



Nghiên cứu tổng hợp nano lưỡng kim Ag-Au ứng dụng trong phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt

Synthesis of bimetallic Ag-Au nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy

Nguyễn Thị Tuyết Mai^{1,*}, Hoàng Thị Thu Hoài¹, Nguyễn Lê Huy¹, Trần Thanh Hoài¹, Phạm Văn Hải²

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

²*Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội*

*Email: mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/02/2022

Accepted: 08/06/2022

Published: 01/12/2022

Keywords:

bimetallic nanoparticles;
 plasmonic; SERS; sensor

ABSTRACT

In this report, bimetallic Au-Ag nanoparticles were successfully prepared by a chemical strategy using binary reduction agents. The metal ratio in bimetallic nanoparticles can be easily tuned by controlling the metal precursor ratio. Using Rhodamine as a probe molecule, we investigated the surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of synthesized bimetallic Au-Ag nanoparticles. The results demonstrate that our materials allow to enhance about 2×10^6 times the Raman signal of Rhodamine. Hence, the combination of unique features of two plasmonic metals opens up exciting prospects for the design of an ultra-sensitive sensor based on SERS.

Giới thiệu chung

Phổ tán xạ Raman không chỉ là phương pháp phân tích cơ bản sử dụng trong phòng thí nghiệm mà còn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau để giám định các chất và hợp chất trong nhiều đối tượng từ sản phẩm xây dựng, cổ vật, đá quý, thuốc tân dược tới các chất ma túy... Nếu như trước đây các phép đo Raman tại Việt Nam chủ yếu dùng để hỗ trợ các phép đo phổ khác như phổ hồng ngoại, cộng hưởng từ... để xác định thành phần, cấu tạo chất; thì trong khoảng hơn 10 năm trở lại đây, các nghiên cứu về phương pháp phổ tán xạ Raman nói chung và hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) nói riêng đã trở thành nội dung nghiên cứu trọng tâm. Hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là sự tăng cường độ tín hiệu phổ tán xạ Raman của phân tử chất phân tích lên gấp

nhiều lần (từ 10^3 đến 10^6 lần, hoặc thậm chí có thể lên tới 10^{14} lần ở một số đối tượng cụ thể) khi chúng được hấp phụ lên bề mặt của các nano kim loại đặc biệt như vàng (Au), bạc (Ag), đồng (Cu)...[1-3]. Đây có thể coi là kỹ thuật quan trọng mở ra một hướng nghiên cứu ứng dụng hấp dẫn trong phân tích lượng vết các phân tử hữu cơ và sinh học bằng phổ tán xạ Raman.

Nhờ khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của chất phân tích rất mạnh, phương pháp phân tích dựa trên SERS có độ nhạy rất cao và hiện đang được quan tâm nghiên cứu, đặc biệt là việc chế tạo vật liệu có hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (đề SERS). Đây được coi là yếu tố quyết định tới hiệu năng của phép phân tích trên cơ sở phổ tán xạ Raman. Để SERS có thể được cải tiến với các vật liệu mới như graphene[4], TiO₂[5]... ; hay các dạng cấu trúc nano plasmonic với nhiều góc cạnh như nhánh cây, lá cây, dạng vảy, dạng bông hoa... [6-8]; hay phát triển các

dạng vật liệu lai, vật liệu composit...[9-12] hướng tới mục đích tối ưu điều kiện và cân đối các lợi ích thu được tùy theo mục đích ứng dụng. Đặc biệt các báo cáo khoa học cũng chỉ ra rằng các dạng cấu trúc pha tạp bởi hai hay nhiều kim loại có tính chất quang plasmonic có sự tương hỗ nhau cho phép tạo ra các dạng vật liệu với nhiều tính chất độc đáo, ứng dụng trong nhiều lĩnh vực [13-15].

Thông thường, để SERS trên cơ sở vật liệu nano plasmonics được chế tạo bằng phương pháp vật lý như bốc bay, ăn mòn laser... do có lợi thế về sự đồng nhất trong hình thái cấu trúc và ổn định trong các phép đo. Tuy nhiên, hiện nay việc sử dụng các phương pháp hóa học để tổng hợp vật liệu nano plasmonics đang là xu hướng do thời gian chế tạo nhanh chóng, lượng sản phẩm thu được lớn, giá thành hợp lý và thích hợp trong triển khai ứng dụng quy mô lớn. Với các dạng cấu trúc pha tạp nhiều kim loại, việc áp dụng phương pháp hóa học trong chế tạo là phù hợp hơn cả. Và khi xét tổng thể những lợi ích khi thực hiện các mục tiêu chế tạo cảm biến (sensor) SERS ứng dụng trong phân tích tại hiện trường theo thời gian thực thì rõ ràng kỹ thuật chế tạo hóa học là giải pháp rất đáng lưu tâm.

Trong công trình này, chúng tôi phát triển vật liệu lưỡng kim nano-plasmonic trên cơ sở hai kim loại vàng và bạc bằng phương pháp tổng hợp hóa học nhằm thu được để SERS có khả năng khuếch đại mạnh mẽ tín hiệu chất phân tích. Các dạng cấu trúc pha tạp bởi hai kim loại có sự tương hỗ nhau được kỳ vọng sẽ làm tăng độ nhạy và độ bền của để SERS cũng như khả năng áp dụng trong thực tế.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Vàng (III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9%) và Natri borohydride (NaBH_4 , 99%) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Bạc nitrate (AgNO_3 , 99%), Natri citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%) và Rhodamine B (Rho B) có xuất xứ từ Trung Quốc.

Quy trình tổng hợp hạt nano lưỡng kim Ag-Au

Hệ keo nano Ag-Au lưỡng kim được chuẩn bị theo quy trình sau: Đun 39 ml nước cất đến 90°C trong bình cầu 3 cổ có kết nối với sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Sau đó, thêm đồng thời 0,5 ml dung dịch AgNO_3 (nồng độ 0,01 M hoặc 0,02 M) và 0,5 ml dung dịch HAuCl_4 (nồng độ 0,01 M) vào hệ phản ứng. Ngay lập tức thêm vào hỗn hợp 4 ml natri citrate (0,1 M) hoặc có thêm 100 μL

NaBH_4 (0,02 M), tiếp tục khuấy mạnh hỗn hợp ở 90°C trong 15 phút. Sản phẩm thu được là hệ keo đồng nhất và trong suốt, có màu từ hồng nhạt đến vàng sậm tùy vào tỉ lệ $[\text{AgNO}_3]:[\text{HAuCl}_4]$. Tỷ lệ này thay đổi từ 1:0; 1:1; 2:1 và 0:1 bằng cách thay đổi nồng độ tiền chất kim loại được sử dụng. Cuối cùng, sản phẩm được ly tâm trong 10 phút với tốc độ 15000 vòng/phút để loại bỏ các chất còn dư sau phản ứng.

Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Các mẫu nano lưỡng kim Ag-Au sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng quang phổ hấp phụ (UV-Vis) trên máy quang phổ SHIMADZU UV-1280 với khoảng bước sóng từ 200 nm đến 900 nm. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi từ máy FE-SEM, Hitachi S-4800 Japan microscope.

Chuẩn bị để SERS

Trộn 90 μL hệ keo lưỡng kim Au-Ag với 10 μL dung dịch Rhodamine B (Rho B) nồng độ 10^{-4} M để thu được nồng độ cuối cùng của Rho B là 10^{-5} M. Sau đó, toàn bộ lượng mẫu được đưa lên tấm Silic sạch và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Phổ tán xạ Raman của Rho B trên các đế khác nhau được đo trên máy Jobin-Yvon LABRAM HR 800 microspectrometer sử dụng nguồn laser 785 nm.

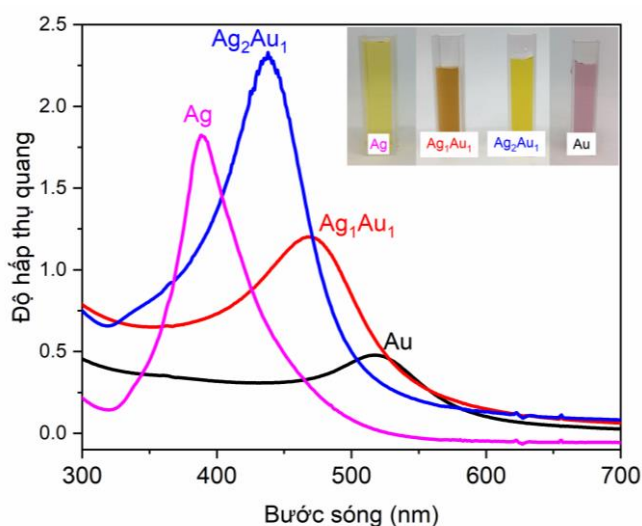
Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu tổng hợp hệ keo nano lưỡng kim Ag-Au

Để nghiên cứu quy trình tổng hợp vật liệu nano lưỡng kim Ag-Au, chúng tôi đã tiến hành chế tạo hai mẫu nano lưỡng kim Ag-Au với các tỷ lệ tiền chất $[\text{AgNO}_3]:[\text{HAuCl}_4]$ là 1:1 và 2:1, ký hiệu lần lượt là Ag_1Au_1 và Ag_2Au_1 . Đồng thời, hai mẫu nano đơn kim loại AgNPs và AuNPs cũng được tổng hợp theo cùng quy trình với các mẫu lưỡng kim. Hình ảnh các mẫu vật liệu tổng hợp được được mô tả trên Hình 1, mỗi tỉ lệ khác nhau cho ra mẫu có một màu sắc khác nhau. Các hệ keo sau khi tổng hợp được đặc trưng tính chất bởi phương pháp đo quang hấp thụ (UV-vis). Theo Link và cộng sự [16], hạt nano hợp kim Au-Ag sẽ được tạo thành khi các ion vàng và ion bạc bị khử đồng thời bởi natri citrat. Điều này có thể được xác nhận bởi sự xuất hiện của một dải cộng hưởng plasmon duy nhất trên phổ hấp thụ quang của mẫu nano lưỡng kim tổng hợp được. Kết quả đo phổ hấp thụ quang của các mẫu nano tổng hợp được trong công trình này cho thấy các mẫu Ag-Au lưỡng kim chỉ cho một đỉnh cực đại hấp thụ duy nhất ở bước sóng 438 nm đối với mẫu Ag_2Au_1 và 469 nm đối với mẫu Ag_1Au_1 (Hình 1). Trong khi đó,

các mẫu nano đơn kim loại AgNPs và AuNPs có bước sóng cực đại hấp thụ lần lượt ở 388 nm và 520 nm. Các pic đặc trưng cho kim loại nguyên chất không được tìm thấy trong phổ hấp thụ quang của mẫu lưỡng kim chứng tỏ sản phẩm chỉ có một loại hạt nano. Sự dịch chuyển của đỉnh cực đại hấp thụ của các mẫu lưỡng kim phù hợp với tỉ lệ [Ag]:[Au]. Mẫu Ag_1Au_1 có cực đại hấp thụ ở 469 nm gần với đỉnh hấp thụ của AuNPs hơn so với mẫu Ag_2Au_1 có cực đại hấp thụ ở 438 nm gần với đỉnh hấp thụ của AgNPs hơn. Điều này được giải thích là do tỉ lệ các hạt nano bạc có trong mẫu Ag_2Au_1 nhiều hơn trong mẫu Ag_1Au_1 . Sự chuyển dịch tuyến tính pic hấp thụ ánh sáng cho thấy có sự phân bố đồng nhất của hai kim loại trong cấu trúc lưỡng kim. Các kết quả trên cho phép dự đoán vật liệu tổng hợp được có cấu trúc hợp kim. Quả thực, theo các nghiên cứu trước đây, Au và Ag có thể tạo thành hợp kim đồng nhất ở bất kỳ thành phần nào khi bị khử đồng thời bằng chất khử do Au và Ag có các hằng số mạng tương tự nhau [17].

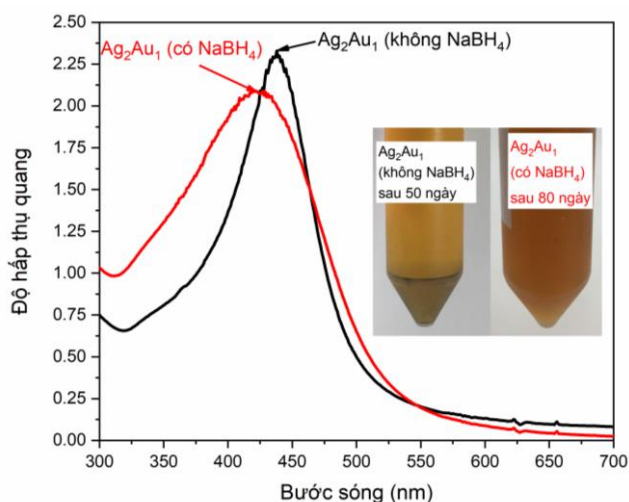
Nhận thấy, trong Hình 1, mẫu Ag_2Au_1 có độ hấp thụ quang cao nhất và có độ rộng bán sóng (FWHM) nhỏ nhất, điều này chứng tỏ các hạt nano lưỡng kim trong mẫu Ag_2Au_1 có độ đồng đều cao và mật độ hạt lớn. Trong khi đó, mẫu Ag_1Au_1 lại có độ hấp thụ quang thấp hơn và FWHM lớn hơn chứng tỏ các hạt lưỡng kim có kích thước kém đồng đều hơn.



Hình 1: Phổ UV-vis và hình ảnh của các mẫu AgNPs, Ag_2Au_1 , Ag_1Au_1 và AuNPs

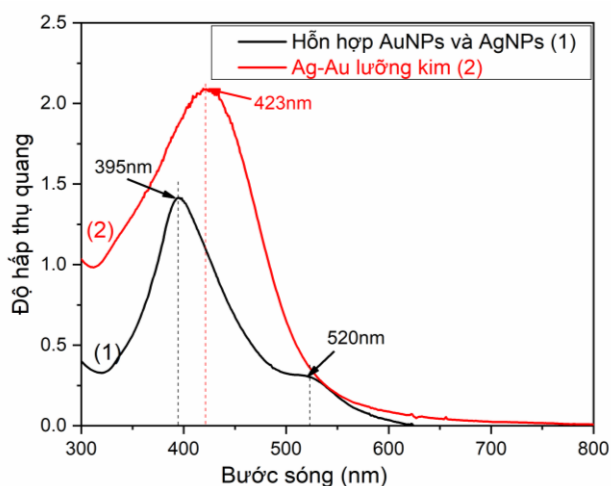
Sau một thời gian bảo quản, các mẫu lưỡng kim có hiện tượng keo tụ. Điều này có thể là do lượng axit ascorbic không đủ để khử hết $AgNO_3$ thành Ag^0 nên phần Ag^+ còn dư đã bị oxi hóa thành Ag_2O (hình 2 –

mẫu Ag_2Au_1 sau 50 ngày). Để đảm bảo khử hết lượng $AgNO_3$, ta có thể đưa thêm $NaBH_4$ vào trong quá trình tổng hợp. Phổ hấp thụ quang trên Hình 2 cho thấy mẫu nano lưỡng kim Ag_2Au_1 tổng hợp theo quy trình có sử dụng thêm chất khử $NaBH_4$ có cực đại hấp thụ ở bước sóng 423 nm. Với quy trình này, sau 80 ngày, mẫu lưỡng kim vẫn chưa xuất hiện kết tủa.



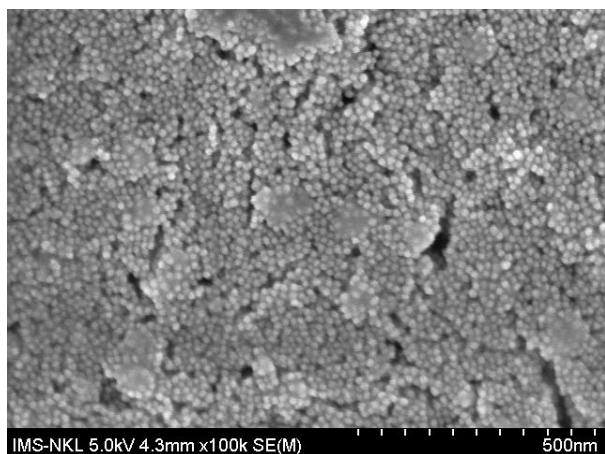
Hình 2: Phổ UV-vis của mẫu Ag_2Au_1 có sử dụng (đường màu đỏ) hoặc không sử dụng $NaBH_4$ (đường màu đen) và hình ảnh mô tả độ bền của hệ keo.

Để chứng minh sự hình thành mẫu lưỡng kim Ag-Au, chúng tôi đã so sánh phổ UV-vis của mẫu lưỡng kim Ag-Au và của mẫu hỗn hợp AgNPs-AuNPs (gồm hai mẫu đơn kim loại AgNPs và AuNPs được trộn với nhau theo cùng tỉ lệ với mẫu lưỡng kim). Kết quả so sánh trên hình 3 cho thấy mẫu hỗn hợp AgNPs-AuNPs có 2 đỉnh hấp thụ riêng biệt ở bước sóng 395 nm và 520 nm đặc trưng cho AgNPs và AuNPs. Trong khi đó, mẫu Ag-Au lưỡng kim chỉ có một đỉnh hấp thụ duy nhất chứng tỏ cấu trúc nano Ag-Au lưỡng kim đã được tổng hợp thành công. Có thể giải thích cơ chế hình thành các hạt nano lưỡng kim Ag-Au gồm ba giai đoạn như sau: (i) Khi các tiền chất của vàng và bạc được thêm đồng thời vào bình phản ứng chứa nước nóng, dưới tác dụng của các chất khử, các ion kim loại có trong tiền chất được khử đồng thời tạo thành hạt mầm lưỡng kim loại Au-Ag. Trong giai đoạn này ion vàng sẽ bị tiêu thụ hết, trong khi các ion bạc có thể vẫn còn dư do tốc độ khử chậm hơn. (ii) Các ion bạc còn lại tiếp tục bị khử và tạo thành kim loại bạc bao quanh bề mặt hạt mầm Au-Ag. (iii) Quá trình khuếch tán xảy ra để hình thành cấu trúc hợp kim. Nếu tốc độ khuếch tán nhanh hơn tốc độ khử thì ta có thể thu được cấu trúc hợp kim rất đồng đều [18].



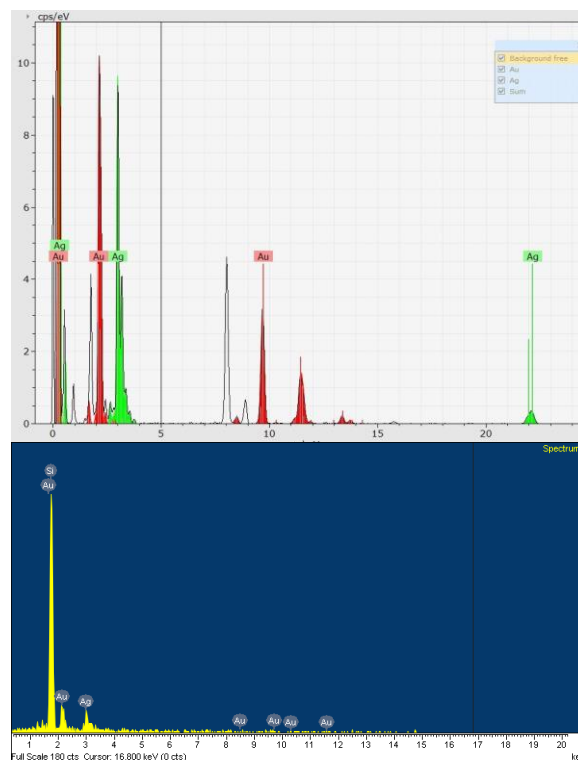
Hình 3: So sánh chứng minh chế tạo thành công vật liệu nano lưỡng kim Ag-Au

Do có độ bền cao hơn, mẫu nano lưỡng kim Ag_2Au_1 có sử dụng $NaBH_4$ trong quá trình tổng hợp được lựa chọn để tiến hành các phép đo đặc trưng cấu trúc vật liệu. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét thu được của mẫu Ag_2Au_1 sau khi tổng hợp được thể hiện trên Hình 4. Kết quả trên hình 4 cho thấy hạt nano lưỡng kim Ag_2Au_1 có hình cầu, cấu trúc khá đồng đều với đường kính cỡ ~ 18 nm.



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu lưỡng kim Ag_2Au_1

Kết quả đo tán xạ năng lượng tia X (EDS) của 2 mẫu nano lưỡng kim Ag_2Au_1 và Ag_1Au_1 trên hình 5 cho kết quả định lượng thành phần nguyên tố như trên Bảng 1. Từ kết quả ở Bảng 1, ta thấy tỷ lệ nguyên tố thực tế trong mẫu nano Ag_2Au_1 lưỡng kim được tính lại là $Ag_{1,8}Au_1$, và mẫu Ag_1Au_1 có tỷ lệ thực là $Ag_{1,1}Au_1$. Như vậy, có thể nói phương pháp tổng hợp mà chúng tôi sử dụng cho phép tạo ra các mẫu lưỡng kim với tỉ lệ hai kim loại rất gần với tỉ lệ của các tiền chất ban đầu.



Hình 5: Kết quả đo EDS của mẫu Ag_2Au_1 (hình trên) và mẫu Ag_1Au_1 (hình dưới)

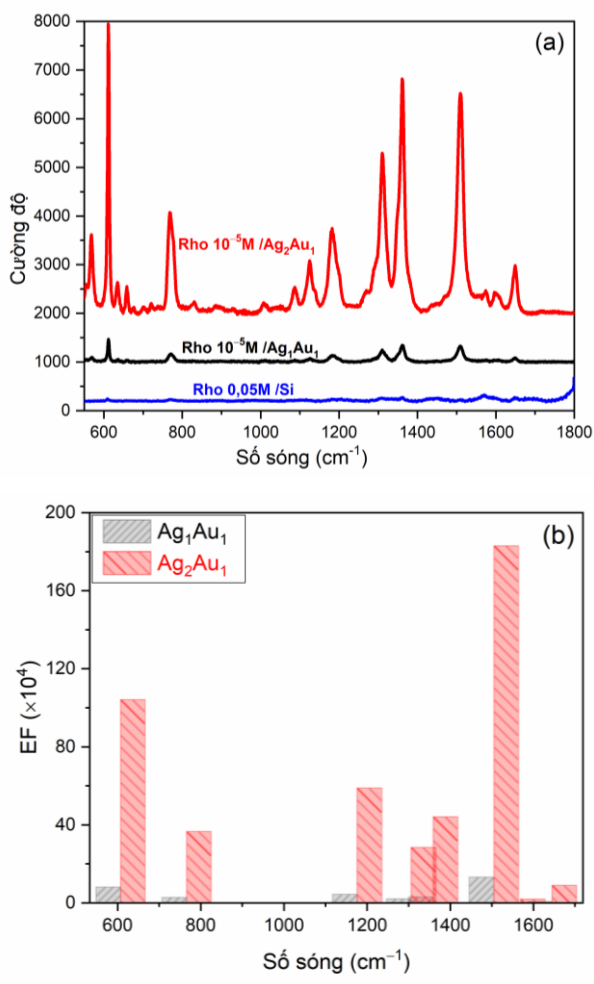
Bảng 1: Thành phần nguyên tố trong mẫu nano lưỡng kim Ag-Au theo kết quả đo EDS

Mẫu	Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%C)	Tỷ lệ thực
Ag_2Au_1	Ag	49,47	64,13	$Ag_{1,8}Au_1$
	Au	50,53	35,87	
Ag_1Au_1	Ag	36,03	53,69	$Ag_{1,1}Au_1$
	Au	63,93	46,31	

Ứng dụng vật liệu nano lưỡng kim Ag-Au trong Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS)

Trên Hình 5a là phổ tán xạ Raman của Rho 0,05M trên đế Si (đường màu hồng), phổ SERS của Rho $10^{-5}M$ trên đế Ag_1Au_1 (đường màu đen) và trên đế Ag_2Au_1 (đường màu đỏ). Cả ba dải phổ này đều thể hiện các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của Rho B: đỉnh nằm ở số sóng 607 cm^{-1} tương ứng với dao động trong mặt phẳng của liên kết C-C-C trong vòng, đỉnh ở số sóng 776 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn ngoài mặt phẳng của liên kết C-H, đỉnh ở số sóng 1176 cm^{-1} ứng với dao động uốn trong mặt phẳng của liên kết C-H, đỉnh tại số sóng 1310 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn trong mặt phẳng của liên kết N-H, dao động kéo giãn của liên kết C-C trong vòng thơm tương ứng với các đỉnh ở số sóng $1306, 1505, 1569$ và 1645 cm^{-1} [19]. Dễ dàng nhận thấy, mặc dù nồng độ Rho B giảm đi 5000 lần

nhưng tín hiệu phổ của Rho B khi có mặt các hạt nano lưỡng kim được tăng cường lên rất nhiều lần so với trường hợp chỉ sử dụng đế Si. Điều này chứng tỏ, các hạt nano lưỡng kim Au-Ag đã tổng hợp được có khả năng tăng cường mạnh tín hiệu phổ Raman của Rho B.



Hình 5. (a) Phổ tán xạ Raman của Rho B 0,05M trên đế Si, phổ SERS của Rho B 10⁻⁵M trên đế Ag₁Au₁ (đường màu đen) và đế Ag₂Au₁ (đường màu đỏ). (b) Các giá trị EF của 2 mẫu nano lưỡng kim đối với các tín hiệu Raman của Rho B.

Để đánh giá định lượng khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của các chất nền, người ta đưa ra thông số “chỉ số tăng cường” (Enhancement Factor – EF) được tính toán theo công thức sau [15]:

$$EF = \frac{I_{SERS} \times M_{bulk}}{I_{Raman} \times M_{ads}}$$

Trong đó: M_{bulk} là số phân tử chất phân tích khi không được tăng cường, M_{ads} là số phân tử chất phân tích khi được hấp phụ lên/trộn với chất nền có hoạt tính SERS,

I_{SERS} là cường độ đỉnh của phổ SERS và I_{Raman} là cường độ đỉnh ở cùng số sóng của phổ Raman.

Chỉ số tăng cường của chất nền Ag-Au lưỡng kim đối với một số đỉnh chính của Rho B 10⁻⁵ M được thể hiện trong hình 5b. Kết quả cho thấy EF đạt giá trị cao, lên tới 1,83×10⁶ lần. Điều này có thể được giải thích là do sự tăng cường tối ưu trường điện từ của cấu trúc nano lưỡng kim giữa hai kim loại có hoạt tính SERS rất cao. Như vậy, có thể nói để SERS trên cơ sở cấu trúc nano Ag-Au lưỡng kim mà chúng tôi tổng hợp được có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong phát triển cảm biến quang học trên cơ sở phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt, cho phép phát hiện và phân tích các chất ô nhiễm ở hàm lượng siêu vết. Theo Hình 5b, dễ dàng nhận thấy các giá trị EF của mẫu Ag₂Au₁ lớn hơn của mẫu Ag₁Au₁. Điều này là do mẫu Ag₂Au₁ có mật độ hạt nano cao hơn và kích thước hạt đồng đều hơn. Mặt khác, hoạt tính SERS cũng có thể liên quan tới tỷ lệ Ag: Au trong mẫu lưỡng kim. Các công bố trước đây đều chỉ ra rằng Ag có khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh hơn Au, do đó, mẫu nano lưỡng kim có hàm lượng Ag cao hơn cũng sẽ thể hiện hoạt tính SERS tốt hơn.

Kết luận

Trong công trình này, các vật liệu nano lưỡng kim Ag-Au với tỷ lệ [Ag]:[Au] khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học đơn giản. Kết quả đặc trưng cấu trúc cho thấy hạt nano lưỡng kim với các tỷ lệ [Ag]:[Au] khác nhau sẽ cho đỉnh cực đại hấp thụ quang ở các bước sóng khác nhau. Vật liệu nano lưỡng kim có kích thước hình cầu khá đồng đều với đường kính khoảng 18 nm. Nhờ tính chất quang học, đặc biệt là hiệu ứng plasmon bề mặt, hạt nano lưỡng kim Ag-Au đã được ứng dụng làm chất nền cho phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Kết quả cho thấy các hạt nano Ag-Au lưỡng kim có khả năng khuếch đại cực mạnh tín hiệu phổ tán xạ Raman của thuốc nhuộm Rho B lên đến 1,83×10⁶ lần. Kết quả này đã mở ra hướng ứng dụng tiềm năng của vật liệu nano lưỡng kim Ag-Au trong việc phát hiện các chất ô nhiễm ở nồng độ siêu vết, có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong phân tích môi trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-BKA-17.

Tài liệu tham khảo

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chemical Physics Letters* 26 (1974) 163-166. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
2. A. J. McQuillan, *Notes and Records of the Royal Society* 63 (2009) 105-109. <https://doi.org/10.1098/rsnr.2008.0032>
3. C. Wang, D. Astruc, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 7188-7216. <https://doi.org/10.1039/C4CS00145A>
4. L. Jiang, G. Niu, H. Wu, J. Zhao, Y. Liu, Z. Xie, Q. Yao, W. Yu, W. Ren, G. Zhao, *ACS Applied Nano Materials* 4 (2021) 8972-8978. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01574>
5. B. Liu, K. Wang, B. Gao, J. Lu, H. Li, X. Zhao, *ACS Applied Nano Materials* 2 (2019) 3177-3186. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00492>
6. D. Jana, A. Mandal, G. De, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012) 3330-3334. <https://doi.org/10.1021/am300781h>
7. M. Liu, *ACS Omega* 5 (2020) 32655-32659. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05021>
8. R. Nisticò, P. Rivolo, C. Novara, F. Giorgis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 578 (2019) 123600. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123600>
9. H. Ma, L. Xu, Y. Tian, A. Jiao, M. Zhang, S. Li, M. Chen, *Optical Materials Express* 11 (2021) 2001. <https://doi.org/10.1364/ome.430061>
10. W. Yin, L. Wu, F. Ding, Q. Li, P. Wang, J. Li, Z. Lu, H. Han, *Sensors and Actuators B: Chemical* 258 (2018) 566-573. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.141>
11. J. Wang, J. Li, C. Zeng, Q. Qu, M. Wang, W. Qi, R. Su, Z. He, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 4699-4706. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b16773>
12. M. Nguyen, A. Kanaev, X. Sun, E. Lacaze, S. Lau-Truong, A. Lamouri, J. Aubard, N. Felidj, C. Mangeney, *Langmuir* 31 (2015) 12830-7. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03339>
13. K. Yu, X. Sun, L. Pan, T. Liu, A. Liu, G. Chen, Y. Huang, *Nanomaterials (Basel)* 7 (2017) <https://doi.org/10.3390/nano7090255>
14. K. Sytwu, M. Vadai, J. A. Dionne, *Advances in Physics: X* 4 (2019) 1619480. <https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1619480>
15. L. Thi Dang, H. Le Nguyen, H. Van Pham, M. T. T. Nguyen, *Nanotechnology* 33 (2021) <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac201a>
16. S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 3529-3533. <https://doi.org/10.1021/jp990387w>
17. K. Kim, K. L. Kim, J.-Y. Choi, H. B. Lee, K. S. Shin, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 3448-3453. <https://doi.org/10.1021/jp9112624>
18. L. Sun, Y. Yin, P. Lv, W. Su, L. Zhang, *RSC Advances* 8 (2018) 3964-3973. <https://doi.org/10.1039/C7RA13650A>
19. C. H. Sun, M. L. Wang, Q. Feng, W. Liu, C. X. Xu, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 89 (2015) 291-296. <https://doi.org/10.1134/S0036024415020338>