



بررسی اثر دمای بازپخت در پدیده پلاسمون‌های سطحی جایگزیده متاثر از عمق نفوذ و اندازه‌ی نانو ذرات نقره در محیط پیرامونی نیمه رسانای اکسید تنگستن

حامد نجفی آشتیانی

دانشیار، دانشگاه ولایت، ایرانشهر، h.najafi@velayat.ac.ir

چکیده

امروزه پژوهشها بر روی نانو ساختارهای پلاسمونیک جدید، که توانایی همزمانی عملکرد به عنوان آشکارسازهای نوری و محرک را دارا باشند، برای بسیاری از کاربردها در زمینه های سنجش زیستی، الکترو و فوتوکاتالیز، الکتروشیمی، و تولید سوخت زیستی ضروری به نظر می‌رسد. در اکثر این حوزه های تحقیقاتی، نسبت سطح به حجم زیاد و همچنین تراکم بالای نقاط دارای سطح فعال، مورد انتظار است که از این رو، نانوذرات دارای ویژگی های پلاسمونی را برجسته تر از دیگر ساختارها می‌سازد. در میان این نانوذرات فلزی، نانوذرات نقره عملکرد پلاسمونی بهتری را دارا می‌باشند. اما از سوی دیگر اکسید شدن سریع این فلز، نقطه آسیب پذیری آن و دور شدن از عملکرد پلاسمونی را به همراه دارد. در این پژوهش به دنبال یافتن عملکرد تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره در محیط شبکه میزبان نیمه رسانای اکسید تنگستن هستیم که با روش لایه نشانی فیزیکی کندوپاش مگنترون ضربه ای با توان بالا لایه نشانی شده اند. دمای بازپخت پس از لایه نشانی علاوه بر افزایش عمق نفوذ ذرات در شبکه میزبان، با تجمع ذرات و تشکیل نانو خوشه‌های نقره با ابعاد بزرگتر موجب پدیدار شدن پدیده تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات شده و به طور همزمان مانع از اکسید شدن آنها در معرض اتمسفر می‌گردد.

واژه های کلیدی

فلزات نجیب، نانوذرات، پلاسمون سطحی، هایپیمز^۱

۱. مقدمه

نانوذرات فلزات نجیب به دلیل ویژگی‌های پلاسمونیک شگفت‌انگیزشان، در دهه‌های گذشته به طور فعال مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. [۱] مفهوم برهمکنش تشدید پلاسمون بین چنین ذرات فلزی برای اولین بار توسط یاماگوشی^۲ مطرح شد و این نظریه در انتشارات بعدی او برای توضیح میرایی طیف های لایه‌های دارای جزیره‌های کوچک نقره توسعه پیدا کرد. [۲]

وابستگی ذاتی شکل و اندازه فرکانس تشدید نوری فلزات نجیب، امکان تنظیم دقیق طیف تشدید پلاسمونی و یا تولید نقاط داغ پلاسمونی را فراهم می‌آورد. هنگامی که از نانو ساختارهای پلاسمونی در فوتونیک، اپتوالکترونیک، تجزیه و تحلیل زیستی و یا تشخیص زیستی استفاده می‌شود، دستکاری تشدید پلاسمون در یک محدوده طیفی وسیع اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. [۳] پدیده‌های تشدید پلاسمون سطحی (SPR) نیز از سال‌ها پیش به جهت افزایش شدید و محصور شدن میدان‌های الکتریکی در نزدیکی سطوح فلزات نجیب توجه دوچندانی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، واضح است که برای بسیاری از کاربردها، بیشتر نانوذرات فلزات نجیب، که معمولاً برای نانو پلاسمونیک‌ها استفاده می‌شوند، به طور همزمان قادر به نشان دادن تمام ویژگی‌های مورد انتظار از خود را ندارند. به عنوان مثال، تشدیدهای پلاسمونی چندگانه در محدوده طیف نور مرئی یا محدوده طیف ماوراء بنفش، نسبت سطح به حجم بالا و یا چگالی بالای نقاط کاتالیزوری بطور همزمان کمتر مشاهده و گزارش شده است. اما به طور خاص، برای کاربردهای نانو ساختارهای فلزات نجیب در زمینه الکترواپتیکی، نسبت سطح به حجم بالا همراه با تشدیدهای پلاسمونی چندگانه در محدوده طیف نور مرئی و یا محدوده طیف ماوراء بنفش بسیار مهم است.

فرکانس پلاسمون سطحی علاوه بر اندازه و ابعاد ذرات، به شدت به محیط دی الکتریک پیرامون ذرات نیز وابسته است. [۴] از اینرو، برای اندازه های قبل مقایسه با طول موج نور، اثرات عقب ملندگی نقش مهمی ایفا می‌کنند. اینها ناشی از تفاوت در فاز نور فرودی در یک ذره است و در نتیجه، نوسانات بار سطحی (پلاسمون های سطحی) دارای ویژگی چند قطبی خواهند بود. [۵]

با این حال، وجود دو مشکل عمده تشدید پلاسمونی را به شدت کاهش می‌دهد. نخست آنکه، نانوذرات کوچک (با قطر کمتر از ۱۵ نانومتر) تشدید پلاسمون مشخصی را به دلیل کاهش سطح مقطع نشان نمی‌دهند و دوم، نسبت سطح به حجم زیاد، تشدید پلاسمون را



به شدت کاهش می‌دهد. از اینرو، یافتن حالت بهینه در عملکرد تشدید پلاسمونی اهمیت پیدا می‌کند. [۶]

نانوذرات فلز نجیب به دلیل تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده خود (LSPR) جذب و پراکندگی انتخابی را در طول موج‌های نور خاص در محدوده مرئی نشان می‌دهند. پراکندگی نور از نانوذرات به اندازه‌ای قوی است که می‌توان مستقیماً توسط یک دوربین دیجیتال رنگی و یا به صورت بصری با استفاده از میکروسکوپ نوری مشاهده گردد. [۷]

تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده نانوذرات فلزی نتیجه نوسان جمعی الکترون‌های رسلنا ذره در اثر برهمکنش با نور فرودی البته زمانی که نانو ساختار کوچک‌تر از طول موج نور باشد، است. در میان نانوذرات فلز نجیب، نانو نقره به دلیل آنکه کمترین تلفات پلاسمونیک را در طیف مرئی دارد، ایده‌آل ترین است. [۸]

نانوساختارهای فلز نجیب به دلیل چگالی بالای الکترون‌های آزاد، این برهمکنش قوی نور-ماده را نشان می‌دهند. در دهه‌ی گذشته، تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده در نانو بلورهای نیمه هادی و اکسید فلزی با ناخالصی بالای نانوذرات فلزات نجیب مشاهده شده است، که به چگالی بالای حامل‌های بار آزاد ارائه شده توسط نانوذرات دوپینگ نسبت داده شده است.

در این تحقیق، در پی آن هستیم تا بتوانیم با روش آزمایشگاهی راهی برای تولید نانوذرات نقره با ابعاد مناسب که بتوانند اثر پدیده تشدید پلاسمون سطحی را در ساختار شبکه میزبان یک اکسید فلزی نظیر اکسید تنگستن ایجاد کند، بیابیم. علاوه بر این، تحقق ضمانت عدم اکسیداسیون نانوذرات نقره که در مواجهه با اتمسفر به سرعت اکسید می‌شوند نیز هدف جانبی برای تضمین اثرات پلاسمونی خواهد بود.

۲/AmTorr و ولتاژ بیاس زیرلایه‌ها ۵۰- ولت در فرآیند لایه نشانی ثابت نگه داشته شدند. توان اعمال شده جهت کندوپاش از تارگت تنگستن معادل ۱۷/۵ کیلووات و توسط منبع تغذیه پالسی RUP7 فراهم شده است. طول پالس ۷۵ میکروثانیه و فرکانس ۱۵۰ هرتز تنظیم شده‌اند. توان اعمالی به تارگت نقره معادل ۱۲/۳ کیلووات بدون تغییر در طول پالس و فرکانس جهت چیدمان نانوذرات نقره در ساختار اکسید تنگستن استفاده شده است. فشار محفظه لایه نشانی ۳/۴mTorr و تنها از گاز آرگون با آهنگ شارش ۱۵ sccm در فرآیند لایه نشانی استفاده شده است.

در پایان فرآیند لایه نشانی نمونه‌ها در خلاء در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ دقیقه بازپخت شده‌اند. محدودیت دمای انتهایی ۴۰۰ درجه به علت نرم شدن زیرلایه‌های شیشه در دماهای بالاتر بوده است.



شکل ۱. نمای دستگاه لایه نشانی هایپیمز

۲. بخش تجربی

۱.۲. مواد

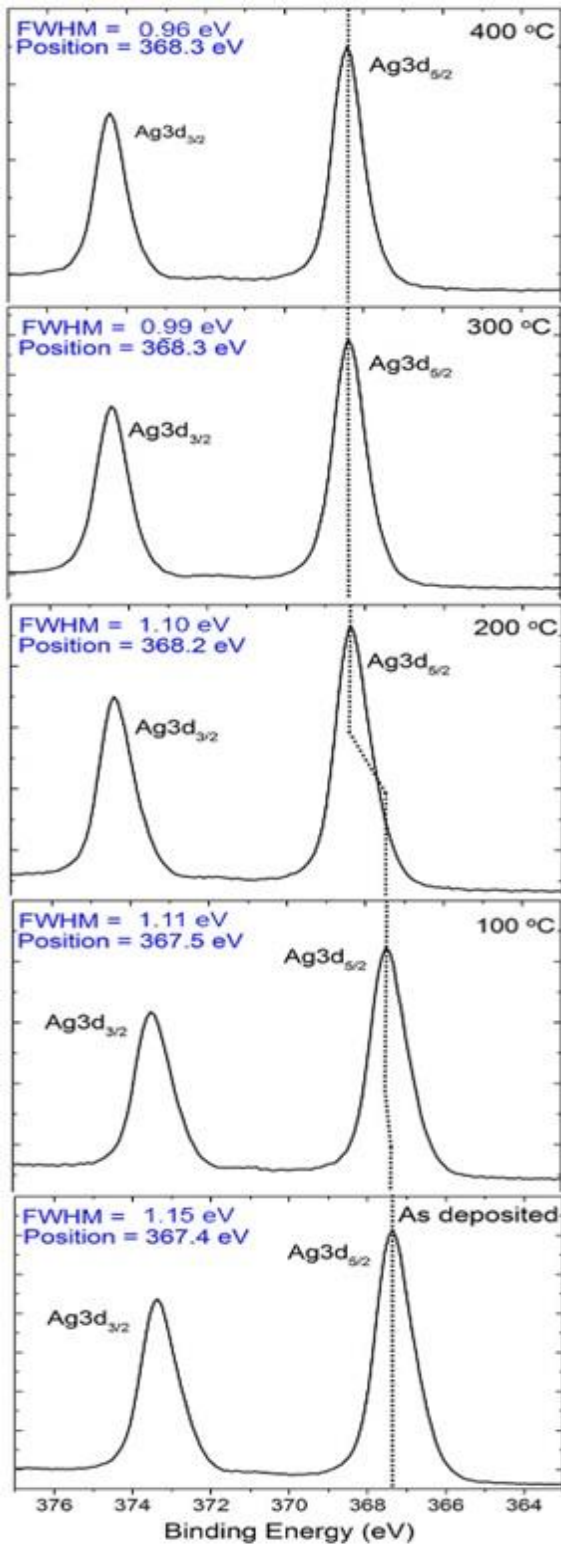
زیرلایه‌های شیشه با ضخامت ۱/۲ میلی‌متر و ویفر سیلیکونی با ضخامت ۰/۶ میلی‌متر به منظور لایه نشانی استفاده شده‌اند. زیرلایه‌ها قبل از لایه نشانی توسط استون و اتانول به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک تمیز و سپس با آب دیونیزه شسته شدند. تارگت‌های کندوپاش نقره و تنگستن با درجه خلوص بالای بیش از ۹۹/۹۹ درصد به ترتیب به عنوان فلز نجیب و فلز مورد استفاده برای ساختار اکسیدی دی الکتربک پیرامونی در لایه نشانی با روش هایپیمز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گازهای با خلوص بالای ۹۹/۷ درصد از آرگون و اکسیژن نیز در فرآیند لایه نشانی بکار گرفته شده‌اند.

۲.۲. فرآیند لایه نشانی هایپیمز

شکل ۱ نمای کلی دستگاه لایه‌نشانی هایپیمز را نشان می‌دهد. در لایه نشانی لایه‌های اکسید تنگستن نسبت گاز واکنشی اکسیژن به مجموع گاز آرگون و اکسیژن ۷۰ درصد انتخاب شد. فشار محفظه لایه نشانی

۳.۲. دستگاه‌های تجزیه و تحلیل

طیف سنج الیپسومتری (2000D, JA Woollam Co.) به منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نشانی شده بر روی زیرلایه سیلیونی در ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر مربع مورد استفاده قرار گرفته است. بازه‌ی طول موج ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر با گامهای ۵ نانومتر و در زاویه‌های برخورد ۶۵، ۷۰ و ۷۵ درجه برای ثبت نتایج داده‌های طیف‌سنجی الیپسومتری تنظیم شده است.



شکل ۲. طیف های فوتوالکترون اشعه ایکس Ag3d برای نانوکامپوزیت تنگستن-نقره در دماهای مختلف بازپخت

طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس^۳ به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی نانوذرات نقره به جهت اطمینان از غیراکسیدی بودن ذرات نقره به همراه نرم افزار CasaXPS مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این، طیف سنجی اپتیکی محدوده نور مرئی-ماوراء بنفش در گستره ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر برای نمونه‌های لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشه برای تخمین اثرات پلاسمون‌های سطحی در طیف‌های جذب اپتیکی بکار گرفته شده است.

۲. نتایج و بحث

۱.۳. تهیه نمونه‌ها

لایه‌ی اکسید تنگستن به عنوان لایه‌ی اکسید فلزی نیمه رسانا به ضخامت ۳۰ نانومتر بر روی زیرلایه‌ی شیشه و در ساختار دی‌الکتریک-فلز-دی‌الکتریک به عنوان ساختار میزبان نانوذرات نقره، با روش هایپیمز لایه نشانی شدند. بدون شکستن خلاء محفظه‌ی لایه نشانی و گذراندن زمان کافی برای تخلیه‌ی گاز واکنشی اکسیژن از محفظه، نانوذرات نقره نیز با روش هایپیمز لایه نشانی شدند. ورود پر انرژی یون‌ها به یک بستتر با بایاس منفی در فرآیند هایپیمز، نفوذ آنها را به سطح میزبان تسهیل می‌کند. [۹] بازپخت پس از لایه‌نشانی پوشش تحت خلاء باعث تجمع ذرات و تشکیل ذرات بزرگتر می‌شود. برای دستیابی به نانوکامپوزیت اکسید تنگستن-نقره، ما ابتدا یک لایه بسیار نازک از نقره را بر روی لایه میزبان اکسید تنگستن با بایاس منفی با استفاده از هایپیمز و سپس فرآیند بازپخت قرار دادیم. همچنین به منظور تنظیم اندازه نانوذرات نقره و عمق نفوذ آنها در لایه شبکه میزبان اکسید تنگستن، دمای پس از پخت را از ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر دادیم.

۲.۳. آنالیز ساختاری نانوذرات نقره

آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس با عمق نمونه برداری ۸ تا ۱۰ نانومتر از روی سطح، یک تکنیک تحلیلی مناسب برای ارزیابی مناسب ساختار نانوذرات نقره بر اساس تغییرات در شیمی سطح است. [۱۰] پیک Ag3d در آنالیز XPS یک پیک دوتایی با انرژی جداسازی ۶ eV مرتبط با اسپین‌های ۳/۲ و ۵/۲ است. برای اتم‌های نقره در حالت فلزی، پیک دوتایی Ag3d در ۳۷۴.۱ eV (Ag3d_{3/2}) و ۳۶۸.۱ eV (Ag3d_{5/2}) واقع هستند. [۱۱] برای اتم‌های نقره در حالت‌های اکسید شده، قله‌های Ag3d_{3/2} و Ag3d_{5/2} تغییر تقریباً معادل با ۰.۸/۱ eV نشان می‌دهند و به ترتیب در انرژی‌های پیوند ۳۷۳.۴ eV و ۳۶۷.۴ eV قرار دارند. [۱۲] علاوه بر این، پهنای کامل در نصف ارتفاع پیک^۴ (FWHM) Ag3d برای نقره در حالت خنثی (نقره فلزی) کوچکتر از نقره در حالت‌های اکسید شده است.

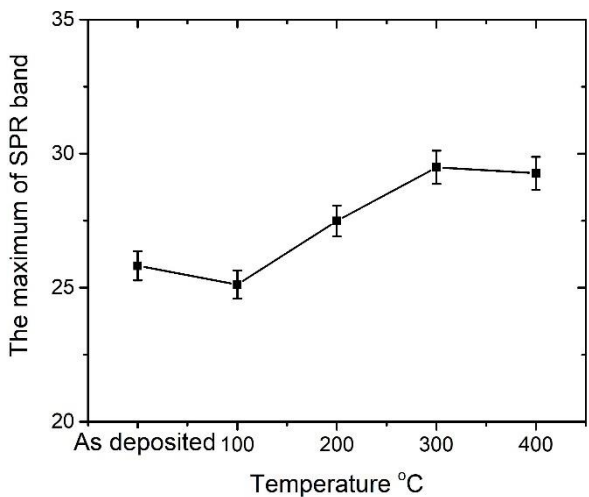
^۴ The full width at half-maximum

^۳ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

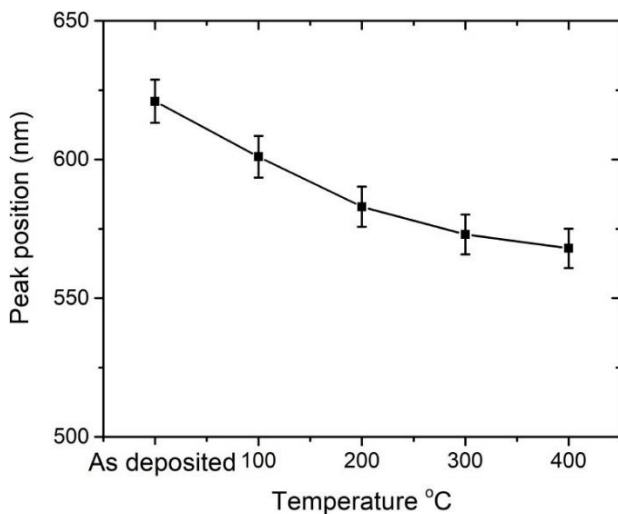


پیک های واقع در حدود ۳۳۱ نانومتر برای نمونه های بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی-گراد به تجمع ذرات نقره در دماهای بالاتر و تشکیل ذرات بزرگتر که منجر به اثر تشدید پلاسمون های سطحی جایگزیده می شود نسبت داده می شود. یک باند جذب پهن نیز که ناشی از پدیده تشدید پلاسمون های سطحی جایگزیده است در بازه ی طول موج ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر برای نمونه های حاوی نقره مشاهده می شود. چنین نوار جذب پهنی در این محدوده طول موج مرتبط با تشدید پلاسمون های سطحی جایگزیده قبلاً توسط دیگر محققان برای لایه های کامپوزیتی اکسید تنگستن-نقره لایه نشانی شده با استفاده از روش رسوب الکتریکی کاتدی گزارش شده است. [۱۳]

با افزایش دمای بازپخت، مقدار جذب بیشینه ی باند LSPR افزایش می یابد (شکل ۴)، و موقعیت آن به تدریج به طول موج های پایین تر (Blue shift) تغییر می کند (شکل ۵).



شکل ۴. مقادیر ماکزیمم قله های تشدید پلاسمون سطحی



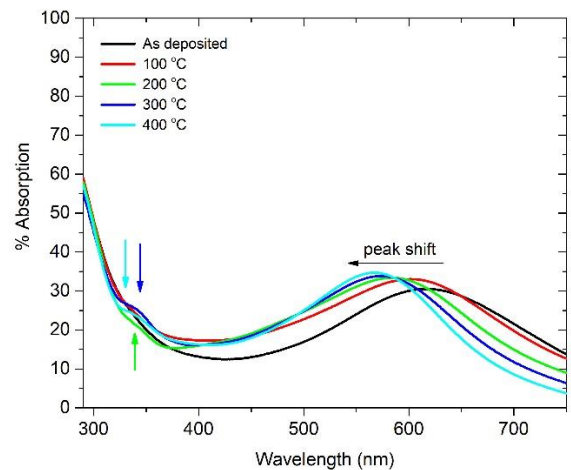
شکل ۵. موقعیت قله های تشدید پلاسمون سطحی

به عنوان مثال، مقادیر FWHM برای پیک $Ag_{3d_{5/2}}$ نقره فلزی، Ag_2O و AgO به ترتیب ۰.۶۳، ۱/۱ و ۱/۲ eV است. شکل ۲ طیف های با وضوح بالای طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس Ag_{3d} را نشان می دهد که برای لایه ها پس از رسوب نقره و پس از بازپخت تحت خلاء در دماهای مختلف به دست آمده است. آنالیز داده های حاصل با نرم افزار CasaXPS نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت، پیک های دوتایی Ag_{3d} واقع در انرژی های ۳۶۷.۴ eV ($Ag_{3d_{5/2}}$) و ۳۷۳.۴ eV ($Ag_{3d_{3/2}}$) برای نمونه بدون بازپخت به انرژی های بالاتر در ۳۶۸.۳ eV ($Ag_{3d_{3/2}}$) و ۳۷۴.۳ eV ($Ag_{3d_{5/2}}$) برای نمونه ی بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی-گراد تغییر می کنند. علاوه بر این، FWHM پیک $Ag_{3d_{5/2}}$ از ۱.۱۵ eV برای نمونه بدون بازپخت به ۰.۹۶ eV برای نمونه بازپخت شده در ۴۰۰ سانتی-گراد کاهش می یابد.

کاهش مقادیر FWHM همراه با افزایش انرژی های پیوند پیک های Ag_{3d} نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت، نسبت اتم های نقره در حالت فلزی به اتم های در حالت اکسید افزایش می یابد. این تغییرات را می توان با انتشار اتم های نقره به لایه های زیرسطحی در دماهای بالا توضیح داد، که منجر به محافظت از آنها در برابر اکسیداسیون سطحی پس از قرار گرفتن نمونه ها در معرض اکسیژن اتمسفر می شود.

۳.۳. جذب اپتیکی و پلاسمون سطحی

بررسی طیف های جذب اپتیکی و پیک های جذبی می توانند شواهد قابل قبولی از پدیده پلاسمون های سطحی را اثبات کند. شکل ۳ طیف جذب نوری لایه های نانوکامپوزیت اکسید تنگستن-نقره را قبل و بعد از بازپخت در خلاء در دماهای مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، طیف ها با دماهای بازپخت مختلف کاملاً با یکدیگر متفاوت هستند.



شکل ۳. طیف جذب اپتیکی لایه های نانوکامپوزیت اکسید تنگستن-نقره به صورت تابعی از طول موج برای دماهای مختلف بازپخت



نتایج طیف سنجی جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی بیشتر توسط تغییرات Ψ و Δ (شکل ۶) به عنوان تابعی از طول موج بدست آمده از طیف سنجی الیپسومتری پشتیبانی می‌شود. در طیف Ψ ، پیک پهن در محدوده ۶۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، که یک ویژگی مشخصه نسبت داده شده به اثر تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده، و همچنین تغییر فاز متناظر آن در طیف Δ است، نسبت داده می‌شود که هر دو با افزایش دمای بازپخت به سمت طول موج های پایین تر کشیده می‌کنند. [۱۴] همچنین، این قله پهن برای دماهای بازپخت بالاتر بیشتر قابل توجه می‌شود. بنابراین با افزایش دمای بازپخت و تجمع نانوذرات نقره و تشکیل خوشه‌های بزرگتر نقره منجر به بروز پدیده‌ی تشدید پلاسمون‌های سطحی می‌شود.

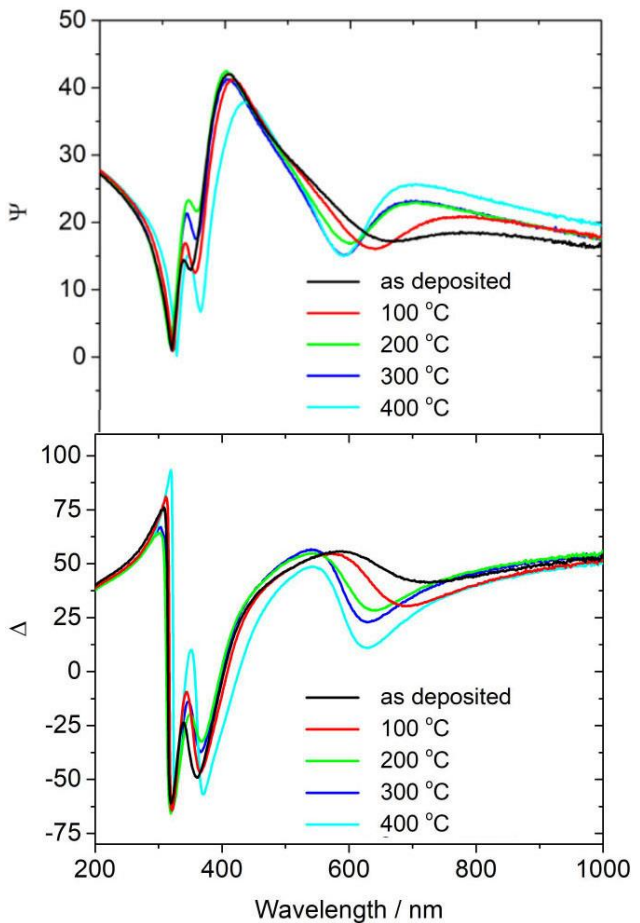
نتایج

نانوذرات نقره با روش فیزیکی کندوپاش مگنترون ضربه ای با توان بالا بواسطه‌ی اعمال ولتاژ بایاس به زیرلایه در بستر لایه‌ی پذیرنده‌ی اکسید تنگستن قرار گرفتند. به علت ابعاد بسیار ریز نانوذرات در این لایه های کامپوزیتی هیچ اثر پلاسمون سطحی مشاهده نگردید. با فرآیند بازپخت لایه‌های نانوکامپوزیتی در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در خلاء و به مدت ۵ دقیقه، در طیف جذب اپتیکی نمونه‌ها تغییراتی در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر مشاهده گردید که تأیید کننده‌ی پدیدار شدن اثرات تشدید پلاسمون سطحی است. با افزایش دما علاوه بر افزایش ارتفاع قله‌ها در این محدوده، جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر نیز دیده می‌شود که هر دو از دلایل بروز و ظهور پدیده‌ی پلاسمونی هستند. علاوه بر این آنالیز طیف سنجی الیپسومتری Ψ و Δ نیز برای نمونه‌ها نتایج بدست آمده را تأیید می‌کنند. همچنین آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس در نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف، نشان می‌دهد که اثر بازپخت نمونه‌ها منجر به افزایش عمق نفوذ نانوذرات در داخل شبکه میزبان شده و همزمان با تجمع آنها و تشکیل ناخوشه‌های بزرگتر امکان بروز و ظهور پدیده‌ی تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده را منجر می‌شود.

مراجع و منابع

[1] A. Baba, K. Tada, R. Janmanee, S. Sriwichai, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, S. Phanichphant, Controlling Surface Plasmon Optical Transmission with an Electrochemical Switch Using Conducting Polymer Thin Films, *Advanced Functional Materials* 22(20) (2012) 4383-4388.

افزایش جذب LSPR با تشکیل خوشه های نقره ای بزرگتر در دماهای بازپخت بالاتر توضیح داده می‌شود. علاوه بر این، فرآیند بازپخت، حرکت نفوذ به عمق اتم‌های نقره‌ی لایه نشانی شده توسط روش هایپیمز را افزایش داده و در نتیجه مطابق با مکانیسم اوستوالد^۵ خوشه‌های نقره بزرگتر افزایش و خوشه‌های کوچکتر کاهش می‌یابند و بلعیده می‌شوند.



شکل ۶. طیف Ψ و Δ به عنوان تابعی از طول موج برای نانوکامپوزیت اکسید تنگستن-نقره در دماهای مختلف بازپخت

[2] S. Yamaguchi, The Resonance Type Absorption of Very Thin Silver and Gold Films, *Journal of the Physical Society of Japan* 15 (1960) 1577-1581.
[3] C. Vidal, D. Wang, P. Schaaf, C. Hrelescu, T.A. Klar, Optical Plasmons of Individual Gold Nanosponges, *ACS Photonics* 2(10) (2015) 1436-1442.
[4] X. Liu, M.T. Swihart, Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals: an



emerging new class of plasmonic nanomaterials, *Chem Soc Rev* 43(11) (2014) 3908-20.

[5] George Chumanov, Konstantin Sokolov, T.M. Cotton, Unusual Extinction Spectra of Nanometer-Sized Silver Particles Arranged in Two-Dimensional Arrays, *American Chemical Society* 100(13) (1996) 5166-5168.

[6] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin 1995.

[7] Y. Song, H.E. Elsayed-Ali, Aqueous phase Ag nanoparticles with controlled shapes fabricated by a modified nanosphere lithography and their optical properties, *Applied Surface Science* 256(20) (2010) 5961-5967.

[8] D. Zhang, Y. Tang, F. Jiang, Z. Han, J. Chen, Electrodeposition of silver nanoparticle arrays on transparent conductive oxides, *Applied Surface Science* 369 (2016) 178-182.

[9] K.P. Kelley, E. Sachet, C.T. Shelton, J.-P. Maria, High mobility yttrium doped cadmium oxide thin films, *APL Materials* 5(7) (2017) 076105.

[10] L.J. Martin, B. Akhavan, M.M.M. Bilek, Electric fields control the orientation of peptides irreversibly immobilized on radical-functionalized surfaces, *Nature Communications* 9(1) (2018) 357.

[11] D. Vidyasagar, S.G. Ghugal, A. Kulkarni, P. Mishra, A.G. Shende, Jagannath, S.S. Umare, R. Sasikala, Silver/Silver(II) oxide (Ag/AgO) loaded graphitic carbon nitride microspheres: An effective visible light active photocatalyst for degradation of acidic dyes and bacterial inactivation, *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 339-348.

[12] A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A.M. Botelho do Rego, X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited, *Vacuum* 86(12) (2012) 1988-1991.

[13] Y. Pang, Q. Chen, X. Shen, L. Tang, H. Qian, Size-controlled Ag nanoparticle modified WO₃ composite films for adjustment of electrochromic properties, *Thin Solid Films* 518(8) (2010) 1920-1924.

[14] A.G. Al-Rubaye, A. Nabok, A. Tsargorodska, Spectroscopic ellipsometry study of gold nanostructures for LSPR bio-sensing applications, *Sensing and Bio-Sensing Research* 12 (2017) 30-35.