

## ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н. Н. Тарасенко<sup>1\*</sup>, В. Г. Корнев<sup>1</sup>, Б. Д. Урманов<sup>1</sup>, С. Т. Пашаян<sup>2</sup>,  
Е. В. Луценко<sup>1</sup>, Н. В. Тарасенко<sup>1</sup>

УДК 621.375.826;620.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-253-265>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup> Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

(Поступила 3 февраля 2023)

Установлены зависимости морфологии и оптических свойств наноструктур кремния от условий лазерного абляционного синтеза, таких как условия фокусировки лазерного излучения, частота следования лазерных импульсов, температура и состав раствора. Полученные закономерности использованы для разработки метода формирования гибридных металл-кремниевых наноструктур Si-Ag и Si-Ag-Cu. Продemonстрировано, что полученное широкополосное поглощение наночастиц Si-Ag-Cu перспективно для применения в наножидкостях для фототермического преобразования солнечного излучения.

**Ключевые слова:** лазерный абляционный синтез, наноструктуры, фототермическое преобразование.

*The dependencies of the morphology and optical properties of silicon nanostructures on the laser ablation synthesis conditions were established, namely on the laser focusing conditions, laser pulse repetition rate, as well as temperature and composition of the solution. The regularities obtained were used for the development of the method for Si-Ag and Si-Ag-Cu hybrid metal-silicon nanostructures formation. It has been demonstrated that the obtained broadband absorption of the Si-Ag-Cu nanoparticles is promising for the application in nanofluids for photothermal energy conversion of solar radiation.*

**Keywords:** laser ablation synthesis, nanostructures, photothermal energy conversion.

**Введение.** Термические процессы, происходящие при воздействии на наночастицы (НЧ) излучения, являются актуальной темой исследований [1, 2]. Поглощение излучения наночастицами вызывает их нагрев и теплообмен с окружающей средой, а также протекание сопутствующих физико-химических процессов, которые обладают большим потенциалом для практических применений в различных областях, таких как преобразование солнечного излучения в тепло, наноэнергетика, лазерная наномедицина, фототермолиз отдельных клеток, фототермически активированная доставка лекарств и т. д. [1—4]. В качестве объектов исследований для применения в указанных областях нанотехнологий рассматриваются НЧ металлов, характеризующиеся плазмонным поглощением в видимой области спектра (Au, Ag, Cu). Однако вследствие высокой стоимости, склонности к агрегации, а также достаточно узких полос поглощения (ПП), не позволяющих эффективно использовать УФ- и ИК-области спектра, применение плазмонных НЧ в некоторых областях, например в фототермических преобразователях солнечного излучения, часто не оправдано [2]. В целом повышение эффективности фототермических конвертеров возможно при добавлении НЧ к жидкости теплоносителя.

## LASER SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF THE HYBRID SILICON NANOSTRUCTURES FOR PHOTOTHERMAL CONVERSION OF SOLAR RADIATION

N. N. Tarasenko<sup>1\*</sup>, V. G. Kornev<sup>1</sup>, B. D. Urmanov<sup>1</sup>, S. T. Pashayan<sup>2</sup>, E. V. Lutsenko<sup>1</sup>,  
N. V. Tarasenko<sup>1</sup> (<sup>1</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by; <sup>2</sup> Institute for Physical Research, National Academy of Sciences of Armenia, Ashtarak, Armenia)

ля, улучшающих его оптические и теплофизические свойства — спектральный диапазон и эффективность поглощения, теплопроводность, коэффициент теплопередачи, температуропроводность. Наножидкости, которые представляют собой жидкости, содержащие диспергированные в них НЧ, продемонстрировали большой потенциал для улучшения фототермических характеристик конверторов солнечного излучения [5, 6]. Со времени первого сообщения о концепции наножидкостей [7] во многих исследованиях изучалась возможность использования НЧ различного состава и структуры для увеличения эффективности фототермического преобразования. В частности, для этой цели использовались НЧ оксидов металлов [8—10], углеродных материалов [11—13], металлов, таких как Al [7, 14], Ag [15, 16] и Au [17], а также комбинированные и гибридные наноматериалы [18, 19]. При этом концентрация частиц, необходимая для увеличения эффективности фототермической конверсии солнечного излучения, достаточно мала (обычно на уровне нескольких промилле). Например, в [10] показана перспективность использования НЧ  $\text{TiO}_2$  в солнечных коллекторах при содержании НЧ в жидкости <0.1 об. %.

Одним из перспективных наноматериалов для применения в тепловых преобразователях солнечной энергии в настоящее время считаются наноструктуры на основе кремния [3]. Это связано с эффективным поглощением солнечного излучения УФ- и ближнего ИК-диапазона НЧ Si разных размеров, а также распространенностью и доступностью элементарного кремния. Поглощение неметаллических НЧ, таких как НЧ Si, основано на возбуждении резонансов Ми при воздействии на них излучения. Кроме того, НЧ Si различных размеров имеют разные резонансные длины волн в диапазоне от УФ- до ближней ИК-области, покрывая большую часть солнечного спектра. Эффективность преобразования солнечного излучения в тепло может быть увеличена путем изменения оптических свойств НЧ Si, например, за счет допирования атомами германия или олова, или декорирования металлическими НЧ, с формированием гибридных наноструктур, для которых значительно увеличивается сечение поглощения солнечного излучения. В металлических НЧ могут возбуждаться локализованные поверхностные плазмонные резонансы, что приводит к повышенной напряженности ближнего поля и, следовательно, локализации тепла вокруг НЧ [1]. Благодаря возбуждению плазмонных резонансов НЧ таких металлов, как Au, Ag, Cu, обладают повышенным поглощением в видимой области, что позволяет модифицировать оптические свойства и диапазон поглощения при декорировании ими кремниевых структур. Однако исследования в этой области недостаточно распространены, так как методы получения нанокомпозитов с заданными морфологией, структурой, составом поверхностных групп, а следовательно, и оптическими свойствами недостаточно развиты. В настоящее время для синтеза НЧ Si наиболее часто используют методы химического синтеза [20, 21], например синтез в обратных мицеллах [22], разложение силанов [23], а также плазменный синтез [24, 25], методы электрохимического травления и обработки ультразвуком [26]. Среди методов синтеза особое место занимают лазерно-плазменные методы, механизмы формирования частиц в которых чаще всего представляют собой комбинацию как непосредственного распыления мишени, так и конденсации и роста распыленных в плазму атомов и малых кластеров с формированием НЧ. Технически контроль размеров НЧ, формируемых при лазерной абляции в жидкости, может быть достигнут путем изменения растворителя или параметров лазерного излучения, действующего на мишень. В результате лазерно-плазменный синтез может быть отнесен к универсальным методам, применимым для получения НЧ широкого круга материалов: металлов, полупроводников и диэлектриков различного состава, морфологии и свойств [27—29]. Несмотря на значительный прогресс в области лазерного синтеза наноматериалов, достигнутый в последнее время, работ, посвященных синтезу многокомпонентных частиц с различной структурой (сплавы, легированные нанокристаллы, гибридные нанокомпозиты), сравнительно немного. Поэтому важной задачей является усовершенствование и разработка новых подходов лазерно-плазменного синтеза композитных НЧ с требуемыми характеристиками, выявление основных закономерностей образования нанокомпозитов различной морфологии и состава в процессах лазерной абляции в жидких средах и изучение свойств полученных наноструктур.

В настоящей работе продемонстрировано изменение параметров получаемых кремниевых наноструктур при вариации условий лазерно-плазменного синтеза, предложены и реализованы методы получения гибридных металл-кремниевых наноструктур Si-Ag и Si-Ag-Cu для их применения в фототермических преобразователях солнечного излучения.

**Эксперимент.** Синтез НЧ Si осуществляли методом лазерной абляции в жидкости, для чего кристаллическую мишень кремния погружали в кювету, заполненную растворителем, и фокусировали на нее излучение лазера с помощью собирающей линзы с фокусным расстоянием 75 мм. В качестве рас-

творителя для минимизации окисления формирующихся частиц применяли этанол. Для наработки использовалось излучение основной гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (LS2134D, “Лотис-ТИИ”) с длительностью импульса 8 нс, работающего на длине волны  $\lambda = 1064$  нм. В экспериментах по исследованию влияния параметров на свойства НЧ Si применен одноимпульсный режим работы лазера с энергией лазерного импульса 55 мДж. При этом условия эксперимента варьировались с целью выявления оптимальных режимов для формирования НЧ. Рассмотрено несколько схем взаимной конфигурации зондирующего лазерного пучка и аблируемой мишени (горизонтальное и вертикальное положение мишени относительно лазерного пучка), абляция при повышенной температуре раствора, абляция при низкой (10 Гц) и высокой (20 кГц) частотах следования лазерных импульсов. Для выявления влияния частоты следования импульсов сравнивали результаты, полученные при использовании излучения иттербиевого лазера с частотой 20 кГц, мощностью 8.5 Вт, энергией 0.425 мДж в импульсе, с результатами наработки частиц при частоте 10 Гц. Для исследования зависимости размера НЧ от температуры жидкости проводили абляцию в горизонтальной конфигурации мишени с использованием излучения основной гармоники наносекундного YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера, частота следования импульсов 10 Гц, толщина слоя жидкости над мишенью 1—2 мм. Для сравнения частицы нарабатывали при двух разных температурах жидкости: комнатной (20 °С) и при предварительном нагреве этанола до 60 °С. Контроль температуры раствора осуществлялся температурным датчиком HI 7662 SS (Hanna, США, точность  $\pm 0.1$  °С).

Для синтеза гибридных металл-кремниевых наноструктур предложена двухстадийная методика, основанная на последовательной лазерной абляции в жидкости. Схема основана на формировании коллоидных растворов НЧ Si, Ag и Cu на первой стадии, которые затем смешивали в равном соотношении и использовали как рабочий раствор на второй стадии при абляции кремния. Для наработки НЧ исходных компонентов (Si, Ag и Cu) использована конфигурация, при которой лазерное излучение фокусируется на вертикально расположенную мишень. Для получения НЧ металлов абляцию проводили в режиме сдвоенных импульсов с задержкой 10 мкс между импульсами. Использовалась основная гармоника наносекундного YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера,  $\lambda = 1064$  нм, частота 10 Гц, энергия импульса 115 мДж. Синтез осуществляли в дистиллированном этаноле.

На втором этапе проводили лазерную абляцию кремния в смеси полученных на первом этапе коллоидных растворов. Для этого использовалась конфигурация с горизонтально расположенной мишенью относительно лазерного луча с толщиной слоя жидкости над мишенью 1—2 мм. Излучение основной гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (длительность импульса 8 нс,  $\lambda = 1064$  нм) поворачивалось на 90° с помощью поворотной призмы и фокусировалось на поверхности мишени с помощью линзы с фокусным расстоянием 75 мм. На этой стадии применен одноимпульсный режим синтеза частиц. В качестве мишени использована кристаллическая мишень кремния (образцы Si-Ag и Si-Ag-Cu 1) с энергией 55 мДж/импульс или мишень из спрессованного порошка кремния (образец Si-Ag-Cu 2) с энергией 49 мДж/импульс. В обоих случаях наработку частиц осуществляли в течение 30 мин.

Влияние экспериментальных условий на морфологию НЧ изучено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Каплю свежеприготовленного коллоидного раствора наносили на медную сетку, покрытую пленкой аморфного углерода, и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Дальнейшее исследование приготовленных образцов осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Leo 906E (Carl Zeiss, Германия) при напряжении 120 кВ. Распределения частиц по размерам построены с использованием полученных микрофотографий, причем в каждом образце для анализа выбиралось не менее 300 частиц. Состав частиц оценивали по результатам рентгенофотоэлектронной и КР-спектроскопии, для чего коллоидный раствор наносили на алюминиевую фольгу и высушивали при комнатной температуре на воздухе. КР-спектры получены с использованием сканирующего зондового конфокального микроскопа-спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь) с лазерным источником возбуждения на длине волны 470 нм.

Исследование оптических свойств полученных коллоидных растворов проводили методом спектроскопии оптического поглощения в области 200—1000 нм с помощью спектрофотометра Cary 500 Scan (Varian, США). Спектры измеряли в 10-мм кварцевой кювете. Из-за повышенной оптической плотности для образца Si-Ag-Cu 2 использовали 2-мм кювету.

Для определения эффективности нагрева НЧ под действием солнечного излучения проведена серия экспериментов по воздействию излучения солнечного симулятора (Abet Technologies 10500 Solar Simulator) с плотностью мощности  $0.27 \text{ Вт/см}^2$  на коллоидные растворы НЧ. Излучение солнечного симулятора направляли на прямоугольную кювету, заполненную 15 мл каждого коллоида. Макро-

скопические тепловые измерения проведены с использованием ИК-камеры FLIR ETS320 с разрешением  $320 \times 240$  пикселей и максимальной температурой  $250^\circ\text{C}$ . Измерение нагрева начинали за 3 с до падения луча на образец и проводили в течение 5 мин. Использование камеры позволяет визуализировать пространственное распределение температуры в наножидкости при солнечном освещении.

**Результаты и их обсуждение.** *Зависимость морфологии НЧ кремния от условий лазерной абляции.* При использовании лазерно-плазменного метода синтеза НЧ в жидкости ключевой задачей для получения НЧ с заданными размерными свойствами является управление термодинамическими свойствами плазмы. На практике выявление закономерностей изменения размерных свойств НЧ в зависимости от основных параметров (температуры, плотности и давления) и фундаментальных процессов в плазме и кавитационном пузыре — сложная задача. В этом методе синтеза размерные свойства и структура полученных НЧ сильно зависят от типа материала, параметров лазера и жидкой среды. В большинстве работ свойства НЧ исследовались в зависимости от плотности мощности, длительности импульса и длины волны излучения лазера [30—32]. Однако еще ряд параметров влияют на условия синтеза, а следовательно, на параметры формируемых НЧ, а именно толщина слоя жидкости над мишенью, частота следования импульсов и условия фокусировки лазерного излучения.

Показано, что важным является конфигурация экспериментальной установки, которая определяет условия фокусировки лазерного излучения на поверхности мишени. Известно [33, 34], что формирование НЧ при лазерной абляции в жидкости происходит при расширении и распаде плазменного факела, а в дальнейшем несколько микросекунд частицы оказываются в кавитационном пузыре, где могут претерпевать перестройку структуры и взаимодействовать с компонентами жидкости, после чего высвобождаются в окружающий раствор. При введении ограничительных факторов, препятствующих распространению кавитационного пузыря, изменяются условия формирования НЧ, что оказывает влияние на их структуру и морфологию. Таким ограничительным фактором могут быть введенные в раствор пластины, как показано в [35]. В указанной работе при пространственном ограничении распространения пузыря наблюдалось увеличение среднего размера НЧ, что объясняется взаимодействием отраженной ударной волны и плазменного факела, приводящим к более длительной термализации плазменного факела, способствующей росту НЧ.

Аналогичного эффекта можно ожидать при использовании в качестве ограничивающего фактора поверхности раздела фаз, что реализовано в данной работе посредством изменения конфигурации лазерной абляции за счет направления сфокусированного лазерного луча на мишень, расположенную горизонтально, и варьирования толщины слоя жидкости над мишенью. Расположение мишени позволяет изменять толщину слоя жидкости над мишенью, что влияет на давление в плазме и кавитационном пузыре и на размер формируемых НЧ.

Результаты исследования морфологии НЧ при расположении мишени вертикально и горизонтально представлены на рис. 1. Как видно, изменение конфигурации мишени позволяет уменьшить толщину слоя жидкости, что приводит к формированию частиц большего диаметра. Так, при реализации схемы рис. 1, а частицы, формируемые в процессе лазерной абляции в этаноле, имеют средний размер 8.1 нм. Несмотря на то что размер частиц в основном 1—10 нм, на снимках наблюдаются отдельные более крупные частицы размером 30—40 нм. При изменении схемы синтеза и использовании конфигурации, приведенной на рис. 1, б, при толщине слоя жидкости над мишенью 1—2 мм число частиц большего диаметра возрастает по сравнению со схемой абляции вертикально расположенной мишени, при этом размер частиц варьируется в диапазоне 1.3—34.0 нм. В целом, эти данные согласуются с результатами [36], где размер субмикросфер Ge увеличивался от 150 до 600 нм при уменьшении слоя жидкости. Согласно [37], увеличение толщины слоя жидкости перед мишенью также приводит к увеличению теплопотерь во время/после лазерного воздействия, что ограничивает рост температуры в плазме и в конечном итоге приводит к уменьшению эффективности наработки НЧ при лазерно-абляционном синтезе.

Дальнейшее управление размером синтезируемых НЧ Si возможно при использовании комбинированного подхода (рис. 1, в). В данной схеме используется абляция мишени Si в предварительно наработанном коллоидном растворе НЧ Si. Как видно из ПЭМ-изображений НЧ, полученных по схеме рис. 1, е, и из распределения по размерам, полученного при их анализе (рис. 1, и), синтезированные НЧ имеют средний размер 10.2 нм, что больше, чем при использовании предыдущих схем (рис. 1, а, б). При этом диаметр частиц варьируется в диапазоне 2.5—37 нм, а содержание мелких частиц (<5 нм) значительно уменьшается по сравнению с образцами, рассмотренными выше. Интересно, что в данном образце НЧ в основном имеют неоднородную композитную структуру, состоящую

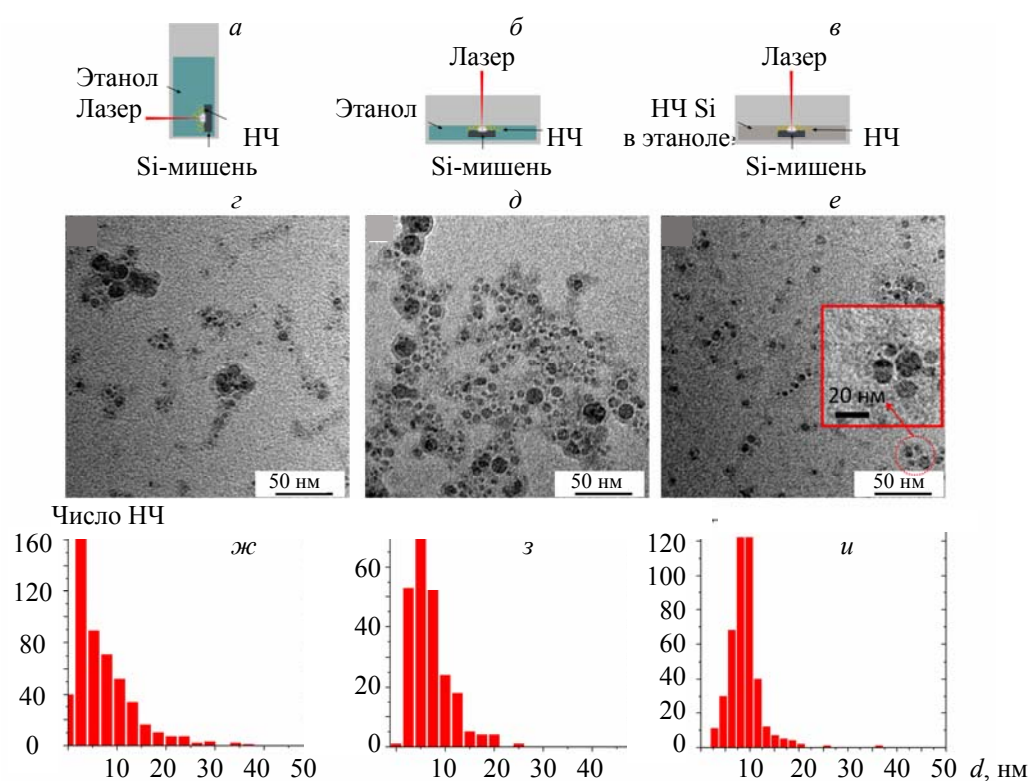


Рис. 1. Синтез и исследование морфологии НЧ Si, полученных лазерной абляцией мишени Si в этаноле: *а–в* — схематические изображения конфигураций синтеза, используемых для абляции мишени, которая размещена вертикально (*а*) и горизонтально (*б, в*); *в* — схема синтеза НЧ Si при использовании коллоидного раствора НЧ Si в качестве рабочей жидкости; *г–е* — ПЭМ-изображения НЧ, полученные с использованием конфигураций *а–в* соответственно; на вставке *е* — группа частиц, имеющих нанокompозитную структуру с большим увеличением; *ж–и* — распределения по размерам НЧ, полученных в конфигурациях *а–в* соответственно

из четко разделенных двух частей, соединенных в одной НЧ (на рис. 1, *е*, вставка). Такие структуры, схожие со структурами типа Януса, не наблюдаются в образцах, показанных на рис. 1, *а* и *б*. Можно предположить, что их формирование связано с изменением условий конденсации и роста НЧ, вызванным присутствием зародышевых НЧ в растворе. В целом, идея использования малых зародышей активно развивается и используется для контролируемого роста больших НЧ, в частности при использовании фотоиндуцированного воздействия [38]. В общем случае стратегии опосредованного зародышами роста частиц основаны на эффекте поверхностного катализа для получения более крупных частиц, при котором процессы протекают быстрее на поверхности, чем в объеме раствора. Поскольку наноматериалы, формируемые при лазерной абляции в жидкости, имеют в значительной степени незащищенную поверхность, они доступны для дальнейшей модификации поверхности, присоединению и агломерации с малыми кластерами и атомами, образующимися при распаде плазменного образования. Однако этот метод сложно реализовать и поэтому мало изучен применительно к лазерно-абляционному синтезу в жидкостях. Этот подход можно развить и для формирования наногибридов кремния с металлическими НЧ.

Спектры поглощения полученных коллоидных растворов (рис. 2) подтверждают формирование малых НЧ Si в результате лазерной абляции во всех трех схемах синтеза. Типичной особенностью спектров является широкая непрерывная ПП в диапазоне длин волн 1000—400 нм (1.24—3.10 эВ), что свидетельствует о непрямозонной природе НЧ [39]. Отметим, что в спектре поглощения образца, полученного по схеме рис. 1, *б*, дополнительно наблюдаются две ПП в коротковолновой области с центрами в диапазоне 260—300 нм. Их форма соответствует типичным ПП полупроводниковых наноструктур. Первую ПП вблизи 260 нм (4.76 эВ) обычно связывают с прямозонным переходом в малых нанокристаллах Si:  $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$  [40, 41]. Как известно, спектры поглощения НЧ в общем случае

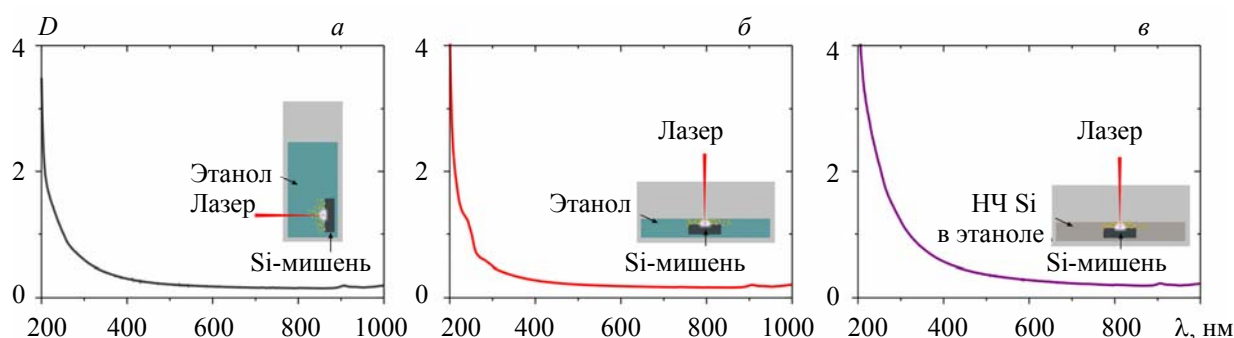


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов кремния в зависимости от используемой конфигурации: *а* — абляция мишени, расположенной вертикально, *б* — горизонтально, *в* — комбинированный подход

зависят от размера, формы НЧ, а также оптических и электронных свойств окружающей среды [42]. В данном случае коротковолновый сдвиг ПП по сравнению с объемным кремнием может быть отнесен к присутствию очень малых кристаллических НЧ Si (1–2 нм), для которых характерно увеличение запрещенной зоны в результате квантоворазмерных эффектов [43]. При этом проявление ПП при 260 и 300 нм для коллоидного раствора НЧ Si, полученных согласно схеме рис. 1, *б*, свидетельствует о формировании Si НЧ большего и меньшего диаметров [44]. Вместе с тем ПП при 260 нм также может быть следствием образования оксидной оболочки, формирование которой наблюдалось и на ПЭМ-изображениях соответствующего образца.

Кроме условий фокусировки, на размер и структуру НЧ значительное влияние оказывает частота следования лазерных импульсов. На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения НЧ, полученных лазерной абляцией Si-мишени в этаноле при использовании основной гармоники наносекундного лазера при частотах 10 Гц и 20 кГц. В обоих случаях при абляции использована схема, в которой лазерное излучение фокусируется на поверхности мишени кремния, расположенной горизонтально в кювете, заполненной жидкостью (этанолом), при толщине слоя жидкости над мишенью 1–3 мм. Как видно, увеличение частоты следования импульсов позволяет добиться уменьшения размеров формируемых НЧ. Так, в случае частоты 10 Гц средний размер частиц 8.1 нм, в то время как при 20 кГц он уменьшается до 3.5 нм (см. рис. 3, *з*).

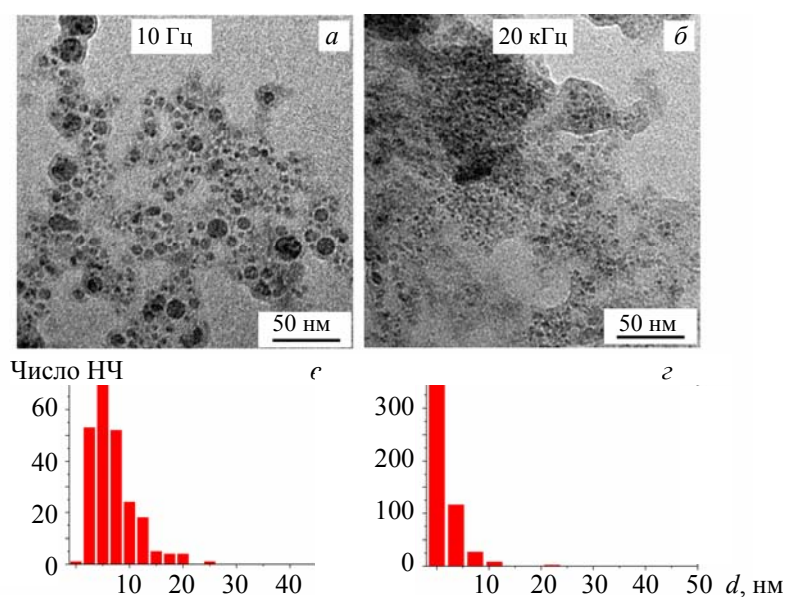


Рис. 3. Исследование морфологии НЧ Si в зависимости от частоты следования импульсов: ПЭМ-изображения НЧ, сформированных при частотах 10 Гц (*а*) и 20 кГц (*б*); распределения частиц по размерам при частотах 10 Гц (*в*) и 20 кГц (*г*)



Уменьшение размеров частиц с увеличением частоты следования импульсов согласуется с литературными данными. Например, в [45] при увеличении количества воздействующих на мишень лазерных импульсов обнаружено формирование НЧ меньших средних размеров с более узким распределением по размерам. Обнаруженный эффект объясняется наработкой большего количества НЧ при увеличении частоты следования импульсов, которые удерживаются у поверхности мишени, что приводит к поглощению ими большей части энергии лазерного импульса и последующей фрагментации. Следовательно, выбор частоты следования импульсов наряду с условиями фокусировки позволяет селективно управлять размером формируемых НЧ.

Кроме условий лазерного воздействия, важным экспериментальным параметром, влияющим на состав и морфологию НЧ, является температура жидкой среды, в которой осуществляется лазерно-плазменный синтез. Как показано в [46—48], температура среды позволяет варьировать размеры и структуру НЧ.

Результаты исследования морфологии НЧ Si при лазерной абляции кремниевой мишени в этаноле различных температур приведены на рис. 4. Для сравнения приведены ПЭМ-изображения частиц, полученных при комнатной температуре (20 °C) и при предварительном нагреве этанола до 60 °C. Синтез в нагретом растворе позволяет достичь размеров частиц 2—60 нм со средним диаметром 12.5 нм, что больше, чем в случае синтеза в этаноле комнатной температуры (8.1 нм). Вероятнее всего, изменения связаны с изменением плотности, вязкости и сжимаемости растворителя в зависимости от температуры [46], что влияет на давление в плазменном факеле. Этот параметр также оказывает существенное влияние на интенсивность ударных волн, которые генерируются в плазменном факеле во время его адиабатического расширения и влияют на морфологию и структуру образующихся НЧ. Таким образом, давление в плазменном факеле — один из наиболее важных параметров, позволяющих контролировать процесс формирования и, соответственно, размер НЧ при лазерно-абляционном синтезе [46]. Как видно из рис. 4, б, полученные частицы имеют в основном структуру ядро-оболочка, что подтверждают проведенные исследования спектров поглощения коллоидных растворов, в которых присутствует интенсивная ПП при 250 нм, соответствующая поглощению наноструктур оксида кремния. Таким образом, повышение температуры позволяет регулировать морфологию НЧ, однако происходит также окисление получаемого продукта, что требует использования других методов управления морфологией НЧ.

Предложенные схемы синтеза позволяют получать сферические НЧ с контролируемым размером. При этом полученные образцы, вероятнее всего, представлены малыми кристаллическими НЧ Si, а также НЧ с деформированной решеткой и аморфной структурой. Такой вывод подтверждается наличием ПП при 493 см<sup>-1</sup>, соответствующей ТО-колебаниям в структурах аморфного Si [49, 50]. При этом сдвиг основной КР-полосы кристаллического Si до 512 см<sup>-1</sup> подтверждает формирование

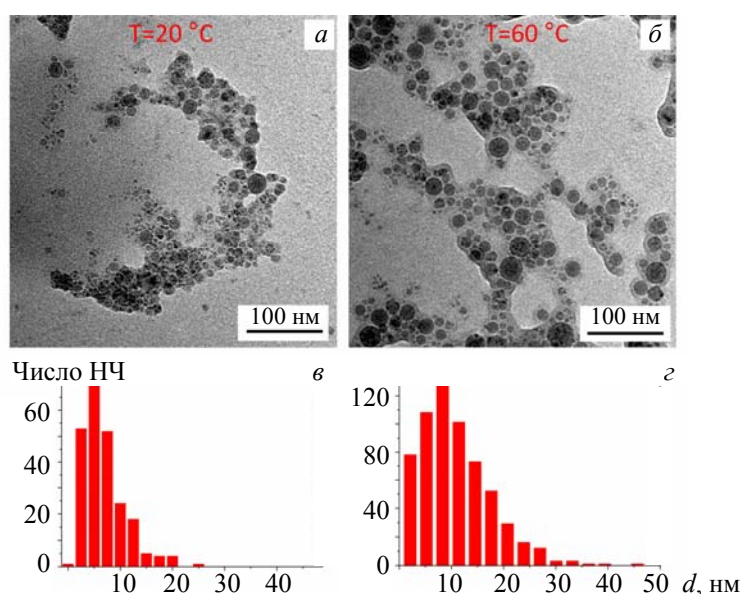


Рис. 4. ПЭМ-изображения НЧ, полученных лазерной абляцией Si в этаноле комнатной температуры (20 °C) (а) и при нагреве до 60 °C (б), в и г — соответствующие распределения по размерам

фазы НЧ Si [51]. Такие наноструктуры могут быть использованы для формирования на их основе нанокомпозитов с частицами металлов, в частности, предложенным методом синтезированы композитные НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu, которые представляют интерес для устройств преобразования солнечной энергии [52, 53]. В таких структурах при достижении определенных конфигураций можно увеличить рабочий спектральный диапазон и повысить эффективность поглощения в видимой области за счет вклада плазмонного поглощения НЧ Ag и Cu, что в свою очередь должно привести к повышению эффективности фототермического преобразования солнечного излучения.

*Получение гибридных НЧ.* Выявленные закономерности изменения размеров НЧ кремния и их оптических свойств использованы для формирования гибридных НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu, в которых частицы Si покрыты металлическими НЧ меньшего диаметра. Для синтеза НЧ гибридной структуры применена двухстадийная методика (рис. 5), основанная на формировании коллоидных растворов НЧ Si, Ag и Cu на первой стадии, которые смешивали в равном объемном соотношении и использовали как рабочий раствор на второй стадии при абляции кремния. Для наработки НЧ исходных компонентов использована конфигурация, при которой лазерное излучение фокусируется на вертикально расположенную мишень. Как показано выше, изменение условий фокусировки и направления падения лазерного луча на мишень позволяет изменять размер формируемых НЧ. Расположение мишени влияет на толщину слоя жидкости над мишенью и, следовательно, на давление в плазме и кавитационном пузыре, что приводит к изменению протекающих в них процессов.

Как следует из ПЭМ-изображений (рис. 5, а—в), полученные НЧ имеют сферическую морфологию, однако в отличие от НЧ Si малого размера ( $<10$  нм) в случае серебра и меди формируются достаточно крупные НЧ (диаметром до 80 нм). Помимо сферических НЧ при абляции серебра образуются также НЧ несферической морфологии, в частности, эллипсоидные, треугольные, а также проволокообразные структуры (рис. 5, б). Для медного коллоида обнаружено присутствие примеси оксидных частиц в виде как отдельных сферических НЧ, собранных в агрегаты, так и формирующих оболочку вокруг НЧ металлической меди. Формирование оксидной фазы при абляции меди согласуется с результатами исследования спектров поглощения коллоидных растворов, обсуждаемых ниже. Однако после смешивания коллоидных растворов и абляции кремния в полученной смеси морфология частиц претерпевает существенные изменения, позволяющие наблюдать гибридные НЧ (см. вставки на рис. 5, г и д).

На второй стадии абляцию кремниевой мишени проводили по схеме, при которой лазерное излучение фокусируется на поверхности мишени кремния, расположенной в кювете горизонтально и погруженной в смесь коллоидов при поддержании толщины слоя жидкости над мишенью 1—3 мм. Предполагалось, что присутствующие в растворе НЧ выступают в качестве центров кристаллизации и роста с целью получения НЧ Si большего диаметра, в то время как фрагментация НЧ Ag способствует декорированию ими Si-наносфер. Действительно, результаты ПЭМ-исследований НЧ Si-Ag (рис. 5, г) показывают присутствие в коллоидном растворе крупных сферических частиц, покрытых мелкими частицами, формирующих гибридную декорированную наноструктуру. При этом мелкие НЧ имеют больший контраст. Предполагается, что они представлены НЧ Ag, фрагментированными при поглощении лазерных импульсов, используемых для наработки НЧ Si. Кроме того, в растворе не обнаружено исходных крупных и несферических НЧ, характерных для исходного коллоидного раствора частиц Ag, что подтверждает вывод об их фрагментации и покрытии ими поверхности Si-наносфер. В данном случае механизм формирования гибридных структур может быть связан с присутствием зародышевых НЧ в растворе, на поверхности которых протекают процессы агломерации с малыми кластерами и атомами (образующимися при распаде лазерно-абляционной плазмы), приводящие к росту размера частиц и формированию нанокомпозитов. При этом рост частиц может происходить по механизму, аналогичному обнаруженному в [54], где описан рост микросфер AgGe со слоистой структурой на зародышах того же состава при нуклеации и росте частиц на стадии распада плазмы. Возможный механизм роста частиц авторы [54] связывают с различиями работы выхода серебра и германия, что приводит к тому, что Ge действует как зародышеобразующий агент для серебра во время формирования сплава. Дальнейший рост обеспечивается за счет непрерывной подачи большого количества атомов/частиц Ge и атомов/ионов Ag, сформированных при абляции, при этом столкновение и агрегация кластеров AgGe способствуют ускорению роста частиц. В случае НЧ Si-Ag-Cu, синтезированных в смеси коллоидных растворов соответствующих НЧ, частицы имеют схожую морфологию и наблюдаются частицы гибридной структуры (отмечены стрелками на рис. 5, д). Формирование наногрибидов подтверждается анализом спектров поглощения соответствующих кол-



лоидных растворов (рис. 5, *е*). Так, спектры поглощения исходных коллоидов серебра и меди (рис. 5, *е*) имеют вид, типичный для соответствующих НЧ и коррелирующий с результатами ПЭМ-измерений (рис. 5, *б* и *в*). В обоих случаях наблюдаются плазмонные ПП: при 411 нм для НЧ Ag и при 586 нм для НЧ Cu, что подтверждает формирование металлических НЧ в результате абляции соответствующих мишеней в этаноле. Кроме того, в спектре НЧ, полученных лазерной абляцией меди, присутствует ПП при 260 нм, форма и положение которой соответствуют ПП частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  [55, 56], что также коррелирует с выводами ПЭМ-исследования.

После второй стадии абляции кремния в смеси коллоидных растворов кремния и серебра увеличивается эффективность поглощения в видимой области по сравнению с исходными коллоидами. При этом в коллоидных растворах Si-Ag наблюдается явное красное смещение ПП серебра после абляции кремния в смеси. Так для исходного коллоида присутствует пик с максимумом при 411 нм, в то время как после абляции кремния этот пик смещается до 422 нм. Как известно, положение плазмонной ПП Ag зависит от размера частиц, их формы и диэлектрической проницаемости окружающей частицы среды, поэтому смещение ПП объясняется изменением этих факторов. Так как ПЭМ-изображения показывают уменьшение, а не рост размеров НЧ Ag и отсутствие изменений формы частиц, то сдвиг ПП в длинноволновую область связан с изменением окружения НЧ металлов, что указывает на формирование именно гибридной структуры, а не физической смеси НЧ Ag и Si. Дальнейшая модификация оптических свойств возможна при одновременном введении Ag и Cu на поверхность НЧ Si. Однако, как видно из рис. 5, *е*, спектры поглощения коллоидных растворов НЧ Si-Ag-Cu 1, полученных при абляции кристаллической Si-мишени в смеси коллоидов, существенно отличаются как от спектров исходных компонентов и их смеси, так и от спектра образца Si-Ag. В спектре коллоида Si-Ag-Cu 1 не наблюдается ни ПП НЧ Ag и Cu, ни ПП оксида меди, обнаруженной в исходном коллоидном растворе. Вместо этого обнаружено широкополосное поглощение почти во всей видимой области. Следует отметить, что указанные ПП наблюдаются в спектре смеси коллоидных растворов, что свидетельствует о существенных структурных изменениях именно после стадии лазерной абляции Si в смеси. В общем случае в многокомпонентных коллоидных растворах возможно образование нескольких типов структур: сплав, соединение, ядро-оболочка, гибридные наноструктуры и физическая смесь НЧ. Поскольку в случае формирования сплавов должна наблюдаться одна плазмонная ПП в области, промежуточной между положениями отдельных ПП компонентов, а в смеси НЧ должны проявляться плазмонные ПП обоих компонентов, то возможное формирование частиц сплавов, как и смеси частиц, не объясняет наблюдаемых изменений. Особенности спектров могут быть обусловлены следующими причинами. Во-первых, исчезновение плазмонной ПП обычно имеет место для очень малых (<2 нм) частиц [57]. В нашем случае, поскольку при абляции происходит фрагментация НЧ металлов, этот механизм возможен и частично объясняет изменения спектров. Кроме того, изменения могут быть связаны с допированием частиц Si атомами или малыми кластерами металлов, однако этот механизм требует дополнительного исследования. В [58] наблюдалось исчезновение плазмонной ПП НЧ Ag при лазерной абляции медной мишени в коллоидном растворе НЧ Ag в воде. Эффект связан с формированием сложных структур типа ядро-оболочка, в которых оболочкой являются частицы меди, а вся структура покрыта очень тонким оксидным слоем. Предложенный механизм может быть распространен и на наши эксперименты. В смеси частиц из-за их броуновского движения в растворе весьма вероятно взаимодействие между частицами с образованием агломератов НЧ. Дальнейшие изменения, возможно, происходят при воздействии лазерного излучения на сформированные агломераты. В результате взаимодействия фрагментированных кластеров меди и серебра могут образовываться первичные частицы со структурой ядро-оболочка. Происходят рост частиц и покрытие оболочкой, которая может быть как оксидом Cu, так и частицами Si или его оксида, формирующимися в результате абляции Si-мишени.

Как видно из рис. 5, *е*, дальнейшая модификация оптических свойств и увеличение эффективности поглощения возможны при лазерной абляции прессованной Si-мишени вместо кристаллической (образец Si-Ag-Cu 2). Этот образец характеризуется эффективным поглощением в области 200—1000 нм, что хорошо соответствует солнечному спектру и обуславливает эффективный нагрев НЧ в образце Si-Ag-Cu 2 под действием солнечного излучения. В спектре также присутствуют слабые широкие ПП, соответствующие поглощению НЧ Ag и Cu. В целом, спектры коллоидных растворов НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu характеризуются широкополосным поглощением в области, соответствующей солнечному спектру, что позволяет ожидать эффективного нагрева этих частиц при воздействии на них солнечного излучения.

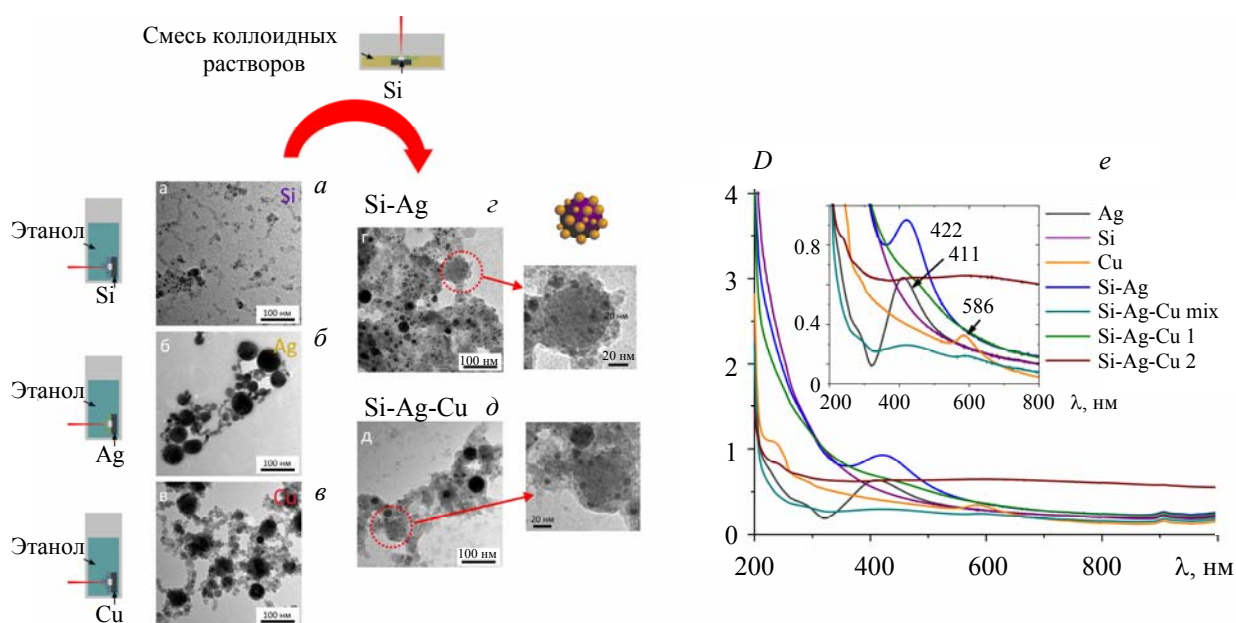


Рис. 5. Синтез и характеристика гибридных НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu: *a–д* — ПЭМ-изображения НЧ Si (*a*), Ag (*б*), Cu (*в*), а также гибридных частиц Si-Ag (*г*), Si-Ag-Cu (*д*), полученных лазерной абляцией Si-мишени в смеси коллоидных растворов; стрелками выделены декорированные НЧ с большим увеличением; схемы отображают использованную для абляции конфигурацию синтеза; *e* — спектры поглощения соответствующих коллоидных растворов; на вставке — спектры тех же коллоидных растворов в области 200–800 нм

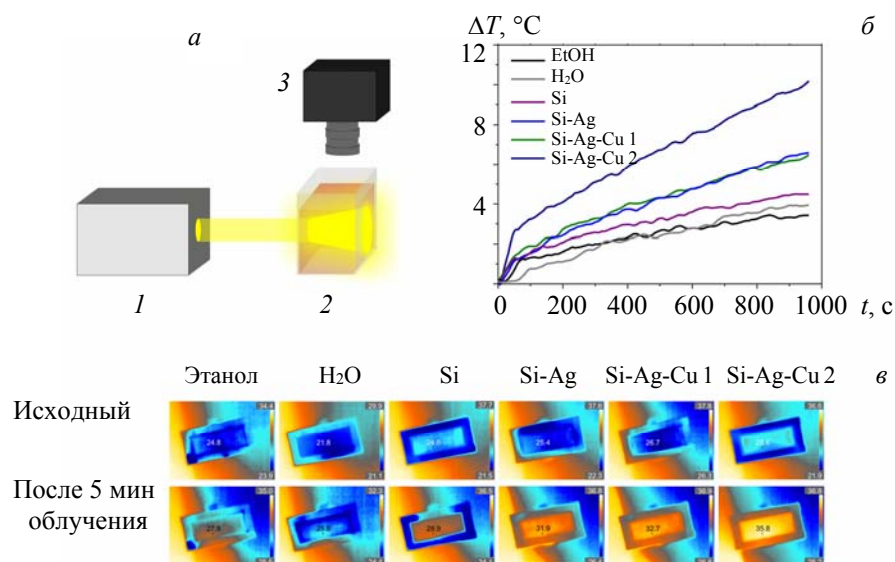


Рис. 6. Схема измерения нагрева коллоидных растворов НЧ при их облучении солнечным симулятором (*a*): 1 — солнечный симулятор, 2 — кювета с коллоидным раствором НЧ, 3 — ИК-камера; *б* — изменение разницы температур коллоидных растворов в зависимости от времени облучения; *в* — макроскопические тепловые карты, зарегистрированные до и после 5-мин освещения

*Исследование нагрева коллоидных растворов НЧ при их облучении.* Для определения эффективности нагрева НЧ при их облучении проведена серия экспериментов по воздействию на коллоидные растворы НЧ излучения солнечного симулятора. Схема установки для измерений (рис. 6, *a*) моделирует солнечный коллектор прямого поглощения, в котором наножидкость поглощает солнечную

энергию непосредственно от солнечного симулятора через прозрачное стекло, поэтому для эффективности преобразования солнечного излучения в тепло важна оптимизация тепловых и оптических свойств наножидкости [59]. Для макроскопических тепловых измерений излучение солнечного симулятора 1 направлено на прямоугольную кювету 2, заполненную коллоидным раствором НЧ. Для сравнения чистый этанол и воду подвергали нагреванию в тех же условиях. ИК-камера 3 позволяет визуализировать пространственное распределение температуры в наножидкости при солнечном освещении.

Результаты исследования тепловых карт позволяют сделать вывод об эффективном нагреве наножидкостей, содержащих гибридные НЧ на основе Si, при их оптическом возбуждении, близком к условиям солнечного облучения. Согласно [60], фототермический эффект в наноструктурах кремния как полупроводников с непрямой запрещенной зоной может быть связан с безызлучательной рекомбинацией фотогенерированных носителей за счет вовлечения колебательных энергетических состояний через дефекты кристаллической структуры и ловушки в зонной структуре [61], приводя к быстрому фототермическому нагреву материала.

Эксперименты показывают, что наножидкости, содержащие гибридные НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu, наиболее эффективно нагреваются при их облучении. При этом наиболее интенсивный нагрев наблюдается для коллоидного раствора Si-Ag-Cu 2, полученного абляцией прессованной кремниевой мишени в смеси коллоидов, что коррелирует с широкополосным интенсивным спектром поглощения соответствующего коллоидного раствора НЧ в видимой и ближней ИК-областях. Как видно из рис. 6, б, для коллоидного раствора Si-Ag-Cu 2 разница температур  $>10^\circ\text{C}$  после 5-мин нагрева, в то время как для чистых растворителей температура повышается только на  $3.5\text{--}4.0^\circ\text{C}$ . В результате коллоиды Si-Ag, Si-Ag-Cu 1 и Si-Ag-Cu 2 достигают максимальной температуры  $\sim 31.9$ ,  $32.7$  и  $35.8^\circ\text{C}$ , соответственно, в течение 5 мин облучения, что значительно больше по сравнению с эффективностью нагрева чистой воды и этанола, а также коллоидного раствора НЧ Si (см. рис. 6, в). Как видно, после включения солнечного симулятора температура жидкости быстро увеличивается в результате фототермической конверсии, пока не будет достигнут устойчивый температурный максимум. Обычно фотоиндуцированный нагрев наножидкостей состоит из двух стадий — нагрева и диссипации энергии в окружающую среду. На стадии нагрева температура образца увеличивается со временем облучения частиц. Как только потери тепла в окружающий воздух становятся равны энергии, получаемой от источника света, температура достигает равновесного значения и не изменяется со временем облучения. Таким образом, локальный нагрев, обеспечиваемый НЧ Si-Ag и Si-Ag-Cu, связанный с широкополосным оптическим поглощением гибридных НЧ, делает их перспективными для фототермического преобразования солнечной энергии.

**Закключение.** При варьировании условий лазерного абляционного синтеза установлена зависимость морфологии и оптических свойств синтезируемых кремниевых наночастиц от условий фокусировки лазерного излучения, частоты следования лазерных импульсов, температуры и состава раствора. Показано, что метод лазерной абляции в жидкости позволяет селективно формировать наночастицы кремния сферической формы размерами  $3\text{--}40$  нм. Определены основные параметры, которые позволяют контролируемо изменять размер частиц в процессе лазерной абляции. Для получения гибридных металл-кремниевых наноструктур, таких как Si-Ag, Si-Ag-Cu, разработан метод, основанный на абляции кремния в смесях коллоидных растворов Si, Ag, и Si, Ag и Cu. В исследованиях нагрева коллоидных растворов наночастиц под действием солнечного симулятора обнаружен эффективный нагрев наночастиц Si, декорированных частицами Ag и Cu, что коррелирует с обнаруженным широкополосным поглощением соответствующих коллоидных растворов и демонстрирует перспективность их применения в наножидкостях для фототермического преобразования света.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № Ф21РМ-105 и № Ф23РНФ-156).

[1] G. Baffou, R. Quidant. *Laser Photon. Rev.*, 7, N 2 (2013) 171—187, doi: 10.1002/lpor.201200003

[2] M. Belekoukia, E. Kalamaras, J. Tan, F. Vilela, S. Garcia, M. Maroto-Valer, J. Xuan. *Appl. Energy*, 247 (2019) 517—524, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.04.069

[3] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. D. Dao, T. Nagao. *Opt. Mater. Express*, 6, N 2 (2016) 640—648, doi: 10.1364/OME.6.000640

- [4] **M. Cui, S. Liu, B. Song, D. Guo, J. Wang, G. Hu, Y. Su, Y. He.** *Nano-Micro Lett.*, **11**, N 73 (2019) 1—15, doi: 10.1007/s40820-019-0306-9
- [5] **M. Chen, Y. He, J. Huang, J. Zhu.** *Energy Conversion and Management*, **127** (2016) 293—300, doi: 10.1016/j.enconman.2016.09.015
- [6] **D. Wu, H. Zhu, L. Wang, L. Liu.** *Current Nanosci.*, **5**, N 1 (2009) 103—112, doi: 10.2174/157341309787314548
- [7] **H. Tyagi, P. Phelan, R. Prasher.** *J. Sol. Energy Eng.*, **131**, N 4 (2009) 041004(1—7), doi: 10.1115/1.3197562
- [8] **H. Moghaieb, D. Padmanaban, P. Kumar, A. Ul Haq, C. Maddi, R. McGlynn, M. Arredondo, H. Singh, P. Maguire, D. Mariotti.** *Nano Energy*, **108** (2023) 108112, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.108112
- [9] **R. McGlynn, S. Chakrabarti, B. Alessi, H. S. Moghaieb, P. Maguire, H. Singh, D. Mariotti.** *Solar Energy*, **203** (2020) 37—45, doi: 10.1016/j.solener.2020.04.004
- [10] **Z. Said, M. H. Sajid, R. Saidur, G. A. Mahdiraji, N. A. Rahim.** *Numerical Heat Transfer A: Applications*, **67**, N 9 (2015) 1010—1027, doi: 10.1080/10407782.2014.955344
- [11] **G. Ni, N. Miljkovic, H. Ghasemi, X. Huang, S. V. Boriskina, C.-T. Lin, J. Wang, Y. Xu, Md. M. Rahman, T. J. Zhang, G. Chen.** *Nano Energy*, **17** (2015) 290—301, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.08.021
- [12] **C. L. L. Beicker, M. Amjad, E. P. Bandarra Filho, D. Wen.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **188** (2018) 51—65, doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.013
- [13] **A. Gimeno-Furio, L. Hernandez, S. Barison, F. Agresti, D. Cabaleiro, S. Mancin.** *Solar Energy*, **191** (2019) 323—331, doi: 10.1016/j.solener.2019.09.012
- [14] **V. K. Pustovalov.** *SN Appl. Sci.*, **1** (2019) 356(1—25), doi: 10.1007/s42452-019-0370-2
- [15] **M. Chen, Y. He, J. Zhu, D. Wen.** *Appl. Energy*, **181** (2016) 65—74, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.08.054
- [16] **A. R. Mallah, S. N. Kazi, M. N. M. Zubir, A. Badarudin.** *Appl. Energy*, **229** (2018) 505—521, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.07.113
- [17] **J. Jeon, S. Park, B. J. Lee.** *Solar Energy*, **132** (2016) 247—256, doi: 10.1016/j.solener.2016.03.022
- [18] **M. Mehrali, M. K. Ghatkesar, R. Pecnik.** *Appl. Energy*, **224** (2018) 103—115, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.065
- [19] **E. T. Ulset, P. Kosinski, Y. Zbednova, O. V. Zhdaneev, P. G. Struchalin, B. V. Balakin.** *Nano Energy*, **50** (2018) 339—346, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.05.050
- [20] **J. Zou, R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, S. M. Kauzlarich.** *Nano Lett.*, **4**, N 7 (2004) 1181—1186, doi: 10.1021/nl0497373
- [21] **R. A. Bley, S. M. Kauzlarich.** *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, N 49 (1996) 12461—12462, doi: 10.1021/ja962787s
- [22] **G. B. Teh, S. Nagalingam, R. D. Tilley, S. Ramesh, Y. S. Lim.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **223** (2009) 1417—1426, doi: 10.1524/zpch.2009.5466
- [23] **A. Fojtik, A. Henglein.** *Chem. Phys. Lett.*, **221**, N 5-6 (1994) 363—367
- [24] **R. M. Sankaran, D. Holunga, R. C. Flagan, K. P. Giapis.** *Nano Lett.*, **5**, N 3 (2005) 537—541, doi: 10.1021/nl0480060
- [25] **L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen.** *Nano Lett.*, **5**, N 4 (2005) 655—659, doi: 10.1021/nl050066y
- [26] **S. Lee, W. J. Cho, C. S. Chin, I. K. Han, W. J. Choi, Y. J. Park, J. D. Song, J. I. Lee.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, N 6B (2004) L784, doi: 10.1143/JJAP.43.L784
- [27] **D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski.** *Chem. Rev.*, **117**, N 5 (2017) 3990—4103, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00468
- [28] **V. Amendola, D. Amans, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, S. Scirè, G. Compagnini, S. Reichenberger, S. Barcikowski.** *Chem. Eur. J.*, **26** (2020) 9206—9242, doi: 10.1002/chem.202000686
- [29] **M. Censabella, V. Torrisi, G. Compagnini, M. G. Grimaldi, F. Ruffino.** *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **118** (2020) 113887, doi: 10.1016/j.physe.2019.113887
- [30] **F. Stokker-Cheregi, T. Acsente, I. Enculescu, C. Grisolia, G. Dinescu.** *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **7**, N 4 (2012) 1569—1576
- [31] **D. Riabinina, M. Chaker, J. Margot.** *Nanotechnology*, **23** (2012) 135603—135607, doi: 10.1088/0957-4484/23/13/135603
- [32] **J. S. Jeon, C. S. Yeh.** *J. Chin. Chem. Soc.*, **45** (1998) 721—726, doi: 10.1002/jccs.199800109
- [33] **A. Kanitz, M.-R. Kalus, E. L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski, D. Amans.** *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**, N 10 (2019) 103001, doi: 10.1088/1361-6595/ab3dbe
- [34] **M. Dell'Aglio, A. De Giacomo.** *Appl. Sci.*, **11**, N 21 (2021) 10344, doi: 10.3390/app112110344

- [35] **K. Choudhury, R. K. Singh, P. Kumar, M. Ranjan, A. Srivastava, A. Kumar.** Nano-Structures and Nano-Objects, **17** (2019) 129—137, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.12.006
- [36] **Y. Jiang, P. Liu, Y. Liang, H. Li, G. Yang.** Appl. Phys. A, **105** (2011) 903—907, doi: 10.1007/s00339-011-6557-z
- [37] **H. W. Kang, A. J. Welch.** J. Appl. Phys., **101** (2007) 083101, doi: 10.1063/1.2715746
- [38] **K. L. McGilvray, C. Fasciani, C. J. Bueno-Alejo, R. Schwartz-Narbonne, J. C. Scaiano.** Langmuir, **28**, N 46 (2012) 16148—16155, doi: 10.1021/la302814v
- [39] **D. Tan, Z. Ma, B. Xu, Y. Dai, G. Ma, M. He, Z. Jin, J. Qiu.** Phys. Chem. Chem. Phys., **13** (2011) 20255—20261, doi: 10.1039/c1cp21366k
- [40] **H. Elangovan, S. Sengupta, R. Narayanan, K. Chattopadhyay.** J. Mater. Sci., **56**, N 2 (2020) 1515—1526, doi: 10.1007/s10853-020-05374-z
- [41] **J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, P. N. Provencio.** Phys Rev B, **60** (1999) 2704—2714, doi: 10.1103/PhysRevB.60.2704
- [42] **L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney.** Langmuir, **12** (1996) 4329—4335, doi: 10.1021/la9601871
- [43] **P. Cheng, H. Zhu, Y. Bai, Y. Zhang, T. He, Y. Mo.** Opt. Commun., **270**, N 2 (2007) 391—395, doi: 10.1016/j.optcom.2006.09.050
- [44] **R. Intartaglia, K. Bagga, M. Scotto, A. Diaspro, F. Brandi.** Opt. Mater. Express, **2**, N 5 (2012) 510—518, doi: 10.1364/OME.2.000510
- [45] **M. H. Mahdiah, B. Fattahi.** Opt. Laser Technol., **75** (2015) 188—196, doi: 10.1016/j.optlastec.2015.07.006
- [46] **N. E. Jasbi, D. Dorrnanian.** Opt. Quant. Electron., **49**, N 6 (2017) 1—13, doi: 10.1007/s11082-017-1041-4
- [47] **Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki.** J. Colloid Interface Sci., **300**, N 2 (2006) 612—615, doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.005
- [48] **E. Solati, D. Dorrnanian.** Bull. Mater. Sci., **39**, N 7 (2016) 1677—1684, doi: 10.1007/s12034-016-1315-7
- [49] **Q. Shabir, A. Pokale, A. Loni, D. R. Johnson, L.T. Canham, R. Fenollosa, M. Tymczenko, I. Rodríguez, F. Meseguer, A. Cros, A. Cantarero.** Silicon, **3** (2011) 173—176, doi: 10.1007/s12633-011-9097-4
- [50] **G. Marcins, J. Butikova, I. Tale, B. Polyakov, R. Kalendarjov, A. Muhin.** IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **23**, N 1 (2011) 012035, doi: 10.1088/1757-899X/23/1/012035
- [51] **C. Meier, S. Lutjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, H. Wiggers.** Physica E, **32**, N 1-2 (2006) 155—158, doi: 10.1016/j.physe.2005.12.030
- [52] **Y. Li, L. Yue, Y. Luo, W. Liu, M. Li.** Opt. Express, **24** (2016) A1075—A1082, doi: 10.1364/OE.24.0A1075
- [53] **C. F. Guo, T. Sun, F. Cao, Q. Liu, Z. F. Ren.** Light Sci. Appl., **3** (2014) e161, doi: 10.1038/lsa.2014.42
- [54] **D. Zhang, B. Gökce, C. Notthoff, S. Barcikowski.** Sci. Rep., **5**, N 1 (2015) 14405, doi: 10.1038/srep13661
- [55] **B. Dutta, E. Kar, N. Bose, S. Mukherjee.** RSC Adv., **5** (2015) 105422—105434, doi: 10.1039/C5RA21903E
- [56] **Y. Abboud, T. Saffaj, A. Chagraoui, A. E. Bouari, K. Brouzi, O. Tanane, B. Ihssane.** Appl. Nanosci., **4** (2014) 571—576, doi: 10.1007/s13204-013-0233-x
- [57] **G. Nealon, B. Donnio, R. Greget, J.-P. Kappler, E. Terazzi, J.-L. Gallani.** Nanoscale, **4** (2012) 5244—5258, doi: 10.1039/c2nr30640a
- [58] **S. Petrović, B. Salatic, D. Milovanović, V. Lazovic, L. Živković, M. Trtica, B. Jelenkovic.** J. Opt., **17** (2015) 025402, doi: 10.1088/2040-8978/17/2/025402
- [59] **T. Boldoo, J. Ham, E. Kim, H. Cho.** Energies, **13**, N 21 (2020) 5748, doi: 10.3390/en13215748
- [60] **A. Ferraro, P. Cerza, V. Mussi, L. Maiolo, A. Convertino, R. Caputo.** J. Phys. Chem. C, **125**, N 25 (2021) 14134—14140, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c03732
- [61] **W.W. Gärtner.** Phys. Rev. **122**, N 2 (1961) 419, doi: 10.1103/PhysRev.122.419