



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„Академик Йордан Малиновски“

Наноструктуриране на тънки сребърни филми за приложение в нанофотониката

Весела Миткова Катрова

Автореферат

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователна
и научна степен “Доктор”

Професионално направление: 4.1 „Физически науки“

Специалност: „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“

Научен ръководител: доц. д-р Росен Тодоров

София, 2020 г.

Дисертационният труд съдържа 178 страници, 93 фигури и 7 таблици, оформени като увод и актуалност на тематиката, цел и задачи на дисертацията, научноизследователска работа в 4 глави, дискусия, изводи, основни приноси и 183 цитирани източника. Включен е списък с авторски публикации и цитати, както и участия в научни мероприятия.

Представеният дисертационен труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски” БАН състояло се на 03.07.2020г. и е допуснат до публична защита.

Научно жури:

1. Доц. д-р Даниела Карашанова, ИОМТ-БАН
2. Проф. д-р Пламен Петков, ХТМУ-София
3. Проф. д-р Николай Недялков, ИЕ-БАН
4. Доц. д-р Анна Диковска, ИИ-БАН
5. Доц. д-р Росен Тодоров, ИОМТ-БАН

Публичната защитата на дисертационния труд ще се проведе на 29.10.2020г. отчаса в залата на Института по оптически материали и технологии на заседание на Научното жури.

Съдържание:

Увод и актуалност на дисертацията.....	1
Цел и задачи	3
Глава 1. Израстване и структура на тънки сребърни слоеве	4
Глава 2. Оптични свойства на тънки сребърни слоеве	4
Глава 3. Експериментални методи за отлагане и методи за изследване на тънки сребърни слоеве използвани в дисертационният труд	6
3.1. Получаване на тънки сребърни слоеве	6
3.2. Рентгенов дифракционен анализ (XRD)	8
3.3. Методи за изследване на топологията и морфологията на тънки сребърни слоеве	8
3.4. Оптични методи за изследване на тънките сребърни слоеве	8
3.4.1. Спектрофотометрични методи	8
3.4.2. Елипсометрично определяне на оптични константи	9
Глава 4. Изследване на микроструктурата и оптичните свойства на тънки сребърни слоеве	10
4.1. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху морфологията и микроструктурата на тънки сребърни слоеве получени чрез термично изпарение	11
4.1.1. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху топологията на тънки сребърни слоеве чрез атомно-силова микроскопия (AFM)	11
4.1.2. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху морфологията на тънки сребърни слоеве чрез сканираща електронна микроскопия (SEM)	13
4.1.3. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху микроструктурата на тънки сребърни слоеве чрез рентгенова дифракция (XRD)	14
4.1.4 Изследване морфологията на тънки сребърни слоеве, отложени върху полимерни подложки	15
4.2. Изследване на оптичните свойства на тънки сребърни слоеве чрез спектрофотометрични измервания	16
4.2.1. Изследване на влиянието на дебелината върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложка от оптично стъкло BK-7	16
4.2.2. Изследване на влиянието на скоростта на отлагане върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложка от оптично стъкло BK-7	18

4.2.3. Изследване на влиянието на скоростта на отлагане върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложки от кристален силиций	18
4.2.4. Влияние на подложката върху спектрофотометричните свойства на тънки сребърни слоеве	19
Глава 5. Елипсометрично определяне на оптични константи на тънки сребърни слоеве	20
5.1. Избор на дисперсионни модели за определяне на диелектричната функция на тънки сребърни слоеве чрез елипсометрични измервания	20
5.2. Влияние на дебелината върху оптичните свойства на тънки сребърни слоеве върху кристална подложка от Si	25
5.3. Влияние на дебелината върху оптичните свойства на тънки сребърни слоеве върху стъклена подложка	27
5.4. Анализ на функцията на диелектричните загуби	27
Глава 6. Наноструктуриране на тънки сребърни слоеве	29
6.1. Термично третиране на тънки сребърни слоеве	29
6.2. Микроструктура и оптични свойства на нанокompозит Ag-полимер	31
6.2.1. Микроструктура и оптични свойства на нанокompозит Ag-PMMA. Свръхрешетка	31
6.2.2. Зависимост на повърхностния плазмон от дебелината на тънки сребърни слоеве и тяхното приложение в Повърхностно-стимулирана Раманова спектроскопия (SERS)	31
6.2.3. Влияние на температурата върху морфологията на нанокompозит Ag-PVDF	32
6.2.4. Приложение на нанокompозит Ag-PVDF като перфектен абсорбер	33
6.3. Получаване и изследване на тънки Ag слоеве с колонна структура	34
Основни изводи от дисертационния труд:	37
Приноси:	38
Списък на авторски публикации, включени в дисертацията:	39
Участия в научни мероприятия:	39
Списък на научни публикации, цитиращи авторски статии:	39
Използвана литература:	41

Увод и актуалност на дисертацията

Плазмониката представлява основен дял от нанофотониката. Тя се основа на използването на явлениято повърхностен плазмонен резонанс. Плазмонът е квазичастица, която описва колективните трептения на свободните електрони под въздействието на създаденото електрично поле от положителните йони, изграждащи веществото. Когато трептенията се разпространяват по метална повърхност, се наблюдава така нареченият повърхностен плазмонен резонанс (SPR) или локализиран повърхностен плазмонен резонанс (LSPR) в случай на наночастица [1,2]. Добре е известно, че честотата на възбуждане и ширината на спектралната линия на локализиран повърхностен плазмон зависят силно от размера, формата и ориентацията на наночастиците, както и от разстоянието между тях. Също така честотата на възбуждане на плазмонен резонанс е силно чувствителна и към показателя на пречупване на заобикалящата го среда [3].

Едни от най-често използваните плазмонни материали са златото (Au) и среброто (Ag), поради силния им локализиран повърхностен плазмонен резонанс (LSPRs) във видимия спектрален диапазон, лесния синтез на наночастици и химическа устойчивост. По-високата цена на Au е причина за по-големия интерес към създаване на сребърни наноструктури. Среброто притежава висока отразяваща способност в цялата инфрачервена и видима спектрални области за дължини на вълната по-големи от 400 nm, както и относително ниски стойности на показателя на поглъщане във видимата област. Това е причина среброто да притежава по-висока стойност на Q -коефициент (показва колко пъти локалното оптично поле на повърхността на наночастица надвишава външното поле) и да се класифицира като по-добър плазмонен метал в сравнение със златото [4].

Тънките сребърни покрития намират приложение в различни области на съвременната техника като оптика, електроника, катализа, сензорика и медицина. Те се използват в различни оптични устройства [5-10], цветни филтри [7,11], оптични сензори [7,12-14], метаматериали и плазмониката [9,12,14-22], и наноструктурирани подложки за методи със свръхвисока чувствителност, като повърхностно-стимулираната Раманова спектроскопия (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [7,12-14,23-26]. Затова процесите на синтез на сребърни наночастици и отлагане на тънки слоеве с контролирана морфология и познаване на техните свойства е задача от особена важност и са обект на изследвани в редица научни публикации [A1,5,23,27-32].

Изследванията показват, че оптичните свойства на тънките сребърни слоеве се променят в зависимост от дебелината. При дебелини по-малки от 100 nm размерът на сребърните кристалисти става

съизмерима с дължината на средния свободен пробег на свободните електрони. Вследствие на това стойността на коефициента на затихване Γ в модела на *Drude*, който описва дисперсията на комплексната диелектрична константа на свободните електрони, нараства. В случай на сребърни покрития с дебелини по-малки 50 nm, стойността на имажинерната част на диелектричната проницаемост ϵ'' е значително по-голяма от тази за обемен материал.

Ефективността на възбуждане на повърхностен плазмон (SP) зависи изцяло както от стойностите на реалната и имажинерната част на диелектричната функция, формата и размера на металните наноструктури в тънките сребърни слоеве, така и от условията на получаване. Изучаването на оптичните свойства започва още през 50-те години на миналия век [33-35] и продължава в днешно време [36-39]. През последните 5 години се наблюдава нарастване на интереса към използване на елипсометрични измервания и публикуване на изследвания в редица водещи научни издания като *Scientific Report*, *Applied Surface Science*, *Nanotechnology* и др. [40-46]. За отлагане на сребърни слоеве авторите са използвали различни методи (термично изпарение, катодно разпръскване и електронно лъчево отлагане) и подложки. Както беше споменато по-горе условията на получаване на сребърни филми оказват силно влияние върху тяхната морфология и микроструктура и респективно върху техните оптични свойства. Това е причината за липса на единно становище за вида на диелектричната функция. Затова извършването на едно подробно елипсометрично изследване на тънки сребърни слоеве получени при едни и същи условия върху различни подложки да е особено актуално.

В дисертацията е представено изследване на оптичните свойства на наноструктурирани тънки сребърни слоеве чрез елипсометрични и спектрофотометрични измервания за приложението им в нанофотониката. Основният метод, който е използван за определяне на диелектричната функция е спектралната елипсометрия. Причина за избор на този подход е неговата прецизност, тъй като той дава възможност да се изследват оптичните константи на много тънки слоеве. Целта на елипсометрията е да се характеризира изследвания образец чрез измерване на поляризацията на светлината след взаимодействието ѝ с него. От получените данни за оптичните константи могат да бъдат определени честотите на възбуждане на локализиран повърхностен плазмон.

Цел и задачи

Целта на дисертацията е да се проектира и разработи нанокомпозит сребро-диелектрик с цел получаване на плазмонни структури за приложение във видимата спектрална област.

За структурирането и изследването на такива нанокомпозити беше необходимо да се поставят следните задачи:

1. Отлагане на тънки сребърни слоеве чрез термично изпарение върху подложки от полимер, стъкло и Si и изследване на условията за наноструктурирането им за получаване на метал-диелектрик композитни материали.
2. Анализ на структурата чрез: сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и рентгенова дифракция (XRD).
3. Изследване на оптичните свойства чрез спектрофотометрични и елипсометрични измервания и търсене на подходящ модел за описание на тънките сребърни слоеве.
4. Изследване зависимостта на микроструктурата и оптичните параметри на тънките сребърни филми и композит Ag-полимер от условията на отлагане (скорост на отлагане, вид и температура на подложката).
5. Изследване влиянието на термично третиране върху микроструктурата и оптичните параметри на тънки слоеве от сребро
6. Установяване условията за отлагане под ъгъл на тънки сребърни слоеве с колонна структура

Първите две глави от дисертацията включват литературен обзор върху тематиката на дисертацията. Напрвен е преглед на литературни източници, които разглеждат структурата и оптичните свойства на тънки сребърни слоеве, връзката между тях и възможните приложения. Разгледани са различни условия от процеса на отлагане, които показват влияние върху характеристиките на изследваните филми.

Глава 1. Израстване и структура на тънки сребърни слоеве

В глава 1 са описани основните процеси и модели на израстване съпътстващи образуването на тънки слоеве върху подложка. Подробно са проследени механизмите на образуване на сребърни клъстери в процес на кондензация от газова фаза и израстването на тънки сребърни слоеве. Разгледани са изследвания, които засягат влиянието на условията на отлагане върху зародишообразуването и зависимостите на израстване на Ag слоеве.

Освен под формата на частици среброто участва и в наноструктури под формата на колонии и нанонишки. Поради тази причина са проследени физичните принципи на отлагането под ъгъл и образуване на колонна структура. Също така са разгледани и свойствата на нанокompозит сребродиелектрик. Чрез послойно отлагане на различни окиси (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.) и много тънки слоеве от сребро се получават нанокompозити, които намират приложение като материали за контрол на слънчевата светлина. Композити от $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$ и $\text{WO}_3\text{-Ag-WO}_3$ отложени върху стъклени подложки се използват за направата на енергийно ефективни стъкла със средни коефициенти на пропускане и отражение по-големи от 80 % във видимата и инфрачервена спектрални области съответно [47]. Интересът към нанокompозитните материали на базата на полимерна матрица произтича от факта, че електрическите им характеристики са близки до свойствата на металите, докато механичните свойства и методите на обработка са типични за полимерите [48]. Въпреки това получаването на такива наноструктури с предварително зададени свойства остава предизвикателство.

Глава 2. Оптични свойства на тънки сребърни слоеве

В глава 2 е представена класификация на материалите чрез въвеждане на реалните части на диелектричната и магнитната проницаемост ϵ и μ в координатна ос [49]. Конвенционални материали, за които е известно, че са прозрачни, се намират в първи квадрант, където ϵ и μ имат положителни стойности. Материали, представени от втория и четвърти квадрант, за които една от двете величини е отрицателна, показателят на пречупване е комплексна величина. Благородните метали при оптични честоти са примери за материали с отрицателна стойност на ϵ , а тези с отрицателно μ са феромагнити в близост до техните резонансни честоти. Трети квадрант за сега се заема само от изкуствени материали - метаматериалите, които поради отрицателните стойности на ϵ и μ , показателят на пречупване е реална величина и електромагнитната вълна в такава среда няма да затихва. Другата особеност в този квадрант е, че стойностите на n е са отрицателни. Едноотрицателните материали, както и тези от първи квадрант могат да се разглеждат като друг тип метаматериали, които са изградени от изкуствени атоми много по-големи от нормалните, но с константа на решетката значително по-малка от дължината на вълната. Едни

от начините за реализация на метаматериали е създаването на наноструктурирани композитни материали. Тогава те могат да се разглеждат като макроскопичен еднороден „материал“. Техният електромагнитен отговор може да се представи като параметрите на една хомогенизираната среда определени чрез теорията на ефективната среда. Тъй като структурата на метаматериалите наподобява кристална решетка, за анализа на оптичните свойства на дадена конструкция обикновено се използват двата модела за строежа на атома-осцилаторен модел на *Lorentz* и модел на *Drude* за метали.

Електромагнитният отговор на металите се определя от колективното движение на свободните електрони в най-външните атомни орбитали в металната кристална решетка и от междузонните преходи на свързаните електрони [50]. За да се определи диелектричната функция ϵ при различните метали се използва модела на *Drude-Lorentz*, в който ϵ се представя като сума от диелектричните функции от моделите на *Drude* и *Lorentz*, съответно за свободни и свързани електрони. При изучаване взаимодействието на светлината и нанокомпозитни тънки слоеве, свойствата на метала трябва да бъдат допълнително модифицирани поради ефекта от размера на съдържащите се в тях наноструктури. Намаляването на размера им причинява нарастване не само на разсейването, но и води до появата на квантово-механични ефекти (поява на дискретни енергийни нива). Следователно ефектът от размера представлява критичен структурен параметър за оптичните свойства на тънките метални филми [51]. В този случай размерът на зърната R_g става съизмерим със средния свободен пробег l на електрона. Така коефициентът на затихване показва зависимост от R_g . При дебелини на сребърен слой под 50 nm, стойността на ϵ'' е значително по-голяма от стойността ѝ за обемно сребро [52].

Най-разпространеният метод за описание на оптичните свойства на композитни системи е приближението на ефективната среда (EMA-effective medium approximation). Двата най-широко използвани подхода са теорията на *Maxwell Garnett* [53] и теорията на ефективната среда на *Bruggeman* [54]. Двете теории са основани върху различни предположения относно композитната топология и свойствата на всяка от компонентите в матрицата. Използването на тези подходи обаче е ограничено от две обстоятелства. Първо представянето на диспергираната среда като единна и въвеждането на ефективни оптични параметри изключва възможността за оценка на разсейването на тази среда и второ, като се имат предвид опростените предположения относно топологията на средата, всеки от тези модели има ограничена област на приложение и не може да опише целия набор от експериментални данни. В същото време относителната простота на аналитичните изрази, характерни за тези модели е важна при избора на метод за количественото описание на експерименталните резултати.

Основните характеристики на взаимодействието на електромагнитните вълни с метални наночастици се определят от ефективността на резонансно възбуждане на плазмони-колективни вибрации на електроните. Тези трептения се характеризират със собствени честоти, които зависят от

свойствата на конкретния метал и заобикалящата го среда. Основна величина е диелектричната функция $\varepsilon(\omega)$ на метала и околната среда, като при фиксиран размер на частиците нейните характеристики определят положението на резонансите, техният интензитет и ширина. Съществуването на ясно изразен резонанс на плазмонните възбуждания в металите се наблюдава при тънки слоеве с дебелина до няколко стотици нанометра и е свързано със свойства, които не могат да се наблюдават в обемен материал. При размери на частиците, по-малки от средния свободен пробег на електрона за конкретния метал (обикновено няколко десетки нанометра), описанието на свойствата изисква квантовомеханична интерпретация, която ограничава анализа на свойствата само за единични частици [55].

През последните години се изследва интензивно локализирания повърхностен плазмонен резонанс (LSPR), поради способността да се контролира светлината във видимата и близка инфрачервена области като се предизвиква усилване на електричното поле в близост до повърхността на метални наноструктури. LSPR намира приложение във вълноводи, биосензори [56], повърхностно-стимулирана Раманова спектроскопия (SERS), фотоволтаични устройства и оптични филтри [57].

Развитието на нанотехнологиите налага дизайн и синтез на нови наноструктури, с функционални свойства, които да покриват нуждите за различни приложения, както и да разширяват полето на тяхната употреба. Моделирането на свойствата на тънките сребърни слоеве се оказва голямо предизвикателство поради влиянието на условията на тяхното получаване върху структурата и оптичните им свойства. Основното при този тип структури е, че свойствата им зависят от размера, формата и разпределението на нанообектите в тях, затова изследването в тази насока ще допринесе за разширяване на полето от резултати, което цели освен тяхното използване, така и търсенето на нови приложения.

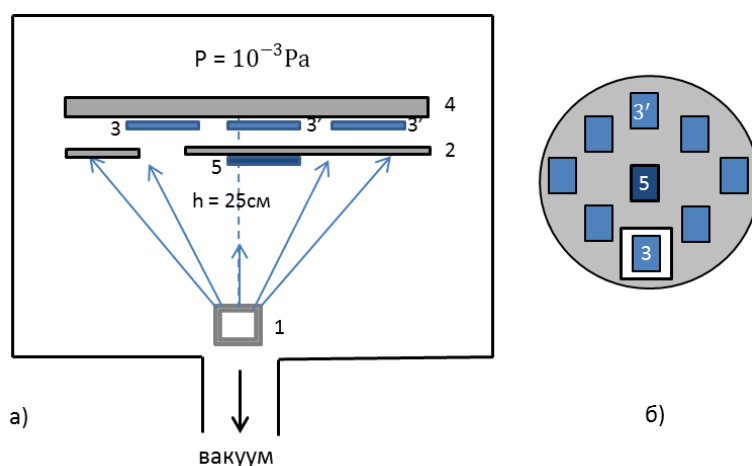
Глава 3. Експериментални методи за отлагане и методи за изследване на тънки сребърни слоеве използвани в дисертационният труд

За цялостна характеристика на тънките слоеве се изисква използването на модерна апаратура. В глава 3 са описани експерименталните условия за вакуумно отлагане на тънки сребърни слоеве и техниките за характеризиране параметрите и свойствата на изследваните в дисертацията тънки сребърни филми.

3.1. Получаване на тънки сребърни слоеве

Тънките сребърни слоеве бяха получени чрез термично изпарение от молибденова ладия във висок вакуум от порядъка на 10^{-3} Pa върху подложки с кристална и аморфна структура. Принципната схема на използваната вакуумна инсталация е показана на фигура 1. Вакуумната система беше снабдена

със специално изработен държач за подложките и заслон с отвор (фигура 3.1), даващи възможност за 8 последователни изпарения на слоеве с различна дебелина в един и същ вакуум цикъл и постоянна температура на източника на веществото. При определено положение на подвижния държач спрямо заслона само една от подложките се намира над отвора и потокът изпарявано вещество от източника попада върху нея, като в същото време останалите подложки остават закрити. Разстоянието между източника и подложките беше 25 cm. Температурата на изпарение беше варирана в интервала 1100-1150 ° C в зависимост от желаната скорост на отлагане (0.01-0.85 nm/s). Скоростта на отлагане и масата (повърхностната плътност ρ_s) на отложеното вещество върху единица площ се контролираше посредством кварцов мотиторинг. При него се използва пиезоелектричната чувствителност на кварцов кристал към добавената върху него маса. Тази чувствителност се използва за контролиране на скоростта на отлагане и крайната дебелина на покритията.



Фиг.3.1. а) Принципна схема на вакуумна инсталация. 1. Източник на вещество поставен в молибденова ладия, 2. Заслон, 3. Подложка върху която се отлага слоя, 3'. Подложки закрити от заслона, 4. Държач, 5. Подложка със сумарна дебелина, б) Специално изработен държач, върху който се поставят подложките.

По време на отлагането кварцовият кристал беше поставен близо до подложките за да няма съществена разлика в потоците падащи върху тях по време на изпарение. Бяха проведени серия експерименти, в които масата на отложено сребро върху повърхността на подложките беше варирана в интервала 1-100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Дебелината на получените слоеве беше измерена чрез профилометър Talystep.

Сребърните филми бяха отложени върху подложки от ВК-7, кристален Si (силициеви шайби Si(111) и Si(100)), предварително нанесен тънък слой полиметилметакрилат (PMMA), обемна подложка от PMMA и поливинилиденфлуорид (PVDF).

За получаване на тънки слоеве с колонна структура чрез отлагане под ъгъл беше използван статичен държач за подложките. За сравнение отложихме сребърни филми с дебелина 500 nm при ъгъл на падане на парите 85° върху чисти подложки от стъкло BK-7 и Si, както и върху предварително отложени много тънки сребърни слоеве с островна структура.

3.2. Рентгенов дифракционен анализ (XRD)

Микроструктурата на слоевете беше изследвана с рентгенов дифрактометър "Philips 1710" с монохроматично Cu-K α излъчване. От регистрираните дифракционни спектри беше определена атомната и молекулна структура на тънките слоеве-параметри на елементарната клетка, размери на кристалитите и текстура.

Формулата на *Debye Scherrer*: $d_{hkl} = \frac{q\lambda}{\beta_{hkl}\cos(\theta_{hkl})}$ беше използвана за определяне на средния размер на кристалитите, образуващи тънките слоеве, където $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ е дължината на вълната на рентгеновото лъчение за CuK α линия, θ_{hkl} е дифракционен ъгъл на Браг и β_{hkl} е пълната ширина на половината от максималния интензитет в радиани на дифракционния пик (FWHM). Факторът q е безразмерна величина, мярка за „закръгленост“ на частицата и често има стойност 0.9 или близка до единица [58].

3.3. Методи за изследване на топологията и морфологията на тънки сребърни слоеве

Изследването на топологията и морфологията на тънките сребърни слоеве, получени при различни условия на отлагане беше извършено чрез следните методи за анализ: атомно-силова микроскопия (AFM), сканираща електронна микроскопия (SEM) и трансмисионна електронна микроскопия (TEM). С помощта на електронните микроскопи могат да се изучават обекти при много високо увеличение, чрез използване на лъч от високоенергийни електрони.

3.4. Оптични методи за изследване на тънките сребърни слоеве

3.4.1. Спектрофотометрични методи

В дисертацията оптичните свойства на тънките сребърни слоеве бяха изследвани чрез спектрофотометрични измервания на коефициентите на пропускане и отражение с помощта на UV-VIS-NIR спектрофотометър CARY 05E (Австралия) в спектралната област 350-2000 nm, с точност $\Delta T =$

$\pm 0.1\%$ и $\Delta R = \pm 0.5\%$. Проследено е влиянието на дебелината, скоростта на отлагане и подложката върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве. От спектрите на отражение може да се получи информация за честотата на възбуждане на локализиран повърхностен плазмонен резонанс. Разгледани са спектрите на коефициента на отражение за s-и p-поляризирана светлина – R_s и R_p при ъгли на падане в интервала 30° - 70° .

3.4.2. Елипсометрично определяне на оптични константи

Спектралната елипсометрия е метод за характеризиране на оптичните свойства на обемни образци, тънки филми и многослойни структури. Принципът ѝ на работа се основава на определяне промяната на състоянието на поляризация на светлината при взаимодействие с изследвания обект. За целта се измерват стойностите на два параметъра Ψ и Δ , които представляват амплитудно съотношение и фазова разлика на комплексните коефициенти на отражение за паралелна, p-и перпендикулярна, s-поляризация на електричния вектор на електромагнитната вълна, съответно. Елипсометрията дава възможност за определяне на дебелината и оптичните константи (показател на пречупване, n и показател на поглъщане, k) на изследваните материали. От стойностите на n и k могат да бъдат определени комплексната диелектрична проницаемост, ε и коефициентът на поглъщане α , както и да се изчислят коефициентите на отражение R и пропускане T .

Състоянието на поляризация може да бъде описано чрез относителния коефициент на отражение ρ , който представлява отношение на комплексните коефициенти на отражение Γ_p и Γ_s за p-и s-поляризирана светлина:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (3.1)$$

Тъй като е прието да се използват обозначенията:

$$\tan \Psi = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{и} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (3.2)$$

ρ е удобно да се изписва в следната форма:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (3.3)$$

което представлява и основното уравнение на елипсометрията. Ψ и Δ са така наречените елипсометрични ъгли.

В дисертацията оптичните свойства на тънките слоеве, отложени върху подложки от стъкло и силициева шайби бяха изследвани с фазово-модулационен спектрален елипсометър UVISEL2 (HORIBA Jobin Yvon). Измерванията бяха проведени в обхвата 1.5-6 eV при ъгъл на падане на светлинния лъч 70° .

При този вид елипсометри не се измерва директно дебелина на слой или оптични константи, а се измерват интензитетите I_s и I_c на светлината като функция от дължината на вълната (или енергията на фотона).

За да се определи диелектричната функция на даден слой е необходимо да се представи модел на изследваната система. Чрез него тънкия филм се представя чрез набор от параметри-дебелина, показател на пречупване, показател на поглъщане, брой подслоеви и т.н. Валидността на модела се определя от изчислението на обща средноквадратична функция χ^2 , която отчита несъответствията между измерените ($I_{c_{meas}}$ и $I_{s_{meas}}$) и симулираните данни ($I_{c_{calc}}$ и $I_{s_{calc}}$) [59]. Когато разликата между експериментално определените и теоретично изчислените стойности за I_s и I_c е по-голяма от зададената точност в целия спектрален интервал показва, че предложеният модел не описва добре изследвания образец и трябва да бъде променен. Този процес се повтаря, докато се намери най-доброто съвпадение между теория и експеримент.

Глава 4. Изследване на микроструктурата и оптичните свойства на тънки сребърни слоеве

В глава 4 от дисертацията е представено изследване свързано с повърхностната морфология, микроструктура и оптичните свойства на тънки сребърни слоеве, създадени при различни условия на отлагане. Параметрите, спрямо които проследихме тяхната структурата и придобити свойства са: дебелина на филмите, използвана подложка както и скорост на отлагане. Основните резултати са представени в публикация A1.

В днешно време тънките сребърни покрития намират приложение в различни области на микро-и оптоелектрониката, плазмониката и свръх високо чувствителни методи, като повърхностно-стимулираната Раманова спектроскопия (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Повечето от тях се основават на явлението повърхностен плазмонен резонанс. В този случай се изисква да се получи резонансно възбуждане на точно определена честота и спектралната линия да бъде с интензитет и ширина. За определяне на дължината на вълната на възбуждане на повърхностен плазмон най-често се използват спектрофотометрични измервания поради по-лесната интерпретация на измерванията [60-63]. Сравнението на литературните данни показва, че поради различните методи и условия на получаване, данните за оптичните свойства на тънки сребърни слоеве с островна структура съществено се отличават [42].

4.1. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху морфологията и микроструктурата на тънки сребърни слоеве получени чрез термично изпарение

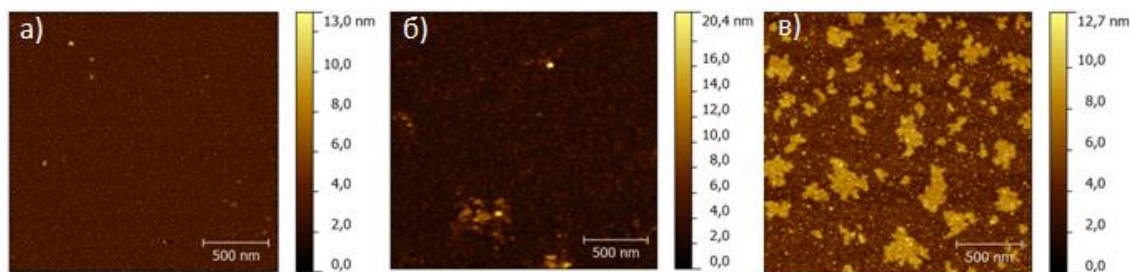
За целта на работата изследваните филми бяха получени чрез термично отлагане върху подложки от ВК-7, кристален Si (силициевы шайби Si(111) и Si(100)), предварително нанесен тънък слой полиметилметакрилат (PMMA), обемна подложка от PMMA и поливинилиденфлуорид (PVDF). Скоростите на отлагане бяха в интервала 0.01-0.5 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$. Дебелината на получените слоеве беше измерена чрез профилометър Talystep.

Тъй като освен равнинен растеж в тънките сребърни слоеве се наблюдава и 3D-израстване в зависимост от използваната подложка, по-нататък в дисертацията ще използваме величината маса m_s на отложеното вещество вместо повърхностна плътност.

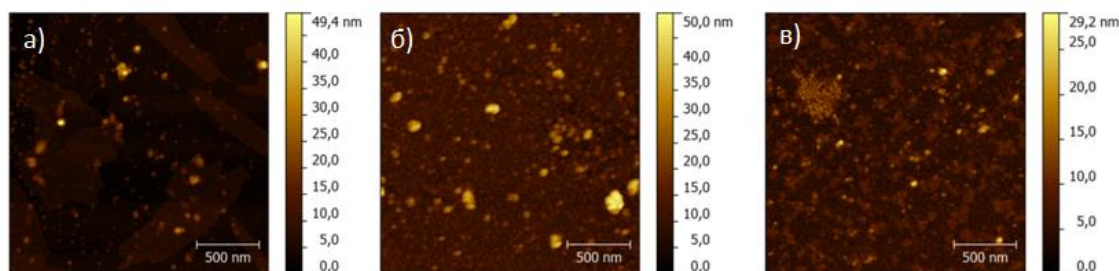
4.1.1. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху топологията на тънки сребърни слоеве чрез атомно-силова микроскопия (AFM)

На фигура. 4.1 и 4.2 са показани AFM изображения на тънки сребърни филми отложени върху двата вида подложки-Si и оптично стъкло ВК-7. Повърхностната топология върху двата вида подложки при $m_s = 6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ е аналогична, тъй като разкрива основно зърнеста структура. Както се вижда от резултатите, размерът на зърната върху стъклена подложка е по-голям в сравнение с този върху Si.

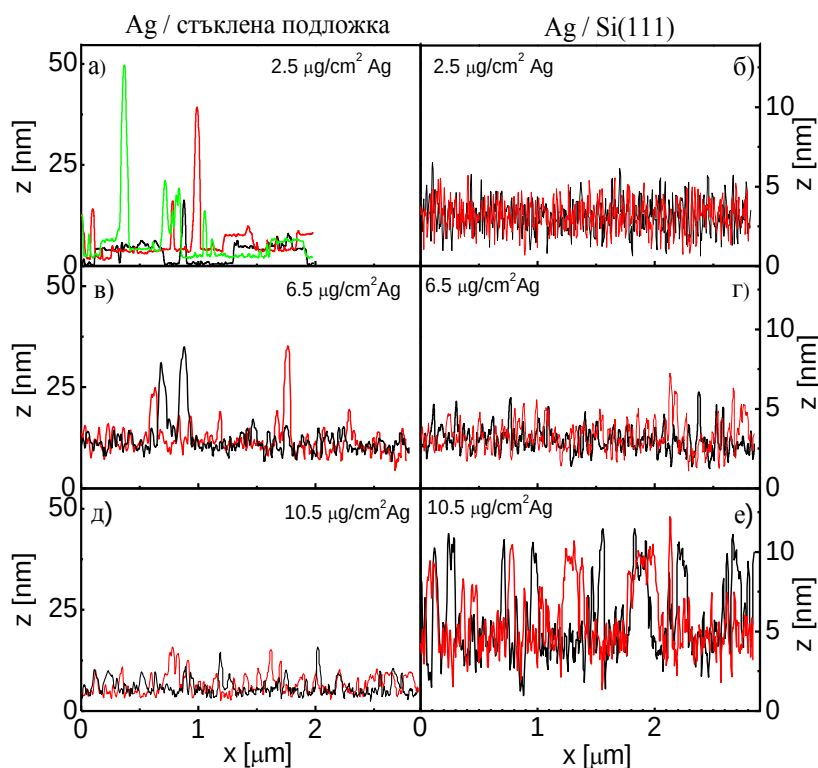
Чрез сравнение на повърхностните профили на изследваните слоеве върху двата вида подложки (фигура 4.3) беше установен характера на израстването им с масата на отложено вещество m_s . В случай на стъклена подложка и стойността на $m_s = 2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ в профила се наблюдаваха смущения с височина от 20 до 50 nm, които отбелязват образуване на триизмерни (3D) клъстери или острови. По-нататъшното натрупване на сребро върху стъклената подложка ($m_s = 6.5$ и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) показва намаляване на размера на тези смущения, тъй като с увеличаване на m_s започва постепенно запълване на пространството между 3D сребърните структури. С нарастване на масата отложено сребро върху стъклената подложка стойностите на RMS намаляват, докато върху Si нарастват от 1.16 до 1.77 nm, поради натрупване и коалесценция на адсорбираните острови. Резултатите показват, че сребърните филми израстват върху стъклена подложка чрез модела на *Volmer-Weber* [64], докато тези върху силициева подложка чрез модела на *Stranski-Krastanov* [65,66].



Фиг. 4.1. Топология на тънки сребърни слоеве върху Si подложка при маса на отложеното вещество $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (a), $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (б) и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (в).



Фиг. 4.2. Топология на тънки сребърни слоеве върху стъклена подложка при маса на отложеното вещество $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (a), $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (б) и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (в).

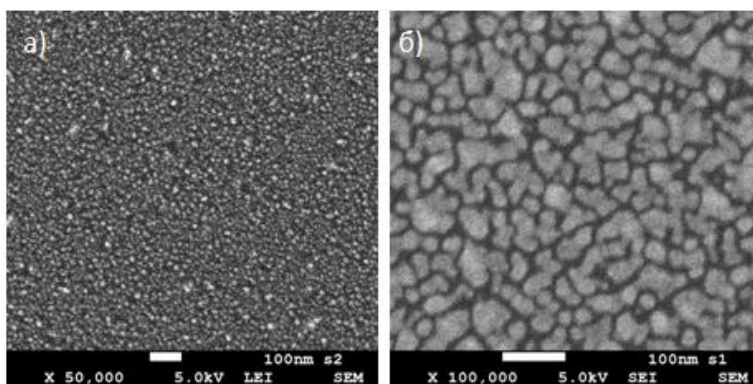


Фиг. 4.3. Повърхностен профил на тънки сребърни слоеве отложени върху стъклена подложка (a), (в), и (д) и Si подложка (б), (г), и (е), получен чрез AFM.

4.1.2. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху морфологията на тънки сребърни слоеве чрез сканираща електронна микроскопия (SEM)

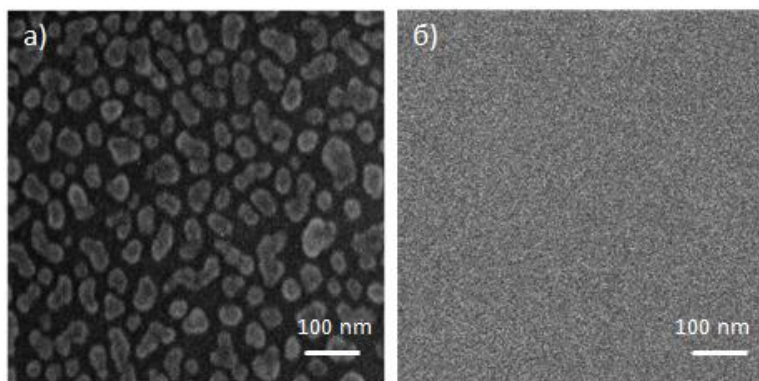
Сканираща електронна микроскопия беше използвана за изследване на морфологията на тънките филми върху двата вида подложки-Si и оптично стъкло BK-7. Масата на отложеното сребро беше в интервала $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ - $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, като слоевете бяха сравнени при две скорости на отлагане $v = 0.01 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ и $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$.

При $v = 0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ тънкослойните покрития върху Si притежаваха по-финнозърнеста структура в сравнение с тези върху стъклена подложка (фигура 4.4). Размерът на зърната варираше между 3 и 16 nm (среден размер $d_g = 8 \text{ nm}$) за слоевете отложени върху Si и между 10 и 50 nm (среден размер $d_g = 27 \text{ nm}$) за тези върху стъклена подложка.



Фиг. 4.4. SEM изображение на тънки сребърни слоеве отложени върху Si подложка (а) и оптично стъкло BK-7 (б) при една и съща маса на отложено сребро $m_s = 10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ в един вакуумен цикъл.

Изображенията на фигура 4.5 показаха, че тънките слоеве при различна маса на отложено сребро- $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (16 nm) и $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (520 nm) върху Si подложка, получени при скорост на отлагане $0.01 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ притежават различна морфология-островна и непрекъсната-финнозърнеста структура. Размерът на зърната за слоевете отложени върху Si при скорости на отлагане 0.5 и $0.01 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ са съответно 8 nm и 38 nm.



Фиг. 4.5. SEM изображение на тънки сребърни слоеве върху Si подложка при маса на отложено сребро $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (a) и $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (б).

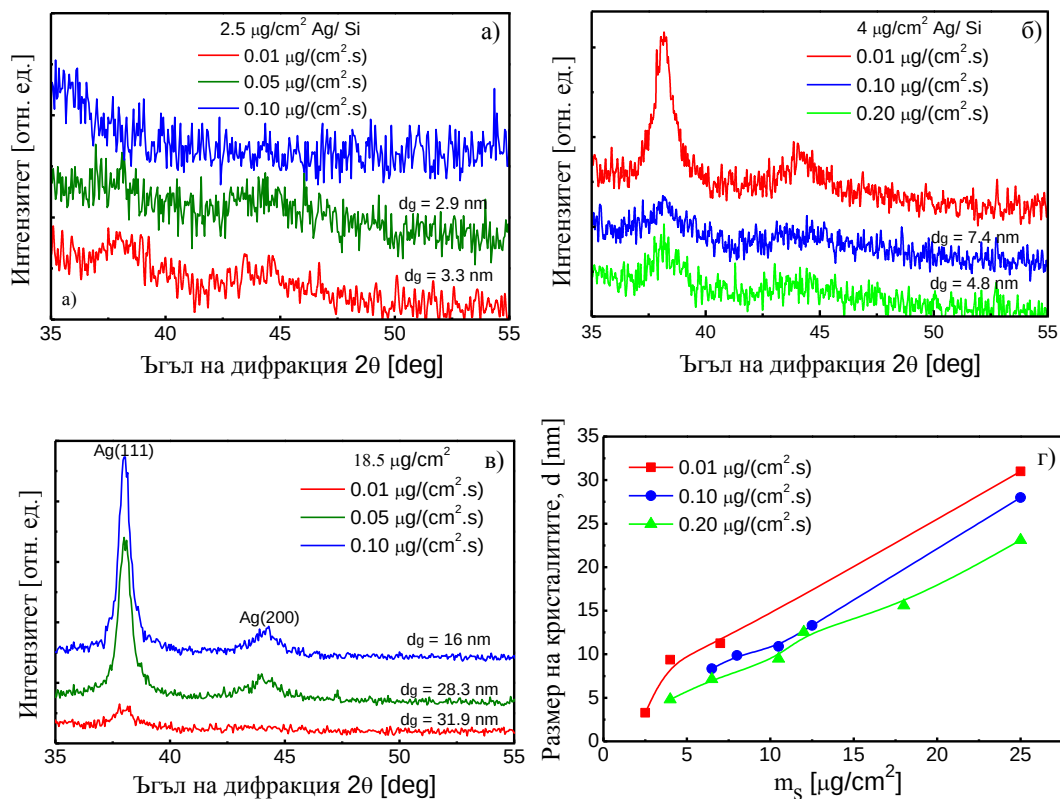
Получените резултати от сканираща електронна микроскопия разкриха форма на сребърни наночастици (AgNPs) близка до сферична и при двата вида подложки като тези върху оптично стъкло изглеждат по-силно издължени. Вероятната причина за това е, че зърната върху стъклената подложка са образували клъстери първоначално чрез миграция върху подложката, при която са загубили част от енергията си. Поради тази причина по-голяма част от частиците конгломерират. Така образуваният се клъстер представлява група от плътно подредени сферични частици. По различен начин стои въпросът с формирането на сребърен слой върху Si подложка. Забелязва се предимно завършена форма на клъстерите поради коалесценция на частиците с нарастване на масата на отложено вещество.

От приведените резултати до тук може да се направи извод, че върху двата вида подложки частиците израстват във формата на елипсоид, при което се наблюдава нехомогенност в размера им.

4.1.3. Изследване на влиянието на условията на отлагане върху микроструктурата на тънки сребърни слоеве чрез рентгенова дифракция (XRD)

Чрез рентгенова дифракция проследихме как се променя микроструктурата на изследваните слоеве в зависимост от условията на отлагане. На фигура 4.6 а, б и в са показани резултатите от рентгеновата дифракция на тънки слоеве при различна маса на отложено сребро върху силициева подложка. Наблюдават се пикове, дължащи се на дифракция от кристалографските равнини на среброто (111) и (200) при $2\theta = 38^\circ$ и 44.5° съответно. Равнината (111) се характеризира с по-ниска повърхностна енергия и затова е предпочитана за равновесно израстване. Чрез формулата на *Debye Scherrer* беше определен средният размер на кристалитите d_g , образувачи тънките слоеве. При най-малките стойности за $m_s = 2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ и $v = 0.01$ и $0.05 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ беше получен размер на кристалитите, който е $3.3 \pm 1 \text{ nm}$ и $2.9 \pm 1 \text{ nm}$, съответно. При по-голяма стойност на $m_s = 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ се наблюдаваше дифракционен пик при

$2\theta \sim 38^\circ$ и при по-високите скорости на отлагане ~ 0.10 и $0.20 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$. Размерът на кристалите е 7.4 ± 1 nm и 4.8 ± 1 nm при скорости на отлагане ~ 0.1 и $0.2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$, съответно.



Фиг. 4.6. Рентгенови дифрактограми на тънки сребърни слоеве при различна маса отложено сребро 2.5, 4.0 и 18.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (а), (б), (в), получени при различни скорости на отлагане и размер на кристалитите в зависимост от m_s (г).

При $m_s = 18.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (приблизителна дебелина 25 nm) получени при скорост на отлагане 0.01, 0.05, 0.1 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ средния размер на кристалитите е съответно 31.9, 28.3 и 16 nm. От получените стойности за d_g , може да се заключи, че с нарастване на скоростта на отлагане средният размер на зърната намалява, което е в съгласие с изследването направено чрез SEM.

4.1.4 Изследване морфологията на тънки сребърни слоеве, отложени върху полимерни подложки

За да проследим израстването и морфологията на сребърните филми върху полимерни подложки, беше направено изследване с помощта на трансмисионна електронна микроскопия (TEM), като микроструктурата изследвахме чрез XRD. За целта използвахме двата вида полимер: полиметилметакрилат (PMMA) и (PVDF).

Микрографиите от ТЕМ показаха, че отложените филми върху изследваните полимерни подложки също съдържат сребърни наночастици с форма близка до сферична както тези върху Si и оптично стъкло. Въз основа на получените резултати може да се предположи, че сребърните слоевете израстват по един и същи начин върху полимерни подложки.

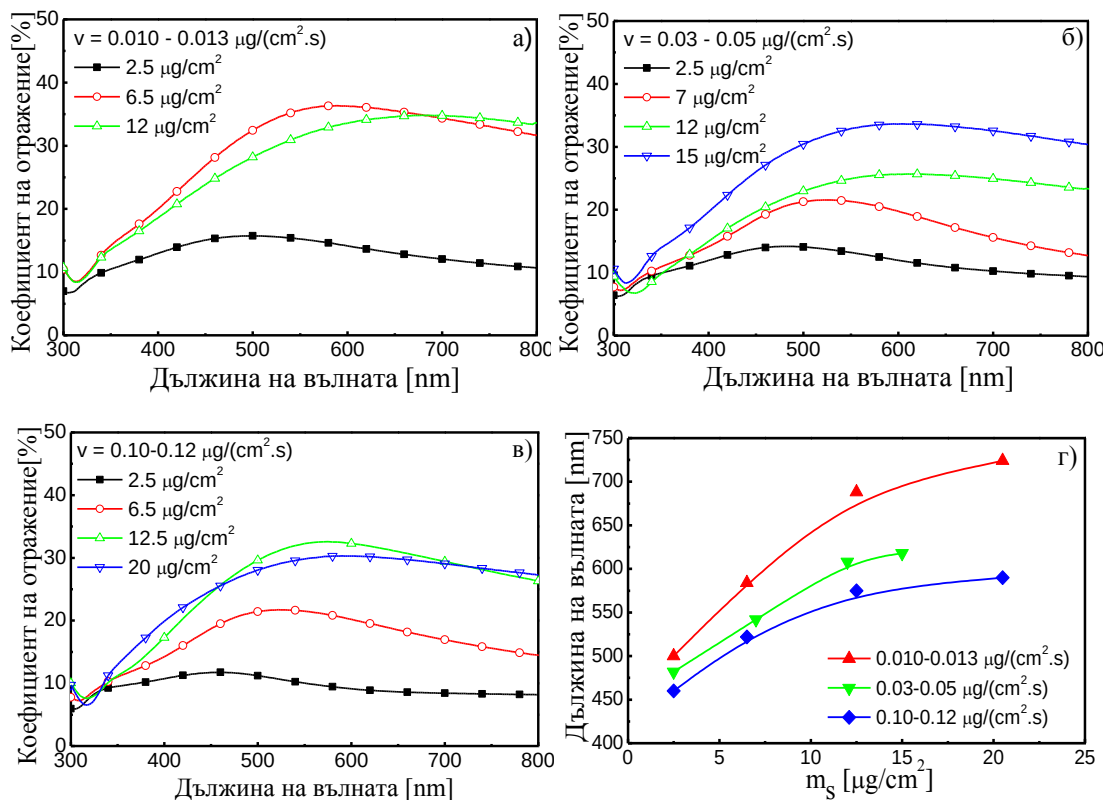
4.2. Изследване на оптичните свойства на тънки сребърни слоеве чрез спектрофотометрични измервания

В тази част на глава 4 са показани оптичните свойства, изследвани посредством UV-VIS-NIR спектрофотометрия, чрез измерване на коефициентите на пропускане и отражение. Разгледани са физичните принципи и връзката между дължината на вълната на възбуждане на повърхностния плазмонен резонанс (SPR), геометричните свойства на сребърните наноструктури и условията на получаването им.

4.2.1. Изследване на влиянието на дебелината върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложка от оптично стъкло BK-7

В дисертацията показахме, че филми с дебелина по-голяма от 100 nm се характеризират с висок коефициент на отражение $R > 90 \%$ във видимата и инфрачервена спектрални области. Намаляването на дебелината на тънките филми под 50 nm предизвиква нарастване на стойностите на коефициента на пропускане T . Спектрите на отражение на тънките слоеве с дебелина от 8 до 30 nm ($m_s = 1.2$ до $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) показват ясно изразен минимум за дължини на вълната в областта 305-315 nm, дължащ се на междузонни преходи от $4d$ електронно състояние на среброто до нивото на Ферми разположено в последния 5s-слой на атомната обвивка (фигура 4.7).

В диапазона 480-650 nm се наблюдава максимум, чието наличие може да бъде свързано с локализирано електромагнитно възбуждане при взаимодействие на светлинната вълна с плазмони от повърхността на сребърните наночастици. При това взаимодействие се формират повърхностни плазмон-поляритони на границата метал-диелектрик или още известни като локализирани повърхностни плазмони (LSPs) [67].



Фиг. 4.7. Спектрална зависимост на коефициента на отражение на тънки сребърни слоеве при различна стойност на m_s в случай на стъклена подложка при скорости в интервалите: $0.010 - 0.013 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ (а); $0.03 - 0.05 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ (б); $0.10 - 0.12 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ (в). Зависимост на положението на максимума в коефициента на отражение в спектралния интервал от 450 до 650 nm от масата на отложено вещество m_s върху подложката при различни скорости на отлагане (г).

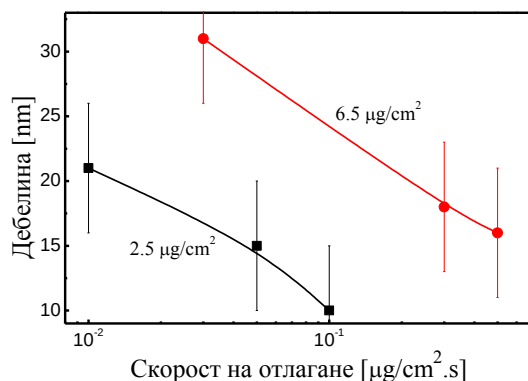
За образуването на такива LSPs е необходимо наличие на островна структура [68] каквато показаха слоеве от AFM и SEM-изображенията. В действителност резонансната честота на трептене на повърхностните плазмони на наночастиците причинява характерно оцветяване на филмите.

С нарастване на m_s върху оптично стъкло BK-7 от 2.5 до $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ позицията на максимума се отместваше към по-големите дължини на вълната, като при $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ той вече не се наблюдаваше, което предполага образуване на плътен слой поради нарастване и коалесценция на образуваните клъстери. Това поведение на дисперсията се запази при всяка една от изследваните скорости на отлагане – $0.01, 0.05, 0.1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

4.2.2. Изследване на влиянието на скоростта на отлагане върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложка от оптично стъкло ВК-7

С нарастване на скоростта на отлагане при една и съща маса на отложено сребро-2.5, 6.5, 12.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ рамерът на зърната върху стъклена подложка намалява, поради отместване на максимума на абсорбция към по-малките дължини на вълната в спектъра на коефициента на пропускане.

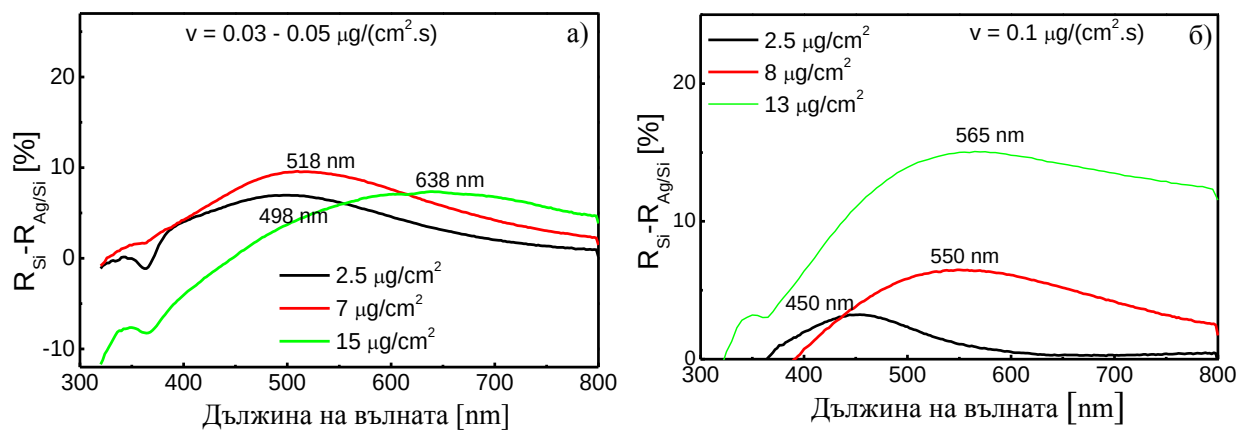
Определената чрез профилометър дебелина на същите покрития показва, че увеличаването на скоростта на отлагане води до намаляване на дебелината на покритията за едно и също количество вещество (фигура 4.8). Този резултат предполага, че когато скоростта е по-висока нараства плътността на покритията (намалява порьозността), т.е. островите, изграждащи тънкия филм израстват в равнината на подложката, докато при намаляване на скоростта се подкрепя тридименсионалният растеж на покритията, при което зърната израстват в перпендикулярна на подложката посока.



Фиг. 4.8. Зависимост на дебелината на тънки сребърни слоеве върху оптично стъкло ВК-7 от скоростта на отлагане при маса на отложено сребро 2.5 и 6.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4.2.3. Изследване на влиянието на скоростта на отлагане върху спектрофотометричните характеристики на тънки сребърни слоеве отложени върху подложки от кристален силиций

Поради високата стойност на коефициента на отражение на чиста подложка от кристален силиций, R_{Si} и силната му зависимост от дължината на вълната, λ , за да се визуализира ивицата на най-голямо поглъщане, дължащо се на локализирано повърхностно електромагнитно възбуждане пресметнахме разликата между R_{Si} и коефициента на отражение на тънките сребърни слоеве отложени върху силициева подложка, $R_{\text{Ag/Si}}$.



Фиг. 4.9. Разлика в коефициентите на отражение на подложка от Si(111) и на тънки сребърни слоевете отложени върху Si(111) при различна маса на отложено вещество и скорости в интервалите: 0.03-0.05 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ (а); 0.10 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$ (б).

В спектралната зависимост $R_{\text{Si}} - R_{\text{Ag/Si}}$, на фигура 4.9 ясно се вижда наличието на максимум, който се отместваше към по-малките дължини на вълната със скоростта, което потвърждава резултатите от SEM и XRD.

4.2.4. Влияние на подложката върху спектрофотометричните свойства на тънки сребърни слоеве

Поради ефекта на подложката върху морфологията и микроструктурата, проследихме и нейното влияние върху спектрофотометричните свойства на тънките сребърни филми. За целта слоевете бяха отложени върху подложки от Si(100), Si(111), оптично стъкло BK-7, поликарбонат и плексиглас.

След като изследването чрез XRD показва доминиращо израстване по кристалографската равнина (111) не се наблюдаваше и разлика в спектрите на коефициента на отражение при двата вида кристални подложки – Si(100) и Si(111).

Максимумът в спектъра на отражение на слой отложен върху Si се намира при по-малки дължини на вълната при съпоставка с този върху оптично стъкло BK-7 (фигура 4.28). Полученият резултат е в съгласие с резултатите от сканиращата електронна микроскопия от точка 4.2.2 на дисертацията, които показват, че сребърните слоеве са по-финнозърнести върху силициева подложка в сравнение върху стъклена.

Максимумът от спектрите на отражение на тънки сребърни слоеве отложени върху аморфни подложки – стъкло, поликарбонат и полиметилметакрилат се намираще на една и съща дължина на

вълната, което разкрива израстването им чрез един и същи модел, този на Wolmer-Weber, както показаха и резултатите от ТЕМ.

Глава 5. Елипсометрично определяне на оптични константи на тънки сребърни слоеве

Спектрофотометрията и елипсометрията са двата основни методи, които се използват за определяне на оптичните константи на тънки слоеве. Основно предимство на елипсометрията в сравнение със спектрофотометрията, е че тя запазва по-високата си точност при изследване на много тънки филми с дебелини по-малки от 30 nm. Високата ѝ чувствителност към малки промени в дебелината на тънките слоеве дава възможност за проследяване *in situ* процесите на отлагане на тънкослойни покрития. Теоретично могат да се регистрират промени много по-малки от 1 nm [69,70]. Поради тази причина елипсометрията се превръща в основен метод за характеризиране на наноматериали.

За да се обяснят наблюдаваните зависимости в спектрите на отражение разгледани в глава 4 на дисертационния труд в тази глава с помощта на елипсометрични измервания е определена дисперсията на комплексната диелектрична проницаемост на тънки сребърни слоеве, получени при различни експериментални условия – дебелина на покритията, подложка и скорост на отлагане. Основните резултати са представени в публикация [A2].

5.1. Избор на дисперсионни модели за определяне на диелектричната функция на тънки сребърни слоеве чрез елипсометрични измервания

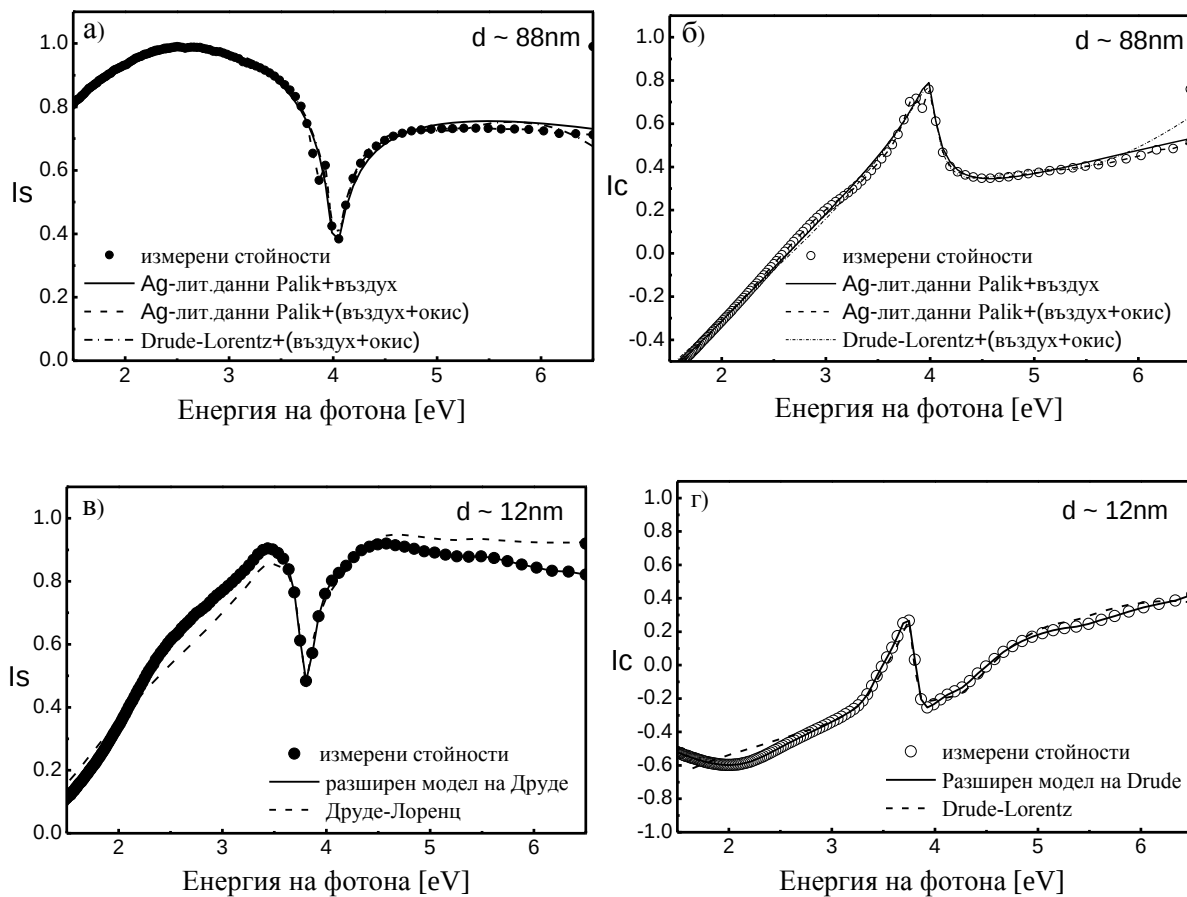
В дисертацията, за определяне на диелектричната проницаемост, когато m_s беше в границите 10-100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, тънките слоеве бяха разглеждани като порьозни покрития съставени от матрица сребро и пори запълнени със въздух. За описание на дисперсията на матрицата бяха използвани два подхода. В първия подход за оптичните константи на сребро бяха използвани литературни данни публикувани в [71] и пори запълнени с въздух ($\varepsilon = 1$). Неизвестен параметър е стойността на порьозността. При втория подход комплексната диелектрична функция, ε се описва чрез модела на *Drude-Lorentz* [68]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p} + \sum_i \frac{f_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i}, \quad (5.1)$$

където ε_0 е високочестотната диелектрична функция, ω_p и Γ_p са плазмената честота и коефициентът на затихване от модела на *Drude*, f_i , ω_i , Γ_i са съответно сили на осцилаторите, резонансни честоти, и коефициент на затихване в средата от модела на *Lorentz*. Коефициентите на затихване в модела на

Drude-Lorentz са константни величини.–За да се отчете поръзността на покритията и да се опише ефективните оптични константи беше използвана теорията за ефективната среда на *Bruggeman* [52,72,73].

На фигура 5.1 *а* и *б* е показано сравнение между измерените спектри и теоретично изчислени стойности за I_s и I_c за тънки сребърни слоеве върху Si подложка, когато $m_s = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. В случая елипсометричните пресмятания показаха, че дебелината на покритието е приблизително 88 nm. Вижда се, че двата подхода дават еднакви резултати и имат добро съвпадение с измерените спектри на I_s и I_c . Стойностите за χ^2 бяха 4.41 и 7.02, съответно. Приложените два модела дават относително близки стойности за дебелината: $87.7 \pm 3.9 \text{ nm}$ и $88.3 \pm 3.9 \text{ nm}$, съответно. Малко отклонение на теоретичните стойности от измерените се наблюдава за енергии на фотона по-големи от 4 eV, където принос имат и междузонните преходи. При добавяне на приповърхностен слой дължащ се на повърхностна грапавост или окисление с дебелина 9.2 nm, съвпадението се подобрява, като стойността определена за χ^2 беше 0.50.



Фиг. 5.1. Теоретично и експериментално определени стойности на I_s и I_c за тънки сребърни слоеве с $m_s = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($d \sim 88 \text{ nm}$) (*а*, *б*) и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($d \sim 12 \text{ nm}$) (*в*, *г*).

На фигура 5.1 в и г е показано сравнение между измерените спектри и теоретично изчислени стойности за I_s и I_c за слоеве при $m_s = 10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Вижда се, че в този случай горните два модела на тънък поръозен слой не дават добро описание на експериментално определените спектри на I_s и I_c . Според литературни източници [68,74], в зависимост от метода на отлагане, тънките сребърни слоеве показват островна структура при различни дебелини d в широк интервал от 6 до 40 nm, като при определяне на оптичните константи влияние оказват размерът и формата на частиците. За описание на тънките сребърни слоеве с островна структура в дисертацията е приложен разширен модел на *Drude* с променлива стойност на Γ в зависимост от енергията на фотона, при който диелектричната проницаемост има вида:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (5.2)$$

където ε_∞ е сума или интегрална стойност след като се вземат предвид всички преходи на свързаните електрони.

В [75] е предложен модел за честотно зависим коефициент на затихване за описване на трептенето на свободните електрони в ZnO:Al. Предимството на този модел е, че той дава връзка между Γ и електронните състояния, както и енергията на електроните на нивото на Ферми. Γ се описва чрез следната честотно зависима функция:

$$\Gamma = g(\omega)\Gamma_0 + (1 - g(\omega))\Gamma_1 \left(\frac{\omega}{\omega_{tr}}\right)^\beta, \quad (5.3)$$

където Γ_0 изразява ниско честотната граница на Γ ; ω_{tr} е честотата, под която Γ е честотно независима и $\Gamma \rightarrow \Gamma_0$, β е силов параметър, който характеризира разсейването на електроните поради дефекти. При честоти над ω_{tr} , Γ се подчинява на закона: $\Gamma = \Gamma_1 \left(\frac{\omega}{\omega_{tr}}\right)^\beta$ (при по-високи честоти $\Gamma \rightarrow \Gamma_1$).

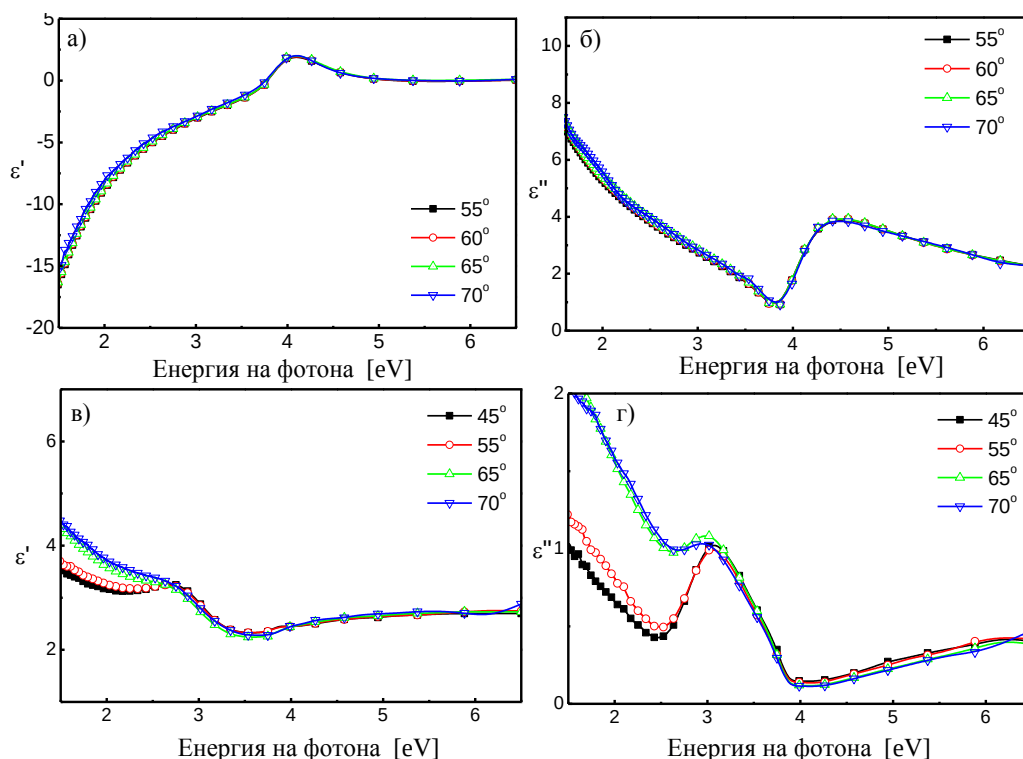
Функцията $g(\omega)$ представлява разпределение на *Fermi-Dirac*, което показва намаляване на Γ при по-високите енергии на фотона:

$$g(\omega) = \frac{1}{(1 + \exp(\frac{\omega - \omega_{tr}}{\sigma}))}, \quad (5.4)$$

където $\sigma = k_B T$ ($k_B = 1.38064852(79) \times 10^{-23}$ J/K е константата на Болцман и T е температурата на електроните при ω_{tr}). Разширеният модел на *Drude* с честотно зависим коефициент на затихване предоставя по-добро съвпадение на измерените и теоретично изчислени стойности на I_s и I_c . Резултатите показаха, че дебелинта на сребърното покритие е 12 nm.

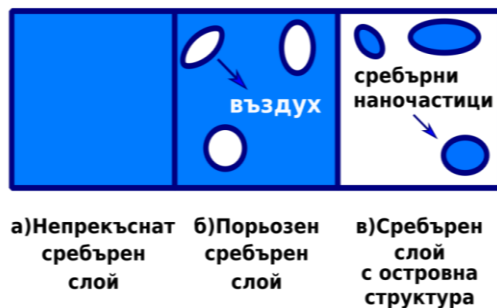
На фигура 5.2 е показана дисперсията на комплексната диелектрична проницаемост на тънки сребърни слоеве в случаите, когато масата на отложено вещество върху стъклена подложка е 18 и 10.5

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ пресметната от измервания на спектрите на Is и Ic при различни ъгли на падане на светлината. Вижда се, че в случай на $18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ получените стойности за ϵ' и ϵ'' не се различават в рамките на експерименталната грешка и следователно изследваните тънки филми могат да се разглеждат като хомогенни. В случай на $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ за енергиите на фотона по-големи от 3 eV изчислените спектри на ϵ' и ϵ'' от измервания на Is и Ic при различни ъгли на падане на светлината съвпадат. Разлика се наблюдава за енергии на фотона по-малки от 3 eV.

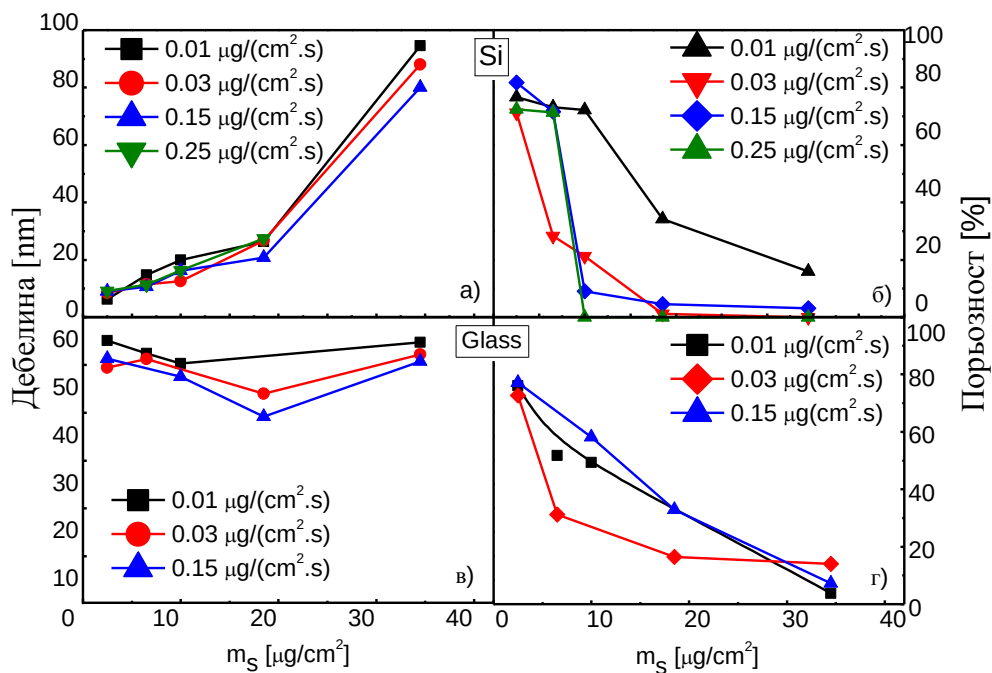


Фиг. 5.2. Дисперсия на реалната и имагинерна части на комплексната диелектрична функция на тънки сребърни слоеве върху стъклена подложка при отложено вещество $18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (а, б) и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (в, г).

Поради доброто съвпадение на експериментално получените стойности за Is и Ic с тези от литературните данни публикувани в [71] за обемно сребро и с тези от модела на *Drude-Lorentz* слоевете с дебелина 88 nm се приближават до непрекъснат слой, а тези с дебелина 12 nm се характеризират с островна структура, тъй като се описват добре с модифицирания модел на *Drude*. Схематично слоевете са показани на фигура. 5.3 а,б и в.



Фиг. 5.3. Схема на тънки сребърни слоеве с различна структура.

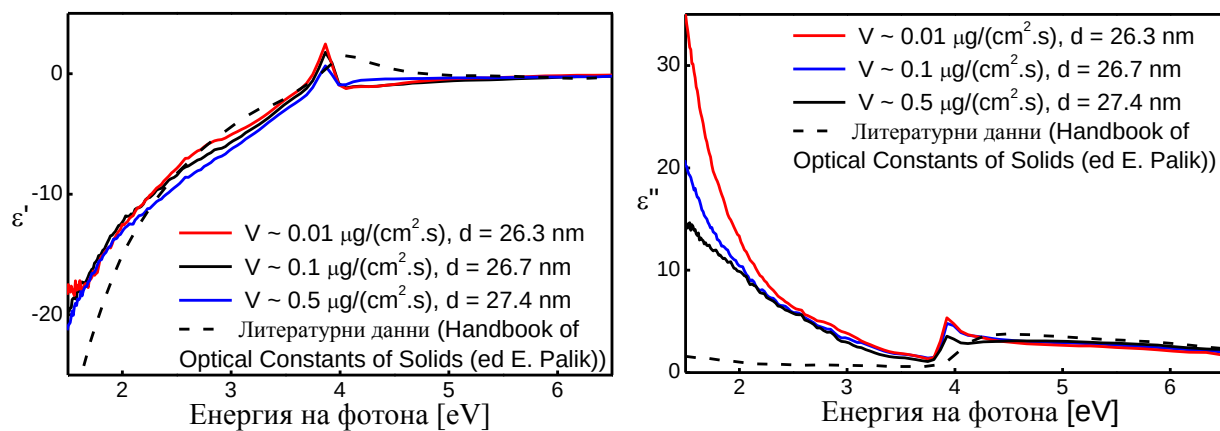


Фиг. 5.4. Дебелина и порьозност на тънки сребърни слоеве в зависимост от масата на отложено сребро върху Si (а) и (б) и стъклена подложки (в) и (г).

На фигура 5.4 са показани резултатите за дебелината и порьозността за тънки сребърни филми като функция от масата на отложено вещество при различни скорости на изпарение. Вижда се, че върху подложка от силиций с нарастване на m_s дебелината на слоевете нараства, а порьозността намалява. Дебелината на тънките слоеве върху стъклена подложка варира от 35 до 60 nm при натрупано вещество в интервала от 2.5 до 19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Получените резултати потвърдиха изследванията направени с AFM и SEM при $m_s = 2.5\text{-}10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

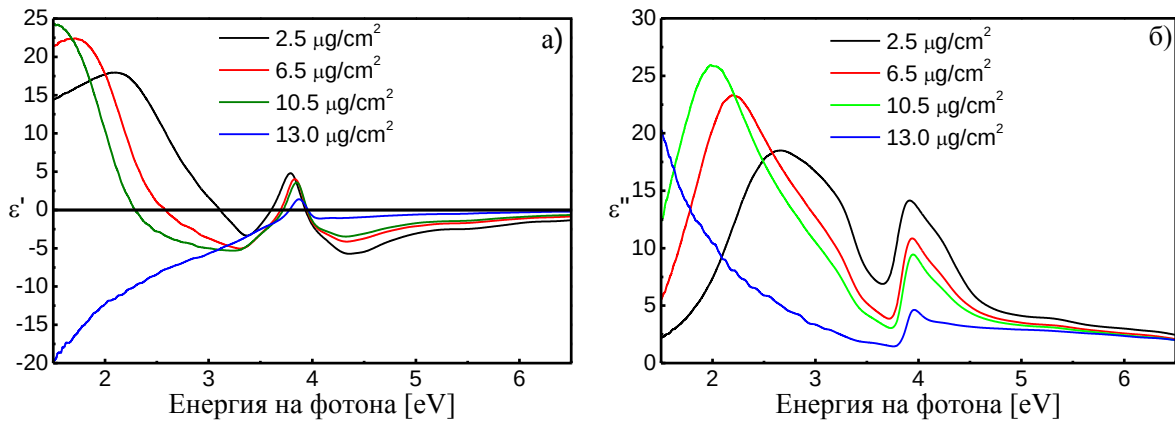
5.2. Влияние на дебелината върху оптичните свойства на тънки сребърни слоеве върху кристална подложка от Si

При $m_s = 18 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ елипсометричните пресмятания показаха стойности за дебелината 26-27 nm. Реалната и комплексна част на диелектричната функция показват максимум при прагова енергия на фотона 3.9 eV. Пълната диелектричната функция може да се раздели на две области – първата, под 3.8 eV, в която принос имат вътрешнозонните преходи на свободните електрони и втората над праговата енергия, при която принос имат междוזонните преходи на свързаните електрони. При енергия на фотона по-големи от 3.8 eV, ϵ' и ϵ'' не показват зависимост от скоростта на отлагане, докато при по-малките енергии са наблюдава влияние на скорстта (фигура 5.5). Влиянието е по-силно изразено в имажинерната част.



Фиг. 5.5. Реална и имагинерна част на комплексната диелектрична функция $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ на тънки сребърни слоеве, получени при различни скорости на отлагане и $m_s = 18 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ върху Si подложка.

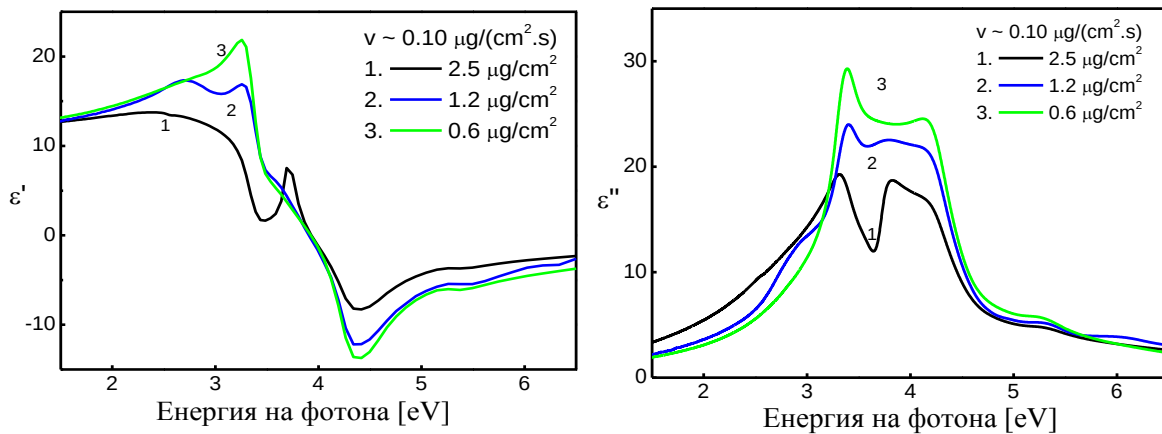
При стойности на m_s в интервала от 2.5 до $13 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ в спектрите на реалната и имагинерна част на диелектричната функция се наблюдава максимум във видимия спектрален диапазон, чиято позиция зависи от скоростта на отлагане. Реалната част на комплексната диелектрична проницаемост ϵ' е отрицателна във видимата област за енергии на фотона по-големи от 2 eV. Тази област намалява при $m_s = 6.5$ и $2.5 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ за енергии на фотона до 3.7 eV, поради намаляване размера на сребърните зърна и нарастване на разстоянията между тях. С нарастване на m_s максимумът в ϵ'' се отмества към по-малките енергии на фотона (фиг. 5.6a и б).



Фиг. 5.6. Реална и имагинерна част на комплексната диелектрична функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ на тънки сребърни слоеве за стойности на t_s от 2.5 до 13.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, получени при скорост на отлагане 0.05 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$. а) и б).

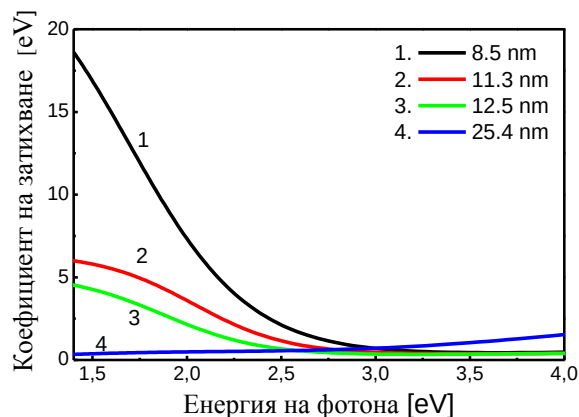
При по-малки стойности на t_s в интервала от 0.6-2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ε' показва положителни стойности до 3.9 eV и показва нормална дисперсия за енергии на фотона по-малки от 3 eV. Само в областта на високи стойности на ε'' се наблюдава аномална дисперсия на ε' (фигура 5.7).

Влиянието на дебелината върху оптичните свойства на тънките сребърни слоеве, което видяхме в зависимостта на комплексната диелектрична проникваемост от енергията на фотона може да се обясни с честотната зависимост на коефициента на затихване Γ разгледана в моделите на *Drude-Lorentz* и модифицирания модел на *Drude*.



Фиг. 5.7. Реална и имагинерна част на комплексната диелектрична функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ на тънки сребърни слоеве с t_s в интервала от 0.6-2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, получени при скорост на отлагане 0.10 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$.

На фигура 5.8 е показана дисперсията на Γ на филми с дебелини от 8 до 25 nm. Вижда се, че при $d \sim 25$ nm, коефициентът на затихване е константа, с намаляване на дебелината, Γ нараства и става функция на честотата при по-ниските енергии на фотона под 2.5 eV, при $d \sim 8$ nm зависимостта става по-силна.



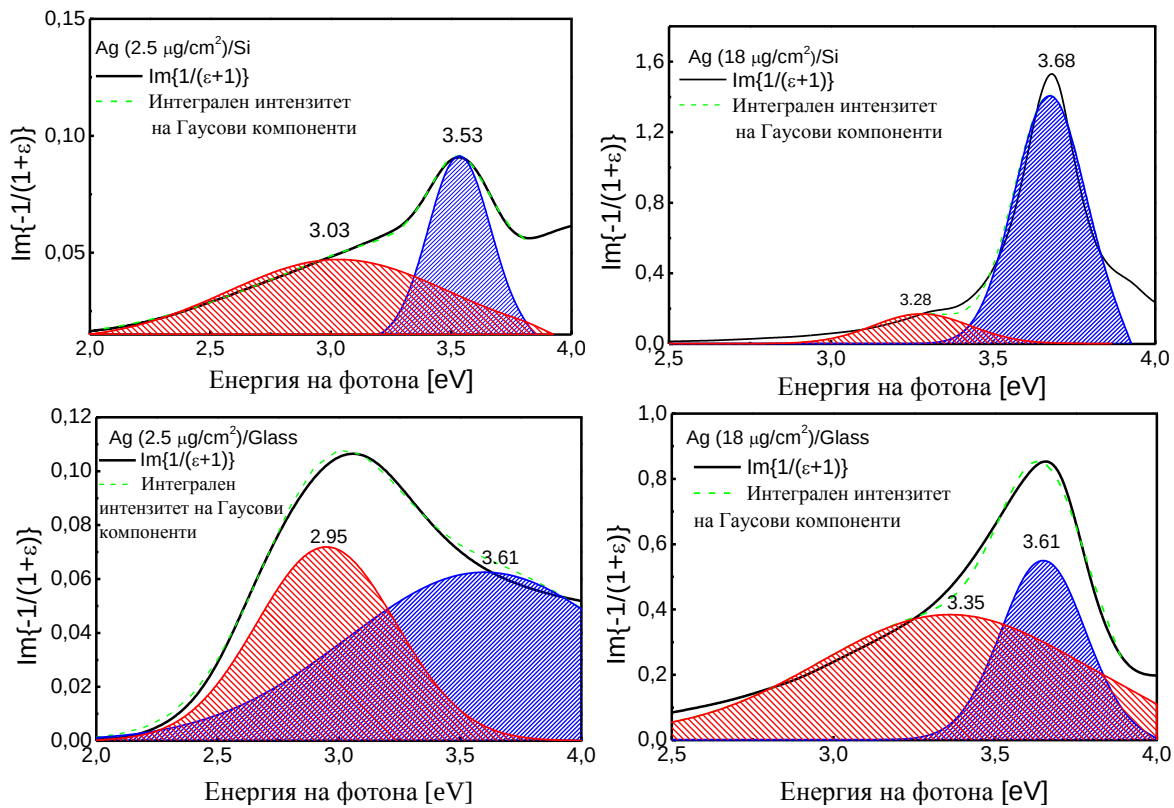
Фиг. 5.8. Зависимост на коефициента на затихване Γ от енергията на фотона на тънки сребърни слоеве.

5.3. Влияние на дебелината върху оптичните свойства на тънки сребърни слоеве върху стъклена подложка

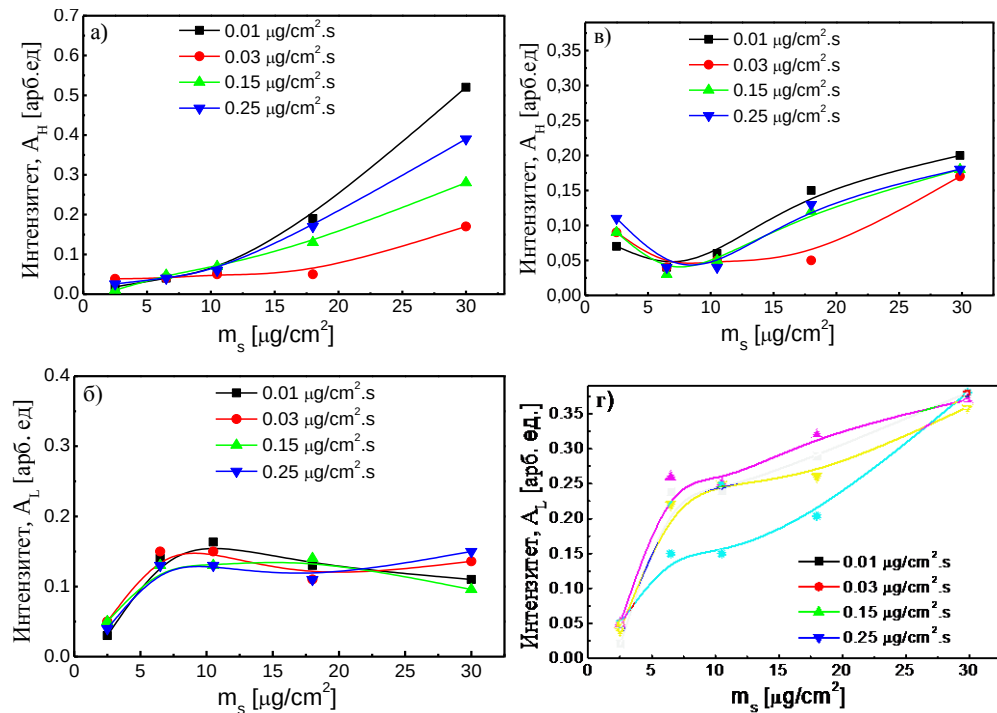
Върху подложка от стъкло в дисперсията на ε' се наблюдава само положителна стойност при $m_s = 10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (12-15 nm). В този обхват от енергии на фотона покритията показват поведение на диелектрик, причинено от нарастване на разстоянието между металните частици. Резултатът потвърждава начините на израстване на слоевете върху двата вида подложки.

5.4. Анализ на функцията на диелектричните загуби

Важна характеристика на колективното поведение на свързаните електрони, освен диелектричната функция е функцията на диелектричните загуби – BELF (Bulk energy loss function) и SELF (surface energy loss function). Чрез тях беше показано наличието на обемн плазмонен резонанс и повърхностен плазмонен резонанс на границата сребро-въздух и сребро-подложка.



Фиг. 5.9. Деконволюция на повърхностната функция на диелектрични загуби, $\text{Im}\{-1/(1+\varepsilon)\}$ на Гаусови компоненти за тънки сребърни слоеве отложени върху силициева и стъклена подложка.



Фиг. 5.10. Относителен интензитети A_H и A_L на Гаусовите компоненти, за тънки сребърни слоеве отложени върху силиций (а) и (б) и върху стъклена подложка (в) и (г).

На фигура 5.9 е представена деконволюцията на повърхностната функция на диелектрични загуби – $\text{Im}\{-1/(1+\epsilon)\}$ в спектралната област 2-4 eV. Спектрите в този интервал могат да се представят като сума от две Гаусови компоненти. Тези два клона се дължат на повърхностен плазмонен резонанс на границите на тънкия филм въздух-слой и слой-подложка. Ако интензитетът на максимумите е пропорционален на съответната обкръжаваща повърхност, в случай на силициева подложка интензитетът на нискоенергетичния пик, A_L нарастваше при $m_s < 6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, след което не се променя съществено (фигура 5.10).

Това предполага, че се е формирал непрекъснат слой. Резултатът е в съгласие с получената зависимост на поръзността на Ag филми от масата на отложено вещество, която показва рязка промяна в поръзността върху силициева подложка при стойности 6-10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. При използване на стъклена подложка, дори при 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ тънкият слой не е напълно изграден.

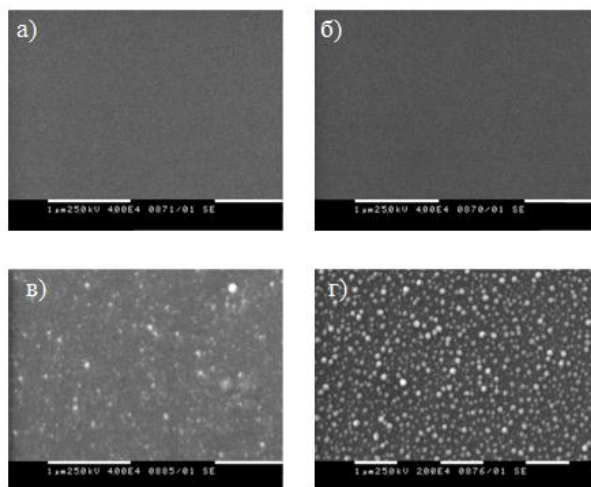
Глава 6. Наноструктуриране на тънки сребърни слоеве

В глава 6 сме разгледали някои условия, чрез които могат да се създадат наноструктури с определени оптични свойства както и техните приложения. За целта беше направено термично третиране на тънки слоеве с наночастици, послойно отлагане на сребро и полимер, както и отлагане под бъл.

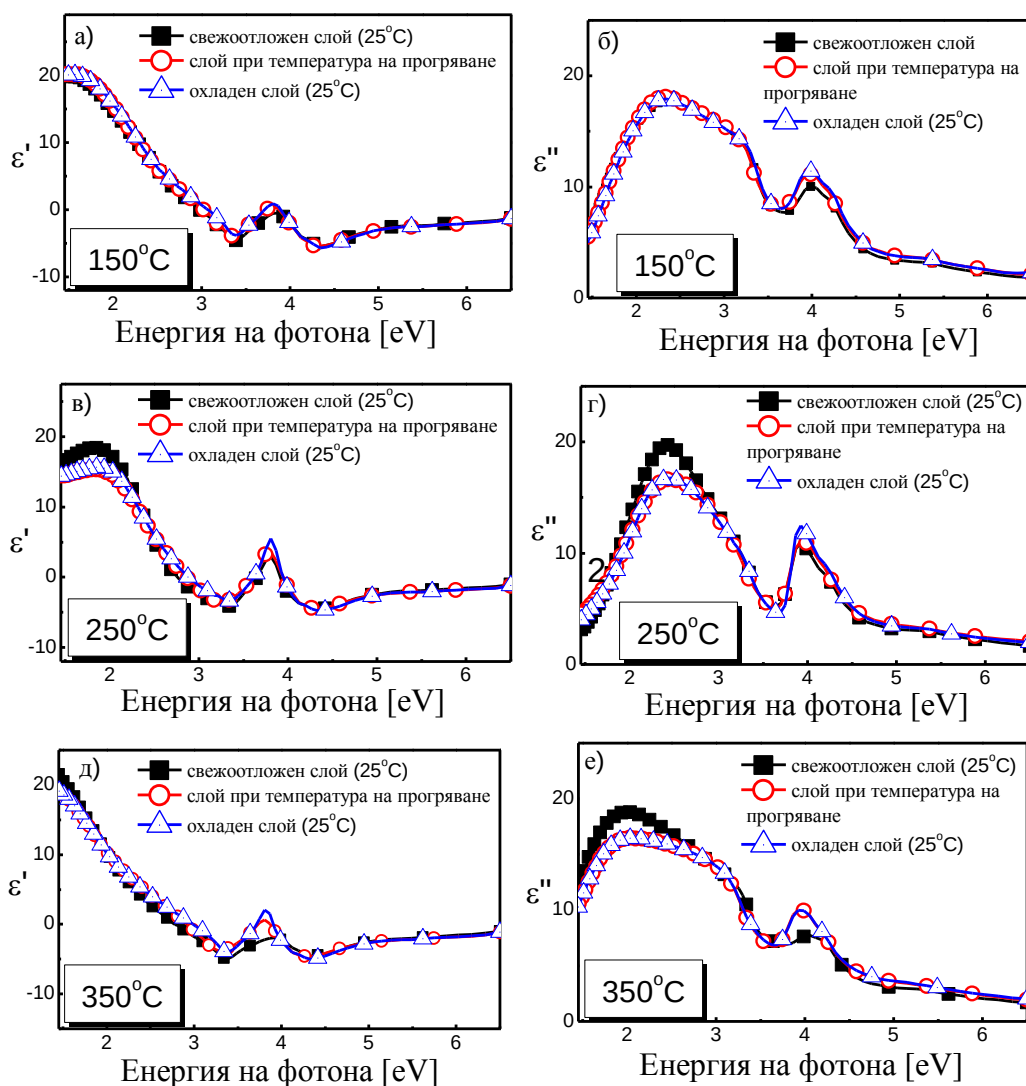
6.1. Термично третиране на тънки сребърни слоеве

Едно от условия за създаване на наноструктури с определени оптични свойства е термичното третиране на тънки сребърни слоеве с наночастици. С помощта на методите на изследване AFM, XRD и SEM (фигура 6.1). показахме, че след прогряване в интервала от 150-500°C размерът на зърната нарастваше до образуване на сферични частици.

Влиянието на температурата върху комплексната диелектрична проникваемост на тънки сребърни слоеве беше изследвано чрез спектрална елипсометрия (фигура 6.2). Промени във формата на локализирания повърхностен плазмонен резонанс се наблюдаваха при 250°C и 350°C в случай на Si подложка. При стъклена подложка такава промяна присъстваше още при 150°C.



Фиг. 6.1. Сканираща електронна микроскопия на тънки сребърни слоеве върху Si подложка, прогряти при температури 150°C (а), 250°C (б), 350° (в) и 500°C (г).



Фиг. 6.2. Реалната и имажинерна част на комплексната диелектричната проникваемост на тънки сребърни слоеве с $t_s = 10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ отложени върху Si(111) при температури на прогряване 150°C а) и б) , 250°C в) и г) и 350°C д) и е).

6.2. Микроструктура и оптични свойства на нанокомпозит Ag-полимер

Включването на метални неорганични наночастици в полимер привлича внимание в областта на научните изследвания и промишлеността, тъй като могат да се създадат композити с желани специфични свойства за конкретно приложение или за покриване недостатъците на физичните свойства на полимера. Използвайки резултатите до момента, единичните тънки сребърни слоеве поставихме в периодична структура с полимер полиметилметакрилат (PMMA) и поливинилиденфлуорид (PVDF).

6.2.1. Микроструктура и оптични свойства на нанокомпозит Ag-PMMA. Свръхрешетка

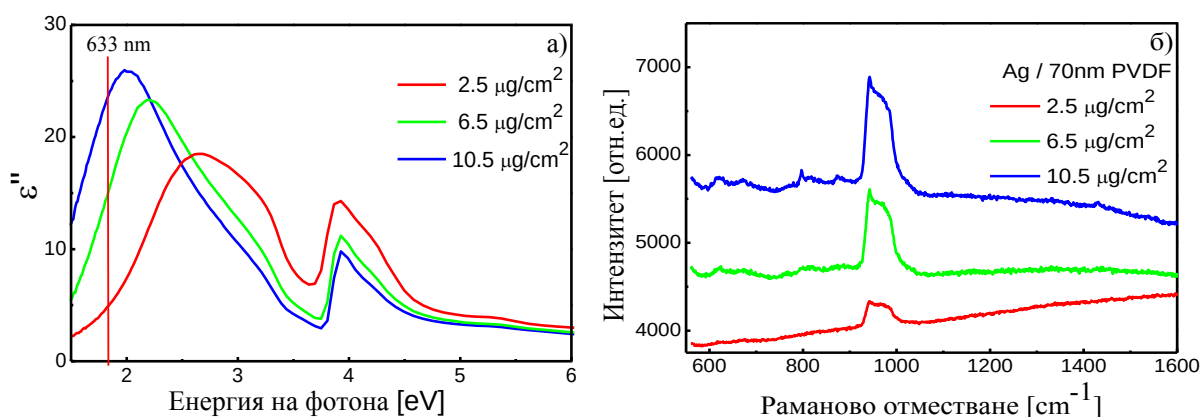
Чрез отлагане на редуващи се тънки слоеве от Ag с дебелина 5 nm и PMMA с различна дебелина беше създадена структура на свръхрешетка. Изследването от ТЕМ показва нарастване на сребърните наночастици с увеличаване на фракцията на сребро. Резултатът беше потвърден от дисперсията на коефициентите на пропускане и отражение, тъй като абсорбционната зона се отместваше към по-големите дължини на вълните. Рентгеновата дифракция на нанокомпозита Ag-PMMA показва наличие на сребърен оксид при $2\theta = 32.8^\circ$ и 35.6° , което беше причина следващите изследвания да бъдат направени с полимера PVDF.

6.2.2. Зависимост на повърхностния плазмон от дебелината на тънки сребърни слоеве и тяхното приложение в Повърхностно-стимулирана Раманова спектроскопия (SERS)

Явлението локализиран повърхностен плазмонен резонанс намира широко приложение в съвремените методи със свърхвисока чувствителност като Повърхностно-стимулирана Раманова спектроскопия (SERS) и Плазмонно-стимулирана ултравиолетва флуоресцентна спектроскопия. В настоящата работа ние тествахме отложените слоеве от гледна точка на тяхната ефективност определена от получените резултати за оптичните им свойства. Измерванията на Раманово разсейване бяха извършени с помощта на конфокален Раманов микроскоп Labram HR (Horiba JobinYvon), обектив $20 \times$ или $50 \times$ LWD, линия на възбуждане 635 nm, мощност на лазер върху пробата 200 W/mm^2 , експозиция 5s и увеличение $10 \times$.

Настройването на положението на локализиран повърхностен плазмонен пик тествахме в зависимост от дължината на вълната на лазер, който възбужда Раманово разсейване. За тази цел отложихме сребърни слоеве с различна дебелина върху Si подложка. На фигура 6.3а е показан спектърът на имажинерната част на диелектричната проницаемост в зависимост от масата на отложено сребро ($m_s = 2.5, 6.5$ и $10.5 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$). Наблюдава се отместване на пика към по-ниските енергии с

нарастване на m_s . Върху тези сребърни слоеве едновременно отложихме тънък слой от полимер PVDF с дебелина около 50 nm. Рамановият сигнал беше получен с лазер при 633 nm. На фигура 6.3б са показани Рамановите спектри, получени за различни дебелини на сребърния слой. Условието за максимално усилване на сигнала в Раманов спектър е, когато дължината на вълната на повърхностния плазмон е равна на средната стойност от дължината на вълната на падащото лъчение и дължината на вълната на рамановия сигнал. Най-силен сигнал се наблюдава при $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, когато дължината на вълната на повърхностния плазмон е най-близка до дължината на вълната на лазера, с който се снима Рамановия спектър.



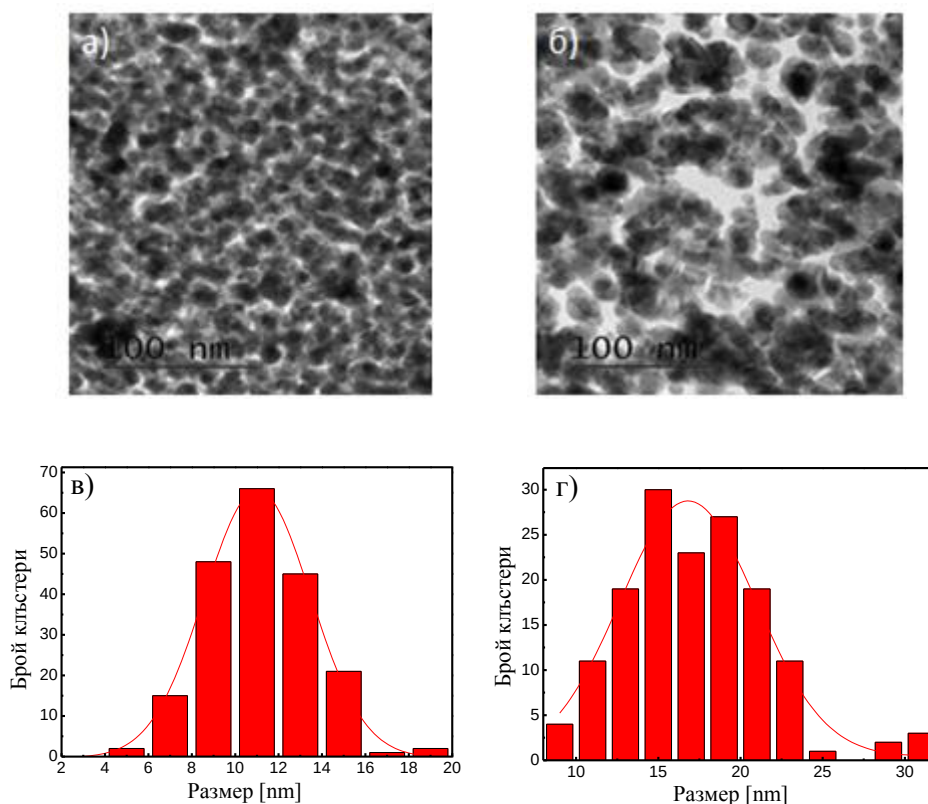
Фиг. 6.3. Отместване на повърхностния плазмон в зависимост от масата на отложено сребро-2.5, 6.5 и $10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (а) и Раманови спектри от повърхността на нанокomпозитен слой Ag-PVDF (б).

6.2.3. Влияние на температурата върху морфологията на нанокomпозит Ag-PVDF

Плазмонните свойства на наночастиците в композит метал-диелектрик зависят главно от размера и разстоянието между тях, както и от фракцията на метал. Температурното третиране причинява промяна в микроструктурата като нарастване или намаляване размера на металните зърна и тяхната концентрация. Влияние върху разпределението на частиците оказва използвания полимер и температурата на третиране, която най-често допринася за образуване на сферични частици.

Изследвахме влиянието на термично третиране върху морфологията на нанокomпозит Ag-PVDF, получен чрез отлагане на редуващи се слоеве сребро-полимер с обща дебелина 50 nm (фигура 6.4). От хистограмите на разпределение на сребърните зърна в полимера при стайна температура и след прогряване при температурата на топене на полимера 177°C беше установено, че нагряването е причина за нарастване размера на зърната от 11 nm до образуване на моноклъстери с преобладаващ среден

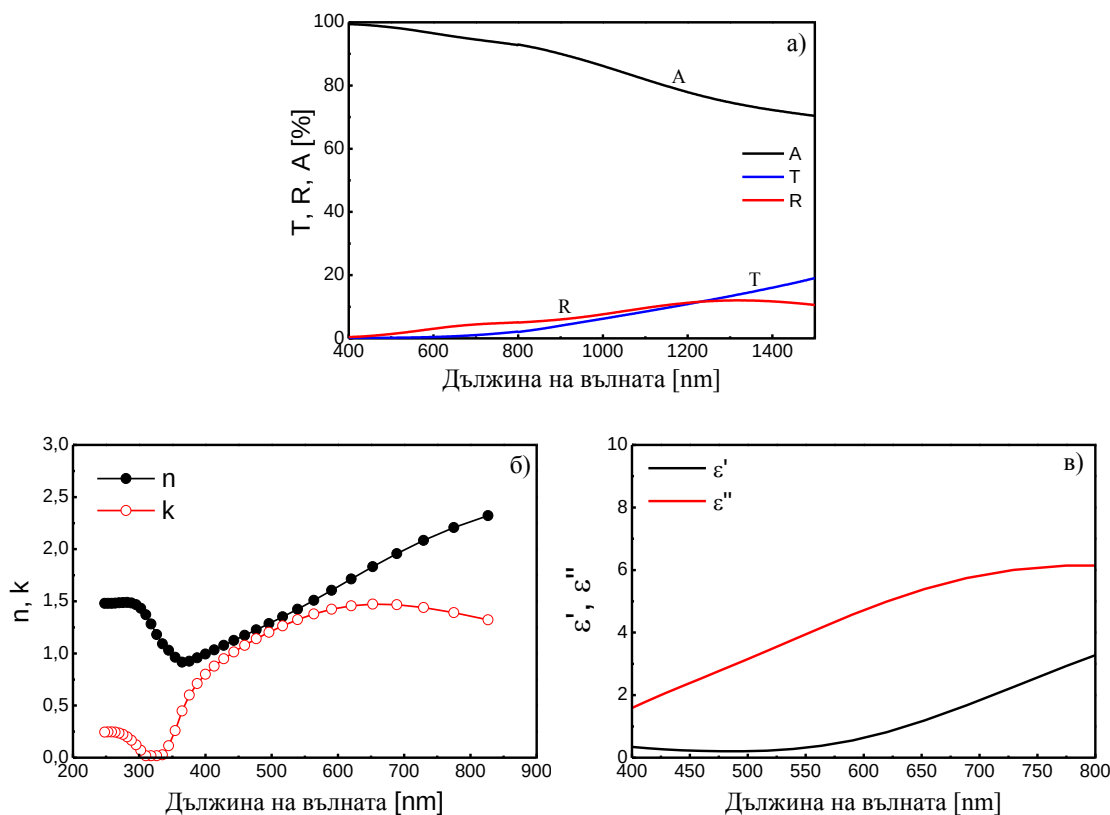
размер 16.81 nm. Изображенията от SEM показват, че преди прогряване частиците са хомогенно разпределени, докато след прогряване се наблюдава нехомогенно разпределение с тенденция за намаляване на концентрацията им.



Фиг. 6.4. Трансмисионна електронна микроскопия на нанокмпозит Ag-PVDF преди и след прогряване (а) и (б), хистограми за разпределение на частиците по размер, съответстващи на двете изображения (в) и (г).

6.2.4. Приложение на нанокмпозит Ag-PVDF като перфектен абсорбер

При последователно отлагане на 51 много тънки редуващи се слоеве от сребро и полимер PVDF беше получена структура с оптични свойства на перфектен абсорбер. Коефициентите на отражение и пропускане клоняха към 0, докато коефициентът на абсорбция A към 100 %. Чрез елипсометрични измервания беше показано, че стойностите на n и k са приблизително равни в спектралната област 400-600 nm, където коефициентът на абсорбция, A има максимална стойност (фигура 6.5а и б). Реалната част на комплексната диелектрична функция ε' показва най-ниските си стойности и те са в интервала от 0.22 до 0.55 (фигура 6.5. в). За дължини на вълната по-големи от 600 nm разликата между n и k нараства и стойностите на A намаляват.



Фиг. 6.5. Коефициент на пропускане, отражение и абсорбция (а), дисперсия на ефективните показатели на пречупване n и поглъщане k (б) и комплексната диелектрична функция (в) на покритие, изградено от 51 редуващи се слоеве сребро и PVDF

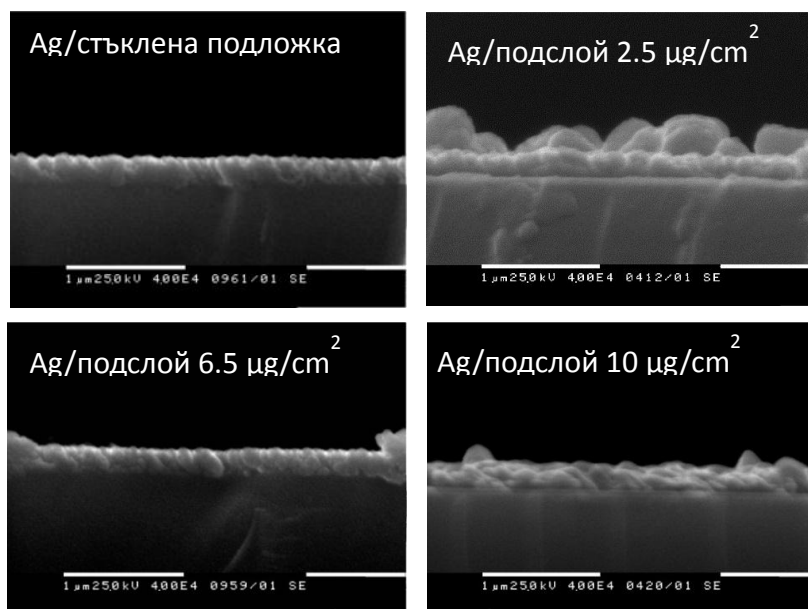
6.3. Получаване и изследване на тънки Ag слоеве с колонна структура

Чрез метода на термично отлагане под ъгъл могат да бъдат получени наноструктури под формата на колони и нанонишки. Такива структури намират приложение в SERS, поради граповостта на металната повърхност.

За получаване на тънки слоеве с колонна структура отложихме сребърни филми с дебелина 500 nm при ъгъл на падане на парите 85° върху чисти подложки от стъкло BK-7 и Si, както и върху предварително отложени много тънки сребърни слоеве с различна маса на отложено сребро. За израстването на колони при втория вариант използвахме метод основан на формирането на зародиши върху подложка, които служат за основа, подпомагайки процеса на самото израстване.

На фигура 6.6 е показано напречно сечение на сребърни слоеве, отложени под ъгъл върху чиста стъклена подложка, както и върху предварително създаден тънък сребърен слой от зародиши с различна

маса на отложеното вещество, които представляват така наречените студени кълъстери. На четирите снимки се наблюдават колонии с различен диаметър d_k . В случай на чиста стъклена подложка колоните изглеждат като сляти сфери или елипсоиди с по-малко напречно сечение в мястото на сливане с $d_k = 69$ nm. Няма обяснение на подобно поведение на формата на сребърни наноструктури в литературата до момента. Възможна причина може да бъде това, че среброто е мек и пластичен метал, което оказва влияние върху преразпределение на атомите при дифузия. Също е вероятно и израстването на колонии върху стъклена подложка без наличие на подслой да е причинено от образуването на топли кълъстери в процеса на отлагане върху подложката, което е част от механизма на израстване на сребърни наночастици разгледан подробно от Gromov и съавтори [76]. Тези кълъстери имат способността бързо да увеличават размера си, предизвиквайки засенчване на следващите падащи Ag атоми.

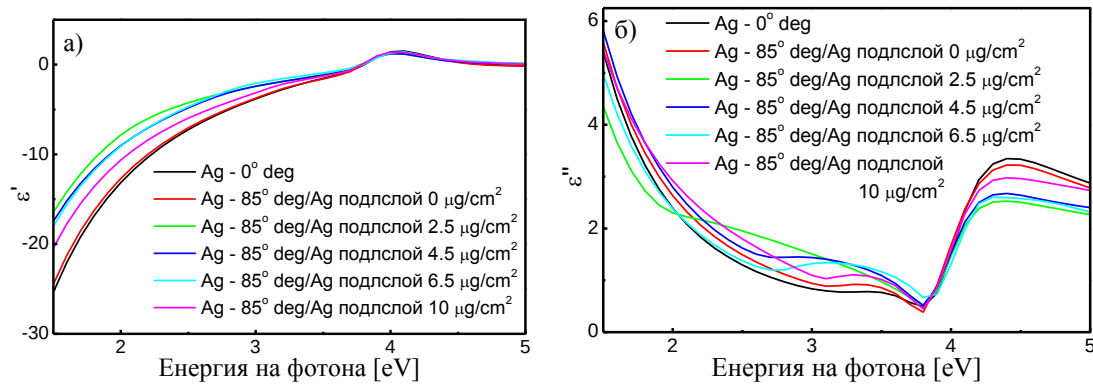


Фиг. 6.6. SEM изображение на срез на Ag слоеве, получени при отлагане под ъгъл 85° върху чиста стъклена подложка и предварително отложен тънък сребърен слой

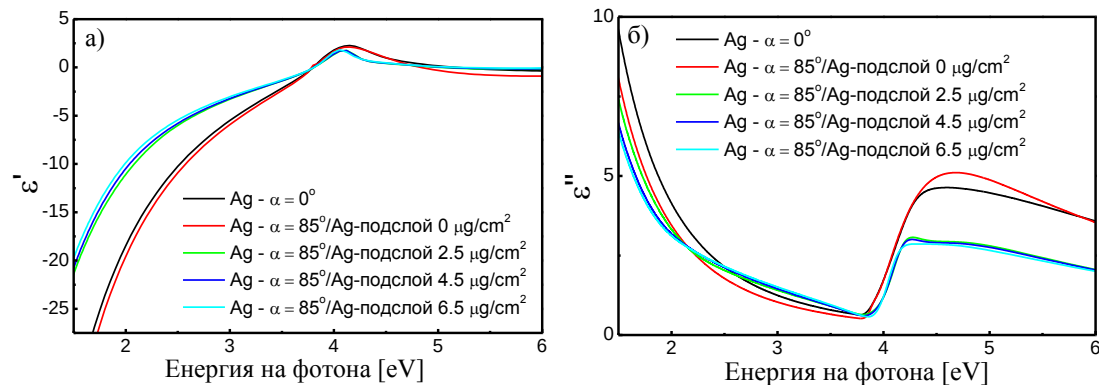
При най-малката маса на отложено вещество в подслой $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ е характерна по-ниска концентрация и по-малко ефективно сечение на първоначалните зародиши. Забелязват се отделни колонии с $d_k = 420$ nm и частично запълване на разстоянието между тях. В този случай е възможно едновременно протичане на следните механизми на израстване на нанокolonии в процеса на изпарение – загряване на студените кълъстери, при което нараства техния размер, реизпарение на кълъстери и ефект на засенчване за получаване на колонна структура. При $m_s = 6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ и $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ диаметърът на колоните е съответно 166 и 130 nm. Ъгълът $\beta_{\cos}$ на колонна ориентация според косинус правилото

(приложимо при ъгъл на падане на парите 85°) е изчислен 55° , а ъгъл β_{sem} от SEM изображението е измерен 45° .

Напречното сечение на Ag слоеве, получени при отлагане под ъгъл върху предварително отложен сребърен слой върху Si подложка не показва наличие на колонна структура при $m_s = 2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ и $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Причина за това е по-дребнозърнестата структура на слоевете върху Si подложка в сравнение с тези върху стъклена.



Фиг. 6.7. Дисперсия на реалната (а) и имагенерна (б) части на комплексната диелектрична функция на тънки сребърни слоеве отложени чрез термично изпарение при падане на парите под ъгъл върху стъклени подложки с различен сребърен подслой, определени чрез елипсометрични измервания.



Фиг. 6.8. Дисперсия на реалната (а) и имагенерна (б) части на комплексната диелектрична функция на тънки сребърни слоеве отложени чрез термично изпарение при падане на парите под ъгъл върху силициева подложка с различен сребърен подслой определени чрез елипсометрични измервания.

При изследване на оптичните свойства на сребърни слоеве отложени под ъгъл с помощта на спектрална елипсометрия показахме, че в случай на стъклена подложка и предварително отложен подслой с $m_s = 2,5, 4.5$ и $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ε'' показва наличие на ивица с повишено поглъщане в спектралния интервал 2.5-3.7 eV (фигура 6.7). Наличието на повърхностен плазмонен резонанс на границата на сребърните наноколони с подложката се потвърждава от изследването на повърхностната функция на диелектричните загуби, $\text{Im}\{-1/(1+\varepsilon)\}$ на границата слой-подложка. Гаусовата компонента на функцията свързана с разпространение на плазмонната вълна на границата метал-подложка показва максимум при $\sim 3\text{eV}$ за посочените количества отложено сребро.

На фигура 6.8 е показана дисперсията на комплексната диелектрична функция на тънки сребърни слоеве отложени под ъгъл на падане на парите 85° върху стъклена подложка при различна маса на отложено вещество в подслой. Вижда се, че ε' следва подобна зависимост от наличието на подслой, както и при стъклена подложка. Както видяхме от изследването чрез сканираща електронна микроскопия в случай на силициева подложка не се наблюдаваше изразена колонна структура. Това може да бъде причина, в спектъра на имагинерната част на диелектрична функция, ε'' да не наблюдава появата на пик в спектралната област 2.5-3.7 eV.

Приносът на многоплюсните взаимодействия от по-висок порядък са от съществено значение за разбирането на цялостния профил на абсорбционните пикове. Включването на такива взаимодействия в една многочастична система като разглежданите слоеве до момента водят до отместване на пика към по-ниските честоти и до разширяване на пълната ширина на половината максимум спрямо състояние в което се отчитат само диполни взаимодействия. В зависимост от разстоянието между часиците приносът на двата вида взаимодействие може да бъде различен. Използването на двата вида подложки в изследването, отлагането на слоевете с различна дебелина и при различна скорост и температура ни даде важна информация за характера на разпределение на частиците и взаимодействието между тях.

Основни изводи от дисертационния труд:

От направените изследвания в дисертационния труд бяха направени следните изводи:

1. В дисертацията е осъществено изследване, което разглежда влиянието на условията на отлагане върху структурата и оптичните свойства на тънки сребърни слоеве. Чрез използваните микроскопски методи и рентгенова дифракция са проследени и сравнени морфологичните характеристики и микроструктурата на покритията върху кристални и аморфни подложки при

различни скорости на отлагане и маса на отложеното вещество. Определени са моделите на израстване върху подложки от Si, оптично стъкло BK-7 и полимер.

2. С помощта на спектрофотометрични и елипсометрични измервания беше определена резонансната честота на възбуждане на локализирани плазмони върху повърхността на сребърните наночастици в зависимост от условията на отлагане.
3. Установено е, че за описание на дисперсията на диелектричната функция е необходимо използването на честотно зависим коефициент на затихване при тънки сребърни слоеве с островна структура, в които се наблюдава локализиран повърхностен плазмон.
4. В дисертацията е показано, че посредством термичното третиране могат да бъдат променени геометричните параметри на наноструктурите в тънките сребърни слоеве. Чрез отлагане на нанокompозити Ag-PMMA и Ag-PVDF е установена възможността за контрол на размера на сребърни наночастици.
5. Намерена е технология за получаване на тънки сребърни слоеве с такъв LSPR на наночастиците, който да съвпада с дължината на вълната на лазерно лъчение, възбуждащо Раманово разсейване.

Приноси:

1. Показно е, че подходящият избор на елипсометрични модели може да бъде използван за определяне на модела на израстване на тънкослойни покрития.
2. Използван е за първи път, в случай на тънки сребърни слоеве, дисперсионен модел с честотно зависим коефициент на затихване, Γ , който дава връзка между Γ и електронните състояния (ниво на Ферми, температура на електроните на нивото на Ферми) в сребърни наночастици.
3. Предложен е метод за анализ на модела на израстване на сребърните слоеве, който включва деконволюция на повърхностната функция на диелектричните загуби на две Гаусови компоненти и анализ на техните интензитети за определяне на честотите на повърхностен резонанс на границите сребро-въздух и сребро-подложка.
4. Моделиран е нанокompозит с оптични свойства на перфектен абсорбер при термично отлагане на 51 тънки редуващи се слоеве от сребро и полимер PVDF.
5. Установени са условията за получаване на колонна структура в сребърни слоеве върху силициева и стъклена подложки. Предложен е метод за използване на студени кълъстери с цел контрол на диаметъра на сребърни наноколони при термично отлагане под ъгъл.

Списък на авторски публикации, включени в дисертацията:

A1. **Lozanova, V.**, Tasseva, J., & Todorov, R. (2013). Grain size effect on the optical properties of thin silver films. Bulgarian Chemical Communications Special Issue B, 43-46. **WoS**: IF (2013)=0.349, Q4; **Scopus**: SJR (0.175), Q4.

A2. Todorov, R., **Lozanova, V.**, Knotek, P., Černošková, E., & Vlček, M. (2017). Microstructure and ellipsometric modelling of the optical properties of very thin silver films for application in plasmonics. Thin Solid Films, 628, 22-30. **WoS**: IF (2017)=1.939, Q2, **Scopus**: SJR(0.617) Q2.

Участия в научни мероприятия:

1. **V. Lozanova**, J. Tasseva, R. Todorov, Size effect on the optical properties of thin silver films, юбилейната научна сесия “Интердисциплинарна химия”, 2013, Bankya, Bulgaria (постер).
2. **V. Lozanova**, A Lalova, L. Soserov, R. Todorov, Optical and electrical properties of very thin chromium films for optoelectronic devices, VEIT 2013, Sozopol, Bulgaria (постер).
3. **V. Lozanova**, R. Todorov, Microstructure and Optical Properties of Thermally Evaporated Very Thin Silver Films, Национална научна конференция по физика, 2014, Plovdiv, Bulgaria (постер).
4. R. Todorov, A. Lalova, **V. Lozanova**, Optical Properties of Thin Ag/As-S-Ge Films, Национална научна конференция по физика, 2014, Plovdiv, Bulgaria (постер).
5. **V. Lozanova**, R. Todorov, Effect of the deposition rate on the microstructure and optical properties of very thin silver films, 16th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology NANO 2014, Sofia, Bulgaria (постер).
6. R.Todorov, **V. Lozanova**, P.Knotek, E.Cernoskova, M.Vlcek, Microstructure and Ellipsometric Modeling of the Optical Properties of Very Thin Silver Films for Plasmonic Application, Трети Национален Конгрес по физически науки, 2016 г., Интерекспо център, Sofia, Bulgaria.

Списък на научни публикации, цитиращи авторски статии:

Lozanova, V., Tasseva, J., & Todorov, R. (2013). Grain size effect on the optical properties of thin silver films. Bulgarian Chemical Communications Special Issue B, 43-46.

1. Rani, R. A., Zoolfakar, A. S., Alrokayan, S., Khan, H., & Rusop, M. (2018, May). Niobium oxide synthesized via etching agent-assisted hydrothermal process: A films with low reflectance properties. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1963, No. 1, p. 020002). AIP Publishing LLC.

2. Wood, A. J. (2016). Fabrication and characterization of a plasmonic grating platform for enhanced fluorescence biosensor applications (Doctoral dissertation, University of Missouri-Columbia).
3. Wood, A. J., Chen, B., Pathan, S., Bok, S., Mathai, C. J., Gangopadhyay, K., ... & Gangopadhyay, S. (2015). Influence of silver grain size, roughness, and profile on the extraordinary fluorescence enhancement capabilities of grating coupled surface plasmon resonance. *RSC Advances*, 5(96), 78534-78544.

Todorov, R., Lozanova, V., Knotek, P., Černošková, E., & Vlček, M. (2017). Microstructure and ellipsometric modelling of the optical properties of very thin silver films for application in plasmonics. *Thin Solid Films*, 628, 22-30.

1. Arfaoui, A., Mhamdi, A., & Amlouk, M. (2020). Physical investigations on mixed quaternary oxide $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{MoO}_4)$ thin film. *Optik*, 205, 164254.
2. Ghorbani, M., Aghdam, A. S., Gevari, M. T., Koşar, A., Cebeci, F. Ç., Grishenkov, D., & Svagan, A. J. (2020). Facile hydrodynamic cavitation ON CHIP via cellulose nanofibers stabilized perfluorodroplets inside layer-by-layer assembled SLIPS surfaces. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122809.
3. Cortés-López, S., Gastélum-Acuña, S. L., Flores-Ruiz, F. J., Garcia-Vazquez, V., García-Llamas, R., & Pérez-Rodríguez, F. (2020). Berreman effect in bimetallic nanolayered metamaterials. *Optical Materials*, 99, 109578.
4. Oje, A. I., Ogwu, A. A., Mirzaeian, M., Oje, A. M., & Tsendzughul, N. (2019). Silver thin film electrodes for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 488, 142-150.
5. Aghdam, A. S., Ghorbani, M., Deprem, G., Cebeci, F. Ç., & Koşar, A. (2019). A new method for intense cavitation bubble generation on layer-by-layer assembled slips. *Scientific reports*, 9(1), 1-13.
6. Корчагин, С. А., Клинаев, Ю. В., Терин, Д. В., & Романчук, С. П. (2019). МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТРАЖАЮЩЕГО ЭКРАНА ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ. In *Проблемы управления, обработки и передачи информации (УОПИ-2018)* (pp. 409-412).
7. Singh, K. P., Majumdar, J., & Bhattacharjee, S. (2020). Tuning optical properties of atomically heterogeneous systems created by plasma-based low-energy ion beams. *Applied Optics*, 59(14), 4507-4516.
8. Abbas, N., Shad, M. R., Hussain, M., Mehdi, S. M. Z., & Sajjad, U. (2019). Fabrication and characterization of silver thin films using physical vapor deposition, and the investigation of annealing effects on their structures. *Materials Research Express*, 6(11), 116437.

9. Castillo-Lopez, S. G., Krokhn, A. A., Makarov, N. M., & Pérez-Rodríguez, F. (2019). Electrodynamics of superlattices with ultra-thin metal layers: quantum Landau damping and band gaps with nonzero density of states. *Optical Materials Express*, 9(2), 673-686.
10. Akin Sonmez, N., Donmez, M., Comert, B., & Ozcelik, S. (2018). Ag/M-seed/AZO/glass structures for low-E glass: Effects of metal seeds. *International Journal of Applied Glass Science*, 9(3), 383-391.
11. Ciesielski, A., Skowronski, L., Górecka, E., Kierdaszuk, J., & Szoplik, T. (2018). Growth model and structure evolution of Ag layers deposited on Ge films. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 66-76.
12. Oje, A. I., Ogwu, A. A., Mirzaeian, M., & Tsendzughul, N. (2018). Electrochemical energy storage of silver and silver oxide thin films in an aqueous NaCl electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 829, 59-68.
13. Peng, Y., Zhang, L., Cheng, N., & Andrew, T. L. (2017). ITO-Free Transparent Organic Solar Cell with Distributed Bragg Reflector for Solar Harvesting Windows. *Energies*, 10(5), 707.

Исползвана литература:

- [1]. Maier, S. A. (2007). Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- [2]. Takele, H., Kulkarni, A., Jebil, S., Chakravadhanula, V. S. K., Hanisch, C., Strunskus, T., Zaporojtchenko, V., & Faupel, F. (2008). Plasmonic properties of vapour-deposited polymer composites containing Ag nanoparticles and their changes upon annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(12), 125409.
- [3]. Ashkarran, A. A., & Bayat, A. (2013). Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement. *International Nano Letters*, 3(1), 50.
- [4]. Shahbazyan, T. V., & Stockman, M. I. (Eds.). (2013). Plasmonics: theory and applications. Dordrecht: Springer Netherlands
- [5]. Lv, J. (2013). Effect of wettability on surface morphologies and optical properties of Ag thin films grown on glass and polymer substrates by thermal evaporation. *Applied surface science*, 273, 215-219.
- [6]. Wang, R. C., Lin, Y. X., Huang, M. R., & Chao, C. Y. (2013). Orientation-controlled growth and optical properties of diverse Ag nanoparticles on Si (100) and Si (111) wafers. *Nanotechnology*, 24(4), 045601.
- [7]. Wei, H., & Eilers, H. (2009). From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2), 459-465.
- [8]. Melpignano, P., Cioarec, C., Clergereaux, R., Gherardi, N., Villeneuve, C., Datas, L. (2010). Organic Electronics: physics, materials, applications 11(6), 1111-1119
- [9]. Zhang, J., Fryauf, D. M., Garrett, M., Logeeswaran, V. J., Sawabe, A., Islam, M. S., & Kobayashi, N. P. (2015). Phenomenological model of the growth of ultrasmooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer. *Langmuir*, 31(28), 7852-7859.
- [10]. Thouti, E., Chander, N., Dutta, V., & Komarala, V. K. (2013). Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. *Journal of Optics*, 15(3), 035005.

- [11]. Frey, L., Parrein, P., Viot, L., Pellé, C., & Raby, J. (2014). Thin film characterization for modeling and optimization of silver-dielectric color filters. *Applied optics*, 53(8), 1663-1673.
- [12]. Ovchinnikov, V., Shevchenko, A. (2013). Self-organization-based fabrication of stable noble-metal nanostructures on large-area dielectric substrates. *Journal of Chemistry*, 158431
- [13]. Oates, T. W. H., Ryves, L., Bilek, M. M. M., & McKenzie, D. R. (2005). Accurate determination of optical and electronic properties of ultra-thin silver films for biosensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(1), 146-152.
- [14]. Liu, H., Wang, B., Leong, E. S., Yang, P., Zong, Y., Si, G., Teng, J., & Maier, S. A. (2010). Enhanced surface plasmon resonance on a smooth silver film with a seed growth layer. *ACS nano*, 4(6), 3139-3146.
- [15]. Singh, S. K., & Singhal, R. (2018). Thermal-induced SPR tuning of Ag-ZnO nanocomposite thin film for plasmonic applications. *Applied Surface Science*, 439, 919-926.
- [16]. Ciesielski, A., Skowronski, L., Trzcinski, M., & Szoplik, T. (2017). Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing. *Applied Surface Science*, 421, 349-356.
- [17]. Logeeswaran, V. J., Kobayashi, N. P., Islam, M. S., Wu, W., Chaturvedi, P., Fang, N. X., Wang, S. Y., & Williams, R. S. (2009). Ultrasmooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer. *Nano letters*, 9(1), 178-182.
- [18]. Ke, L., Lai, S. C., Liu, H., Peh, C. K. N., Wang, B., & Teng, J. H. (2012). Ultrasmooth silver thin film on PEDOT: PSS nucleation layer for extended surface plasmon propagation. *ACS applied materials & interfaces*, 4(3), 1247-1253.
- [19]. Stefaniuk, T., Wróbel, P., Trautman, P., & Szoplik, T. (2014). Ultrasmooth metal nanolayers for plasmonic applications: surface roughness and specific resistivity. *Applied optics*, 53(10), B237-B241.
- [20]. Stefaniuk, T., Wróbel, P., Górecka, E., & Szoplik, T. (2014). Optimum temperature for deposition of ultrasmooth silver nanolayers. *Nanoscale Res. Lett*, 9, 153.
- [21]. Wróbel, P., Stefaniuk, T., Trzcinski, M., Wronkowska, A. A., Wronkowski, A., & Szoplik, T. (2015). Ge wetting layer increases ohmic plasmon losses in Ag film due to segregation. *ACS applied materials & interfaces*, 7(17), 8999-9005.
- [22]. Stefaniuk, T., Ciesielski, A., Wróbel, P., Wronkowska, A. A., Wronkowski, A., Skowroński, L., & Szoplik, T. (2015). Optical parameters of 10 nm to 100 nm thick silver films. *Rom. Rep. Phys.*, 67(2015), 1331-1333.
- [23]. Krishna, H., Sachan, R., Strader, J., Favazza, C., Khenner, M., & Kalyanaraman, R. (2010). Thickness-dependent spontaneous dewetting morphology of ultrathin Ag films. *Nanotechnology*, 21(15), 155601.
- [24]. Ge, J., Li, Y., Wang, J., Pu, Y., Xue, W., & Liu, X. (2016). Green synthesis of graphene quantum dots and silver nanoparticles compounds with excellent surface enhanced Raman scattering performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 166-171
- [25]. Borges, J., Ferreira, C. G., Fernandes, J. P., Rodrigues, M. S., Proença, M., Apreutesei, M., Alves, E., Barradas, N. P., Moura, C., & Vaz, F. (2018). Thin films of Ag–Au nanoparticles dispersed in TiO₂: influence of composition and microstructure on the LSPR and SERS responses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(20), 205102.
- [26]. Boginskaya, I., Sedova, M., Baburin, A., Afanas'ev, K., Zverev, A., Echeistov, V., Ryzhkov, V., Rodionov, I., Tonanaiskii, B., Ryzhkov, I., & Lagarkov, A. (2019). SERS-Active Substrates Nanoengineering Based on e-Beam Evaporated Self-Assembled Silver Films. *Applied Sciences*, 9(19), 3988

- [27]. Gromov, D. G., Savitskiy, A. I., Pavlova, L. M., Borgardt, N. I., Grishina, Y. S., Dubkov, S. V., & Trifonov, A. Y. (2014, December). Formation of gold and silver cluster arrays using vacuum-thermal evaporation on a non-heated substrate. In International Conference on Micro-and Nano-Electronics 2014 (Vol. 9440, p. 94400E). International Society for Optics and Photonics.
- [28]. Lee, K. C., Lin, S. J., Lin, C. H., Tsai, C. S., & Lu, Y. J. (2008). Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surface and Coatings Technology*, 202(22-23), 5339-5342.
- [29]. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677.
- [30]. Charlé, K. P., König, L., Nepijko, S., Rabin, I., & Schulze, W. (1998). The Surface Plasmon Resonance of Free and Embedded Ag-Clusters in the Size Range $1, 5 \text{ nm} < D < 30 \text{ nm}$. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 33(7-8), 1085-1096.
- [31]. Fernández-Arias, M., Zimbone, M., Boutinguiza, M., Del Val, J., Riveiro, A., Privitera, V., Grimaldi, M. G., & Pou, J. (2019). Synthesis and Deposition of Ag Nanoparticles by Combining Laser Ablation and Electrophoretic Deposition Techniques. *Coatings*, 9(9), 571.
- [32]. Carton, O., Ghaymouni, J., Lejeune, M., & Zeinert, A. (2013). Optical characterization of porous sputtered silver thin films. *Journal of Spectroscopy*, 307824
- [33]. Sennett, R. S., & Scott, G. D. (1950). The structure of evaporated metal films and their optical properties. *Josa*, 40(4), 203-211
- [34]. Ehrenreich, H. R. P. H., & Philipp, H. R. (1962). Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review*, 128(4), 1622.
- [35]. Dujardin, M. M., & Theye, M. L. (1971). Investigation of the optical properties of Ag by means of thin semi-transparent films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(9), 2033-IN1.
- [36]. Drachev, V. P., Chettiar, U. K., Kildishev, A. V., Yuan, H. K., Cai, W., & Shalaev, V. M. (2008). The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Optics express*, 16(2), 1186-1195.
- [37]. Charton, C., & Fahland, M. (2003). Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 174, 181-186.
- [38]. Hutter, E., & Fendler, J. H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced materials*, 16(19), 1685-1706.
- [39]. Trügler, A. (2011). Optical properties of metallic nanoparticles. na.
- [40]. Reddy, H., Guler, U., Chaudhuri, K., Dutta, A., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., & Boltasseva, A. (2017). Temperature-dependent optical properties of single crystalline and polycrystalline silver thin films. *ACS Photonics*, 4(5), 1083-1091.
- [41]. Ciesielski, A., Skowronski, L., Trzcinski, M., & Szoplik, T. (2017). Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing. *Applied Surface Science*, 421, 349-356.
- [42]. Campos, A., Troc, N., Cottancin, E., Pellarin, M., Weissker, H. C., Lermé, J., Kociak, M., & Hillenkamp, M. (2019). Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments. *Nature Physics*, 15(3), 275-280
- [43]. Ciesielski, A., Skowronski, L., Górecka, E., Kierdaszuk, J., & Szoplik, T. (2018). Growth model and structure evolution of Ag layers deposited on Ge films. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 66-76.
- [44]. Gong, J., Dai, R., Wang, Z., & Zhang, Z. (2015). Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: Determination by ellipsometry iterated with transmittance method. *Scientific reports*, 5(1), 1-5.

- [45]. Yang, H. U., D'Archangel, J., Sundheimer, M. L., Tucker, E., Boreman, G. D., & Raschke, M. B. (2015). Optical dielectric function of silver. *Physical Review B*, 91(23), 235137.
- [46]. Khan, M. A. M., Kumar, S., Ahamed, M., Alrokayan, S. A., & AlSalhi, M. S. (2011). Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. *Nanoscale research letters*, 6(1), 434.
- [47]. Al-Shukri, A. M. (2007). Thin film coated energy-efficient glass windows for warm climates. *Desalination*, 209(1-3), 290-297
- [48]. El-Shamy, A. G., Attia, W., & El-Kader, K. A. (2014). The optical and mechanical properties of PVA-Ag nanocomposite films. *Journal of alloys and compounds*, 590, 309-312.
- [49]. Pendry, J. B. (2003). Focus issue: Negative refraction and metamaterials. *Optics Express*, 11(7), 639-639
- [50]. Shahbazy, T. V., & Stockman, M. I. (Eds.). (2013). *Plasmonics: theory and applications*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- [51]. Zhou, C., Yu, J., Qin, Y., & Zheng, J. (2012). Grain size effects in polycrystalline gold nanoparticles. *Nanoscale*, 4(14), 4228-4233
- [52]. Cai, W., & Shalaev, V. M. (2010). *Optical metamaterials* (Vol. 10, No. 6011). New York: Springer
- [53]. Garnett, J. M. (1904). XII. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 203(359-371), 385-420
- [54]. Bruggeman, V. D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik*, 416(7), 636-664
- [55]. Недялков, Н. (2014). "Оптични свойства на наночастици от благородни метали". Проф. Марин Дринов
- [56]. Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2012). Sensing using localised surface plasmon resonance sensors. *Chemical Communications*, 48(72), 8999-9010
- [57]. Yi, Z., Li, X., Xu, X., Chen, X., Ye, X., Yi, Y., Duan, T., Tang, Y., Liu, J., & Yi, Y. (2018). Nanostrip-induced high tunability multipolar fano resonances in a Au ring-strip nanosystem. *Nanomaterials*, 8(8), 568
- [58]. Chalana, S. R., Ganesan, V., & Mahadevan Pillai, V. P. (2015). Surface plasmon resonance in nanostructured Ag incorporated ZnS films. *AIP Advances*, 5(10), 107207.
- [59]. Li, D., Carrette, M., Granier, A., Landesman, J. P., & Goulet, A. (2012). Spectroscopic ellipsometry analysis of TiO₂ films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition in oxygen/titanium tetraisopropoxide plasma. *Thin Solid Films*, 522, 366-371.
- [60]. Lončarić, M., Sancho-Parramon, J., Pavlović, M., Zorc, H., Dubček, P., Turković, A., Bernstorff, S., Jakopic, G., & Haase, A. (2009). Optical and structural characterization of silver islands films on glass substrates. *Vacuum*, 84(1), 188-192.
- [61]. Pillai, S., Catchpole, K. R., Trupke, T., & Green, M. A. (2007). Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of applied physics*, 101(9), 093105
- [62]. Charton, C., & Fahland, M. (2001). Optical and electrical properties of sputtered Ag films on PET webs. *Surface and Coatings Technology*, 142, 175-180.
- [63]. Paetzold, U. W., Meier, M., Moulin, E., Smirnov, V., Pieters, B. E., Rau, U., & Carius, R. (2013). Plasmonic back contacts with non-ordered Ag nanostructures for light trapping in thin-film silicon solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 178(9), 630-634.

- [64]. Haidari, G., Hajimahmoodzadeh, M., Fallah, H. R., & Varnamkhasti, M. G. (2015). Effective medium analysis of thermally evaporated Ag nanoparticle films for plasmonic enhancement in organic solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 85, 294-304
- [65]. Schleberger, M., Fujita, D., Scharfschwerdt, C., & Tougaard, S. (1995). Growth and in-depth distribution of thin metal films on silicon (111) studied by XPS: inelastic peak shape analysis. *Surface science*, 331, 942-947
- [66]. Gotoh, Y., & Ino, S. (1983). Epitaxial growth of silver on an Si (111) 7×7 surface at room temperature. *Thin Solid Films*, 109(3), 255-261
- [67]. Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., & Maradudin, A. A. (2005). Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics reports*, 408(3-4), 131-314.
- [68]. Ming, Z., Yao-Peng, L., Sheng, Z., & Ding-Quan, L. (2015). Optical properties and surface morphology of thin silver films deposited by thermal evaporation. *Chinese Physics Letters*, 32(7), 077802
- [69]. Ward, L. (1984). The accuracy of some mixed photometric and polarimetric functions in the determination of the optical constants of thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17(9), 1781.
- [70]. Ward, L. (2002). Contours of constant Δ and Ψ in the ϵ_2 - ϵ_4 plane for the ellipsometric functions. *Optics & Laser Technology*, 34(7), 513-521.
- [71]. Palik, E. D. (1997). *Handbook of optical constants of solids*, Academic press. New York
- [72]. Bortchagovsky, E. G., Dejneka, A., Jastrabik, L., Lozovski, V. Z., & Mishakova, T. O. (2011). Model of the effective-medium approximation for nanostructured layers with the account of interparticle interactions and its ellipsometric registration. *Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti-Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 89(S1).
- [73]. Tjaden, B., Cooper, S. J., Brett, D. J., Kramer, D., & Shearing, P. R. (2016). On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12, 44-51.
- [74]. Sun, X., Hong, R., Hou, H., Fan, Z., & Shao, J. (2007). Thickness dependence of structure and optical properties of silver films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(17), 6962-6966.
- [75]. Ruske, F., Pflug, A., Sittinger, V., Szyszka, B., Greiner, D., & Rech, B. (2009). Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 518(4), 1289-1293.
- [76]. Gromov, D. G., Pavlova, L. M., Savitsky, A. I., & Trifonov, A. Y. (2015). Nucleation and growth of Ag nanoparticles on amorphous carbon surface from vapor phase formed by vacuum evaporation. *Applied Physics A*, 118(4), 1297-1303.