнитного поля вблизи поверхности декорирующих наночастиц на длинах волн, совпадающих с положением резонансов Ми, что важно для ряда практических приложений.

#### 4. Заключение

С использованием простого и высокопроизводительного метода PLAL продемонстрирована возможность генерации новых перспективных гибридных наноматериалов – аморфных сферических наночастиц TiO<sub>2</sub> (средний диаметр 250 нм), декорированных золотыми нанокластерами. Экспериментально показано, что изменение соотношения концентраций исходных наночастиц TiO<sub>2</sub> и HAuCl<sub>4</sub> в суспензии позволяет управлять средним размером и количеством осажденных наночастиц золота. Вместе с тем ожидается, что средний размер исходного наноматериала TiO<sub>2</sub> будет определять диаметр полученных методом PLAL сферических наночастиц TiO<sub>2</sub>, декорированных золотыми нанокластерами. Возможность контроля основных геометрических параметров гибридных наночастиц открывает перспективы для их использования в различных приложениях современной фотоники, включая реализацию хемо- и биосенсоров, а также солнечных элементов нового поколения, что будет детально исследовано в наших последующих работах.

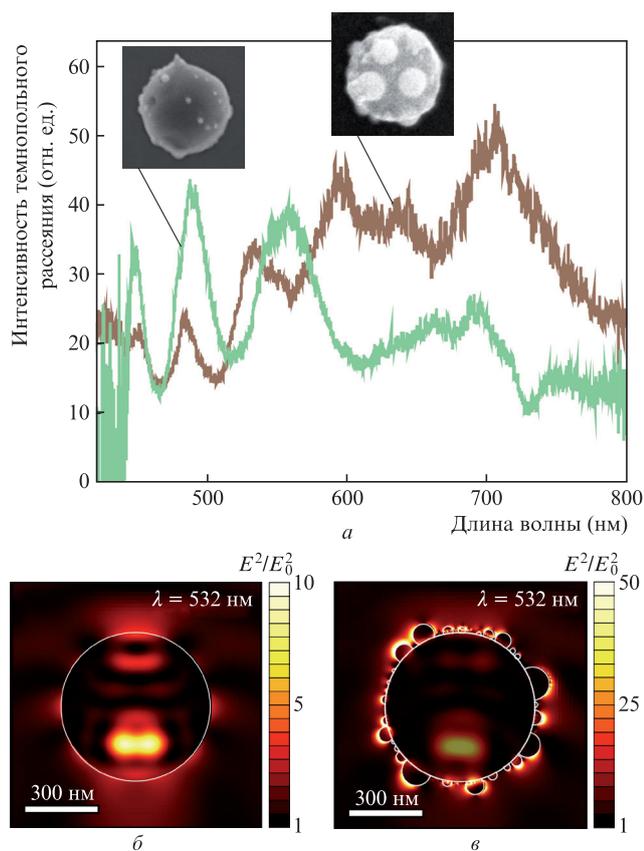


Рис.3. Темнопольные спектры рассеяния света единичными наночастицами TiO<sub>2</sub> одинакового диаметра 610 нм и с разной степенью декорированности наночастицами золота (а). На вставках – СЭМ-изображения соответствующих наночастиц, приведенная на рис. а, а также расчетная нормированная интенсивность электромагнитного поля  $E^2/E_0^2$  вблизи поверхности и внутри этих наночастиц TiO<sub>2</sub>. Расчеты приведены для длины волны возбуждающего х-поляризованного источника 532 нм (б, в).

С.О.Гурбатов благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд, (проект №19-79-00214), А.А.Кучмижак благодарит за финансовую поддержку фонд Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант №МК-3258.2019.8).

- Maier S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Berlin: Springer Science & Business Media, 2007).
- Fang Z., Peng Q., Song W., Hao F., Wang J., Nordlander P., Zhu X. *Nano Lett.*, **11**, 893 (2011).
- Arbabi A., Horie Y., Bagheri M., Faraon A. *Nature Nanotech.*, **10**, 937 (2015).
- Kuchmizhak A., Gurbatov S., Kulchin Yu., Vitrik O. *Opt. Commun.*, **356**, 1 (2015).
- Pavlov D., Syubaev S., Kuchmizhak A., Gurbatov S., Vitrik O., Modin E., Kudryashov S., Wang X., Juodkakis S., Lapine M. *App. Surf. Sci.*, **469**, 514 (2019).
- Fu Y.H., Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Yu Y.F., Luk'yanchuk B. *Nat. Commun.*, **4**, 1527 (2013).
- Zuev D.A., Makarov S.V., Mukhin I.S., Milichko V.A., Starikov S.V., Morozov I.A., Shishkin I.I., Krasnok A.E., Belov P.A. *Adv. Mater.*, **28**, 3087 (2016).
- Jiang R., Li B., Fang C., Wang J. *Adv. Mater.*, **26**, 5274 (2014).
- Liu W., Miroshnichenko A.E., Neshev D.N., Kivshar Y.S. *ACS Nano*, **6**, 5489 (2012).
- Wang H., Liu P., Ke Y., Su Y., Zhang L., Xu N., Deng S., Chen H. *ACS Nano*, **9**, 436 (2015).
- Devilez A., Stout B., Bonod N. *ACS Nano*, **4**, 3390 (2010).
- Rusak E., Staude I., Decker M., Sautter J., Miroshnichenko A.E., Powell D.A., Neshev D.N., Kivshar Y.S. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 221109 (2014).
- Damato T.C., de Oliveira C.C., Ando R.A., Camargo P.H. *Langmuir*, **29**, 1642 (2013).
- Kochuveedu S.T., Kim D.P., Kim D.H. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2500 (2012).
- Wang Y., Fang H.B., Zheng Y.Z., Ye R., Tao X., Chen J.F. *Nanoscale*, **7**, 19118 (2015).
- Ghosh Chaudhuri R., Paria S. *Chem. Rev.*, **112**, 2373 (2012).
- Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. *Chem. Rev.*, **117**, 3990 (2017).
- Reich S., Schönfeld P., Wagener P., Letzel A., Ibrahimkutti S., Gökce B., Barcikowski S., Menzel A., dos Santos Rolo T., Plech A. *J. Colloid Interface Sci.*, **489**, 106 (2017).
- Taccogna F., Dell'Aglio M., Rutigliano M., Valenza G., De Giacomo A. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **26**, 045002 (2017).
- Бармина Е.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **48**, 637 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 637 (2018)].
- Серков А.А., Кузьмин П.Г., Раков Л.И., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **46**, 713 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 713 (2016)].
- Feng Y., Li Z., Liu H., Dong C., Wang J., Kulnich S.A., Du X.W. *Langmuir*, **34**, 13544 (2018).
- Mintcheva N., Aljulaih A.A., Bito S., Honda M., Kondo T., Iwamori S., Kulnich S.A. *J. Alloy. Compd.*, **747**, 166 (2018).
- Niu K.Y., Kulnich S.A., Yang J., Zhu A.L., Du X.W. *Chem. – Eur. J.*, **18**, 4234 (2012).
- Honda M., Goto T., Owashii T., Rozhin A.G., Yamaguchi S., Ito T., Kulnich S.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 23628 (2016).
- Zeng H.B., Du X.W., Singh S.C., Kulnich S.A., Yang S.K., He J.P., Cai W.P. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1333 (2012).
- Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 21731 (2019).
- Mintcheva N., Aljulaih A.A., Wunderlich W., Kulnich S.A., Iwamori S. *Materials*, **11**, 1127 (2018).
- Kondo T., Sato Y., Kinoshita M., Shankar P., Mintcheva N.N., Honda M., Iwamori S., Kulnich S.A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 080304 (2017).
- Kulnich S.A., Kondo T., Shimizu Y., Ito T. *J. Appl. Phys.*, **113**, 033509 (2013).
- Mintcheva N., Srinivasan P., Rayappan J.B.B., Kuchmizhak A.A., Gurbatov S.O., Kulnich S.A. *Appl. Surf. Sci.*, **507**, 145169 (2020).
- Saraeva I.N., Van Luong N., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Khmel'nitskiy R.A., Shakhmin A.L., Kharin A.Y., Ionin A.A., Zayarny D.A., Tung D.H., Duong P.V., Minh P.H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **360**, 125 (2018).
- Liu P., Chen H., Wang H., Yan J., Lin Z., Yang G. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1234 (2015).
- Tian M., Mahjouri-Samani M., Gyula Eres G., Sachan R., Yoon M., Chisholm M.F., Wang K., Poretzky A.A., Rouleau C.M., Gehegan D.B., Duscher G. *ASC Nano*, **9** (10), 10482 (2015).
- Zuñiga-Ibarra V.A., Shaji S., Krishnan B., Johny J., Kanakkilam S.S., Avellaneda D.A., Aguilar Martinez J.A., Das Roya T.K., Ramos-Delgado N.A. *Appl. Surf. Sci.*, **483**, 156 (2019).
- Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Brongersma M.L., Kivshar Y.S., Luk'yanchuk B. *Science*, **354**, 846 (2016).
- Larin A.O., Nominé A., Ageev E.I., Ghanbaja J., Kolotova L.N., Starikov S.V., Bruyère S., Belmonte T., Makarov S.V., Zuev D.A. *Nanoscale*, **12**, 1013 (2020).
- Gurbatov S., Vitrik O., Kulchin Y., Kuchmizhak A. *Sci. Rep.*, **8**, 1 (2018).