

05

## Электрофизические свойства микросвитков диоксида титана, легированных линейными углеродными цепями, стабилизированными золотыми наночастицами

© Д.Н. Бухаров, А.Ф. Лелекова, В.Д. Самышкин, Н.А. Халимов, С.П. Эйум Эссака, А.А. Кузнецов, Д.А. Бодунов, А.С. Абрамов, А.О. Кучерик

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

e-mail: buharovdn@gmail.com

Поступила в редакцию 09.09.2024 г.

В окончательной редакции 18.10.2024 г.

Принята к публикации 21.10.2024 г.

Предложен трехэтапный метод синтеза системы микросвитков диоксида титана с периодической структурой: осаждение пористой пленки методом лазерной абляции, легирование ее линейными углеродными цепями, стабилизированными наночастицами золота, методом Spraying-Jet, формирование микросвитков blading-методом. Проведено исследование структуры полученных образцов, оценены размеры образующих элементов, показана их дендритная структура и периодический характер. Проведено исследование электрофизических свойств системы микросвитков диоксида титана, легированных углеродными цепочками, закрепленными между наночастицами золота, в процессе возбуждения в них фототока, продемонстрировавшее фотоэлектрические свойства у полученных образцов. Варьирование параметрами возбуждения фототока (мощностью излучения и временем облучения) позволило добиться квантовой эффективности до значений порядка 29% и 46% соответственно. Предложена модель в приближении диода Шоттки для описания вольтамперных характеристик исследуемых систем микросвитков и фототока в них с относительной погрешностью не более 10%. Проведено сравнение с аналогичными системами, легированными металлоуглеродными комплексами на основе наночастиц меди и железа, продемонстрировавшее, что они могут выступать в качестве альтернативы комплексам с наночастицами золота.

**Ключевые слова:** микросвитки диоксида титана, оптическое возбуждение, фототок, модель диода Шоттки.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59418.7059-24

### 1. Введение

Сегодня микро/наноструктуры на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) являются перспективными инновационными материалами и активно исследуются в различных практических задачах благодаря проявлению у них уникальных эксплуатационных и физических свойств [1]. Например, нанотрубки  $\text{TiO}_2$  находят применение как твердотельная основа для разработки высокоэффективных фотокаталитических элементов, солнечных батарей, сенсорных и фотохромных устройств, покрытий для биомедицинских имплантатов и для решения многих других высокотехнологичных задач [2–4]. Так, нанопленки  $\text{TiO}_2$  обладают хорошей светочувствительностью, химической и механической стабильностью, уникальными оптическими свойствами [5,6]. Кроме этого, в зависимости от степени окисления они проявляют смешанные электрофизические свойства, а также могут увеличивать свою способность проводить электрический ток за счет большой концентрации поверхностных дефектов и появления фототока при облучении их поверхности [7,8]. Кроме этого, высокий показатель преломления делает их перспективной элементной базой для различных оптических приложений.

На сегодняшний день существует широкий спектр методов синтеза микро/нанотрубок диоксида титана. Среди них можно выделить, например, гидротермальный синтез, позволяющий получать образцы с диаметром 10–30 нм и длиной 100–300 нм [9], а также электрохимический синтез анодным окислением, позволяющий синтезировать образцы с длинами от 550 нм до 1.5 мкм и диаметрами от 42 до 53 нм [1]. Стандартные методы синтеза таких структур обычно требуют соблюдения сравнительно сложных условий синтеза, например высокой температуры и давления, а также значительного времени.

В качестве простой альтернативы, не требующей соблюдения строгих и сложных условий синтеза, позволяющей получать протяженные образцы микро/нанотрубок с упорядоченной структурой с перспективными фотоэлектрическими свойствами за сравнительное небольшое время, может быть использована трехэтапная схема [10] на основе лазерного синтеза пористой пленки диоксида титана с последующим механическим формированием систем микросвитков. Указанный метод синтеза применяется для формирования микроструктур, легированных линейными углеродными цепями и наночастицами золота, и описывается в разд. 2. Исследование

структурных особенностей таких образцов, приведенное в разд. 3, демонстрирует периодический характер полученных структур. Оценки электрофизических и фотоэлектрических свойств на основе вольтамперных характеристик (ВАХ) и квантовой эффективности, описанные в разд. 4, не противоречат результатам предложенного моделирования на основе приближения диода Шоттки, приведенного в разд. 5.

Таким образом, целью исследования, представленного в настоящей работе, является демонстрация появления ярко выраженных перспективных фотоэлектрических свойств у структур микросвитков диоксида титана, полученных трехэтапным методом.

## 2. Описание схемы экспериментального синтеза

На первом этапе эксперимента по синтезу микросвитков диоксида титана на специальную подложку из стекла с покрытием оксида индия и оксида олова (ITO-стекло) наносилась тонкая пористая плёнка диоксида титана. Использовалось стандартное ITO-стекло с размерами  $20 \times 20 \times 1.1$  mm, с квадратным сопротивлением  $7-10$  Ohm/sq, толщиной пленки ITO  $200 \pm 50$  nm, шероховатостью слоя пленки ITO 3 nm. Плёнка диоксида титана была синтезирована методом лазерной абляции в воздухе (рис. 1, *a*) из титановой мишени (с чистотой 99.99%) размером  $1 \times 1$  cm. Мишень облучалась лазерной установкой LDesigner F1, генерировавшей лазерное излучение мощностью 10 W с длиной волны  $1.06 \mu\text{m}$ . Лазерное воздействие производилось в импульсном режиме с частотой 20 kHz и длительностью импульса 100 ns. Производилось сканирование рабочей области пучком диаметром  $30 \mu\text{m}$  со скоростью 15 mm/s. Облучение исходного материала в течение 9 min позволило сформировать на подложке пленку  $\text{TiO}_2$  средней толщиной  $4 \mu\text{m}$  с неоднородным рельефом.

Для улучшения оптических и электрофизических свойств образца на втором этапе мы использовали метод Spraying-Jet для распыления стабилизированных наночастицами золота линейных цепей углерода [11] в матрицу пористой плёнки диоксида титана.

Для реализации метода Spraying-Jet использовалась экспериментальная установка, позволяющая под давлением распылить коллоидный раствор через форсунку на поверхность матрицы диоксида титана (рис. 1, *b*). Коллоидный раствор C-Au (углерод-золото) был получен из раствора шунгита с добавлением наночастиц золота в спирте. Для получения такого раствора применялся метод лазерной фрагментации, описанный в работе [12].

Как показали ранее проведенные эксперименты, металлоуглеродные комплексы на основе линейного углерода, стабилизированного золотыми наночастицами, демонстрируют возможность генерации значительного количества фотовозбужденных электронов [11].

На третьем этапе для создания метаповерхности, обладающей увеличенным коэффициентом поглощения света, из пленки  $\text{TiO}_2$  формировался массив микротрубок (свитков), получаемый с использованием blading-метода, за счет механического воздействия движущегося лезвия на поверхность пленки  $\text{TiO}_2$  по заданной траектории (рис. 1, *c*).

Такой способ представляется нам более технологичным по сравнению с ранее предложенным методом формирования метаповерхностей при абляции в магнитном поле [13].

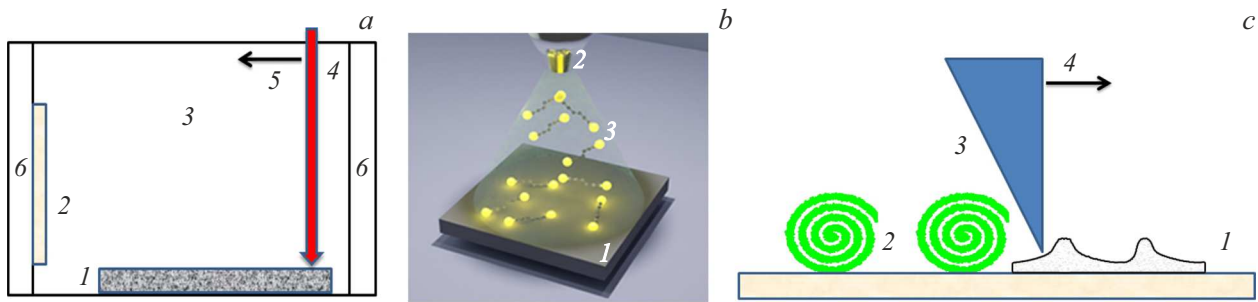
## 3. Исследование структурных особенностей полученных образцов

По указанной выше схеме были получены образцы микросвитков диоксида титана с диаметром элементов, зависящим от расстояния между лезвием и поверхностью подложки. Расстояние задавалось порядка  $9 \mu\text{m}$ , что соответствовало среднему внешнему радиусу микросвитка. Так, исследование РЭМ-изображений полученных образцов показало, что микросвитки образуют массивы с элементами, обладающими разветвленной дендритной структурой (рис. 2). Для доказательства этого предположения для образца из рис. 2 приводилась оценка фрактальной размерности с использованием метода boxcounting [14], реализованного в среде MATLAB. Ее величина составляла значение 1.74, что соответствует значению для дендритной структуры.

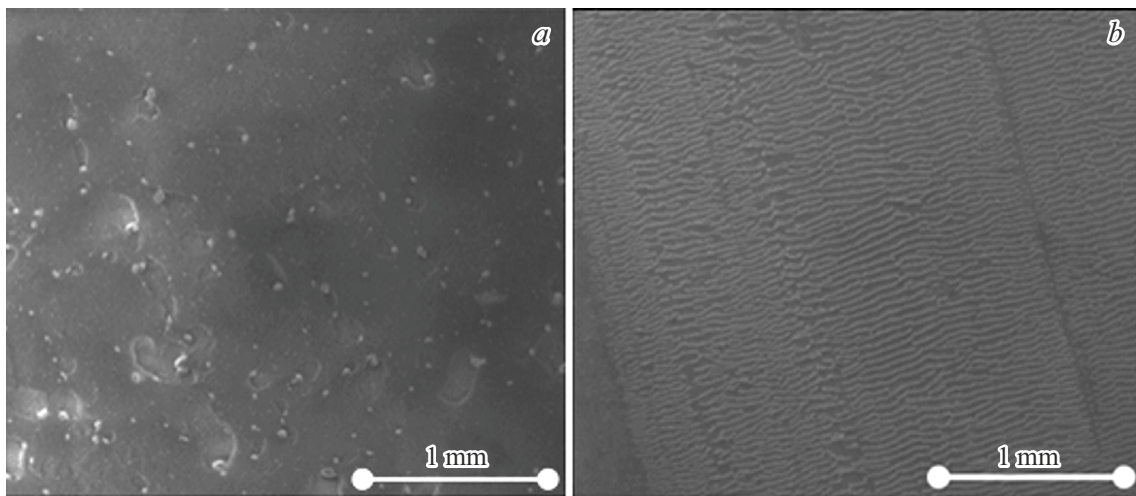
Средний диаметр микросвитков в образце из рис. 2 составлял величину  $9 \mu\text{m}$ , длины элементов массива достигали максимальных значений до  $225 \mu\text{m}$ , а расстояния между микросвитками и их ветвями находились в диапазоне от 32 до  $254 \mu\text{m}$ . Оценка величин выполнялась с относительной погрешностью не более 9%. Расстояние между элементами системы варьировало около величины  $37 \mu\text{m}$  с отклонениями от нее порядка 10–15%. Кроме этого, в среднем микросвитки обладали одинаковой степенью разветвленности относительно длинных ветвей и одинаковой фрактальной размерностью из интервала от 1.74 до 1.79. Все это свидетельствовало о том, что синтезированная система микросвитков обладала периодическим характером.

## 4. Исследование электрофизических свойств

Измерение ВАХ образцов было проведено с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Aura с использованием полуконтактного метода измерения туннельного тока. Измерение ВАХ было реализовано для двух случаев: в первом случае оценивались ВАХ без оптической накачки, во втором — регистрировались ВАХ с учетом фототока при облучении образца внешним излучением от лазерного источника LCS-T-11 с длиной



**Рис. 1.** Схема синтеза микровитков диоксида титана. (a) Синтез структуры  $\text{TiO}_2$ : 1 — мишень, 2 — подложка из ИТО-стекла, 3 — рабочая камера, 4 — лазерное излучение, 5 — направление движения, 6 — магниты; (b) напыление С-Аu в структуру  $\text{TiO}_2$ : 1 — подложка, 2 — распыляющая форсунка, 3 — линейные углеродные цепи, стабилизированные наночастицами золота; (c) сворачивание микровитков: 1 — пористая пленка  $\text{TiO}_2$  с С-Аu, 2 — микровитки, 3 — лезвие, 4 — направление движения.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности образцов: *a* — изображение исходной пленки  $\text{TiO}_2$  до скручивания поверхности в свитки, *b* — массив микротрубок  $\text{TiO}_2$ , полученный в результате механического воздействия Blading-методом.

волны  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , мощностью  $P = 8 \text{ mW}$ , диаметром пучка  $3 \text{ mm}$ .

Образец с системой микровитков был исследован на АСМ как в естественной среде (на воздухе), так и в вакууме. Это позволило получить ВАХ туннельного тока с его поверхности. На рис. 3 приведены результаты измерения ВАХ в одной точке: на рис. 3, *a* — на воздухе, на рис. 3, *b* — в вакууме.

Таким образом, было продемонстрировано то, что ВАХ образца с системой микровитков соответствуют полупроводниковому материалу, в то время как графики для ИТО-стекла демонстрируют металлическую проводимость.

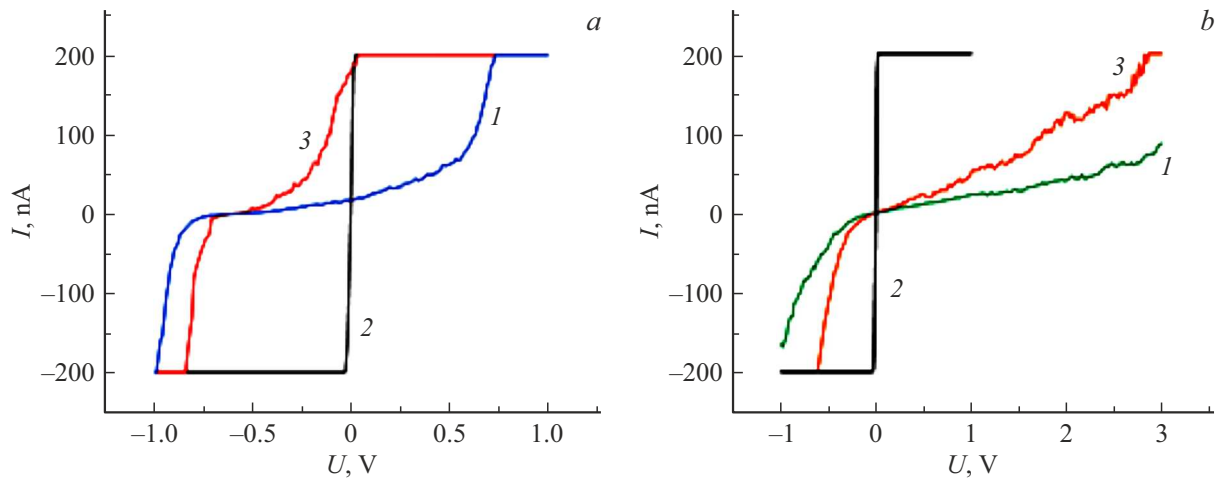
На рис. 3 наблюдается значительное отличие графиков ВАХ в вакууме и в воздушной среде, что можно объяснить наличием свободных электронов в естественной атмосфере непосредственно под иглой, что способствует усилению туннельного тока. Также нулевой ток появляется при нулевом напряжении только в вакууме, что демонстрирует эмиссию электронов, а на воздухе он регистрируется уже при отрицательном

значении напряжения за счет появления дополнительного заряда на поверхности. Однако во всех измерениях наблюдалось увеличение силы тока после включения лазерной накачки при тех же значениях напряжения. Это указывает на фоточувствительность нашего материала и возникновение внешнего фотоэффекта.

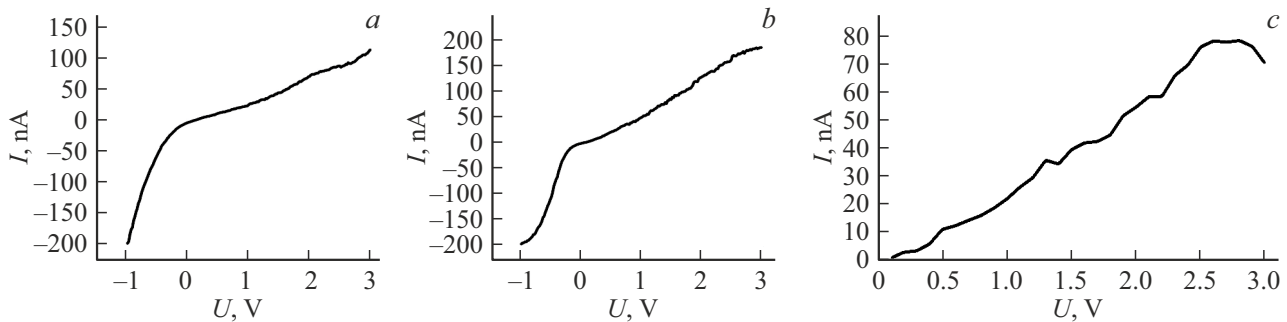
Для усреднения результатов были проведены измерения ВАХ в десяти различных точках и оценены их средние значения (рис. 4). На рис. 4, *a* приведена оценка ВАХ в вакууме без оптической накачки.

На рис. 4, *b* приведена оценка ВАХ, усредненная по 10 точкам в вакууме с учетом действия излучения накачки. На рис. 4, *c* приведена ВАХ фототока как разность величин сил тока из рис. 4, *b* и рис. 4, *a*:  $I_f = I_t - I_l$ , где  $I_t$  — значение силы тока без облучения,  $I_l$  — значение силы тока после облучения. Из рис. 4, *c* очевидно, что полученная зависимость ведет себя как типичная ВАХ фототока.

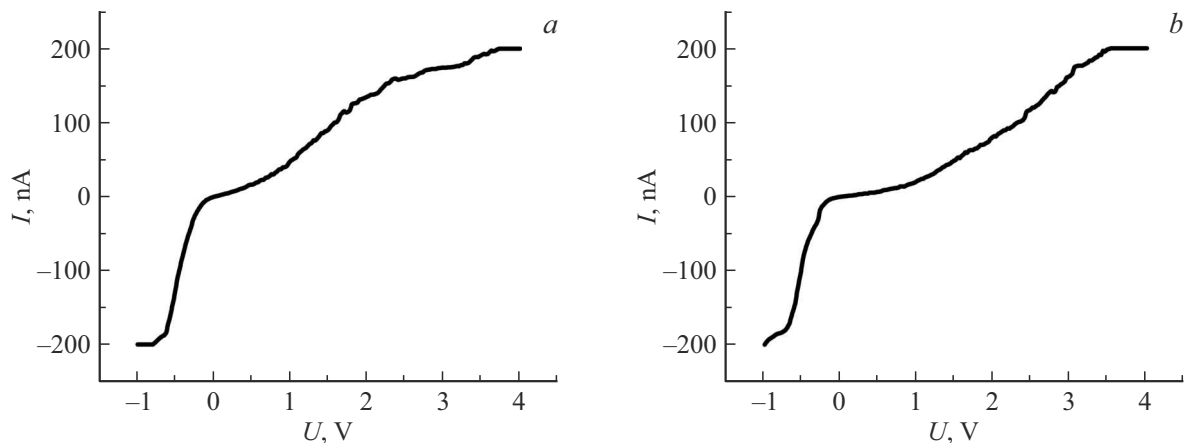
На рис. 5 приведены ВАХ, измеренные в воздухе. На рис. 5, *a* приведены ВАХ без лазерного облучения, на рис. 5, *b* — с учетом внешней накачки (рис. 5, *b*).



**Рис. 3.** ВАХ образца с системой микровитков в произвольной точке 1 — без облучения, 2 — ИТО-стекло, 3 — с облучением; измерение в среде воздуха (а), в вакууме (б).



**Рис. 4.** ВАХ: без облучения в вакууме (а), в вакууме с учетом облучения зеленым лазером (б), ВАХ фототока положительной ветви (с).



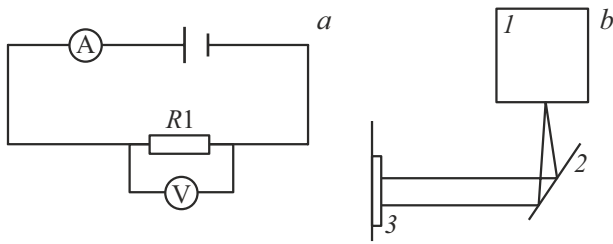
**Рис. 5.** ВАХ в воздухе: без облучения (а), с облучением (б).

Оценка квантовой эффективности для измерений ВАХ, проведенных в заданной области поверхности, дает значение порядка 0,9%.

Анализ рис. 4 и 5 показывает, что полученные зависимости имеют экспоненциальный характер. Для ветвей ВАХ с положительным электронапряжением в воздухе

ток насыщения сравнительно одинаковый. В случае измерений ВАХ в вакууме он значительно отличается. Такой особенностью ВАХ обладают материалы с достаточно ярко выраженными фотоэлектрическими свойствами.

Для регистрации фототока со всей поверхности тестового образца была разработана экспериментальная



**Рис. 6.** Схемы измерения фототока: принципиальная электрическая схема (а), схема лазерной накачки поверхности образца: 1 — источник лазерного излучения, 2 — зеркало, 3 — образец (б).

схема (рис. 6, а), где образец изображён в виде резистора  $R1$ . Фототок регистрировался при помощи мультиметра Fluke 289.

В первом измерении проводилось исследование наличия фототока на образце с плёнкой  $TiO_2$ , во втором величина фототока оценивалась после напыления коллоидного раствора С-Аu на образец; в третьем исследовались величины фототока после скручивания свитков. Внешняя накачка поверхности образца была реализована по схеме (рис. 6, б), позволяющей фокусировать лазерное излучение с длиной волны  $\lambda = 532$  нм на поверхность зеркала, которое направляло излучение на поверхность образца. Зеркало использовалось для увеличения длины лазерной траектории.

Исходная поверхность образца с пленкой  $TiO_2$  обладала электрическим сопротивлением порядка  $R = 600$  Ом. При подаче напряжения с источника питания постоянного тока с напряжением  $U = 8$  В сила тока  $I$  была равной 21 мА. При лазерном облучении поверхности образца сила протекающего через образец тока оставалась неизменной, что говорит об отсутствии фотозффекта.

После напыления содержимого коллоидного раствора, включавшего в себя линейный углерод, стабилизированный золотыми наночастицами, на поверхность пленки  $TiO_2$  было зарегистрировано уменьшение сопротивления до 545 Ом. При подаче на образец напряжения  $U$  величиной 8 В по нему протекал ток  $I = 28.9$  мА. При накачке лазерным излучением на поверхность образца в течение 30 с было зарегистрировано небольшое увеличение тока до  $I = 29.03$  мА. На данном этапе удалось вычислить фототок величиной  $I_{ph} = 0.13$  мА. Оценка квантовой эффективности для такого промежуточного образца, вычисленная как  $\eta \sim \frac{I_{ph}}{q\Phi}$  [15], где  $\Phi$  — световой поток, составляла значение порядка 2.5%.

После формирования микросвитков из пленки, допированной стабилизированными линейными цепями углерода, измеренное сопротивление образца составило  $R = 640$  Ом. Когда с внешнего источника питания на образец было подано напряжение  $U = 8$  В, то сила тока в цепи составила величину  $I = 26.38$  мА. При воздействии на образец лазерным излучением с длинной волны

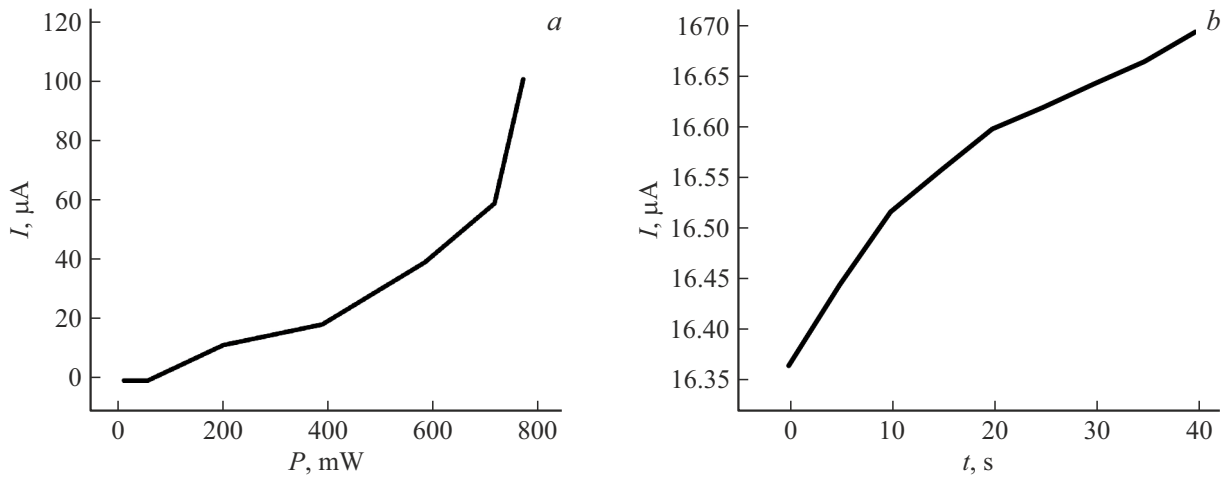
$\lambda = 532$  нм, мощностью  $P = 1.165$  Вт и диаметром пучка  $D = 11$  мм на протяжении 30 с ток в цепи увеличился до значения  $I = 26.58$  мА. Таким образом, величина фототока составила значение  $I_{ph} = 0.2$  мА. Оценка квантовой эффективности для всего итогового образца составила значение порядка 3.8%. Таким образом, можно сделать вывод о том, что итоговый образец обладает несколько более сильными фотоэлектрическими свойствами, чем исходная структура.

На рис. 7 показаны зависимости силы тока от параметров облучения в случае воздействия на поверхность образца лучом зеленого света при величине электрического напряжения 8 В. На рис. 7, а приведена оценка зависимости силы тока от мощности облучающего источника. На рис. 7, б изображена зависимость силы тока от времени облучения источником зеленого света мощностью 300 мВт. Зависимости силы тока от мощности имели экспоненциальный характер. Зависимость силы тока от времени облучения обладала логарифмическим поведением.

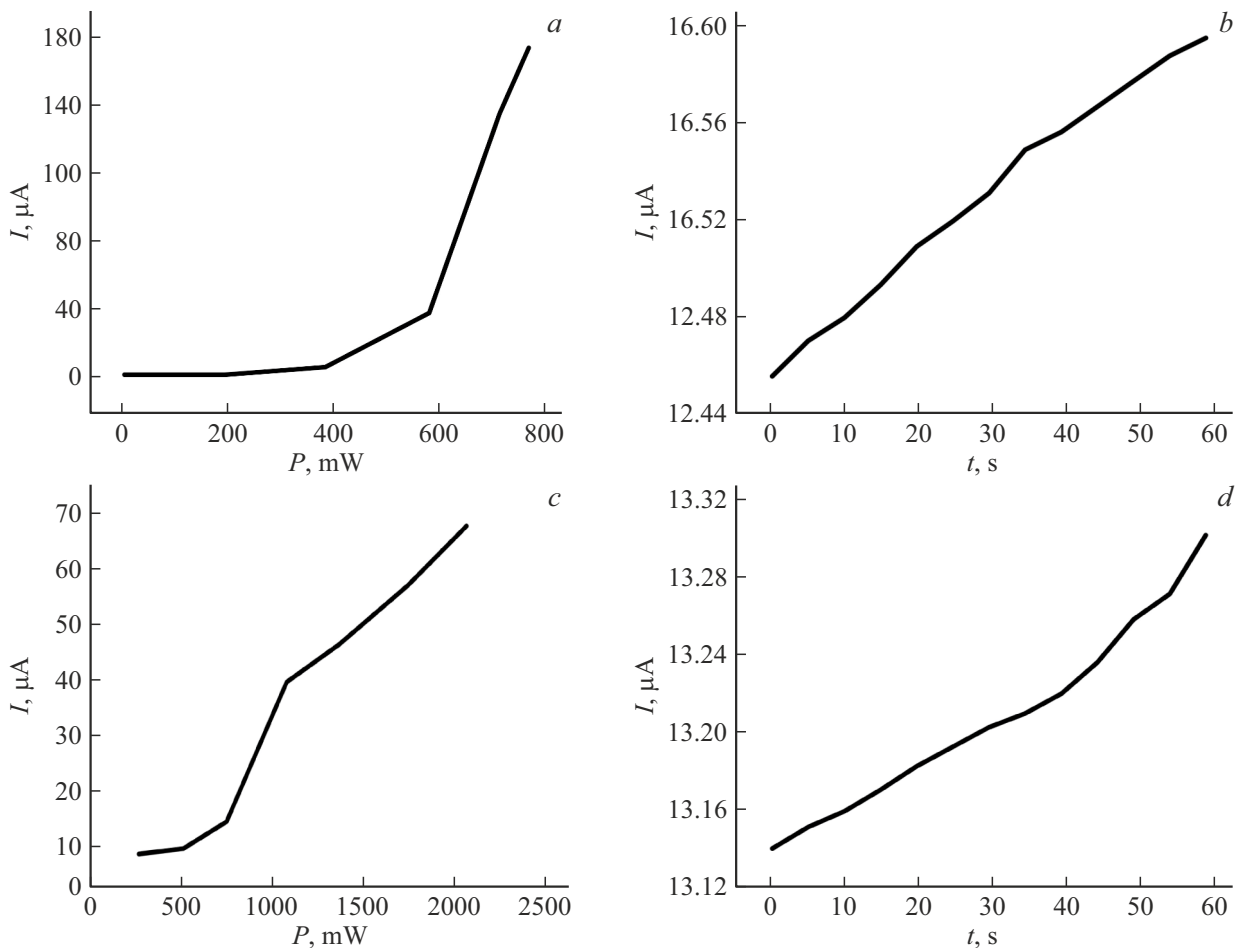
Увеличение мощности источника облучения до 800 мВт позволяет получить квантовую эффективность порядка 29%, а увеличение времени его воздействия при  $P = 8$  мВт — до значений 46.2%.

Для сравнения были исследованы зависимости силы тока от мощности и силы тока от времени облучения для образцов, в которых цепочечный углерод был стабилизирован наночастицами меди (Cu) (рис. 9) и железа (Fe) (рис. 8) в случае электрического напряжения величиной 8 В. Если образец был легирован наночастицами меди, то сила тока начинала расти только начиная с мощности 400 мВт. Однако она достигала больших значений, но с гораздо меньшей скоростью, чем в образце с легированием золотом. Зависимость силы тока от времени облучения была близка к линейной. Похожий эффект наблюдается и в образце с легированием железом.

Сравнение рис. 8, а, с и 7, а показывает значительное уменьшение силы тока в зависимости от мощности приложенного излучения: порядка 10 раз для образца с Fe-наночастицами и более слабое уменьшение в 1.5 раза для образца с Au-наночастицами по сравнению с образцом с Cu-наночастицами. Но, с другой стороны, сила тока в зависимости от мощности облучения в образце с Au-наночастицами растет с большей скоростью по сравнению с образцами с Cu- и Fe-наночастицами. Более того, максимальный рост силы тока в зависимости от времени облучения наблюдается также в образце с Au-наночастицами. Так, максимальное значение силы тока в зависимости от времени облучения для образца с Au-легированием превосходит в 1.39 раза аналогичную величину для образца с Cu-наночастицами и в 1.25 раза для образца с Fe-наночастицами. Сравнивая рис. 8, б и д, на которых изображены зависимости от времени, построенные с погрешностью  $0.005 \mu A$ , очевидно, что максимальные значения силы тока от времени облучения для образцов с Fe- и Cu-наночастицами достаточно близкие, с разницей лишь в 1.054 раза, полученной



**Рис. 7.** Зависимости силы тока от параметров облучения: *a* — от мощности облучающего источника, *b* — от времени облучения источником зеленого света мощностью 300 mW для электрического напряжения 8 W.



**Рис. 8.** Исследование зависимости силы тока от мощности источника облучения и времени воздействия для Cu- и Fe-легирования: *a* — от мощности источника облучения при легировании Cu-наночастицами, *b* — от времени воздействия источника облучения для образца с Cu-наночастицами, *c* — от мощности источника облучения для образца с Fe-наночастицами, *d* — от времени воздействия источника облучения для образца с Fe-наночастицами.

на основе оценки отношения средних значений. Таким образом, из анализа рис. 7 и 8 можно сделать заключение о том, что образцы с Fe- и Cu-наночастицами могут быть достаточно хорошей альтернативой структурам с Au-легированием. Более того, образец с Cu-наночастицами может обладать несколько большей квантовой эффективностью по сравнению с образцом с Au-легированием. Например, сравнивая рис. 7, а и 8, а, такое увеличение квантовой эффективности для образца с Cu-наночастицами можно оценить в 1.5 раза по сравнению с образцом с Au-легированием. Необходимо отметить, что после лазерной накачки не фиксировалось изменения рельефа поверхности, т.е. воздействие не приводило к разрушению образцов.

### 5. Моделирование электрофизических свойств

В связи с тем, что в рассматриваемых структурах имеется контакт металл-полупроводник (TiO<sub>2</sub>-Au-C(n)-Au-TiO<sub>2</sub>), в местах контакта золотых наночастиц с матрицей диоксида титана будет формироваться барьер Шоттки [15–17].

Моделирование проводилось для случая положительной полярности при  $U > 0$ , описание ВАХ производилось в приближении диода Шоттки [17]:

$$I_d = I_s \left( \exp\left(\frac{|q|U}{NkT}\right) - 1 \right) \epsilon,$$

где  $I_s$  — ток насыщения,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $q$  — заряд электрона,  $N$  — коэффициент идеальности,  $\epsilon$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от площади контакта и коэффициента рассеяния электронов.

Параметры диода Шоттки оценивались по ВАХ, измеренной экспериментально для отрезка электронных напряжений  $[0.3; \varphi_b]$ , где  $\varphi_b$  — высота барьера Шоттки. В качестве данных для моделирования рассматривались средние значения ВАХ для 10 измерений из рис. 4, а для положительной ветви из отрезка электронных напряжений  $[0.3; 1.3]$  В.

Для оценки коэффициента идеальности применялось соотношение [18]

$$N = \frac{|q|}{bkT},$$

где  $b$  — угловой коэффициент линейной аппроксимации ВАХ ( $I_l$ ).

Значение экстраполяции

$$\ln(I/I_s) = \frac{|q|}{U/NkT}$$

в точке  $U = 0$  позволило оценить значение тока насыщения как  $I_l(0) = I_s$ . Высота барьера Шоттки оценивалась как [19]

$$\varphi_b = \ln\left(\frac{A^*T^2}{I_s}\right) \frac{NkT}{|q|}.$$

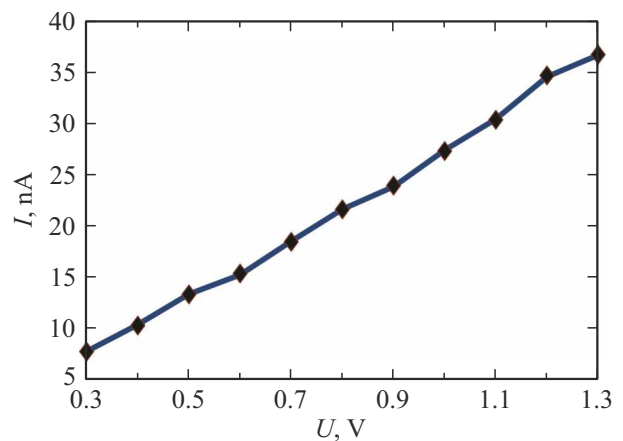


Рис. 9. Модель ВАХ в приближении диода Шоттки.

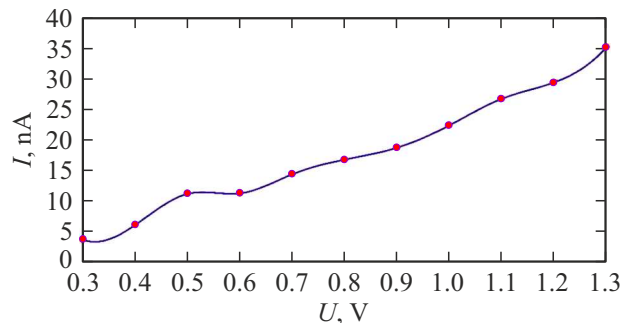


Рис. 10. Модель ВАХ фототока из рис. 4, с с учетом сглаживания сплайнами.

Таким образом, для ВАХ из рис. 4, а были получены следующие параметры, необходимые для расчетов:  $N = 1.242$ ,  $I_s = 23.4$  нА,  $\varphi_b = 1.347$  эВ. С указанными параметрами была построена модельная ВАХ, изображенная на рис. 9. Максимальная разность между модельными значениями и измеренными экспериментально не превосходила 0.13 нА, что свидетельствует о хорошей адекватности модельного приближения.

В качестве данных для моделирования и сравнения расчета и экспериментальных измерений рассматривались средние значения ВАХ фототока для 10 измерений с учетом облучения лазером с длиной волны 532 нм (рис. 4, б, с) для положительной ветви на отрезке электронных напряжений  $[0.3; 1.3]$  В.

Фототок моделировался на основе соотношения [20]

$$I_{ph} = \frac{qF\mu\tau}{d^2} \gamma,$$

где  $F = \sqrt{2qU/m_e}$  — скорость движения свободных электронов,  $\mu = F * U/d$  — подвижность,  $d$  — расстояние от пленки до зонда (0.1 нм),  $m_e$  — масса электрона,  $\tau$  — время жизни ( $10^{-10}$  с),  $\gamma$  — степень освещенности. На рис. 10 приведена расчетная ВАХ фототока с учетом сглаживания сплайнами.

Максимальная относительная погрешность модели не превосходила 5%, что свидетельствует о хорошей адекватности модельного приближения.

Результаты проведенного моделирования не противоречат исследованиям реальных образцов. Таким образом, нами предложена достаточно простая модель с небольшим числом параметров, достаточно адекватно отражающая электрофизические особенности реальных образцов. В связи с этим такой подход может быть применен в качестве модели первого приближения для описания электрофизических свойств реальных образцов.

## 6. Заключение

Предложенный нами метод синтеза микросвитков диоксида титана открывает простой и удобный способ получения упорядоченных образцов, не требующий сложных условий. Синтезированные системы микросвитков обладают дендритной структурой с небольшой степенью разветвления. Результаты проведенного экспериментального исследования и моделирования электрофизических свойств таких микросвитков, легированных металлоуглеродными комплексами, стабилизированными золотыми наночастицами, показали свои перспективные фотоэлектрические свойства. Это подтверждается достаточно высокими величинами квантовой эффективности, достигающей порядка 46%, которые можно регулировать, варьируя параметры накачки — длительность и мощность. Сравнение электрофизических свойств образцов с Au-наночастицами с аналогичными системами, легированными наночастицами Cu и Fe, показало, что последние могут быть хорошей альтернативой, обеспечивающей как стабилизацию линейных цепей, так и усиление фототока.

Таким образом, образцы, синтезированные на подложках из ПГО-стекла, открывают новые горизонты для применения в качестве фотоэлектрических элементов, например в прозрачных солнечных батареях.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-29-10016.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.A. Rempel, A.A. Valeeva, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. *Chem. Rev.*, **90** (11), 1397 (2021).
- [2] F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer. *J. Materials Science: Materials in Medicine*, **16** (10), 883–888 (2005). DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3
- [3] I.B. Dorosheva, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Math.*, **14** (4), 447–453 (2023). DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-4-447-453
- [4] T.C. Selema, T.D. Malevu, M.R. Mhlongo, S.V. Motlounq, T.E. Motaung. *Eemergent Mater.* (2024). DOI: 10.1007/s42247-024-00731-z
- [5] A.A. Hendi, M.M. Alanazi, W. Alharbi, T. Ali, M.A. Awad, K.M. Ortashi, H. Aldosari, F.S. Alfaifi, R. Qindeel, G. Naz, T.H. Alsheddi. *J. King Saud University — Science*, **35** (3), 1–7 (2023). DOI: 10.1016/j.jksus.2023.102555
- [6] D.K. Njoroge. *Sci. Tech. Energ. Transition*, **78**, 26 (2023). DOI: 10.2516/stet/2023024
- [7] Z. Zhao, X. Zhang, G. Zhang et al. *Nano Res.*, **8**, 4061–4071 (2015). DOI: 10.1007/s12274-015-0917-5
- [8] Z. Barlow, Z. Wei, R. Wang. *Materials Chemistry and Physics*, **309**, 128316 (2023). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128316
- [9] Y.G. Guo, L.J. Wan, C.L. Bai. *J. Phys. Chem. B*, **107** (1), 5441–5444 (2003).
- [10] S. Kavokina, V. Samyshkin, J. Cao, A. Abramov, A. Osipov, S.P. Essaka, N. Khalimov, D. Bodunov, A. Kavokin. *Nanomaterials*, **14** (1), 56 (2024). DOI: 10.3390/nano14010056
- [11] S. Kutrovskaya, I. Chestnov, A. Osipov, V. Samyshkin, I. Sapegina, A. Kavokin, A. Kucherik. *Scientific Reports*, **10** (1), 9709 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-65356-8/
- [12] A.O. Kucherik, S.M. Arakelian, S.V. Garnov, S.V. Kutrovskaya, D.S. Nogtev, A.V. Osipov, K.S. Khor'kov. *Quantum Electronics*, **46** (7), 627 (2016). DOI: 10.1070/QEL16128
- [13] V. Samyshkin, A. Leleкова, A. Osipov, D. Bukharov, I. Skryabin, S. Arakelian, S. Kutrovskaya. *Optical and Quantum Electronics*, **51** (1), 1–9 (2019). DOI: 10.1007/s11082-019-2114-3
- [14] S. Kutrovskaya, A. Kucherik, A. Osipov, V. Samyshkin, A. Istratov, A.V. Kavokin. *Scientific Reports*, **9** (1), 1–9 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-43588-7
- [15] G.A. Gonzato. *Computers & Geosciences*, **24** (1), 95–100 (1998). DOI: 10.1016/S0098-3004(97)00137-4
- [16] J. Kusuma, R.G. Balakrishna. *Solar Energy*, **159** (1), 682–696 (2018). DOI: 10.1016/j.solener.2017.11.037
- [17] H.J. Snaith, M. Grätzel. *Adv. Mater.*, **18**, 1910 (2006).
- [18] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn. *Nano Lett.*, **6** (4), 755–759 (2006). DOI: 10.1021/nl0600225
- [19] A.A. Логунов, А.И. Машин, И.Ю. Строганов. *ФТП*, **48** (5), 702–705 (2014).
- [20] D. Bartolomeo. *Phys. Rep.*, **606**, 1–58 (2016). DOI: 10.1016/j.physrep.2015.10.003