

Imię i nazwisko autora rozprawy: Robert Koziół
Dyscyplina naukowa: Nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Metaliczne nanostruktury i nanostopy na bazie Au i Ag.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Metallic nanostructures and nanoalloys based on Au and Ag.

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr hab. inż. Barbara Kościelska, prof. uczelni	dr inż. Marcin Łapiński



*Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor
dr hab. inż. Barbarze Kościelskiej, prof. uczelni
za napawanie inspiracją oraz cenne rady
i pomoc w realizacji niniejszej pracy.*

*Ogromną wdzięczność kieruję również wobec Pana Promotora
dr inż. Marcina Łapińskiego,
którego pokłady optymizmu zdają się być niewyczerpywalne,
a chęć pomocy innym nieulatująca.*

*Chciałbym także pięknie podziękować
Jagodzie Budnik,
której nieocenione wsparcie, dobroć oraz uśmiech,
codziennie malują mój świat na niebiesko.*

*Nie potrafię słowami wyrazić
jak bardzo pragnę podziękować
Mojej Mamie,
największej znanej mi altruistce,
za bycie najwierniejszym kibicem.*

Dziękuję





Spis treści

Wykaz najważniejszych skrótów i symboli.....	2
Streszczenie.....	4
Abstract.....	5
Ankieta dorobku naukowego.....	6
1. Wstęp teoretyczny	10
2. Cel pracy.....	17
3. Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską.....	19
3.1. M. Łapiński, R. Kozioł, A. Cymann, W. Sadowski, B. Kościelska, Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application , Plasmonics, 15, 2020, 101.....	19
3.2. R. Kozioł, M. Łapiński, P. Syty, D. Koszelow, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Kościelska, Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions , Beilstein J. Nanotechnol., 11, 2020, 494-507.	25
3.3. R. Kozioł, M. Łapiński, P. Syty, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Nurek, V. A. Maraloiu, B. Kościelska, Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method , Applied Surface Science, 567, 2021, 150802.....	35
3.4. M. Łapiński, R. Kozioł, A. Zawadzka, W. Sadowski, B. Kościelska, Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications , Materials Today Comm., 32, 2022, 104066.....	44
Podsumowanie.....	50
Bibliografia	52
Wykaz rysunków	60
Wykaz tabel.....	62
Publikacje wykorzystane w cyklu	63

Wykaz najważniejszych skrótów i symboli

Skróty

SPR	-	plazmonowy rezonans powierzchniowy (ang. <i>Surface Plasmon Resonance</i>)
LSPR	-	zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>Localised Surface Plasmon Resonance</i>)
SEM	-	skaningowy mikroskop elektronowy (ang. <i>Scanning Electron Microscope</i>)
HR TEM	-	wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>High-Resolution Transmission Electron Microscope</i>)
EDS	-	spektroskopia dyspersji energii (ang. <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FDTD	-	metoda różnic skończonych w dziedzinie czasu (ang. <i>Finite Difference Time Domain method</i>)
XPS	-	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
FWHM	-	szerokość połówkowa (ang. <i>Full Width at Half Maximum</i>)
FTIR	-	spektroskopia w podczerwieni (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)

Symbole

E	-	<i>natężenie pola elektrycznego</i>
ϵ_m	-	<i>dielektryczna funkcja otoczenia nanostruktur</i>
σ_{ext}	-	<i>przekrój ekstynkcji</i>
R	-	<i>promień nanostruktury</i>
D	-	<i>średnica nanostruktury</i>
λ	-	<i>długość fali światła</i>
h	-	<i>grubość napyłonej warstwy</i>
A	-	<i>stała Hamakera</i>
γ	-	<i>napięcie powierzchniowe metalu</i>
θ	-	<i>kąt zwilżania</i>

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest syntezie i badaniom właściwości nanostruktur na bazie złota i srebra, otrzymywanych w drodze termicznego odwilżania ultracienkich warstw metalicznych. Zaproponowana metoda wytwarzania metalicznych nanostruktur, oraz wyniki ich badań zostały zaprezentowane w cyklu czterech publikacji naukowych, będących podstawą niniejszej rozprawy. Głównym celem badawczym pracy było opracowanie procedury wytwarzania nanostruktur, opartej na zjawisku odwilżania cienkich warstw metalicznych, oraz przeprowadzenie badań strukturalnych i optycznych. Ponadto postanowiono opracować metodę syntezy nanostruktur stopowych na bazie złota i srebra. W ramach realizacji powyższych wyzwań naukowych przeprowadzono syntezę nanostruktur ze złota, srebra, a także ich stopu; określono wpływ poszczególnych jej parametrów na właściwości optyczne otrzymywanych struktur; poddano dyskusji potencjalne mechanizmy formowania się nanostruktur; a także zaprezentowano praktyczne wykorzystanie tworzonych struktur jako nanoczuJNIKÓW w środowiskach płynnych. Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ rodzaju wykorzystywanego podłoża, warunków wygrzewania, grubości wygrzewanych warstw, a także kolejności ich ułożenia na właściwości plazmoneczne otrzymywanych nanostruktur. W przypadku tworzenia nanostruktur stopowych uzyskano możliwość kontrolowanej zmiany położenia widma rezonansu plazmonowego w zakresie 430 – 530 nm. Dodatkowo, komplementarnie do badań eksperymentalnych zaimplementowano techniki z obszaru technologii informatycznej: symulacje metodą różnic skończonych w dziedzinie czasu do wyznaczenia rozkładu pól elektromagnetycznych w płaszczyźnie wytworzonych nanostruktur; oraz uczenia maszynowego celem predykcji wymaganych parametrów syntezy nanostruktur o żądanych właściwościach optycznych, uzupełniając tym samym wiedzę zdobytą eksperymentalnie.

Abstract

The present doctoral dissertation is devoted to the fabrication and study of the properties of gold and silver nanostructures, obtained by thermal dewetting of ultrathin metallic layers. The proposed method of metallic nanostructures obtainment and the results of their research have been presented in a series of four scientific publications, which are the basis of this dissertation. The main research objective of the work was to develop a procedure for the nanostructures fabrication through the phenomenon of dewetting of ultrathin metallic layers, and afterwards to carry out structural and optical studies. In addition, it was decided to develop a method for the synthesis of gold and silver based alloy nanostructures. As part of the above scientific challenges: synthesis of gold, silver, and their alloy nanostructures; determination of the influence of its individual parameters on the optical properties of the obtained structures; discussion of the potential mechanisms of nanostructure formation; and presentation of the practical use of the synthesized structures as nanosensors in liquid environments; were conducted. The conducted research allowed the determination of the influence of the type of substrate, annealing conditions, the thickness of the annealed layers, as well as the order of their arrangement, on the plasmonic properties of the obtained nanostructures. In the case of alloy nanostructures formation, the possibility of controlled change of the plasmon resonance spectrum position in a controlled manner in the range of 430 – 530 nm was obtained. In addition, complementary to the experimental research, information technology techniques were implemented: finite-difference time-domain method for the distribution of electromagnetic fields in the plane of the synthesized nanostructures simulations; and machine learning for predictions of the necessary parameters in the synthesis of nanostructures with the desired optical properties, thus supplementing the knowledge gained experimentally.

Ankieta dorobku naukowego

Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki. Wykaz osiągnięć naukowych o których mowa w art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, stanowiących niniejszą rozprawę doktorską pt. „Metaliczne nanostruktury i nanostopy na bazie Au i Ag”:

- I. M. Łapiński, **R. Koziół**, A. Cymann, W. Sadowski, B. Kościelska, *Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application*, Plasmonics, 15, 2020, 101-107, (IF = 2,726).

Mój udział w powyższą publikację polegał na: wytworzeniu nanostruktur złota z jednoczesną analizą wpływu poszczególnych parametrów syntezy na właściwości optyczne uzyskanych nanostruktur; przeprowadzeniu badań morfologii powierzchni z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego oraz badań właściwości optycznych metodą spektroskopii w zakresie światła widzialnego i nadfioletu; wyznaczeniu parametru charakterystycznego dla odwilżania spinodalnego; przygotowaniu rysunków oraz analizie i dyskusji uzyskanych wyników.

- II. **R. Koziół**, M. Łapiński, P. Syty, D. Koszelow, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Kościelska, *Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions*, Beilstein J. Nanotechnol. 11, 2020, 494-507, (IF = 3,272).

Mój wkład w rzezoną publikację obejmował wytwarzanie nanostruktur srebra wraz z analizą wpływu jej parametrów na właściwości optyczne uzyskanych nanostruktur; przeprowadzeniu badań morfologii powierzchni z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego oraz badań właściwości optycznych metodą spektroskopii w zakresie światła widzialnego i nadfioletu; przygotowaniu próbek do badań strukturalnych oraz analizy składu chemicznego i stopnia utlenienia; wyznaczeniu parametru charakterystycznego dla odwilżania spinodalnego; analizie oraz czynnym

udziale w dyskusji uzyskanych rezultatów, przygotowaniu rysunków, tekstu manuskryptu dotyczącej części eksperymentalnej oraz ostatecznej jego wersji.

- III. **R. Koziół**, M. Łapiński, P. Syty, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Nurek, V. A. Maraloiu, B. Kościelska, *Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method*, Applied Surface Science, 567, 2021, 150902, (IF = 7,392).

Mój udział w powyższą publikację obejmował wytworzenie nanostruktur stopowych AuAg o różnym składzie chemicznym; analizę wpływu poszczególnych parametrów syntezy na właściwości optyczne uzyskanych nanostruktur; przeprowadzeniu badań morfologii powierzchni z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego oraz badań właściwości optycznych metodą spektroskopii w zakresie światła widzialnego i nadfioletu; przygotowanie próbek do badań strukturalnych oraz analizy składu chemicznego i stopnia utlenienia, sparametryzowaniu właściwości optycznych otrzymanych nanostruktur do zastosowania uczenia maszynowego, analizie oraz czynnym udziale w dyskusji uzyskanych rezultatów, przygotowaniu rysunków oraz pierwotnej wersji manuskryptu.

- IV. M. Łapiński, **R. Koziół**, A. Zawadzka, W. Sadowski, B. Kościelska, *Thermal dewetting as a method of Surface modification of the gold thin films for Surface resonance based sensor applications*, Materials Today Communications, 32, 2022, 104066, (IF = 3,662).

Mój wkład w rzeczoną publikację obejmował wytworzenie nanostruktury; przebadanie jej, pod kątem zastosowania jako nanoczuJNIka w środowiskach o różnej zawartości etanolu, z wykorzystaniem spektroskopii FTIR oraz UV-Vis; analizie oraz czynnym udziale w dyskusji uzyskanych rezultatów; przygotowanie rysunków oraz tekstu manuskryptu dotyczącej części eksperymentalnej.

Dodatkowo, jestem współautorem trzech innych publikacji z listy JCR, a wyniki badań przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów były prezentowane na 7 krajowych i międzynarodowych konferencjach.

Pozostałe publikacje z listy JCR:

- V. M. Łapiński, L. Piekara-Sady, **R. Koziół**, W. Sadowski, B. Kościelska, *Two kinds of oxygen vacancies in lithium titanate doped with copper as detected by EPR*, Solid State Sciences, 106, 2020, 106337, (IF = 3,752).
- VI. T. Lewandowski, M. Walas, A. Synak, P. Syty, J. E. Sienkiewicz, **R. Koziół**, M. Łapiński, W. Sadowski B. Kościelska, *Structure, luminescent properties and FDTD simulation of TeO₂-BaO-Bi₂O₃-Ag:Ln³⁺ glass ceramics system*, Journal of Luminescence, 214, 2019, 116539, (IF = 4,171).
- VII. T. Klimczuk, W. Xie, M. J. Winiarski, **R. Koziół**, L. S. Litzbarski, H. Luo, R. J. Cava, *Crystal structure and physical properties of new Ca₂TGe₃ (T = Pd and Pt) germanides*, Journal of Solid State Chemistry, 243, 2016, 95-100, (IF = 3,656).
- A. Sumaryczny Impact Factor (IF) (wg bazy Web of Science na dzień 14.10.2022):
- publikacji wchodzących w skład rozprawy: **17,052**
 - wszystkich publikacji: **28,631**
- B. Łączna liczba cytowani publikacji (wg bazy Web of Science na dzień 14.10.2022):
- publikacji zawartych w prezentowanym cyklu: **17**
 - wszystkich publikacji: **24**
- C. Indeks Hirscha (wg bazy Web of Science na dzień 14.10.2022): **3**

Prezentacje plakatu / komunikaty ustne:

- R. Koziół, M. Łapiński, D. Koszelow, W. Sadowski, B. Kościelska. *Influence of fabrication parameters on Ag plasmonic platforms optical parameters*, IX Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Wrocław, 2019 – prezentacja plakatu.
- R. Koziół, M. Łapiński, B. Nurek, W. Sadowski, B. Kościelska, *Au/Ag Nanoislands for plasmonic platforms*, IX Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Wrocław, 2019 – prezentacja plakatu.

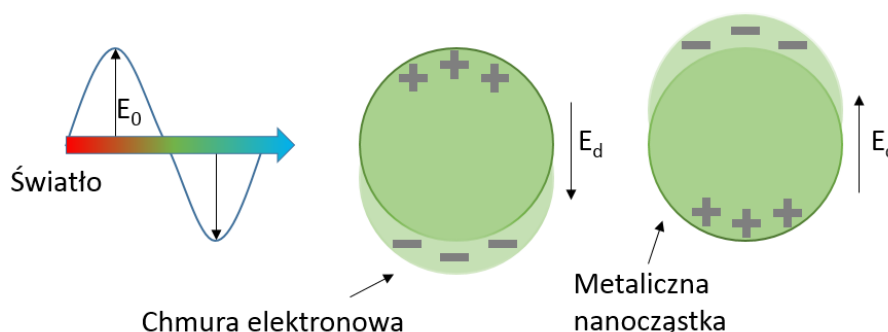
- R. Kozioł, M. Łapiński, A. Młyńska, W. Sadowski, B. Kościelska, *Structure and synthesis of thin TiO₂ films with Au nanoparticles for photovoltaic applications*, The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials, Ateny, Grecja, 2019 – prezentacja plakatu.
- R. Kozioł, K. Milewska, M. Hałasowska, A. Mielewczyk-Gryń, W. Sadowski, B. Kościelska, *Borate – bismuth glasses doped with Ag nanoparticles as a promising hybrid structure for LEDs application*, The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials, Ateny, Grecja, 2019 – prezentacja plakatu.
- R. Kozioł, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, *Au/Ag nanoalloy as promising material for plasmonic application*, Polish Scientific Networks, Poznań, 2019 – prezentacja plakatu.
- R. Kozioł, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, *Controlling plasmonic band position of AuAg nanoalloy structures by composition*, The 17th Conference on Functional and Nanostructured Materials, Paralia Katerinis, Grecja, 2021 – komunikat ustny.
- R. Kozioł, M. Łapiński, A. Zawadzka, W. Sadowski, B. Kościelska, *Highly efficient alcohol detection by SPR based sensors*, Polish Conference on Crystal Growth, Gdańsk, 2022 – komunikat ustny.
- R. Kozioł, M. Łapiński, P. Winiarz, W. Sadowski, B. Kościelska, *Sterowanie położeniem pasma rezonansu plazmonicznych nanostruktur Au_xAg_{1-x}*, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Kraków, 2022 – prezentacja plakatu.
- R. Kozioł, M. Łapiński, B. Nurek, W. Sadowski, B. Kościelska, *Tailoring of the optical properties in the Cu-based plasmonic platforms*, The 7th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, 2022 – prezentacja plakatu.

1. Wstęp teoretyczny

Plazmonika jest jednym z intensywniej rozwijanych kierunków badawczych ostatnich kilku lat, rokrocznie zyskującą coraz to większą popularność. W samych latach 2021-2022 ukazało się sumarycznie niemalże 9000 publikacji jej dotyczących. Jest to dziedzina z pogranicza optyki i fizyki ciała stałego, zajmująca się badaniem zjawisk optycznych, związanych z odpowiedzią elektromagnetyczną metali na padające promieniowanie świetlne [1]. Odpowiedzi te i tym samym zachodzące zjawiska optyczne w metalach objętościowych oraz w metalach wielkości nanorozmiarowej potrafią przybierać diametralnie różną formę [2]. Najlepszym tego przykładem jest występowanie zjawiska zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR*), które, ze względu na szeroką gamę zastosowań, uznawane jest za jedną z najbardziej intrygujących właściwości nanostruktur metalicznych [3].

Ze względu na fakt powstawania plazmonów powierzchniowych na granicy metal/dielektryk, w wyniku oddziaływania światła z gazem swobodnych elektronów, ich dokładna analiza związana jest w ujęciu klasycznym z rozwiązaniem równań Maxwella z odpowiednimi warunkami brzegowymi. W przypadku niskich częstotliwości padającego promieniowania metale zachowują wysoką reflektancję, ograniczając wnikanie fal elektromagnetycznych. Rosnąca częstotliwość padającego światła przekłada się tym samym na głębszą propagację pola elektromagnetycznego, aż w pobliżu pewnej granicznej częstotliwości metale zyskują charakter dielektryczny (w przypadku metali szlachetnych częstotliwość ta przypada na wartość z zakresu odpowiadającemu światłu widzialnemu). Ta wysoka zależność odpowiedzi optycznej metalu od częstotliwości opisywana jest przez złożoną funkcję dielektryczną $\epsilon(\omega)$, natomiast częstotliwość progowa propagacji fal elektromagnetycznych w metalach nazywana jest częstotliwością plazmoniczną. Do makroskopowego opisu właściwości optycznych metali w szerokim zakresie częstotliwości zazwyczaj wykorzystuje się tzw. model plazmowy, w którym gaz swobodnych elektronów propaguje na tle nieruchomych, dodatnio naładowanych rdzeni atomowych. Ten nieco uproszczony model pomija oddziaływania międzyelektronowe i potencjał sieciowy [4].

W przypadku metalicznych nanocząstek, zachodzący LSPR, w przeciwieństwie do plazmonów objętościowych czy też powierzchniowych plazmonów-polarytonów, powstających w płaszczyźnie złącza między dielektrykiem a przewodnikiem, z uwagi na ograniczoną powierzchnię, jest nierozprzestrzeniającym się wzbudzeniem oscylacji ładunku elektronowego metalicznych nanocząstek. Wzbudzenie elektronów swobodnych sprzężone z padającym promieniowaniem elektromagnetycznym prowadzi do powstania pola elektrycznego o przeciwnie skierowanym natężeniu, co schematycznie przedstawiono na rys. 1. Im większe odchylenie elektronów, tym większy powstały elektryczny moment dipolowy i w konsekwencji wygenerowane zostaje silniejsze pole elektryczne.



Rys. 1. Schemat powstania zlokalizowanego plazmonu powierzchniowego na nanocząstce metalicznej w obecności pola elektromagnetycznego (na podstawie [3]).

Tym co wyróżnia powstawanie zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych wśród procesów wzbudzenia elektronów poprzez absorpcję fotonów jest intensywność tego procesu. Do jej wyrażenia najczęściej stosuje się tzw. przekrój ekstynkcji σ_{ext} (ang. *Extinction cross section*), będący miarą wygaszenia padającej wiązki promieniowania przez cząstkę. Okazuje się, że dla nanocząstek metali szlachetnych, przekrój ten może być nawet dziesięciokrotnie większy od ich geometrycznych wymiarów. Wysoka ruchliwość i gęstość elektronowa w metalicznych nanocząstkach prowadzi do ogromnej akumulacji ładunku na ich powierzchni, a w konsekwencji do wytworzenia silnego pol elektrycznego znacznie wykraczającego poza rozmiary samych nanocząstek. Powstałe pole elektryczne ukierunkowane jest przeciwnie do zewnętrznego pola padającego, co poprzez interferencję destruktywną prowadzi do wygaszania światła nawet poza objętością nanocząstek [5]. Dla lepszego zrozumienia oddziaływania pola elektromagnetycznego z cząstką wielkości znacznie mniejszej od długości fali światła nań padającego należy przyrzeć się teorii Mie powstałej w 1908 r.

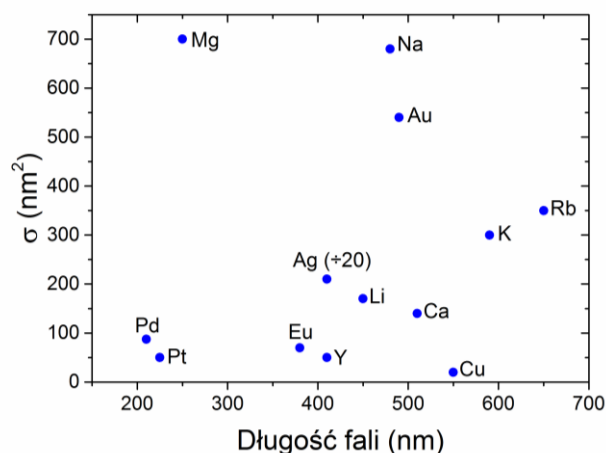
[6, 7]. Dostarcza ona analitycznego wyjaśnienia źródła ekstynkcji promieniowania elektromagnetycznego na sferycznych nanocząstkach metalicznych, zakładając brak oddziaływania między nimi, tzn. odległości między cząstkami są na tyle duże, że wytworzone przez nie pole elektryczne nie oddziałuje na pozostałe cząstki. W przypadku takich założeń, równania Maxwella mogą zostać rozwiązane analitycznie, prowadząc do następującego wzoru na wartość przekroju ekstynkcji:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \cdot \text{Re}[a_L + b_L] \quad (5)$$

gdzie: k jest wektorem falowym, R promieniem nanocząstki, natomiast a_L oraz b_L są rozbudowanymi tworami bazującymi na cylindrycznych funkcjach Bessela-Riccati, zawierającymi zarówno stałe dielektryczne metalu budującego cząstkę jak i otoczenia w którym ona się znajduje. Na przestrzeni następnych dziesięcioleci pojawiały się kolejne przybliżenia, które pozwalały oszacować absorpcję światła spowodowaną plazmonami powierzchniowymi na nanocząstkach różnych kształtów i rozmiarów. Można je znaleźć zebrane w pracy Kreibiga i Völlmera [8]. Na podkreślenie zasługuje jednakże to najczęściej wykorzystywane, które określa się mianem przybliżenia dipolowego (ang. *The dipole approximation*). W ramach tegoż przybliżenia możliwym jest policzenie absorpcji światła dla nanocząstek o średnicy mniejszej niż 50 nm. Zakłada się, że przy takich rozmiarach cząstka rzeczywiście przypomina dipol elektryczny, gdyż pole elektryczne rozkłada się jednorodnie w jej wnętrzu. Matematycznie sprowadza się to do rozważenia tylko pierwszego członu równania (5) tj. $L = 1$, co końcowo pozwala przybliżyć postać przekroju ekstynkcji do:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (6)$$

w której λ jest długością fali światła, ε_m dielektryczną funkcją otoczenia w którym cząstka się znajduje oraz $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ złożoną dielektryczną funkcją metalu z którego jest zbudowana. Powyższe równanie daje narzędzia pozwalające przynajmniej w teorii sterować zdolnością absorpcyjną ustrukturyzowanej powierzchni metalicznej. Teoretyczne wartości przekrojów ekstynkcji nanocząstek o średnicy 10 nm różnych metali będących w otoczeniu powietrza zestawiono na rys. 2.



Rys. 2. Teoretycznie obliczone przekroje ekstynkcji metalicznych nanocząstek o średnicy 10 nm umieszczonych w powietrzu [3].

Warto tutaj zaznaczyć, że oscylacji elektronów nie sposób bezpośrednio obserwować i tym samym określić ich amplitudy. Niemniej oscylowanie elektronowe przekłada się na wzrost energii kinetycznej i potencjalnej związanej z polem elektrycznym powstałego dipola. Ten wzrost energetyczny powstaje kosztem padającego promieniowania elektromagnetycznego, które przy wzbudzeniu plazmonów powierzchniowych wewnątrz metalu częściowo jest absorbowane i wygaszane. Zjawisko to jest doskonale widoczne na widmach absorpcji optycznej. Częstotliwość rezonansowa oscylacji elektronów w metalicznych nanocząstkach odpowiada w większości przypadków światłu z zakresu widzialnego, stąd też obserwowane pasma absorpcji powstają zazwyczaj w tym obszarze widma. Na kształt, szerokość połówkową oraz położenie maksimum rezonansowego pasma absorpcji wpływają takie czynniki, jak: kształt i rozmiar nanostruktur, ich rozmieszczenie na powierzchni podłoża, stopień homogeniczności rozmiaru, a także ośrodek w jakim struktury się znajdują. Ogromny wpływ rozmiaru nanostruktur na ich właściwości optyczne podyktowany jest różnymi mechanizmami. Wewnętrzny, najbardziej dominujący, związany jest z tłumieniem drgań elektronów. Podczas wzbudzenia plazmonów powierzchniowych, ruch elektronów jest tłumiony poprzez rozpraszanie na rdzeniach atomowych i powierzchni struktury. Współczynnik tłumienia oscylacji elektronu wyrazić można następującą zależnością:

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{R}, \quad (7)$$

gdzie v_F jest prędkością elektronów swobodnych, A fenomenologicznym parametrem materiałowym zależnym od jakości struktury krystalicznej, a R promieniem cząstki.

W powyższej zależności pierwszy człon opisuje tłumienie spowodowane rozpraszaniem na rdzeniach atomowych, a drugi odpowiada rozpraszaniu na powierzchni cząstki. Stąd też intensywność tłumienia drgań elektronów jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości nanostruktur. Zależność ta znajduje odzwierciedlenie głównie w szerokości i intensywności pasma rezonansu plazmonowego [9]. Dodatkowym aspektem, szczególnie istotnym w przypadku małych metalicznych nanostruktur (< 50 nm), jest zmieniająca się wraz z rozmiarem, funkcja dielektryczna metalu. Przy takich rozmiarach, pasma energetyczne nie są tak dobrze zdefiniowane jak w materiale objętościowym, co znajduje swoje odzwierciedlenie w ilości zachodzących przejść międzypasmowych, a co z kolei ma swój bezpośredni udział w funkcji dielektrycznej metalu [10]. Stopień rozrzutu wielkości tworzonych struktur powoduje z kolei jedynie poszerzenie pasma rezonansu, co jest następstwem ważonego uśredniania widm absorpcji poszczególnych nanostruktur obecnych w próbce w czasie eksperymentalnego pomiaru jej właściwości optycznych. W przypadku wpływu kształtu sprawa jest nieco bardziej skomplikowana i trudno jest wskazać proste zależności. Niemniej, w ogólności przyjmuje się, że wraz ze wzrostem sferyczności nanostruktur uzyskuje się przesunięcie pasma rezonansu w stronę światła niebieskiego [11]. Przesunięcie ku czerwieni można natomiast zaobserwować, umieszczając wytworzone nanostruktury w środowiskach o rosnących wartościach przenikalności elektrycznej. Efekt ten związany jest ze stopniem polaryzowalności ośrodka [12]. Stopień odseparowania nanostruktur czy też sposób ich rozmieszczenia natomiast wpływa zarówno na położenie, jak i szerokość pasma rezonansu plazmonowego. W ogólności, interakcje między nanocząstkami powodują przesunięcie pasma ku czerwieni oraz zwiększenie jego szerokości połówkowej [13].

Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy umożliwia wzmocnienie, skoncentrowanie i manipulację światła w nanoskali, przekraczając granicę dyfrakcji tradycyjnej optyki oraz zwiększając rozdzielczość i czułość sond optycznych. Sprawia to, że metaliczne nanostruktury mogą znaleźć zastosowanie m. in. w kanceroterapii [14-18], ochronie środowiska [19-23], fotowoltaice [24-28], technikach spektroskopowych [29-33], technologii informatycznej [34-38], chemicznej i biologicznej detekcji [39-43] czy fotokatalizie [44-48]. Ten szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań nanostruktur metalicznych wynika poniekąd z ilości dostępnych technik ich uzyskiwania. Próbuje się je obecnie wytwarzać różnymi metodami pozwalającymi uzyskać struktury różnych

typów, kształtów i rozmiarów. Wyróżnić tu należy termiczne odwilżanie cienkich warstw metalicznych [49], techniki elektrochemiczne [50], litografię elektronową [51], jak i syntezę chemiczną [52] czy też biologiczną [53]. U każdej z tych metod znaleźć można zarówno wady i zalety, szczególnie gdy czynnikiem decydującym o wyborze sposobu wytwarzania metalicznych nanostruktur jest ich późniejsze przeznaczenie. Niemniej uniwersalnym czynnikiem determinującym użyteczność danej metody, w kontekście dowolnego wykorzystania jest jej atrakcyjność ekonomiczna. Pod tym względem termiczne odwilżanie, odpowiednio kontrolowane, zdaje się wieść prym. Metoda ta pozwala w szybki i prosty sposób otrzymać nanostruktury plazmoneczne na powierzchni z minimalnym wykorzystaniem materiałów. Przeglądając literaturę dotyczącą wytwarzania nanostruktur plazmonecznych na bazie złota i srebra spotkać się można z wieloma rodzajami, jak i modyfikacjami metody termicznego odwilżania cienkich warstw metalicznych. Znaleźć można prace poświęcone odwilżaniu zarówno w fazie stałej [54], jak i ciekłej [55]. W obu przypadkach proces odwilżania może być przyspieszany poprzez wygrzewanie w piecu (termicznie) [56-58], ablację laserową [59-63] czy też wiązkę jonów [64, 65] bądź elektronów [66]. Należy jednakże tutaj nadmienić, że wraz z wykorzystywaniem wiązek czy to laserowych, jonowych bądź elektronowych, znacząco zwiększony zostaje koszt produkcji nanostruktur oraz stopień trudności ich wytwarzania. Zaniedbując nawet koszt dostarczenia energii, kontrola formowania się nanostruktur w tych przypadkach zazwyczaj wymaga wprowadzenia dodatkowego elementu - szablonu umieszczonego na podłożu, umożliwiającego syntezę homogenicznych, równo odseparowanych struktur [67-69]. Ten dodatkowy element często wykorzystywany jest również w kontekście termicznego odwilżania złota i srebra [70, 71], niemniej wydaje się, że do kontroli właściwości optycznych syntezowanych nanostruktur wystarczającym może być już sam odpowiedni dobór parametrów wytwarzania, tj. czasu i temperatury wygrzewania oraz grubości początkowo napylonej cienkiej warstwy. Należy jednak zaznaczyć, że jest na ten temat niewiele doniesień literaturowych [72, 73]. We wspomnianych doniesieniach spotkać się można z badaniami bazującymi na podobnym sposobie fabrykacji nanostruktur, przy czym wskazanym jest zwrócić uwagę na wartości stosowanych parametrów wytwarzania. Prezentowana tutaj metoda jest zdecydowanie mniej zasobo- i czasochłonna

od wyszczególnionych, a częściej wykorzystywanych metod syntezy nanostruktur metalicznych.

Warto tutaj zaznaczyć, że mechanizmy odwilżania w fazie stałej są znacznie bardziej skomplikowane od tych w fazie ciekłej i wciąż nie są w pełni poznane. O ile w przypadku fazy ciekłej, mechanizmy odwilżania można opisać interakcjami van der Waalsa między atomami, tak w przypadku fazy stałej może występować cały szereg równoległych zachodzących procesów, np. rozrost ziaren, ewolucja struktury krystalicznej, anizotropowa dyfuzja, rozrost większych wysp kosztem mniejszych (ang. *particle coarsening*), jak również odparowanie [74–78]. Nie zmienia to natomiast faktu wyjątkowej użyteczności odwilżania w fazie stałej do tworzenia struktur zarówno monometalicznych, jak i stopowych z gaussowskim rozkładem wielkości, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia plazmonicznych zastosowań. Wymagają one bowiem nierzadko z góry narzuconej wartości położenia pasma LSPR, czasami nieosiągalnej dla nanostruktur wykonanych z pojedynczego metalu. W przypadkach tych, odpowiednie właściwości optyczne nanostruktur uzyskać można wykorzystując efekty synergistyczne, zachodzące w nanostrukturach stopowych [79]. W przestrzeni nanostruktur stopowych, ze względów na pełne wypełnienie orbitali d oraz stosunkowo niską energię kohezji, najczęściej uwagi przyciągają nanostopy złota i srebra [80]. Z jednej strony złoto wyróżnia doskonałą stabilność chemiczną, której brakuje nanostrukturom srebra [81]. Z drugiej, srebro charakteryzuje się największym znanym przekrojem ekstynkcji, zdecydowanie przekraczającym zdolność absorpcyjną nanostruktur złota (rys. 2). Ich połączenie pod postacią stopu zarówno może rozwiązać problem utleniania srebra, jak i umożliwić sterowanie położeniem pasma LSPR w zakresie długości fali 420 – 530 nm, którego graniczne wartości odpowiadają położeniom pasm rezonansu plazmowego zachodzącego w nanostrukturach monometalicznych odpowiednio na bazie srebra oraz złota [82].

Przeglądając badania poświęcone nanostrukturom AuAg najczęściej spotkać się można jednakże z pracami poświęconymi strukturom typu rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*), w których metale pozostają niez mieszane [83-85]. Z jednej strony stosunkowo łatwo je wytworzyć, z drugiej jednak brakuje im, wcześniej wspomnianych, synergistycznych efektów modulujących ich właściwości optyczne, co jest domeną struktur na bazie nanostopów [86]. Właściwości te, i tym samym zastosowanie

stopowych struktur bimetalicznych, związane są dodatkowo, oprócz rozmiaru i kształtu, z ich składem chemicznym [87]. Dlatego też, należyta kontrola nad procesami syntezy układów nanostruktur stopowych o żądanych właściwościach optycznych stanowi wyzwanie eksperymentalne. Niewielka liczba doniesień literaturowych dotyczących wpływu poszczególnych parametrów syntezy, opartej na termicznym odwilżaniu cienkich warstw metalicznych, nanostruktur na bazie Au, Ag, a także stopu AuAg wydaje się nie odzwierciedlać ukrytych w tej metodyce sposobności tworzenia struktur o szerokich możliwościach aplikacyjnych, m.in. w detekcji, fotowoltaice czy spektroskopii, tym samym wskazując konieczność skrupulatnych badań celem pogłębienia obecnego stanu wiedzy.

2. Cel pracy

Pierwszym celem prac naukowo-badawczych realizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie syntezy, opartej na zjawisku odwilżania ultracienkich warstw metalicznych, nanostruktur monometalicznych na bazie Au i Ag, a następnie przeprowadzenie badań strukturalnych oraz właściwości optycznych otrzymywanych struktur.

Drugim celem realizowanych prac było opracowanie syntezy nanostruktur bimetalicznych na bazie stopu AuAg, a także dostarczenie niezbędnych narzędzi kontrolujących sposób syntezy metalicznych nanostruktur o konkretnych właściwościach optycznych. Zgodnie z postawioną tezą, precyzyjne sterowanie właściwościami optycznymi tworzonych stopowych nanostruktur plazmowych poprzez parametry syntezy, stworzyłoby ogromne możliwości projektowania wysokoczułych sensorów.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej postawiono następujące zadania naukowo-badawcze:

1. Synteza, bazująca na zjawisku termicznego odwilżania ultracienkich warstw metalicznych, nanostruktur monometalicznych na bazie Au oraz Ag.
2. Określenie wpływu poszczególnych parametrów wytwarzania nanostruktur monometalicznych, tj. czasu i temperatury wygrzewania oraz grubości warstwy, na położenie, kształt oraz intensywność pasma rezonansu plazmonowego, a także poznanie mechanizmów odpowiedzialnych

za formowanie się wyizolowanych wysp monometalicznych oraz określenie rozkładu pola elektromagnetycznego wokół nich.

3. Synteza, bazująca na zjawisku termicznego odwilżania ultracienkich warstw metalicznych, nanostruktur bimetalicznych na bazie stopu AuAg.
4. Określenie wpływu poszczególnych parametrów wytwarzania nanostruktur bimetalicznych, tj. czasu i temperatury wygrzewania oraz kolejności i stosunku grubości osadzanych warstw na położenie, kształt, oraz intensywność pasma rezonansu plazmonowego, a następnie wykazanie skuteczności uczenia maszynowego przy projektowaniu nanostruktur o zadanych właściwościach optycznych.
5. Wykorzystanie wytworzonych, zaproponowaną metodyką, nanostruktur jako nanoczuJNIków.

Przeprowadzone prace naukowo-badawcze zaprezentowano w formie czterech publikacji opublikowanych na łamach czasopism z listy JCR, w których szczegółowo została opisana synteza oraz przeprowadzone badania struktury i właściwości optycznych wytwarzanych nanostruktur. Zaprezentowano w nich badania podstawowe dot. wpływu parametrów wytwarzania na uzyskane właściwości plazmoneiczne nanostruktur mono- i bimetalicznych, a także przedstawiono efekty wykorzystania technik z dziedziny technologii informatycznych: symulacji metodą różnic skończonych w dziedzinie czasu oraz uczenia maszynowego do uzupełnienia wiedzy zdobytej eksperymentalnie. W symulacjach, które posłużyły do wyznaczenia rozkładu pól elektromagnetycznych w płaszczyźnie wytworzonych nanostruktur, po raz pierwszy wykorzystano rzeczywiste kształty nanostruktur, odrzucając przybliżenie idealnej sferyczności. Opracowana technika syntezy struktur bimetalicznych wraz z zaimplementowaną techniką uczenia maszynowego natomiast umożliwia szybkie zaprojektowanie i uzyskanie rozmieszczonych na płaskiej powierzchni struktur o zadanym położeniu pasma LSPR z zakresu 430 – 530 nm. Ponadto, poniższy cykl publikacji ukazuje skuteczność zaproponowanej metodyki w otrzymywaniu nanostruktur do konkretnych zastosowań.

3. Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską

3.1. M. Łapiński, R. Kozioł, A. Cymann, W. Sadowski, B. Kościelska, *Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application*, *Plasmonics*, 15, 2020, 101-107.

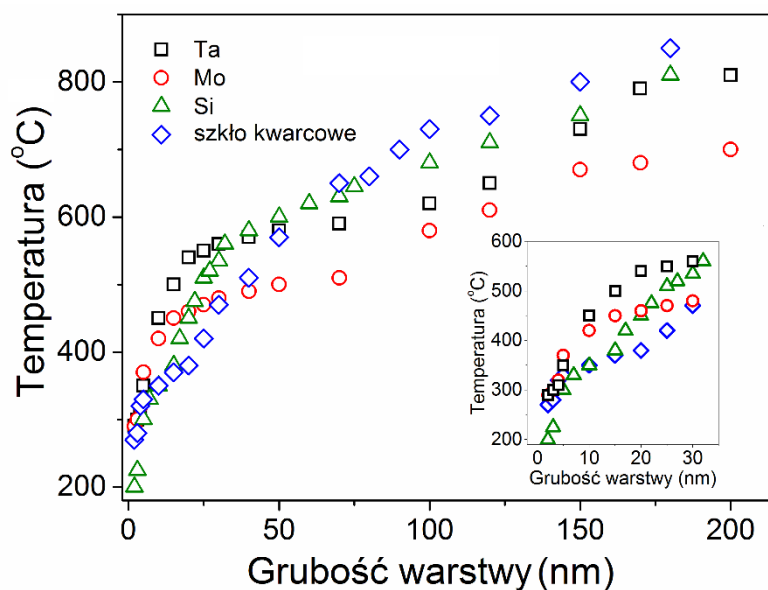
W pierwszej publikacji cyklu stanowiącym niniejszą rozprawę doktorską, zatytułowanej „*Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application*”, skupiono się na syntezie oraz opisie wpływu poszczególnych parametrów wytwarzania na otrzymywane w wyniku wygrzewania cienkich warstw nanostruktury złota. Zbadano w jaki sposób, takie parametry jak: rodzaj podłoża, grubość osadzonej warstwy metalu oraz temperatura wygrzewania są wzajemnie uwarunkowane. Dodatkowo, na podstawie otrzymanych wyników rozważono mechanizmy odpowiedzialne za formowanie się struktur na podłożu krzemowym.

Prace naukowo-badawcze związane z tematem publikacji obejmowały przede wszystkim zobrazowanie wpływu wykorzystywanego podłoża, w tym przypadku krzemowego, tantalowego, molibdenowego oraz ze szkła kwarcowego na poszczególne parametry wytwarzania struktur plazmonicznych. Wybór podłoży zawierających krzem (podłoże krzemowe, szkło kwarcowe) podyktowany został ich użytecznością w badaniach zarówno morfologii powierzchni, jak i właściwości optycznych otrzymanych nanostruktur. Natomiast ze względu na istniejącą eutektykę układu Au-Si i potencjalny jej wpływ na sposób formowania się struktur, wybrano dla porównania podłoża z pierwiastków wysokotopliwych, których dyfuzja będzie znacząco ograniczona.

W omawianej publikacji, na każdym rodzaju wykorzystanego podłoża otrzymano serię platform plazmonicznych uzyskanych z warstw o grubościach z zakresu od 2 do 200 nm. Metaliczne warstwy rozpylane były przy użyciu napyłarki magnetronowej z wbudowaną wagą kwarcową, pozwalając na kontrolowane osadzanie warstw z dokładnością do dziesiątych części nanometra. W ten sposób spreparowane próbki zostały następnie wygrzane w zadanych temperaturach przez 15 minut.

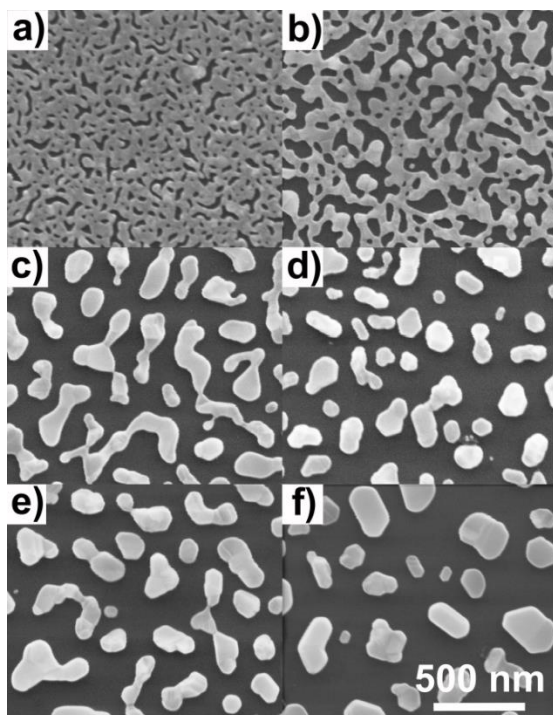
Zależność między grubością początkowo napyłonej warstwy Au a minimalną temperaturą potrzebną do utworzenia wyizolowanych nanostruktur na różnych podłożach pokazano na rys. 3. Temperaturę tę określono na podstawie obrazów wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (ang. *Scanning Electron*

Microscope, SEM), przy założeniu, że jest ona wystarczająca, gdy widoczne są jedynie nanostruktury w pełni odseparowane od innych. Warto tutaj zauważyć, że najszybszy wzrost temperatury, potrzebnej do przeobrażenia warstwy ciągłej w ustrukturyzowaną, zaobserwowano dla grubości z zakresu 2 – 20 nm niezależnie od rodzaju wykorzystanego podłoża. Natomiast w przypadku dalszego wzrostu początkowej grubości warstwy, wpływ temperatury zaczyna odgrywać mniejszą rolę.

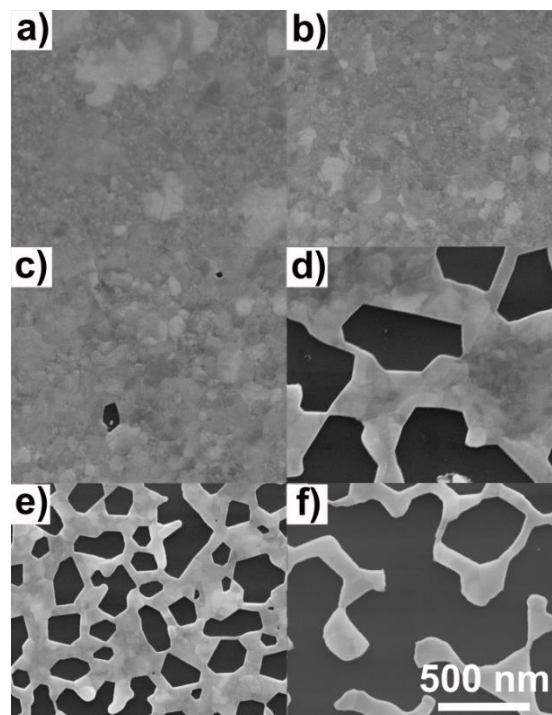


Rys. 3. Wpływ grubości inicjalnie napyłonej warstwy na temperaturę tworzenia się wyizolowanych nanostruktura złota. Badania rozpoczęto od grubości równej 2 nm [1].

W oparciu o badania morfologii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu SEM dokonano również szczegółowej analizy jakości otrzymanych nanostruktur plazmowych, ilustrując wkład wykorzystanego podłoża w procesy składające się na przeistaczanie jednolitej, ciągłej warstwy złota w strukturę składającą się z wyizolowanych wysp metalicznych. Obrazy SEM struktur uzyskanych na podłożach krzemowych oraz tantalowych przedstawiono odpowiednio na rys. 4 oraz rys. 5.



Rys. 4. Obrazy SEM nanostruktur złota na podłożu krzemowym utworzonych w wyniku wygrzewania cienkiej warstwy Au o grubości 10 nm w temperaturze a) 300 °C, b) 325 °C, c) 350 °C, d) 375 °C, e) 400 °C, f) 425 °C [1].



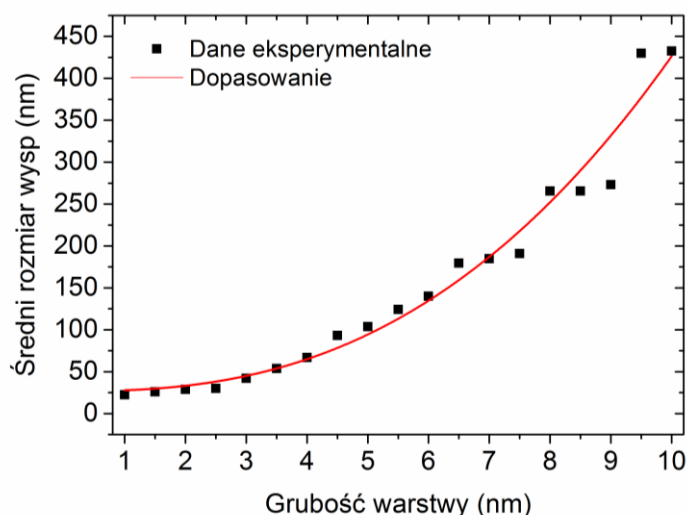
Rys. 5. Obrazy SEM nanostruktur złota na podłożu tantalowym utworzonych w wyniku wygrzewania cienkiej warstwy Au o grubości 10 nm w temperaturze a) 300 °C, b) 325 °C, c) 350 °C, d) 375 °C, e) 400 °C, f) 425 °C [1].

Porównując stopień przestłonięcia podłoża materiałem metalicznym, odległości między wyspami, a także rozmiar i kształt otrzymanych struktur, zaobserwować należy wyraźnie różnice w szybkości formowania się ustrukturyzowanej powierzchni w zależności zarówno od rodzaju użytego podłoża jak i temperatury wygrzewania. Szybkość ta uzależniona jest od zachodzących procesów minimalizacji energii powierzchniowej napylnych warstw, które naniesione są początkowo zazwyczaj meta- lub niestabilne. Zestawiając przedstawione w publikacji obrazy SEM struktur wygrzewanych w tych samych temperaturach, ale umieszczonych na różniących się podłożach – tantalowym i krzemowym, zauważyć można, że przebieg procesu formowania się struktur w przypadku obu podłoży wygląda podobnie. Pojawiają się pęknięcia w warstwie, które, poszerzając się, tworzą dziury, które dalej rozrastając się prowadzą do utworzenia wyizolowanych wysp. Niemniej doskonale widoczną różnicą między próbkami na różnych podłożach jest potrzebna do zapoczątkowania procesów formowania się nanostruktur temperatura, która definiuje istotny wpływ wykorzystywanego podłoża.

Porównując struktury uzyskane na tych podłożach, szczególnie uzyskane z warstw o grubości do 20 nm, zauważyć można zdecydowanie mniejsze zapotrzebowanie energetyczne atomów do przemieszczania się i w konsekwencji formowania struktur na powierzchni krzemu. W przypadku wygrzewania cienkich warstw, wiodącym procesem prowadzącym do utworzenia nanostruktury odizolowanych wysp metalicznych jest tzw. 'odwilżanie spinodalne w fazie stałej' (*ang. solid-state spinodal dewetting*) [88]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, w przypadku zachodzenia tego mechanizmu, możliwym staje się zdefiniowanie zależności (8) między grubością początkowo napyłonej warstwy h , a rozmiarem powstałych wysp D [75, 89].

$$D = \left(\frac{24\pi^3\gamma}{Af(\theta)} \right)^{\frac{1}{3}} h^{\frac{5}{3}} = Ch^{\frac{5}{3}} \quad (8)$$

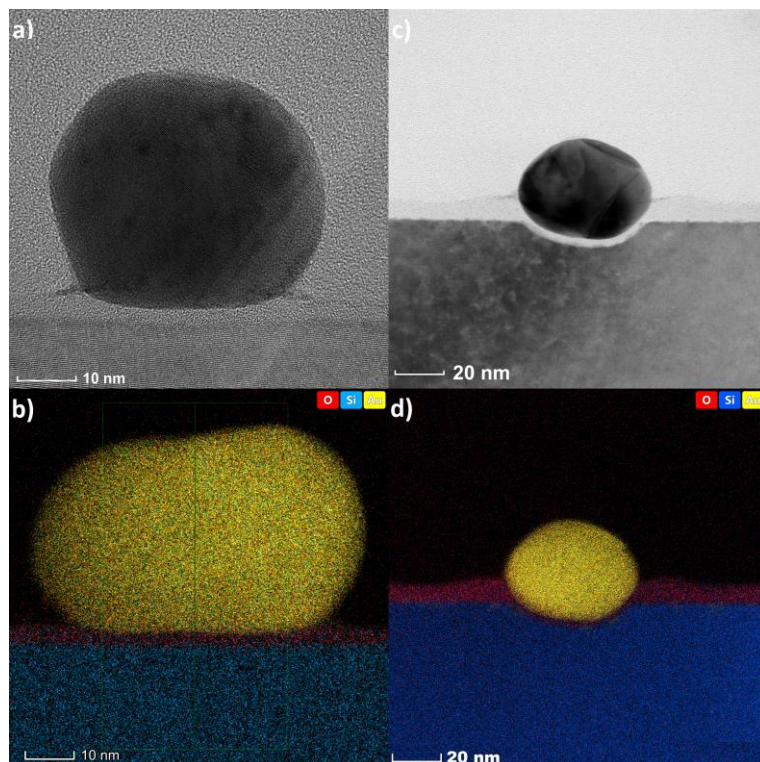
W zależności tej $f(\theta)$ jest geometryczną funkcją kształtu opartą na kącie zwilżania powierzchni θ , γ to napięcie powierzchniowe metalu, natomiast A jest stałą Hamakera. Zgodnie z tą zależnością, w przypadku otrzymywania struktur na drodze odwilżania spinodalnego, średnica otrzymanych wysp winna być proporcjonalna do potęgi grubości wyjściowej warstwy o wykładniku co do wartości równym 1,67. Zaznaczyć jednak należy, że model ten zakłada wykorzystanie najmniejszej możliwej temperatury niezbędnej do utworzenia izolowanych wysp. W omawianej pracy, przy próbie weryfikacji potencjalnie zachodzącego mechanizmu odwilżania, wykorzystano jednakże takie parametry wygrzewania aby uzyskać wysokiej jakości struktury plazmoneczne, charakteryzujące się jednorodnością kształtów i rozmiarów. Podczas analizy obrazów SEM wykonano histogramy rozrzutu średnic otrzymanych wysp, które następnie uśredniono, zestawiono z odpowiadającymi im grubościami początkowo napyłonych warstw i przedstawiono na rys. 6 wraz z przeprowadzonym dopasowaniem według modelu (8).



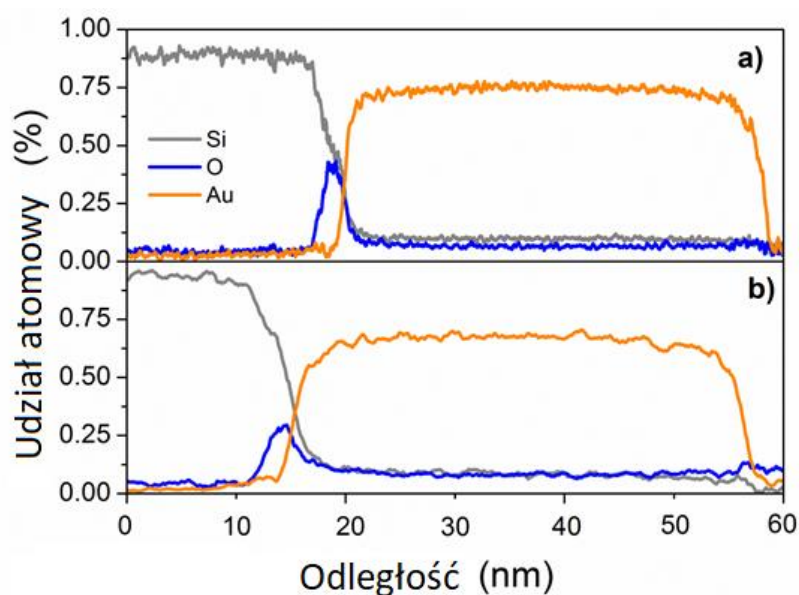
Rys. 6. Zależność rozmiaru uzyskanych struktur od grubości początkowej warstwy obliczona dla warstw Au osadzonych na podłożu Si, a wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut [1].

Obliczona wartość wykładnika potęgi grubości warstwy wyniosła w tym przypadku $2,60 \pm 0,02$, a więc znacznie powyżej wartości przewidywanej dla zachodzenia wyłącznie odwilżania spinodalnego. Niemniej należy mieć tutaj na uwadze, że badania zostały przeprowadzone *ex situ*, po utworzeniu się nanostruktur jednorodnych kształtem oraz rozmiarem, a samo odwilżanie spinodalne nie jest w tym przypadku jedynym spodziewanym mechanizmem formowania się struktur. Spodziewano się, że dodatkowym mechanizmem może być tutaj przetapianie eutektyki Au-Si, której temperatura wynosi 363 °C, a więc poniżej wykorzystanej temperatury.

W celu weryfikacji wpływu występującej eutektyki na formowanie się nanostruktur złota na podłożu krzemowym wykonano zarówno obrazowanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym w trybie wysokiej rozdzielczości (ang. *High-Resolution Transmission Electron Microscope, HR TEM*), jak i przeprowadzono analizę spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*). Badaniom poddano struktury utworzone z warstw o grubości 2,8 nm wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez zarówno 15 jak i 60 minut, a wyniki przedstawiono na rys. 7. Dodatkowo, przeprowadzono również liniową analizę EDS przekroju nanoziaren uzyskanych w tych samych warunkach, którą zaprezentowano na rys. 8.



Rys. 7. Zdjęcia HR TEM wraz z analizą EDS odpowiednio dla struktur otrzymanych z warstw o grubości 2,8 nm wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut (a, b) oraz 60 minut (c, d) [1].



Rys. 8. Analiza EDS przekroju nanowypsy uzyskanej w wyniku wygrzewania w a) 550 °C przez 10 min oraz b) 550 °C przez 60 min.

W przypadku wygrzewania warstwy złota w krótszym, 15 minutowym okresie czasu nie zaobserwowano zmian zarówno w czystym podłożu krzemowym, jak i w naturalnie występującym jego powłoką tlenku (Rys. 7b, 8a). W przeciwieństwie do wydłużonego, godzinowego procesu wygrzewania, po którym stwierdzono zagnieżdżenie

się nanoziaren w podłożu oraz znaczną redukcję grubości tlenku separującego nanoziarna złota od podłoża krzemowego (Rys. 7d, 8b). Wyjaśnieniem tego zjawiska może być jedynie dyfuzja złota do krzemu i w konsekwencji formowanie się stopu eutektycznego, który w zastosowanej temperaturze ulega topnieniu. Dowód zachodzenia tego zjawiska uwidoczniony zostaje dopiero przy dłuższym wygrzewaniu struktur ze względu na występującą warstwę tlenku krzemu, która pełni naturalną barierę dla dyfundujących atomów. W obu pokazanych analizach EDS nanoziarna są zbudowane w pełni ze złota bez widocznych inkluzji krzemu, które są charakterystyczne wyłącznie dla znacznie większych struktur [90, 91].

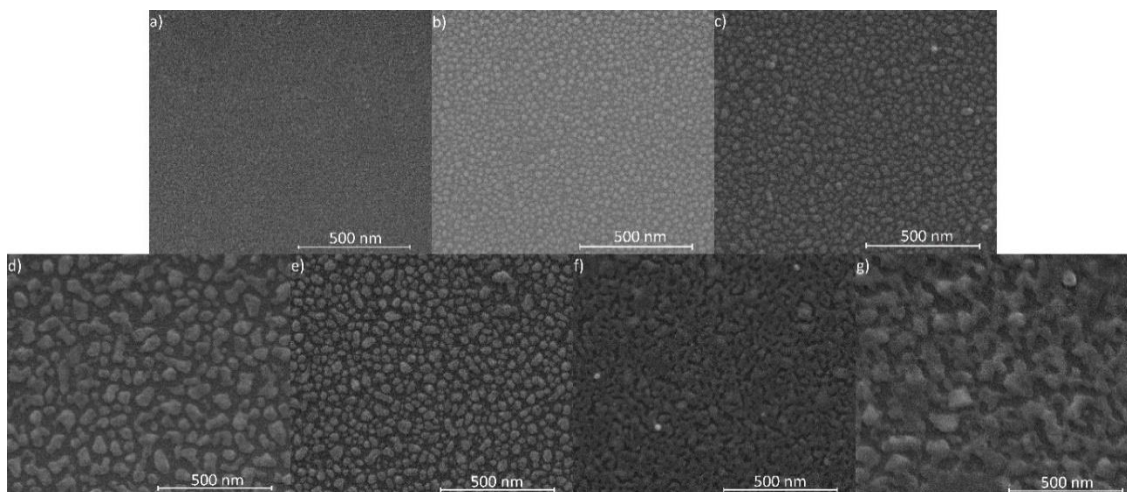
Otrzymane rezultaty ukazują, zgodnie z postawioną tezą badawczą, skuteczność stosowanej metodyki syntezy nanostruktur złota na płaskich podłożach, wykorzystującej zjawisko odwilżania cienkich warstw metalicznych. Jednocześnie ich analiza pozwoliła na opisanie wpływu wykorzystywanego podłoża na sposób formowania się nanostruktur plazmowych ze złota. Jest to temat, na który znaleźć można niewiele doniesień literaturowych. Przykładowo, w kontekście uwarunkowania minimalnych, niezbędnych parametrów wygrzewania do utworzenia wyizolowanych, półsferycznych wysp metalu z warstw o różniących się grubościami. Przeprowadzone badania pozwoliły szerzej zrozumieć procesy prowadzące do tworzenia się nanostruktur, co z kolei umożliwiło powtarzalną ich syntezę, uzyskując struktury o powtarzalnych właściwościach optycznych. Osiągnięto tym samym postawione w niniejszej pracy doktorskiej cele badawcze dotyczące nanostruktur złota. Zebrana wiedza wraz ze stosowaną metodyką syntezy zostały wykorzystane do osiągnięcia celów badawczych dotyczących nanostruktur srebra, a rezultaty prowadzonych w tym kierunku prac naukowo-badawczych zebrano w dalszej części rozprawy.

3.2. R. Koziół, M. Łapiński, P. Syty, D. Koszelow, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Kościelska, *Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 11, 2020, 494-507.

W kolejnej publikacji cyklu stanowiącego niniejszą rozprawę doktorską, analizie poddano wytwarzanie nanostruktur metalicznych na bazie srebra. Ze względu na jego większą reaktywność chemiczną, syntezę przeprowadzono w obecności gazu obojętnego. Analogicznie do systematyki prowadzonych badań nad nanostrukturami

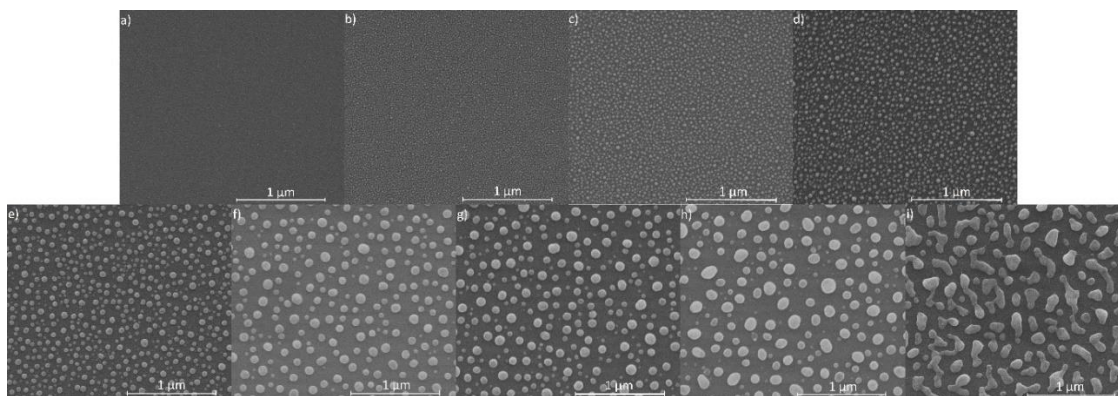
złota [1], przeprowadzono szereg eksperymentów, mających na celu zrozumienie wpływu poszczególnych parametrów wytwarzania na jakość otrzymywanych metalicznych nanostruktur, definiującą ich użyteczność w przestrzeni platform plazmowych. Obserwowano jak temperatura i czas wygrzewania oraz grubość osadzonej warstwy wpływają na rozrzut wielkości, kształtu i stopnia odseparowania struktur, które bezpośrednio wpływają na ich zdolności absorpcyjne. Dodatkowo, komplementarnie do prac eksperymentalnych, skorzystano z symulacji metodą różnic skończonych w dziedzinie czasu (*ang. Finite Difference Time Domain method, FDTD*), celem obliczenia teoretycznej wartości absorpcji oraz rozkładu pól elektromagnetycznych wokół wytwarzanych nanostruktur. Tak dobrane podejście interdyscyplinarne miało pozwolić na zrozumienie wzajemnych uwarunkowań między charakterystyką nanostruktur a rozkładem pola elektromagnetycznego wokół nich. Wydaje się, że uwarunkowania te są szczególnie istotne przy projektowaniu i optymalizacji urządzeń bazujących na zjawisku rezonansu plazmowego. Analityczne rozwiązania rozkładu pola elektromagnetycznego w platformach plazmowych znane były do tej pory jedynie dla struktur o prostych kształtach. Tym samym niniejsza praca jest pierwszym doniesieniem literaturowym, w którym do symulacji FDTD rozkładu pola elektromagnetycznego w platformach plazmowych, skorzystano z rzeczywistych kształtów nanostruktur, odrzucając przybliżenie idealnej sferyczności.

W omawianej publikacji, badanie wpływu parametrów wytwarzania na otrzymywane struktury rozpoczęto od zmian grubości początkowo napyłanej warstwy metalu. Badaniom poddano dwie serie próbek z zakresu grubości 1 – 7 nm wygrzewanych w 250 °C oraz 1 – 9 nm w 550 °C. Wartość grubości była zwiększana o 1 nm do momentu utraty wyraźnego ukształtowanego pasma absorpcji w widmie UV-Vis, odpowiadającej wygaszeniu LSPR. Stąd też różniące się zakresy grubości dla różnych temperatur. Wszystkie próbki wygrzewane były przez 15 minut. Obrazy SEM nanostruktur srebra otrzymanych w temperaturze 250 °C oraz 550 °C przedstawiono odpowiednio na rys. 9 oraz rys. 10.



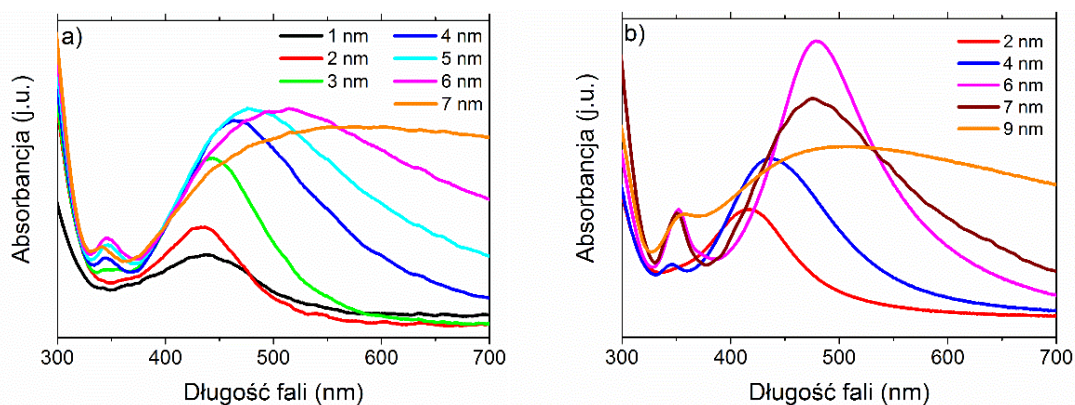
Rys. 9. Obrazy SEM nanostruktur Ag otrzymanych w wyniku wygrzewania w 250 °C warstw metalicznych o początkowej grubości równej: a) 1 nm, b) 2 nm, c) 3 nm, d) 4 nm, e) 5 nm, f) 6 nm oraz g) 7 nm [11].

W przypadku niższej temperatury, stosunkowo symetryczne kształty wyizolowanych wysp uzyskano jedynie w zakresie 2 – 3 nm, co też znajduje odzwierciedlenie w kształcie i położeniu pasma rezonansu plazmonowego. Charakteryzuje się ono zdecydowanie mniejszą szerokością połówkową w porównaniu z grubszymi warstwami, która jest uzależniona m. in. od rozkładu wielkości utworzonych struktur. Zwiększając grubość poddawanej odwilżaniu warstwy, zaobserwować można tworzenie się wydłużonych struktur o znacznie większej niehomogeniczności rozmiaru, co znajduje odzwierciedlenie zarówno w poszerzeniu pasma rezonansu w widmie absorpcji, jak i jego przesunięciu w stronę światła czerwonego. Wykorzystane tutaj parametry wygrzewania przestały być wystarczające do odwilżenia warstw grubszych od 5 nm. Powyżej tej grubości na obrazach SEM stwierdzić można występowanie licznych dziur w warstwie przy jednoczesnym braku odseparowania wysp. Co więcej, odpowiednie dla tych grubości widma absorpcji nie przejawiają występowania rezonansu plazmonowego.



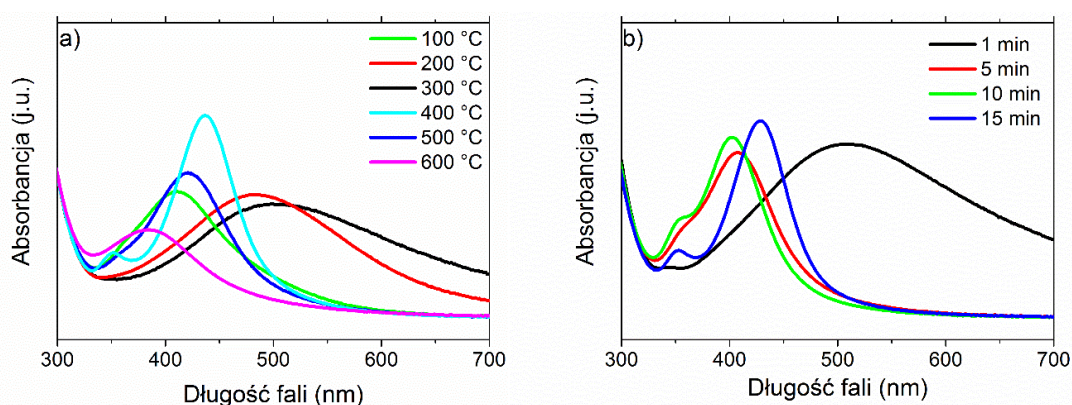
Rys. 10. Obrazy SEM nanostruktur Ag otrzymanych w wyniku wygrzewania w 550 °C warstw metalicznych o początkowej grubości równej: a) 1 nm, b) 2 nm, c) 3 nm, d) 4 nm, e) 5 nm, f) 6 nm, g) 7 nm, h) 8 nm oraz i) 9 nm [11].

W przypadku wyższej temperatury dla wszystkich grubości z zakresu 1 – 8 nm zaobserwować można wyizolowane wyspy, których wielkość zwiększa się wraz ze zwiększaniem grubości warstwy przy zachowaniu ich symetrycznych, zaokrąglonych kształtów. Co interesujące, stosunkowo zachowane zostało również zróżnicowanie rozmiarów otrzymywanych struktur, aż do kulminacyjnej wartości grubości napylonej warstwy 9 nm, dla której warunki wygrzewania co prawda pozwoliły na odseparowanie się wysp materiału, ale nie były wystarczające do ich ujednoczenia. Widma UV-Vis mierzonych próbek zostały przedstawione zbiorczo na rys. 11. Zwiększające się rozmiary struktur mogą wywoływać nie tylko poszerzenie i przesunięcie pasma rezonansu plazmonowego, ale również umożliwić powstanie rezonansów wyższych rzędów. Dodatkowe pasmo widoczne w zakresie 350 – 360 nm dla grubości większych od 3 nm najprawdopodobniej odpowiada rezonansowi kwadrupolowemu [92, 93]. Występuje on zazwyczaj dla pięcio- bądź sześciokątnych nanostruktur większych rozmiarów, niemniej obliczenia teoretyczne oparte na teorii Mie pozwalają domniemywać, że może on wystąpić już dla nanostruktur o średnicy 60 nm.



Rys. 11. Widma absorpcji nanostruktur utworzonych z cienkich warstw o różnej grubości, wygrzewanych w (a) 250 °C i (b) 550 °C przez 15 minut [II].

Komplementarnie do przebadania wpływu grubości początkowej warstwy na kształt, rozmiar, stopień odseparowania, a co za tym idzie właściwości absorbujących utworzonych nanostruktur, sprawdzono również jak długo i w jakiej temperaturze należy wygrzewać warstwę o konkretnej grubości, aby uzyskać możliwie najlepsze parametry struktur z plazmonowego punktu widzenia. Jako reprezentatywną grubość, bazując na poprzednich badaniach dotyczących złota i jednocześnie dając możliwość porównawczą między badanymi metalami, obrano 2,8 nm. Wybranej grubości warstwy były wygrzewane w temperaturze 550 °C w czasie z zakresu 1 – 15 minut oraz w temperaturach z zakresu 100 – 600 °C przez 15 minut. Jakość otrzymywanych nanostruktur ze względu na ich właściwości plazmoneczne została przeanalizowana na podstawie widm UV-Vis, które zestawiono na rys. 12.



Rys. 12. Widma absorpcji nanostruktur otrzymanych z cienkiej warstwy Ag o grubości 2,8 nm wygrzewanych (a) w zakresie temperatur 100 – 600 °C przez 15 minut oraz (b) w temperaturze 550 °C w czasie z zakresu 1 – 15 minut [II].

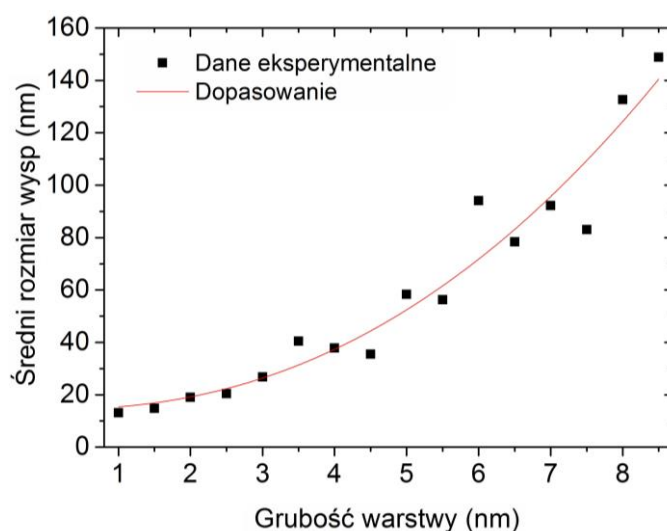
Najintensywniejsze pasmo rezonansu występuje dla struktur wygrzewanych w 400 °C (rys. 12a), natomiast ze względu na stosunkowo duży rozmiar otrzymanych wysp,



wykształcił się tu również, widoczny w postaci dodatkowego pasma w okolicach 350 nm, rezonans kwadрупolowy, który z kolei zanika przy wygrzewaniu prowadzonym w wyższych temperaturach. W przypadku przebiegów czasowych pokazanych na rys. 12b przede wszystkim należy zauważyć istotny wpływ czasu przeprowadzanego wygrzewania, zarówno na kształt i położenie podstawowego pasma rezonansu (stopień odseparowania, rozrzut rozmiarów struktur), jak i intensywność pasma dodatkowego (rozmiar struktur). Biorąc to pod uwagę, struktury uzyskane w wyniku wygrzewania już przez 15 minut uzyskały bardzo dobre parametry, co porównując z innymi metodami syntezy nanostruktur metalicznych, jest niespotykane.

Nie zaobserwowano prostych zależności między rozmiarem tworzących się wysp metalicznych, a zmienianym parametrem wygrzewania. Niemniej, badania te pozwoliły określić minimalne warunki syntezy nanostruktur o dobrze rozwiniętych właściwościach plazmonicznych.

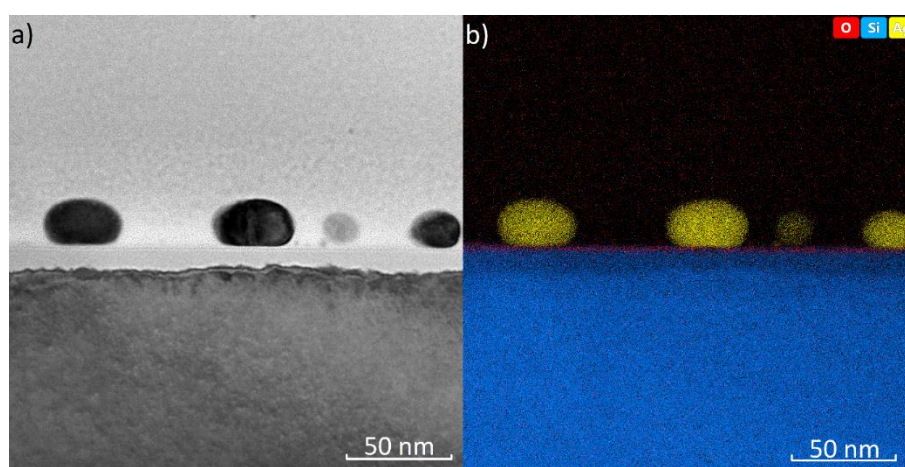
Analogicznie jak w przypadku poprzedniej publikacji z cyklu dotyczącej nanostruktur złota, podjęto próbę weryfikacji mechanizmu formowania się struktur. W tym celu, analizując obrazy SEM, wykonano histogramy rozrzutu wielkości utworzonych struktur, których uśrednione wartości zestawiono z odpowiadającymi grubościami wygrzewanych warstw i przedstawiono wraz z dopasowanym modelem (8) na rys. 13.



Rys. 13. Zależność rozmiaru uzyskanych struktur od grubości początkowej warstwy obliczona dla warstw Ag osadzonych na podłożu Si, a wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut [II].

Wartość wykładnika potęgi grubości warstwy wyniosła w tym przypadku $2,26 \pm 0,03$, również powyżej wartości przewidywanej dla występowania jedynie odwilżania spinodalnego, natomiast istotnie poniżej wartości otrzymanej dla struktur otrzymywanych ze złota ($2,60 \pm 0,02$) [I]. Istotnym może być tutaj fakt, iż w przypadku układu Si-Ag również możliwe jest wystąpienie przetapiania eutektycznego, aczkolwiek jego temperaturę w odniesieniu do materiałów objętościowych szacuje się na ok. $835\text{ }^{\circ}\text{C}$, a więc powyżej stosowanych do syntezy temperatur. Niemniej, wyższa wartość wykładnika, analogicznie jak w przypadku nanostruktur złota, podyktowana jest wykorzystaniem temperatury umożliwiającej otrzymanie wyizolowanych wysp metalicznych o jednorodnych kształtach i rozmiarach.

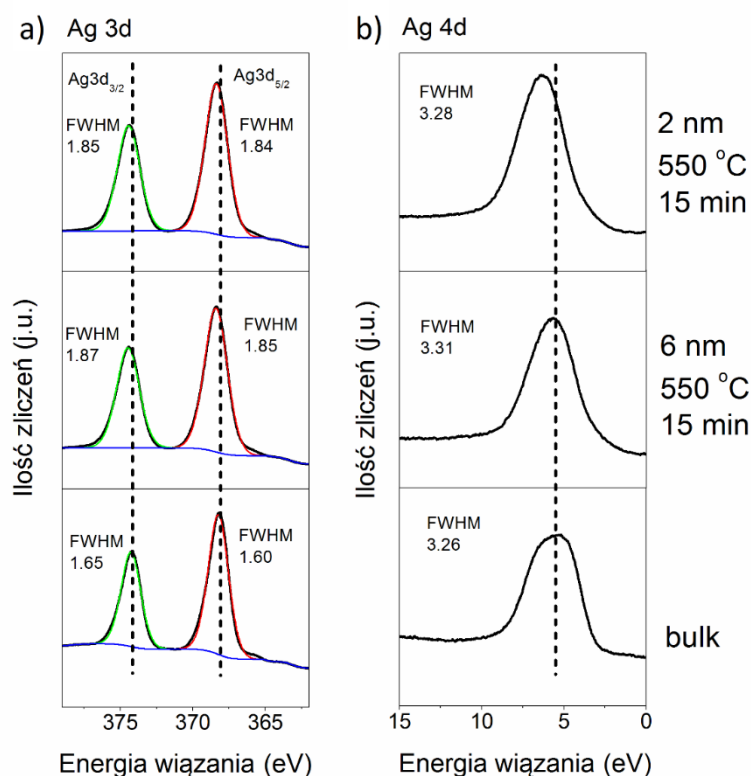
Celem wizualizacji kształtu otrzymanych nanostruktur oraz oceny skuteczności stosowanej metodyki w preparatyce czysto srebrowych struktur plazmonicznych wykonano obrazowanie HR TEM wraz z analizą EDS. Analizie poddana została nanostruktura uzyskana z warstwy o grubości 3 nm wygrzewanej w $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut, a jej rezultat został przedstawiony na rys. 14.



Rys. 14. Obraz HR TEM przekroju nanostruktur otrzymanych z warstwy Ag o grubości 3 nm wygrzewanej w $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut (a) wraz z jego analizą EDS (b) [II].

Można tutaj zauważyć brak pełnej sferyczności, a raczej delikatne spłaszczenie uzyskanych struktur. W oczy rzuca się również naturalnie występująca warstwa tlenku odseparowująca nanostruktury srebra od podłoża krzemowego oraz brak oznak utlenienia powierzchni nanostruktur, co jest niezwykle istotne, gdyż w ten sposób zdegradowana powierzchnia mogłaby całkowicie stłumić zachodzący rezonans plazmonowy [94].

Dodatkowo, aby całkowicie wykluczyć udział tlenu w budowie nanostruktur srebra, przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) utworzonych struktur z warstw o grubości 2 i 6 nm. Otrzymane widma pasm 3d Ag i 4d Ag zestawiono na rys. 15 wraz z widmem odpowiadającym objętościowym rozmiarom srebra dla porównania.

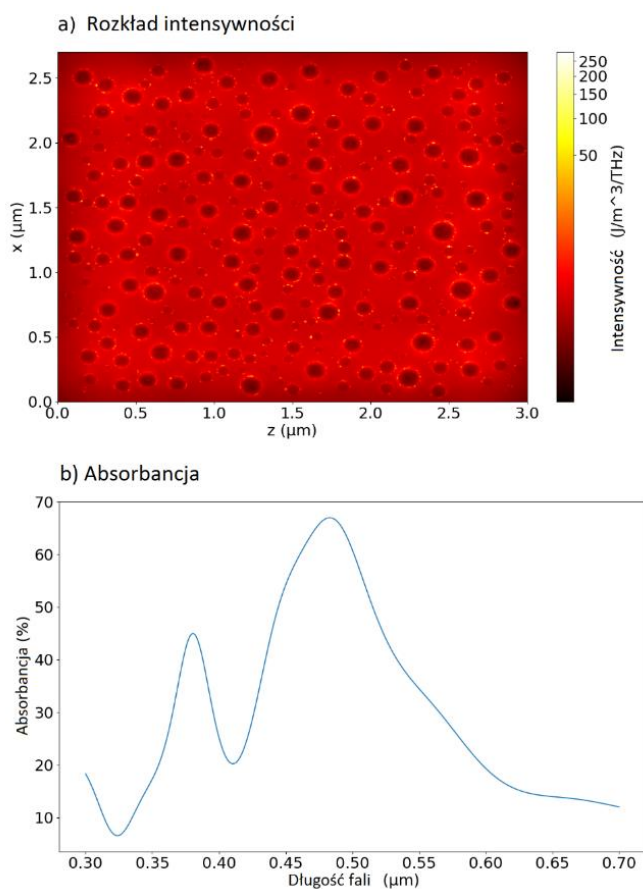


Rys. 15. Widma XPS (a) Ag 3d i (b) Ag 4d uzyskanych nanostruktur [11].

Nie zaobserwowano żadnych dodatkowych pasm charakterystycznych dla związków Ag-O, co jest zgodne z przeprowadzaną wcześniej analizą EDS. Porównując z widmami uzyskanymi dla srebra objętościowego stwierdzono, że w przypadku obu nanometrycznych grubości subtelnemu przesunięciu w stronę wyższych energii uległy pasma 3d, przy znacznym przesunięciu pasma 4d jedynie dla struktury uzyskanej z warstwy o grubości 2 nm. Zmianie podyktowanej redukcją rozmiarów materiału uległa również szerokość połówkowa (ang. *Full Width at Half Maximum, FWHM*) prezentowanych pasm. Poszerzenie zaobserwowano zarówno dla pasm 3d, jak i 4d. Obie obserwowane zmiany dot. położenia pasm d i ich szerokości połówkowe podyktowane są najprawdopodobniej zmieniającą się strukturą elektronową wraz z redukcją rozmiaru

nanocząstek [95]. Niemniej trudno jest to jednoznacznie określić, gdyż w widmach UV-Vis nie odnotowano pasm absorpcji świadczących o zachodzeniu przejść międzypasmowych, a które mogłyby o zmieniającej się strukturze elektronowej świadczyć. Obie analizy, XPS oraz EDS, wskazują na skuteczność wykorzystywanej metodyki otrzymywania wysokiej jakości srebrnych nanostruktur plazmonicznych.

Symulacje metodyką FDTD propagacji pola elektromagnetycznego przeprowadzono na modelach nanostruktur uzyskanych z warstwy o grubości 7 nm w wyniku jej wygrzewania w temperaturze 550 °C przez 15 minut. Wybór ten podyktowany był stosunkowo dużym rozrzutem rozmiarów uzyskanych struktur przy jednoczesnym zachowaniu jednolitych kształtów. W modelach tych, położenia, rozmiary i kształty nanostruktur zostały zaprojektowane zgodnie z obrazami uzyskanymi za pomocą mikroskopu TEM w trybie wysokiej rozdzielności. Obliczony rozkład intensywności pola elektromagnetycznego oraz absorpcji światła przedstawiono na rys. 16.



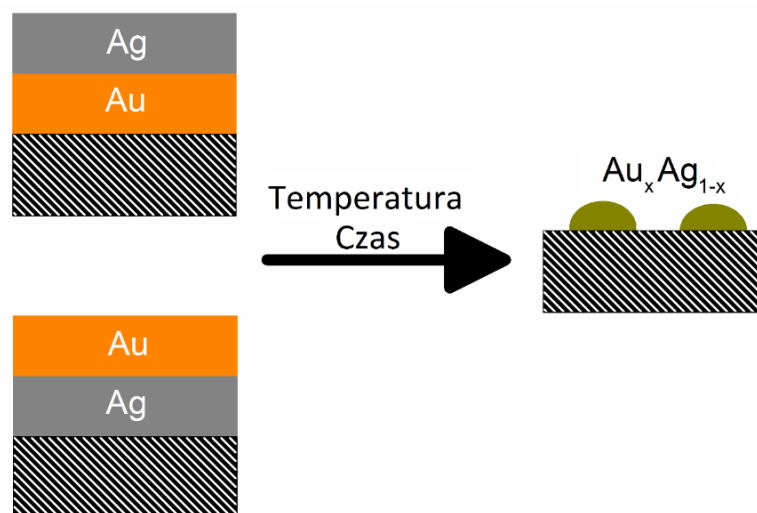
Rys. 16. Teoretycznie wyliczone wartości (a) rozkładu intensywności pola elektromagnetycznego między nanostrukturami srebra oraz (b) absorpcji w funkcji dł. fali padającego światła.

Należy wziąć pod uwagę, że większość odległości między nanostrukturami (rys. 16a) nie jest tutaj znacznie krótsza zarówno od długości fali padającego na nie światła, jak i rozmiarów samych nanostruktur, stąd też zaobserwowano jedynie kilka przestrzeni, w których doszło do silnego wzmocnienia natężenia pola elektromagnetycznego (tzw. gorące punkty). W większości przestrzeni na całej płaszczyźnie nie odnotowano znaczącego wzmocnienia rozproszonego pola. W przypadku wyliczonej na podstawie symulacji FDTD absorpcji (rys. 16b) zaobserwowano, podobnie jak w badaniach eksperymentalnych, dwa pasma z maksimami przypadającymi na 380 i 484 nm, co jest stosunkowo dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie (rys. 11b). Możliwe do zaobserwowania różnice wynikają najprawdopodobniej z zastosowanego przybliżenia, w myśl którego, wszystkie wykorzystane do symulacji nanostruktury zostały zamodelowane jako spłaszczone, przycięte sfery o podobnym kształcie.

Niniejsza publikacja ukazuje skuteczną syntezę wysokiej jakości nanostruktur Ag rozmieszczonych na płaskich podłożach. W ramach przeprowadzonych eksperymentów, wraz z unaocznianiem wpływu poszczególnych parametrów syntezy nanostruktur, przeprowadzono dyskusję dot. mechanizmów ich formowania. Interdyscyplinarne podejście z implementacją symulacji metodą FDTD pozwoliło na obserwację wzajemnego uwarunkowania rozkładu pola elektromagnetycznego w płaszczyźnie nanostruktur, a ich charakterystyką, co wydaje się być niezwykle istotne przy projektowaniu konkretnych urządzeń bazujących na zjawisku rezonansu plazmonowego. Zebrane w dotychczas omówionych publikacjach [I, II] informacje na temat wpływu poszczególnych parametrów syntezy nanostruktur monometalicznych otrzymywanych w wyniku wygrzewania cienkich warstw pozwoliły natomiast na dopracowanie stosowanej metodyki pod kątem właściwości plazmonicznych nanostruktur. Zebranie tych informacji i tym samym osiągnięcie pierwszych dwóch celów badawczych, postawionych w niniejszej rozprawie, było niezbędne do podjęcia prób syntezy oraz opisu wpływu jej parametrów na właściwości optyczne stopowych nanostruktur bimetalicznych AuAg. Zgromadzona wiedza została wykorzystana w ramach dalszych badań nad uzyskiwaniem nanostruktur plazmonicznych o żądanych właściwościach optycznych.

3.3. R. Kozioł, M. Łapiński, P. Syty, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Nurek, V. A. Maraloiu, B. Kościelska, *Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method*, *Applied Surface Science*, 567, 2021, 150802.

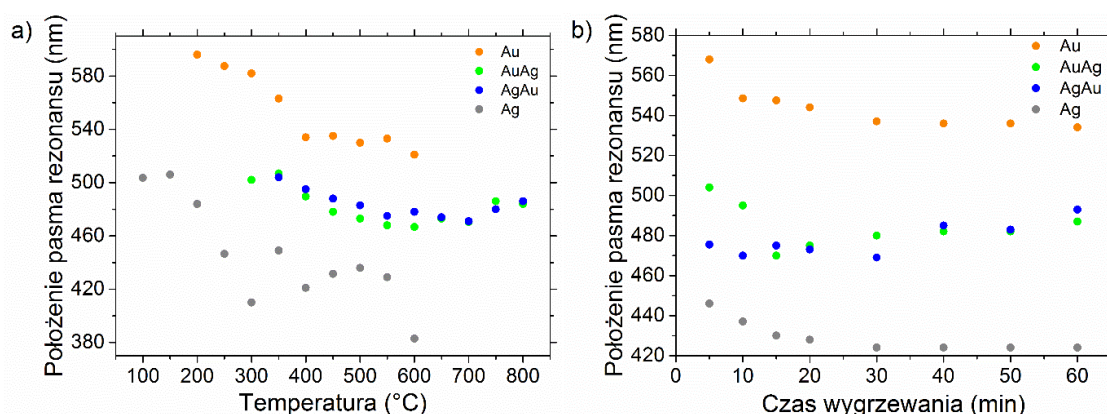
W publikacji zatytułowanej „*Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method*” przedstawiono wyniki prac naukowo-badawczych nad syntezą oraz wpływem jej parametrów na właściwości optyczne nanostopowych struktur AuAg. Publikacja ukazuje skuteczność metody odwilżania cienkich warstw w fazie stałej w otrzymywaniu w pełni wymieszanych struktur bimetalicznych AuAg, co znalazło przełożenie na kontrolowane przestrajanie ich właściwości absorpcyjnych w zakresie 100 nm. Systematyka prowadzonych badań, w kontekście poprzednich publikacji [I, II], została uzupełniona o zbadanie wpływu kolejności osadzanych warstw oraz końcowego składu chemicznego utworzonych struktur na ich właściwości optyczne, co schematycznie zostało pokazane na rys. 17. Dodatkowo, zebrane dane eksperymentalne zostały wykorzystane do zbudowania sztucznej sieci neuronowej, umożliwiającej uzyskanie w szybki sposób informacji o niezbędnych parametrach wytwarzania struktur plazmonicznych o żądanych właściwościach absorpcyjnych.



Rys. 17. Schematyczne przedstawienie procesu wytwarzania stopowych nanostruktur [III].

Wykorzystując wiedzę zgromadzoną w uprzednio opisanych publikacjach, m.in. różniącą się dynamikę odwilżania monometalicznych warstw, prace nad nanostopowymi strukturami AuAg rozpoczęto od określenia wpływu kolejności

napyłanych warstw przy zmieniających się pojedynczo warunkach syntezy. W tym celu wytworzono struktury plazmoneczne w wyniku odwilżania dwuwarstw metalicznych o grubości 2,8 nm każda, w sekwencjach Au na Ag oraz Ag na Au, najpierw w temperaturach z zakresu 300 – 800 °C przez 15 minut, a następnie w temperaturze 550 °C w czasie z zakresu 5 – 60 minut. Wytwarzanie, podobnie jak uprzednio, ze względu na reaktywność srebra prowadzone było w atmosferze gazu obojętnego. Uzyskane właściwości optyczne struktur stopowych zestawiono z odpowiadającym im strukturami otrzymanymi z warstw monometalicznych dla porównania na rys. 18.

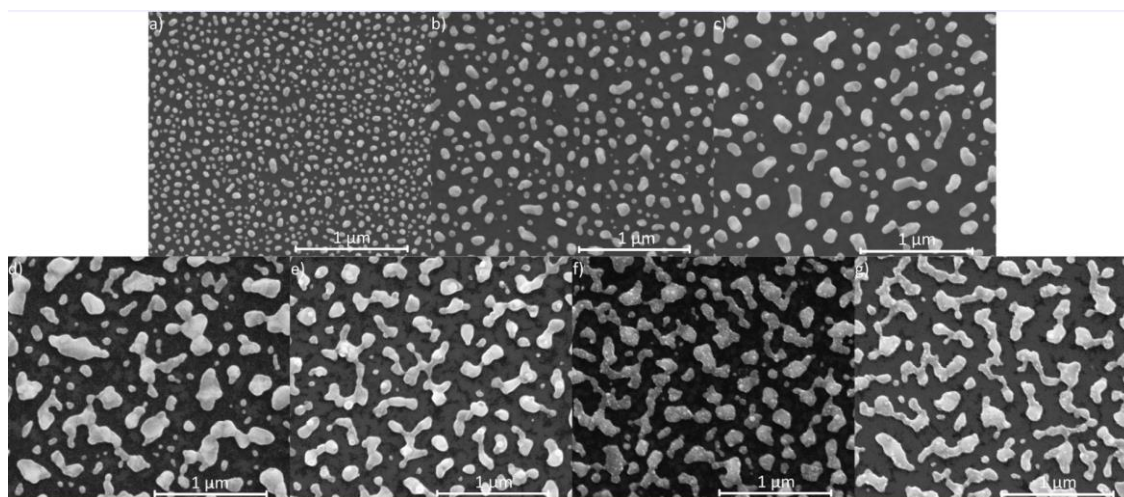


Rys. 18. Wpływ (a) temperatury wygrzewania przez 15 minut oraz (b) czasu w temperaturze wygrzewania 550 °C na położenie maksimum pasma rezonansu nanostruktur uzyskanych z monowarstw o grubości 2,8 nm odpowiednio Au (pomarańczowy) i Ag (szary) oraz dwuwarstw o grubości 2,8 nm każda odpowiednio Au/Ag (zielony) i Ag/Au (niebieski) [III].

Analizując różne warunki wygrzewania układów dwuwarstwowych (rys. 18a, b) w oczy rzuca się przede wszystkim brak istotnej korelacji między kolejnością osadzanych warstw, a właściwościami absorpcyjnymi otrzymywanych struktur. Układy z wierzchnią warstwą zarówno złota, jak i srebra, wykazywały zbliżoną charakterystykę plazmonową. Ponadto, w uzyskiwanych układach stopowych zaobserwować można mniejszy wpływ parametrów syntezy na zdolności absorpcyjne aniżeli w odpowiadającym im układach monowarstwowych, szczególnie w przypadku zmieniającej się temperatury wygrzewania (Rys. 18a). Niemniej, najistotniejszą obserwacją jest tutaj umiejscowienie położenia pojedynczego pasma rezonansu plazmonowego układu bimetalicznego AuAg o stosunku grubości początkowo napyłonych warstw wynoszącym 1:1 niemal idealnie pomiędzy wartości korespondujące każdemu metalu z osobna. Pojedynczo występujące pasmo rezonansu sugerowało utworzenie się wymieszanych struktur stopowych,

natomiast jego położenie pozwoliło domniemywać możliwości jego sterowania poprzez zmiany stosunku grubości wyjściowo osadzanych warstw [96, 97].

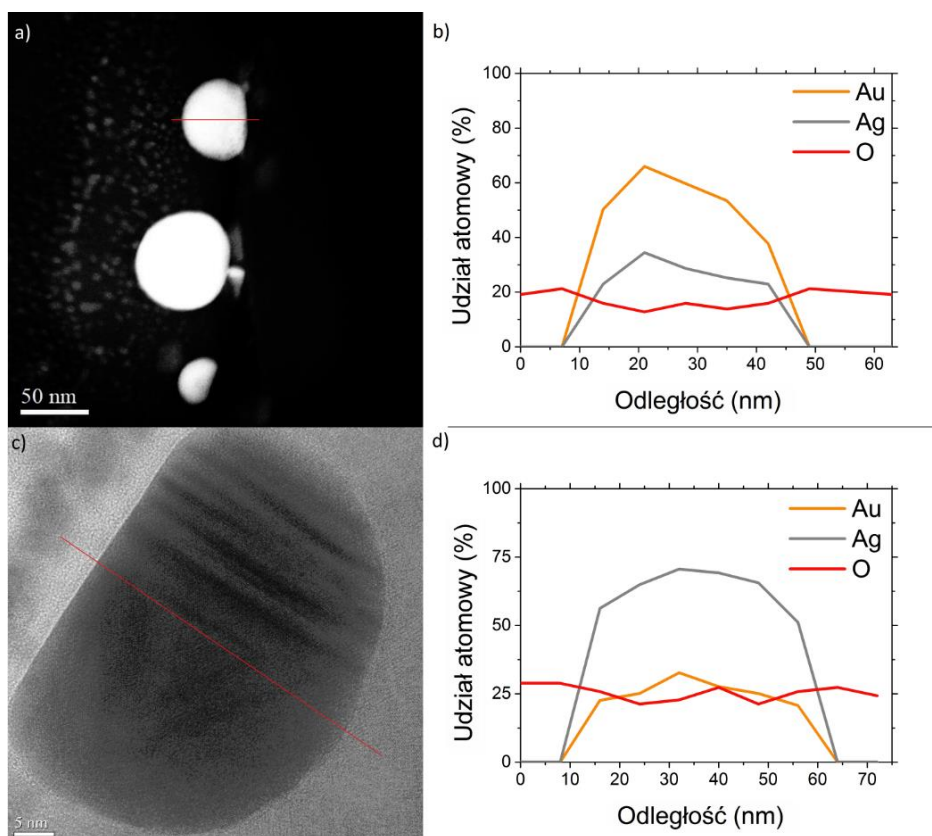
W celu poznania sposobu w jaki formują się pojedyncze wyspy stopowe, a co za tym idzie potwierdzenia ich homogeniczności wykonano obrazowanie SEM struktur uzyskanych w wyniku wygrzewania warstw srebra o zmiennej grubości z zakresu 2 – 8 nm osadzonych na warstwie złota o stałej grubości 2,8 nm w temperaturze 550 °C przez 15 minut oraz obrazowanie HR TEM wraz z analizą EDS struktur uzyskanych z warstw o stosunku sumarycznej ilości Au:Ag równym 2:1 i 1:2 wygrzewanych w takich samych warunkach. Rezultaty powyższych obrazowań przedstawiono odpowiednio na rys. 19 i rys 20.



Rys. 19. Obrazy SEM nanostruktur uzyskanych w wyniku wygrzewania dwuwarstw w temperaturze 550 °C przez 15 minut. Pierwszą warstwą było złoto o stałej grubości 2,8 nm, natomiast drugą srebro o grubości 2 nm (a), 3 nm (b), 4 nm (c), 5 nm (d), 6 nm (e), 7 nm (f) i 8 nm (g) [III].

Na powyższych obrazach SEM zauważyć można zdecydowanie mniej symetryczne kształty nanostruktur aniżeli w odpowiadającym im strukturom uzyskanych z pojedynczej warstwy metalu o takiej samej grubości i wygrzewanej w identycznych warunkach. Zachowany natomiast został rozrost formujących się, większych izolowanych wysp kosztem mniejszych wraz ze znacznym urozóżnorodnieniem kształtów. Ponadto, dla układów o początkowej grubości warstwy srebra większej niż 5 nm zaobserwować można pewnego rodzaju jaśniejsze inkluzje, stanowiące o niepełnym wymieszaniu się metali. Należy zatem podkreślić, że wykorzystane tutaj parametry wygrzewania, których wybór oparty był na uprzednich badaniach dotyczących Au i Ag,

można nazwać optymalnymi jedynie dla układów warstw, których sumaryczna grubość nie przekracza 6 nm. Stąd też, taką grubość układu warstwowego wykorzystano do badań strukturalnych transmisyjnym mikroskopem elektronowym. Dodatkową modyfikacją, mającą na celu sprawdzenie, czy w obrębie tworzących się struktur może powstać stop na poziomie atomowym, było wprowadzenie konfiguracji trójwarstwowej Au/Ag/Au (rys. 20a, b) oraz Ag/Au/Ag (rys. 20c, d) w której grubość każdej z warstw wynosiła 2 nm. Ze względu na silną korelację temperatury topnienia warstwy metalu z jej grubością, w przypadku wygrzewania ultracienkich warstw metalicznych spodziewać się można uzyskania struktur, których współtworzące metale będą w pełni odseparowane tj. typu rdzeń-powłoka bądź typu Janusa; albo w pełni wymieszane tj. w postaci stopu [96].

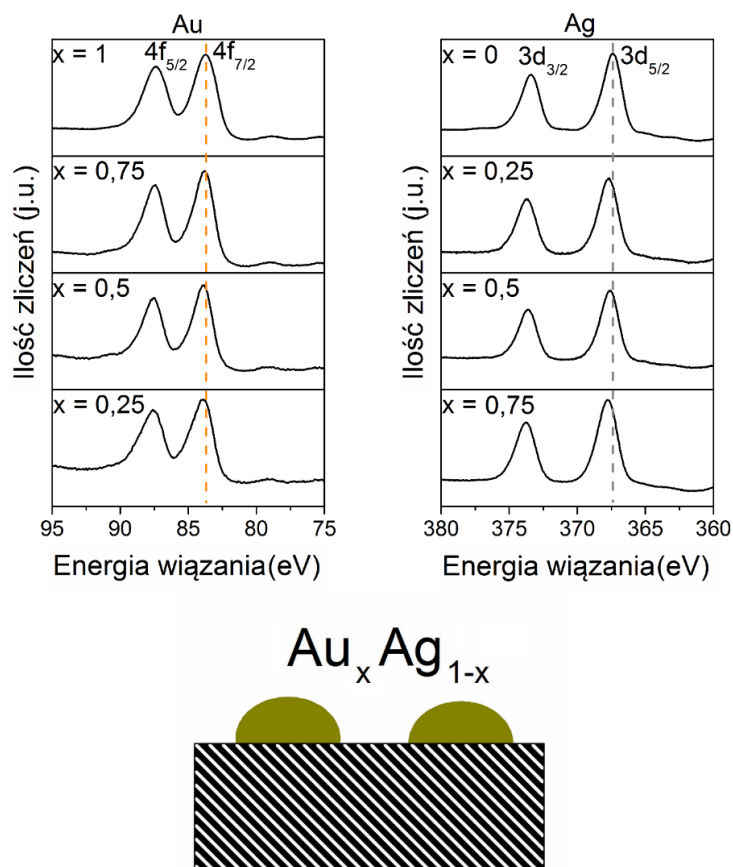


Rys. 20. Obrazy HR TEM wraz z analizą EDS przekrojów nanostruktur uzyskanych w wyniku wygrzewania układu warstwowego z dwukrotnie mniejszą (a, b) bądź większą (c, d) ilością srebra w stosunku do złota w temperaturze 550 °C przez 15 minut [III].

W obu konfiguracjach analiza EDS wykazała, iż uzyskane struktury charakteryzowały się jednorodnością w całej swojej objętości, co zgodnie z występowaniem pojedynczego pasma rezonansu w widmie UV-Vis wskazuje na

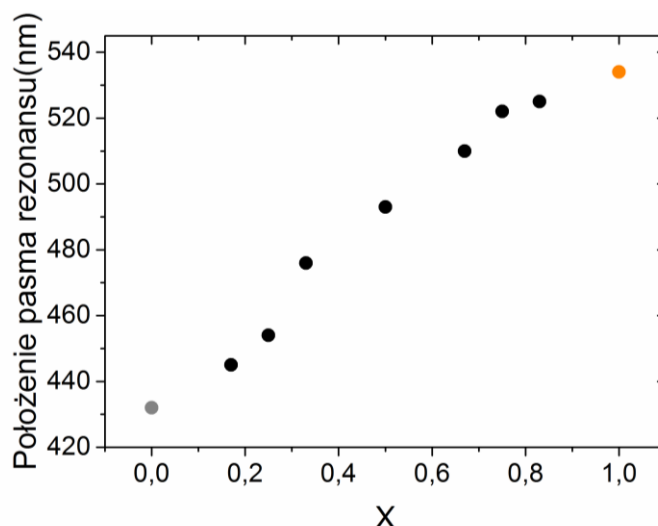
uzyskanie nanostruktur stopowych. Podobnie jak w przypadku struktur uzyskiwanych z pojedynczych warstw metalicznych, otrzymane struktury były nieco spłaszczone o wysokościach z zakresu 40 – 50 nm. W przypadku analizy EDS, należy zauważyć, że stosunek procentowy udziału atomowego każdego z metali jest w porównaniu ze stosunkiem grubości początkowo napylnych warstw jednakowy. Jest to niezwykle istotne, gdyż w praktyce oznacza to możliwość łatwo kontrolowanej zmiany udziału obu metali w końcowo otrzymywanych strukturach stopowych, co z kolei bezpośrednio staje się użytecznym narzędziem sterowania położeniem pasma rezonansu plazmonowego. Dodatkowo, w przekroju nanostruktur nie zaobserwowano tlenu, wskazując na brak utlenienia ich powierzchni.

Analogicznie jak w przypadku nanostruktur Ag, w celu wykluczenia potencjalnego utleniania i tym samym oceny jakości wytwarzanych struktur, a przy okazji także poznania stanów elektronowych atomów tworzących stop AuAg przeprowadzono analizę XPS. Analizie tej poddano serię struktur o zmieniającej się zawartości współtworzących je metali, a jej wyniki przedstawiono na rys. 21. Mierzone struktury uzyskano w wyniku wygrzewania w temperaturze 550 °C, mono- bądź dwuwarstw o sumarycznej grubości 6 nm, przez 15 minut. Jak można zauważyć w obu przedstawionych dubletach Au 4f i Ag 3d stopu AuAg, zarówno pasmo Au 4f_{7/2}, jak i Ag 3d_{5/2} przesuwają się względem pasm odpowiadającym metalom występującym osobno, w stronę wyższych energii, implikując ich silniejsze związanie w stopie, aniżeli w osobno występujących metalach. Przesunięcie w charakterystyce złota zazwyczaj spowodowane jest zmianą rozmiaru i morfologii klastra, bądź też zmianą otoczenia tworzących go atomów [98, 99]. W przypadku srebra, jak zaznaczono uprzednio, przesunięcie wskazuje na modyfikację struktury elektronowej [85, 100]. Podobne efekty zostały zaobserwowane w kilku pracach poświęconych różnym układom AuAg i przypisane częściowej wymianie ładunku pomiędzy atomami złota i srebra [101, 102]. Dodatkowo, komplementarnie z analizą EDS, ze względu na brak obecności pasm charakterystycznych dla związków Ag-O, wykluczono potencjalne utlenianie struktur w czasie syntezy i tym samym potwierdzono jej skuteczność w otrzymywaniu stopowych nanostruktur bimetalicznych AuAg.



Rys. 21. Widma XPS 4f Au i 3d Ag struktur z różną zawartością metali (górną) wraz ze schematycznie przedstawioną nanostrukturą (dół) [III].

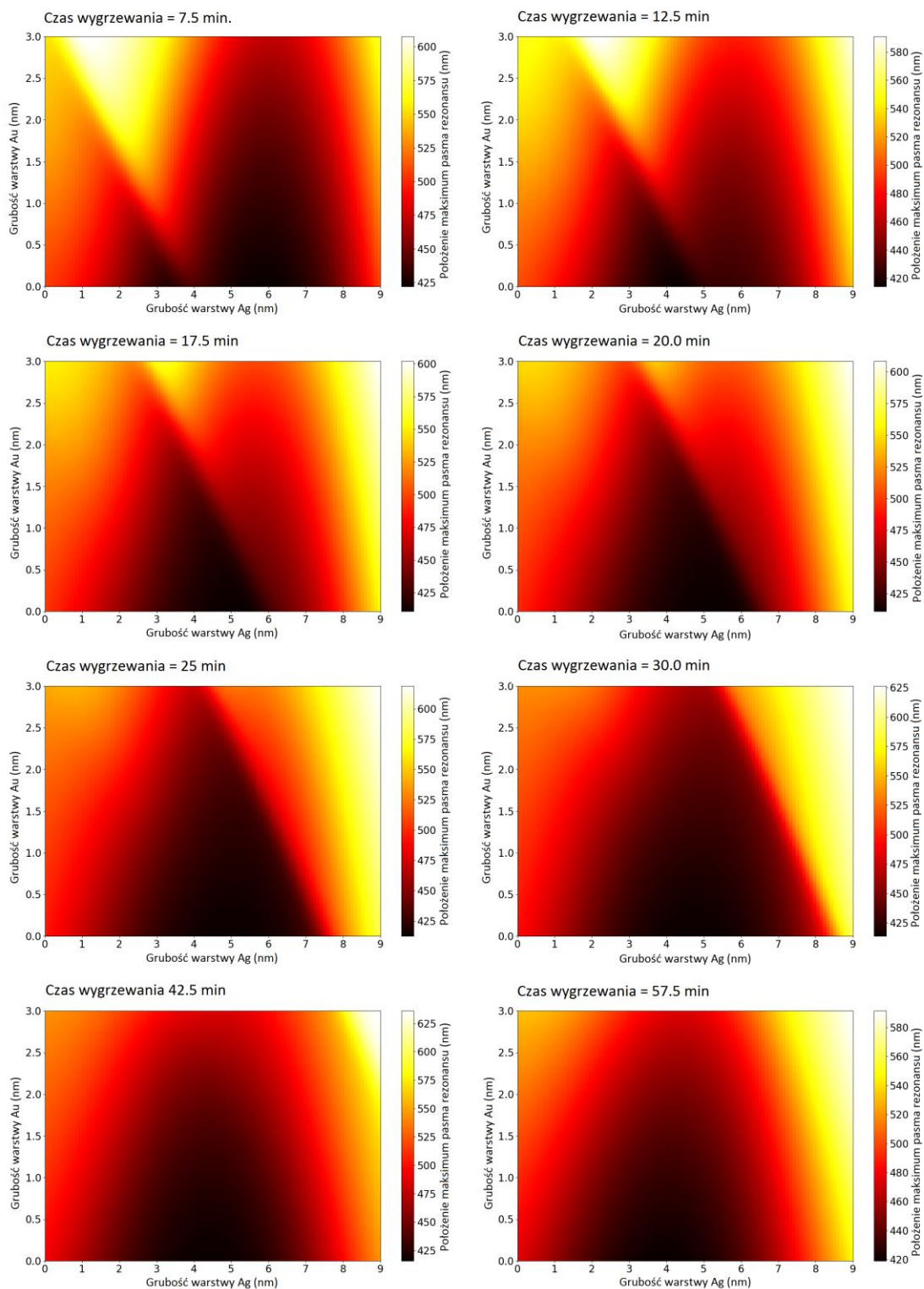
Przebadanie wpływu poszczególnych parametrów syntezy nanostruktur stopowych AuAg: temperatury i czasu wygrzewania, a także grubości poszczególnych warstw, oraz kolejności ich osadzania, pozwoliło zrozumieć występujące w tym układzie efekty synergistyczne. Zgromadzoną wiedzę wykorzystano następnie do kontrolowanego przestrajania właściwości optycznych tworzonych struktur stopowych poprzez zmianę stosunku grubości początkowo napylnych warstw, co zostało pokazane na rys. 22.



Rys. 22. Położenia pasm rezonansu plazmonowego nanostruktur Au_xAg_{1-x} w funkcji początkowego stosunku Au/Ag [III].

Struktury wytworzono poprzez 15-minutowe wygrzewanie w temperaturze 550 °C układów mono- bądź dwuwarstwowych o sumarycznej grubości 6 nm. W przypadku układów dwuwarstwowych srebro zawsze osadzone było na złocie. Jak można zauważyć na rys. 22, zmiana zawartości współtworzących nanostrukturę metali pozwoliła osiągnąć kontrolowane dostrajanie położenia pasma rezonansu plazmonowego w zakresie 100 nm z liniową zależnością. Należy mieć na uwadze, że owa liniowa zależność dotyczy struktur uzyskanych z układów warstw o tej samej sumarycznej grubości wygrzewanych w tych samych warunkach, gdzie jedynym zmieniającym się parametrem był stosunek grubości początkowo napylnych warstw złota i srebra. Niemniej, wykazana zależność może doskonale służyć chociażby delikatnemu zmienianiu zakresu pracy nanoczuJNIków i była inspiracją do zaimplementowania sztucznej sieci neuronowej, która uzupełniła badania eksperymentalne.

Wykorzystana sieć neuronowa bazowała na predykcyjnym modelu numerycznym opartym na uczeniu maszynowym. Model ten został wytrenowany na podstawie danych eksperymentalnych, gdzie czas wygrzewania (5 – 60 minut) oraz grubości poszczególnych warstw (Au: 0 – 3 nm, Ag: 0 – 9 nm) stanowiły dane wejściowe, natomiast uzyskane z takich parametrów syntezy położenia pasm rezonansu plazmonowego stanowiły dane wyjściowe. Przykładowe rezultaty przedstawiono na rys. 23.



Rys. 23. Przewidywania maszynowe pozycji maksimów absorpcji w funkcji grubości warstw Au i Ag dla różnych czasów wygrzewania [III].

W ten sposób wyuczony model dostarczył wiedzy dotyczących wartości parametrów wytwarzania potrzebnych do uzyskania nanostruktur stopowych o żądanych właściwościach absorbujących, dając możliwości uzupełnienia informacji zdobytych

eksperymentalnie. Przykładowe wartości położenia pasma rezonansu uzyskane w wyniku uczenia maszynowego zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Predykcja maszynowa położenia maksimum absorpcji w funkcji grubości warstw Au i Ag dla wybranych kombinacji parametrów wejściowych, które nie były stosowane w pracy eksperymentalnej.

Czas wygrzewania (min)	Grubość warstwy Au (nm)	Grubość warstwy Ag (nm)	Przewidywane położenie pasma rezonansu (nm)
25	2,0	0,0	519,88
35	2,5	0,0	529,86
25	0,0	3,0	424,03
45	2,0	5,0	450,22
35	2,5	8,0	610,09
35	2,0	4,0	448,85
35	1,0	2,0	484,51
12	2,0	6,0	458,92

Model ten wykorzystywać można w dwojaki sposób. Z jednej strony można w szybki sposób oszacować położenie pasma rezonansu plazmonowego struktur tworzonych w zadanych warunkach z dokładnością do 1,53 nm. Z drugiej natomiast, żądając obecności pasma rezonansu w konkretnym położeniu, można szybko uzyskać informację o właściwych parametrach syntezy. Potencjał precyzyjnego dostrajania zdolności absorpcyjnych struktur wraz z szybką informacją na temat niezbędnych parametrów ich wytwarzania wydaje się być ogromny, szczególnie przy projektowaniu wysokoczułych sensorów.

Opisane w niniejszej publikacji badania nad nanostrukturami stopowymi AuAg dowodzą skuteczności stosowanej metodyki wytwarzania wysokiej jakości nanostruktur również z wielowarstw metalicznych. Stosowana preparatyka pozwala na osiągnięcie jednorodnych, w pełni wymieszanych struktur, co z kolei przekłada się na możliwość wykorzystania występujących efektów synergistycznych pozwalających na modulację właściwości absorpcyjnych w zakresie 100 nm. Ponadto, wskazano bezpośrednią zależność stosunków grubości początkowo napyłanych warstw, a ilością każdego z metali w pojedynczej nanowypie, otrzymując narzędzie łatwej kontroli nad właściwościami uzyskiwanych nanostruktur. Po raz pierwszy zaprezentowano tutaj

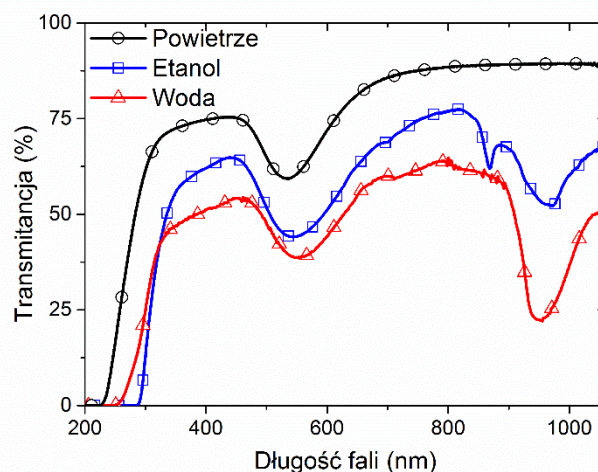


również użyteczność uczenia maszynowego w przestrzeni syntezy nanostruktur o pożądanych właściwościach optycznych. Pomyślna synteza wraz z dostarczeniem prostych narzędzi kontroli właściwości optycznych stopowych nanostruktur bimetalicznych stanowi pomyślną realizację trzeciego oraz czwartego celu badawczego. Dostrzegając natomiast potencjał syntezy nanostruktur metalicznych o żądanych właściwościach optycznych, podjęto próbę weryfikacji użyteczności wytwarzanych nanostruktur w przestrzeni wysokoczułych sensorów.

3.4. M. Łapiński, R. Kozioł, A. Zawadzka, W. Sadowski, B. Kościelska, *Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications*, *Materials Today Comm.*, 32, 2022, 104066.

Publikacja zatytułowana „*Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications*” stanowi prezentację zastosowania nanostruktur złota, jako czujników w środowisku cieczowym. Opisano w niej wyniki badań nad ich wytrzymałością, selektywnością oraz czułością. Zaprezentowany tutaj sposób detekcji, z praktycznego punktu widzenia, wydaje się stanowić prostszą alternatywę w porównaniu z szeroko opisaną w literaturze detekcją opartą na pomiarach zmian współczynnika załamania światła [103, 104].

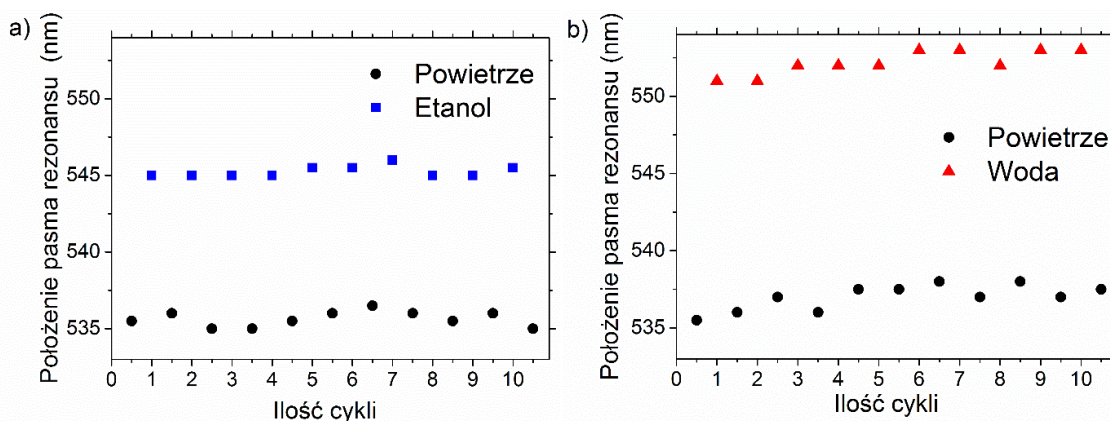
W celu sprawdzenia użyteczności otrzymywanych nanostruktur w przestrzeni detekcji w środowisku wodno-alkoholowym, poddano je szeregowi testów weryfikacyjnych. Poddana testom nanostruktura została otrzymana opisywaną wcześniej metodyką, implementując takie parametry syntezy, aby charakteryzowała się wysoką homogenicznością. Jakość uzyskanej struktury oraz jej potencjał detekcyjny w zmiennych środowiskach pokazano na rys. 24.



Rys. 24. Widma absorpcji badanej nanostruktury umieszczonej w różnych środowiskach [IV].

Dobrze zilustrowana jest tutaj zależność zawarta w równaniu (6), ukazująca spodziewany wpływ otoczenia nanostruktur na ich właściwości optyczne. Wytworzone struktury badane w powietrzu wykazywały pasmo absorpcji z maksimum umiejscowionym w 535 nm, natomiast po umieszczeniu w środowisku ciekłym, etanolu i wodzie, maksimum pasma absorpcji uległo przesunięciu odpowiednio do 545 i 552 nm. Za owe przesunięcie odpowiedzialna jest względna przenikalność elektryczna, która w temperaturze pokojowej przyjmuje wartości 24,3 i 78,2 odpowiednio dla etanolu i wody [105]. Dodatkowe pasma widoczne w widmach absorpcji nanostruktur umieszczonych w środowiskach ciekłych z maksimum przypadającym w obszarze bliskiej podczerwieni są wynikiem wibracji molekuł cieczy i nie są w żaden sposób skorelowane ze zjawiskiem LSPR.

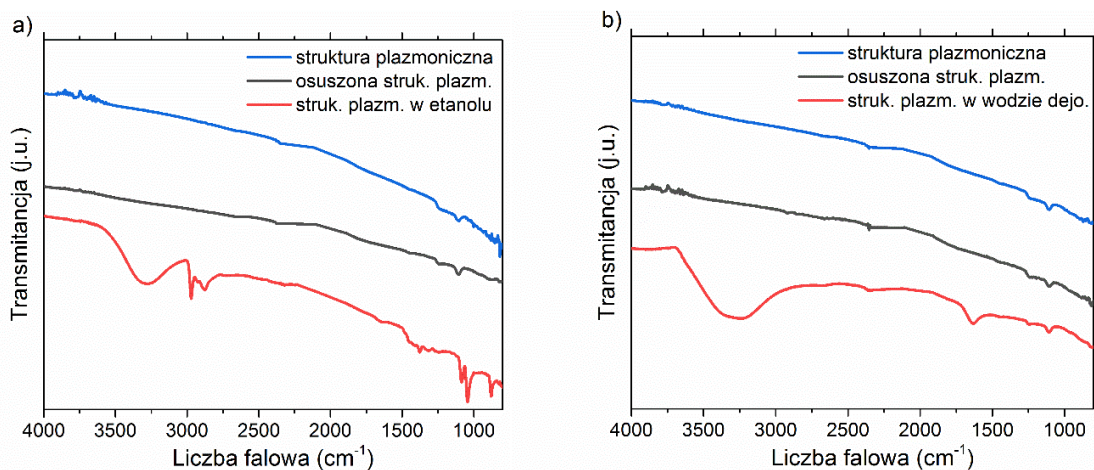
Początkowo, ocenie została poddana odporność nanostruktur na degradację pod wpływem środowiska wodnego/alkoholowego. W myśl tego oszacowania, badana nanostruktura przeszła 10 cykli detekcji zarówno w wodzie, jak i etanolu. Każdy cykl obejmował kolejno zanurzenie struktury, pomiar widma UV-Vis, a następnie całkowite wysuszenie strumieniem powietrza w temperaturze pokojowej. Uzyskaną powtarzalność zmian właściwości absorpcyjnych nanostruktury pod wpływem zmieniającego się środowiska pokazano na rys. 25.



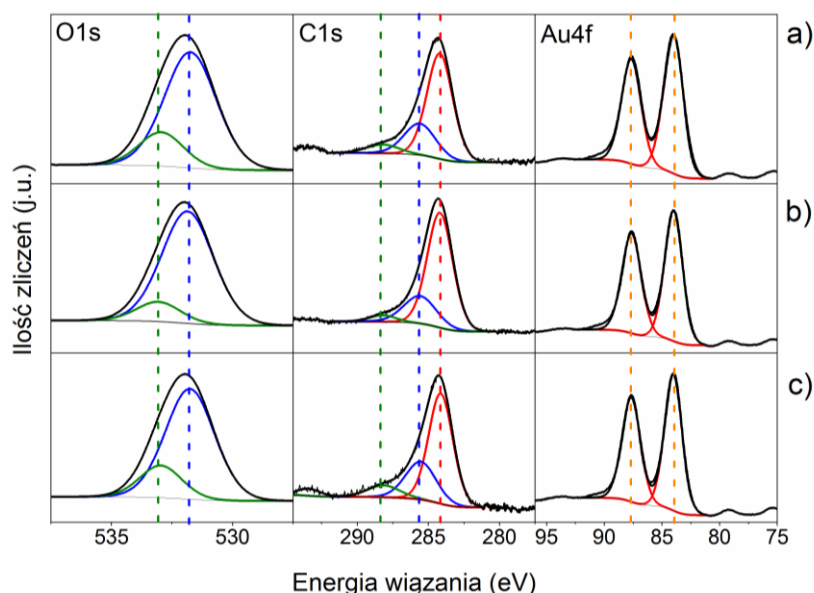
Rys. 25. Powtarzalność zmian właściwości absorbujących nanostruktury wywołanych zmianą środowiska na (a) etanol oraz (b) wodę dejonizowaną [IV].

W przypadku zanurzenia platform plazmonicznych w cieczach, ich potencjalna degradacja mogłaby być spowodowana w dwojaki sposób: poprzez napięcie powierzchniowe cieczy, ściągnące nanostruktury z powierzchni podłoża na którym się znajdują; lub też poprzez zaadsorbowanie molekuł bezpośrednio na swojej powierzchni. Zarówno w przypadku zmian otoczenia nanostruktur na wodne, jak i alkoholowe, zmiana położenia pasma absorpcji nanostruktur pozostała względnie niezmienna po każdym cyklu. Stabilność detekcji po każdym cyklu wskazuje na odpowiednią wytrzymałość syntezowanych struktur oraz wystarczającą adhezję do powierzchni podłoża, umożliwiając tym samym wielokrotne przeprowadzanie detekcji na tym samym egzemplarzu nanostruktur.

Dodatkowo, celem wykluczenia zaadsorbowania śladowych ilości zanieczyszczeń na powierzchni nanostruktur po procesie detekcji w płynach, przeprowadzono analizę metodami spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) oraz XPS. Wyniki tych analiz zebrano odpowiednio na rys. 26 i rys. 27.



Rys. 26. Widma FTIR nanostruktur przed, w trakcie oraz po zanurzeniu w (a) etanolu i (b) wodzie dejonizowanej [IV].

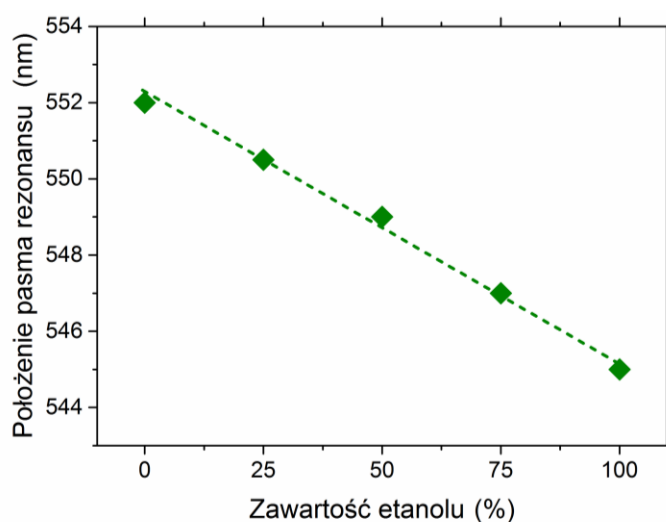


Rys. 27. Wysokorozdzielcze widma XPS O1s, C1s i Au4f platform plazmonicznych (a) przed zanurzeniem oraz po zanurzeniu (b) w wodzie dejonizowanej i (c) etanolu [IV].

W przypadku analizy widm FTIR nanostruktur zwilżonych zarówno etanolem (rys. 26a), jak i wodą (rys. 26b) zaobserwowano charakterystyczne dla tych ośrodków pasma absorpcji. Natomiast w widmach nanostruktur przed zanurzeniem oraz po zanurzeniu i osuszeniu w badanych ośrodkach nie wykazano pojawienia się dodatkowych pasm, mogących świadczyć o modyfikacji ich powierzchni np. poprzez grupy –OH. Podobnej obserwacji dokonano w przypadku analizy nanostruktur metodą XPS. Nie odnotowano zmian kształtu, ani położenia widma żadnego z badanych składowych. Widma tlenu O1s można rozłożyć na dwa pasma zlokalizowane w 533 oraz 532,9 eV odpowiadające udziałowi wiązań, odpowiednio, C=O oraz C-O [106].

Wzajemny, względny udział tych pasm dla nanostruktur przed i po zanurzeniu w danym ośrodku pozostał zbliżony. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku widm C1s, które można rozłożyć na 3 charakterystyczne dla wiązań C=O, C-O, i C-C pasma zlokalizowane odpowiednio w 288,3, 285,6, i 284,4 eV [107]. Zarówno położenie i kształt widm O1s i C1s jest charakterystyczne dla węgla i tlenków węgla, naturalnie zaabsorbowanych z powietrza. Nie odnotowano żadnych charakterystycznych pasm świadczących o pojawieniu się grup OH czy wiązań –OH mogących degradować powierzchnię nanostruktur. Tym samym zarówno analiza FTIR, jak i XPS potwierdziła chemiczną stabilność wytworzonego na bazie nanostruktur czujnika.

W drugiej kolejności testom poddano czułość badanego czujnika, badając jednocześnie charakterystykę jego działania. W tym celu wytworzoną nanostrukturę umieszczano w wodnych roztworach etanolu o różnym jego stężeniu, przy jednoczesnej dokumentacji zmian jego właściwości absorpcyjnych. Wyniki przeprowadzonego testu pokazano na rys. 28.



Rys. 28. Położenie pasma rezonansu nanostruktur w funkcji stężenia etanolu [IV].

W wyniku przeprowadzonego testu czułości stworzonego czujnika zaobserwowano liniową zmianę położenia pasma rezonansu wraz ze zmieniającą się zawartością etanolu w mieszaninie. Przede wszystkim świadczy to o zdolności detekcji nawet najmniejszych ilości wykrywanej substancji, ale także stwarza możliwość wytworzenia urządzenia o ściśle określonych parametrach, która otwiera drogę do detekcji selektywnej. Warto tutaj zaznaczyć, że poziom czułości przeprowadzanego

w ten sposób wykrywania może rywalizować z wykrywaniem opartym na pomiarach zmian współczynnika załamania światła, często spotykanym w literaturze [108, 109].

Przedstawione w niniejszej publikacji badania nad wykorzystaniem wytwarzanych nanostruktur jako wysokoczułych, selektywnych detektorów wielokrotnego użytku są jednocześnie, zgodnie z postawioną tezą badawczą, odzwierciedleniem skuteczności zastosowanej metodyki odwilżania cienkich warstw metalicznych w syntezie nanostruktur charakteryzujących się zarówno wysoką jakością plazmoniczną, jak i odpowiednią wytrzymałością adhezyjną na płaskich powierzchniach. Ze względu na niskie koszty syntezy nanostruktur oraz prosty układ wykrywania, w składzie którego dodatkowo niezbędne jest jedynie źródło światła (np. dioda) oraz detektor, wydaje się, że proponowany sposób detekcji stanowi ciekawą alternatywę dla szeroko opisywanej w literaturze detekcji opartej na pomiarach zmian współczynnika załamania światła.

Podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi omówienie prac naukowo-badawczych poświęconych wytwarzaniu i badaniom właściwości nanostruktur zbudowanych ze złota i srebra, otrzymywanych w drodze termicznego odwilżania ultracienkich warstw metalicznych. Realizacja postawionych celów badawczych dostarczyła prostych narzędzi kontroli syntezy nanostruktur o żądanych właściwościach absorpcyjnych, a także pozwoliła na zrozumienie mechanizmów formowania się nanostruktur metalicznych.

Zastosowanie różnorodnych technik badawczych tj. skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, spektroskopii w nadfiolecie i świetle widzialnym oraz rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów, umożliwiło zrozumienie wpływu poszczególnych parametrów syntezy, a mianowicie rodzaju podłoża, warunków wygrzewania, grubości wygrzewanych warstw, a w przypadku stopów także kolejności ułożenia warstw, na uzależnione od m.in. kształtu, rozmiaru, stopnia odseparowania czy homogeniczności, właściwości plazmoneczne otrzymywanych nanostruktur. Zrozumienie istotności poszczególnych parametrów przełożyło się natomiast na udoskonalenie sposobu syntezy pod względem stosunku jakości plazmonecznej nanostruktur do nakładów ich uzyskania.

W toku prowadzonych badań zaprezentowano również skuteczność wykorzystywanej techniki syntezy w otrzymywaniu nanostruktur stopowych. Zaobserwowano tutaj bezpośrednią zależność między stosunkiem grubości układu warstw poszczególnych metali, a końcową ich zawartością w każdej pojedynczej nanostrukturze, dostarczając stosunkowo proste narzędzie kontroli umiejscowienia generowanego przez nie pasma rezonansu plazmonowego. Kontrolowane tworzenie nanostopów badanych metali umożliwiło liniowe przestrajanie ich właściwości absorpcyjnych w zakresie 100 nm, ukazując potencjał stosowanej techniki przy projektowaniu sensorów dedykowanych konkretnym długościom fali.

Podjęto również pomyślną próbę praktycznego wykorzystania tworzonych nanostruktur jako czujników w środowiskach płynnych. Zoptymalizowana ekonomicznie technika odwilżania cienkich warstw okazała się dostarczać nanostruktury o wysokiej zarówno jakości plazmonecznej, jak i adhezji do podłoża, które w fazie testów nie ulegały degradacjom chemicznym czy mechanicznym. Zaproponowany czujnik

charakteryzował się wystarczającą wytrzymałością, umożliwiającą wielokrotne wykorzystywanie przy zachowaniu wysokiej selektywności oraz czułości.

Uzupełniająco, do przeprowadzonych badań podstawowych, skorzystano z technik technologii informatycznej: symulacji metodą różnic skończonych w dziedzinie czasu, gdzie po raz pierwszy zamodelowano rzeczywiste kształty nanostruktur, odrzucając przybliżenie idealnej sferyczności; oraz uczenia maszynowego, którego wykorzystanie do uzupełnienia wiedzy zdobytej eksperymentalnie oraz szybkiego określenia niezbędnych parametrów wytwarzania nanostruktur o zadanych właściwościach absorpcyjnych jest pierwszym tego typu doniesieniem literaturowym. Analiza, przeprowadzonych w ramach niniejszych rozprawy, badań pozwala przypuszczać, że stosowana preparatyka nanostruktur plazmowych, ze względu na prostą i szybką kontrolę ich właściwości optycznych, będzie miała szansę zostać zaimplementowana do zastosowań nie tylko czujnikowych, ale również w chociażby obwodach fotonicznych czy powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana.

Bibliografia:

- [1] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press, 2012.
- [2] R. Nicolas, *Squeezing light in nanoparticle-film plasmonic metasurface: from nanometric to atomically thin spacer. Micro and nanotechnologies/Microelectronics*, Université de Technologie de Troyes; Université Libanaise, 2015.
- [3] M. A. Garcia, *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 2011, 283001.
- [4] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007.
- [5] R. A. Dynich, A. N. Ponyavina, *Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their Surface*, J. Appl. Spectrosc. 75, 2008, 832-838.
- [6] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, The Journal of Chemical Physics, 116, 2002, 6755-6759.
- [7] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, *Nanoparticle Optics: The Importance of radiative dipole coupling in Two-Dimensional Nanoparticle arrays*, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 2003, 7337-7342.
- [8] U. Kreibig, M. Völlmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science, 1995, vol. 25.
- [9] U. Kreibig, B. Schmitz, H. D. Breuer, *Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles*, Phys. Rev. B, 36, 1987, 5027.
- [10] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, *Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric function and chemical interface damping*, Phys. Rev. B. 48, 1993, 18178.
- [11] M. Hu, J. Chen, Z-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications*, Chem. Soc. Rev., 35, 2006, 1084.
- [12] P. Zhang, T. K. Sham, *Tuning the electronic behavior of Au nanoparticles with capping molecules*, Appl. Phys. Lett., 81, 2002, 736.
- [13] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Construction of simple gold nanoparticle aggregates with controlled plasmon-plasmon interactions*, Chem. Phys. Lett., 300, 1999, 651-655.
- [14] I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed, *Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-egfr antibody conjugated gold nanoparticles*, Cancer Letters, 239, 2006, 129-135.
- [15] A. Sharma, A. K. Goyal, G. Rath, *Recent advances in metal nanoparticles in cancer therapy*, J. Drug Target, 8, 2018, 617-632.

- [16] P. Paluszkiwicz, A. Martuszewski, N. Zaręba, K. Wala, M. Banasik, M. Kepinska, *The application of nanoparticles in diagnosis and treatment of kidney diseases*, *Int. J. Mol. Sci.* 23, 2021, 131.
- [17] S. Shariatzadeh, N. Moghimi, F. Khalafi, S. Shafiee, M. Mehrabi, S. Ilkhani, F. Tosan, P. Nakhaei, A. Alizadeh, R. S. Varma, M. Taheri, *Metallic nanoparticles for the modulation of tumor microenvironment; A new Horizon*, *Front Bioeng. Biotechnol.* 10, 2022, 847433.
- [18] D. N. Păduraru, D. Ion, A. G. Niculescu, F. Mușat, O. Andronic, A. M. Grumezescu, A. Bolocan, *Recent developments in metallic nanomaterials for cancer therapy, diagnosing and imaging applications*, *Pharmaceutics*, 14, 2022, 435.
- [19] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability*, *J. Phys. Chem. B* 26, 2005, 12663-12676.
- [20] E. M. Larsson, C. Langhammer, I. Zoric, B. Kasemo, *Nanoplasmonic Probes of Catalytic Reactions*, *Science*, 326, 2009, 1091-1094.
- [21] M. Sajid, M. Ilyas, C. Basheer, M. Tariq, M. Daud, N. Baig, F. Shehzad, *Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies and future prospects*, *Environmental Science and Pollution Research* 22, 2015, 4122-4143.
- [22] A. Gupta, M. Tandon, A. Kaur, *Role of metallic nanoparticles in water remediation with special emphasis on sustainable synthesis: a review*, *Nanotechnology for Environmental Engineering* 5, 2020, 27.
- [23] F. Lu, D. Astruc, *Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants*, *Coordination Chemistry Reviews*, 408, 2020, 213180.
- [24] C. F. Guo, T. Sun, F. Cao, Q. Liu, Z. Ren, *Metallic nanostructures for light trapping in Energy-harvesting devices*, *Light: Science & Applications* 3, 2014.
- [25] Saravanan S.; Kato R.; Balamurugan M.; Kaushik S.; Soga T., *Efficiency improvement in dye sensitized solar cells by the plasmonic effect of green synthesized silver nanoparticles*, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2, 2017, 418-424.
- [26] B. Brady, P. H. Wang, V. Steenhoff, A. G. Brolo, *Nanostructuring solar cells using metallic nanoparticles*, *Metal Nanostructures for Photonics*, Chapter 9, 2019, 197-221.
- [27] S. A. Choudhury, F. Fairouz, R. A. Rifat, M. H. Chowdhury, *Metal nanostructures for solar cells*, *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Chapter 13, 2019, 447-511.
- [28] Dissanayake M. A. K. L.; Kumari J. M. K. W.; Senadeera G. K. R.; Thotawatthage C. A., *Efficiency enhancement in plasmonic dye-sensitized solar cells with TiO₂ photoanodes incorporating gold and silver nanoparticles*, *J. Appl. Electrochem.*, 46, 2016, 47-58.
- [29] T. VO-Dinh, *Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17, 1998, 557-582.
- [30] Fan M.; Lai F.-J. Chou H.-L.; Lu W.-T.; Hwang B.-J.; Brolo A. G., *Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from Au:Ag bimetallic nanoparticles: the effect of the molecular probe*, *Chem. Sci.*, 4, 2013, 509.

- [31] Sánchez-Ramírez J. F.; Pal. U.; Nolasco-Hernández L.; Mendoza-Álvarez, J.; Pescador-Rojas J. A., *Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition*, Journal of Nanomaterials, 2008.
- [32] Y. Cao, D. Li, F. Jiang, Y. Yang, Z. Huang, *Engineering metal nanostructure for SERS application*, Journal of Nanomaterials 2013, 123812.
- [33] J. Ando, K. Fujita, *Metallic nanoparticles as SERS agents for biomolecular imaging*, Curr. Pharm. Biotechnol. 14, 2013.
- [34] H. A. Atwater, *The promise of plasmonics*, Scientific American, 296, 2007, 56-62.
- [35] E. Ozbay, *Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*, Science 311, 2006.
- [36] C. A. Handwerker, T. M. Pollock, *Emerging science and research opportunities for metals and metallic nanostructures*, JOM 66, 2014, 1321-1341.
- [37] N. Toshima, *Capped bimetallic and trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology*, Macromolecular Symposia, 270, 2008, 27-39.
- [38] R. Zia, J. A. Shuller, A. Chandran, M. L. Brongersma, *Plasmonics: the next chip-scale technology*, Materials Today, 9, 2006, 20-27.
- [39] J. Homola, *Surface plasmon resonance based sensors*, Springer series on Chemical Sensors and Biosensors, Heidelberg: Springer, 2006.
- [40] J. K. Bhattarai, D. Neupane, B. Nepal, M. D. Alharthi, A. V. Demchenko, K. J. Stine, *Adhesion layer-free attachment of gold on silicon wafer and its application in localized Surface plasmon resonance-based biosensing*, Sensors and Actuators A: Physical 312, 2020, 112155.
- [41] K. Watanabe, *Sensitivity optimization of Surface plasmon sensors for detection of intermediate layers*, Sensors and Actuators A: Physical, 173, 2012, 36 - 40.
- [42] Y. Fang, L. Jiang, S. Jin, Y. Li, C. Jiang, X. Zhang, Y. Peng, *AuNPs beacons-enhanced Surface plasmon resonance imaging sensor for rapid, high-throughput and ultra-sensitive detection of three Fusion genes related to acute promyelocytic leukemia*, Sensors and Actuators B: Chemical 361, 2022, 131728.
- [43] H.-C. Chen, Y.-C. Yeh, M.-H. Yen, *Synthesis of Au or Ag/Cu₂O/ aluminium doped zinc oxide nanorods hybrid electrode for high sensitive non-enzymatic glucose sensor: Mechanism investigation of formation and surface plasmon resonance*, Materials Chemistry and Physics, 282, 2022, 125924.
- [44] S. Manchala, L. R. Nagappagari, S. M. Venkatakrishnan, V. Shanker, *Solar-Light Harvesting Bimetallic Ag/Au Decorated graphene Plasmonic System with Efficient Photoelectrochemical Performance for the Enhanced Water Redution Process*, ACS Appl. Nano Mater. 2019, 2, 4782-4792.
- [45] S. Zhang, M. Li, J. Zhao, H. Wang, X. Zhu, J. Han, X. Liu, *Plasmonic AuPd-based Mott-Shottky photocatalyst for synergistically enhanced hydrogen evolution from formic acid and aldehyde*, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 252, 24-32.

- [46] W. Gao, Q. Liu, S. Zhang, Y. Yang, X. Zhang, H. Zhao, W. Qin, W. Zhou, X. Wang, H. Liu, Y. Sang, *Electromagnetic induction derived micro-electric potential in metal-semiconductor core-shell hybrid nanostructure enhancing charge separation for high performance photocatalysis*, *Nano Energy* 71, 2020, 104624.
- [47] Y. Tian, Q. Cui, L. Xu, A. Jiao, S. Li, X. Wang, M. Chen, *Pronounced interfacial interaction in icosahedral Au@C₆₀ core-shell nanostructure for boosting direct plasmonic photocatalysis under alkaline conditio*, *Journal of Materials Science & Technology*, 94, 2021, 10-21.
- [48] J. Li, Z. Lou, B. Li, *Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis*, *Chinese Chemical Letters*, 33, 2022, 1154-1168.
- [49] I. Yadav, S. Dutta, A. Pandey, M. Kumari, S. Gupta, R. Chatterjee, *Growth evolution and infrared response of thermally dewetted Au nano-structures for bolometric applications*, *Materials Chemistry and Physics*, 275, 2022, 125200.
- [50] M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, *Gold Nanoframes: Very high Surface plasmon fields and excellent near-infrared sensors*, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2010, 12704.
- [51] H. Shahali, J. Hasan, H. Wang, T. Tesfamichael, C. Yan, P. K.D.V. Yarlagadda, *Evaluation of Particle Beam Litography for fabrication of metallic nano-structures*, *Procedia Manufacturing*, 30, 2019, 261-267.
- [52] D. Ito, H. Yao, *Unveiling the presence of metallic Co in chemically fabricated Au@CoO core-shell nanoparticles by magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy*, 560, 2022, 169591.
- [53] L. G. L. Gerolis, A. G. Pereira, L. S. Gonçalves, P. L. Gastelois, M. J. Neves, *Synthesis and characterization of 0D and 1D selenium nanostructures by green chemistry and evaluation of the radioprotective, radiosensitizing and antioxidant properties following exposure to ionizing radiation in vitro*, *Materials Chemistry and Physics*, 277, 2022, 125452.
- [54] A. L. Giermann, C. V. Thompson, *Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles*, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 2005, 121903.
- [55] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, *Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments*, *Phys. Rev. B*. 75, 2007, 235439.
- [56] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, B. E. Koel, H. A. Atwater, *Plasmonics – A route to nanoscale optical devices*, *Advanced Materials*, 13, 2001, 1501-1505.
- [57] D. Wang, P. Schaaf, *Nanoporous gold nanoparticles*, *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, 5344–5348.
- [58] J. Petersen, S. G. Mayr, *Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates*, *J. Appl. Phys.*, 103, 2008, 023520.
- [59] H. Krishna, C. Favazza, A. K. Gangopadhyay, R. Kalyanaraman, *Functional nanostructures through nanosecond laser dewetting of thin metal films*, *JOM*, 60, 2008, 37-42.
- [60] H. K. Lin, J. J. Wang, W. H. Lu, W. S. Chuang, C. Y. Chen, H. S. Chou, J. C. Huang, *Microstructure and optical properties of AgCuAl medium entropy films with nanoparticles induced by pulsed-laser dewtting*, *Surface & Coatings Technology*, 421, 2021, 127427.

- [61] C. A. Horwood, E. Owusu-Ansah, Y. J. Shi, V. I. Birss, *Pulsed laser induced dewetting of Au thin films on Ta₂O₅ substrates*, Chemical Physics 541, 2021, 110926.
- [62] R. G. Nikov, N. N. Nedyalkov, P.A. Atanasov, D. Hirsch, B. Rauschenbach, K. Grochowska, G. Sliwinski, *Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films*, Appl. Surf. Sci. 374, 2016, 36 - 41.
- [63] L. Q. Ly, A. J. Fulton, S. N. Bonvicini, Y. Shi, *Pulsed laser-induced dewetting and thermal dewetting of Ag thin films for the fabrication of Ag nanoparticles*, Nanotechnology, 32, 2021, 335301.
- [64] A. Bharti, R. Bhardwaj, K. Upadhyay, H. Singh, A. Kandasami, N. Goyal, *Low-energy Ar⁺-ion beam induced endotaxial plasmonic Ag nanoparticles in PEDOT: PSS thin films*, Materials Letters 307, 2022, 130984.
- [65] P. Magadapathy, S. K. Srivastava, P. Gangopadhyay, S. Amirthapandian, K. Saravanan, A. Das, B. K. Panigrahi, *Alloying of metal nanoparticles by ion-beam induced sputtering*, Chemical Physics Letters, 667, 2017, 38-44.
- [66] H. Li, Y. Zhao, Z. Zhang, G. Andaluri, F. Ren, *Electron-beam induced in situ growth of self supported metal nanoparticles in ion-containing polydopamine*, Materials Letters, 252, 2019, 277-281.
- [67] S. K. Yang, F. Xu, S. Ostendorp, G. Wilde, H. Zhao, Y. Lei, *Template-confined dewetting process to surface nanopatterns: fabrication, structural tunability, and structure related properties*, Adv. Funct. Mater., 21, 2011, 2446-2455.
- [68] Y. Zheng, C. Jiang, S. H. Ng, Y. Lu, F. Han, U. Bach, J. J. Gooding, *Unclonable plasmonic security labels achieved by shadow-mask-lithography-assisted self-assembly*, Adv. Mater., 28, 2016, 2330-2336.
- [69] X.-Y. Zhago, G. Wang, M. Hong, *Hybrid structures of Fe₃O₄ and Ag nanoparticles on Si nanopillar arrays substrate for SERS applications*, Mater. Chem. Phys., 214, 2018, 377-382.
- [70] D. Wang, P. Shaaf, *Thermal dewetting of thin Au films deposited onto line-patterned substrates*, J. Mater. Sci., 47, 2012, 1605-1608.
- [71] D. Kim, A. L. Giermann, C. V. Thompson, *Solid-state dewetting of patterned thin films*, Appl. Phys. Lett., 95, 2009, 251903.
- [72] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *Self-organized patterned arrays of Au and Ag nanoparticles by thickness-dependent dewetting of template-confined films*, J. Mater. Sci. 49, 2014, 5714-5729.
- [73] A. S. Preston, R. A. Hughes, T. B. Demille, V. M. Rey Davila, S. Neretina, *Dewetted nanostructures of gold, silver, copper and palladium with enhanced faceting*, Acta Materialia 165, 2019, 15-25.
- [74] D. Wang, R. Ji, P. Schaaf, *Formation of precise 2D Au particle arrays via thermally induced dewetting on pre-patterned substrates*, Beilstein J. Nanotechnol., 2, 2011, 318-326.
- [75] C. V. Thompson, R. Carel, *Stress and grain growth in thin films*, J. Mech. Phys. Solids, 44, 1996, 657-673.

- [76] O. Malyi, L. Klinger, D. J. Srolovitz, E. Rabkin, *Size and shape evolution of faceted bicrystal nanoparticles of gold on sapphire*, *Acta Mater.* 59, 2011, 2872-2881.
- [77] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Particle growth in model supported metal catalysis –I. Theory*, *Acta Metall.*, 24, 1976, 1165-1174.
- [78] D. L. Beke, Y. S. Kaganovskii, *Determination of parameters of surface mass transport from morphological changes of beaded thin films*, *Mater. Sci. Eng. B*, 32, 1995, 185-199.
- [79] C. Gao, Y. Hu, M. Wang, M. Chi, , Y. Yin, *Fully alloyed Ag/Au nanospheres: Combining the plasmon property of Ag with the stability of Au*, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 2014, 7474-7479.
- [80] G. Guisbiers, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J. J. Velázquez-Salazar, R. Mendoza-Perez, J. A. Robledo-Torres, J. –L. Rodriguez-Lopez, J. M. Montejano-Carrizales, R. L. Whetten, M. Jose-Yacamán, *Electrum, the gold-silver alloy, from the bulk scale to the nanoscale: synthesis properties, and segregation rules*, *ACS Nano*, 10, 2016, 188-198.
- [81] A. Liu, G. Wang, F. Wang, Y. Zhang, *Gold nanostructures with near-infrared plasmonic resonance: synthesis and surface functionalization*, *Coord. Chem. Rev.*, 336, 2017, 28-42.
- [82] S. Liu, G. Chen, P. N. Prasad, M. T. Swihart, *Synthesis of monodisperse Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles with tunable size and surface plasmon resonance frequency*, *Chem. Mater.*, 23, 2011, 4098-4101.
- [83] J. Zhu, S. Zhang, G.-J. Weng, J.-J. Li, J.-W. Zhao, *Spiky yolk-shell AuAg bimetallic nanorods with uniform interior gap for the SERS detection of thiram residues in fruit juice*, *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262, 2021, 120108.
- [84] F. Zhang, N. Wu, J. Zhu, J. Zhao, G.-J. Weng, J.-J. Li, J.-W. Zhao, *Au@AuAg yolk-shell triangular nanoplates with controlled interior gap for the improved Surface-enhanced Raman scattering of rhodamine 6G*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 271, 2018, 174-182.
- [85] D. Joseph, C. H. Kwak, Y. S. Huh, Y.-K. Han, *Synthesis of AuAG@Ag core@shell hollow cubic nanostructures as SERS substrates for attomolar chemical sensing*, 281, 2019, 471-477.
- [86] N. Bingwa, R. Patala, J.-H. Noh, M. J. Matumuene, J. Ndolomingo, S. Tetyana, S. Bewana, R. Meijboom, *Synergistic effects of Gold-Palladium nanoalloys and reducible supports on the catalytic reduction of 4-nitrophenol*, *Langmuir*, 33, 2017, 7086-7095.
- [87] R. Ferrando, *Structure and properties of nanoalloys*, *Frontiers Nanoscience*, 10, 2016, 2-337.
- [88] Thompson CV, *Solid-state dewetting of thin films*. *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 2012, 399–434.
- [89] Trice J, Thomas D, Favazza C, Sureshkumar R, Kalyanaraman R, *Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments*. *Phys Rev B* 75, 2007, 235439.
- [90] B. R. Jany, N. Gauquelin, T. Willhammar, M. Nikiel, K. H. W. van den Bos, A. Janas, K. Szajna, J. Verbeeck, S. Van Aert, G. Van Tendeloo, F. Krok, *Controlled growth of hexagonal gold nanostructures during thermally induced self-assembling on Ge(001) Surface*, *Scientific reports*, 7, 2017, 42420.

- [91] N. Ferralis, R. Mavoudian, C. Carraro, *Temperature-Induced self-pinning and nanolayering of AuSi Eutectic droplets*, J. AM. CHEM. SOC. 130, 2008, 2681-2685.
- [92] H. Oh, A. Pyatenko, M. Lee, *Laser dewetting behaviors of Ag and Au thin films on glass and Si substrates: Experiments and theoretical considerations*, Appl. Surf. Sci., 475, 2019, 740-747.
- [93] X. Liu, D. Li, X. Sun, Z. Li, H. Song, H. Jiang, Y. Chen, *Tunable dipole Surface plasmon resonances of silver nanoparticles by cladding dielectric layers*, Sci. Rep., 5, 2015, 12555.
- [94] Q. Wu, M. Si, B. Zhang, K. Zhang, H. Li, L. Mi, Y. Jiang, Y. Rong, J. Chen, Y. Fang, *Strong damping of the localized Surface plasmon resonance of Ag nanoparticles by Ag₂O*, Nanotechnology, 29, 2018, 295702.
- [95] B. Balamurugan, T. Maruyama, *Size-modified d bands and associated interband absorption of Ag nanoparticles*, J. Appl. Phys. 102, 2007, 034306.
- [96] F. Calvo, *Thermodynamics of nanoalloys*, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2015, 27922–2793.
- [97] K. Mallik, M. Mandal, N. Pradhan, T. Pal, *Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core-shell” type structures*, Nano. Lett., 1, 2001, 6.
- [98] J. Čechal, J. Polčák, T. Šikola, *Detachment limited kinetics of gold diffusion through ultrathin oxide layers*, J. Phys. Chem. C, 118, 2014, 17549-17555.
- [99] S. P. Chenakin, N. Kruse, *Au 4f spin-orbit coupling effects in supported gold nanoparticles*, Phys. Chem., 18, 2016, 22778-22782.
- [100] T. Chen., S. Yang, J. Chai, Y. Song, J. Fan, B. Rao, H. Sheng, H. Yu, M. Zhu, *Crystallization-induced emission enhancement: A novel fluorescent Au-Ag bimetallic nanocluster with precise atomic structure*, Sci. Adv., 3, 2017, e1700956.
- [101] J. Xiang, P. Li, Y. Song, X. Liu, H. Chong, S. Jin, Y. Pei, X. Yuan, M. Zhu, *X-ray crystal structure and optical and electrochemical properties of the Au₁₅Ag₃(SC₆H₁₁)₁₄ nanocluster with a core-shell structure*, Nanoscale, 7, 2015, 18278-18283
- [102] R. E. Watson, J. Hudis, M. L. Perlman, *Charge flow and d compensation in gold alloys*, Phys. Rev. B, 4, 1971, 4139.
- [103] J. K. Bhattarai, D. Neupane, B. Nepal, M. D. Alharthi, A. V. Demchenko, K. J. Stine, *Adhesion layer-free attachment of gold on silicon wafer and its applications in localized Surface plasmon resonance-based biosensing*, Sens. Actuators A Phys., 312, 2020, 112155.
- [104] S. Singh, S. K. Mishra, B. D. Gupta, *Sensitivity enhancement of Surface plasmon resonance based fibre optic refractive index sensor utilizing an additional later of oxides*, Sens. Actuators A Phys., 193, 2013, 136-140.
- [105] J. Wyman, *The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40°*, J. Am. Chem. Soc. 53, 1931, 3292-3301.

[106] K. Alam, Y. Sim, J.-H. Yu, J. Gnanaprakasam, H. Choi, Y. Chae, U. Sim, H. Cho, *In-situ deposition of Graphene oxide catalyst for efficient photoelectrochemical hydrogen evolution reaction using atmospheric plasma*, *Materials*, 13, 2020, 12.

[107] Z. Liu, T. Duchon, H. Wang, D. C. Grinter, I. Waluyo, J. Zhou, Q. Liu, B. Jeong, E. J. Crumlin, V. Matolin, D. J. Stacchiola, J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, *Ambient pressure XPS and IRRAS investigation of ethanol steam reforming on Ni-CeO₂(111) catalysts: an in-situ study of C-C and O-H bond scission*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 2016, 16621-16628.

[108] M. Mitsushio, T. Masunaga, T. Yoshidome, M. Higo, *Alcohol selectivity and measurement of ethanol concentrations in liqors using Teflon[®] AF2400-coated gold-deposited Surface plasmon resonance-based glass rod sensor*, *Prog. Org. Coat.*, 91, 2016, 33-38.

[109] G. Lan, S. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Song, *A simplified high figure-of-merit prism-free Surface plasmon resonance refractive index sensor based on self adaptive angular interrogation*, *Rev. Sci. Instrum.*, 86, 2015, 025006.

Wykaz rysunków

Rys. 1. Schemat powstania zlokalizowanego plazmonu powierzchniowego na nanocząstce metalicznej w obecności pola elektromagnetycznego (na podstawie [3]).....	11
Rys. 2. Teoretycznie obliczone przekroje ekstynkcji metalicznych nanocząstek o średnicy 10 nm umieszczonych w powietrzu [3].....	13
Rys. 3. Wpływ grubości inicjalnie napyłonej warstwy na temperaturę tworzenia się wyizolowanych nanostruktur złota. Badania rozpoczęto od grubości równej 2 nm [I].....	20
Rys. 4. Obrazy SEM nanostruktur złota na podłożu krzemowym utworzonych w wyniku wygrzewania cienkiej warstwy Au o grubości 10 nm w temperaturze a) 300 °C, b) 325 °C, c) 350 °C, d) 375 °C, e) 400 °C, f) 425 °C [I].....	21
Rys. 5. Obrazy SEM nanostruktur złota na podłożu tantalowym utworzonych w wyniku wygrzewania cienkiej warstwy Au o grubości 10 nm w temperaturze a) 300 °C, b) 325 °C, c) 350 °C, d) 375 °C, e) 400 °C, f) 425 °C [I].....	21
Rys. 6. Zależność rozmiaru uzyskanych struktur od grubości początkowej warstwy obliczona dla warstw Au osadzonych na podłożu Si, a wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut [I].....	23
Rys. 7. Zdjęcia HR TEM wraz z analizą EDS odpowiednio dla struktur otrzymanych z warstw o grubości 2,8 nm wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut (a, b) oraz 60 minut (c, d) [I].....	24
Rys. 8. Analiza EDS przekroju nanowyspy uzyskanej w wyniku wygrzewania w a) 550 °C przez 10 min oraz b) 550 °C przez 60 min.....	24
Rys. 9. Obrazy SEM nanostruktur Ag otrzymanych w wyniku wygrzewania w 250 °C warstw metalicznych o początkowej grubości równej: a) 1 nm, b) 2 nm, c) 3 nm, d) 4 nm, e) 5 nm, f) 6 nm oraz g) 7 nm [II].....	27
Rys. 10. Obrazy SEM nanostruktur Ag otrzymanych w wyniku wygrzewania w 550 °C warstw metalicznych o początkowej grubości równej: a) 1 nm, b) 2 nm, c) 3 nm, d) 4 nm, e) 5 nm, f) 6 nm, g) 7 nm, h) 8 nm oraz i) 9 nm [II].....	28
Rys. 11. Widma absorpcji nanostruktur utworzonych z cienkich warstw o różnej grubości, wygrzewanych w (a) 250 °C i (b) 550 °C przez 15 minut [II].....	29
Rys. 12. Widma absorpcji nanostruktur otrzymanych z cienkiej warstwy Ag o grubości 2,8 nm wygrzewanych (a) w zakresie temperatur 100 – 600 °C przez 15 minut oraz (b) w temperaturze 550 °C w czasie z zakresu 1 – 15 minut [II].....	29
Rys. 13. Zależność rozmiaru uzyskanych struktur od grubości początkowej warstwy obliczona dla warstw Ag osadzonych na podłożu Si, a wygrzewanych w 550 °C przez 15 minut [II].....	30
Rys. 14. Obraz HR TEM przekroju nanostruktur otrzymanych z warstwy Ag o grubości 3 nm wygrzewanej w 550 °C przez 15 minut (a) wraz z jego analizą EDS (b) [II].....	31
Rys. 15. Widma XPS (a) Ag 3d i (b) Ag 4d uzyskanych nanostruktur [II].....	32
Rys. 16. Teoretycznie wyliczone wartości (a) rozkładu intensywności pola elektromagnetycznego między nanostrukturami srebra oraz (b) absorbancji w funkcji dł. fali padającego światła.....	33
Rys. 17. Schematyczne przedstawienie procesu wytwarzania stopowych nanostruktur [III].....	35

Rys. 18. Wpływ (a) temperatury wygrzewania przez 15 minut oraz (b) czasu w temperaturze wygrzewania 550 °C na położenie maksimum pasma rezonansu nanostruktur uzyskanych z monowarstw o grubości 2,8 nm odpowiednio Au (pomarańczowy) i Ag (szary) oraz dwuwarstw o grubości 2,8 nm każda odpowiednio Au/Ag (zielony) i Ag/Au (niebieski) [III].....	36
Rys. 19. Obrazy SEM nanostruktur uzyskanych w wyniku wygrzewania dwuwarstw w temperaturze 550 °C przez 15 minut. Pierwszą warstwą było złoto o stałej grubości 2,8 nm, natomiast drugą srebro o grubości 2 nm (a), 3 nm (b), 4 nm (c), 5 nm (d), 6 nm (e), 7 nm (f) i 8 nm (g) [III].....	37
Rys. 20. Obrazy HR TEM wraz z analizą EDS przekrojów nanostruktur uzyskanych w wyniku wygrzewania układu warstwowego z dwukrotnie mniejszą (a, b) bądź większą (c, d) ilością srebra w stosunku do złota w temperaturze 550 °C przez 15 minut [III].....	38
Rys. 21. Widma XPS 4f Au i 3d Ag struktur z różną zawartością metali (górze) wraz ze schematycznie przedstawioną nanostrukturą (dół) [III].....	40
Rys. 22. Położenia pasm rezonansu plazmonowego nanostruktur Au_xAg_{1-x} w funkcji początkowego stosunku Au/Ag [III].....	41
Rys. 23. Przewidywania maszynowe pozycji maksimum absorpcji w funkcji grubości warstw Au i Ag dla różnych czasów wygrzewania [III].....	42
Rys. 24. Widma absorpcji badanej nanostruktury umieszczonej w różnych środowiskach [IV]...	45
Rys. 25. Powtarzalność zmian właściwości absorbujących nanostruktury wywołanych zmianą środowiska na (a) etanol oraz (b) wodę dejonizowaną [IV].....	46
Rys. 26. Widma FTIR nanostruktur przed, w trakcie oraz po zanurzeniu w (a) etanolu i (b) wodzie dejonizowanej [IV].....	47
Rys. 27. Wysokorozdzielcze widma XPS O1s, C1s i Au4f platform plazmowych (a) przed zanurzeniem oraz po zanurzeniu (b) w wodzie dejonizowanej i (c) etanolu [IV].....	47
Rys. 28. Położenie pasma rezonansu nanostruktur w funkcji stężenia etanolu [IV].....	48

Wykaz tabel

<i>Tabela 1. Predykcja maszynowa położenia maksimum absorpcji w funkcji grubości warstw Au i Ag dla wybranych kombinacji parametrów wejściowych, które nie były stosowane w pracy eksperymentalnej.....</i>	43
---	----

Publikacje wykorzystane w cyklu:

1. *M. Łapiński, R. Kozioł, A. Cymann, W. Sadowski, B. Kościelska, Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application, Plasmonics, 15, 2020, 101-107.*

Plasmonics (2020) 15:101–107
<https://doi.org/10.1007/s11468-019-01021-9>

Substrate Dependence in the Formation of Au Nanoislands for Plasmonic Platform Application



Marcin Łapiński¹ · Robert Kozioł¹ · Anita Cymann² · Wojciech Sadowski¹ · Barbara Kościelska¹

Received: 17 June 2019 / Accepted: 12 August 2019 / Published online: 22 August 2019
© The Author(s) 2019

Abstract

In this work, the influence of the various substrates on Au nanoisland formation has been studied. Nanostructures were obtained via annealing of thin Au films. In order to determine nanoisland formation mechanisms, correlation between an initial film thickness and temperature of formation, shapes, and dimensions of nanostructures was examined. For the surface morphology studies, nanograin structure, and chemical composition analysis, SEM, HR TEM, and EDS measurements were performed, respectively. Morphology studies showed that the temperature at which nanostructures form varies for different substrates, which indicates high impact of the substrate material on the nanostructure formation. In the case of silicon substrate, besides the phenomenon of spinodal dewetting, the effect of eutectics on the nanostructures was additionally taken into consideration.

Keywords Directional solidification · High-resolution electron microscopy (HREM) · Nanostructure · Scanning electron microscopy (SEM) · Thin-film annealing

Introduction

In recent years, much attention has been paid to the formation of noble metal nanostructures. This is mainly due to the possibility of using them as plasmonic platforms and nanosensors [1, 2]. One of the most commonly used metals in plasmonic platforms is gold. In addition to the high concentration of free electrons, leading to a high plasma frequency and a negative real permittivity over a wide range of frequencies, gold is characterized by high chemical resistance, which greatly facilitates the process of producing platforms [3]. The frequency and intensity of the plasmon resonance are highly dependent not only on the material of the nanostructures but also on its size, shape, and morphology. There is also a strong correlation

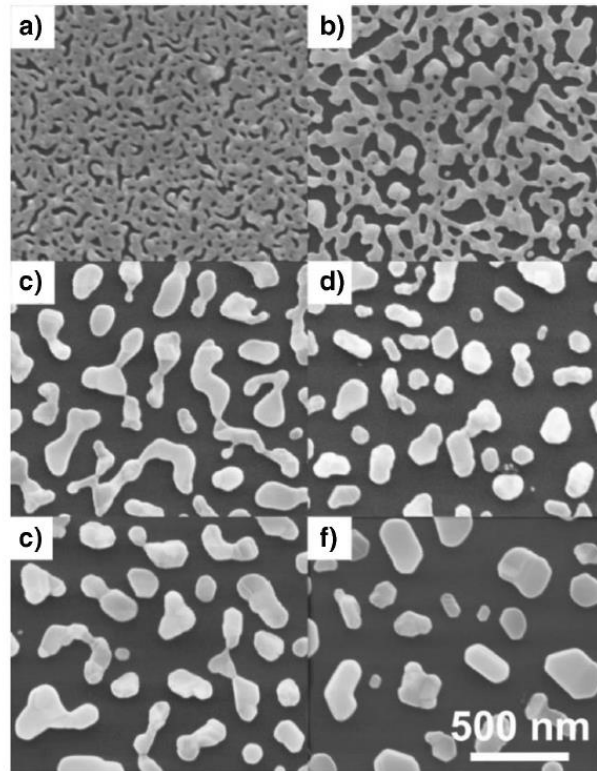
with dielectric properties of surrounding medium [4–6]. One of the easiest methods for the production of metal nanostructures is the way that is based on the thermal annealing of thin metal films [7, 8]. It is well known that several processes could be responsible for the formation of the nanostructures within this technique. One of them is directional solidification of eutectics that is widely cited in the literature. It may occur in the case of the gold film that is deposited on a silicon substrate. The melting temperature of Au–Si eutectic system drops to about 363 °C [9–12], so nanostructures can be formed in the temperatures much below the melting temperature of Au. However, it can lead to phase non-homogeneity of the gold nanostructures [10, 12–15]. On the other hand, in the cases of thin and ultra-thin layers, the leading process of nanostructure growths seems to be solid-state dewetting. It is widely discussed in the literature that the formation of nanostructures is based on nucleation of holes and their later growth [2, 16–19]. Nucleation can take place in two ways: as homogeneous nucleation, when holes appear as a consequence of small thermal density fluctuations. The second type is a heterogeneous nucleation, caused mainly by defects present on the metal film or on the interface between the film and the substrate. Holes can be also created during the spinodal dewetting process, which occurs by the amplification of

✉ Marcin Łapiński
marcin.lapinski@pg.edu.pl

¹ Faculty of Applied Physics and Mathematics, Department of Solid State Physics, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

² Faculty of Chemistry, Department of Chemical Apparatus and Theory of Machines, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

Fig. 1 SEM images of gold nanostructures on silicon substrate, with initial gold film of 10 nm, annealed at **a** 300 °C, **b** 325 °C, **c** 350 °C, **d** 375 °C, **e** 400 °C, and **f** 425 °C



periodical film thickness fluctuation. In any case, dewetting occurs at temperatures well below the melting temperature of the film, so during this process the material remains in the solid state. It is difficult to determine experimentally which of the types of dewetting takes place in a specific case in the process of formation of metal nanostructures. Undoubtedly, the substrate plays a huge role here. It is also difficult to say whether the existence of eutectics has a significant impact on the formation of nanostructures at temperatures above the eutectic temperature, especially that the size of nanostructures or thin films greatly affects their melting point [20, 21].

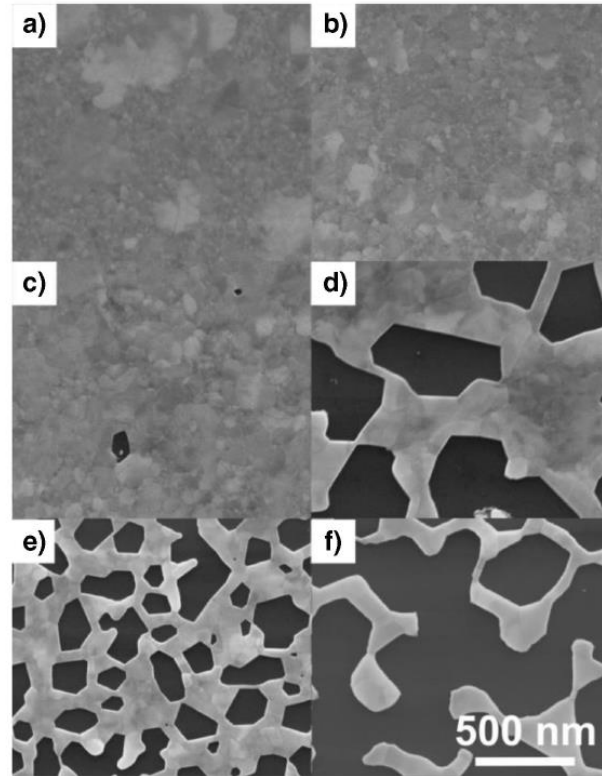
In our previous works [22, 23], we described the method of synthesis, structure, and electromagnetic field distribution of Au nanostructures that form plasmonic platforms. However, at that time, we could not decide which process was mainly

responsible for the growth of nanostructures. Present research are focused on processes leading to the formation of nanostructures as a result of heating thin layers deposited on various substrates when the annealing temperature far exceeds the temperature at which dewetting starts.

Experimental

Au nanostructures were prepared on quartz glass, Si(111), and well-polished Mo and Ta substrates. The substrates were cleaned with warm acetylacetone and then rinsed in ethanol. Thin Au films (with thickness in the range of 1–200 nm) were deposited using a tabletop dc magnetron sputtering coater (EM SCD 500, Leica) in pure Ar plasma condition (argon,

Fig. 2 SEM images of gold nanostructures on tantalum substrate, with initial gold film of 10 nm, annealed at **a** 300 °C, **b** 325 °C, **c** 350 °C, **d** 375 °C, **e** 400 °C, and **f** 425 °C



Air Products, 99.999%). The Au target had 99.99% purity, the rate of Au layer deposition was about 0.4 nm/s, and incident power was in a range of 30–40 W. The sputtering system was equipped with a quartz crystal microbalance for the film thickness in situ measurements. As prepared films of varying thicknesses were subsequently put to the hot furnace for formation of nanostructures. Samples were annealed at various temperatures in air atmosphere. To analyze the surface morphology of the samples, FEI Quanta FEG 250 scanning electron microscope (SEM) and Zeiss CrossBeam 540 SEM operated at 10 kV and 2 kV, respectively, were used. For nanograin structure and chemical composition analyses, a TALOS F200X high-resolution transmission electron microscope (HR TEM) equipped with an EDS detector was used.

Results and Discussion

In Figs. 1 and 2, selected SEM images of nanostructures formed during annealing of 10-nm thin Au films at different temperatures are presented. The films were deposited on silicon (Fig. 1) and tantalum (Fig. 2) substrates. The heating temperature's as well as the substrate's influence on the formation of nanostructures is well visible. However, in both cases, the process of formation of nanostructures begins with ruptures in the layer. Then, holes are growing, initially irregular-shaped Au structures are formed, and finally, when the temperature increases, separated nanostructures are formed. The process looks similar for both substrates, but the temperature at which the nanostructures form is different.

This indicates a high impact of the substrate material on the formation of nanostructures.

The influence of the initial Au film thickness on the temperature of formation of nanostructures on various substrates is shown in Fig. 3. The temperature of nanostructure formation was determined on the basis of SEM images. It was assumed that it is the temperature at which isolated islands are already completely formed, as is shown in Fig. 1d. Regardless of the type of substrate, the fastest temperature rise can be observed for very thin layers, with a thickness of up to 20 nm. In the case of larger thicknesses of the initial layers, the impact on the temperature of formation of nanostructures is smaller. The main force leading to the nanostructures formation is the reduction of the surface energy. This process can be explained on the basis of the phenomenon of dewetting. It takes place well below the melting temperature of the given metal from which the layer is made and leads to formation of separated objects, like droplets, stripes, and pillars [24]. It can be concluded from the presented SEM images (Figs. 1 and 2) that in the case of the examined films, the phenomenon of spinodal dewetting is mainly responsible for nanostructure growth. In this process, ruptures in the layer appear spontaneously due to thermally activated surface waves. When the size of the holes reaches the critical size, the edges of holes start to be retracted; and in this way, nanostructures are formed, which was described in detail by Thompson [25]. We suggested in our previous works that this phenomenon can be mainly responsible for Au nanostructure growth on Si and quartz glass supports [22, 23]. Of course, the impact of defects

cannot be neglected either in the layer itself or on the interface between the layer and the substrate (heterogeneous dewetting) [25], especially when the substrate and the layer are created by various materials, with different crystalline structures. If nanoislands are formed as a result of spinodal dewetting, then the following relationship can be proposed between the thickness of the layer (h) and the diameter of the nanostructure (D) [26]:

$$D = \left(\frac{24\pi^3\gamma}{Af(\theta)} \right)^{1/3} h^{5/3} = Ch^{5/3}$$

where $f(\theta)$ is the geometric factor based on the particle contact angle θ , γ is the surface tension of the metal, and A is the Hamaker constant. This relation was observed in many experimental studies [26, 27] and remains valid at the temperature at which the isolated islands appeared. However, very often, in order to obtain the optimal shape and size of nanostructures, the nanostructures are formed at much higher temperatures. The films, for whom the calculations of parameters are described by the above equation, were deposited on silicon substrate and annealed at 550 °C for 15 min. Thermal conditions were chosen because of the plasmon resonance parameters of manufactured plasmonic platforms, which was studied in our previous works [22, 23]. The dependence of the island's diameter on the thickness of the initial layer for these conditions is presented in Fig. 4. In this case, the calculated exponent is equal to 2.60 ± 0.02 and significantly deviates from the value characteristic for spinodal dewetting. However, we are here far beyond the

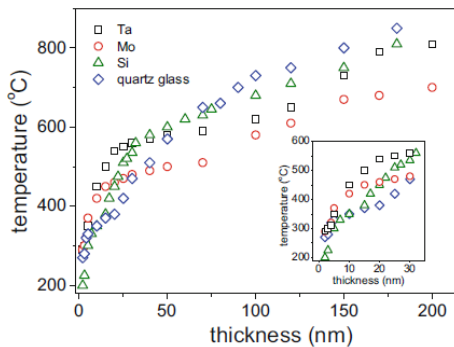


Fig. 3 The influence of film thickness on the temperature of formation of nanostructures. The smallest thickness of the layer from which the studies were started is 2 nm

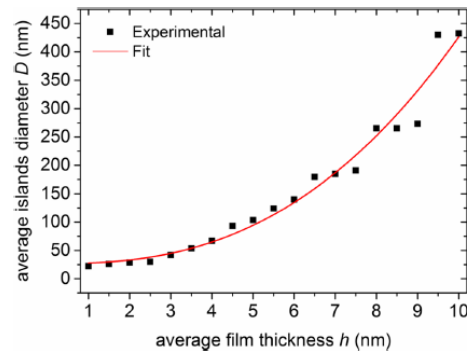
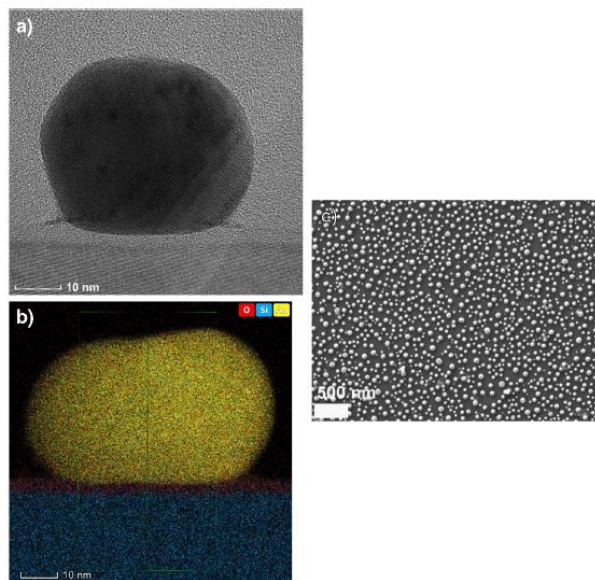


Fig. 4 The dependence of the island's diameter on the thickness of the initial film, calculated for Au films deposited on the silicon substrate. The films were annealed at 550 °C for 15 min

Fig. 5 **a** HR TEM image of 2.8-nm thin film, annealed at 550 °C for 15 min. **b** EDS analysis of the nanograin. **c** SEM image of the sample



range in which nanostructures have already formed. It is also well above the eutectic temperature, which in the Au–Si system is around 363 °C [9–12]. Au–Si forms one of the simplest eutectic alloy; therefore, during cooling below the eutectic temperature, Au and Si crystallize into two different phases. As a result of that mechanism, heterogeneous nanostructures of Au containing Si phase inclusions are formed. Such nanostructures have been observed in several works describing directional solidification of Au–Si eutectics [10, 13, 14, 28].

To explain the effect of eutectic on the formation of Au nanostructures on the Si substrate, HR TEM studies were carried out. The result for the sample annealed at 550 °C for 15 min is shown in Fig. 5. The initial film thickness was equal to 2.8 nm. For clarity, the SEM image of the sample was added (Fig. 5c). As may be seen from EDS analysis, the nanograins are formed only by Au (Fig. 5b). It should be noted, however, that the annealing time is short in this case, which prevents the diffusion of Au by the native SiO₂ layer and hence the formation of eutectics. b

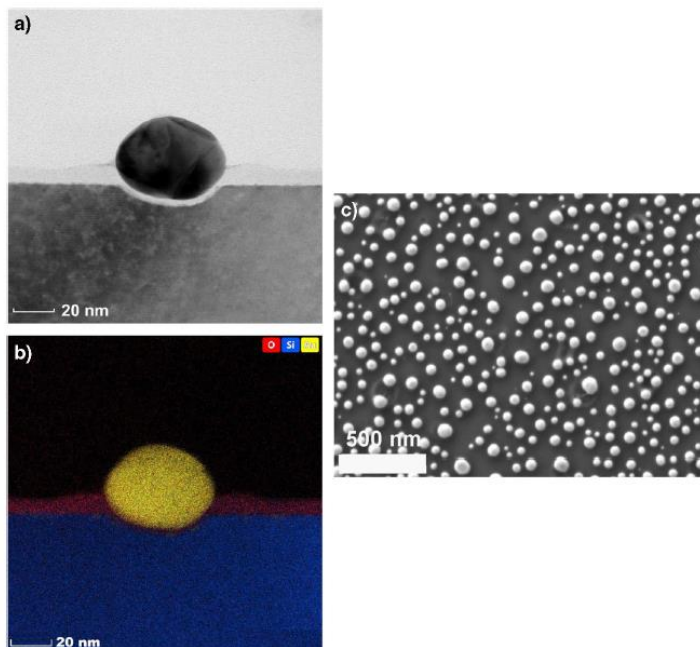
The HR TEM image of a cross section of a nanoisland formed as a result of the heating of the Au layer of the same thickness for 60 min (Fig. 6) is completely different from

that shown in Fig. 5. As can be seen, the silicon substrate under the nanograin has been melted. At annealing temperature of about 550 °C, this can be only explained by the fact that as a result of Au to Si diffusion, eutectics between Au and Si was formed. Detailed EDS analysis of a cross section of a nanoisland annealed at 550 °C for 15 min and 550 °C for 60 min is shown in Fig. 7. It may be seen from Figs. 6b and 7b that no Si inclusions are visible in the Au nanostructure. On the other hand, such a situation as where a whole structure is made entirely of metal can take place in nanosized scale [29]. As shown in the presented HR TEM images, in the case of growth of nanostructures by thin-layer annealing, the substrate plays a huge role. This should be taken into account especially when looking for optimal structures for applications, e.g., in plasmonic platforms.

Conclusions

This paper presents the formation of Au nanostructures on various substrates, like quartz glass, Si, Mo, and Ta. Nanostructures were grown as a result of annealing of thin Au films, with thicknesses in the range from 1 up to 200 nm.

Fig. 6 **a** HR TEM image of 2.8-nm thin film, annealed at 550 °C for 60 min. **b** EDS analysis of the nanograin. **c** SEM image of the sample



In the case of silicon substrate, the effect of eutectics on the growth of nanostructures was analyzed. As may be concluded from HR TEM results, when the annealing occurs at temperatures higher than the temperature of eutectics, besides the phenomenon of solid-state dewetting, directional solidification of eutectics should be also considered in the process of nanostructure formation, especially in the case of a long annealing time when the atoms of metals have

enough time for diffusion into the substrate. It should also be emphasized that in the case of thin layers, the melting point of the material is reduced in relation to the bulk material. Certainly, in the annealing process, at temperatures higher than characteristic for the phenomenon of dewetting, it will affect the shape and size of the nanostructures.

Funding Information This research was supported by the grant 2017/01/X/ST5/01000 financed by National Science Centre (ML).

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

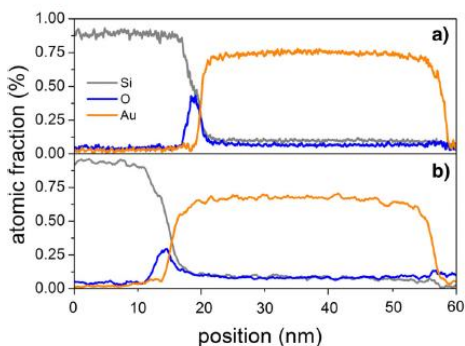


Fig. 7 EDS analysis of cross section of a nanoisland annealed at a 550 °C for 10 min and b 550 °C for 60 min

References

1. Derkachova A, Kolwas K, Demchenko I (2016) Dielectric function for gold in plasmonics applications: size dependence of plasmon resonance frequencies and damping rates for nanosphere. *Plasmonics* 11:941–951. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0128-7>
2. Yoo J, Kim J-H, Lee K, Lee S, Kim S, Park H-K, Kim S-W, Bae J, Park J-J, Choi D (2013) Dewetted gold nanoparticles on ZnO

- nanorods for three-dimensionally distributed plasmonic hot spots. *Scripta Mater.* 69:654–657. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.07.024>
3. Khurgin JB, Boltasseva A (2012) Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials. *MRS Bull* 37:768–779. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.173>
 4. Zhang ZS, Yang ZJ, Liu XL, Li M, Zhou L (2010) Multiple plasmon resonances of Au/Ag alloyed hollow nanoshells. *Scripta Mater* 63:1193–1196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.037>
 5. Yu YY, Chang SS, Lee CL, Wang CRC (1997) Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. *J Phys Chem B* 101:6661–6664. <https://doi.org/10.1021/jp971656q>
 6. Garcia MA (2011) Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J Phys D Appl Phys* 44:283001–283021. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/38/389501>
 7. Beck FJ, Mokkapati S, Catchpole KR (2010) Plasmonic light-trapping for Si solar cells using self-assembled, Ag nanoparticles. *Prog Photovoltaic: Res Appl* 18:500–504. <https://doi.org/10.1002/pip.1006>
 8. Siegel J, Lyutakov O, Rybka V, Kolska Z, Svorcik V (2011) Properties of gold nanostructures sputtered on glass. *Res Lett* 6: 96. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-96>
 9. Bahloul-Hourlier D, Perrot P (2007) Thermodynamics of the Au-Si-O system: application to the synthesis and growth of silicon-silicon dioxide nanowires. *J Phase Equilib Diffus* 28:150–157. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9023-z>
 10. Ferralis N, Maboudian R, Carraro C (2008) Temperature-induced self-pinning and nanolayering of AuSi eutectic droplets. *J Am Chem Soc* 130:2681–2685. <https://doi.org/10.1021/ja7101983>
 11. Ferralis N, el Gabaly F, Schmid AK, Maboudian R, Carraro C (2009) Real-time observation of reactive spreading of gold on silicon. *Phys Rev Lett* 103:256102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.256102>
 12. Ressel B, Prince KC, Heun S, Homma Y (2003) Wetting of Si surfaces by Au–Si liquid alloys. *J Appl Phys* 93:3886–3892. <https://doi.org/10.1063/1.1558996>
 13. Adachi T (2002) Eutectic reaction of gold thin-films deposited on silicon surface. *Surf Sci* 506:305–312. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01429-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01429-2)
 14. Ruffino F, Romano L, Pitruzzello G, Grimaldi MG (2012) High-temperature annealing of thin Au films on Si: growth of SiO₂ nanowires or Au dendritic nanostructures. *Appl Phys Lett* 100:053102. <https://doi.org/10.1063/1.3679614>
 15. Schuëlli TU, Daudin R, Renaud G, Vaysset A, Geaymond O, Pasturel A (2010) Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets. *Nature* 464:1174–1177. <https://doi.org/10.1038/nature08986>
 16. Mitlin VS (1993) Dewetting of a solid surface: analogy with spinodal decomposition. *J Colloid Interface Sci* 156:491–497. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1142>
 17. Ruffino F, Grimaldi MG (2015) Controlled dewetting as fabrication and patterning strategy for metal nanostructures. *Phys Status Solidi A* 212(8):1662–1684. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431755>
 18. Bischof J, Scherer D, Herminghaus S, Leiderer P (1996) Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting. *Phys Rev Lett* 77:1536–1539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1536>
 19. Seemann R, Herminghaus S, Neto C, Schlagowski S, Podzimek D, Konrad R, Mantz H, Jacobs K (2005) Dynamics and structure formation in thin polymer melt films. *J Phys Condens Matter* 17: S267–S290. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/9/001>
 20. Qi WH (2005) Size effect on melting temperature of nanosolids. *Physica B* 368:46–50. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.06.035>
 21. Zhang M, Efremov MY, Schiettekatte F, Olson EA, Kwan AT, Lai SL, Wisleder T, Greene JE, Allen LH (2000) Size-dependent melting point depression of nanostructures: nanocalorimetric measurements. *Phys Rev B* 62:10548–10557. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10548>
 22. Łapiński M, Synak A, Gapska A, Bojarski P, Sadowski W, Kościelna B (2018) New plasmonic platform for enhanced luminescence of valubicin. *Opt Mater* 83:225–228. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.002>
 23. Gapska A, Łapiński M, Syty P, Sadowski W, Sienkiewicz JE, Kościelna B (2018) Au–Si plasmonic platform: synthesis, structure and FDTD simulations. *Beilstein J Nanotechnol* 9:2599–2608. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.241>
 24. Gentili D, Foschi G, Valle F, Cavallini M, Biscarini F (2012) Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chem Soc Rev* 41:4430–4443. <https://doi.org/10.1039/c2cs35040h>
 25. Thompson CV (2012) Solid-state dewetting of thin films. *Annu Rev Mater Res* 42:399–434. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155048>
 26. Trice J, Thomas D, Favazza C, Sureshkumar R, Kalyanaraman R (2007) Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments. *Phys Rev B* 75:235439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235439>
 27. Ruffino F, Grimaldi MG (2014) Self-organized patterned arrays of Au and Ag nanoparticles by thickness-dependent dewetting of template-confined films. *J Mater Sci* 49:5714–5729. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8290-4>
 28. Zhang M, Wen JE, Efremov MY, Olson EA, Zhang ZS (2012) Metastable phase formation in the Au–Si system via ultrafast nanocalorimetry. *J Appl Phys* 111:093516. <https://doi.org/10.1063/1.4712342>
 29. Jany BR, Gauquelin B, Willhammar T, Nikiel M, van den Bos KH, Janas A, Szajna K, Verbeeck J, van Aert S, van Tendeloo G, Krok F (2017) Controlled growth of hexagonal gold nanostructures during thermally induced self-assembly on Ge(001) surface. *Sci Rep* 7: 42420. <https://doi.org/10.1038/srep42420>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

- II. R. Kozioł, M. Łapiński, P. Syty, D. Koszelow, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Kościelska, *Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 11, 2020, 494-507.



Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions

Robert Kozioł¹, Marcin Łapiński¹, Paweł Syty², Damian Koszelow³, Wojciech Sadowski¹, Józef E. Sienkiewicz² and Barbara Kościelska*¹

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Faculty of Applied Physics and Mathematics, Department of Solid State Physics, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland, ²Faculty of Applied Physics and Mathematics, Department of Theoretical Physics and Quantum Information, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland and ³Faculty of Electronics, Telecommunication and Informatics, Department of Biomedical Engineering, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

Email:

Barbara Kościelska* - barbara.koscielska@pg.edu.pl

* Corresponding author

Keywords:

dewetting; finite-difference time-domain (FDTD) method; plasmon resonance; silver (Ag) nanostructures; thin films; UV-vis absorption

Beilstein J. Nanotechnol. 2020, 11, 494–507.
doi:10.3762/bjnano.11.40

Received: 06 December 2019
Accepted: 24 February 2020
Published: 25 March 2020

Associate Editor: S. R. Cohen

© 2020 Kozioł et al.; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

Ag-based plasmonic nanostructures were manufactured by thermal annealing of thin metallic films. Structure and morphology were studied using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). SEM images show that the formation of nanostructures is influenced by the initial layer thickness as well as the temperature and the time of annealing. The Ag 3d and Ag 4d XPS spectra are characteristic of nanostructures. The quality of the nanostructures, in terms of their use as plasmonic platforms, is reflected in the UV-vis absorption spectra. The absorption spectrum is dominated by a maximum in the range of 450–500 nm associated with the plasmon resonance. As the initial layer thickness increases, an additional peak appears around 350 nm, which probably corresponds to the quadrupole resonance. For calculations leading to a better illustration of absorption, scattering and overall absorption of light in Ag nanoparticles, the Mie theory is employed. Absorbance and the distribution of the electromagnetic field around the nanostructures are calculated by finite-difference time-domain (FDTD) simulations. For calculations a novel approach based on modelling the whole sample with a realistic shape of the nanoparticles, instead of full spheres, was used. This led to a very good agreement with the experiment.

Introduction

In the last decade there has been significant development in sensor-related research regarding the application in optical, medical or biological areas [1-5]. The principle of some of these sensors is the resonant enhancement of a local electromagnetic field as well as a sharp spectral absorption, which can be achieved by exploiting localized surface plasmon resonance (LSPR). This phenomenon is based on collective oscillations of free electrons excited by the electromagnetic field of light. The conditions for its occurrence are primarily met by materials with a large number of free electrons, which leads to intensive plasmon resonance and a negative real permittivity over a wide frequency range. Particularly important are noble-metal nanostructures, in which LSPR occurs in the visible spectrum. The frequency of LSPR depends on the size and shape of the nanostructures and the dielectric function of the surrounding medium [6-8]. Regarding a potential implementation, Ag nanoparticles are especially interesting because of their very high extinction cross section. It can be up to 50 times larger than the geometrical cross section of the nanoparticle [6]. Ag nanoparticles are also interesting because of the position of the plasmon resonance. The LSPR wavelength maximum of small Ag nanoparticles with a diameter of 10 nm in air is around 420 nm, which allows for a number of additional applications in comparison with similar Au nanoparticles, which have a maximum at around 530 nm [6]. The resonance position is influenced, for example, by size and shape of the nanoparticles and the surrounding medium. This gives the ability to control the resonance over a wide frequency range. There are many methods for the fabrication of metal nanostructures. One promising technique is the heating of thin metallic films deposited on a substrate. These layers are metastable and can undergo dewetting with increasing temperature. Dewetting can occur via three different processes [9]. In two of them, the formation of nanostructures begins with the nucleation of holes and their subsequent growth. Nucleation can be caused by small thermal density fluctuations (homogeneous nucleation) or defects in the metal film or in the interface between the film and the substrate (heterogeneous nucleation). In the third process, voids appear and grow as a result of an amplification of periodical fluctuations of the film thickness, which is known as spinodal dewetting [9,10]. Usually, it is difficult to state clearly whether only one of the abovementioned processes is responsible for dewetting. Especially because defects are always present in the interface between the substrate and the film. In the design of metallic nanostructure systems for plasmonic applications, the homogeneous distribution of nanostructures is very important, both in size and location on the surface. However, in the case of very simple production methods, as wet chemical synthesis or dewetting, the size of the nanoparticles follows a Gaussian distribution. This work focusses on Ag-based plasmonic platforms

manufactured by thermal annealing of thin metallic films. The experimental results are corroborated by FDTD calculations showing the distribution of the electromagnetic field around the Ag nanoparticles, as well as the calculated absorbance. Analytical solutions of the electromagnetic field distribution in plasmonic platforms are known for very simple nanoparticles with spherical or cylindrical shapes. Here, for the first time, a realistic shape of the nanoparticles (according to the TEM images) has been taken into account in the FDTD simulations, instead of modelling them straightforwardly as spheres. Probably the most common example in which the amplification of the local electromagnetic field is extremely important is surface-enhanced Raman scattering (SERS), where Raman spectra can be enhanced by several orders of magnitude. However, there are many other areas where it is possible to increase the efficiency of equipment by increasing the electromagnetic field around metal nanoparticles. For instance, Ag nanoparticles can be used successfully in light emitting diodes, solar cells and photodetectors [11-13]. That is why understanding the relationship between the size and shape of nanostructures and the distribution of the electromagnetic field around the structures is particularly important in the design and optimization of devices based on the plasmon effect.

Experimental

Ag nanostructures were prepared on borosilicate glass (Corning 1737F) and Si substrates. In both cases, the substrates were cleaned with acetylacetone and then rinsed in ethanol. Thin Ag films (1–9 nm thickness) were deposited using a table-top dc magnetron sputtering coater (EM SCD 500, Leica) in pure Ar plasma (argon, Air Products 99.999%). The Ag target was of 99.99% purity, the rate of layer deposition was about $0.4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, and the incident power was in the range of 30–40 W. The layer thickness was measured in situ using a quartz crystal microbalance. To form nanostructures, the as-prepared films were put into a hot furnace and annealed in argon atmosphere at different temperatures for different periods of time. The surface morphology of the samples was analyzed using a FEI Quanta FEG 250 SEM operated at 10 kV. For the analysis of nanograin structure and chemical composition a TALOS F200X HRTEM equipped with an EDS detector was used. SEM and TEM experiments were carried out on samples deposited on silicon substrates.

UV-vis spectra were recorded using a double-beam Thermo Fisher Scientific Evolution 220 spectrophotometer in transmission mode, in a range of 200–1100 nm. For these measurements films were deposited on glass substrates.

The quality of the obtained nanostructures and the valence states of Ag were measured using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Omicron NanoTechnology spectrometer with 128-channel collector). XPS measurements were performed at room temperature in ultra-high vacuum (ca. 10^{-9} mbar). The photoelectrons were excited by an Mg K α X-ray source. The X-ray anode was operated at 15 keV and 300 W. An Omicron Argus hemispherical electron analyzer with a round aperture of 4 mm was used for analyzing the emitted photoelectrons. The binding energies were corrected using the background C 1s line (285.0 eV). XPS spectra were analyzed with the CasaXPS software using a Shirley background subtraction and Gaussian–Lorentzian curves as fitting algorithm.

The theoretical three-dimensional simulation of electromagnetic field propagation through a selected sample (thickness 7 nm, annealed at 550 °C for 15 min) was performed using the FDTD method [14], implemented in the OmniSim package, produced by Photon Design, UK. Positions and sizes of the silver nanoparticles, modelled as spheres truncated by 25% and flattened on the y axis to 60% of the initial size (Figure 1) on a Si substrate were reproduced on a sample of size $2.7 \times 3.0 \mu\text{m}$ (Figure 2). Modelling the whole sample with regards to a realistic shape of the nanoparticles based on TEM images (see Figure 8 below), instead as full spheres, is a novel approach in the present simulations. It is expected, that this procedure should lead to a better agreement with the experiment.

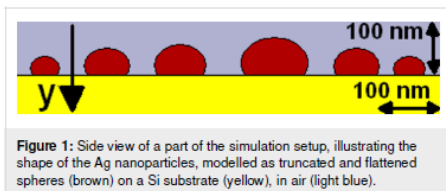


Figure 1: Side view of a part of the simulation setup, illustrating the shape of the Ag nanoparticles, modelled as truncated and flattened spheres (brown) on a Si substrate (yellow), in air (light blue).

The grid size for the computations was set to 4 nm (limited by the available computer memory). The dielectric function of silver and silicon was taken from [15] and [16], respectively, and fitted to the Drude–Lorentz model [17] in the range of 287–1000 nm. The fitting error for Si was 1%/0.79% (real/imaginary part), and that for Ag was 0.12%/6.1%. These errors were calculated as the root mean square of the original curves and the fitted ones. Apart from the above, the choice of the FDTD grid size is the main source of error in the present simulations, which is unfortunately rather hard to estimate. However, since the smallest particle in the simulated sample has a diameter of 12 nm, the choice of a three times smaller grid size should keep this error reasonably small. Also, the thin SiO₂ layer has been neglected, because it is thinner than the computa-

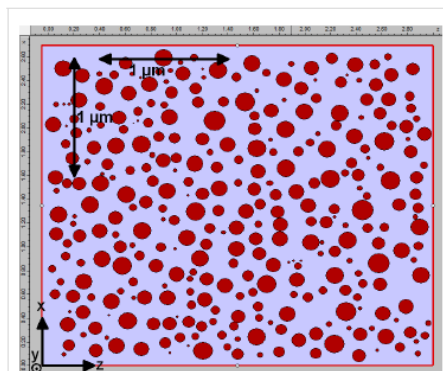


Figure 2: Top view of the simulation setup.

tional grid and cannot be correctly modelled. We have performed complementary short simulations with a very limited sample size and with a 2 nm grid, which showed that errors coming from the SiO₂ layer do not exceed 2%. A light source of 460 nm wavelength has been used, propagating along the y axis direction. Two independent simulations were performed, one with a transverse-electric (TE) polarized beam and the second one with a transverse-magnetic (TM) polarized beam. These perpendicularly polarized beams yield, by averaging, the result for the unpolarized beam, according to the formula:

$$|E_{\text{unpolarized}}| = \sqrt{0.5|E_{\text{TE}}|^2 + 0.5|E_{\text{TM}}|^2}, \quad (1)$$

where E_{TE} and E_{TM} are electric and magnetic fields obtained from simulations with TE and TM beam polarizations, respectively. For calculations of the electric field distribution, the shape of the pulse was set to rectangular. The pulse duration was set to 20 fs and the overall simulation time to 100 fs. This was enough to observe plasmonic decay. The field was calculated in a plane located 10 nm above the substrate. For calculations of the absorbance, the pulse shape was set to sinusoidal. The pulse duration was set to 2.5 fs, thus it contained all frequencies within the visible light range. This allowed for the use of discrete Fourier transformation for switching from the time domain to the frequency domain and calculating the spectral response of the sample.

Also, the Mie theory [18] was employed to calculate the scattering efficiencies for a single silver nanoparticle (described by the same dielectric function as previously), surrounded by air. This was done in order to describe absorption, scattering and

overall extinction maxima as function of the size of the nanoparticles, since the FDTD simulations are only capable to determine the absorption spectra.

Results and Discussion

Structure and UV–vis absorption

The SEM results show that the formation of nanostructures from thin metallic layers is influenced by the initial layer thickness as well as the temperature and the time of annealing. In Figure 3a–g selected SEM images of nanostructures formed after annealing of Ag films with a thickness from 2 to 7 nm are presented. The films were annealed at 250 °C for 15 min. In the image corresponding to the 1 nm thin film (Figure 3a) only some voids are present. There are no islands clearly separated

from each other. In the image corresponding to 2 and 3 nm thick layers (Figure 3b,c), clear nanostructures with symmetrical shapes are already visible. The nanoparticles have an average diameter of 37 and 54 nm, respectively. From 4 and 5 nm thick films (Figure 3d,e) no symmetrical nanostructures are formed. However, the nanostructures are still isolated from each other. Separated nanostructures were not obtained from thicker layers. Instead, longitudinal islands and numerous holes and voids are visible (Figure 3f,g). Annealing of the layers at higher temperatures gives much better results. Exemplary SEM images of the films with initial thicknesses from 2 to 9 nm, annealed at 550 °C for 15 min, are shown in Figure 4a–i. Clear nanostructures already appear in this case for a 1 nm thick film. The mean diameter of the nanostructures changes from 13, 19, 27,

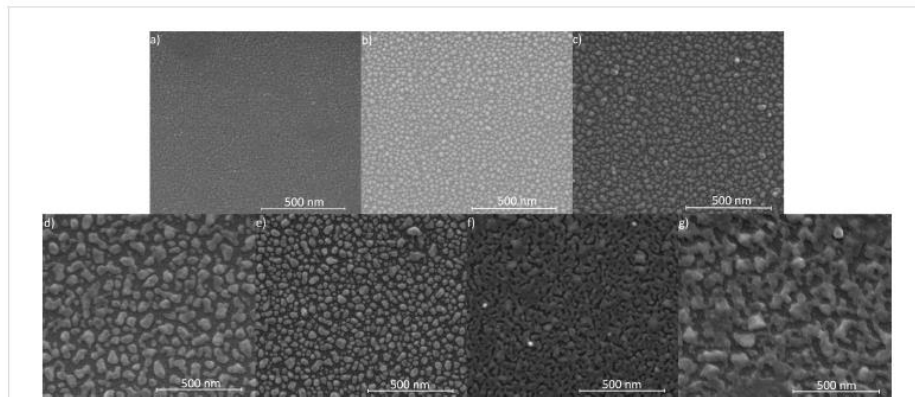


Figure 3: SEM images of the films after annealing at 250 °C for 15 min. Initial film thickness was: (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 4 nm, (e) 5 nm, (f) 6 nm and (g) 7 nm.

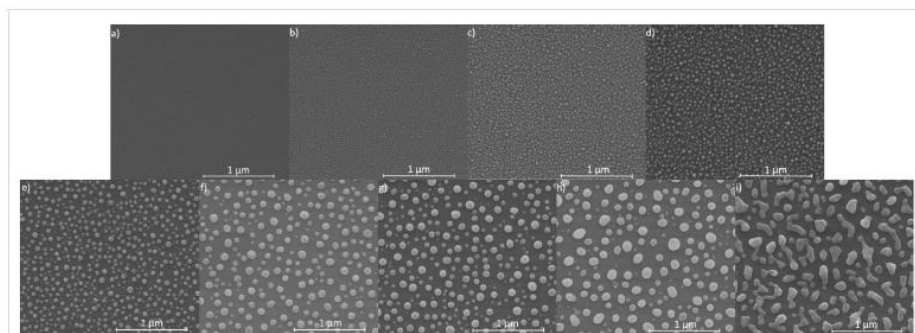


Figure 4: SEM images of the films after annealing at 550 °C for 15 min. Initial film thickness was: (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 4 nm, (e) 5 nm, (f) 6 nm, (g) 7 nm, (h) 8 nm and (i) 9 nm.

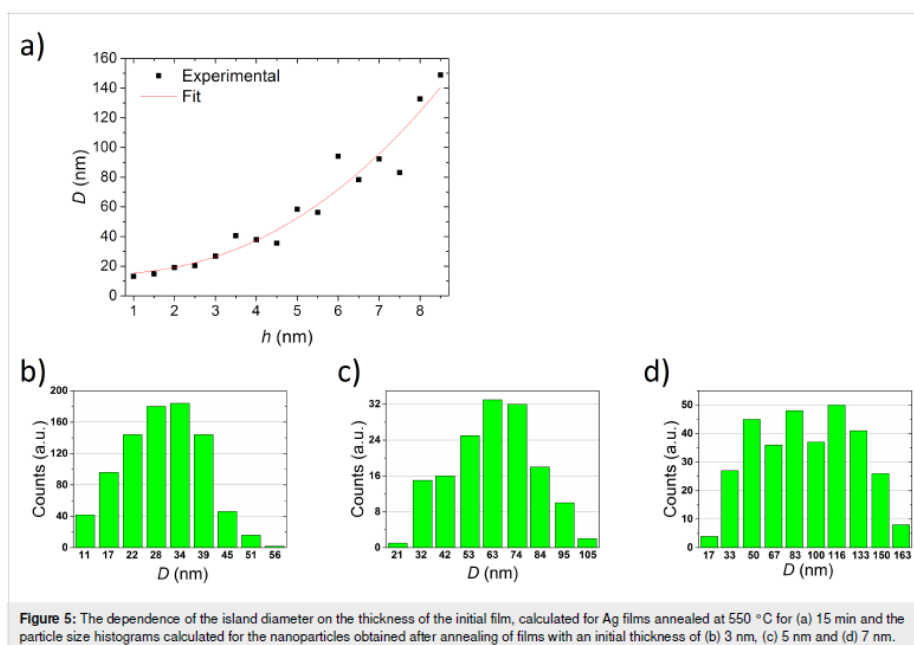
38, 58, 94, 92 and 198 nm, respectively, for the films of 1 nm (Figure 4a), 2 nm (Figure 4b), 3 nm (Figure 4c), 4 nm (Figure 4d), 5 nm (Figure 4e), 6 nm (Figure 4f), 7 nm (Figure 4g) and 8 nm (Figure 4h). From the 9 nm thick layer very irregular structures are formed (Figure 4i), although it is probable that an increase in the annealing time could affect their shape. As the thickness of the layer increases, the mean diameter of the nanostructures also increases, but their number decreases. After obtaining the mean nanoparticle diameter (D), the mean spacing between them (s) and the initial film thickness (h), it is possible to specify the type of dewetting [19–21]. If dewetting is of the spinodal type, then the above parameters are related in the following way:

$$D = \left(\frac{24\pi^3\gamma}{Af(\theta)} \right)^{1/3} h^{5/3} = Ch^{5/3}, \quad (2)$$

where $f(\theta)$ is a geometric factor based on the particle contact angle θ , γ is the surface tension of the metal and A is the Hamaker constant. This is valid for the temperature at which isolated islands begin to appear. In this work, however, we focused on temperatures at which we do not only observe isolated islands. These islands also need to be uniform in size and

shape. The exponent calculated then differs significantly from the value typical for spinodal dewetting. The exponent calculated for the films annealed at 550 °C for 15 min is 2.26 ± 0.03 . The dependence of the diameter of the islands on the thickness of the initial film, on the basis of which the calculations were made, is presented in Figure 5a. Figure 5b–d presents the particle size histograms calculated for the nanoparticles obtained from an initially 3, 5 and 7 nm thick layer, respectively, after annealing at 550 °C for 15 min. In this case, however, it is possible that the edges of the nanostructures have already slightly melted. The authors of this work observed a similar exponent for Au nanostructures obtained by the same method [22].

The impact of annealing time on the formation of nanostructures heated at a constant temperature of 550 °C can be seen in the SEM images shown in Figure 6a–d. The initial layer thickness was 2.8 nm, the annealing time varied from 1 to 15 min. The average diameter of the nanostructures is 31, 42, 40 and 27, respectively, after 1 min (Figure 6a), 5 min (Figure 6b), 10 min (Figure 6c) and 15 min (Figure 6d) of annealing. Hence, the size of the nanostructures does not increase with annealing time. The influence of the annealing temperature on the formation of the nanostructures is shown in Figure 7a–g.



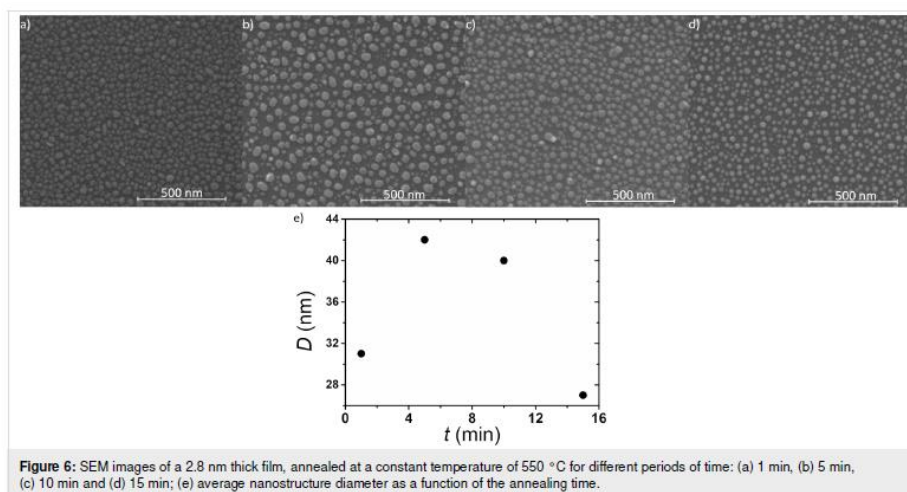


Figure 6: SEM images of a 2.8 nm thick film, annealed at a constant temperature of 550 °C for different periods of time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 15 min; (e) average nanostructure diameter as a function of the annealing time.

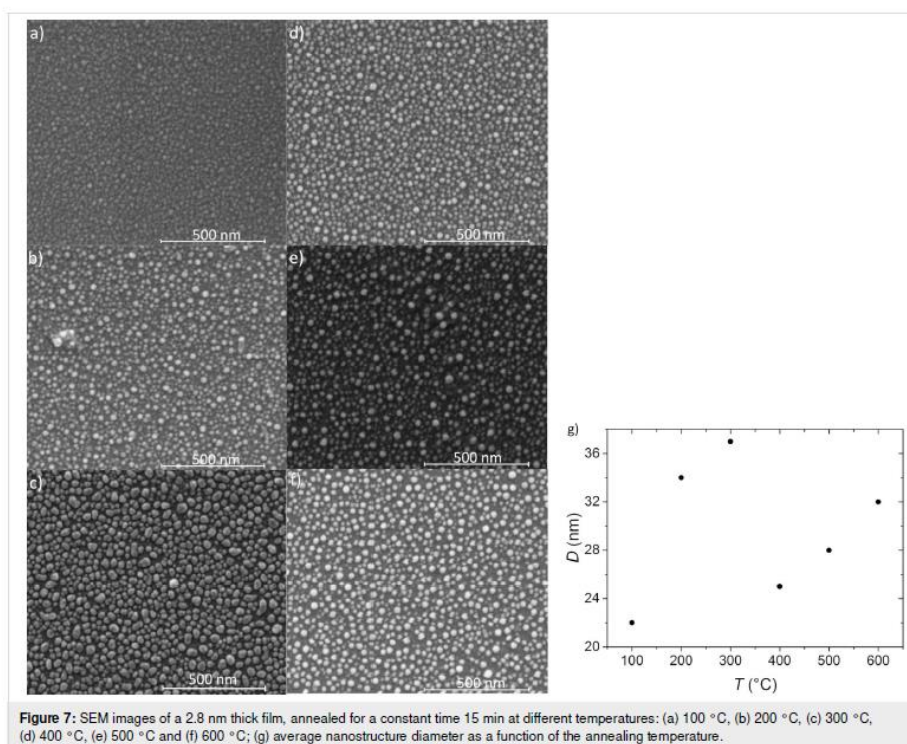


Figure 7: SEM images of a 2.8 nm thick film, annealed for a constant time 15 min at different temperatures: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C and (f) 600 °C; (g) average nanostructure diameter as a function of the annealing temperature.

The shape of nanostructures is clearly visible in the HRTEM image (Figure 8a). The film from which the nanostructures were formed was 3 nm thick and was annealed at 550 °C for 15 min. The nanostructures are slightly flattened, but as follows from EDS analysis (Figure 8b), they consist of Ag. Detailed EDS analysis of a cross section of a nanoisland is presented in Figure 8c. As can be seen, a thin layer of natural SiO₂, about 2 nm thick, is present on the silicon surface. Interestingly, there is no oxide layer around the Ag nanostructures.

The quality of the nanostructures resulting from the thermal treatment (in view of the presence of plasmon resonance) is reflected in the UV–vis absorption spectra. The UV–vis spectrum of Ag nanostructures is quite complicated. It can be influenced

by many factors, such as the size of nanostructures, their shape, changes in the electronic structure, or the dielectric function of the medium in which such nanostructures are dispersed. Probably the simplest case are small nanostructures ($D \ll \lambda$) with a spherical shape. Then, the resonance reflects only the dipole mode of the collective oscillations of electrons. Furthermore, if the size of the metallic nanoparticles is larger than 10 nm, their dielectric functions are known to be independent on the size and to have the values of the bulk material [7]. For instance, a dipole mode can then be excited when $\epsilon = -2$, which corresponds to $\lambda = 355$ nm for Ag and $\lambda = 490$ nm for Au. When the particle size is increasing, the resonance peak is broadened, its position is red-shifted and additional higher-order resonances can appear. A much more complicated situation occurs in the

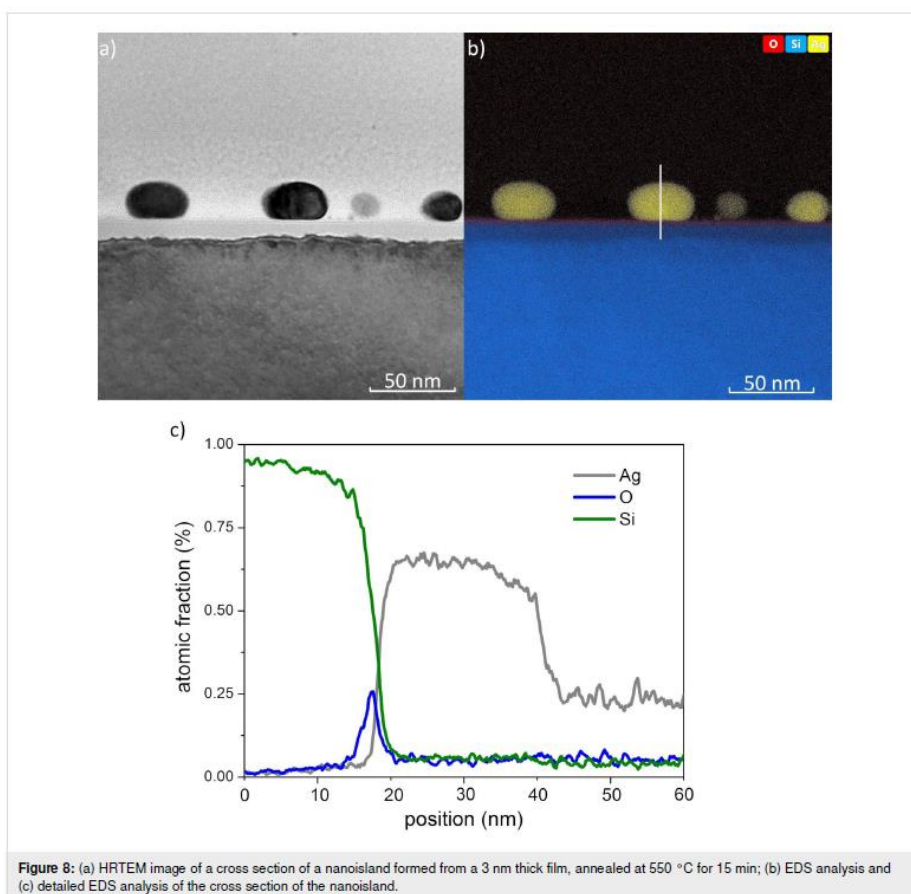


Figure 8: (a) HRTEM image of a cross section of a nanoisland formed from a 3 nm thick film, annealed at 550 °C for 15 min; (b) EDS analysis and (c) detailed EDS analysis of the cross section of the nanoisland.

case of other (e.g., elliptical) shapes of nanostructures. For elliptical nanostructures, two resonances can be observed, corresponding to the illumination in a direction parallel or perpendicular to its major axis [23]. In recent years, many scientific papers have also been devoted to triangular or tetrahedral nanoparticles, or nanorods/nanotubes with complex cross sections [23–25]. Plasmon resonance, and thus the amplification of the electromagnetic field, was observed in several directions, depending on the direction of illumination. The plasmon resonance also has an effect on the porosity of the metallic nanostructures [26,27], which is why determining the shape and surface quality is extremely important. The absorbance of films with a different initial thickness, annealed at 250 and 550 °C is shown in Figure 9a and Figure 9b, respectively. The 1 nm thick film exhibits a broad bump in the range 350–550 nm, which is possibly associated with the occurrence of collective vibrations of free electrons (Figure 9a). This bump becomes more intense and narrower for larger layer thicknesses. For a 6 nm thick layer, it begins to expand and disappear. However, the results obtained from SEM show that annealing of 6 and 7 nm thick films does not lead to the formation of symmetrical isolated nanostructures. In the spectrum corresponding to the 3 nm layer, an additional maximum appears at about 350 nm, which is also present in the spectra of thicker samples.

In metals, valence and conduction bands can overlap, which leads to a continuous spectrum of sites available for electrons. However, for inner levels, it is possible that they will not split sufficiently to provide such an overlap. It should be more evident especially in nanostructures, in which the number of atoms is reduced compared to the bulk material. In this case, under the influence of light of the appropriate wavelength, electrons can exhibit transitions between separated bands. This can be observed in Ag, where a transition of electrons induced by visible light can take place between the d band and the sp band [6,7,28–32]. The width of the gap between s band and d band is

in this case in the range of 3.7–3.9 eV [7,29,31], which corresponds to wavelengths in the range of 335–318 nm. Unfortunately, for our samples, no peak can be seen in this wavelength range. Maybe because this is the wavelength range at which absorption is also affected by the substrate. It should be added, however, that in some works weak peaks at other wavelengths were also attributed to interband transitions [30,33].

The peak at the wavelength at about 350–360 nm could correspond to quadrupole resonance [34–39]. Quadrupole resonance is usually observed for nanostructures of larger size, in nanorods with pentagonal cross section, or in hexagonally or pentagonally shaped nanoparticles. If you were to look at the theoretical spectra, calculated directly on the basis of Mie theory (Figure 10a–d), an additional peak (between the peak resulting from interband transitions and the peak from dipole plasmon resonance) appears already for 60 nm diameter nanoparticles. Although the theory does not directly indicate that this is a peak associated with quadrupole resonance. It is also possible to find information that its nature is not fully understood [39,40].

The effect of temperature and annealing time on the absorbance of the nanostructures is shown in Figure 11a and Figure 11b, respectively. The most intense peak resulting from plasmon resonance corresponds to an annealing temperature of 400 °C (Figure 11a). At this temperature a second peak is observed for a wavelength of about 350 nm. In turn, Figure 11b shows that plasmon resonance is significantly affected by the annealing time of the layers. It also affects the appearance of the second maximum, which is related to the size of nanoparticles.

The changes in the electronic structure of Ag caused by the transition from bulk material or thin films to nanostructures can be observed using XPS. The spectral contribution of 5s and 5p

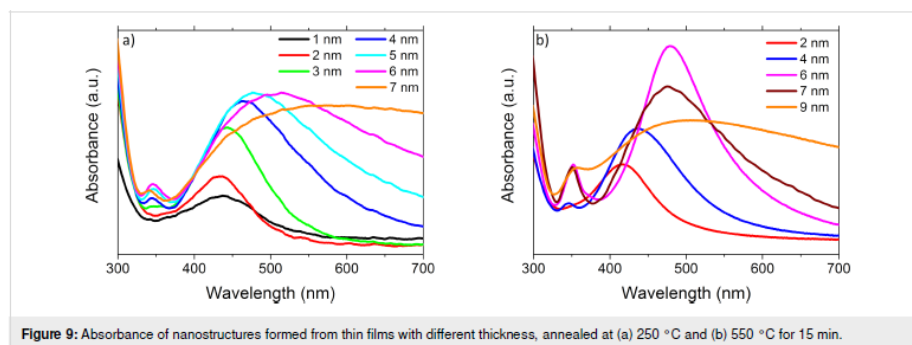


Figure 9: Absorbance of nanostructures formed from thin films with different thickness, annealed at (a) 250 °C and (b) 550 °C for 15 min.



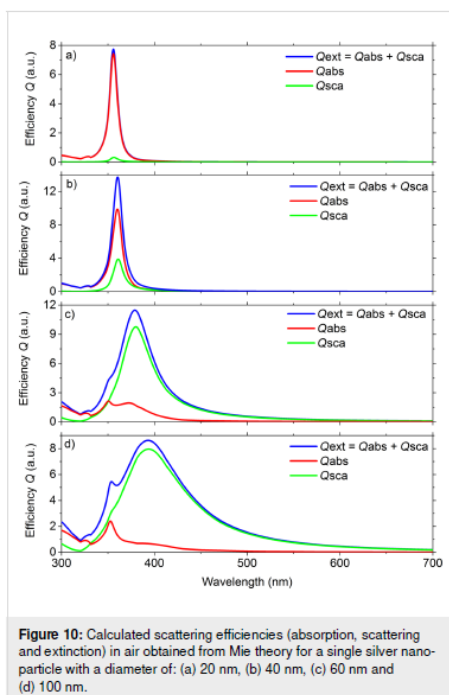


Figure 10: Calculated scattering efficiencies (absorption, scattering and extinction) in air obtained from Mie theory for a single silver nanoparticle with a diameter of: (a) 20 nm, (b) 40 nm, (c) 60 nm and (d) 100 nm.

electronic states to the valence band spectrum of Ag is negligible and the valence band mainly originates from 4d electronic state. The Ag 3d valence-band and Ag 4d core-level spectra are shown, respectively, in Figure 12a and Figure 12b. It should be noted that no peaks characteristic of Ag–O com-

pounds were observed, which is consistent with the EDS results presented above. Figure 12 presents the results for samples that differ in the UV–vis spectra. For comparison, the spectrum of bulk Ag was added. As it can be seen, a slight shift of the 3d peaks in relation to the bulk material can be observed for both samples, with an initial layer thickness of 2 and 6 nm. Whereas the 4d peak shifts only for the sample with an initial layer thickness of 2 nm. The size-induced change can also be observed when looking at the full width at half maximum (FWHM). FWHM values both of the valence-band and core-level spectra are clearly larger for the nanostructures than for the bulk material. The changes in the peak position originating from the d bands and the broadening of the FWHM can be attributed to the modified electronic structure [33]. In turn, it may be reflected in the UV–vis absorption spectrum. However, in the case of the tested samples, no changes in the UV–vis spectrum associated with the electronic structure were observed.

FDTD simulation results

In Figure 13 the calculated intensity distribution (Figure 13a) and its amplitude as a function of the time (Figure 13b) are presented, as well as the calculated net flux (transmission minus reflection, Figure 13c,d). Since most of the interparticle gaps are not much shorter than the length of the incoming light wave and the nanoparticles sizes, these gaps do not fully support interparticle connections resulting in hot spots for field enhancement. Thus, they only yield a relatively weak enhancement of the scattered field filling almost all gaps on the entire plane. But we can still identify a few interparticle gaps where we observe strong (two to five times) intensity enhancements (hot spots). Also, plasmonic decay is also clearly visible, while the pulse is passing through the nanoparticles. In Figure 14, the amplitudes of all components of the electromagnetic field are presented.

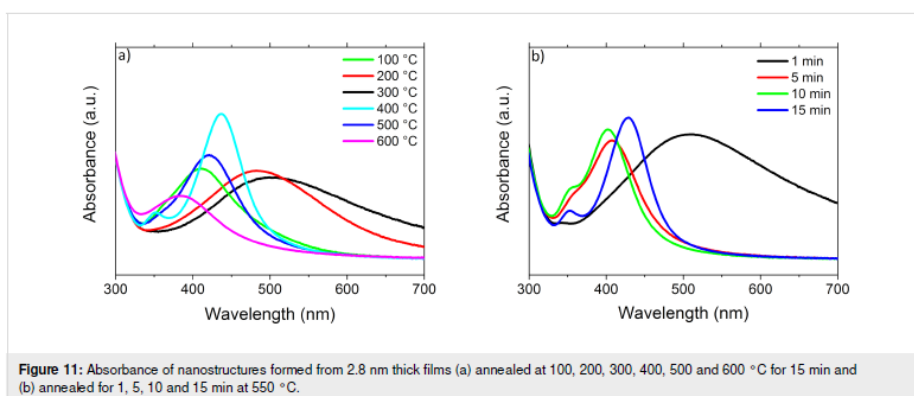
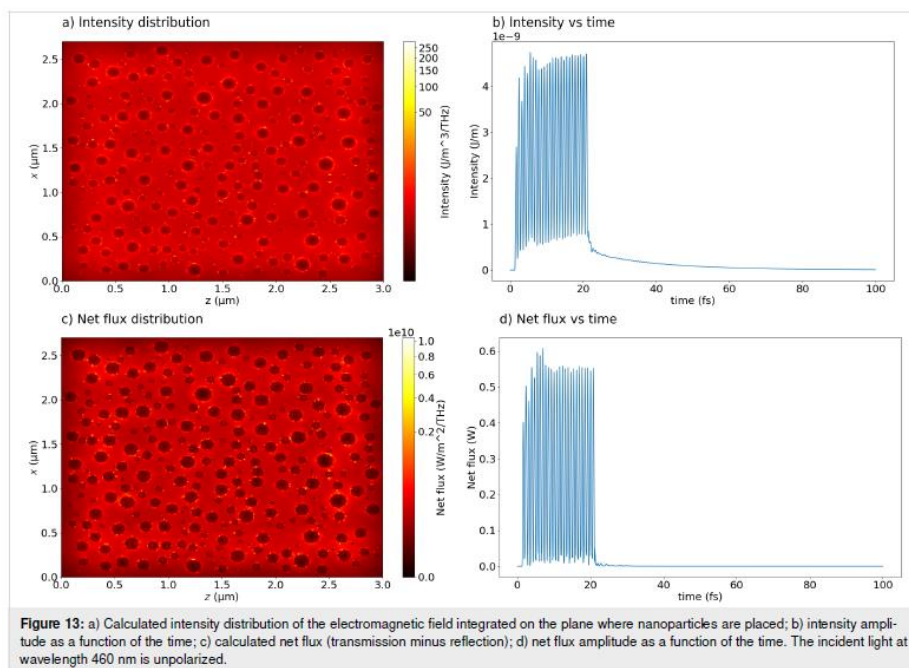
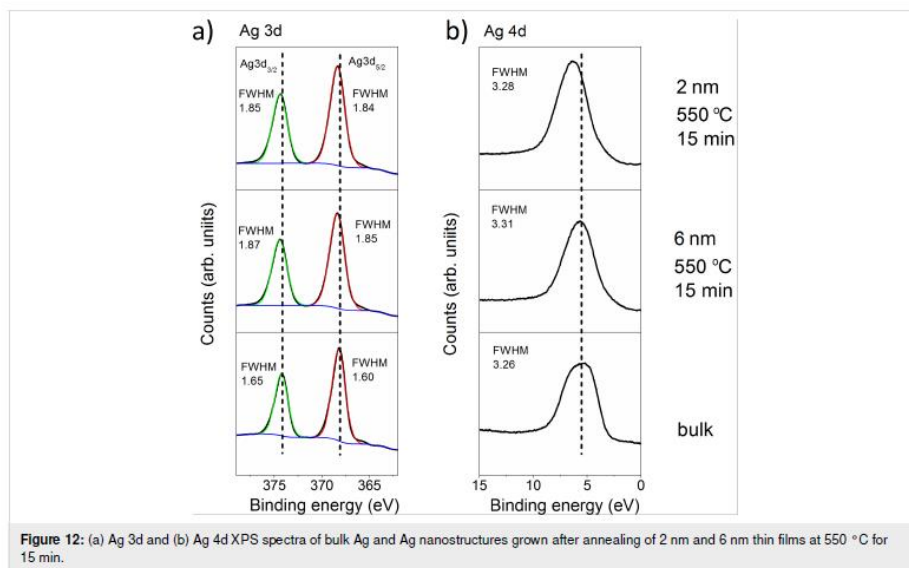
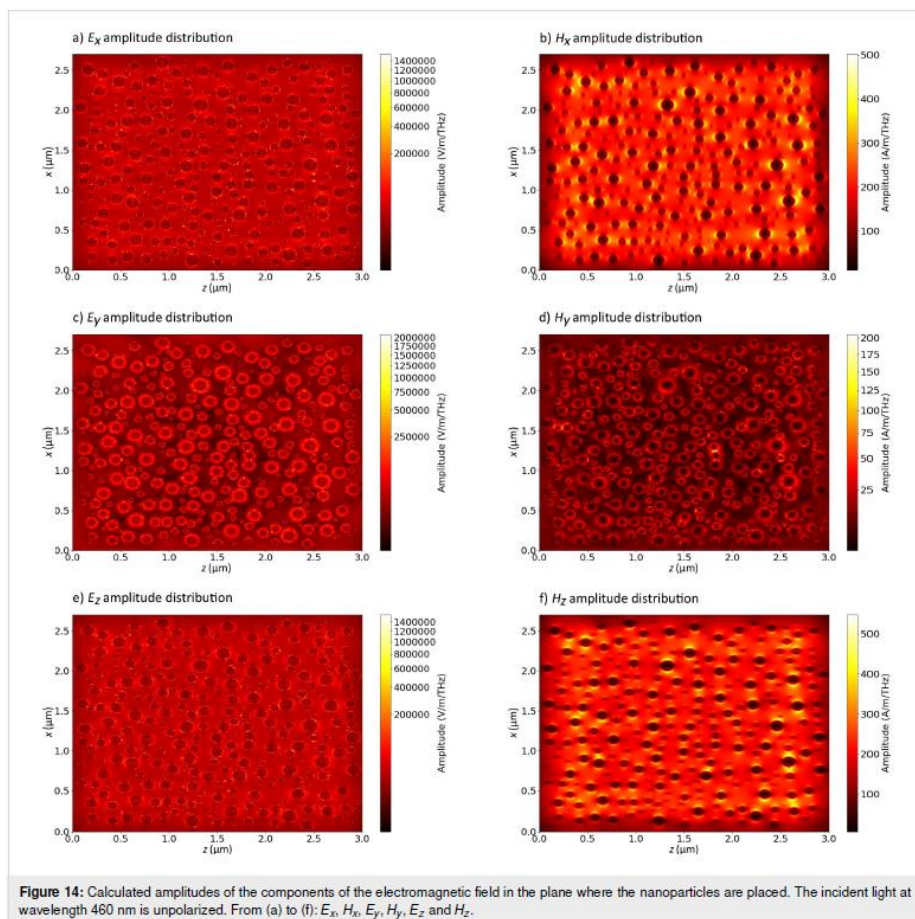


Figure 11: Absorbance of nanostructures formed from 2.8 nm thick films (a) annealed at 100, 200, 300, 400, 500 and 600 °C for 15 min and (b) annealed for 1, 5, 10 and 15 min at 550 °C.





In Figure 15, amplitudes of the electromagnetic field, in this case measured in the middle of the sample, are plotted as a function of the time. We can observe how these amplitudes increase (sharp rise at approx. 0.9 fs after the start of the simulation), and then decay after the light is switched off and passed the sensor (beginning at approx. 20.9 fs).

The absorbance calculated from the FDTD simulations is shown in Figure 16. The two local maxima, corresponding to dipole and quadrupole resonances, are located at 380 and 484 nm, respectively. Generally speaking, the overall agreement with the experiment is quite good. The differences between simulation and experimental data can be explained by the

fact that in the simulation all nanoparticles were modeled as truncated and flattened spheres of similar shape. Clearly, truncating and flattening the nanoparticles has an influence on the position of the resonances (especially the dipole resonance), which is illustrated in Figure 17. These resonances were calculated in supplementary FDTD simulations. Also, a FDTD grid of 4 nm was used, which might be not small enough to perfectly reproduce the experimental data (the smallest nanoparticles in the simulated sample were of 12 nm diameter). The grid size is limited by the available memory of the computational cluster used. We plan to use a more advanced and less memory-consuming method, FETD (finite elements in time domain, FEM), in the future.

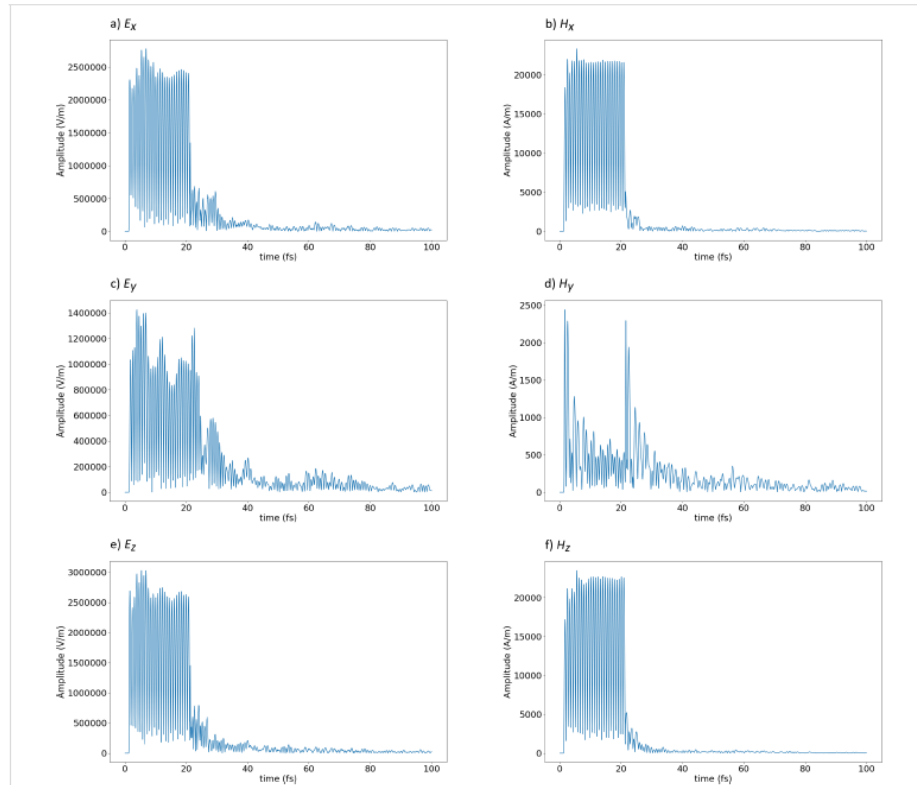


Figure 15: Calculated amplitudes of the components of the electromagnetic field as a function of the time, at the middle of the sample. The incident light at wavelength 460 nm is unpolarized. From (a) to (f): E_x , H_x , E_y , H_y , E_z and H_z .

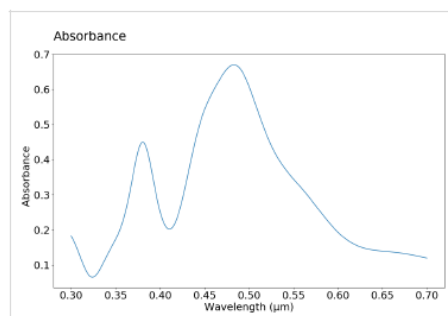
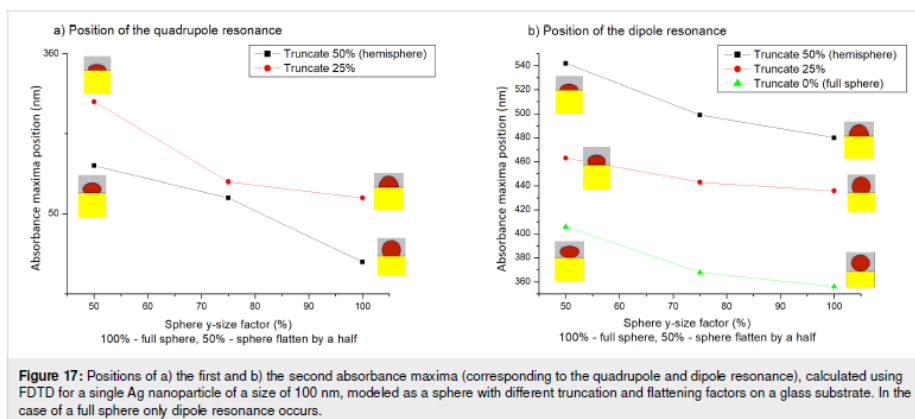


Figure 16: Calculated absorbance $\log(\Phi_i/\Phi_t)$, where Φ_i and Φ_t are incident and transmitted flux, respectively, as the function of the incident light wavelength.

Conclusion

This work presents synthesis and UV–vis absorption studies of Ag nanostructures deposited on glass or silicon substrates. As shown, the formation of nanostructures from thin metallic films is influenced by the initial layer thickness as well as the temperature and the time of annealing. In the UV–vis spectra of some samples, apart from the characteristic for plasmon resonance peak, an additional peak with a maximum at 350 nm is visible. It is correlated with the size of the nanoparticles and it is probably the result of quadrupole resonance. Interestingly, no interband transition was observed in the spectra. The shape of the experimental UV–vis spectrum is consistent with the calculations obtained from FDTD calculations. For the calculations, a novel approach based on modelling the whole sample with a realistic shape of the nanoparticles, instead of full spheres, was used. As it can be noticed, the overall agreement with the exper-



iment is quite good. The existing difference between simulation and experimental data can be explained by the fact that in the simulation all nanoparticles were modeled as truncated and flattened spheres with a similar shape. Both truncating and flattening affect the position of the resonances.

A simple method of annealing thin metallic layers leads to the formation of Ag nanostructures with the desired dimensions. The position of the resonance peak and the appearance of quadrupole resonance in the UV–vis spectrum can be accurately predicted using FDTD calculations, which leads to great opportunities in the design of platforms with specific properties, e.g., in nanosensors.

Funding

This research was supported by the grant 2017/01/X/ST5/01000 financed by National Science Centre (MŁ).

ORCID® iDs

Robert Koziol - <https://orcid.org/0000-0003-2994-9319>
 Marcin Łapiński - <https://orcid.org/0000-0002-3283-2886>
 Paweł Syty - <https://orcid.org/0000-0002-9719-0861>
 Damian Koszłow - <https://orcid.org/0000-0003-1709-216X>
 Wojciech Sadowski - <https://orcid.org/0000-0002-1229-3723>
 Józef E. Sienkiewicz - <https://orcid.org/0000-0002-1149-3846>
 Barbara Koscielska - <https://orcid.org/0000-0002-9352-9581>

References

- Homola, J.; Yee, S. S.; Gauglitz, G. *Sens. Actuators, B* **1999**, *54*, 3–15. doi:10.1016/S0925-4005(98)00321-9
- Michel, D.; Xiao, F.; Alameh, K. *Sens. Actuators, B* **2017**, *246*, 258–261. doi:10.1016/j.snb.2017.02.064
- Mayer, K. M.; Hafner, J. H. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828–3857. doi:10.1021/cr100313v

- Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297. doi:10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
- Łapiński, M.; Synak, A.; Gapska, A.; Bojarski, P.; Sadowski, W.; Koscielska, B. *Opt. Mater.* **2016**, *83*, 225–228. doi:10.1016/j.optmat.2018.05.002
- Garcia, M. A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 283001. doi:10.1088/0022-3727/44/28/283001
- Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer Series in Materials Science; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1995. doi:10.1007/978-3-662-09109-8
- Kreibig, U.; Genzel, L. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 678–700. doi:10.1016/0039-6028(85)90239-0
- Thompson, C. V. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, *42*, 399–434. doi:10.1146/annurev-matsci-070511-155048
- Seemann, R.; Herminghaus, S.; Neto, C.; Schlagowski, S.; Podzimek, D.; Konrad, R.; Mantz, H.; Jacobs, K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, 267–290. doi:10.1088/0953-8984/17/9/001
- Liu, W. Z.; Xu, H. Y.; Wang, C. L.; Zhang, L. X.; Zhang, C.; Sun, S. Y.; Ma, J. G.; Zhang, X. T.; Wang, J. N.; Liu, Y. C. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8634–8639. doi:10.1039/c3nr02844e
- Pryce, I. M.; Koleske, D. D.; Fischer, A. J.; Atwater, H. A. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 153501. doi:10.1063/1.3377900
- Li, D.; Sun, X.; Song, H.; Li, Z.; Chen, Y.; Jiang, H.; Miao, G. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2012**, *24*, 845–849. doi:10.1002/adma.201102585
- Taflovc, A.; Hagness, S. C. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time Domain Method*, 2nd ed.; Artech House: Boston, MA, U.S.A., 2000.
- Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press: Cambridge, MA, U.S.A., 1985. doi:10.1016/c2009-0-20920-2
- Green, M. A.; Keevers, M. J. *Prog. Photovoltaics* **1995**, *3*, 189–192. doi:10.1002/pip.4670030303
- Mansuripur, M. *Field, Force, Energy and Momentum in Classical Electrodynamics*; Bentham Science Publishers Ltd., 2011.
- Moore, A.; Goettmann, F. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1121–1132. doi:10.1039/b604038c
- Bischof, J.; Scherer, D.; Herminghaus, S.; Leiderer, P. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1536–1539. doi:10.1103/physrevlett.77.1536

20. Ruffino, F.; Grimaldi, M. G. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 5714–5729. doi:10.1007/s10853-014-8290-4
21. Trice, J.; Thomas, D.; Favazza, C.; Sureshkumar, R.; Kalyanaraman, R. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 235439. doi:10.1103/physrevb.75.235439
22. Lapiński, M.; Koziol, R.; Cymann, A.; Sadowski, W.; Kościelna, B. *Plasmonics* **2019**, *15*, 101–107. doi:10.1007/s11468-019-01021-9
23. Kottmann, J. P.; Martin, O. J. F.; Smith, D. R.; Schultz, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235402–235410. doi:10.1103/physrevb.64.235402
24. Zhou, J.; An, J.; Tang, B.; Xu, S.; Cao, Y.; Zhao, B.; Xu, W.; Chang, J.; Lombardi, J. R. *Langmuir* **2008**, *24*, 10407–10413. doi:10.1021/la800961j
25. Zhang, Q.; Ge, J.; Pham, T.; Goebel, J.; Hu, Y.; Lu, Z.; Yin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3516–3519. doi:10.1002/anie.200900545
26. Gentile, A.; Ruffino, F.; Grimaldi, M. G. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 110. doi:10.3390/nano6060110
27. Wang, D.; Schaaf, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5344. doi:10.1039/c2jm15727f
28. Khurgin, J. B.; Boltasseva, A. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 768–779. doi:10.1557/mrs.2012.173
29. Valenti, M.; Venugopal, A.; Tordera, D.; Jonsson, M. P.; Biskos, G.; Schmidt-Ott, A.; Smith, W. A. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 1146–1152. doi:10.1021/acsp Photonics.6b01048
30. Seo, J. T.; Yang, Q.; Kim, W.-J.; Heo, J.; Ma, S.-M.; Austin, J.; Yun, W. S.; Jung, S. S.; Han, S. W.; Tabibi, B.; Temple, D. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 307–309. doi:10.1364/ol.34.000307
31. Pinchuk, A.; von Plessen, G.; Kreibitz, U. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, 3133–3139. doi:10.1088/0022-3727/37/22/012
32. Takagi, K.; Nair, S. V.; Saito, J.; Seto, K.; Watanabe, R.; Kobayashi, T.; Tokunaga, E. *Appl. Sci.* **2017**, *7*, 1315. doi:10.3390/app7121315
33. Balamurugan, B.; Maruyama, T. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 034306. doi:10.1063/1.2767837
34. Oh, H.; Pyatenko, A.; Lee, M. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *475*, 740–747. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.055
35. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677. doi:10.1021/jp026731y
36. Tsuji, M.; Nishizawa, Y.; Matsumoto, K.; Miyamae, N.; Tsuji, T.; Zhang, X. *Colloids Surf., A* **2007**, *293*, 185–194. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.07.027
37. Bhui, D. K.; Bar, H.; Sarkar, P.; Sahoo, G. P.; De, S. P.; Misra, A. *J. Mol. Liq.* **2009**, *145*, 33–37. doi:10.1016/j.molliq.2008.11.014
38. Liu, X.; Li, D.; Sun, X.; Li, Z.; Song, H.; Jiang, H.; Chen, Y. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12555. doi:10.1038/srep12555
39. Kreibitz, U.; Zacharias, P. Z. *Phys.* **1970**, *231*, 128–143. doi:10.1007/bf01392504
40. Evanoff, D. D.; Chumanov, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13948–13956. doi:10.1021/jp047565s

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at: [doi:10.3762/bjnano.11.40](https://doi.org/10.3762/bjnano.11.40)

- III. R. Koziół, M. Łapiński, P. Syty, W. Sadowski, J. E. Sienkiewicz, B. Nurek, V. A. Maraloiu, B. Kościelska, *Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method*, *Applied Surface Science*, 567, 2021, 150802.

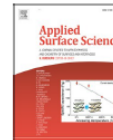
Applied Surface Science 567 (2021) 150802



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method



Robert Koziół^a, Marcin Łapiński^a, Paweł Syty^b, Wojciech Sadowski^a, Józef E. Sienkiewicz^b, Bartosz Nurek^a, Valentin Adrian Maraloiu^c, Barbara Kościelska^{a,*}

^a Institute of Nanotechnology and Materials Engineering, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

^b Institute of Physics and Computer Science, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

^c National Institute of Materials Physics, 077125 Magurele, Ilfov, Romania

ARTICLE INFO

Keywords:

Bimetallic alloyed nanostructures
Dewetting
Plasmon resonance
Artificial neural network

ABSTRACT

Plasmonic nanostructures based on AuAg nanoalloys were fabricated by thermal annealing of metallic films in an argon atmosphere. The nanoalloys were chosen because they can extend the wavelength range in which plasmon resonance occurs and thus allow the design of plasmonic platforms with the desired parameters. The influence of initial fabrication parameters and experimental conditions on the formation of nanostructures was investigated. For the surface morphology studies, chemical composition analysis and nanograin structure, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR TEM) measurements were performed. The position of the resonance band was successfully tuned in the 100 nm range. The EDS together with the XPS analysis confirmed the formation of an alloy with the aspect ratio of individual metals in a single nanoisland similar to the ratio of the thicknesses of the initially sputtered layers. The experimental research was complemented by the neural network model, which enables the calculation of the absorbance peak depending on the thickness of Au and Ag layers and the annealing time. The proposed model of machine learning makes it possible to fine-tune the desired position of the plasmon resonance.

1. Introduction

Metallic nanoparticles have been attracting the attention of scientists for over a decade. It is caused by their unique catalytic and optical properties. In particular, collective oscillations of conductive electrons, known as localised surface plasmon resonance (LSPR), enable many applications in various fields, such as photocatalysis [1,2], photovoltaic devices [3,4], surface-enhanced Raman scattering [5,6] and even anti-cancer therapy [7]. This group includes bimetallic nanoparticles, which are currently very popular. They are nanomaterials composed of two different metal elements. Their uniqueness is evidenced by the attributes that are typically a combination of properties derived from metal amalgams [8]. These properties, and thus applicability of such nanoparticles, are related not only to their size and shape, as in the case of monometallic nanoparticles, but also to their chemical composition and structure [6,9–11]. Hence, proper control over the fabrication of

such systems poses a significant experimental challenge.

In the case of bimetallic materials, noble metals play a key role. Due to full filled d-orbitals and relatively low cohesive energy, gold and silver nanoalloys are mainly investigated [12]. Their resonance band typically occurs at wavelengths around 420 and 530 nm for Ag and Au, respectively [13]. In addition, from an optical properties point of view, Ag is distinguished by the largest extinction cross section, but on the other hand, its LSPR application is restricted by poor chemical stability and low corrosion resistance [13,14]. Au, in turn, apart from being an effective plasmonic material, is distinguished by physical and chemical stability [15]. Due to alloying of these metals, the synergistic effects induced by the hetero-junction charge transfer between them not only solve the problem of Ag corrosion but also make it possible to tune the LSPR frequency in the range from 420 to 530 nm [16,17].

Since physical and chemical properties of these nanoalloys are composition and order-dependent, a complete understanding of the

* Corresponding author.

E-mail address: barbara.koscielska@pg.edu.pl (B. Kościelska).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150802>

Received 21 April 2021; Received in revised form 24 June 2021; Accepted 20 July 2021

Available online 2 August 2021

0169-4332/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

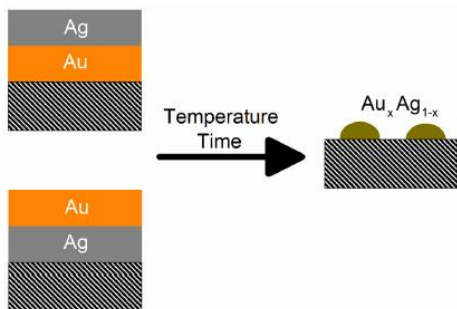


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process of alloy nanostructures.

mechanisms involved in fabrication is essential to gain full control over the fabrication of desired nanostructures. For this purpose, a phase diagram is required [18]. However, in the nanoscale regime, where the number of atoms is very small, alloys cannot be described by classical

thermodynamics. As a perfect complement to the experimental kinetic considerations, many efforts have been made to find an extension of classical theory to the nanoscale, which gave rise to a new interdisciplinary theory named nanothermodynamics [19]. Its advantage over other predictive methods, such as Metropolis Monte Carlo or Molecular Dynamics results from the possibility predicting phase diagrams of alloys in the entire composition range, which in turn translates into solving some fundamental problems concerning the behaviour of nanoalloys [20,21].

The ability to control the position of the plasmon resonance seems to be the most important reason for creating nanoalloy plasmonic platforms. Such platforms may find application in a wide range of nano-sensors operating in a wide frequency range. Of course, the best solution would be to include artificial neural networks (ANN) in their design.

In recent years, artificial neural networks have found applications in various engineering problems. ANN, as an alternative to classical approaches using of continuum mechanics, are computer models that are able to show dependence of free parameters on responses obtained from the external environment [22,23]. Since each of the multiple fabrication parameters used to control the process of the formation of alloy nanostructures has an immense influence on the optical properties of the obtained structure [24], ANN can be extremely useful not only to present the influence of each parameter on the obtained results, but also to

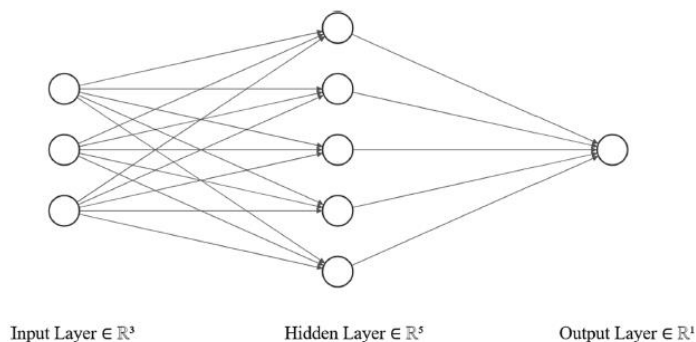


Fig. 2. Topology of the neural network used to build the model (3–5–1), with the activation functions of the hyperbolic tangent and sigmoid in the hidden and output layers, respectively.

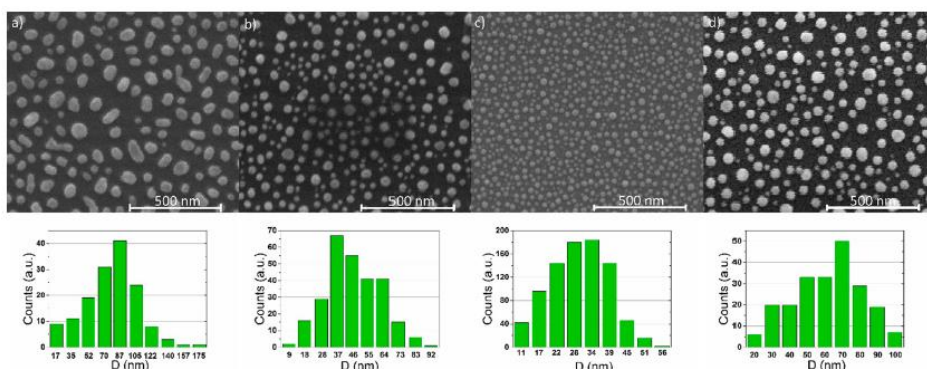


Fig. 3. SEM pictures of nanostructures resulting from annealing at 550 °C for 15 min: Au (2.8 nm) / Ag (2.8 nm) bilayer (a); Au (2.8 nm) monolayer (b); Ag (2.8 nm) monolayer (c) and Ag (2.8 nm) / Au (2.8 nm) bilayer (d).

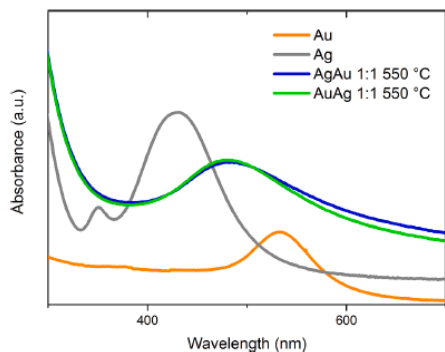


Fig. 4. UV-Vis spectra of nanostructures resulting from annealing at 550 °C for 15 min: Au (2.8 nm) / Ag (2.8 nm) bilayer (a); Au (2.8 nm) monolayer (b); Ag (2.8 nm) monolayer (c) and Ag (2.8 nm) / Au (2.8 nm) bilayer (d).

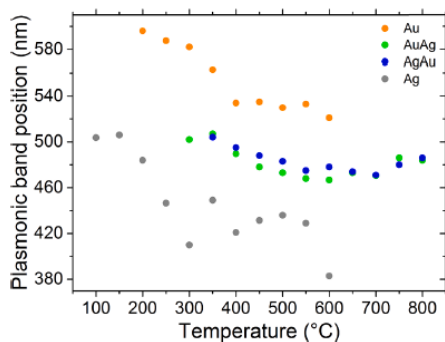


Fig. 5. The influence of annealing temperature on the position of plasmon resonance for the nanostructures grown from: Au (2.8 nm) monolayer (orange dots); Au (2.8 nm) / Ag (2.8 nm) bilayer (green dots); Ag (2.8 nm) / Au (2.8 nm) bilayer (blue dots) and Ag (2.8 nm) monolayer (grey dots).

provide a specific set of fabrication parameters needed for obtaining structures with specific properties.

This work is devoted to designing plasmonic platforms based on the AuAg nanoalloy. In addition to how to produce them and study their structure, we would also like to show the effects of using artificial neural networks to predict the location of plasmon resonance. The position of the single peak shown in the plasmon resonance of the Au-Ag alloy nanoparticle system does not correspond to any peaks of the pure metal components. Then, starting from the position of the pure Ag layer resonance peaks, they are shifted to longer wavelengths at increased Au concentration. Obviously, this relationship is true when we consider nanoparticles of the same size and shape. If we additionally take into account the size of the nanostructures and their shape, the position of the plasmon resonance peak may change regardless of the mutual ratio of the amount of metals making up the nanoalloys. We intend to prove that changing the experimental parameters such as Au and Ag layer thickness and annealing time allows the optical spectra to be controlled. The collected experimental data is used to build a neural network model, which is used to adjust the experimental parameters to the desired plasmon resonance position. In other words, if we ask "the machine" a

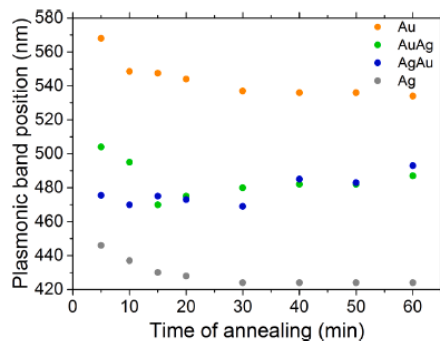


Fig. 6. The influence of annealing time on the position of plasmon resonance for nanostructures grown from: Au (2.8 nm) monolayer (orange dots) Au (2.8 nm) / Ag (2.8 nm) bilayer (green dots); Ag (2.8 nm) / Au (2.8 nm) bilayer (blue dots) and Ag (2.8 nm) monolayer (grey dots). The annealing temperature is 550 °C.

question about how to produce a sample that would lead to plasmon resonance at a particular wavelength, we should get an answer both in terms of the mutual ratio of initial layer thicknesses, as well as thermal conditions and the time in which the layers should be annealed.

2. Materials and methods

Glass and Si substrates were used for deposition of gold/silver layers. The substrates were cleaned with acetylacetone and then rinsed with ethanol. Thin Au and Ag layers were sputtered using a table-top dc magnetron sputtering coater (EM SCD 500, Leica) in the pure Ar plasma state (Argon, Air products 99,999%). Both Au and Ag targets were 99,99% pure. The coating process was carried out with a deposition rate of about 0.4 nm per second and an incident power in the range of 30–40 W. The sputtering system was equipped with a quartz crystal microbalance for in situ film thickness measurements. The prepared layers were put into a hot furnace and annealed in argon atmosphere at various temperatures in the range of 300–800 °C and time conditions (from 5 to 60 min) in order to produce nanostructures, as schematically presented in Fig. 1. The structures of AuAg nanoalloys were prepared by sequential sputtering of metal thin layers (Au/Ag or Ag/Au) followed by annealing under various conditions in an argon atmosphere. The basic single layer thickness was usually 2.8 nm, which was again selected based on our previous studies of Au and Ag metallic nanostructures [25,26]. However, in order to find out how the individual nanograins are formed and whether they are homogeneous (and made of Au_xAg_y alloy), the initial thickness ratio of the Au and Ag layers was also changed (in addition to changing the order in which they were applied). For the structural studies, samples consisting of triple layers, Au/Ag/Au and Ag/Au/Ag were also prepared. In the first step, 550 °C was chosen as the temperature for manufacturing AuAg nanoalloys, in which it was possible to obtain Au and Ag nanostructures giving high-intensity plasmon resonance [25,26].

A FEI Quanta FEG 250 Scanning Electron Microscope (SEM) operating at 10 kV was used to analyse the surface morphology of the samples. The analytical Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations were performed on a JOEL JEM ARM 200F HR TEM apparatus equipped with an EDS detector. For nanograin structure and chemical composition, several TEM techniques were used, including conventional and High-Resolution imaging (TEM/HRTEM), Selected-Area Electron Diffraction (SAED), EDS and Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). SEM and TEM experiments were carried out on samples deposited on silicon substrates.

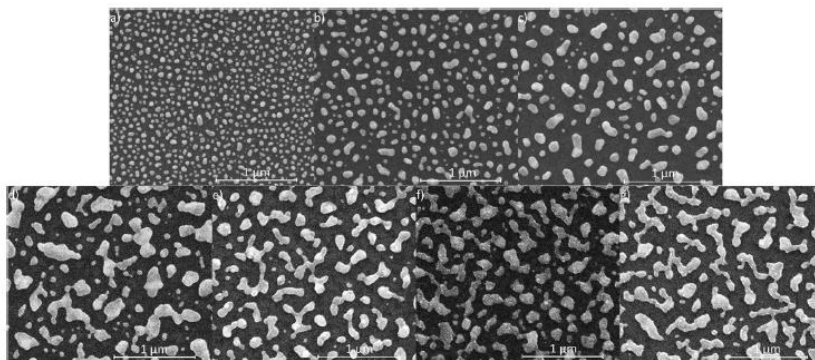


Fig. 7. SEM images of nanostructures formed by annealing at 550 °C for 15 min of bilayers. The first layer is Au with the same thickness of 2.3 nm, the second is Ag with a thickness of (a) 2 nm, (b) 3 nm, (c) 4 nm, (d) 5 nm (e) 6 nm, (f) 7 nm and (g) 8 nm.

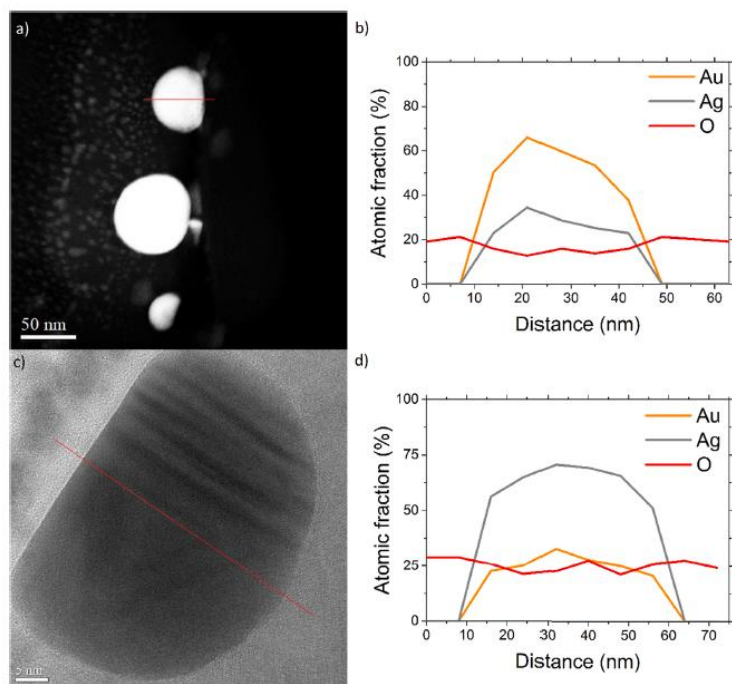


Fig. 8. HR TEM image of a cross section of a nanoisland made of sandwich-type structure with a total thickness of 6 nm with a detailed EDS analysis of the cross section of the presented nanoislands. Au/Ag/Au configuration (a, b), Ag/Au/Ag configuration (c, d), annealed at 550 °C for 15 min.

UV-vis spectra were recorded with a Thermo Fisher Scientific Evolution 220 double beam spectrophotometer in the absorbance mode, in the range of 200 nm–1100 nm. These measurements were carried out on samples deposited on glass substrates.

The quality of the obtained nanostructures and electron states of atoms in the AuAg nanoalloy were measured using X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS), an Omicron NanoTechnology spectrometer with a 128-channel collector. XPS measurements were performed at room temperature under a ultra-high vacuum conditions, around 10^{-9} mBar. The photoelectrons were excited by an Mg-K α X-Ray source. The X-ray anode was operated at 15 keV and 300 W. The Omicron Argus hemispherical electron analyser with a round aperture of 4 mm was used for

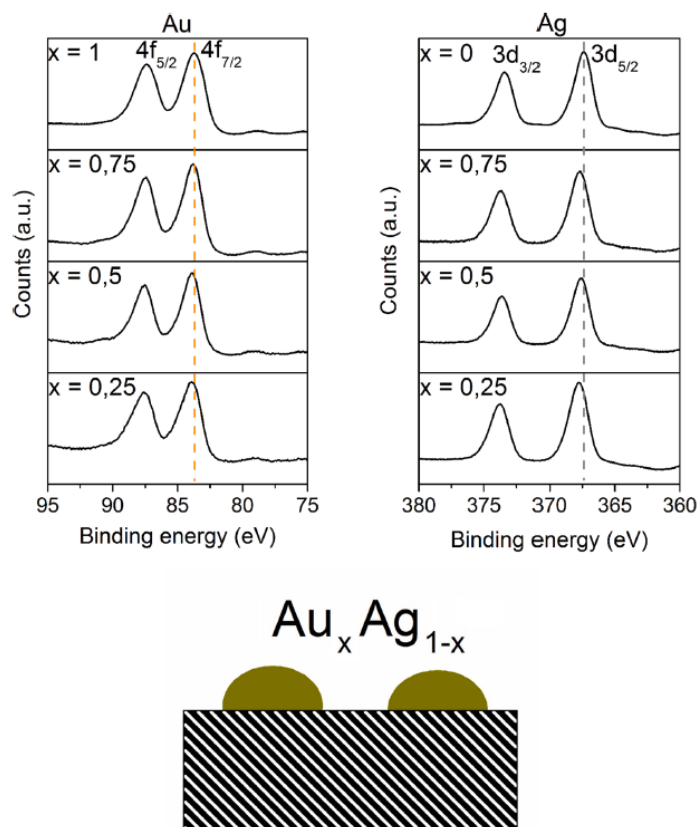


Fig. 9. XPS spectra of 4f Au and 3d Ag regions of the samples (top) and the schematic view of nanostructures (bottom). Every measured structure was achieved either from a single layer or bilayers with an Ag layer sputtered on top of an Au layer. The total thickness of such systems was 6 nm. The samples prepared in this way were then annealed at 550 °C for 15 min.

the analysis of the emitted photoelectrons. The binding energies were corrected using the background C1s line (285.0 eV). XPS spectra were analysed with Casa-XPS software using Shirley background subtraction and Gaussian–Lorentzian curve as the fitting algorithm.

In addition, a predictive numerical model based on machine learning was proposed. Its main purpose was to estimate the positions of the resonance peaks for a given annealing time and thickness of Au/Ag layers, for which no experimental data was collected. The model was built using the multi-layer, fully-connected, one-directional artificial neural network [27] and trained using the available experimental data (31 data points: annealing time, Au and Ag layer thickness as inputs, and peak resonance as output). The complete data set used for creating the predictive model is available to download at [28]. The topology of the neural network is presented in Fig. 2. The number of neurons in the input (3) and output (1) layers corresponds to the number of input and output parameters, respectively. The number of hidden layers, as well as the activation functions (hyperbolic tangent in the hidden layer, and sigmoid in the output layer) were chosen experimentally to give the best overall results (minimize prediction errors on validation data).

To train the neural network, the Adam learning algorithm [29] and

the root mean square error (RMSE) as a loss function were used. To avoid overfitting the model, the k-fold ($k = 10$) cross-validation procedure [30] was applied: the entire data set was randomly divided into 10 parts, each consisting of (different) 28 training and 3 validating data points, which gave 10 different models. The method allowed to reduce the size of the validation data set in each model, which was important when the amount of data was limited [31]. The models were independently trained using the training data points, while the validating ones were used to control the training process. Trained models were benchmarked according to RMSE on validation data. The final predictive model was built by averaging the results from the above 10 models. All experimental data used for machine learning model training (UV-vis spectra and SEM images), along with a list of all samples, are available at [28].

3. Results and discussion

Fig. 3 presents exemplary SEM images of nanostructures formed as a result of annealing of Au/Ag (Fig. 3a) and Ag/Au (Fig. 3d) layers with a thickness of 2.8 nm each, at the 550 °C for 15 min. For comparison, SEM

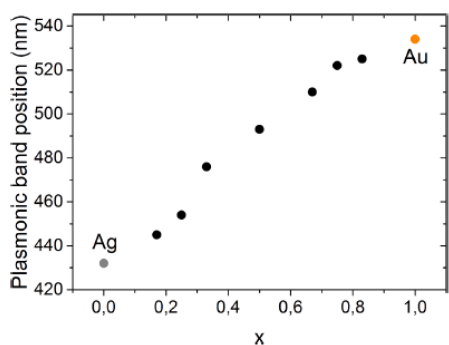


Fig. 10. Position of the plasmonic band of Au_xAg_{1-x} nanoalloy structures depending on the initial Au/Ag composition. Every measured structure was achieved either from a single layer or bilayers with an Ag layer sputtered on top of an Au layer. The total thickness of such systems was 6 nm. The samples prepared in this way were then annealed at 550 °C for 15 min.

images of Au (Fig. 3b) and Ag (Fig. 3c) nanostructures made of Au and Ag films with thicknesses of 2.8 nm were added.

Comparing Fig. 3a and Fig. 3d, it can be concluded, that the nanostructures differ in both the average size and shape, which certainly affects their plasmonic properties. As is well known, the UV–vis spectrum of metallic nanostructures can be influenced by many factors, such as the size, shape on nanostructures and the dielectric properties of surrounding medium. For instance, their elongated shape may result in an additional maximum in the UV spectrum [32–37]. The maxima of plasmon resonance of the nanostructures shown in Fig. 3 are respectively: 470 nm (a), 550 nm (b), 430 nm (c) and 475 nm (d), as presented in Fig. 4.

As can be seen, there is not much difference between the resonance position of nanoalloys grown from films deposited in different configurations: Au/Ag and Ag/Au. Both resonances are located between the values characterizing pure Au and Ag. However, the resonance peak from nanoalloys is not as sharp as that from Au or Ag. The influence of the annealing temperature on the position of the plasmon resonance is shown in Fig. 5. Of course, it should be noted that both lowering the temperature in relation to the selected 550 °C, and increasing it, change the shape of nanostructures, similarly to the changes observed in monolayers [25,26].

It can be concluded that if the position of the plasmon resonance is taken as the reference parameter, then the sequence of the layers has no effect on the formation of nanoalloy. It is obvious, of course, that metals willingly form alloys, but on the other hand, we are dealing with thin layers in which the melting point strongly depends on their thickness. Among the solid configurations that can be potentially obtained from such layer systems, archetypically are either a core-shell, a fully segregated, so-called Janus-like or a fully mixed alloy [38]. However, it is well known that Au and Ag atoms begin to inter-diffuse at temperature as low as 100 °C [39]. It is quite straightforward to define what type of structure is achieved from their optical properties. Namely, in the case of the formation fully mixed nanoalloys, a single absorption peak is observed, while in completely separated phases, i.e. the core-shell structure, two characteristic absorption peaks appear [40].

The influence of the annealing time on the position of the resonance peak was also investigated. The results are shown in Fig. 6. 550 °C was again selected as the annealing temperature. Again, the conclusion is that there are no major differences between the samples obtained as a result of annealing of Au/Ag and Ag/Au bilayers. Anyway, in the selected interval, the annealing time seems to have little influence on the

position of the plasmon resonance also for monolayers. However, the very formation of nanoalloys in the form of nanostructures is interesting. Fig. 7 shows SEM images of nanostructures formed by annealing at 550 °C for 15 min of bilayers, in which the first layer was Au with the same thickness of 2.8 nm, and the thickness of the Ag layer deposited thereon increased.

We believe that the annealing conditions are not suitable for such selected layers, however, as can be seen with a silver layer thickness of 6 nm, a single nanostructure appears to form from smaller ones. To say more about the formation of nanoalloys, layers of different initial thicknesses as well as Au/Ag/Au and Ag/Au/Ag multilayers were proposed for annealing. TEM images of samples prepared in this way are shown in Fig. 8.

Each film from which presented nanostructures were made was 2 nm thick. Therefore, the thickness of the multilayer system was 6 nm in total, with aspect ratios Au to Ag 2:1 (Fig. 8a, b) and 1:2 (Fig. 8c, d). As can be seen, obtained nanoislands are homogeneous, which suggests alloy formation rather than fully separated type structures. Detailed EDS analysis of the nanoisland cross-section is presented in Fig. 8b and 8d. Interestingly, the aspect ratio of individual metals in a single nanoisland is similar to the ratio of thicknesses of the sputtered layers before annealing.

The structure of the samples was also examined using the XPS method. The high-resolution spectra of 4f Au and 3d Ag regions are presented in Fig. 9.

As can be seen, both the Au 4f and Ag 3d spectra consist of two peaks, forming doublets. The Au 4f_{7/2} and Ag 3d_{5/2} peaks are shifting relative to the pure metal peak towards higher energies. Changes in the Au peak position are usually dependent on the size of the cluster, cluster-substrate interaction, cluster morphology, or a change the environment of atoms [41,42]. Also, the shift of Ag peak can be attributed to the modified electronic structure [43]. This shift of Au 4f and Ag 3d peaks in gold-silver systems was noticed by others and explained as a partial charge transfer between atoms [44–46]. Moreover, it should be noted that the peaks characteristic of Ag–O compounds were not observed in the XPS spectra, which is consistent with the EDS results.

The idea behind the creation of such alloy plasmonic platforms was to obtain synergistic effects of the combined properties of metals, which should result in the possibility of tuning optical properties of such systems. As shown in Fig. 10, which presents the dependence of the plasmonic band position on the gold content, a linear trend is achieved. However, it should be emphasized that such a linear trend applies only to samples with the same initial thickness (6 nm), annealed under the same conditions (550 °C for 15 min). This trend can be a great tool for fine-tuning the operating range of nanosensors. For this purpose, an artificial neural network was used. In order to build a reliable model, it was necessary to take into account a much wider spectrum of samples than those whose resonance positions are presented in Fig. 10. Of course, the results obtained from the model should be consistent with the experiment also in the linear fit shown in Fig. 10.

For each model, the independent training of the neural network was successfully completed after 100,000 – 500,000 epochs, in the sense of minimizing the loss function (RMSE) on the validating data set. The RMSE for these trained models ranged from 1.66 nm to 5.26 nm. The final predictive model was constructed as a weighted average of all models, with the weights selected as 1/RMSE. The RMSE (on the complete dataset) of this averaged model was found to be 1.53 nm, which is lower than that for any of the individual models alone. Using this model, we are able to estimate the positions of the absorption maxima (resonance peaks) for the given annealing times, as well as the thicknesses Au and Ag layers, with minimized risk of overfitting. Example of the results of such predictions for selected annealing times are shown in Fig. 11. A few numerical results for different (randomly selected) combinations of input parameters are collected in Table 1. Let us note that these results are predictions only, based on the available experimental data. But, since the predictive model has been trained using the cross-validation

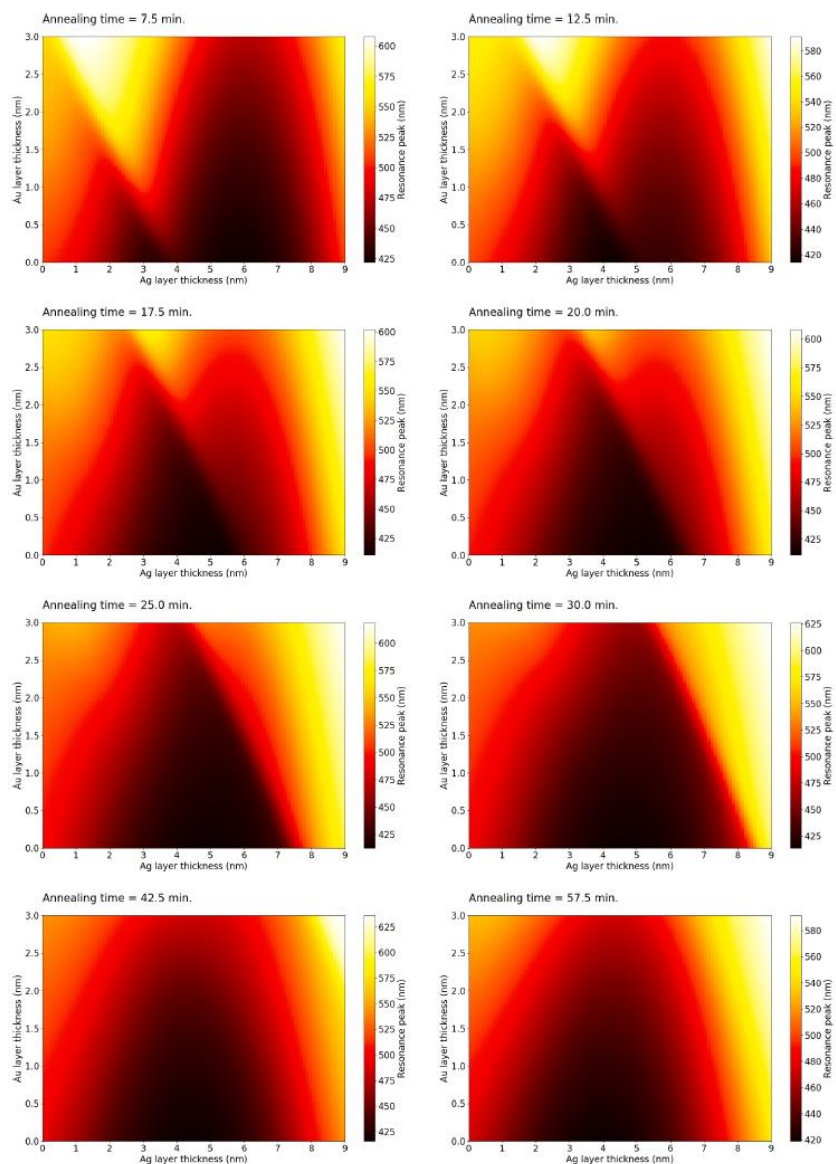


Fig. 11. Machine predictions of the absorption maxima positions as a function of Au and Ag layer thickness for several annealing times.

method, we believe that the error should not exceed 1.53 nm (the final RMSE).

Since the source experimental data [28] covered the range 5–60 min of annealing time, 0–2.8 nm of Au layer thickness and 0–8.4 nm of Ag layer thickness and due to data normalization, it should be also noted

that the most reliable in a given range of input parameters, e.g. for annealing times from 5 to 60 min, Au layer thickness from 0 to 3 nm, and Ag layer thickness from 0 to 9 nm. In addition, the accuracy of the model is limited by the relatively small amount of training data. However, when new (or more accurate) experimental data becomes available, the

Table 1

Machine predictions of the positions of the absorption maxima as a function of Au and Ag layer thickness for several combinations of input parameters, that were not used in the experiment.

Annealing time (min)	Au layer thickness (nm)	Ag layer thickness (nm)	Predicted resonance peak (nm)
25	2.0	0.0	519.88
35	2.5	0.0	529.86
25	0.0	3.0	424.03
45	2.0	5.0	450.22
35	2.5	8.0	610.09
35	2.0	4.0	448.85
35	1.0	2.0	484.51
12	2.0	6.0	458.92

model can be easily fine-tuned using the transfer-learning procedure [47].

The training dataset [28] includes a few specific cases where the positions of resonance peak were located above 600 nm, mainly due to the large size of the grains in the resulting alloy. As a consequence, the predictive model is also able to give predictions above 600 nm, but – as one read from Fig. 11 – this might occur only for very specific combinations of input parameters, which are visualized by the most bright parts of the pictures (one of that combination is presented in Table 1). There is a possibility to train a new model, excluding these specific cases, but it would be limited to the narrower range of input parameters. In the present work we decided to leave the full training dataset, keeping the predictive model more general.

4. Conclusions

This work presents the synthesis of plasmonic platforms based on AuAg nanoalloy with the use of a time-saving and cost-effective method. The influence of initial fabrication parameters i.e. annealing time and temperature, as well as the configuration and thicknesses ratio of the sputtered layers, was investigated. Due to fabrication in the argon atmosphere, there was no corrosion of the silver, hence no major differences between the different layers ordering were observed. As shown, the combination of these two metals made it possible to tune the LSPR over the 100 nm range with a linear dependence on the Au content in the plasmonic platform. It has been presented that in the plasmonic platform fabrication regime, artificial neural networks can be successfully used to determine the initial fabrication parameters needed for the LSPR between the experimental results. The ability to fine-tune the position of the resonant peak along with quick information about the fabrication parameters needed for such a procedure creates exceptional opportunities in the design of highly sensitive sensors.

Our studies have shown that changes in the composition and annealing over time of AuAg alloys with an appropriate neural network model can be used to efficiently tune plasmon resonance. This property of AuAg nanoalloys can be applied in various types of sensors, surface spectroscopy, and optoelectronics.

CRedit authorship contribution statement

Robert Koziol: Visualization, Resources, Investigation, Writing – original draft. Marcin Łapiński: Investigation, Formal analysis, Methodology. Paweł Syty: Formal analysis, Software, Visualization, Writing – original draft. Wojciech Sadowski: Formal analysis, Conceptualization, Validation. Józef E. Sienkiewicz: Validation, Formal analysis. Bartosz Nurek: Resources. Valentin Adrian Maraloiu: Investigation. Barbara Kościelska: Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

ML and RK acknowledge the CERIC-ERIC Consortium for the access to experimental facilities (HR-TEM microscope) and the financial support (project no 20187051).

References

- [1] S. Manchala, L.R. Nagappagari, S.M. Venkatarishnan, V. Shanker, Solar-Light Harvesting Bimetallic Ag/Au Decorated graphene Plasmonic System with Efficient Photoelectrochemical Performance for the Enhanced Water Reduction Process, *ACS Appl. Nano. Mater.* 2 (2019) 4762–4792, <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00684>.
- [2] S. Zhang, M. Li, J. Zhao, H. Wang, X. Zhu, J. Han, X. Liu, Plasmonic AuPd-based Mott-Shottky photocatalyst for synergistically enhanced hydrogen evolution from formic acid and aldehyde, *App. Catalysis B: Environ.* 252 (2019) 24–32, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.013>.
- [3] S. Saravanan, R. Kato, M. Balamurugan, S. Kaushik, T. Soga, Efficiency improvement in dye sensitized solar cells by the plasmonic effect of green synthesized silver nanoparticles, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* 2 (2017) 418–424, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.10.004>.
- [4] M.A.K.L. Dissanayake, J.M.K.W. Kumari, G.K.R. Senadeera, C.A. Thotawatthage, Efficiency enhancement in plasmonic dye-sensitized solar cells with TiO₂ photoanodes incorporating gold and silver nanoparticles, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 47–58, <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0886-0>.
- [5] M. Fan, F.-J. Lai, H.-L. Chou, W.-T. Lu, B.-J. Hwang, A.G. Brolo, Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from Au: Ag bimetallic nanoparticles: the effect of the molecular probe, *Chem. Sci.* 4 (2013) 509, <https://doi.org/10.1039/c2sc21191b>.
- [6] J.F. Sánchez-Ramírez, U. Pal, L. Nolasco-Hernández, J. Mendoza-Alvarez, J. A. Pescador-Rojas, Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition, *J. Nanomater.* (2006) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2006/620412>.
- [7] E.R. Evans, P. Bugge, V. Asthana, R. Drezek, Metallic nanoparticles for cancer immunotherapy, *Mater. Today* 21 (2018) 673–685, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.022>.
- [8] P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur, M.D. Marquez, T.R. Lee, Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1108, <https://doi.org/10.3390/app8071108>.
- [9] G. Qiu, G.P. Ng, L. Wu, Bimetallic Au-Ag alloy nanoislands for highly sensitive localized surface plasmon resonance biosensing, *Sens. Actuators, B* 265 (2018) 459–467, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.066>.
- [10] J. Zhang, Y. Lou, H. Zhou, Y. Zhao, Z. Wang, L. Shi, S. Yuan, Electrodeposited AuAg nanoalloy enhancing photoelectric conversion efficiency of dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta.* 324 (2019), 134858, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134858>.
- [11] R. Ferrando, Structure and Properties of Nanoalloys, *Frontiers Nanoscience* (10) (2016) 2–337. ISBN: 978-0-08-100212-4.
- [12] G. Guisbiers, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J.J. Velázquez-Salazar, R. Mendoza-Perez, J.A. Robledo-Torres, J.-L. Rodríguez-Lopez, J.M. Montejano-Carrizales, R. L. Whetten, M. José-Yacamán, Electrum, the Gold-Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis Properties, and Segregation Rules, *ACS Nano.* 10 (1) (2016) 188–198, <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05755>.
- [13] M.A. Garcia, Corrigendum: Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011), 283001 [stacks.iop.org/JPhysD/44/28/283001](https://doi.org/10.1088/0022-3728/44/28/283001).
- [14] L. Guo, J.A. Jackman, H.-H. Yang, P. Chen, N.-J. Cho, D.-H. Kim, Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors, *Nano. Today* 10 (2015) 213–239, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.02.007>.
- [15] A. Liu, G. Wang, F. Wang, Y. Zhang, Gold nanostructures with near-infrared plasmonic resonance: Synthesis and surface functionalization, *Coord. Chem. Rev.* 336 (2017) 28–42, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.019>.
- [16] C. Gao, Y. Hu, M. Wang, M. Chi, Y. Yin, Fully Alloyed Ag/Au Nanoparticles: Combining the Plasmonic Property of Ag with the Stability of Au, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (20) (2014) 7474–7479, <https://doi.org/10.1021/ja502890c>.
- [17] S. Liu, G. Chen, P.N. Prasad, M.T. Swihart, Synthesis of Monodisperse Au, Ag, and Au-Ag Alloy Nanoparticles with Tunable Size and Surface Plasmon Resonance Frequency, *Chem. Mater.* 23 (18) (2011) 4098–4101, <https://doi.org/10.1021/cm201343k>.
- [18] Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Shmid-Petzer, W.A. Oates, Phase diagram calculation: past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 313–345, [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2).
- [19] C.C. Yang, Y.-W. Mai, Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials, *Mater. Sci. Eng.: R: Reports* 79 (2014) 1–40, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001>.
- [20] Gregory Guisbiers, Sergio Mejia-Roaes, Subarna Khandal, Francisco Ruiz-Zepeda, Robert L. Whetten, Miguel José-Yacamán, Gold–Copper Nano-Alloy, “Tumbaga”,

- in the Era of Nano: Phase Diagram and Segregation, *Nano Lett.* 14 (2014) 6718–6726, <https://doi.org/10.1021/nl503584q>.
- [21] L. Delfour, J. Creuze, B. Legrand, Exotic Behavior of the Outer Shell of Bimetallic Nanoalloys, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.205701>.
- [22] Marcus Stoffel, Rutwik Gulakala, Franz Bamer, Bernd Markert, Artificial neural networks in structural dynamics: A new modular radial basis function approach vs. convolutional and feedforward topologies, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 364 (2020) 112989, <https://doi.org/10.1016/j.cma.2020.112989>.
- [23] J.M.P.Q. Delgado, F.A.N. Silva, A.C. Azevedo, D.F. Silva, R.L.B. Campello, R. L. Santos, Artificial neural networks to assess the useful life of reinforced concrete elements deteriorated by accelerated chloride tests, *J. Building Eng.* 31 (2020) 101445, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101445>.
- [24] M. Krackler, C. Worsch, C. Bockler, C. Riessel, Optical properties of dewetted thin silver/gold multilayer films on glass substrates, *Thin Solid Film.* 539 (2013) 47–54, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.133>.
- [25] Marcin Lapiński, Robert Kozioł, Anita Cymann, Wojciech Sadowski, Barbara Kościelna, Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application, *Plasmonics* 15 (2020) 101–107, <https://doi.org/10.1007/s11468-019-01021-9>.
- [26] R. Kozioł, M. Lapiński, P. Syty, D. Kozelów, W. Sadowski, J. Sienkiewicz, B. Kościelna, Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions, *Beilstein J. Nanotechnol.* 11 (2020) 494–507, <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.40>.
- [27] Ivan Nunes da Silva, Danilo Hernane Spatti, Rogério Andrade Flauzino, Luisa Helena Bartoeci Liboni, Silas Franco dos Reis Alves (Eds.), *Artificial Neural Networks*, Springer International Publishing, Berlin, Germany, 2017.
- [28] R. Kozioł, M.S. Lapiński, P. Syty, W. Sadowski, B. Kościelna, Raw Data of AuAg Nanoalloy Plasmon Resonances Used for Machine Learning Method, *Gdańsk University Technol.* (2021), <https://doi.org/10.34008/n560-5948>.
- [29] D.P. Kingma, J. Ba, Adam: A method for stochastic optimization, 2015.
- [30] S. Ozdemir, *Principles of Data Science*, Packt Publishing (2016).
- [31] P. Burman, A comparative study of ordinary cross-validation, v-fold cross-validation and the repeated learning-testing methods, *Biometrika* 76 (3) (1989) 503–514, <https://doi.org/10.2307/2336116>.
- [32] H. Oh, A. Pyatenko, M. Lee, Laser dewetting behaviors of Ag and Au thin films on glass and Si substrates: Experiments and theoretical considerations, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 740–747, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.055>.
- [33] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668–677, <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- [34] Masaharu Tsuji, Yuki Nishizawa, Kisei Matsumoto, Nobuhiro Miyamae, Takeshi Tsuji, Xu Zhang, Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone, *Colloids Surf., A* 293 (2007) 185–194, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.027>.
- [35] D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G.P. Sahoo, S.P. De, A. Mirra, Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDG solution, *J. Mol. Liq.* 145 (2009) 33–37, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.11.014>.
- [36] X. Liu, D. Li, X. Sun, Z. Li, H. Song, H. Jiang, Y. Chen, Tunable Dipole Surface Plasmon Resonances of Silver Nanoparticles by Cladding Dielectric Layers, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12555, <https://doi.org/10.1038/srep12555>.
- [37] Kreibitz, U.; Zacharias, P. Z. Phys., Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles, 1970, 231, 128–143, doi.org/10.1007/bf01392504.
- [38] Florent Calvo, Thermodynamics of nanoalloys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 27922–27939, <https://doi.org/10.1039/C5CP00274E>.
- [39] Chao Wang, Sheng Peng, Ryan Chan, Shouheng Sun, Synthesis of AuAg alloy nanoparticles from core/shell-structured Ag/Au, *Small* 5 (2009) 567–570, <https://doi.org/10.1002/sml.200801169>.
- [40] K. Mallik, M. Mandal, N. Pradhan, T. Pal, Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core-shell” type structures, *Nano. Lett.* 1 (2001) 6, <https://doi.org/10.1021/nl0100264>.
- [41] G.P. Chenakin, N. Kruse, Au 4f spin-orbit coupling effects in supported gold nanoparticles, *Phys. Chem.* 18 (2016) 22778–22782, <https://doi.org/10.1039/c6cp03362h>.
- [42] J. Čechal, J. Polčák, T. Šikola, Detachment Limited Kinetics of Gold Diffusion through Ultrathin Oxide Layers, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 17549–17555, <https://doi.org/10.1021/jp5031703>.
- [43] B. Balamurugan, T. Maruyama, Size-modified d bands and associated interband absorption of Ag nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 102 (2007), 034306, <https://doi.org/10.1063/1.2767837>.
- [44] Tao Chen, Sha Yang, Jinsong Chai, Yongbo Song, Jiqiang Fan, Bo Rao, Hongting Sheng, Haichu Yu, Manzhou Zhu, Crystallization-induced emission enhancement: A novel fluorescent Au-Ag bimetallic nanocluster with precise atomic structure, *Sci. Adv.* 3 (2017), e1700956, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700956>.
- [45] R.E. Watson, J. Hudis, M.L. Perlman, Charge Flow and d Compensation in Gold Alloys, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 4139, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.4139>.
- [46] Ji Xiang, Peng Li, Yongbo Song, Xia Liu, Hanbao Chong, Shan Jin, Yong Pei, Xiaoyou Yuan, Manzhou Zhu, X-Ray crystal structure and optical and electrochemical properties of the Au15Ag3(SC6H11)14 nanocluster with a core-shell structure, *Nanoscale* 7 (2015) 18278–18283, <https://doi.org/10.1039/C5NR05131B>.
- [47] S.J. Pan, Q. Yang, A Survey on Transfer Learning, *IEEE Trans. Knowl. Data Eng.* 22 (10) (2010) 1345–1359, <https://doi.org/10.1109/TKDE.2009.191>.

- IV. M. Łapiński, R. Kozioł, A. Zawadzka, W. Sadowski, B. Kościelska, *Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications*, *Materials Today Comm.*, 32, 2022, 104066.

Materials Today Communications 32 (2022) 104066



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm



Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications

Marcin Łapiński^{a,*}, Robert Kozioł^a, Agnieszka Zawadzka^b, Wojciech Sadowski^a, Barbara Kościelska^a

^a Faculty of Applied Physics and Mathematics, Institute of Nanotechnology and Materials Engineering, Gdansk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

^b Faculty of Electronics, Photonics and Microsystems, Department of Microelectronics and Nanotechnology, Wrocław University of Science and Technology, Żygmunt Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Dewetting
Metallic nanostructures
Plasmon resonance
Sensors

ABSTRACT

Here, we report a quick and simple approach with low, optimized production costs to obtain surface plasmon resonance (SPR) based sensors fabricated through a time- and resource-effective method based on thermal dewetting of thin Au films. From the applicative point of view, the method of detection presented here should be easier to implement, since light transmission measurements seems to be much less challenging than light refractive index changes measurements conducted by many authors. Metallic films with nanometric thickness were deposited by magnetron sputtering method on a Corning 1737 glass substrates. Plasmonic nanostructures were formatted as a result of thermal annealing of the films. The detection repeatability, selectivity, and sensibility of manufactured devices were investigated. For this purpose, many verification tests were performed. The quality of the plasmonic nanostructures used for the detection was examined by scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra showed the absence of any signs of structure degradation after several cycles of detection in the liquid environment. The surface plasmon resonance position of the achieved sensors was linearly changeable in correlation with the ethanol concentration, which translates into their high robustness. Such a simply prepared sensing device showed key features desired in the detection in the liquids area, which opens up the possibility of large-scale commercial production.

1. Introduction

Various kinds of optics, electronics and optoelectronics approaches can be considered as a method of detection in sensors development. Especially surface plasmon resonance (SPR) is one of the most promising technique for optical way of detection [1–4]. When a surface plasmon is constricted to a metallic nanoparticle with comparable or smaller size, than the wavelength of light, the particle's free electrons participate in the collective oscillations. The alternating electric field associated with the electromagnetic wave e.g. visible light could bring a force on the gas of negatively charged electrons in the conduction band of the metal, and drives them to oscillate collectively. At a certain excitation wavelength, this oscillation will be in resonance with the external electromagnetic field [5–7]. Resonance wavelength depends of the dielectric constant of

material of nanostructures (e.g. various for Au or Ag), its shape and size. Also changes of the dielectric constant of the environment around metallic nanostructures result in a shift of the resonance band. For spherical nanostructures, these phenomena can be described by the dipolar approximation of the Mie law, given by Garcia:

$$\sigma = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_e^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_e)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1)$$

where σ is the extinction (the sum of absorption and scattering), R is the radius of nanostructures, ϵ_e is the dielectric constant of the environment, $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ is the complex dielectric function of metal and λ is the resonance wavelength [7].

Plasmon resonance, mainly in gold, silver, or bimetallic Au-Ag

* Corresponding author.

E-mail address: marcin.lapinski@pg.edu.pl (M. Łapiński).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104066>

Received 26 May 2022; Accepted 18 July 2022

Available online 21 July 2022

2352-4928/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

nanoparticles, is widely used for the detection of liquids or biomaterials [8–11]. It is reported that one of the most popular and well described method for the synthesis of metallic nanoparticles is the chemical reduction of chloroauric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) – so called Turkevich method or silver nitrate (AgNO_3), for the preparation of Au and Ag nanoparticles, respectively [8], [10], [12]. However, the use of plasmonic platforms, prepared by thermal dewetting of the thin film, is a promising method for rapid and reusable detection of liquids.

The fabrication method based on the solid state dewetting process uses metastability of metallic thin films whose atoms diffuse upon thermal treatment to an energetically favorable set of isolated hemispherical nanoislands that break the continuity of the thin films. This process progresses commonly through three stages, namely: hole formation, hole growth and impingement, and ligament breakup [13,14]. It is worth noting that dewetting occurs at temperatures well below the melting temperature of the film, so during this process material remains in the solid state. Despite an inherent feature of this process, the random distribution of islands, such substantial features for plasmonic applications as spacing and distribution order or their mean size, can be tuned through fabrication parameters, such as the initial film thickness, time, and temperature of annealing. This method offers efficient and cost-effective fabrication of large areas of nanostructures on any given substrate with good sensitivity for bio- and chemical-sensing applications [14–19].

In this work, we demonstrate the capacities of obtained plasmonic Au structures through the aforementioned optimized thermal dewetting method for possible sensing in liquids through light transmission measurements. This approach, focused on measurements of shift of plasmon resonance band, allows for quick and easy detection method. Especially in comparison with, for example, widely being researched detection based on changes of the light refractive index of plasmonic nanostructures, where additional prism above structures is required [20–22]. It seems to have a better chance of being implemented in the application area.

2. Experimental

Thin Au layers with a thickness of 2.8 nm were sputtered with the use of a table-top dc magnetron sputtering coater (EM SCD 500, Leica) in the pure Ar plasma state (Argon, Air products 99,999%) on Corning 1737 F glass substrates. The substrates were cleaned with acetylacetone and then rinsed in isopropyl alcohol. The Au target had 99,99% purity. The sputtering process was carried out with an incident power in the range of 30 – 40 W, which provided a film deposition rate of approximately 0.4 nm per second. The used magnetron coater was equipped with a quartz crystal microbalance, which provided film thickness in-situ measurements. The prepared films were then placed in a hot furnace (550 °C) and annealed for 15 min in an air atmosphere for nanostructure formation. Fabrication parameters were selected based on our previous studies on Au nanostructures, where we focused on gathering the knowledge needed, inter alia, to optimize the homogeneity of the plasmonic nanostructure and its fabrication costs [14,23,24]. In this work, we have chosen manufacturing parameters, such as thickness of the initial thin gold film, annealing time, and temperature, that provide the reasonably best quality of nanostructures for plasmonic applications, for instance, spherically shaped isolated islands with homogenous size and spacing distribution.

To confirm plasmonic structure formation, a FEI Quanta FEG 250 scanning electron microscope (SEM) was used. Morphology of plasmonic platforms was recorded by ET detector and electron gun operating at 10 kV. Additionally, for cross section observations of a single nanoisland, a TALOS F200X high-resolution transmission electron microscope (HR TEM) was used. The shift of plasmonic resonance band was observed by optical spectroscopy method. UV–VIS spectra were recorded in the transmission mode, in the range of 200 – 1080 nm by the Thermo Fisher Scientific Evolution 220 double beam

spectrophotometer. To specify the sensitivity of obtained plasmonic platforms to environment changes, measurement of their plasmonic band position in air, deionized water and ethanol (99.8%) of various concentrations was carried out. The nanoabsorption of water or ethanol to plasmonic nanostructures was measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS) methods. As prepared plasmonic structures and after immersion in water or ethanol were measured. FTIR spectra were collected on a PerkinElmer Frontier spectrophotometer in the range of 800–4000 cm^{-1} . Measurements were made in the reflectance mode at normal conditions. XPS measurements were performed at room temperature under ultrahigh vacuum conditions with pressures below 10^{−6} Pa using Omicron NanoScience equipment with an Argus, 128-channel hemispherical analyser. The recorded spectra were deconvoluted with the help of the CASA XPS software package using Shirley background subtraction and the Gauss-Lorentz curve fitting algorithm using the least squares method-GL (30).

3. Results

Nanostructures used for alcohol detection can be seen in Fig. 1(a) and (b), where exemplary SEM and TEM images of 2.8 nm thin Au film after annealing in 550 °C are presented, respectively. Thermal treatment resulted in rupturing the layer through a dewetting process, which in consequence led to the formation of separated, spherically shaped islands. It is well visible that uniform nanostructures cover the whole substrate area. On the basis of the TEM cross section of the single nanoisland, dimensions of ca. 40–50 nm can be calculated.

The quality of obtained nanostructures in the context of the presence of plasmon resonance is clearly visible in Fig. 2, where UV-Vis transmission spectra are presented. As can be seen for nanostructures surrounded by air, single absorption band with its extremum position at 535 nm is well developed. Accordingly to Eq. (1), the position of the plasmonic band is dependent on the environment surrounding the nanostructures and is well reflected in the UV–vis spectra of nanostructures placed in ethanol and water. For both cases plasmonic band is red-shifted to 545 and 552 nm respectively, which is expected, since the relative permittivity for ethanol and water at room temperature are 24.3 and 78.2, respectively [25]. Additional visible bands that occurred in liquid media arise from molecules' vibrations, which frequencies in this case correspond to the frequencies of near infrared light and are not correlated to the localized surface plasmon resonance phenomenon.

To demonstrate advantages of such simply prepared sensing device, several verification tests were performed. First, the key feature of the sensors, reusable ability, was inspected. As prepared device was put through 10 cycles of immersion in a liquid environment and then dried at room temperature with the UV-Vis spectrum being measured. The obtained repeatability of a change in the absorption property of the fabricated nanostructure with the change of environment to deionized water and ethanol is presented in Fig. 3(a) and Fig. 3(b), respectively. The position of plasmonic band measured in liquid media remained relatively stable for both deionized water and ethanol throughout the entire testing process, which indicates the ability of such a prepared device to be used repeatedly. Hence, it should be concluded that our plasmonic platform prepared in such cost-effective way shows sufficient durability to be called reusable.

To further investigate the performance characteristics and determine the sensitivity of this sensor, its absorption property in mixtures of ethanol and deionized water was measured. As shown in Fig. 4, even the presence of significantly diluted ethanol is detectable. As might be supposed, the position of the plasmonic band in correlation with the degree of ethanol dilution changes with a linear tendency, which translates into great possibilities of selective detection. That sensitivity and linearity is comparable with results obtained for sensors based on refractive index measurements [26–28]. What should be noticed, no additional prism was used. It makes detection method more easier and

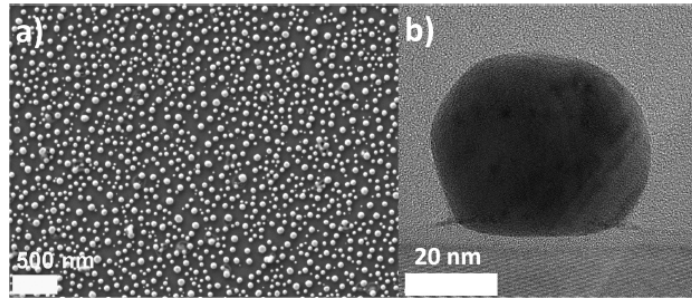


Fig. 1. (a) SEM image of 2.8 nm thin film annealed at 550 °C for 15 min and (b) HR TEM image of single island [23].

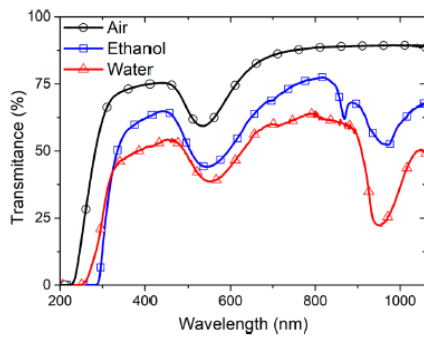


Fig. 2. UV-Vis spectra of obtained plasmonic structure immersed in vary media.

cheaper, in comparison to refractive index measurements.

Fig. 5 shows the comparison of the FTIR spectra for gold nanostructures before, in, and after contact with ethyl alcohol (Fig. 5a) and with deionized water (Fig. 5b). For moisturized structure typical fingerprint for ethanol with the presence of C-O, C-H and O-H bonds located in 1046–1381 cm⁻¹, 2973 cm⁻¹ and 3280 cm⁻¹ respectively can be observed [29]. It should be noted that FTIR spectra before and after contact with ethanol are similar, which in turn indicates that ethanol

immersion did not influence, via absorption, on existing nanostructure. In the case of immersing the nanostructure in water, despite almost 3.5 times higher surface tension (72.8 mN/m and 21.6 mN/m for deionized water and ethanol, respectively.), which could be an additional factor that degrades the structure, the same durability is observed. Additionally degradation of old nanostructures by absorption was measured by XPS method. The high resolution spectra for O1s, C1s and Au4f regions are presented in a Fig. 6. There are no changes in a spectra shape for each

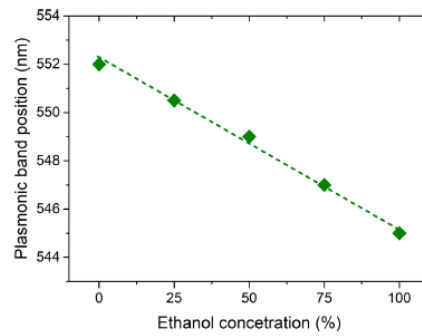


Fig. 4. The dependence of plasmonic band position in correlation with alcohol concentration.

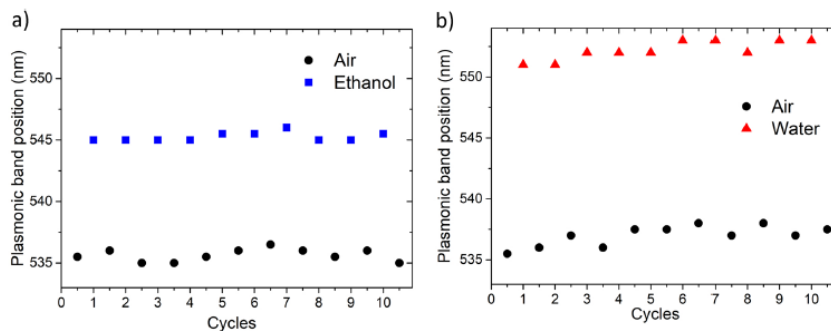


Fig. 3. Repeatability of a change in absorption property of nanostructure with the change of environment to (a) deionized water and (b) ethanol.

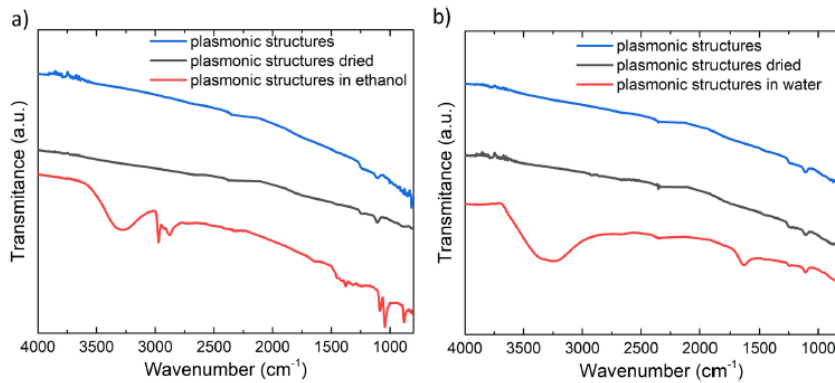


Fig. 5. FTIR spectra of Au nanostructures before, during and after contact with (a) water and (b) ethanol.

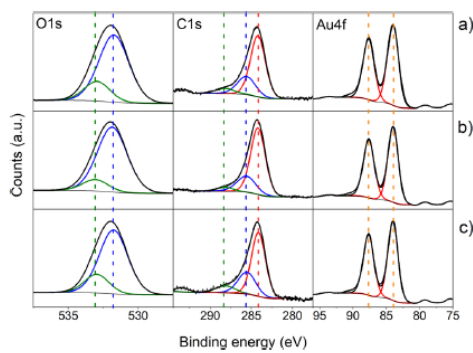


Fig. 6. The high resolution XPS spectra of O1s, C1s and Au4f regions of the plasmonic nanostructures: (a) as prepared and immersed in (b) deionized water and (c) ethanol.

components. Spectra for oxygen could be deconvoluted into two peaks corresponding to C=O and C-O bonds at 533.0 eV and 532.9 eV, respectively [30,31]. The relative contribution of two kinds of bond is similar for as-prepared plasmonic platform and structures after immersion in water or alcohol. C1s spectra could be fitted by three peaks, at 288.3 eV, 285.6 eV and 284.4 eV, corresponds to C=O, C-O and C-C bonds [25,29].

Both the O1s and C1s spectra are characteristic of carbon and carbon oxides naturally absorbed from air. No characteristic peaks were found for water absorbed, OH groups or O-H bonds from ethanol [32]. Recorded spectra for Au4f presented characteristic doubled with splitting energy of 3.7 eV. These spectra could be described as a pure metallic gold compound [33,34]. XPS measurements confirmed the chemical stability of the manufactured plasmon resonance-based sensor.

4. Conclusions

Gold nanostructures on glass substrates were manufactured by dewetting of the thin film. Plasmon resonance was observed in a prepared nanostructures. In this work, the advantages of an alcohol sensing device based on Au nanostructures obtained by a cost-effective method were presented. Its key features such as reusability, sensitivity and

selectivity were the subject of assessment. Throughout the entire verification process of immersion in the alcohol and then drying in the air, the absorption property of the sensors remained stable. Additionally, the obtained XPS and FTIR spectra showed the absence of nanostructure degradation, which, for instance, could be the attachment of OH groups from liquid environments. For this reason, the examined sensing device should be considered reusable. The sensitivity assessment test performed on the basis of measurements at various concentrations of ethanol showed a linear dependence of the position of the plasmonic band in correlation with the concentration of ethanol, indicating direct programmability of the sensing device. The properties mentioned above make the present sensor suitable for practical applications.

Our studies have shown that such a simple, cost-effective synthesis technique can lead to high-quality sensing device obtainment, where, except for the plasmonic structure, only a diode and detector are needed, which might be attractive for commercial applications.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] W. Vandezande, K.P.F. Janssen, F. Delpoort, R. Ameloot, D.E. De Vos, J. Lammertyn, M.B.J. Roeffaers, Parts per million detection of alcohol vapors via metal organic framework functionalized surface plasmon resonance sensors, *Anal. Chem.* 89 (8) (2017) 4430–4437, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04310>.
- [2] T. Arakawa, H. Yasukawa, K. Fujimoto, Detection of alcohol vapor using surface plasmon resonance sensor with organic-inorganic hybrid layers, *Sens. Mater.* 22 (4) (2010) 201–209.
- [3] A. Shiohara, J. Langer, L. Polavarapu, L.M. Liz-Marzan, Solution processed polydimethylsiloxane/gold nanostructure flexible substrates for plasmonic sensing, *Nanoscale* 6 (2014) 9817, <https://doi.org/10.1039/c4nr02648a>.
- [4] S. Zhang, L. Berguiga, J. Elezgaray, T. Roland, C. Faivre-Moskalenko, F. Argoul, Surface plasmon resonance characterization of thermally evaporated thin gold films, *Surf. Sci.* 601 (2007) 5445–5458, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.09.014>.
- [5] B. Chen, C. Liu, L. Ge, K. Hayashi, Localized surface plasmon resonance gas sensor of Au nano-islands coated with molecularly imprinted polymer: influence of polymer thickness on sensitivity and selectivity, *Sens. Actuators B* 231 (2016) 787–792, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.117>.
- [6] A. Ashok, A. Arackal, G. Jacob, Study of surface plasmon excitation on different structures of gold and silver, *Nanosci. Nanotechnol.* 5 (4) (2015) 71–81, <https://doi.org/10.5923/j.nn.20150504.01>.
- [7] M.A. Garcia, Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44 (2011) 28300, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/28300>.

- [8] S. Akgonullu, H. Yavuz, A. Denizli, GPR nanosensor based on molecularly imprinted polymer film with gold nanoparticles for sensitive detection of aflatoxin B₁, *Talanta* 2019 (2020), 121219, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121219>.
- [9] S. Kaviya, E. Prasad, Sequential detection of Fe³⁺ and As³⁺ ions by naked eye through aggregation and disaggregation of biogenic gold nanoparticles, *Anal. Methods* 7 (2014) 168–174, <https://doi.org/10.1039/c4ay02342k>.
- [10] M. Vinita, Tiwari, R. Prakash, Colorimetric detection of picric acid using silver nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole, *Appl. Surf. Sci.* 449 (2018) 174–180, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.198>.
- [11] S.S. Bharati Moram, C. Byram, S.N. Shibu, B.M. Chalikamari, V.R. Goma, Ag/Au nanoparticle-loaded paper-based versatile surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for multiple explosives detection, *ACS Omega* 7 (2018) 8190–8820, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01318>.
- [12] Y. Ye, Y. Guo, Y. Yue, Y. Zhang, Facile colorimetric detection of nitrite based on anti-aggregation of gold nanoparticles, *Anal. Methods* 7 (2015) 4090–4096, <https://doi.org/10.1039/c5ay00386e>.
- [13] C.E. Sanders, C. Zhang, G.L.K. Kellogg, C.-K. Shih, Role of thermal processes in dewetting of epitaxial Ag(111) film on Si(111), *Surf. Sci.* 630 (2014) 168–173, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.07.030>.
- [14] A. Gapska, M. Łapiński, P. Syty, W. Sadowski, J.E. Sienkiewicz, B. Kościelka, Au-Si plasmonic platforms: synthesis, structure and FDTD simulations, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 2599–2608, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.241>.
- [15] C.V. Thompson, Solid-state dewetting of thin films, *Ann. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 399–434, <https://doi.org/10.1146/annurev-materci-070511-155048>.
- [16] F. Leroy, L. Borowik, F. Cheynis, Y. Almadori, S. Curio, M. Trautmann, J. C. Barbé, P. Müller, How to control solid state dewetting: a short review, in: *Surf. Sci. Rep.*, 71, 2016, pp. 391–409, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.03.002>.
- [17] C. Lin, L. Jiang, Y. Chai, H. Xiao, S. Chen, H. Tsai, A method to fabricate 2D nanoparticle arrays, *Appl. Phys. A* 98 (2010) 855–860, <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5552-0>.
- [18] Z. Li, M. Yoshino, A. Yamanaka, Fabrication of three-dimensional ordered nanodot array structures by a thermal dewetting method, *Nanotechnology* 23 (2012), 485303, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/48/485303>.
- [19] O.A. Yezhchenko, I.S. Bondarchuk, V.S. Gurin, I.M. Dmitruk, A.V. Kotko, Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles, *Surf. Sci.* 608 (2013) 275–281, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.019>.
- [20] K. Watanabe, Sensitivity optimization of surface plasmon sensors for detection of intermediate layers, *Sens. Actuators A Phys.* 173 (2012) 36–40, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.10.011>.
- [21] S. Singh, S.K. Mishra, B.D. Gupta, Sensitivity enhancement of surface plasmon resonance based fiber optic refractive index sensor utilizing an additional layer of oxides, *Sens. Actuators A Phys.* 193 (2013) 136–140, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.012>.
- [22] J.K. Bhattarai, D. Neupane, B. Nepal, M.D. Alharthi, A.V. Demchenko, K.J. Stine, Adhesion layer-free attachment of gold on silicon wafer and its application in localized surface plasmon resonance-based biosensing, *Sens. Actuators A Phys.* 312 (2020), 112155, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112155>.
- [23] M. Łapiński, R. Kozioł, A. Cymann, W. Sadowski, B. Kościelka, Substrate dependence in the formation of Au nanoislands for plasmonic platform application, *Plasmonics* 15 (2019) 101–107, <https://doi.org/10.1007/s11468-019-01021-9>.
- [24] M. Łapiński, A. Synak, A. Gapska, P. Bojarski, W. Sadowski, B. Kościelka, New plasmonic platform for enhanced luminescence of Valrubicin, *Opt. Mater.* 83 (2018) 225–228, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.002>.
- [25] J. Wyman, The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40°, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (9) (1931) 3292–3301, <https://doi.org/10.1021/ja01360a012>.
- [26] M. Mitushio, T. Masunaga, T. Yoshidome, M. Higo, Alcohol selectivity and measurement of ethanol concentrations in liquors using Teflon® AF2400-coated gold-deposited surface plasmon resonance-based glass rod sensor, *Prog. Org. Coat.* 91 (2016) 33–38, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.011>.
- [27] S.K. Srivastava, B.D. Gupta, Fiber optic plasmonic sensors: past, present and future, *Open Opt. J.* 7 (2013) 58–83, <https://doi.org/10.2174/1874328501307010058>.
- [28] (a) G. Lan, S. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Song, A simplified high figure-of-merit prism-free surface plasmon resonance refractive index sensor based on self adaptive angular interrogation, *Rev. Sci. Instrum.* 86 (2015), 025006, <https://doi.org/10.1063/1.4909534>;
(b) S. Kholijah, A. Mudalip, M. Rushdi Abu Bakar, F. Adam, P. Jamal, Structures and hydrogen bonding recognition of mefenamic acid form I crystals in mefenamic acid/ethanol solution, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 4 (3) (2013) 124–128, <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2013.V4.277>.
- [29] B. Shi, Y. Su, Y. Duan, et al., A nanocomposite prepared from copper(II) and nitrogen-doped graphene quantum dots with peroxidase mimicking properties for chemiluminescent determination of uric acid, *Microchim. Acta* 186 (2019) 397, <https://doi.org/10.1007/s00060-019-3491-9>.
- [30] A.K. Sim, Y. Yu, J.-H. Gnanaprakasam, J. Choi, H. Chae, Y. Sim, U. Cho, H. In-situ deposition of graphene oxide catalyst for efficient photoelectrochemical hydrogen evolution reaction using atmospheric plasma, *Materials* 13 (2020) 12, <https://doi.org/10.3390/ma13010012>.
- [31] Z. Liu, T. Duchon, H. Wang, et al., Ambient pressure XPS and IRRAS investigation of ethanol steam reforming on Ni-CeO₂(111) catalysts: an in situ study of C-C and O-H bond scission, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 16621–16628, <https://doi.org/10.1039/C6CP01212D>.
- [32] G. Pramanik, J. Humpolickova, J. Valenta, et al., Gold nanoclusters with bright near-infrared photoluminescence, *Nanoscale* 10 (2018) 3792–3798, <https://doi.org/10.1039/C7NR06050E>.
- [33] R. Kozioł, M. Łapiński, P. Syty, et al., Experimental tuning of AuAg nanoalloy plasmon resonances assisted by machine learning method, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021), 150802, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150802>.