KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ANDRIUS VASILIAUSKAS

DEIMANTO TIPO ANGLIES PLĖVELIŲ IR JŲ NANOKOMPOZITŲ AUGINIMAS IR PJEZOVARŽINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Daktaro disertacija Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Kaunas, 2015

Disertacija rengta 2010-2014 metais Kauno technologijos uiniversitete, Medžiagų mokslo institute, remiant Lietuvos mokslo tarybai.

Mokslinis vadovas

Dr. Šarūnas Meškinis (Kauno technoligijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika, - 02P).

© A. Vasiliauskas 2015

Santrauka

Šioje disertacijoje yra nagrinėjama plonų deimanto tipo anglies dangų (DTAD) pjezovaržinės savybės, elektrinės savybės, struktūra ir šių savybių priklausomybės nuo auginimo sąlygų. Siekiama gauti kuo didesnį pjezovaržinį keitimo faktorių (parametras nusakantis pjezovaržinį efektą dangose) ir ištirti auginimo sąlygų, struktūros bei cheminės sudėties įtaką. Deimanto tipo anglies dangos buvo formuotos magnetroninio dulkinimo būdu. Naudoti subalansuotas ir nesubalansuotas magnetronai. Vandenilio neturinčios deimanto tipo anglies dangos augintos dulkinant grafitą argono jonais. Vandenilio ir metalo turinčios deimanto tipo anglies dangos buvo dulkinant grafitą argono jonais. Vandenilio ar vario katodą argono jonais ir papildomai leidžiant acetileno dujas. Dangos buvo formuojamos ant polikoro, silicio ir kvarco padėklų. Polikoro padėklai naudoti matuojant dangų pjezovaržines savybes. Silicio padėklai naudoti elementinės sudėties ir struktūros tyrimams. Kvarco padėklai naudoti tiriant dangų optines savybes.

Tiriant vandenilio neturinčias dangas pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo didėjant varžai pagal logaritminį dėsnį G~log(R). Pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo, kai didėjo sp³/sp² ryšių santykis ir kai mažėjo sp² klasterių dydis. Tokia priklausomybė išliko ir dangose su metalo priemaišomis. Sidabro turinčiose deimanto tipo anglies dangose didesniu keitimo faktoriumi pasižymėjo dangos nusodintos naudojant daugiau acetileno dujų. Dangos su didesniais sidabro klasteriais, taip pat pasižymėjo didesniais pjezovaržiniais keitimo faktoriais. Sidabro turinčiose deimanto tipo anglies dangose sp³/sp² ryšių santykis mažėjo, kai sidabro koncentracija didėjo. Taip pat darbe buvo tiriama priešįtampio įtaka struktūrai, elementinei sudėčiai ir pjevaržiniui keitimo faktoriui. Esant -100V priešįtampiui gautas didžiausias pjezovaržinis keitimo faktorius ir sp³/sp² ryšių santykis. Suformuotos vario turinčios deimanto tipo anglies dangos. Jų pjezovaržinis keitimo faktorius buvo mažesnis, nei sidabro turinčių deimanto tipo dangų.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti vadovui Šarūnui Meškiniui, už pagalbą planuojant mokslinius tyrimus bei rengiant straipsnius ir neišsenkamą norą padėti.

Norėčiau padėkoti Kęstučiui Šlapikui už perteiktą patirtį ir labai vertingas konsultacijas plonų sluoksnių auginimo technologijų srityje. Vitoldui Kopustinskui dėkoju už vertingas konsultacijas deimanto tipo anglies dangų auginimo ir jų savybių tyrimo srityse bei už perteiktą mokslinių eksperimentų vykdymo bei jų registravimo patirtį. Rimui Gudaičiui dėkoju už pagalbą ir konsultacijas, atliekant pjezovaržinių ir elektrinių savybių tyrimus. Angelei Gudonytei dėkoju už pagalbą paruošiant pagrindus. Sigitui Tamulevičiui dėkoju už pagalbą ruošiant straipsnius. Taip pat Mindaugui Andrulevičiui, Gediminui Niaurai, Remigijui Juškėnui ir Arvydui Čiegiui dėkoju už atliktus matavimus. Taip pat norėčiau padėkoti visam Medžiagų mokslo instituto kolektyvui kuris mane draugiškai priėmė kai aš dar buvau bakalauro ir magistro studijų studentas.

Mokslinai tyrimai buvo dalinai finansuojami iš Lietuvos mokslo tarybos mokslininkų grupės projekto: ekstraordinariosios pjezovaržos deimanto tipo anglies nanokompozitai bei mikro(nano)dariniai (Pjezodeima), MIP – 13170.

Turinys

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS 1	0
SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS 1	0
ĮVADAS 1	1
Mokslinis naujumas 1	2
Darbo tikslas 1	3
Darbo uždaviniai 1	3
Ginamieji teiginiai 1	3
Disertacijos struktūra 1	4
Autoriaus indėlis 1	4
Darbo patikrinimas (aprobacija) 1	4
1 LITERATŪROS APŽVALGA 1	5
1.1 Deimanto tipo anglies danga 1	5
1.1.1 Deimanto tipo anglies dangų sudarymo metodai 1	6
1.1.2 Deimanto tipo anglies dangos savybės2	21
1.1.3 Deimanto tipo anglies dangų su metalų priemaišomis savybės 2	22
1.1.4 Deimanto tipo anglies dangų taikymai2	25
1.2 Magnetroninis dulkinimas2	26
1.2.1 Magnetroninio dulkinimo problematika2	28
1.2.2 Magnetroninio dulkinimo histerezės efekto mažinimo būdai	30
1.2.3 Impulsinis magnetroninis dulkinimas	32
1.2.4 Didelės galios impulsinis dulkinimas	32
1.3 Pjezovaržinis reiškinys ir jutikliai	34
1.3.1 Metaliniai pjezovaržiniai jutikliai	37
1.3.2 Monokristalinio ir polikristalinio silicio pjezovaržiniai jutikliai	38
1.3.3 Pjezovaržinis reiškinys deimanto tipo anglies dangose	39
1.5 Apibendrinimas 4	12
2 TYRIMO METODAI	12
5	

2.1 Ramano sklaidos taikymas deimanto tipo anglies dangų tyrimams	
2.1.1 Struktūrinė ir topologinė netvarka anglies tipo dangose	43
2.1.2 Ryšiai hidrogenizuotoje deimanto tipo dangoje	44
2.1.3 Paviršiaus aktyvuota Ramano sklaida	45
2.2 Pjezovaržinio efekto tyrimo metodika	
2.3 Aparatūra naudota suformuoti ir tirti bevandenilines dangas	
2.4 Aparatūra naudota auginti ir tirti hidrogenizuotų dangų savybes	49
3. DARBO REZULTATAI	
3.1 Bevandenilinių DTAD pjezorezistyvinės savybės	
3.2 Bevandenilinių DTAD struktūra	55
3.3 Sidabro turinčių DTAD struktūros priklausomybė nuo acetileno/argor srautų santykio	10 dujų 56
3.4 Sidabro turinčių DTAD pjezovaržinės savybės	
3.5 Sidabro turinčių DTAD struktūros priklausomybė nuo sidabro koncen	tracijos 62
3.6 Priešįtampio įtaka DTAD:Ag dangų struktūrai ir pjezovaržinėms savy	[,] bėms 69
3.7 Deimanto tipo anglies su variu pjezovaržiniai tyrimai	75
4. IŠVADOS	
LITERATŪROS SĄRAŠAS	
Publikacijų sąrašas disertacijos tema	92
Konferencijų sąrašas	92
Publikacijos neįtrauktos į disertaciją	93

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Triguba fazių diagrama DTAD-vandenilio struktūrose. [1]

1.2 pav. Supaprastinta jonų sąveikos su paviršiumi schema.

1.3 pav. Supaprastinta nusodinimo jonų pluošteliu schema.

1.4 pav. Dulkinimo schemos [1].

1.5 pav. Elektrolankinio išlydžio shematinis vaizdas.

1.6 pav. Lazerinė abliacija [1].

1.7 pav. Plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės schema.

1.8 pav. Paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo titano koncentracijos (įvertinta AJM matavimais) [19].

1.9 pav. Kompozitinių titano ir anglies Ti-aC dangų savybės: a) priešįtampio įtaka kietumui ir elastiniam moduliui, b) titano koncentracijos įtaka kietumui ir elastiniam moduliui [19].

1.10 pav. Trinties koeficiento ir dilimo greičio priklausomybė nuo priešįtampio (a) ir titano koncentracijos (titano koncentracijos įtaka buvo matuota esant -100V priešįtampio) [19].

1.11 pav. DTAD turinčių skirtingu kiekius sidabro Ramano sklaidos spektrai [20].

1.12 pav. Trinties koeficiento priklausomybė nuo apsukų skaičiaus BOD ("ball-ondisk") teste, esant skirtingoms sidabro koncentracijoms dangose (1,8 % - 13.4 %) [20].

1.13 pav. Trinties koeficiento priklausomybė nuo apsukų skaičiaus BOD ("ball-ondisk") teste, esant skirtingoms sidabro koncentracijoms dangose (0,6 % - 6,6 %) [21].

1.14 pav. Sidabro turinčių deimanto tipo dangų kietumo ir vidinių įtempių priklausomybė nuo sidabro koncentracijos dangoje [22].

1.15 pav. Sidabro turinčių anglies dangų dilimo greičio greičio priklausomybė nuo sidabro koncentracijos [22].

1.16 pav. Deguonies srauto į kamerą ryšys su parcialiniu slėgiu kameroje [39].

1.17 pav. Apskaičiuota taikinio erozijos greičio priklausomybė nuo reaktyvių dujų srauto į kamerą, esant skirtingiems dulkinamos medžiagos plotams [45].

1.18 pav. Signalo formos vieno magnetrono a) vienpoliniame režime, b) bipoliniame režime, c) dviejų magnetronų bipoliniame režime [46].

1.19 pav. Publikacijų skaičius, kuriose minimas HIPIMS procesas nuo 1999 iki 2008 metų [40].

1.20 pav. Principinė HIPIMS maitinimo šaltinio schema. Nuolatinės srovės generatorius krauna impulsinio generatoriaus kondensatorius. Energija sukaupta kondensatoriuose naudojama kurti plazmai impulso metu. Impulso laiką reguliuoja itin greiti jungikliai [40].

1.21 pav. Įtampos ir srovės charakteristikos dulkinant nuolatinės srovės ir HIPIMS režimu. Įtampos laipsnio rodiklio (laipsnio rodiklis – n, reiškinyje $I \sim V^n$) pasikeitimas iš 7 į 1 prie 650V byloja apie jonizuojančių elektronų praradimą [58].

1.22 pav. Skersinis ir išilginis pjezovaržinis keitimo faktorius. Čia R - rezistorius, F – išorinė jėga. a) pavaizduotas išilginis pjezovaržinis keitimo faktorius, b ir c pavaizduoti skersiniai pjezovaržiniai keitimo faktoriai [66].

1.23 pav. Wheatstone'o tiltelio schema.

1.24 pav. Metalo pjezorezistorius [66].

1.25 pav. Dviejų difuzijų silicio legiravimas [66].

2.1 pav. [97] Ramano sklaidos spektras a) a-C:H dangos ir b) a-C dangos. Spektrai sužadinti 488nm bangos ilgiu lazeriu. Viršutiniuose bandiniai buvo padengti sidabro nanodalelėmis Raman'o sklaidos paviršinio sustiprinimo efektui gauti.

2.2 pav. Keturių taškų lenkimo metodo schema

2.3 pav. Schema įtempių skaičiavimui, lenkiant plokštelę keturiuose taškuose.

2.4 pav. DTAD pjezovaržinis elementas [101].

2.5 pav. Boso membranos deformacijų panaudojimas DTAD pjezovaržinio efekto tyrimams [101].

2.6 Pav. Magnetroninio dulkinimo sistemos nuotrauka. Įrenginyje formuota deimanto tipo anglies danga.

2.7 pav. DTAD pjezovaržinio efekto matavimo įrenginys (projektas): 1- Varžtas su mikrosriegiu, 2- jėgos jutiklis, 3- jėgos matuoklis, 4- Keithley pikoampermetras, 5- polikoro padėklas su DTAD pjezorezistyviniu sluoksniu, 6- viršutinė ir apatinė plokšelės su keičiamos padėties keturiais velenais.

2.8 pav. Įrenginys skirtas pjezovaržinio efekto matavimui keturių taškų metodu.

3.1 Pav. DTAD pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dulkinimo dažnio. Dangų storis ~60nm. (taškas prie 0 kHz yra nuolatinės srovės dulkinimo režimas).

3.2 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dangų varžos bevandenilinėms DTAD dangoms.

3.3 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo lūžio rodiklio DTAD.

3.4 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dulkinimo laiko (dangos storio) (a). Du temperatūrų intervalai. Temperatūros kitimas nusodinant dangas (b).

3.5 pav. Nesubalansuotu magnetronu nusodintų DTAD Ramano spektrai.

3.6 pav. DC magnetronu užaugintų bevandenilinių DTAD pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo D/G smailių ploto santykio (a), G smailės padėties (b) ir G smailės puspločio (c). (Struktūra keitėsi dėl kaitimo)

3.7 pav. Tipiniai Ramano sklaidos DTAD:Ag spektrai išmatuoti naudojant 785 nm (a) ir 532 nm (b) sužadinančią spinduliuotę.

3.8 pav. Įvairių parametrų priklausomybės nuo acetileno ir argono srautų į kamerą santykio. D/G smailių ploto santykis (a), G smailės padėtis (b), G smailės pusplotis (FWHM) (c), G smailės pokyčio ir sužadinančio lazerio bangos ilgio pokyčio santykis (d). Ramano sklaidos žadinimui naudoti 532 nm, 633nm ir 785 nm bangos ilgiai.

3.9 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo acetileno ir argono srautų santykio.

3.10 pav. Temperatūrinio varžos koeficiento (TVK) priklausomybė nuo acetileno ir argono srautų santykio.

3.11 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo sidabro koncentracijos ir D/G smailių plotų santykio.

3.12 pav. Temperatūrinio varžos koeficiento (TVK) priklausomybė nuo sidabro koncentracijos dangoje.

3.13 pav. DTAD: Ag plėvelių sugerties spektrai.

3.14 pav. DTAD:Ag dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros ir cheminės sudėties. Procentai prie taškų yra sidabro koncentracija atitinkamoje dangoje. λ ženklu pažymėtos dangos pasižyminčios plazmoniniu rezonansu.

3.15 pav. DTAD:Ag dangų difraktogramos.

3.16 pav. Tipinis DTAD:Ag Ramano sklaidos spektras. Ag koncentracija a) 0,6%, b) 34,3%.

3.17 pav. G smailės padėties a) ir jos dispersijos b) priklausomybė nuo sidabro atominės koncentracijos esant skirtingiems sužadinimo spindulio bangos ilgiams.

3.18 pav. GFWHM priklausomybė nuo sužadinančio lazerio bangos ilgio esant skirtingoms sidabro koncentracijoms DTAD:Ag dangose.

3.19 pav. D/G smailių santykio priklausomybė nuo sužadinančio lazerio bangos ilgio esant skirtingoms sidabro koncentracijoms DTAD:Ag dangose.

3.20 Pav. Parametro S priklausomybė nuo sidabro atominės koncentracijos (Ramano spektrai sužadinti 442, 532 ir 633nm bangos ilgio lazerio šviesa).

3.21 pav. D/G santykio, G smailės pozicijos ir FWHM(G) priklausomybė nuo Disp(G).

3.22 pav. Dangų augintų be priešįtampio paviršiaus AJM vaizdai. a) danga auginta prie mažo acetileno srauto, b) danga auginta prie didelio acetileno srauto.

3.23 pav. Dangų augintų su -100 Vpriešįtampiu paviršiaus AJM vaizdai. a) danga auginta naudojant mažą acetileno srautą, b) danga auginta naudojant didelį acetileno srautą.

3.24 pav. DTAD:Ag Ramano sklaidos spektras. Dangos užaugintos naudojant mažą acetileno srautą, su -100V priešįtampiu (16 % sidabro).

3.25 pav. Priešįtampio įtaka cheminei sudėčiai DTAD:Ag dangose: a) bandiniuose, augintuose su mažu acetileno srautu (7,8 sccm acetileno ir 80 sccm argono), b) dideliu acetileno srautu (11,7 sccm acetileno ir 70 sccm argono).

3.26 pav. Priešįtampio įtaka DTAD: Ag struktūrai (Disp(G)).

3.27 pav. DTAD:Ag plėvelių rentgeno difrakcijos spektrai. Bandinių dulkintų naudojant mažą acetileno srautą spektrai yra juodi, o bandinių užaugintų naudojant didelį acetileno srautą spektrai yra pilki.

3.28 pav. DTAD:Ag dangų, nusodintų naudojant priešįtampį, TEM nuotraukos. Dangos augintos nadojant a) didelį ir b) mažą acetileno srautą. Paveikslėlyje a žymės ilgis 5nm, paveikslėlyje b - 20nm.

3.29 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo priešįtampio.

3.30 pav. DTAD:Ag pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros ir cheminės sudėties.

3.31 pav. Kairėje pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo G FWHM . Juodi kvadratėliai yra didėlės galios impulsais augintos dangos, o balti - nuolatine srove. Dešinėje Ramano sklaidos spektras.

3.32 pav. C_2H_2/Ar dujų srautų santykio įtaka vario koncentracijai DTAD:Cu dangose nusodintose trimis būdais: nesubalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais, subalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais bei subalansuotu magnetronu ir nuolatine srove.

3.33 pav. C_2H_2/Ar dujų srautų santykio įtaka DTAD:Cu dangų strukūrai. Dangos buvo nusodintose trimis būdais: nesubalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais, subalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais bei subalansuotu magnetronu ir nuolatine srove.

3.34 pav. D/G smailių plotų santykio priklausomybė nuo Cu koncentracijos . Juodi kvadratėliai yra didėlės galios impulsais ir subalansuotu magnetronu augintos dangos, balti - nuolatine srove ir subalansuotu magnetronu, o raudoni - nesubalansuotu didėlės galios magnetronu.

3.35 pav. Kairėje sidabro turinti anglies danga, o dešinėje vario turinti anglies danga.

3.36 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo vario koncentracijos dangoje.

3.37 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo D/G smailių plotų santykio.

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Anglies dangų savybės [1].

1.2 lentelė. DTAD dangų, nusodintų įvairiais metodais, savybės.

1.3 lentelė. DTAD pagrindinės charakteristikos [18].

1.4 lentelė. Įvairiomis sąlygomis užaugintų anglies dangų pjezovaržinės ir elektrinės savybės literatūros duomenimis.

2.1 lentelė. Raman'o sklaidos spektro parametrų ryšys su DTAD struktūra

2.2 lentelė. Dangų darbinių charakteristikų ryšys su Ramano spektro parametrais.

2.3 lentelė. Nusodinimo parametrai

2.4 lentelė. Ramano sklaidos spektro matavimo parametrai.

3.1 lentelė. DTAD: Ag dangų cheminė sudėtis ir nusodinimo laikas.

3.2 lentelė. DTAD: Ag struktūros ypatybių sąryšiai

3.3 lentelė. Bandinių, užaugintų naudojant įvairius priešįtampius, šiurkštumai.

3.4 lentelė. DTAD:Cu dangų nusodinimo parametrai ir elementinė sudėtis.

SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

DTAD- deimanto tipo anglies danga.

FCVA- filtruotas lankinis katodinis vakuuminis išlydis.

PECVD- plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės.

MSIB-pagal masę filtruotas jonų pluoštelis.

PVD- dangų nusodinimas iš garų fazės.

CFUBMS- uždaro lauko nesubalansuoto magnetrono dulkinimas.

PMS- impulsinis magnetroninis dulkinimas.

MEMS- mikro-elektro-mechaniniai elementai.

HIPIMS- didelės galios impulsinis magnetroninis dulkinimas.

dcMS- nuolatinės srovės magnetroninis dulkimas.

RF PECVD- radijo dažnio plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės.

DTADH- deimanto tipo anglies danga turinti vandenilio.

PLCH- polimerinio tipo anglies dangos su vandeniliu.

UV- ultravioletinė spinduliuotė.

G disp- G smailes dispersija.

FWHM_G- G smailės plotis ties puse maksimumo,.

SERS- paviršiaus aktyvuota Ramano sklaida.

TVK - temperatūrinis varžos koeficientas (TRC - Temperature resistance coeficient).

XRD- rentgeno spindulių difraktometrija.

DTAD:Ag- sidabro turinti deimanto tipo anglies danga.

TEM- tunelinis elektroninis mikroskopas.

EELS- elektronų energijos nuostolių spektroskopija.

Sccm- dujų srauto matavimo vienetai. Tai standartinių kubinių centimetrų kiekis pratekantis per vieną minutę. Standartinis kubinis centimetras dujų yra dujų kiekis standartinėmis sąlygomis (atmosferiniam slėgiui, bei kambario temperatūrai) užimantis vieną kubinį centimetra. (standard cubic centimeters per minute).

ĮVADAS

Deimanto tipo anglies danga (DTAD) yra vadinama amorfinės anglies danga, kurios fizinės ir cheminės savybės yra panašios į deimanto. DTAD yra metastabilus amorfinis anglies alotropas, susidedantis iš sp³ ir sp² hibridizacijos anglies. Ši danga įdomi dėl savo unikalių savybių derinio. Šiai dangai būdingas: cheminis inertiškumas, didelis optinis skaidris IR diapazone ir galimybė keisti optinį skaidrį UV bei regimosios šviesos diapazonuose plačiose ribose, geras šiluminis laidumas, galimybė keisti elektrinę varžą plačiose ribose, didelis kietumas, hidrofobiškumas, mažas trinties koeficientas. Ji pasižymi pjezovaržiniu efektu.

Pjezovaržinis efektas yra rezistoriaus varžos pakitimas, kai ji veikia itempiai ir deformacijos. Efektas turi daug praktinių taikymų, nes tiesiogiai susieja mechanines savybes su elektrinėmis. Laidininko pagrindu pagaminti jutikliai dažniausiai naudojami kaip įtempių jutikliai ir remiasi geometriniu pjezovaržiniu efektu, todėl jų pjezovaržinis keitimo faktorius yra mažas (~2). Silicis jau senai žinomas kaip puslaidininkis su dideliu pjezovaržiniu efektu ir naudojamas gaminant elektronines mikroschemas kartu integruojant mechanika ir elektronika. Tačiau jo naudojimo sritis yra ribota dėl silicio mažo cheminio inertiškumo ir blogo terminio stabilumo. Todėl intensyviai ieškoma naujų medžiagų, pasižyminčių pjezovaržiniu efektu, kurias galima būtų užauginti ant įvairių pagrindų. Neseniai pastebėta, kad deimanto tipo anglis pasižymi stipriu pjevaržiniu efektu. Didžiausiu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi pasižymi hidrogenizuotos deimanto tipo anglies dangos. nehidrogenizuotose DTAD jis mažesnis ir pats mažiausias - metalu legiruotose DTAD. Hidrogenizuotoms DTAD kai kurie autoriai praneša labai dideles pjezovaržinio keitimo faktoriaus vertes (>100) - didesnes netgi nei kristalinio deimanto ir gerokai didesnis nei monokristaliniam siliciui. Tačiau kituose šaltiniuose ši vertė neviršijo 100. To priežastis kol kas nežinoma. Kaip ir galima buvo tikėtis amorfines dangos atvejui, DTAD pjezovaržinis keitimo faktorius įvairiomis kryptimis nesiskiria. Pjezovaržinio efekto DTAD kilmė taip pat nėra visiškai aiški. Čia DTAD isivaizduojama kaip laidžių sp² klasterių, apsuptų dielektrine sp³ matrica, visuma. Kaip parametrus imant sp² klasterio geometrini skersmeni ir atstuma tarp gretimų sp²

klasterių, galima įsivaizduoti, kad atstumas tarp gretimų klasterių tempimo metu didėja, o spaudžiant mažėja. Atitinkamai varža turi didėti, arba mažėti. Keičiant DTAD auginimo technologinius parametrus, keičiasi sp²/sp³ santykis, sp² dydis. Visa tai turėtų atsispindėti DTAD pjezorezistyvinėse savybėse. Jutiklio keitimo faktorius turėtų didėti, mažinant sp² klasterių dydį ir didinant sp³ ryšių kiekį. DTAD yra labai perspektyvi pjezovaržinė medžiaga, tačiau reikalingi platesni tyrimai siekiant nustatyti tikslesnę pjezovaržinio stiprinimo (keitimo) faktoriaus priklausomybę nuo DTAD struktūros, cheminės sudėties, ir auginimo sąlygų.

Šiuo metu naudojamos detalės (įrankio) būklės ir jos dilimo stebėjimui proceso metu bandoma pritaikyti įvairius jutiklius. Dirbančiai detaliai veikiančių jėgų matavimas įvairiais jėgos dinamometrais yra vienas labiausiai paplitusių kontrolės metodų. Jutikliai parodo detalės būklę ir šios būklės dinamiką vykstant dilimui. Tačiau šiuo metu tam tikslui naudojami dinamometriniai jutikliai yra santykinai dideli, dėl jų montavimo ypatumų. Šiuos jutiklius sunku panaudoti pramoniniuose įrenginiuose. Atsižvelgiant į DTAD savybes išvardintas aukščiau, deimanto tipo anglies mikrojutikliai galėtų būti tiesiogiai integruojami į aukščiau minėtas detales.

DTAD galima valdyti papildomai į dangą įterpiant metalo priemaišų. Naudojant magnetroninį dulkinimą galima įterpti metalo priemaišas formuojant deimanto tipo anglies dangą. Šis metodas yra labai aktualus, nes jis jau yra paplitęs pramonėje nusodinant metalo dangas. DTAD pjezovaržinių jutiklių atveju plėvelių legiravimas įvairiais metalais gali suteikti papildomą privalumą. Taip galima užauginti pjezovaržines DTAD, kurių varža beveik nepriklausytų nuo temperatūros. Iš tokių plėvelių suformuotiems pjezovaržinaims jutikliams nereikalingos sudėtingi elektroniai temperatūros kompensavimo grandynai.

Mokslinis naujumas

Sistemingai ištirta įvairiomis sąlygomis užaugintų nehidrogenizuotų DTAD pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo auginimo sąlygų ir bandinių struktūros. Parodyta, kad pjezovaržinis keitimo faktorius yra tiesiog proporcingas bandinių varžos logaritmui. Tai atitinka perkoliacijos teoriją, aprašančią nanokompozito susidedančio iš laidžių nanoklasterių, įterptų į dielektrinę matricą, laidumą. Ramano sklaidos spektrų analizės rezultatai, keitimo faktoriaus priklausomybė nuo varžos bei lūžio rodiklio aiškiai rodo, kad pjezovaržinis keitimo faktorius didėja mažėjant sp² klasterių matmenims ir didėjant sp³/sp² ryšių santykiui.

Ištyrus įvairiomis sąlygomis užaugintų DTAD turinčių sidabro pjezovaržinį keitimo faktorių nustatyta, kad šis parametras priklauso nuo sp³/sp² ryšių santykio deimanto tipo anglies matricoje, sidabro kiekio plėvelėje ir sidabro nanoklasterių bei nanokristalitų matmenų.

DTAD plėvelės turinčios sidabro ištirtos daugelio bangos ilgių Raman'o sklaidos spektroskopija. Nustatyta, kad sp³ jungčių virpesių T (~1060 cm⁻¹) smailė stebima tik UV spinduliais sužadintame Ramano spektre, bandiniuose su daugiausiai sidabro (34,3%). Tai paaiškinama kaip sp³ anglies jungčių susidarymas sidabro klasterių paviršiuje.

Deimanto tipo anglies plėvelės su įterptais vario nanoklasteriais užaugintos didelės galios impulsinio magnetroninio dulkinimo būdu. Ištirtos DTAD turinčių vario pjezovaržinės savybės.

Darbo tikslas

Disertacijos tikslas yra magnetroninio dulkinimo būdu užauginti deimanto tipo anglies ir metalo nanokompozitines dangas, pasižyminčias pjezovaržinėmis savybėmis bei ištirti šių dangų struktūrą, cheminę sudėtį, elektrines savybes bei jų priklausomybę nuo auginimo sąlygų ir galimą koreliaciją su pjezovaržiniu keitimo faktoriumi.

Darbo uždaviniai

1. Nesubalansuoto magnetroninio dulkinimo būdu suformuoti deimanto tipo anglies dangas.

2. Ištirti bevandenilinių deimanto tipo dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybę nuo dulkinimo srovės dažnio, bandinių varžos bei struktūros.

3. Suformuoti ir ištirti sidabro turinčių deimanto tipo anglies dangų struktūros ir cheminės sudėties priklausomybes nuo auginimo sąlygų.

4. Ištirti sidabro turinčių deimanto tipo anglies dangų struktūros įtaką pjezovaržiniam keitimo faktoriui.

5. Ištirti priešįtampio įtaką pjezovaržiniam keitimo faktoriui ir struktūrai deimanto tipo anglies dangoms su sidabru.

6. Suformuoti vario turinčias deimanto tipo anglies dangas ir ištirti jų struktūros įtaką pjezovaržiniam keitimo faktoriui.

Ginamieji teiginiai

Deimanto tipo anglies dangų be vandenilio pjezovaržinis keitimo faktorius didėja, kai didėja sp³/sp² ryšių santykis ir kai mažėja sp² klasterių dydis.

Sidabro ir deguonies atominės koncentracijos DTAD: Ag dangoje mažėja, didėjant priešįtampiui.

DTAD:Ag dangų pjezovaržinis keitimo faktorius priklauso nuo deimanto tipo anglies dangos struktūros (sp³ ir sp² anglies ryšių santykio) ir sidabro atominės koncentracijos dangoje.

Didelių Ag koncentracijų srityje DTAD: Ag pjezovaržinis keitimo faktorius didėja, didėjant Ag koncentracijai. Tai susiję su sidabro kristalitų didėjimu.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro penki skyriai: literatūros apžvalga, tyrimo metodai, darbo rezultatai, išvados ir literatūros sąrašas. Disertacija sudaryta iš 93 puslapių, kuriuose yra 70 paveikslėliai ir 12 lentelų.

Autoriaus indėlis

Dauguma disertacijos rezultatų buvo gauti Kauno technologijos universitete. Autorius savarankiškai formavo įvairių kompozicijų deimanto tipo anglies dangas: anglies dangas be vandenilio, sidabro turinčias anglies dangas ir vario turinčias anglies dangas. Daliai bandinių garino aliuminio kontaktinį sluoksnį. Autorius matavo užaugintų plėvelių elektrines ir pjezovaržines savybes. Autorius matavo užaugintų plėvelių optinės sugerties spektrus. Straipsnius autorius ruošė kartu su vadovu dr. Šarūnu Meškiniu.

Kai kurioms dangoms elektrinius kontaktus užgarino dr. Kęstutis Šlapikas. Bandinių pagrindų cheminį valymą prieš DTAD plėvelių auginimą atliko Angelė Gudonytė. Deimanto tipo anglies dangas turinčias silicio oksido suformavo Vitoldas Kopustinskas. Šios dangos buvo naudojamos kaip pasluoksnis auginant deimanto tipo dangas be vandenilio ant polikristalinio aliuminio oksido pagrindų. Dr. Rimo Gudaičio sukonstruotą keturių taškų lenkimo stendą autorius naudojo pjezovaržinių savybių tyrimams. Habil. dr. G. Niaura atliko daugelio bangos ilgių Ramano spektrų matavimus. A. Čiegis atliko 532 nm bangos ilgio lazerių sužadintų Raman'o sklaidos spektrų matavimus. Dr. Mindaugas Andrulevičius atliko dangų elementinės sudėties matavimus naudojant Rentgeno fotoelektronų spektroskopą. Bandinių Rentgeno difraktogramų matavimus atliko habil. dr. R. Juškėnas (FTMC chemijos institutas) ir Arvydas Čiegis.

Darbo patikrinimas (aprobacija)

Disertacijoje pateikiami rezultatai, publikuoti mokslo žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinį sąrašą (4 publikacijos) ir pristatyti konferencijose (5 tarptautinės konferencijos ir 2 respublikinės konferencijos).

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Deimanto tipo anglies danga

Deimanto tipo anglies danga (DTAD) yra vadinama amorfinė anglies danga, kurios fizinės ir cheminės savybės yra panašios į deimanto. DTAD yra metastabili anglies alotropija, susidedanti iš sp³ ir sp² hibridizacijos anglies. Danga pagal savo cheminę sudėtį skirstoma į dvi pagrindines rūšis: turinti ir neturinti vandenilio. Dangos su vandeniliu yra suformuotos iš angliavandenilių arba papildomai įleidžiant vandenilio. Taip dangos gali turėti iki 40% vandenilio. Tuo tarpu bevandenilinės dangos formuojamos iš kietos fazės – grafito, kuris dulkinamas inertinėmis dujomis. Vandenilio neturinčiose dangose turėtų būti mažiau nei 1 % vandenilio. Toliau klasifikuojant šias rūšis, galima jas dar kartą išskirstyti pagal sp³ ryšių koncentraciją dangoje. Įvairias sudėtis ir susidarančius anglies dangos tipus puikiai atvaizduoja žymioji fazių diagrama - 1.1 paveikslėlis [1].



1.1 pav. Triguba fazių diagrama DTAD-vandenilio struktūrose. [1]

Yra daug a-C dangų su netvarkingomis grafitiškomis sp² jungtimis kaip suodžiai, stikliškoji anglis, ir garinta a-C danga. Tokios dangos pavaizduotos apatiniame kairiajame kampe (1.1 pav). Dešiniajame apatiniame kampe yra riba, ties kuria susidaro tik polietilenas (CH)n ir poliacetilenas (CH)n. Kirtus šią ribą ir padidinus vandenilio kiekį gali susidaryti tik atskiros molekulės, nes nesusidaro anglies tarpusavio C-C ryšių. Mokslininkus labiausiai domina dangos, kurios turi daugiausiai sp³ ryšių. Yra atliekami tyrimai gauti kuo daugiau deimantiškojo tipo ryšių ir gauti ne grafitines, bet deimantiškąsias dangas. Didelės sp³ hibridizacijos dangos vadinamos tetraedrine amorfine anglimi (ta-C). Ta-C dangos gali būti suformuotos naudojant kelis metodus: filtruotu lankiniu katodiniu vakuuminiu išlydžiu (FCVA) (sp³ ryšių kiekis gali siekti iki 85 %), formavimu impulsiniu lazeriu (sp³ kiekis iki 70 %) ir plazmos pluoštelio šaltiniu (sp³ kiekis iki 80 %). Pats populiariausias DTAD formavimo metodas yra plazma aktyvuotas cheminis 15 nusodinimas iš garų fazės (PECVD). Jis, kaip ir daugelis kitų formavimo metodų, gali suformuoti prastesnės kokybės dangas, kurios būtų tik centrinėje diagramos dalyje a-C:H. Tokiu metodu gautos dangos pasižymi mažesniu sp³ kiekiu ir didesniu vandenilio kiekiu. Tokio būdo patobulinimas yra didelio tankio plazmos PECVD. Jis gali sudaryti ta-C:H dangas su 70% [2] sp³ ryšių [1].

	sp ³ (%)	H (%)	Tankis (g cm ⁻³)	Draustinės juostos plotis (eV)	Kietumas (GPa)
Deimantas	100	0	3.515	5.5	100
Grafitas	0	0	2.267	0	0
Stikliškoji C	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Užgarinta C	0	0	1.9	0.4-0.7	3
Uždulkinta C	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80	0	3.1	2.5	80
a-C:H kieta	40	30- 40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H minkšta	60	40- 50	1.2-1.6	1.7-4	< 10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polietilenas	100	67	0.92	6	0.01

1.1 lentelė. Anglies dangų savybės [1].

1.1.1 Deimanto tipo anglies dangų sudarymo metodai

Yra daug metodų tinkančių formuoti DTAD. Jie skirstomi į laboratorinius ir pramoninius. Visais atvejais čia yra būtinas bombardavimas jonais. Optimali jonų energija, kuriai esant susiformuoja daugiausia sp³ tipo ryšių, yra 100 eV energija. Pageidautini sp³ ryšiai susidaro, kai tokios energijos jonai trenkiasi į dangą. Tai skatina deimantiškosios struktūros susidarymą [3]. Geriausi DTAD nusodinimo parametrai yra šie: anglies jonų srautas su 100 eV energija, tenkančia vienam jonui, mažas energetinis išsibarstymas ir minimalus neutralų skaičius [1].

Galima nagrinėti įvairios energijos anglies jonų sąveika su paviršiumi. Mažos energijos jonai tiesiog prikibs prie dangos paviršiaus, sudarydami mažiausiai energijos turinčius ryšius - sp². Jei jono energija yra didesnė nei reikalinga prasiskverbti pro paviršių, jis turi galimybę keisti dangos struktūrą. Padaugėjus atomų dangoje,

padidėja ir tankis, dėl kurio artimiausi atomai keičia ryšius ir susijungia sp³ ryšiais. Sp³ ryšiai yra labiau tikėtini, kai tankis ir įtempiai yra dideli. Esant intensyviam dangos bombardavimui plazmoje bei tankio didėjimui dėl implantacijos danga yra tankinama, taip sudarant sąlygas sp³ ryšių formavimui 1.2 pareikslėlis [1].

Didėjant jonų energijai įsiskverbimas vyksta į gilesnius dangos sluoksnius. Maža energijos dalis naudojama įsiskverbti pro paviršių, o didelė energijos dalis išsisklaido išstumdant atomus iš buvusių vietų, ir sukuriant šiluminius fotonus. Procesas susideda iš trijų fazių: a) susidūrimų fazė $(10^{-13}s)$, b) temperatūros suvienodėjimo $(10^{-12}s)$ ir c) relaksacijos fazė $(10^{-10}s)$. Paskutinės dvi stadijos leidžia sumažinti tankį dangoje, dėl to sumažėja sp³ jungčių koncentracija [1].



1.2 pav. Supaprastinta jonų sąveikos su paviršiumi schema [1].

1.1.1.1 Nusodinimas jonų pluošteliu

Pirmoji DTAD buvo suformuota jonų pluošteliu Aisenberg ir Chabot [1]. Suformavimo schema pavaizduota 1.3 paveikslėlyje. Paprastai anglies jonų plazma yra generuojama dulkinant grafito katodą [4-8]. Taip pat anglies jonų plazma gali būti formuojama jonizuojant angliavandenilų dujas, kaip metanas, ir jas jonizuojant (kaip Kaufman [9] šaltinyje). Tada anglies jonai yra greitinami aukšta įtampa vakuuminėje sistemoje. Dažniausiai naudojamos jonų pluoštelio energijos yra 100-1000 eV intervale [1].



1.3 pav. Supaprastinta nusodinimo jonų pluošteliu schema [1].

Laboratorijose atliekant eksperimentus pageidautina turėti kontroliuojamą nusodinimą naudojant vieną jonų rūšį ir su tikslia jonų energija. Vienodos rūšies ir energijos jonų pluoštelis suformuojamas filtruojant pluoštelį pagal masę (MSIB). Anglies jonai gaunami dulkinant grafitą mažos energijos inertinių dujų jonais. Tokiu būdu anglies jonų energijos būna mažos: 1-10 eV. Tada jonai yra įgreitinami iki 5-40 kV ir praeina pro magnetinį filtrą. Šis išfiltruoja neutralius atomus ir praleidžia tik jonus su atitinkamu e/m santykiu, kuris būdingas C^+ . Jonų pluoštelis išplatėja dėl elektrostatinės stūmos tarp jonų. Tada jie yra sulėtinami iki reikalingos energijos elektroniniais lęšiais ir nukreipiami į padėklą ant, kurio suformuoja ta-C dangas (procesas vyksta 1,33*10⁻⁶ Pa vakuume). Šio MSIB metodo privalumai yra šie: norimo cheminio elemento ir jo energijos parinkimas ir galimybė legiruoti dangą kitais elementais. Metodo trūkumai yra: mažas formavimo greitis (0,0001 nanometras per sekundę) ir didelių gabaritų bei brangi įranga [1].

1.1.1.2 Dulkinimas

Pats populiariausias pramoninis DTAD dangų auginimo metodas yra dulkinimas [10-17]. Dažniausiai naudojamas nuolatinės srovės ar radijo dažnio grafito taikinio dulkinimas argono plazmoje. Magnetronų privalumai yra: mažas grafito katodo susidėvėjimas ir didelis dangos auginimo greitis. Magnetai naudojami po taikiniu, norint pakeisti elektronų trajektorijos fromą į spiralinę. Tai prailgina jų lėkio kelią, ir padidina elektrono susidūrimo su argono atomu tikimybę. Elektronai, susidūrę su argono atomu, išmuša iš jo kitą elektroną ir jonizuoja argono atomą. Padidėja argono jonų koncentracija kartu ir plazmos jonizacijos laipsnis. Magnetus galima išdėlioti taip, kad magnetinės linijos siektų padėklą – nesubalansuotas magnetronas. Tada argono jonai bombarduoja padėklo paviršių, kas padeda suformuoti sp³ ryšius dangoje. Prie padėklo prijungtas priešįtampis leidžia kontroliuoti jonų energiją. Galima formuoti a-C:H dangas jei į kamerą be argono papildomai leidžiamas vandenilis ar metanas, o a-CN_x dangos formuojamos papildomai įvedant azoto [1].

Grafitas gali būti dulkinamas iš grafito taikinio bombarduojant jį koncentruotu argono jonų pluošteliu. Taip bombardavimas gali sukurti anglies atomų ir jonų pluoštą [16]. Kitas argono jonų pluoštas gali bombarduoti augančią dangą, norint padaryti ją tankesnę ir padidinti sp³ ryšių koncentraciją [1].

Pramonėje toks būdas naudojamas dėl universalumo, plačiai paplitęs, nes galima dulkinti daugelį medžiagų, lengvai pritaikomas didesnės išeigos sistemose. Nusodinimo sąlygas galima keisti reguliuojant plazmos galią ir dujų slėgį. Dangos savybės santykinai nepriklauso nuo padėklo geometrijos ir sąlygų [1].



1.4 pav. Dulkinimo schemos [1].

Šio metodo trūkumas yra santykinai mažas jonų ir neutralų santykis, todėl gaunamos dangos nėra pačios kiečiausios. Galima padidinti jonų kiekį plazmoje norint padidinti sp³ ryšių kiekį, bet taip sumažėja auginimo greitis [1,15,16].

1.1.1.3 Elektrolankinis išlydis

Šis metodas nėra dažnai naudojamas, nei laboratoriniams tikslams, nei pramoninėje gamyboje. Išlydis sukuriamas (aukštame vakuume) priliečiant grafito katodą su anglies elektrodu, paleidžiant srovę ir atitraukiant elektrodą. Tai sukuria staigią elektronų autoemisiją ir termoemisiją iš katodo. Įsižiebia didelės srovės tankio elektrolankinis išlydis tarp anodo ir katodo. Srovė susikoncentruoja į mažą plotą, iš kurio vyksta intensyvus medžiagos dulkėjimas. Susidaro didėlės energijos plazma su dideliu jonų kiekiu 10¹³ cm³ [1].



1.5 pav. Elektrolankinio išlydžio shematinis vaizdas [1].

Srovės šaltinis turi sukurti didelę srovę ir mažą įtampą. Toks išlydis dažniausiai naudojamas nusodinant kietas TiN dangas, kai katodas pagamintas iš titano ir danga nusodinama reaktyvioje azoto aplinkoje. Šis būdas gali būti naudojamas nusodinant ir anglies dangas. Medžiaga garuoja iš katodo dėmės, kuri yra maža 1-10 μ m. Joje teka visa srovė, todėl srovės tankis būna labai didelis 10⁶-10⁸ A/cm⁻². Sukuriami ne tik jonai, bet ir stambios dalelės. Stambios dalelės gali būti išfiltruotos per toroidinį magnetinį filtrą. Toks būdas yra filtruotas elektrolankinis išlydis [1].

1.1.1.4 Lazerinė abliacija

Lazerinė abliacija – procesas, kurio metu naudojant lazerio šviesą pašalinama medžiaga iš kietojo 1.6 pav. Esant mažam lazerio spindulio energijos tankiui, medžiaga yra šildoma, dėl to garuoja arba sublimuoja. Esant dideliam lazerio spindulio energijos tankiui, medžiaga paprastai virsta plazma. Dažniausiai lazerinei abliacijai naudojami impulsiniai lazeriai. Gylis, iki kurio sugeriama lazerio energija ir pašalintos medžiagos kiekis vienu lazerio impulsu, priklauso nuo tos medžiagos optinių savybių ir lazerio spindulio bangos ilgio. Vidutinė jonų energija yra tiesiogiai proporcinga lazerio energijos tankiui. Abliacija yra labai universalus metodas, dažniau naudojamas moksliniams tikslams, tinkantis nusodinti labai įvairias medžiagas nuo aukštos temperatūros superlaidininkų iki kietų dangų [1].



1.6 pav. Lazerinė abliacija [1].

1.1.1.5 Plazma aktyvuotas nusodinimas iš garų fazės.

Plazma aktyvuotas nusodinimas iš garų fazės (PECVD) yra pats populiariausias laboratorinis DTAD nusodinimo metodas. Reaktorius susideda iš dviejų skirtingų plotų elektrodų. Radijo dažnio generatorius prijungiamas prie mažesnio elektrodo, ant kurio vyksta nusodinimo procesai, o kitas elektrodas, kaip ir kameros sienelės, yra įžeminamos. Dėl didesnio elektronų mobilumo plazmoje susidaro sritis prie elektrodų, kuriame jonų kiekis yra didesnis, nei elektronų. Lyginant su elektrodais, ši sritis turi teigiamą erdvinį krūvį, kuris stabdo elektronų praradimą iš plazmos ir greitina teigiamus krūvius į padėklą, taip išlygindamas vidutinį elektronų ir jonų srautą iš plazmos [1].

Teigiamo krūvio sritis prie elektrodų veikia kaip diodas, todėl elektrodai įgauna nuolatinį priešįtampį lygų radijo dažnio maksimaliai įtampai. Radijo dažnio įtampa pasiskirsto į elektrodus netolygiai, didesnis elektrodas įgauna mažesnį priešįtampį nei mažesnis elektrodas [1].

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2; \tag{1}$$

Čia a - elektrodų plotas, o V – elektrodo potencialas.

Mažesnis elektrodas būna padėklas, nes jo priešįtampis būna didesnis. Šis įgreitina anglies jonus iki energijos reikalingos suformuoti sp³ ryšius [1].



1.7 pav. Plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės schema.

1.2 lentelė. DTAD dangų, nusodintų įvairiais metodais, savybės.

Metodas	Nusodintų anglies dangų savybės
PECVD (plazma aktyvuotas nusodinimas iš garų fazės)	Didelis dangos augimo greitis, lygi danga, bet mažas kietumas, mažas šiluminis stabilumas ir nelygaus storio danga ant sudėtingų padėklų.
Dulkinimas	Vidutinis kietumas, didelis dangos augimo greitis, vidutinė adhezija.
Nusodinimas jonų pluošteliu	Vidutinis kietumas, vidutinis dangos augimo greitis, vienodo storio danga ant sudėtingų

	padėklų, bet dideli vidiniai įtempiai, bloga adhezija ir sudėtinga nusodinimo įranga.
Lazerinė abliacija	Gera adhezija, bet mažas dangos augimo greitis.
Filtruotas elektrolankinis išlydis	Didelis kietumas ir šiluminis stabilumas, bet dideli vidiniai įtempiai ir prasta adhezija.

1.1.2 Deimanto tipo anglies dangos savybės

Deimanto tipo anglies dangos (DTAD) – tai amorfinės anglies dangos, kurių mechaninės savybės yra artimos į deimanto, kadangi didelė dalis anglies atomų jose, kaip ir deimante, yra susijungę tarpusavyje (C-C) sp³ tipo ryšiais. Šios dangos yra sintezuojamos kambario temperatūroje ir pasižymi dideliu kietumu bei atsparumu dilimui, mažu trinties koeficientu, cheminiu inertiškumu. DTAD optinis pralaidumas bei elektrinė varža gali būti keičiami labai plačiose ribose priklausomai nuo santykio tarp deimantui būdingų sp³ tipo ryšių skaičiaus ir grafitui būdingo sp² tipo ryšių skaičiaus [1].

Deimanto tipo anglies dangų savybės priklauso nuo jų gavimo būdų ir sąlygų. Jos priklauso nuo sp³ (deimanto tipo ryšiai) ir sp² (grafito tipo ryšiai) anglies ryšių santykio, jų tarpusavio išsidėstymo ir priemaišų (dažniausiai H_2) koncentracijos [18].

DTAD būdingas:

- a. cheminis inertiškumas,
- b. didelis optinis skaidris IR diapazone ir galimybė keisti optinį skaidrį UV bei regimosios šviesos diapazonuose plačiose ribose,
- c. geras šiluminis laidumas,
- d. galimybė keisti elektrinę varžą plačiose ribose,
- e. didelis kietumas,
- f. hidrofobiškumas,
- g. mažas trinties koeficientas.

1.3 lentelė. DTAD pagrindinės charakteristikos [18].

I B I I I I I I I I I I I I I I I I I I		
Parametras	α-C:H	α -C _x :H SiO _x
Tankis, g/cm ³	1,8-2,2	~3
Kietumas, GPa	10-60	5 - 10
Savitoji varža, Ω cm	$10^{11} - 10^{13}$	$\sim 10^{11}$
Elektrinis atsparumas ,V/cm	10^{6} - 10^{7}	10^{6}
Santykinė dielektrinė skvarba	4-9	2.5 - 4.5
Lūžio rodiklis	1,8-2,2	1,8-2,4
Šiluminis laidis, Wcm ⁻¹ K ⁻¹	4-18	-
Trinties koeficientas	0,04-0,2	-

1.1.3 Deimanto tipo anglies dangų su metalų priemaišomis savybės

Yang [19] ir kiti tyrė titano turinčią amorfinę anglies dangą- Ti-aC. Jie nusodino dangas magnetroniniu dulkinimu dulkindami grafitą ir titaną atskirais nesubalansuotais magnetronais. Nusodinimo temperatūra buvo 100 °C. Gautų dangų savybės priklausė nuo titano atominės koncentracijos deimanto tipo dangoje ir naudoto priešįtampio [19].



1.8 pav. Paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo titano koncentracijos (įvertinta AFM matavimais) [19].

Įterpus daugiau nei 8 % Ti-aC dangos pasidarė lygesnės 1.8 pav. Įterpus titano šiurkštumas sumažėjo nuo 5,74 nm iki 2,65 nm, o vidutinis kvadratinis šiurkštumas sumažėjo nuo 7,31 nm iki 3,30 nm. Tai aiškinama paviršiaus bombardavimu argono jonais [19].



1.9 pav. Kompozitinių titano ir anglies Ti-aC dangų savybės: a) priešįtampio įtaka kietumui ir elastiniam moduliui, b) titano koncentracijos įtaka kietumui ir elastiniam moduliui [19].

Tokių dangų kietumas padidėjo nuo 10 GPa iki 20 GPa kai priešįtampis buvo padidintas nuo 0 iki 100 V 1.9 pav. Didžiausias elastinis modulis taip pat gautas prie 100V priešįtampio. Toliau didinant priešįtampį kietumas ir elastinis modulis mažėjo. Tas buvo aiškinama deimantiškumo laipsnio padidėjimu, sp² kristalitų dydžio kitimu ir netvarkos didėjimu. Dangų kietumas padidėjo nuo 12 GPa, kai Ti koncentracija buvo 1 %, iki 27 GPa, kai titano koncentracija pasiekė 31 %. Didžiausias elastinis modulis taip pat gautas esant 31 % titano koncentracijai. Tą galėjo lemti titano nanodalelių dydžio mažėjimas ir šių dalelių kiekio didėjimas. Taip stipriai padidėja nanodalelių paviršiaus plotas.



1.10 pav. Trinties koeficiento ir dilimo greičio priklausomybė nuo priešįtampio (a) ir titano koncentracijos (titano koncentracijos įtaka buvo matuota prie 100V priešįtampio) [19].

Prie nulio voltų priešįtampio trinties koeficientas buvo 0,18 jis stipriai sumažėjo, kai priešįtampis buvo padidintas iki 100 V 1.10a pav . Prie 200V jis vėl padidėjo iki 0,22. Mažiausias trinties koeficientas – 0,07 gautas prie 100 V priešįtampio, kai titano koncentracija buvo 4%.

Didinant titano koncentraciją Ti - aC dangose nuo 0 iki 4% trinties koeficientas sumažėjo 0,16 iki 0,07 1.10b pav. Toliau didinant titano koncentraciją iki 31 % trinties koeficientas didėjo iki 0,4. Geriausios tribologinės savybės gautos taip pat prie 4 % titano koncentracijos ir 100 V priešįtampio. Tada dilimo greitis buvo 1,4* 10⁻¹⁶m³/Nm [19].

K. Baba [20] nagrinėjo vandenilio ir sidabro turinčias deimanto tipo dangas nusodintas magnetroniniu dulkinimu. Jo darbe 1,8 % sidabro turinčos dangos pasižymėjo didžiausiu sp³/sp² santykiu ir buvo panašios į dangas be sidabro.



1.11 pav. DTAD turinčių skirtingu kiekius sidabro Ramano sklaidos spektrai [20].

Dėl sidabro priemaišų G smailė siaurėjo, o I_D/I_G intensyvumų santykis didėjo 1.11 pav. Tą galėjo sukelti sp² klasterių didėjimas [20].

23



1.12 pav. Trinties koeficiento priklausomybė nuo apsukų skaičiaus BOD ("ball-on-disk") teste, esant skirtingoms sidabro koncentracijoms dangose (1,8 % - 13.4 %) [20].

Trinties koeficientas didėjo nuo 0,06 iki 0,28 kai didėjo sidabro koncentracija dangoje 1.12 pav. Mažiausiu trinties koeficientu pasižymėjo danga turinti 1,8 at. % sidabro. Šis trinties koeficientas buvo mažesnis nei dangos be sidabro. Mažesnį trinties koeficientą galėjo lemti amorfinės sidabro fazės nanodalelės, kurių dydis ~2 nm. Tai sudaro nanokristalines kompozitines struktūras atsparesnes trinčiai [20].

R. Hatada [21] taip pat atliko BOD ("ball-on-disk") testą sidabro turinčioms deimato tipo dangoms su vandeniliu ir gavo panašius rezultatus.



1.13 pav. Trinties koeficiento priklausomybė nuo apsukų skaičiaus BOD ("ball-on-disk") teste, esant skirtingoms sidabro koncentracijoms dangose (0,6 % - 6,6 %) [21].

Jų dangose mažiausiu trinties koeficientu pasižymėjo dangos su mažai (1 at. %) sidabro. Trinties koeficientas buvo mažesnis nei deimanto tipo dangos ir siekė 0,07-0,15 [21]. Dangos, kuriose buvo daugiau sidabro (5,3 at. % - 6,6 at. %) pasižymėjo didesniu trinties koeficientu, kaip ir danga kurioje sidabro buvo itin mažai (0,6 %). Tokios dangos pasižymėjo geromis antibakterinėmis savybėmis [21].

N.K. Manninen ir kt. [22] taip pat formavo sidabro turinčias deimanto tipo dangas. Jis dulkino modifikuotą anglies ir sidabro katodą azoto jonais. Todėl jo sidabro turinčios deimanto tipo dangos neturėjo vandenilio. Gautos dangos turėjo 1,3%-13,1% sidabro, buvo tyrinėjamos jų mechanines ir tribologines savybes. 13,1 %

sidabro turinčiose dangose sidabras sudarė 2-3 nm klasterius, kurie skatino grafitiškųjų žiedinių jungčių susidarymą.



1.14 pav. Sidabro turinčių deimanto tipo dangų kietumo ir vidinių įtempių priklausomybė nuo sidabro koncentracijos dangoje [22].

DTAD:Ag dangų vidiniai įtempiai ir kietumas beveik nesikeitė esant mažoms sidabro koncentracijoms (0-6 %). Kietumas svyravo nuo 12 iki 13 GPa, o vidiniai įtempiai nuo 2,2 iki 2,4 GPa 1.14 pav. Daugiau sidabro turinčios dangos pasižymėjo žymiai pakeista struktūra, nes jų kietumas sumažėjo iki 9,3 GPa, o vidiniai įtempiai iki 1,4 GPa. 2 nm sidabro nanoklasteriai yra pakankamai maži nepakeisti deimanto tipo dangos matricos. O didesni klasteriai sumažuna sp³/sp² ryšių santykį dangoje [22]. Mažos sidabro koncentracijos beveik nepaveikė dangų susidėvėjimo greičio (iki 6 %).

O didesnės koncentracijos sukėlė greitą dangos susidėvėjimą. Tas buvo aiškinama sidabro segregacija iš dangos į paviršių tribologinio testo metu 1.15 pav [22].



1.15 pav. Sidabro turinčių anglies dangų dilimo greičio greičio priklausomybė nuo sidabro koncentracijos [22].

1.1.4 Deimanto tipo anglies dangų taikymai.

Dėl didelio cheminio atsparumo, optinio skaidrio (optinės draustinės juostos plotis 0,7-3 eV) IR ir matomoje spektro srityse, DTAD naudojamos įvairiuose optoelektroniniuose bei elektroniniuose prietaisuose, kaip antireflekcinės ar

pasyvuojančios dangos. Dėl gero šiluminio laidumo ir didelės elektrinės varžos DTAD galima panaudoti puslaidininkinių prietaisų technologijoje: hermetizavimui ir šilumos nuvedimui. Dėl didelio cheminio atsparumo DTAD galima naudoti cheminių bei medicininių įrengimų eksploatacinėms charakteristikoms gerinti. Pastaraisiais metais labai plačiai pradėta ieškoti būdų kaip DTAD pritaikyti organiniuose lauko tranzistoriuose, kuriuose DTAD būtų naudojama kaip sklendės dielektrikas [18].

Kadangi, DTAD pasižymi dideliu kietumu, atsparumu dilimui, mažu trinties koeficientu, cheminiu inertiškumu bei hidrofobiškumu, tai jos dėl savo tokių savybių yra naudojamos kaip antiadheziniai (sluoksnis saugantis kad štampas nepriliptų prie štampuojamos medžiagos) nanoįspaudimo litografijos štampų sluoksniai. Jau beveik dešimtmetį naudojami mechaniniai įrankiai, padengti DTAD. Šioje srityje pagrindinė problema yra bloga adhezija ir dideli paviršiaus įtempiai, skirtingi šiluminio plėtimosi koeficientai tarp daugelio pagrindų ir DTAD. Norint pagerinti atsparumą trinčiai šiomis dangomis yra dengiamos magnetinės juostos, kompiuterių kietųjų laikmenų nuskaitymo galvutės [18].

Labai plačiai buvo domėtasi šių dangų pritaikymu vakuuminių mikroelektroninių prietaisų gamyboje. Kadangi iš jų galima gauti didelę elektronų emisiją, kas ypač svarbu emisinių elektroninių prietaisų ir plokščių ekranų gamyboje. Šios dangos puikiai pritaikytos Rentgeno spindulių litografijoje, Rentgeno veidrodžių gamyboje [18].

Anglies tipo danga naudojama infraraudonųjų spindulių emiteriuose kaip vienas iš sluoksnių. Tokia danga yra amorfinė su vandenilio priemaišomis. Ji kartu su silicio oksido sluoksniu sudaro optiškai laidžią bei mechaniškai ir termiškai stabilią struktūrą [23].

DTAD taip pat naudojama kaip izoliacinis, pasyvacinis sluoksnis didelės galios prietaisuose. Dėl gerų izoliacinių savybių dangos sluoksnis gali būti palyginti mažas, taip nepakeisdamas puslaidininkio savybių [24].

Anglies dangų pagrindu gaminami elektroniniai prietaisai, galintys dirbti ekstremaliose sąlygose: aukštoje temperatūroje, bei esant aukštoms įtampoms. Taip pat yra įmanoma gauti didelės galios ir didelio dažnumo prietaisus [25].

Deimanto tipo danga taip pat naudojama kaip pjezovaržinis elementas. Danga gali būti naudojama kaip sensorius užaugintas ant paviršių reikšmingose zonose ir sekti dirbančios sistemos parametrus [26].

Deimanto tipo danga naudojama kaip vienas iš pagalbinių sluoksnių organiniuose šviesos emiteriuose. Įterpus DTAD pagerėja elektronų injekcija tarp katodo bei šviesą spinduliuojančio sluoksnio. Tą nulemia potencialinio barjero aukščio sumažėjimas [27].

1.2 Magnetroninis dulkinimas

Paskutinį dešimtmetį magnetroninis dulkinimas buvo smarkiai tobulinamas, kol tapo parankus pramoniniam naudojimui, nusodinant įvairaus tipo dangas. Tą lėmė vis didėjanti paklausa gerų fizikinių savybių dangoms įvairiuose pramonės šakose. Magnetronu nusodintų dangų fizikinės savybės kartais pranoksta kitais metodais nusodintas dangas (PVD - physical vapour deposition) ir yra naudojamos kaip kietinančios, atsparios dilimui, mažinančios trintį, dekoratyvinės ar turinčios specialių optinių ar elektrinių savybių dangos. Magnetroninis dulkinimas buvo žinomas ir naudojamas jau seniai. 1970 metais [28,29,30] buvo pristatyta subalansuoto arba įprastinio magnetrono sąvoka. 1980 metais [31-33] buvo sukurtas nesubalansuotas magnetronas. 1990 metais [34,35] sukurtos daugelio magnetronų sistemos. Uždaro lauko nesubalansuoto magnetrono (CFUBMS closed-field unbalanced magnetron sputtering) dulkinimas yra labai universali technika. Ji tinka nusodinti reikiamų savybių ir didelės adhezijos dangas. Galima naudojant įvairias medžiagas ir dulkinti dideliais greičiais, kas pramonėje yra naudinga.

Impulsinis magnetroninis dulkinimas (PMS pulsed magnetron sputtering) yra labai svarbi naujovė nusodinimo srityje, nes leidžia formuoti kompozitines medžiagas [36]. Reaktyvus nuolatinės srovės dulkinimas (katodo medžiagos dulkinimas kartu į kamerą leidžiant reaktyvias dujas, kurios reaguoja su medžiaga ir sudaro junginį ar kompozitą ant padėklo) yra labai problemiškas, ypač auginant dielektrikus bei oksidus. Procesui trukdo maži dulkinimo greičiai bei lankiniai išlydžiai, kurie susidaro kai katodą padengia kompozitai ar junginiai. Pulsuojantis magnetrono išlydis vidutinių dažnių diapazone (10-200 kHz) sumažina išlydžių dažnį ir stabilizuoja dulkėjimo procesą.

Paprastame magnetroniame dulkinime taikinys yra bombarduojamas energingais jonais, sugeneruotais išlydžio plazmoje prie taikinio. Bombardavimas sukelia taikinio atomų dulkėjimą, kurie nusėda ant padėklo kaip danga. Bombardavimas taip pat išmuša antrinius elektronus iš taikinio paviršiaus. Šie elektronai labai svarbūs, nes palaiko plazmos išlydį. Šio proceso neigiamos savybės yra maži dulkinimo greičiai, mažas plazmos jonizacijos laipsnis ir didelis taikinio kaitimas. Nesubalansuotas magnetronas išspendžia šias problemas.

Magnetronuose įtaisyti magnetai sukuria magnetinį lauką beveik lygiagretų taikinio paviršiui. Magnetai magnetrone išdėstyti taip, kad vienas polius būtų magnetrono centre, o kitas suformuotas išoriniame žiede. Magnetinis laukas sulaiko antrinius elektronus netoli taikinio, kurie judėdami spiralės trajektorija padidina dujų jonizacijos tikimybę. Padidėjusi argono jonizacijos tikimybė padidina jonų koncentraciją netoli taikinio. Dėl to padidėja jonų bombardavimas į taikinį, o kartu ir dangos augimo greitis. Tas leidžia palaikyti mažesnį slėgį kameroje, sumažinant priemaišų kiekį bei naudoti mažesnes įtampas (subalansuotam magnetronui reikalingas 10⁻³ mbar slėgis vietoje 10⁻² mbar, bei užtenka -500V vietoje -2 ar -3 kV).

Konstrukciniai skirtumai tarp subalansuoto ir nesubalansuoto magnetrono yra nedideli, bet dulkinimo parametrai ganėtinai skiriasi. Subalansuotame magnetrone plazma sukoncentruota prie katodo. Tanki plazma formuojasi nuo katodo iki 60 mm virš jo. Dangos, augančios ant padėklų, šiame regione bus įtakotos jonų bombardavimo, kuris stipriai pakeičia dangų struktūrą ir savybes. Dangų formavimas ne plazmos regione galimas tik mažais srovės tankiais (paprastai <1mA/cm²). Jonų energiją ir srovės tankį galima padidinti padidinus priešįtampį ant bandinių, bet tai gali nulemti defektų susidarymą bei padidinti vidinius dangos įtempius. Su subalansuotu magnetronu negalima nusodinti tankias dangas ir dangas ant didelių bei sudėtingos formos padėklų [37].

Nusodinant dangas, dažniausiai norima nusodinti mažų vidinių įtempių dangas, dideliu srovės tankiu (>2 mA/cm) ir santykinai maža energija (<100 eV) [38]. Tą

galima pasiekti nesubalansuotu magnetronu. Nesubalansuotame magnetrone išorinis magnetų žiedas turi stipresnį magnetinį lauką nei centre esantis magnetas. Tokiu atveju, ne visos magnetinės indukcijos linijos yra uždaros tarp vidinio ir išorinio magneto, bet kai kurios dar ir siekia bandinius virš katodo. Antriniai elektronai gali būti nukreipti tomis linijomis, nes jie sukasi spirale apie magnetinės indukcijos linijas. Dėl tos priežasties plazma nėra susikoncentravusi prie pat katodo, o išplitusi iki pat padėklo. Tas sąlygoja didesnį srovės tankį be papildomo priešįtampio. Nesubalansuoto magnetrono srovės tankis į padėklą bei nusodinimo greitis yra tiesiogiai proporcingas taikinio srovei.

1.2.1 Magnetroninio dulkinimo problematika

Reaktyvus magnetroninis dulkinimas vyksta, kai magnetroninio dulkėjimo procese yra papildomai įleidžiamos reaktyvios dujos, kurios turi reaguoti su dulkinama medžiaga ir sudaryti kompozitą arba junginį. Teoriškai visi magnetroninio dulkėjimo procesai yra reaktyvūs, nes kameroje visada yra liekamųjų reaktyvių dujų, kurios įtakos dangos augimą. Reaktyviu magnetroniniu dulkinimu vadinamas procesas tik tada, kai reikalingų dujų įleidžiama norint sudaryti numatytus junginius ar kompozitus. Dažni pavyzdžiai yra aliuminio oksido formavimas, kai dulkant aliuminiui leidžiamas, deguonis ar titano nitrido sudarymas, kai dulkant titanui leidžiamas azotas [39].

Pagrindinė proceso problema yra reaktyvių dujų reagavimas su katodudulkinamąja medžiaga, ji labiausiai kenkia nusodinant metalo oksidus [40]. Būtu labai paranku, kad reaktyvios dujos reaguotu su dulkinama medžiaga tik ant bandinio paviršiaus, nors iš tiesų reakcija vyksta visoje kameroje: tiek ant vakuuminės kameros sienelių, tiek ant katodo. Būtent reakcija ant dulkinamos medžiagos paviršiaus-katodo sukelia pagrindinę šio metodo problemą – katodo taršą. Katodui bent dalinai pasidengus kompozitu, kurį sudaro jo medžiaga ir reaktyvių dujų elementai, labai sumažėja dulkėjimo greitis, nes kompozito dulkėjimo greitis yra daug mažesnis už pačio katodo dulkėjimo greitį. Kai visas katodas pasidengia nepageidaujamais junginiais jis vadinamas užnuodytu. Galima dulkinti ir susidariusį kompozitą ant katodo paviršiaus, bet tokiais atvejais augimo greitis būna nepriimtinai mažas, daug mažesnis, nei tokia pat galia dulkinama katodo medžiaga [39].

Norint kontroliuoti katodo paviršiaus taršą, reikia daug dėmesio skirti reaktyvių dujų kontrolei. Labiausiai žinomas kontrolės mechanizmas yra dujų masės įleidimo į kamerą kontroliavimo būdas Bet jis nėra labai tinkamas, nes jis tiksliai neapibūdina dujų koncentracijos kameroje. 1.16 paveikslėlyje pavaizduota dujų koncentracijos kameroje priklausomybė nuo į kamerą įleidžiamo reaktyvių dujų kiekio.



1.16 pav. Deguonies srauto į kamerą ryšys su parcialiniu slėgiu kameroje [39].

Šiame pavyzdyje buvo formuojamas titano oksidas iš titano katodo ir deguonies, kaip reaktyvių dujų. Magnetrono galia buvo palaikyta pastovi, kaip ir mechaninio siurblio siurbimo greitis. Nuo taško D iki taško A, kai deguonies buvo leidžiama mažai, jo parcialinis slėgis buvo itin mažas, nes didžioji dalis dujų sureagavusi su titano jonais plazmoje nusėsdavo ant kameroje esančių paviršių. Tokiu būdu veikia ir geterinis siurblys. Šis duju šalinimo iš kameros būdas yra žinomas ir naudojamas aukštam vakuumui pasiekti, chemiškai surišant dujas ir nusodinant jas kaip kietą junginį. Dėl šios priežasties reaktyvių dujų parcialinis slėgis yra itin mažas. Kai deguonies dujų srautas pavyzdyje pasiekia tašką A (~10,3 sccm) parcialinis slėgis greitai padidėja iki taške B esančio taško. Šis staigus šuolis yra taikinio užteršimo rezultatas. Pasiekus tam tikrą dujų srautą, taikinys užsiteršia junginiais (šiuo atveju titano nitridu). Bent dalinai sumažėjus titano dulkėjimo greičiui, sumažėja ir geterinio siurblio efektas, taip dar labiau padidindamas reaktyvių dujų koncentraciją, kas sukelia tolimesni taikinio užteršima iki visiško taikinio užnuodijimo taške B. Tolimesnis dujų srauto didinimas sukelia linijinį jų koncentracijos didėjimą kameroje, nes geterinis magnetrono siurbimo efektas neveiksmingas jam užsiteršus. Dėl tos pačios priežasties, užsiteršus katodui ir mažinant dujų srautą į kamerą, jų parcialinis slėgis kameroje tiesiškai mažėja. Tiesinis dujų parcialinio slėgio mažėjimas, mažinant srauta į kamera, pasireiškia, nes magnetronas nebekeičia parcialinio slėgio kameroje. Susidares titano nitrido sluoksnis trukdo tolimesniam titano dulkėjimui nuo taško B iki taško C. Taške C reaktyvių dujų koncentracija yra pakankamai maža ir titano nitrido dulkėjimo greitis nuo katodo yra didesnis nei jo nusodinimas. Taip palaipsniui katodo paviršius tampa švarus bei vėl pasireiškia geterinio siurblio efektas, kuris smarkiai sumažina reaktyvių dujų parcialinį slėgį iki taško D [39].

Dažnai norima nusodinti dangas režime, kuris yra tarp taško A ir B, dėl didelio nusodinimo greičio ir gerų dangos parametrų. Tai yra labai sunku, jei dujų kontrolei naudojamas vien srauto į kamerą kontroleris, nes mažas nukrypimas nuo auginimo parametrų gali sukelti taikinio užnuodijimą ir didelį reaktyvių dujų parcialinio slėgio padidėjimą kameroje. Nukrypus nuo parametrų į tašką A ar į tašką B, labai skiriasi dangų sudėtis bei stechiometrija. Egzistuoja dangų sudėties intervalas, kurio negalima nusodinti dujų kontrolei naudojant vien srauto kontrolerį [39]. Šis sudėčių intervalas 29 gali būti gautas tik nusodinant dangas režimais tarp A ir B taškų. Kadangi šie režimai yra nestabilūs, gauti tokios sudėties dangas yra sunku.

1.2.2 Magnetroninio dulkinimo histerezės efekto mažinimo būdai.

Okamoto ir Serikawa [41] 1986 metais parodė, jog galima koreguoti tokią parcialinio dujų slėgio priklausomybę nuo srauto. Jie didino dujų siurbimo greitį iš kameros taip sumažindami histerezės kilpą. Pasiekus itin didelius siurbimo greičius, jiems pavyko pašalinti neigiamą histerezės efektą. Nors tai yra patogus būdas išvengti nepageidaujamo efekto, jis yra brangus, nes pramonėje naudojamos vakuuminės sistemos yra didelio tūrio. Tokiose sistemose pasiekti didelį siurbimo greitį yra brangu, nes išauga našių siurblių kainos. Siurbimo greičio didinimo būdas nėra dažnas, ir naudojamas tik nedidelėse sistemose, nes reikalingas siurbimo greitis tampa 10 kartų didesnis, nei paprastai naudojamas nusodinant gryno metalo dnagas [39].

Iš oksidu padengto katodo, vis dar galima dulkinti dangas, todėl vis dar naudojamas dujų srauto į kamerą kontrolės mechanizmas. Dirbama didesniuose reaktyvių dujų parcialiniuose slėgiuose nei taške B. Taip gaunamos dangos savybės yra prastesnės, auginimo greitis yra labai mažas, bet procesas yra labai stabilus ir didelio atsikartojamumo, ko negalima pasakyti apie režimą tarp A ir B taškų.

Aštunto dešimtmečio viduryje trys mokslininkų grupės pademonstravo savo parcialinio slėgio kontrolės mechanizmus [42-44]. Jie kontroliavo reaktyvių dujų slėgius kameroje remdamiesi skirtingais stebėjimo principais [39].

Sciller ir kiti [42] naudojo optinės emisijos spektroskopą matauoti katodo skleidžiamą emisiją. Jie pastebėjo, kad didėjant reaktyvių dujų koncentracijai signalas nuo metalo sumažėjo. Tai buvo paaiškinta jo vis didesne tarša, kai metalo dulkėjimas sumažėja ir jis pasidengia junginiais. Žinodami efekto priežastis, jie sugebėjo optine spektroskopija kontroliuoti parcialinį dujų slėgį proceso metu [39].

Sproul ir Tomashek [43] naudojo masės spektrometrą reaktyvių dujų parcialiniam slėgiui matuoti. Taip pat jie modifikavo spektrometrą ir prijungė jį prie reaktyvių dujų srauto į kamerą kontroliavimo mechanizmo. Taip gavo automatinę sistemą, kuri palaiko pastovų parcialinį reaktyvių dujų slėgį kameroje: masės spektrometras matuoja dujų slėgį ir jam nukrypus nuo leistinos reikšmės automatiškai koreguoja dujų įleidimą į kamerą su srauto kontroleriu. Jiems buvo būtina palaikyti pastovią magnetrono galią ir užtikrinti vienodą dulkinimo greitį. Taip patobulinus sistemą, jiems pavyko gauti pastovius proceso parametrus.

Affinito ir Parsons [44] pirmieji panaudojo katodo įtampą kaip reaktyvių dujų parcialinio slėgio rodiklį ir taip kontroliavo reaktyvų dulkėjimo procesą.

Šie trys būdai yra pagrindiniai stebėjimo metodai leidžiantys stabilizuoti reaktyvų procesą nestabiliame režime ir taip gauti reikalingos stechiometrijos bandinius dideliu auginimo greičiu. Kiekvienas iš jų turi ir trūkumų. Masės spektrometras privalo būti pakankami greitas ir keisti srautą į kamerą po 32-64 ms pasikeitus parcialiniam slėgiui. Optinės emisijos spektroskopo trūkumas yra optinio kabelio apaugimas dulkinama medžiaga. Kai jautrus elementas būna arti plazmos, junginiai ir metalas proceso metu padengia optinį kabelį ir taip jo parodymai keičiasi laikui bėgant, nors katodo tarša ar dujų parcialinis slėgis nėra pakitęs. Katodo įtampos matavimas, kaip ir optinės emisijos, yra netiesioginis parcialinio slėgio matavimas.

Įtampos matavimas gali būti netikslus, nes jos dydį įtakoja ir kiti veiksniai, ne tik dujų kiekis. Nors įtampa kinta 100-150 V intervale jį gali keisti ir kiti veiksniai: temperatūra kameroje, taikinio erozija, nuotėkiai, fliuktuacijos ir argono ar kitų dujų slėgis [39].

Vienas iš būdų kaip išvengti histerezės efekto ir taikinio užteršimo - papildomų dujų įleidimas į kamerą. Toks būdas gali būti taikomas sudarinėjant metalų oksidus, kai dulkinamas metalas ir į kamerą leidžiamas deguonis. Efektyvios papildomos dujos tokiu atveju yra azotas. Dažniausiai metalų oksidai pasižymi itin dideliu histerezės efektu. Negana to, užteršto taikinio dulkinimo greitis tampa itin mažas lyginant su nitridais. Dėl to vengiamas dangų nusodinimas iš užteršto katodo [45].

Papildomas azotas kameroje, kurioje yra ir deguonies, nusėda ant metalinio katodo ir sudaro įvairius junginius. Kadangi nitridai dulka greičiau nei oksidai, katodo medžiaga dulkinama greičiau, kai ant jos būna daugiau azoto junginių. Deguonies junginių (jie lėtai dulka) pakeitimas azoto junginiais (jie dulka greičiau) ant katodo sumažina nepageidaujamą histerezės efektą. Šis histerezės mažinimo principas turi neigiamą efektą – dangoje būna azoto priemaiša. Modeliavimas rodo (čia neparodyta), kad azoto koncentracija dangoje būna maža, kai į kamerą yra leidžiamas didelis deguonies srautas. Juo nustatyta, jog galima gauti normalios stechiometrijos dangas esant 1,5 sccm azoto srautui. Azotas dangoje dažniausiai pakeičia deguonį.

Reaktyvaus proceso kontrolei galima naudoti sumažintą erozijos zoną ir taikinio elementinės sudėties modifikavimą. Prieš tai nagrinėtas metodas stabilizuoja augimą, bet palieka azoto priemaišą dangose (jei tai yra nepriimtina galima naudoti kitą metodą). Histerezės efektą galima sumažinti mažinant taikinio erozijos zoną. Egzistuoja kritinė vertė, kai erozijos zona pakankamai maža ir histerezės efektas išnyksta. 1.17 paveikslėlyje pavaizduotas modeliavimas parodantis kaip erozijos plotas veikia histerezės efektą [45].



1.17 pav. Apskaičiuota taikinio erozijos greičio priklausomybė nuo reaktyvių dujų srauto į kamerą, esant skirtingiems dulkinamos medžiagos plotams [45].

1.17 paveikslėlyje matoma kaip mažėjant taikinio erozijos plotui mažėja histerezės kilpa. Be to mažas taikinys dulka pakankamai greitai, kai kuriais atvejais greičiau, nei didelis katodas. Esant pakankamai dideliam reaktyvių dujų kiekiui kameroje magnetronas su maža erozijos zona vis dar dulka greitai, o, pasiekus pakankamai didelį dujų kiekį, magnetrono su mažu katodu dulkėjimo greitis mažėja tolygiai. Šis efektas yra didelis mažos erozijos zonos turinčių katodų pranašumas.

1.2.3 Impulsinis magnetroninis dulkinimas

Vidutinio dažnio (10 - 200 kHz) impulsai stipriai stabilizuoja dulkėjimo procesą ir stipriai sumažina išlydžių kiekį. Dulkėjimo greičiai tampa panašūs į gryno metalo dulkėjimo greitį. Magnetrono srovės impulsai gali būti vienpoliniai arba bipoliniai. Abiems atvejams impulso laikas turi būti ribojamas, kad dielektrinis sluoksnis neįsikrautų iki išlydžio. Išjungimo periodu sluoksnis turėtų išsikrauti per plazmą. Vienapoliame rėžime taikinio įtampa kinta nuo įžeminimo įtampos iki neigiamos proceso įtampos (1.18 a pav.). Bipoliniame rėžime išjungimo periodu taikinio įtampa tampa teigiama. Kadangi elektronai yra judresni nei jonai, jie greitai padeda sluoksniui išsikrauti ir didelė teigiama įtampa nėra būtina. Užtenka vos 10 - 20% neigiamos įtampos dydžio išvengti išlydžiams. Galima naudoti du magnetronus vienu metu. (1. 18 c pav.). Impulso metu vienas magnetronas būna anodu kitas - katodu, o išjungimo metu jie keičiasi vietomis. Periodinis įtampos keitimasis sukelia elektrodų valymąsi, kas leidžia stabilų ilgalaikį izoliacinių sluoksnių auginimą [46].



1.18 pav. Signalo formos vieno magnerono a) vienpoliniame režime, b) bipoloniame režime, c) dviejų magnetronų bipoliniame režime [46].

1.2.4 Didelės galios impulsinis dulkinimas

Magnetroninio dulkinimo procesuose dalelių jonizacijos laipsnis būna santykinai mažas [40, 47], todėl suminė srovė į augančią dangą būna maža. Dėl to daugeliu atveju reikalingas didelis priešįtampis, nuo kelių dešimčių iki kelių šimtų voltų, norint padidinti vidutinę energiją, tenkančią nusodinimo atomui, ir pakeisti dangos savybes [48]. Dulkinamų atomų jonizacijos laipsnis paprastai yra mažesnis nei vienas procentas [47,49,50]. Dėl to dauguma bombarduojančių bandinį jonų yra argono jonai [47]. Jei yra naudojamas papildomas didelis priešįtampis argono jonai gali būti implantuoti į dangą [51] ir sukelti defektus [51,52], didelius vidinius įtempius [53-56]. Gali pablogėti sukibimas su padėklu, adhezija [54]. Todėl, paskutiniuose dešimtmečiuose jonų dalies didinimas nusodinamame sraute buvo intensyviai tobulinamas. Vienas iš sprendimo būdų buvo induktyviai žadinama

32

plazma kartu su magnetroniniu išlydžiu [57], taip pat buvo naudojamas holo katodo magnetronas [57] bei kiti papildomi jonizacijos šaltiniai [9].

Susidomėta didėlės galios impulsiniu dulkinimu – HIPIMS (1.19 paveikslėlis), dėl didesnės jonų energijos nei magnetroninis dulkinimas užtikrinant mažą suminę srovę, kas leidžia neperkaitinti magnetrono.

HIPIMS maitinimo šaltiniai ir proceso parametrai.

HIPIMS eksperimentui reikalingi kitokie maitinimo šaltiniai, nei naudojami paprastuose magnetroninio nusodinimo procesuose. Šaltiniai turi teikti didelės galios tankio impulsus, paprastai kelių kilovatų į kvadratinį centimetrą. Vidutinis galios tankis privalo išlikti panašus į nuolatinės srovės dulkinimo proceso (dcMS) galios tankį, kuris dažniausiai būna kelių vatų į kvadratinį centimetrą eilės.



1.19 pav. Publikacijų skaičius, kuriose minimas HIPIMS procesas nuo 1999 iki 2008 metų [40].

Kad neperkaistų katodas ar magnetai būtina maža vidutinė taikiniui kliūnanti galia. Nemažai kompanijų kurios HIPIMS sistemas laboratoriniam ir pramoniniam naudojimui. Visi prietaisai pasižymi panašumais, kurių principinė schema parodyta 1.20 paveikslėlyje.



1.20 pav. Principinė HIPIMS maitinimo šaltinio schema. Nuolatinės srovės generatorius krauna impulsinio generatoriaus kondensatorius. Energija sukaupta kondensatoriuose naudojama kurti plazmai impulso metu. Impulso laiką reguliuoja itin greiti jungikliai [40].

Nuolatinės srovės generatorius naudojamas pakrauti impulsinio šaltinio, prijungto prie magnetrono, kondensatoriams. Pakrautų kondensatorių įtampa paprastai kinta nuo kelių šimtų voltų iki kelių kilovoltų. Sukaupta energija naudojama impulsams, kurių plotį ir dažnį reguliuoja tranzistoriniai jungikliai, esantys tarp

33

kondensatoriaus ir katodo. Impulsų plotis, kai teka srovė, dažnai būna mikrosekundžių intervale nuo 5 iki 5000 μs, o impulso dažnis gali būti parenkamas nuo 10 Hz iki 10 kHz. Tokiomis sąlygomis srovės tankis impulso metu gali pasiekti iki kelių amperų į kvadratinį centimetrą, tai yra 1000 karų didesnį srovės tankį, nei nuolatinės srovės magnetroniniame išlydyje [57]. Didesni srovės tankiai pasiekiami impulso metu dėl elektrinių charakteristikų skirtumo išlydyje. Tą galima pamatyti 1.21 paveikslėlyje [40].



1.21 pav. Įtampos ir srovės charakteristikos nuolatinės srovės ir HIPIMS režimu. Įtampos laipsnio rodiklio (laipsnio rodiklis – n, reiškinyje I~Vⁿ) pasikeitimas iš 7 į 1 prie 650V byloja apie jonizuojančių elektronų praradimą [58].

Remiantis Thornton [39], srovę ir įtampą tokiu atveju sieja netiesinis dėsnis I \approx Vⁿ. Nuolatinės srovės režime laipsnio rodiklis n (reiškinyje I \sim Vⁿ) svyruoja nuo 5 iki 15 (1.21 pav.). HIPIMS procese eksponentė n keičiasi nuo panašių į dcMS (nuolatinės srovės dulkinimo režimas), kai įtampa maža, iki beveik vienodų, kai įtampa tampa didesnė [58, 59].

Nors bazinė HIPIMS šaltinio schema panaši, įvairių gamintojų šaltiniai skiriasi gebėjimu išlaikyti taisyklingą impulso formą, ypatingai plotį. Taip pat skiriasi gebėjimas palaikyti pastovią įtampą impulso metu [40].

HIPIMS metodo viena iš pagrindinių problemų yra susidarantys elektrolankiniai išlydžiai. Jų tankis daug didesnis nei nuolatinės srovės magnetroniniame išlydyje. Šis reiškinys dažnesnis nusodinant dangas iš laidaus katodo, padengto nelaidžiu sluoksniu. Dėl jo danga teršiasi mikroninio dydžio dalelėmis iš katodo [60, 61]. Didelės galios impulsai skatina išlydžių atsiradimą [62]. Norint pašalinti efektą naudojami papildomi grandynai, kurie nutraukia srovę jiems atsiradus. Kitas būdas išlydžiams šalinti - naudoti itin trumpus 5-20 µs ilgio impulsus [63]. Esant trumpam srovės impulso laikui plazmos išlydis nespėja susiformuoti į elektrolankinį. Toks sprendimo būdas pasiteisino auginant oksidus iš metalo [64, 65]. Kadangi plazma užsidega ne iš karto, kai naudojami trumpi impulsai, reikalinga papildoma plazmos jonizacija prieš impulsą. Tam naudojama nuolatinė mažos galios plazma, kuri palaiko mažą krūvininkų tankį [40].

1.3 Pjezovaržinis reiškinys ir jutikliai

Pjezovaržinis efektas pirmą kartą pastebėtas Lord Kelvin 1856m., dabar jis naudojamas davikliuose. Tai yra rezistoriaus varžos pakitimas, kai jį veikia įtempiai ir

deformacijos. Efektas patogus, nes tiesiogiai susieja mechanines savybes su elektrinėmis, perduoda informaciją apie mechaninės sistemos savybes elektrinei sistemai. Šiandien šis efektas naudojamas MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) bei kitose srityse: akselerometruose, slėgio davikliuose [66, 67], gyroskopiniuose davikliuose [68], lytėjimo davikliuose [69], srauto davikliuose [70], ir cheminiuose/biologiniuose davikliuose [66].

Rezistoriaus varža R apskaičiuojama žinant jo ilgį l ir skerspjūvio plotą A.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$
⁽²⁾

Deformavus varžą, kinta išmatavimai ir savitoji varža (ρ), dėl to pasikeičia pačios varžos forma. Deformacija visada sukelia išmatavimų pokyčius. Jei rezistorius tempiamas jis pailgėja ir suplonėja, jei spaudžiamas sutrumpėja ir sustorėja. Nesunku suprasti, jog tokie pasikeitimai nesukelia didelius varžos pokyčius. Deformuojant kai kurias medžiagas kinta jų geometriniai išmatavimai ir savitoji varža (ρ). Tokiu principu kintanti varža keičiasi daug daugiau nei dėl išmatavimų pokyčio, kartais net keliomis eilėmis daugiau [66].

Vadovaujantis apibrėžimu visos varžos, kurios keičiasi jas deformuojant, vadinamos pjezorezistoriai. Iš metalo pagamintos varžos kinta tik dėl išmatavimų pokyčių. Jie techniškai vadinami įtempio matuokliais (strain gauge). Puslaidininkiai, kaip silicis, keičia varžą dėl to, kad keičiasi jų savitoji varža, jie yra tikrieji pjezorezistoriai [66].

Savitoji varža (ρ) priklauso nuo krūvininkų judrio (μ_n – elektronų judris, μ_p – skylių judris).

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)};\tag{3}$$

e – elektrono krūvis, n – elektronų koncentracija, p – skylių koncentracija. O krūvininkų judris priklauso nuo t – vidutinio laiko tarp krūvininkų susidūrimų ir m* - efektinės krūvininkų masės [66].

$$\mu = \frac{et}{m^*};\tag{4}$$

Dydžiai t ir m* yra priklausomi nuo vidutinio tarpatominio atstumo, kuris keičiasi esant įtempiams ir deformacijoms [66].

Pjezovaržinį keitimo faktorių (G) galima apibrėžti makroskopiniais parametrais. Šis dydis yra santykinio varžos pokyčio bei santykinio ilgio pokyčio santykis [66].

$$G = \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\frac{\Delta l}{l}};$$
(5)

Rezistoriaus varža paprastai matuojama išilgai jo ašies. Išorinė jėga gali būti įvairių krypčių, todėl reiktų atsižvelgti ir į kitos krypties pjezoefektą. Išilgai ašies nukreipta jėga taip pat sukelia varžos pokyčių, todėl reiktų atsižvelgti ir į skersinę komponentę, kuri sudaro 90° kampą su išilgąja. Pjezovaržos gali būti išilginė ir

skersinė. Paprastai išilginė vadinama tiesiog pjezovarža, nes ji dažniausiai vaidina pagrindinį vaidmenį keičiant rezistoriaus varžą. Skersinės ir išilginės komponentės dydžių skirtumas priklauso nuo medžiagos kilmės, pvz siliciui priklauso nuo jo priemaišų medžiagos ir koncentracijos [66].

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{i\bar{s}i\,\mathrm{lg}\,inis} + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{s\,\mathrm{ker}\,\mathrm{si}\,is} = G_{i\bar{s}i\,\mathrm{lg}\,inis} \bullet S_{i\bar{s}i\,\mathrm{lg}\,inis} + G_{s\,\mathrm{ker}\,\mathrm{si}\,is} \bullet S_{s\,\mathrm{ker}\,\mathrm{si}\,is} \qquad ; (6)$$

Čia R-varža, G-pjezovaržinis keitimo faktorius, S – įtempiai. 1.22 paveikslėlyje pavaizduoti trys pavyzdžiai, paaiškinantys išilginį ir skersinį pjezovaržinį keitimo faktorių [66].



1.22 pav. Skersinis ir išilginis pjezovaržinis keitimo faktorius. Čia R - rezistorius, F – išorinė jėga. a) pavaizduotas išilginis pjezovaržinis keitimo faktorius, b ir c pavaizduoti skersiniai pjezovaržiniai keitimo faktoriai [66].

Įtempio matavimams pjezorezistoriai dažniausiai jungiami į Wheatstone tiltelį. Tokį tiltelį sudaro keturi rezistoriai sujungti ratu. Įtampa prijungiama prie skirtingų tiltelio galų, kurios skiria po du rezistorius. Įtampos kitimas matuojamas tarp kitų jungčių skirtingose tiltelio pusėse (1.23 pav). Vienas ar daugiau iš varžų gali būti pjezorezistoriai, kurie yra jautrūs reikalingiems efektams [66].



1.23 pav. Wheatstone'o tiltelio schema.

1.23 paveikslėlyje R_1 yra jutiklis, o kitos varžos: R_2 , R_3 , R_4 , yra nejautrios itempiams ir suformuotos standžioje zonoje be mechaninių įtempių. Išėjimo įtampa susijusi su įėjimo įtampa tokiu dėsniu:
$$V_{i\delta} = \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4}\right) V_{i\ell j imo};$$
(6)

Visi trys (R_2 , R_3 , R_4) rezistoriai yra vienodos varžos (R), kuri yra lygi R_1 jutiklio be apkrovos varžai. Kai pritaikomos išorinės deformacijos jutiklis pakeičia savo varžą:

$$R_1 = R + \Delta R_{\pm} \tag{7}$$

Jei visos likusios varžos yra lygios varžai R, o pasikeitė tik jutiklio varža, išeinanti įtampa turėtų pasikeisti tokiu dėsniu:

$$V_{i\delta} = \left(\frac{-\Delta R}{2R + \Delta R}\right) V_{j \neq j i m o}$$
⁽⁸⁾

Dauguma jutiklių yra jautrūs aplinkos temperatūros pokyčiui. Wheatstine'o tiltelis yra labai tinkamas eliminuoti temperatūros įtaką, nes visi elementai yra tokios pat temperatūros, ir visų elementų varža kečiasi vienodai, jai pakitus. Kadangi yra registruojamas tik varžos pokytis tarp jutiklio ir kitų elementų varžos pakitimas neaptinkamas [66].

1.3.1 Metaliniai pjezovaržiniai jutikliai

Metalo jutiklius jau galima nusipirkti, jie parduodami integruoti į pleistrus. Jutiklius galima klijuoti ant norimo paviršiaus, kur vyksta matuotinos deformacijos. Tipinės formos metaliniai pjezovaržiniai jutikliai pavaizduoti 1.24 paveikslėlyje. Zigzaginė forma yra tipinė tokiems jutikliams, nes pailgina varžą ir padaro jutiklį jautresniu. Pagrindiniai tokio jutiklio parametrai yra: tikslumas, ilgalaikis stabilumas, patvarumas po daug ciklų, darbinis temperatūrų intervalas, įdiegimo lengvumas, toleruojamas pailgėjimas ir stabilumas agresyviose aplinkose. Norint atitikti keliamus reikalavimus komerciniai metalo pjezorezistoriai dažniausiai gaminami ne iš gryno metalo, bet iš tam pritaikytų metalo lydinių [66]. Matavimo kryptis



1.24 pav. Metalo pjezorezistorius [66].

Mikroprietaisams tokio jutiklio matmenys būna labai maži. Priklijuoti juos prie matuojamų paviršių yra nepraktiška. Vietoj to, įtempio matuokliai yra pagaminti ant 37 mechaninės sijos ar membranos naudojant monolitinius integravimo procesus. Metaliniai rezistoriai dažniausiai gaminami garinimo ar dulkinimo būdu naudojant fotorezisto kaukę. Tokie jutikliai dažniausiai būna vienelemenčiai, ir jų pjezovaržinis keitimo faktorius būna 0,8 – 3,0 intervale.

Metalinių jutiklių pjezovarža yra daug mažesnė, nei puslaidininkinių, bet jų jautrumo pakanka daugumai pritaikymų. Jiems nereikia priemaišų įterpimo, dėl to jų gamyba supaprastėja. Taip pat metaliniai pjezorezistoriai nereikalauja aukštos suformavimo temperatūros kaip puslaidininkiai, juos reikia kaitinti po priemaišų įterpimo. Metalai taip pat išlaiko didesnį santykinį pailgėjimą prieš plyšdami, nei puslaidininkiai. Dėl šių priežasčių metalai gali būti gaminami ant polimerinių MEMS struktūrų ir suteikti didesnį mechaninį patikimumą [71], nei silicio jutikliai [66].

1.3.2 Monokristalinio ir polikristalinio silicio pjezovaržiniai jutikliai

Puslaidininkiniai įtempio jutikliai gaminami selektyviai legiruojant silicį [72,73]. Schematinis vaizdas kaip gaminami silicio jutikliai pavaizduotas 1.25 paveikslėlyje.



1.25 pav. Dviejų difuzijų silicio legiravimas [66].

Gaminama forma pavaizduota 1.25 paveikslėlio viršuje. Pats jutiklis turėtų būti vidutiniškai legiruotas su 10^{15} iki 10^{18} cm⁻³ atomų į kūbinį centimetrą. Du jutiklio galai turėtų būti stipriai legiruoti iki 10^{19} iki 10^{20} cm⁻³, nes jie sudarys ominį kontaktą su vėliau užgarintu metalu.

Mikro elektro mechaninėms sistemoms (MEMS) naudojamas ir monokristalinis ir polikristalinis silicis. Polikristalinis silicis taip pat pasižymi pjezovarža, bet ji yra mažesnė, nei monokristalinio analogo. Pjezovarža nepriklauso nuo jutiklio padėties padėklo plokštumos atžvilgiu, nors ji gali būti įtakota auginimo ir atkaitinimo sąlygomis. Šis jautrumas įtempimui stipriai kinta keičiant n ir p tipo priemaišų koncentraciją. Koncentracijai kintant nuo 10^{19} iki 10^{21} cm⁻³ pjezovaržinis keitimo faktorius kinta 10-30 intervale. Koncentracijos ir keitimo faktoriaus priklausomybė nemonotoninė ir reikalingas faktorius pasiekia maksimalią vertę esant 10^{19} cm⁻³ p tipo siliciui ir $3x10^{19}$ cm⁻³ n tipo siliciui [66].

1.3.3 Pjezovaržinis reiškinys deimanto tipo anglies dangose

Naudojamos detalės (įrankio) būklės ir jos dilimo stebėjimui proceso metu bandoma pritaikyti įvairius jutiklius. Jėgu ir ju dedamuju pokyčiu naudojamos detalės darbo metu (parodančius detalės būklę ir šios būklės dinamika vykstant dilimui) matavimas įvairiais jėgos dinamometrais vra vienas labiausiai paplitusiu kontrolės metodų, naudojamų moksliniuose tyrimuose, dėl jo jautrumo detalės būklei. Tačiau šiuo metu tam tikslui naudojami dinamometriniai jutikliai yra santykinai dideli, dėl jų montavimo ypatumų. Šiuos jutiklius sunku panaudoti pramoniniuose įrenginiuose [74]. Todėl reikalingi tobulesni jėgos jutikliai. Šiuo metu vis plačiau naudojami mikroelektromechaniniai jutikliai, gaminami panaudojant puslaidininkinių prietaisų pramonės technologijas [75]. Todėl juos galima padaryti labai mažų matmenų. Tokį jutikli sudaro itin plona membrana arba gembė (ar jų grupės) bei pagrindas [75]. Pats perspektyviausias mikroelektromechaninio jutiklio veikimo principas vra pjezovaržinio efekto panaudojimas, nes šiuo principu veikiantys jutikliai yra paprasčiausios konstrukcijos, juos lengviau integruoti į kitus prietaisus.

Pjezovaržinį efektą galima būtų išskirti į dvi dalis:

- 1. Geometrinis efektas, kuris yra visose laidžiose medžiagose ir puslaidininkiuose. Veikiant jėgai, keičiasi elemento geometriniai išmatavimai ir tuo pačiu jo varža.
- Veikiant jėgai, deformuojasi gardelė ir keičiasi puslaidininkio energetinių juostų struktūra. Gardelės deformacija sąlygoja krūvininkų pasiskirstymo ir jų vidutinės efektyvios masės pasikeitimą.

Laidininko pagrindu pagaminti jutikliai dažniausiai naudojami kaip įtempių jutikliai ir remiasi geometriniu pjezoefektu. Silicis jau senai žinomas, kaip puslaidininkis su dideliu pjezovaržiniu efektu, ir naudojamas gaminant elektronines mikroschemas, kartu integruojant mechaniką ir elektroniką. Tačiau jo naudojimo sritis yra ribota dėl silicio mažo cheminio inertiškumo ir blogo charakteristikų temperatūrinio stabilumo. Todėl intensyviai ieškoma naujų medžiagų, pasižyminčių pjezovaržiniu efektu, kurias galima būtų užauginti ant įvairių pagrindų.

Pastaraisiais metais atlikti tyrimai parodė, kad deimanto tipo anglies dangos yra perspektyvi pjezovaržinė medžiaga (apibendrinta 1.4 lentelėje). Kaip matome 1.4 lentelėje, didžiausiu pjezovaržiniu stiprinimo (keitimo) koeficientu (*gauge factor*) pasižymi hidrogenizuotos deimanto tipo anglies dangos, nehidrogenizuotose DTAD. Jis mažesnis ir pats mažiausias – metalu legiruotose DTAD. Hidrogenizuotoms DTAD kai kurie autoriai praneša tiesiog fantastiškai dideles pjezovaržinio keitimo faktoriaus vertes (>100) - didesnes netgi nei kristalinio deimanto ir gerokai didesnis nei monokristaliniam siliciui. Tačiau kituose šaltiniuose ši vertė neviršijo 100. Kaip ir galima buvo tikėtis amorfinei dangai, DTAD pjezovaržinio stiprinimo (keitimo) faktorius įvairiomis kryptimis nesiskiria [76]. Pranešta apie pjezovaržinių jutiklių DTAD pagrindu padarymą [76-80]. Pjezovaržinio efekto DTAD kilmė nėra visiškai aiški. Pagal [79] pateiktą modelį, kaip analogas imamos storaplėvės dangos, naudojamos rezistorių gamybai, kur laidininko granules supa dielektrinė stiklo matrica. Atitinkamai DTAD įsivaizduojama kaip laidžių sp² klasterių, apsuptų dielektrine sp³ matrica, visuma. Kaip parametrus imant sp² klasterio geometrinį skersmenį ir atstumą tarp gretimų sp² klasterių, galima įsivaizduoti, kad atstumas tarp gretimų klasterių tempimo metu didėja, o spaudžiant mažėja. Atitinkamai varža turi didėti, arba mažėti. Keičiant DTAD auginimo technologinius parametrus, keičiasi sp²/ sp³ santykis, sp² dydis. Visa tai turėtų atsispindėti DTAD pjezorezistyvinėse savybėse. Jutiklio keitimo faktorius turėtų didėti, mažinant sp² klasterių dydį ir didinant sp³ ryšių kiekį.

Tad, apibendrinant, DTAD yra labai perspektyvi pjezovaržinė medžiaga, tačiau reikalingi platesni tyrimai siekiant nustatyti tikslesnę pjezovaržinio stiprinimo (keitimo) faktoriaus priklausomybę nuo DTAD struktūros, cheminės sudėties, ir auginimo sąlygų.

	2					
Šalti nis	DTAD tipas	Aug. būdas	Bandinio pjezoelektrinio efekto tyrimui darymo technologija	Įtempių sukūrimo būdas	Pjezoele mento pradinė varža	Pjezovaržinis keitimo faktorius (gauge factor)
[80]	Ni legiruota a-C:H*	Radijo dažnio Ni diodinis dulkinimas Ar/C ₂ H ₄ plazma	DTAD meandrai suformuoti ant aliuminio oksido padėklo	Keturių taškų lenkimo metodas	5 10 ⁻⁵ 10 ⁴ Ω·cm	1.5÷9 pjezovaržinis keitimo faktorius priklauso nuo Ni kiekio ir nuo jonų energijos sintezės proceso metu.
[81]	a-C:H	RF PECVD (C ₂ H ₂ :Ar)	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio membranos	Membrana deformuoja ma specialiu zondu	2.5 kΩ	1000-1200 (įtampos 200- 400V) Nepateikiama jokių detalių kaip pjezovaržinio keitimo faktorius priklauso nuo auginimo sąlygų, nors pagal viską tokie tyrimai buvo atlikti.
[81]	a-C:H	RF PECVD	Pjezovaržiniai	Membrana	100-200	51-68 (350 V)

1.4 lentelė. Įvairiomis sąlygomis užaugintų anglies dangų pjezovaržinės ir elektrinės savybės literatūros duomenimis.

40

		(C ₂ H ₂ :Ar)	elementai užauginti ant silicio membranos	deformuoja ma specialiu zondu	MΩ·cm (350 V) 0.5–5 MΩ·cm (800 V)	16-36 (800 V)
[82]	a-C	Magnetronin is dulkinimas	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio membranos	Membrana deformuoja ma specialiu zondu	0.1 Ω·cm	20
[79]		RF PECVD (C ₂ H ₂ :Ar)	DTAD ant plieno pagrindo, kuris naudojamas ir kaip apatinis elektrodas	DTAD spaudžiama disko formos viršutiniu elektrodu		
[83]	a-C a-C:H	Magnetronin is dulkinimas RF PECVD	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio membranos	Membrana deformuoja ma specialiu zondu		~50, 100-1200V Nepateikiama jokių detalių kaip pjezovaržinis keitimo faktorius priklauso nuo auginimo sąlygų, nors pagal viską tokie tyrimai buvo atlikti
[77]	a-C	Magnetronin is dulkinimas	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio "liežuvėlio"	Gembė deformuoja ma specialiu zondu	~0.1 Ω·cm (5.5 kΩ)	36-46V
[84]	a-C:H	RF PECVD	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio membranos	Membrana deformuoja ma specialiu zondu	100–700 Ω·cm	40-90V
[79]	a-C:H	RF PECVD	Pjezovaržiniai elementai užauginti ant silicio membranos	Membrana deformuoja ma specialiu zondu	350-750 MΩ·cm (350 V) 0.5-5 MΩ·cm (800 V)	45-81V 16-36V
[85]	Dvisluok snis:	Vienalaikis magnetronin	Pjezovaržiniai elementai	Keturių taškų		6.1

W turinti DTAD/ DTAD	is dulkinimas ir RF PECVD /	užauginti ant silicio padėklo	lenkimo metodas	
	RF PECVD			

1.5 Apibendrinimas

Deimanto tipo anglies danga yra perspektyvi medžiaga pjezovaržinių jutiklių gamyboje dėl pastebėto didelio pjezovaržinio keitimo faktoriaus. Ja sudaryti galima įvairiais metodais: nusodinti jonų pluošteliu, elektrolankiniu išlydžiu, lazerine abliacija ar plazmos aktyvuotu nusodinimu iš garu fazės. Bet šiame darbe pasirinktas magnetroninis dulkinimas, nes tai pats populiariausias DTAD dangos auginimo metodas pramonėje. Jis paplitęs dėl universalumo, nes galima dulkinti daugelį medžiagų lengvai pritaikomas didesnės išeigos sistemose. Taip pat nusodinimo sąlygas galima keisti reguliuojant plazmos galią ir dujų slėgį ir santykinai nepriklauso nuo padėklo geometrijos ir sąlygų. Magnetroninio dulkinimo problematika yra histerezės efektas. Jis pasireiškia dulkinant kompozitines dangas - tai reaktyvių duju parcialinio slėgio nenuspėjamumas, dėl katodo užsiteršimo kompozitine medžiaga. Literatūroje minimi problemos sprendimo būdai, kaip siurbimo greičio didinimas, katodo būklės stebėjimas optine emisija ir kt. Šiame darbe katodo tarša buvo vertinama dangos augimo greičiu. Šis būdas pasirodė pats paprasčiausias ir pigiausias, nes santykinį dangos storį bei momentinį augimo greitį rodė kvarcinis rezonatorius, kuris vra paplites ir prieinamas.

Pjezovaržinis reiškinys yra rezistoriaus varžos pakitimas, kai jį veikia įtempiai ir deformacijos. Efektas perspektyvus, nes tiesiogiai susieja mechanines sistemas su elektrinėmis, perduoda informaciją apie mechaninės sistemos savybes elektrinei sistemai.

Yra įvairių pjezovaržinių jutiklių, kuriuose reiškinį sukelia geometrinis pokytis bei struktūros pokytis. Geometriniu pokyčiu remiasi metaliniai jutikliai. Jų pjezovaržinis keitimo faktorius yra mažas. Struktūros pokyčiu naudojasi puslaidininkiniai jutikliai, bet jų parametrai stipriai priklauso nuo temperatūros. Pjezovaržnis reiškinys deimanto tipo dangose yra perspektyvus, nes dėl gerų mechaninių ir optinių savybių tokie jutikliai gali būti pritaikomi įvairiose srityse, o pjezovaržinis keitimo faktorius gali būti itin didelis - 1000 [78].

2 TYRIMO METODAI

2.1 Ramano sklaidos taikymas deimanto tipo anglies dangų tyrimams

Ramano sklaidos spektras yra jautrus anglies morfologinei struktūrai [86]. Kietoms deimanto tipo anglies dangoms Ramano spektras gali būti charakterizuojamas G (grafitinės anglies) ir D (netvarkingos anglies "disordered") smailėmis. Smailės nusako struktūros ypatumus 2.1 lentelė.

Toks anglies dangos spektras empiriškai koreliuoja su dangos fizikinėmis savybėmis kaip: kietumas, patvarumas, optinis skaidrumas, elektrinis laidumas, šiluminis laidumas ir atsparumas korozijai. Spektro rezultatais galima nustatyti dangos savybes papildomai ju netestuojant.

Deimanto tipo anglies spektras, turintis ar neturintis priemaišų, dažniausiai susideda iš D ir G smailių iškilusių iš pagrindo linijos. G smailė dažniausiai pasireiškia intervale nuo 1480 iki 1580 cm⁻¹, o D smailės padėtis būna nuo 1320 iki 1440 cm⁻¹. Smailės dažniausiai persidengiančios ir jų pozicija dažnai priklauso nuo sužadinančio spindulio bangos ilgio. Naudojant helio neono lazerį, kuris skleidžia 632,8 nm bangos ilgio šviesa, gaunamas spektras su mažesne dviejų smailių atskirtimi, dėl to atskiriant smailes gaunami dviprasmiškesni rezultatai. Norint gauti didesne D ir G smailių atskirti tinka trumpesnio bangos ilgio - žalias lazeris. 532 nm bangos ilgis gaunamas naudojant NdYag lazeri arba argono jonu dujini lazeri su 514,5 nm bangos ilgiu. NdYag lazeris yra energetiškai efektyvesnis nei argono lazeris. Dėl to jis nekaista ir gali veikti be papildomų ventiliatorių. Tai yra svarbu kai dirbama švariame kambaryje ("clean room"), nes sumažina oro kondicionieriaus elektros sanaudas.

DTAD savybėms nustatyti dažniausiai naudojamas spektras, kurio intervalas yra nuo 800 iki 1950 cm⁻¹. Spektro smailės dažniausiai gretinamos su Gauso, Lorentzo profiliais arba jų sumine funkcija. Taip pat Ramano spektrai teikia vertingą informaciją apie anglies dangų vidinę struktūrą.

2.1 lente	ie. Raman o sklaidos spektro parametrų	rysys su DTAD struktura
Raman'o	Ryšys su sp ³ /sp ² anglies ryšių santykiu	Ryšys su sp ² fazės anglies struktūra
sklaidos		
spektro		
parametras		
D ir G smailių	Mažėja didėjant sp ³ /sp ² santykiui.	Didėja didėjant sp ² tipo anglies klasterių
plotų		dydžiui, kai klasterio matmenys <2nm
(intensyvumų)		[1,4]. Mažėja didėjant sp ² tipo anglies
santykis		klasterių dydžiui, kai klasterio
		matmenys >2nm.
G smailės	Slenkasi į mažesnių bangos skaičių pusę,	Slenkasi į mažesnių bangos skaičių
padėtis	didėjant sp ³ /sp ² santykiui, įsisotina esant	pusę, didėjant sp ² tipo anglies
	didesniems santykiams (>0.6)	klasteriams.
	(spektrams sužadintiems regimosios	
	šviesos arba NIR lazeriais).	
G smailės	Didėja didėjant sp ³ anglies fazės kiekiui,	G smailės FWHM yra struktūrinės
pusės	kai sp ³ ryšių kiekis yra mažas	netvarkos, susijusios su ryšių kampų ir
maksimumo	hidrogenizuotoje DTAD. Mažėja	ryšių ilgių nukrypimais, matas. Tolygiai
pilnas plotis	didėjant sp ³ fazės kiekiui, esant	didėja didėjant netvarkai.
(FWHM)	dideliems sp ³ ryšių kiekiams	
	hidrogenizuotose DTAD.	

	2.1	l lentelė.	Raman'	o skla	idos spel	ktro param	etru rvšvs	su DTAD) struktūra
--	-----	------------	--------	--------	-----------	------------	------------	---------	-------------

2.1.1 Struktūrinė ir topologinė netvarka anglies tipo dangose

Ankstesni darbai [87,88] parodė, jog daugelio bangų Ramano spektroskopija gali būti naudojama išsamiai ištirti DTAD, nes juo galima analizuoti struktūrine ir topologinę dangos netvarka. Struktūrinė netvarka kyla iš anglies ryšio kampų ir ilgių 43

nukrypimų, jie sąlygoja dangos tankį ir mechanines savybes [87]. Topologinė netvarka kyla iš sp² ryšio galimybės jungtis į įvairius darinius, pvz: į žiedus, kaip į grafitinę struktūrą arba į grandinę, kaip į poliacetileną. Savo ruožtu žiedo tipo konfigūracija gali skirtis klasterių dydžiu ir jų koncentracija, o grandine susijungusių atomų grupės gali skirtis savo ilgiu [87]. Tai taip pat padidina topografinę netvarką, kartu keičia ir optines savybes [2].

DTADH ir PLCH dangose vandenilio įterpimas keičia dangų netvarką [87]. Sp² ryšiais ir į žiedą susijungę atomai keičiasi į grandininę struktūrą ir taip didina topologinę netvarką. Bendras sp³ ryšių kiekis didėja, bet ne sp³ ryšiais susijungusios anglies kiekis (tada didėja sp³ ryšiais susijungusios anglies ir vandenilio kiekis), o tai mažina struktūrinę netvarką. Tada tankis ir Jungo modulis mažėja, o optinė draustinė juosta didėja didinant vandenilio koncentraciją [87]. Ta – C ir PLCH dangos turi panašų topologinės netvarkos kiekį, nes abiejose medžiagose sp² ryšiais susijungę atomai sudaro žiedinę struktūrą [87,88]. Dėl tos priežasties šios dvi medžiagos turi panašią draustinę optinę juostą [87]. O jų struktūrinė netvarka yra labai skirtinga: ta-C dangos netvarka yra didelė, o PLCH dangose maža. Esant mažai vandenilio koncentracijai, sunku atskirti topologinę netvarką nuo struktūrinės, todėl struktūrinė netvarka gali būti naudojama charakterizuojant ir mechanines, ir optines savybes [87].

2.1.2 Ryšiai hidrogenizuotoje deimanto tipo dangoje

Vienas iš faktorių, nulemiančių smailių padėti, plotį ir intensyvumą yra sp² fazės klasteriai. Iš principo sp² klasterių dydis gali kisti nepriklausomai nuo sp³ ryšių koncentracijos. Dėl to esant tam pačiam sp³ kiekiui ir tai pačiai sužadinimo energijai, galima gauti skirtingus Ramano spektrus arba galima gauti panašius spektrus, nors sp³ ryšių koncentracija skirsis. Spektruose sužadinantuose UV spinduliuote, sp² ryšiais susijungusių atomų klasterizacija visada perstumia G smailę į mažesnių bangos skaičių pusę. Jei du bandiniai, matomų Ramano bangų spektre, turi panašią G smailės pozicija, bet skirtingas reikšmes UV bangų spektre, tai bandinys, kurio smailės pozicija UV spektre mažesnė, pasižymi didesne sp² ryšių klasterizacija. Dėl šios priežasties bandinių tyrimas įvairiuose Ramano spektro diapazonuose yra svarbus charakterizuojant bandinius. G smailės dispersija (G disp) yra linijos, jungiančios G smailės pozicijas esant skirtingiems sužadinimo bangos ilgiams, nuolydis. Kitas parametras apibūdinantis anglies ryšius yra G smailės plotis ties puse intensyvumo $(FWHM_G)$. Abu parametrai $FWHM_G$ ir G disp didėja, kai netvarka bandinyje didėja ir tai stebima visuose bangu ilgiuose [88, 89]. Ramano spektro parametrai nusako dangų fizikines savybes 2.2 lentelė.

Skirtingai, nei dangų atkaitinimui ar azoto priemaišų įterpimui [88, 89], dangas legiruojant vandeniliu keičiasi sp³/sp² santykis. Tai ganėtinai paranku, nes tokiu atveju įmanoma nustatyti vandenilio ir sp³ ryšių koncentracijas iš vieno bangos ilgio Ramano spektro, jei sp² kiekis nekinta. Taip pat nustatyti optines ir mechanines savybes. Nustatant savybes iš vienos bangos Ramano spektro galima tik įsitikinus, jog nesikeičia sp² ryšių klasterizacija, nes yra keli dangų formavimo metodai, kuriuose ir esant didelei vandenilio koncentracijai kinta sp² frakcija [87]. Tokiu atveju būtinas nagrinėjimas - daugelio bangos ilgių, norint gauti patikimą informaciją.

Anglies dangos, turinčios vandenilio, turi fotoliuminescencinį foną kartu su charakteringomis smailėmis. Fonas kyla dėl elektronų ir skylių rekombinacijos sp² ryšiais susijungusių atomų klasteriuose sp³ ryšių matricoje. Fotoliuminescencijos intensyvumas linkęs didėti, kylant vandenilio koncentracijai dėl nespinduliuojančių rekombinacijos zonų įsisotinimo. Spektras gautas naudojant mėlyną 488 nm sužadinimo lazerį turi liuminescenciją, kuri yra didžiausia prie 600 nm. Naudojant 632,8 nm ilgio lazerį Ramano spektras yra arti liuminescencijos smailės viršūnės, dėl to fonas būna beveik horizontalus. Žinant dangos storį liuminescencijos fonas proporcingas vandenilio koncentracijai dangoje. Bet jei dangos storis nėra žinomas, jo įtakos, vandenilio koncentracijos matavime, galima išvengti matuojant su žaliu arba mėlynu lazerio spinduliu, liuminescencinės smailės šlaituose.

Tipiškas vandenilio koncentracijos didėjimo požymis yra fotoliuminescencinio fono didėjimas. Esant $\sim 40 - 45$ % vandenilio dangoje, jo fonas tampa pakankamai stiprus nustelbti kitas smailes a–C:H dangoje [88, 90]. Vandenilio sukelto fono polinkio ir G smailės intensyvumo santykis gali būti naudojamas empiriškai nustatyti vandenilio kiekį dangoje.

Ramano spektro nuolydžio parametras S, išreikštas kaip fotoliuminescencinio fono polinkio santykis su G smailės intensyvumu, buvo apskaičiuotas, norint sužinoti vandenilio kiekį dangoje

Šiame darbe procentinė atominė vandenilio koncentracija H buvo apskaičiuota įvertinus fotoliuminescencijos fono polinkio santykį su G smailės intensyvumu - S. Buvo remtasi formule, kuri sieja S ir vandenilio koncentraciją:

$$H(\%) = 21.7 + 16.6\log(S) \tag{10}$$

Ši formulė buvo naudojama [91] literatūros šaltinyje. Spektras buvo matuotas su 532 nm spindulio bangos ilgio lazeriu.

Dangos fizikinė savybė	Spektro parametras	Ryšys
Dilimo greitis	G smailės padėtis	Netiesinis
Dilimo greitis	G smailės plotis	Netiesinis
Dilimo greitis	D/G santykis	Netiesinis
Dangos storis	G smailės ir fono santykinis intensyvumas	Tiesinis
Dangos storis	G smailės intensyvumas	Tiesinis
Vandenilio koncentracija	Fono linijos polinkio kampas	Netiesinis
Azoto koncentracija	Azoto smailės ties 2200 cm ⁻¹ intensyvumas	Netiesinis
	ir plotas, smailės ties 600 cm ⁻¹ parametrai.	

2.2 lentelė. Dangų darbinių charakteristikų ryšys su Ramano spektro parametrais.

 I_D/I_G santykis skiriasi DTAD užaugintoms skirtingais nusodinimo mechanizmais ar skirtingais to paties mechanizmo parametrais. Šis santykis susijęs su grafito klasterių dydžiu DTAD [92]. Juo dažniausiai charakterizuoja šiluminį stabilumą ir trintį [93]. D smailės intensyvumas dažnai padidėja po atkaitinimo virš 300 °C. Šis reiškinys siejamas su sp³ ryšių virtimu į sp² ryšius, vandenilio desorbcija ir anglies struktūros virtimu į nanokristalinį grafitą [94].

2.1.3 Paviršiaus aktyvuota Ramano sklaida

Paviršiaus aktyvuota Ramano sklaida (Surface enhanced Raman scattering – SERS) tai paviršiuje vykstantis efektas, kuris gali sustiprinti Ramano sklaidos spektra

iki 10¹⁴ kartų (2.1 pav.) [95]. Jis pasireiškia ant šiurkštaus paviršiaus arba metalų koloiduose, dažniausiai naudojamas auksas ir sidabras. Stiprinimo mechanizmas nėra visiškai suprastas. Yra sukurti keli modeliai, bet nei vienas visapusiškai neaprašo proceso [96]. SERS paprastai naudojamas skysčiams arba formuojant plonus sidabro sluoksnius ant bandinių.



 2.1 pav. [97] Ramano sklaidos spektras a) a-C:H dangos ir b) a-C dangos. Spektrai sužadinti
 488 nm bangos ilgiu lazeriu. Viršutiniuose bandiniai buvo padengti sidabro nanodalelėmis Raman'o sklaidos paviršinio sustiprinimo efektui gauti.

Dažniausiai pasiekti šį stiprinimo efektą naudojami koloidai, kuriuos vėliau galima pašalinti nuo dangos. Šiame darbe stiprinimo efektus gali sukelti sidabro nanodalelės, jau esančios anglies dangoje.

SERS gali būti naudojamas amorfinei angliai ir suteikti papildomos informacijos nagrinėjant D ir G smailių kilmę. Pvz. Ramano signalas [97] literatūros šaltinyje efektu buvo sustiprintas keturis kartus a-C:H dangai ir aštuonis a - C dangai.

2.2 Pjezovaržinio efekto tyrimo metodika.

Galima išskirti keletą pagrindinių pjezovaržinio efekto matavimo būdų. Paprastai atliekant tokius matavimus, yra tempiama danga, vienu metu matuojant jos pailgėjimą ir varžą. Taigi, paprasčiausias būdas yra tiesioginis padėklo su užauginta danga tempimas. Tačiau šiuo atveju reikia turėti galimybę tiksliai pamatuoti labai mažą geometrinį poslinkį.

Bene dažniausiai pjezovaržinio reiškinio matavimams naudojamas keturių taškų lenkimo (*four-point bend*) testas. Šiuo atveju dangos įgauna maksimalius įtempius, gaunamus lenkiamo kieto padėklo paviršiuje [98, 99]. 2.2 pav. pavaizduotoje keturių taškų lenkimo metodo schemoje matosi kad tarp vidinių atramų gaunamas vienodo dydžio lenkimo momentas. Tai reiškia, kad šioje dalyje gausime vienodus įtempius ir tolygų dangos išsitempimą.



2.2 pav. Keturių taškų lenkimo metodo schema



2.3 pav. Schema įtempių skaičiavimui, lenkiant plokštelę keturiuose taškuose.

Įtempių dydį pagal geometrinius išmatavimus (2.2 pav.) ir veikiamą jėgą galima nesunkiai paskaičiuoti, remiantis klasikinės mechanikos teorija:

$$\sigma = \frac{3 \operatorname{F} (\mathrm{L} - \mathrm{l})}{2 \operatorname{b} \mathrm{h}^2} \quad ; \tag{11}$$

čia F- jėga, veikianti abi viršutines atramas. Visi kiti žymėjimai pateikti 2.3 pav. Toks pat įtempių skaičiavimas, lenkiant keturių taškų metodu, naudojamas ir keraminių medžiagų testavimui [100].

Tokia matavimo schema kai kurių autorių naudota ir DTAD pjezovaržinių savybių tyrimams [101]. Pjezorezistyvinis elementas gaminamas ant aliuminio oksido padėklo. Pradžioje nusodinama DTAD, po to litografijos ir vakuuminio garinimo būdu formuojamos kontaktinės aliuminio aikštelės. Kad gauti galimai mažesnę bendrą

elemento varžą, kontaktinės aikštelės yra šukų pavidalo (2.4 pav.). Esant didelei bandinio varžai, reikia aukštesnės įtampos, kad registruoti tekančią srovę, bet tada pasikeičia krūvininkų pernešimo mechanizmas. Esant varžos matavimo įtampoms didesnėms už 4 V, elektrinis laukas skatina Frenkel Poole krūvininkų pernešimo mechanizmą ir voltamperinė charakteristika yra netiesinė [101].



2.4 pav. DTAD pjezorezistyvinis elementas [101].

47

Kitas būdas, ypač plačiai naudotas tiriant DTAD pjezovaržines savybes, tai mikromechaninių darinių (membranų) panaudojimas. DTAD pjezovaržinis elementas užauginamas ant silicio membranos su specialiai suformuotu sustorėjimu jos centrinėje dalyje (Boso membrana). Specialiu zondu spaudžiant Boso membranos centrą, membrana deformuojasi, tuo pačiu įsitempia (pailgėja) ir DTAD pjezovaržinis elementas (2.5 pav.).



2.5 pav. Boso membranos deformacijų panaudojimas DTAD pjezovaržinio efekto tyrimams [101].

Apibendrinant, pats paprasčiausias pjezovaržinio efekto tyrimo būdas yra tiesioginis padėklo su užauginta tiriamąja danga tempimas. Dėl savo paprastumo jis buvo pasirinktas pjezovaržinio efekto matavimams mūsų sintezuotų DTAD dangų tyrimams. Keturių taškų lenkimo testas pasižymi didesniu tikslumu ir yra labai plačiai naudojamas pjezovaržinio reiškinio tyrimams.

2.3 Aparatūra naudota suformuoti ir tirti bevandenilines dangas

Šiam darbui dangos buvo auginamos ant aliuminio oksido ir silicio (100 orientacijos) padėklų magnetroninio dulkinimo būdu. Dangos buvo be vandenilio, nes nesubalansuotu magnetronu jos buvo auginamos iš grafito katodo. Darbe nebuvo naudojamas priešįtampis. Šis metodas buvo pasirinktas dėl savo universalumo. Juo galima auginti tiek nehidrogenizuotas, tiek hidrogenizuotas dangas. Taip pat galima primaišyti įvairaus tipo metalų priemaišų. Dulkinimo parametrai pavaizduoti 2.3 lentelėje.

Magnetrono katodo skersmuo	3 coliai arba 7,62 centimetrai
Taikinys	Grafitas
Taikinio dulkinimo srovė (A)	0,15
Naudoti dulkinimo srovės dažniai (kHz)	55, 70, 80, 90, 100 ir nuolatinės srovės (DC)
Impulso užpildymo lygis (%)	70
Dulkinimui naudojamos dujos	Ar
Bazinis slėgis (Pa)	6,7*10 ⁻⁴
Darbinis slėgis (Pa)	0,5

2.3 lentelė. Nusodinimo parametrai

Ant aliuminio oksido buvo suformuoti stačiakampio formos DTAD pjezorezistoriai, kaip elektrodai buvo naudojamas užgarintas aliuminio sluoksnis. Ant silicio uždulkintos dangos buvo matuojamos Ramano spektroskopija, bei jų storis ir

lūžio rodikliai matuojami elipsometru. Kai kuriais atvejais darbe buvo naudojamas deimanto tipo anglies su silicio oksidu 50 nm pasluoksnis (DLC/DLC:SiO_x/Al₂O₃).

Varža buvo išmatuota pikoampermetru Keithley 5487. DTAD pjezovaržinis keitimo faktorius buvo įvertintas keturių taškų lenkimo testu naudojant nestandartinę keturių taškų lenkimo įrangą bei pikoampermetrą Keithley 5487. Įtempiai ($\varepsilon = \Delta L/L$) naudoti keturių taškų lenkimo teste buvo $0 \div 0.25 \times 10^{-3}$ intervale. Pjezovaržinis keitimo faktorius buvo apskaičiuotas dalinant santykinį varžos pokytį iš santykinio ilgio pokyčio (Pjezovaržinis keitimo faktorius G=($\Delta R/R$)/($\Delta L/L$). Toks metodas yra vienas iš paprasčiausių, nes matematinės išraiškos yra santykinai paprastos, o pikoampermetras yra pakankamai jautrus matuoti varžos pokyčius.

Ramano matavimai buvo atlikti naudojant LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) spektrometrą ir 632,8 nm šviesos sužadinimu (He-Ne lazeriu). Naudota 600 rėžių į milimetrą difrakcinė gardelė ir CCD kamera šaldoma skystu azotu -132[°]C temperatūroje. Vidutinė lazerio galia į bandinį buvo 1 mW, nors kai kurioms dangoms siekė iki 10 mW. Ramano spektrui naudoti 50x/0.75 NA objektyvai, skanuoti 180[°] geometrija. Ramano dažniai sukalibruoti siliciui, 520,7 cm⁻¹ smailei.

Dangų storiai bei lūžio rodikliai matuoti lazeriniu elipsometru Gaertner L115 (λ =633 nm). Dangų storis kito nuo 50 iki 300 nm. Matavimas elipsometru yra greitas ir nebrangus būdas sužinoti dangų optines savybes ir storį.

Dangų mikrokietumas buvo matuotas mikro indentoriumi Fisherscope HM2000 (Helmut Fisher GMBH, Vokietija). Naudotas deimantinis Vikerso indentorius, matavimai atlikti naudojant 0,4 mN jėgą ir rezultatus vidurkinant iš dešimties matavimų. Indentoriaus įsiskverbimo gylis skirtingiems bandiniams svyravo nuo 22 nm iki 35 nm. Kietumas yra vienas iš parametrų galintis apibūdinti dangos deimantiškumo laipsnį. Taip pat yra greitesnis ir patogesnis, nors ne toks tikslus, būdas nustatyti dangos parametrus, nei matuoti Ramano spektroskopija.

2.4 Aparatūra naudota auginti ir tirti hidrogenizuotų dangų savybes

Šiame darbe buvo reaktyviai dulkinamos sidabro turinčios deimanto tipo anglies dangos su vandeniliu (2.6 paveikslėlyje pateikta dulkinimo įranga). Naudojamas nuolatinės srovės nesubalansuotas magnetronas su sidabro katodu. Katodo skersmuo buvo trys coliai (7,62 cm). Buvo naudojami kristalinio silicio padėklai. Šiame darbe buvo naudota ta pati dangu nusodinimo iranga kaip ir formuojant bevandenilines dangas tik pakeitus katoda (nusodinant sidabro turinčias dangas buvo naudojamas sidabro katodas, o nusodinant vario turinčias anglies dangas buvo naudojamas varinis katodas) dulkinimo metu buvo naudojamas argono ir acetileno dujų mišinys. Nebuvo naudojamas priešįtampis, padėklas visada buvo įžemintas. Dangų elementinė sudėtis buvo kontroliuojama apytiksle magnetrono srove ir acetileno/argono srautų santykiu. Norint dulkinti skirtingas sidabro koncentracijas, magnetrono srovė buvo keista 0,1-0.3 A diapazone, argono srautas keistas 70-80 sccm diapazone, o acetileno srautas nuo 5 iki 21 sccm. Taip acetileno/argono srauto santykis kito nuo 7 iki 30 procentu. Visuose eksperimentuose padėklo atstumas nuo katodo buvo 10 cm. Bazinis slėgis buvo $5*10^{-4}$ Pa, o darbinis proceso slėgis - $(4\pm1)*10^{-1}$ Pa. Dangų storis svyravo nuo 140 iki 300nm.



2.6 Pav. Magnetroninio dulkinimo sistemos nuotrauka. Įrenginyje formuota deimanto tipo anglies danga.

Dangų cheminė sudėtis tirta naudojant rentgeno fotoelektronų spektroskopą Kratos XSAM800 su aliuminio K_{α} radiacija (hv=1486.6eV), bei naudojant originalią šio prietaiso programinę įrangą.

Ramano sklaida matuota 325 nm, 442 nm, 532 nm, 633 nm ir 785 nm sužadinančiais spinduliais, naudojant inVia mikroskopą (Renishaw). Matavimo parametrai pateikti 2.4 lentelėje.

Sužadinantis	Lazerio	Difrakcinės gardelės	Objektyvo	Integravimo
bangos ilgis (nm)	galia (mW)	rėžių tankis (rėžiai/mm)	lęšis	laikas (s)
325	0,06	2400	40x	400
442	0,8	2400	50x/0,75NA	100
532	0,03	1200 arba 1800	50x/0,75NA	100
633	0,5-1	1800	50x/0,75NA	50
785	0,18-1	1200	50x/0,75NA	50

2.4 lentelė. Ramano sklaidos spektro matavimo parametrai.

Smailių parametrai, kaip G pozicija, FWHM (G) ir D/G smailių plotų santykis buvo gauti sklaidos spektrą skaidant į Gauso kreives Grams386 programine įranga. Disp (G) buvo apskaičiuota kaip G smailės slinkties priklausomybė nuo sužadinančios šviesos bangos ilgio. Ramano spektro nuolydžio parametras S, išreikštas kaip fotoliuminescencinio fono santykis su G smailės intensyvumu, buvo apskaičiuotas, norint sužinoti vandenilio kiekį dangoje. Remiantis [91,102] S didėja su vandenilio koncentracija dangoje.

Kristalinio sidabro nanodalelių struktūra buvo tyrinėta su rentgeno spindulių difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija). Daugiasluoksnis nikelio/grafito parabolinis monochromatorius buvo padėtas prieš bandinį. Rentgeno spinduliu difrakcinis vaizdas buvo registruotas naudojant vario katodą su 40 kV įtampa, anodo srovė buvo 40 mA, skanavimo žingsnis buvo $\Delta 2\theta=0.04^{0}$, o vidutinis integravimo laikas 15 s.

Norint įvertinti sidabro kristalitų dydį, sidabro turinčių dangų nuotraukos buvo darytos su peršviečiamu elektroniniu mikroskopu (TEM) FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN.

Dangų storiai bei lūžio rodikliai matuoti lazeriniu elipsometru Gaertner L115 (λ =633 nm). Dangų storis kito nuo 50 iki 1200 nm. Matavimas elipsometru yra greitas ir nebrangus būdas sužinoti dangų optines savybes ir storį.

Dangų sąlyginį storį matavo kvarcinis daviklis. Kadangi kvarcinis daviklis matuoja gautos dangos masę, bet ne storį tiesiogiai gaunami dangų storio išsibarstymai. Sidabras, bei varis yra tankesni nei anglies danga, todėl daugiau metalo turinčios dangos yra plonesnės, o daugiau anglies turinčios dangos yra storesnės.

Sidabro ir vario turinčių DTAD paviršiaus morfologija buvo analizuojama atominiu jėgų mikroskopu AFM NanoWizard®3 (JPK, Germany) veikiančiu nuolatinės srovės režime. Buvo naudotas silicio zondas su atspindinčiu aliuminio sluoksniu (ACTA-10, APPNano, USA), 200-400 kHz rezonansiniu dažniu ir 13 – 77 N/m jėgos konstanta. Nominalus galvutės spindulys buvo mažesnis nei 10nm. Skanavimo dažnis buvo 0,8 Hz.

DTAD pjezovaržinio reiškinio tyrimams naudojamas keturių taškų lenkimo įrenginys (2.7 pav., 2.8 pav.). Šis įrenginys buvo naudotas tirti visų darbe suformuotų dangų pjezovaržines savybes. Tokio tipo įrenginio privalumai tame, kad tarp vidinių atramų gaunami to paties dydžio įtempiai, bandinys įtvirtinamas paprastai ir greitainereikia mechanizmo, suspaudžiančio bandinio galus, kurio reikėtų bandinio tempimo atveju. Lenkimo metu matuojama plokštelę veikianti jėga. Tam naudojamas jėgos jutiklis. Kad pasiekti abiejų plokštelių lygiagretumą, tarp viršutinės plokštelės ir spaudimo varžto įterpiamas rutulys.



2.7 pav. DTAD pjezovaržinio efekto matavimo įrenginys (projektas): 1- Varžtas su mikrosriegiu, 2- jėgos jutiklis, 3- jėgos matuoklis, 4- Keithley pikoampermetras, 5- polikoro padėklas su DTAD pjezorezistyviniu sluoksniu, 6- viršutinė ir apatinė plokšelės su keičiamos padėties keturiais velenais.

Bandinys lenkiamas iki 15 N jėga (jėgos jutiklio matavimo diapazonas). Bandinio matmenys: b=15 mm, l=20 mm, L=35 mm, h=0.5 mm. Paskaičiavus pagal (10 formulę), gaunama, kad plokštelės paviršiuje, o tuo pačiu ir DTAD, veikiant maksimalia 15 N jėga, formuojasi 96 MPa įtempiai. Numatomai naudoti polikristalinio aliuminio oksido keramikai (Polikor KB-100-1). Maksimaliai leidžiami įtempiai lenkimo atveju yra 320 MPa. Santykinis paviršiaus pailgėjimas perskaičiuojamas:

$$\varepsilon = \Delta L/L = \sigma/E; \tag{12}$$

čia E - Jungo modulis. Jis numatomam naudoti pagrindui yra 350 GPa. Mūsų atveju gaunama $\epsilon=0.27*10^{-3}.$

51

Lenkimo metu Keithley 6487 pikoampermetru matuojama bandinio varža. Pjezovaržiniam efektui išreikšti skaičiuojamas keitimo koeficientas, analogiškas varžinių įtampos jutiklių keitimo faktoriui:

$$G = (\Delta R/R)/(\Delta L/L); \qquad (13)$$

Čia ΔR ir R- atitinkamai DTAD pjezorezistyvino elemento varžos pokytis ir nominali varža.



2.8 pav. Įrenginys skirtas pjezovaržinio efekto matavimui keturių taškų metodu.

3. DARBO REZULTATAI

Šiame darbe buvo tirtos nehidrogenizuotos deimanto tipo anglies dangos suformuotos magnetronu dulkinant grafito taikinį argonu, nuolatine ir impulsine srove. Tirta šių dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo nusodinimo sąlygų ir struktūros. Didžioji tyrimų dalis skirta deimanto tipo dangoms su sidabro priemaišomis. Tirta C_2H_2/Ar dujų santykio įtaka struktūrai ir cheminei sudėčiai. Nemažai dėmesio skirta pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybei nuo dujų santykio, struktūros ir cheminės sudėties sidabro turinčiose deimanto tipo anglies dangose. Dangos buvo tirtos Ramano spektroskopija ir Rentgeno difrakcija norint ištirti sp² klasterių dydžio ir sp³/sp² jungčių santykio priklausomybes nuo sidabro koncentracijos dangose. Buvo suformuotos sidabro turinčios DTAD naudojant priešįtampius. Tirta priešįtampio įtaka šių dangų struktūrai, bei pjezovaržinėms savybėms. Nedidėlė disertacijos dalis skirta DTAD turinčioms vario. Tirtos vario turinčių dangų pjezovaržinės savybės ir struktūra.

3.1 Bevandenilinių DTAD pjezorezistyvinės savybės

Formuojant dangas be vandenilio buvo naudojamas nuolatinės srovės ir impulsinis grafito katodo dulkinimas argono jonais, nesubalansuotu magnetronu. Dangos augintos ant polikoro ir silicio padėklų. Priešįtampis nebuvo naudotas. Magnetrono skersmuo buvo 7,62 cm. Magnetrono srovė buvo 0,15A. Dulkinino dažniai buvo: 55, 70, 80, 90 ir 100 kHz. Dulkinimo periodo užpildymo laipsnis buvo 70 %. Bazinis slėgis buvo 6,7*10⁻⁴ Pa, darbinis slėgis buvo 0,5 Pa. Kadangi nebuvo naudotos angliavandenilio dujos, o dulkinimas vyko iš grafito taikinio (99,96 % švarumas) argono (99,999 % švarumas) aplinkoje gautos dangos neturėjo vandenilio. Šiame darbe buvo nagrinėtas nehidrogenizuotų dangų pjezovaržinis keitimo faktorius bei SiOx turinčios DTAD pasluoksnio įtaka šiam faktoriui. Toks pasluoksnis buvo sėkmingai naudojamas ankstesniuose darbuose [103], norint pagerinti adheziją tarp aliuminio oksido ir DTAD be vandenilio. Nepavyko pastebėti pjezovaržinio keitimo faktoriaus skirtumo tarp dangos užaugintos tiesiai ant aliuminio oksido ir užaugintos ant pasluoksnio (3.1-3.4 pav). Bet kartais buvo pastebėta atsilupinėjanti danga, kuri buvo uždulkinta tiesiai ant aliuminio oksido. Todėl galima teigti, jog SiOx DTAD yra tinkamas pasluoksnis formuojant pjezorezistorius ant aliuminio oksido.



3.1 Pav. DTAD dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dulkinimo dažnio. Dangų storis ~60 nm. (taškas prie 0 kHz yra nuolatinės srovės dulkinimo režimas).

DTAD pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dulkinimo dažnio yra pateikta 3.1 paveikslėlyje (DTAD/Al₂O₃ bei DTAD/DTAD:SiO_x/Al₂O₃). Mums nepavyko rasti jokios priklausomybės tarp šio faktoriaus ir dulkinimo dažnio, keičiant pastąrąjį parametrą 55-100 kHz ribose. Šis faktorius buvo toks pat tiek dulkinant nuolatine srove ir naudojant impulsinį dulkinimą.

Toliau šiame darbe buvo tirtos dangos augintos naudojant grafito taikinio nuolatinės srovės magnetroninį dulkinimą (3.2 pav., 3.3 pav., 3.4 pav.). Nusodinimo salvgos buvo vienodos tik skyrėsi nusodinimo laikai, dėl to gauta dangu gama su skirtingais formavimo laikais, skirtingomis varžomis ir storiais. Kadangi katodas kaito, didėjo dangų nusodinimo temperatūra ir keitėsi gautų dangų savybės. Maksimali temperatūra, kuri pakyla magnetroninio dulkinimo, metu turi labai didelės itakos deimanto tipo dangos be vandenilio pjezovaržiniam keitimo faktoriui. Temperatūra taip pat turi itakos dangos kietumui. 3.4 paveikslėlyje galima matyti, jog dangos, kurios buvo įkaitusios ne daugiau kaip 130 °C, pjezovaržinis keitimo faktorius yra 11-16. Kai danga ikaisdavo daugiau negu 130 °C jos pjezovaržinis keitimo faktorius buvo vos 4-8. Galima paminėti, jog 300 nm storio DTAD augintos impulsiniu būdu (55 kHz) mikrokietumas buvo 19,6 GPa, o 300 nm storio dangų, užaugintų naudojant nuolatinės srovės dulkinimą, mikrokietumas buvo vos 7,3 GPa, nors pjezovaržinio keitimo faktoriaus skirtumas tarp dangos augintos nuolatine srove ir impulsine nebuvo didelis (3.1 pav). Atsižvelgus į tyrimų rezultatus, galima teigti, jog būtina užtikrinti temperatūros kontrole, norint magnetronu uždulkinti dangas, pasižyminčias aukštu (>10) pjezovaržiniu keitimo faktoriumi, kai dangos neturi vandenilio. Vėlesniuose tyrimuose buvo naudojama sidabro pasta pagerinti šiluminį laidumą tarp aušinamo magnetrono ir kaistančio katodo. Tyrimuose naudojamo

sidabro, bei vario katodų šiluminiai laidumai yra daug didesni, nei grafito katodo, todėl neigiami šiluminiai efektai ten nebepasireiškė.



3.2 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dangų varžos bevandenilinėms DTAD dangoms.

Taip pat šiame darbe buvo tyrinėjama pjezovaržinio keitimo faktoriaus (G) koreliacija su kitais parametrais (3.2, 3.3 pav.). 3.3 pav. matyti, kad DTAD be vandenilio pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo tiesiog proporcingai su varžos logaritmui G~log(R).

Taip pat pastebėta, kad pjezovaržinis keitimo faktorius netiesiškai priklauso nuo lūžio rodiklio. (3.3 pav) Didžiausias pastebėtas keitimo faktorius deimanto tipo dangose buvo dangose, kurių lūžio rodiklis 2,4-2,5 intervale (matujant 633 nm bangos ilgio lazeriu). Galima teigti, jog didžiausias keitimo faktorius turėtų būti pasiektas, kai dangos lūžio rodiklis būtų artimas deimanto lūžio rodikliui (2,417 remiantis [104]).



3.3 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo lūžio rodiklio DTAD dangoms.

Apibendrinant šiame poskyryje aprašytus tyrimų rezultatus matome, kad nustatytos tendencijos atitinka perkoliacijos teoriją, aprašančią nanokompozito susidedančio iš laidžių nanoklasterių, įterptų į dielektrinę matricą, laidumą. Ramano sklaidos spektrų analizės rezultatai, keitimo faktoriaus priklausomybė nuo varžos bei lūžio rodiklio aiškiai rodo, kad pjezovaržinis keitimo faktorius didėja mažėjant sp² klasterių matmenims ir didėjant sp³/sp² ryšių santykiui.



3.4 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dulkinimo laiko (dangos storio) (a). Du temperatūrų intervalai. Temperatūros kitimas nusodinant dangas (b).

3.2 Bevandenilinių DTAD struktūra

Tipinis deimanto tipo dangų be vandenilio, suformuotų impulsinio magnetroninio dulkinimo būdu, Ramano sklaidos spektras pateiktas 3.5 paveikslėlyje. Smailė ties ~960 cm⁻¹ atitinka silicio antros eilės vibracijos modą. Plati asimetrinė Ramano smailė ties 1000-1700 cm⁻¹ intervale sudaryta iš D ir G smailių: G smailė atsiranda dėl sp² tipo jungčių išilginių vibracijų, o D smailė atstoja sp² ryšiais susijungusių anglies atomų žiedo vibracijas. Pagrindinė smailė buvo suskaidytas į dvi D ir G Gauso smailes.

Pjezovaržinis keitimo faktorius koreliuoja su Ramano sklaidos spektro parametrais. 3.6 paveikslėlyje matome, jog keitimo faktorius eksponentiškai didėja, mažėjant D/G pikų ploto santykiui, bei G pikui slenkant į mažesnių reikšmių pusę. Pjezovaržinis keitimo faktorius taip pat didėja su G piko puspločiu (FWHM). Remiantis [1] galima teigti, jog pjezovaržinis keitimo faktorius deimanto tipo dangų pjezorezistoriuose didėja, kai sp³/sp² ryšių santykis didėja, ir kai sp² klasterių dydis mažėja. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo dangų lūžio rodiklio gerai atitinka šiuos rezultatus.



3.5 pav. Nesubalansuotu magnetronu uždulkintų DTAD Ramano spektrai.

Gauta priklausomybė tarp DTAD pjezovaržinio keitimo faktoriaus ir struktūros (Ramano sklaidos spektro parametrų) bei varžos gerai atitinka pjezovaržinio efekto modelį literatūroje [101, 105]. Pjezovaržinis efektas DTAD aiškinamas kaip reiškinys, kuris vyksta kompozite: nelaidžioje matricoje su laidžių klasterių intarpais [101, 105]. Jam nagrinėti naudojama Perkoliacijos teorema, kuri ir aiškina elektrines savybes bei pjezovaržinį efektą tokiame laidininko-izoliatoriaus kompozite [108]. Tokio kompozito elektrinės savybės priklauso nuo laidaus komponento užimamo tūrio dalies (DTAD atveju tai yra sp² ryšiais susijungusi grafitinė anglis), o pagrindinis krūvio pernašos mechanizmas tokiu atveju laikomas tuneliavimas [106, 107]. Apibendrintas tuneliavimo - perkoliacijos modelis nuspėja tiesinį pjezovaržinio keitimo faktoriaus mažėjimą, kai logaritmiškai didėja elektrinis laidumas (elektrinė varža mažėja) [106].



faktoriaus priklausomybė nuo D/G smailių ploto santykio (a), G smailės padėties (b) ir G smailės puspločio (c). (Struktūra keitėsi dėl kaitimo)

3.3 Sidabro turinčių DTAD struktūros priklausomybė nuo acetileno/argono dujų srautų santykio

srautų santykio

Buvo suformuotas deimanto tipo dangos su sidabro priemaišomis. Įvairių sidabro koncentracijų deimanto tipo anglies dangos buvo užaugintos keičiant acetileno ir argono dujų srautą į kamerą. Dangos buvo nusodintos dulkinant sidabro katodą 0,1-0,3 A srove. Naudoti argono dujų srautai buvo 70 ir 80 sccm. Naudoti acetileno dujų srautai buvo 5-21 sccm intervale. Acetileno ir argono dujų santykiai buvo: 7 %, 10 %, 12 %, 21 %, 30 % . Bandinių atstumas nuo katodo buvo 10 cm. Bazinis slėgis buvo $5*10^{-4}$ pa, o darbinis slėgis buvo $(4\pm1)*10^{-1}$ pa. Dangų storiai buvo ~100 nm.

C_2H_2/Ar	O,%	Ag, %	С,%	Nusodinimo laikas, min. sec
0,07	10,9	27	62,1	2.10
0,1	12,6	34,3	53,1	3.20
0,12	12,6	1,3	86,1	22.20
0,21	5,8	0,2	94	18.45
0,3	14,9	3,7	81,4	6.0

3.1 lentelė. DTAD: Ag dangų cheminė sudėtis ir nusodinimo laikas.

Bandiniuose formuotose naudojant didesnį acetileno srautą gauta didesnė anglies koncentracija, o deguonies koncentracija svyravo nuo 5,8 % iki 14,9 % 3.1 lentelė.

DTAD:Ag Ramano sklaidos spektras, išmatuotas žadinimui naudojant trijų skirtingų bangos ilgių šviesą, pavaizduotas 3.7 pav. Visuose spektruose galima pamatyti plačią asimetrinę smailę ~1000-1700 cm⁻¹ intervale. Tokia smailė yra tipiška visoms DTAD [1]. Ji yra sudaryta iš dviejų pagrindinių komponenčių: G ir D smailių. Visuose bandiniuose formuotuose su mažesniu acetileno/argono dujų srauto santykiu DTAD:Ag dangose D smailė išreikšta labiau (0.1). Tokios dangos turi didelę sidabro koncentraciją (>30 %). Visuose bandiniuose pagrindinė DTAD Ramano sklaidos smailė slinko į mažesnių bangos skaičių pusę, bei platėjo, kai sužadinimui buvo naudojama didesnio bangos ilgio šviesa. Tai sutampa su DTAD elgesiu paminėtu literatūros šaltiniuose (nelegiruotose dangose, su vandeniliu ir be) [88, 108].



3.7 pav. Tipiniai Ramano sklaidos DTAD:Ag spektrai išmatuoti naudojant 785 nm (a) ir 532 nm (b) sužadinančią spinduliuotę.

Išskaidžius Ramano smailę į dvi Gauso smailes (D smailė ir G smailė), galima nagrinėti acetileno/argono dujų srautų santykio įtaką DTAD:Ag struktūrai 3.8 pav. D/G smailių ploto santykis mažėja, didinant acetileno/argono srautų santykį, G smailė slenka į mažesnių bangos skaičių reikšmes ir tampa platesnė. Tą galima paaiškinti sp³/sp² jungčių santykio didėjimu, bei sp² ryšiais susijungusios anglies klasterių mažėjimą. DTAD su metalų priemaišomis, tokios struktūrų priklausomybės nuo reaktyvių ir dulkinimo dujų, yra tipiškos. Žinoma, jog metalai skatina grafito fazės susidarymą, todėl didinant acetileno srautą mažėja metalų koncentracija ir daugėja anglies. Taip metalų įtaka sumažėja. Visų dangų G smailės FWHM didėjo didinant sužadinančios lazerio šviesos bangos ilgį, o G smailės padėtis didinant bangos ilgį pasislinko į mažesnių bangos skaičių pusę.



3.8 pav. Įvairių parametrų priklausomybės nuo acetileno ir argono srautų į kamerą santykio. D/G smailių ploto santykis (a), G smailės padėtis (b), G smailės pusplotis (FWHM) (c), G smailės pokyčio ir sužadinančio lazerio bangos ilgio pokyčio santykis (d). Ramano sklaidos žadinimui naudoti 532 nm, 633nm ir 785 nm bangos ilgiai.

Kadangi sp² klasterių matmenys gali kisti nepriklausomai nuo sp³ koncentracijos, galima gauti skirtingus Ramano spektrus, nors sp³ koncentracija ir sužadinantis bangos ilgis tokie patys [109]. Taip pat galima gauti panašius Ramano spektrus, nors sp³ koncentracija skiriasi, jei kartu kinta ir sp² klasterių matmenys [109]. Tokią dviprasmybę galima išspręsti analizuojant Ramano sklaidos spektrus sužadintus skirtingų bangos ilgių šviesa. Tai leis sužinoti G smailės priklausomybę nuo spindulių bangos ilgio ir taip atskirti dangas, kurios suformuoja panašius Ramano sklaidos spektrus [88]. Tokiai analizei galima panaudoti ir D/G santykio ir G smailės FWHM priklausomybę nuo sužadinančios šviesos energijos [108].

Šiame darbe buvo papildomai nagrinėti G smailės padėties ir FWHM skirtumai sužadinimui naudojant 532 ir 785 nm bangos ilgio šviesą (atitinkamai Δ G ir Δ GFWHM) siekiant papildomai patikrinti ar didėja sp³ anglies ryšių kiekis didinant acetileno ir argon dujų srautų santykį. 3.8d pav. galima pastebėti, kad Δ G ir Δ GFWHM didėja, didėjant acetileno/argono dujų srautų santykiu. Tai patvirtina sp³ anglies ryšių kiekio didėjimą.

3.4 Sidabro turinčių DTAD pjezovaržinės savybės

Pjezovaržinis keitimo faktoriaus didėjo, didėjant acetileno ir argono srautų santykiui į kamerą (3.9 pav.). Jis galėjo didėti, daugėjant sp³ ryšių kiekiui dangoje.



3.9 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo acetileno/argono srautų santykio.

Darbe tirta pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros ir elementinės sudėties (3.11 pav). Buvo aptikta nežymi DTAD:Ag dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros tiriant bandinius Ramano sklaidos būdu (sužadinimo spinduliuotės bangos ilgis 532 nm, 633 nm ir 785 nm). 3.11 pav pateiktuose rezultatuose (sužadinimo spinduliuotės bangos ilgis 785 nm) matyti, jog vertinant struktūros įtaką pjezovaržiniam keitimo faktoriui, būtina atsižvelgti į sidabro koncentraciją, nes ir ji turi įtakos pjezovaržiniam efektui. Tą galima pamatyti dangose, kurių sidabro koncentracija yra mažesnė nei 7%. 3.11 pav dangos su panašia struktūra (D/G santykiu 1,6) pasižymi apie 1,5 karto mažesniu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi todėl, kad skiriasi sidabro koncentracija jose. Dangos su mažesniu sidabro kiekiu pasižymi didesniu pjezovaržiniu efektu.



3.10 pav. Temperatūrinio varžos koeficiento (TVK) priklausomybė nuo acetileno ir argono srautų santykio.

Pjezovaržinis keitimo faktorius DTAD:Ag dangose mažėja didėjant sidabro koncentracijai 1,3-6,2 % intervale (3.11 pav). Pjezovaržinis keitimo faktorius gali pakisti žymiai, jei keičiama ir struktūra. Kartais jis gaunamas skirtingas, esant panašiai sidabro koncentracijai, ar netgi gali didėti padidėjus sidabro koncentracijai. Tą galima paaiškinti pakitusiu (padidėjusiu) sp³/sp² ryšių santykiu (D/G smailių ploto santykiu). Buvo pastebėtas pjezo faktoriaus didėjimas toliau didinant sidabro koncentraciją. Tą lėmė didėjantis sp³/sp² ryšių santykis.



3.11 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo sidabro koncentracijos ir D/G smailių plotų santykio.

Galimo ryšio tarp DTAD:Ag cheminės sudėties ir temperatūrinio varžos koeficiento (TVK) nepavyko rasti (3.10 pav., 3.12 pav).

Siekiant gauti papildomos informacijos apie dangų struktūrą ir paviršiaus plazmonų rezonansą buvo išmatuotos DTAD:Ag dangų optinės charakteristikos. 3.13 pav galima matyti, jog mažai sidabro turinčių dangų (1,3 %) absorbcijos spektras yra panašus į grynų hidrogenizuotų deimanto tipo anglies dangų. Dangų su daugiau sidabro (3,7 ir 5%) absorbcijos spektre atsiranda papildoma neryški, neaukšta, bet plati smailė ties ~400 nm. Mažiau sidabro turinčios dangos (1,3 %) pasižymi didesniu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi, nei dangos su daugiau sidabro ir ryškesne plazmonine smaile.



3.12 pav. Temperatūrinio varžos koeficiento (TVK) priklausomybė nuo sidabro koncentracijos dangoje.

Ryški plazmoninė smailė DTAD:Ag dangose matoma, kai sidabro koncentracija pasiekia 6,2 %. Koncentracijai pasiekus 34,3 %, ši smailė ima dominuoti absorbcijos spektre. Didėjant sidabro koncentracijai didėja ir kristalių dydis. Dangos, kurių sidabro koncentracija didesnė nei 30 %, pasižymi didesniu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi, nei dangos su 6 % sidabro. Labai daug sidabro turinčių dangų (30 %) absorbcijos spektre, plazmoninė smailė pasislinkusi į ilgesnių bangų pusę, intensyvesnė ir išplatėjusi. Tą galima paaiškinti didesne sidabro koncentracija ir 60 sidabro klasterių padidėjimu. Vien tik sidabro koncentracijos padidėjimas neturėtų sukelti plazmoninio rezonanso smailės platėjimo. Todėl pakitimai absorbcijos spektre siejami su sidabro klasterių padidėjimu. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus didėjimas, didėjant metalo klasterių dydžiui, sutampa su literatūroje paminėtais DTAD turinčios volframo keitimo faktoriaus tyrimo duomenimis [110]. Tą numato ir Perkoliacijos teorija, kuri nagrinėja kompozitinių medžiagų laidumą.





Tokiu būdu DTAD:Ag pjezovaržinės savybės priklauso nuo DTAD matricos, elementinės kompozito sudėties ir sidabro klasterių dydžio. Visų faktorių įtaka, kaip ir plazmoninės smailės padėtis pavaizduota 3.14 pav.

Galima pastebėti ryšius tarp TVK ir DTAD:Ag optinio absorbcijos spektro. Dangos, turinčios mažiausią kiekį sidabro, pasižymi dideliu TVK (34000 ppm/K). Jų absorbcijos spektras panašiausias į DTAD be metalo priemaišų. Dangoms, kurių absorbcijos spektre tik pasirodo plazmoninė smailė TVK yra mažesnis (vienai dangai net neigiamas), o dangos kurių plazmoninė smailė ryški TVK vėl stipriai padidėja. Dangose, kuriose sidabro koncentracija buvo ~6 % ir plazmoninė smailė pradedanti ryškėti, TVK buvo pats mažiausias (-94 ir -408 ppm/K). Literatūroje taip pat minimi neigiami ir teigiami TVK DTAD dangose su nikeliu [111]. Dangos su didžiausia 61 plazmonine smaile ir daugiausia sidabro TVK buvo labai didelis (daugiau, nei 34000 ppm/K). DTAD:Ag dangų TVK priklauso nuo sidabro klasterizavimosi. Santykinai mažas dangų TVK gali būti gautas dulkinant dangas su tinkamu klasterių dydžiu. Per dideli ar per maži klasteriai gali sąlygoti labai didelį TVK.



3.14 pav. DTAD:Ag dangų pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros ir cheminės sudėties. Procentai prie taškų yra sidabro koncentracija atitinkamoje dangoje. λ ženklu pažymėtos dangos pasižyminčios plazmoniniu rezonansu.

3.5 Sidabro turinčių DTAD struktūros priklausomybė nuo sidabro

koncentracijos

Deimanto tipo anglies dangos, turinčios skirtingus kiekius sidabro, buvo užaugintos keičiant acetileno ir argono dujų srautą į kamerą. Dangos buvo nusodintos dulkinant sidabro katodą 0,1-0,3 A srove. Naudoti argono dujų kiekiai buvo 70 ir 80 sccm. Naudoti acetileno dujų srautai buvo 5-21 sccm intervale. Acetileno ir argono dujų santykiai keisti nuo 7 iki 30%. Bandinių atstumas nuo katodo buvo 10 cm. Bazinis slėgis buvo $5*10^{-4}$ pa, o darbinis slėgis buvo $(4\pm1)*10^{-1}$ pa. Dangų storiai buvo ~100 nm.

Užaugintų nanokompozitų kristalinė struktūra buvo ištirta rentgeno spindulių difraktometrijos (XRD) būdu. Spektre nebuvo aptiktos kristalinės anglies smailės (3.15 pav). Mažiausiai sidabro turinčioje dangoje (1,3%) vis dar galima aptikti Ag (111) smailę. Ag (200), Ag (220) ir Ag (222) smailės pasislinkusios į didesnių kampų pusę, o Ag (311) smailė yra vos pastebima. Ag (200) smailė yra pasislinkusi į didesnių kampų pusę. Tai galima paaiškinti sidabro oksido susidarymu, nes Ag₂O₂ (131) smailė yra ties 44,79⁰, bei Ag₂O₂ (422) yra ties 44,53⁰. Kitų bandinių spektrai pasižymėjo panašiomis smailių padėtimis. Čia matomos intensyvios Ag (111) ir santykinai mažo intensyvumo Ag (200), Ag (220) bei Ag(311) smailės. Taip pat visuose bandiniuose matoma panaši santykinai mažo intensyvumo Ag (222) smailė. Galima daryti išvadą, kad mažos sidabro koncentracijos bandiniai yra daugiau sudaryti iš kristalinio sidabro oksido, o bandiniuose, kuriuose yra daugiau sidabro pradeda dominuoti kitokios orientacijos kristalinis sidabras.



Panašūs sidabro kristalinės fazės tyrimų rezultatai buvo gauti ir kitame straipsnyje [112]. Ten buvo tirta DTAD:Ag su vandeniliu. Ag (111) smailė buvo registruota, kai sidabro koncentracija buvo maža (1,8 ir 4,5 %), o didesnėse koncentracijose (>5.9%) tokios smailės nebuvo. Visuose bandiniuose šiame literatūros šaltinyje, kaip ir mūsų atveju, buvo stebimos Ag (200), Ag (220) ir Ag (311) XRD smailės. Taip pat [113] šaltinyje magnetroniniu dulkinimu buvo nusodinamos vandenilio turinčios DTAD:Ag dangos. Šiuose bandiniuose Ag (111) smailė buvo stebima tik esant mažai magnetrono galiai, kai sidabro būna mažiau, o smailės Ag (200), Ag (220) ir Ag (311) XRD spektre buvo stebimos plėvelių auginimui naudojant didesnes magnetrono galias. Elektrochemiškai nusodintų hidrogenizuotų sidabro turinčių DTAD atveju taip pat buvo stebimos Ag (111), Ag (200) ir Ag (220) XRD smailės [114]. [114] Ag (200) smailės intensyvumas buvo didesnis, nei Ag (111), kaip ir mūsų bandiniuose, turinčiuose 1,3% sidabro.

Daugelio bangos ilgių Ramano spektroskopijos būdu ištirta DTAD matricos struktūra. DTAD:Ag Ramano spektrai buvo matuoti naudojant penkis skirtingus žadinančios šviesos bangos ilgius (3.16 pav). Visi spektrai buvo tipiški deimanto tipo angliai. Daugelyje bandinių G smailė (sp² ryšiais susijungusių anglies atomų ryšių tempties vibracijos) buvo ties ~1500-1600 cm⁻¹. Taip pat stebima ir D smailė – žiedo, sudaryto iš sp² ryšiais susijungusių atomų šešiakampio, vibracijos. Kai kurių bandinių UV Ramano spektre buvo T smailė, kuri yra susijusi su sp³ ryšių vibracijomis. D smailė išryškėja, kai sužadinančios lazerio bangos energija mažėja. DTAD:Ag bandiniuose, kuriuose sidabro koncentracija didesnė nei 30 at.%, D smailė matoma net su 633 nm sužadinančios lazerio šviesos lazeriu. Kita vertus, šiame bandinyje D smailė nėra matoma Ramano spektre sužadintame UV lazeriu 3.16 pav.

Naudojant ultravioletinių spindulių sužadinantį lazerį DTAD:Ag dangos, kurių sidabro atominė koncentracija buvo didesnė nei 5%, pasižymėjo linijine liuminescencija.

[115, 109] literatūros šaltiniuose buvo stebima T smailė ties ~1060 cm⁻¹ (DTAD be vandenilio) ir ~1000 cm⁻¹ (DTAD su vandeniliu). Mūsų atveju tokios smailės stebimos tik dangoje, kurios sidabro koncentracija didžiausia 34,3%. [109]. Literatūros šaltiniuose vandenilio turinčios dangos T smailė buvo registruota tik tetraedrinei amorfinei angliai (ta-C:H). Ji buvo mažiau intensyvi, nei dangoms be 63

vandenilio [110, 115]. T smailės nėra aptinkamos įprastinėse vandenilio turinčiose DTAD ir vandenilio bei azoto turinčiose dangose [116, 117].

3.17 paveikslėlyje matosi, jog T smailė aptinkama DTAD: Ag dangose, kurių mažiausia G smailės dispersija (3.17b pav). [87, 118] literatūros šaltiniuose minima, jog sp³/sp² ryšių santykis tiesiškai priklauso nuo Disp(G). Todėl formuojama išvada, jog mūsų darbe T smailė stebima bandiniams, kurių sp³/sp² ryšių santykis yra mažiausias. Todėl galima daryti prielaidą, kad šiame darbe T smailės išryškėjimas daugiau susijęs su didesne sidabro koncentracija DTAD: Ag dangose, nei su deimanto tipo dangos struktūros matrica. DTAD: Ag dangose, kurių sidabro koncentracija yra didžiausia (34,3%), T smailės pasirodymas galėjo būti salygotas atskirų sidabro klasterių paviršiuje aktyvuota Ramano sklaida (SERS) arba sp³ ryšiais susijungusios anglies praturtintos zonos vra susidariusios sidabro klasterių paviršiuje. Pirmoji prielaida vra mažai tikėtina. Šiame darbe SERS efektas buvo pastebimas tik VIS ir NIR spektruose, o UV Ramano spektre jo nebuvo. Net D ir G smailėms turėtų pasireikšti SERS efektas. Iki šiol jokioje literatūroje nėra pastebėtas SERS efektas sidabro nanoklasteriams ar panašiuose nanokompozituose UV diapazone [119]. Kita prielaida yra, jog sp³ ryšiai formuojasi prie sidabro nanoklasterių. Čia galima paminėti, kad [120] mažesnis D/G santykis buvo gautas, nusodinant DTAD ant sidabro pasluoksnio palyginus su esant chromo, titano ar nikelio pasluoksniams. Taip pat D/G santykio sumažėjimas buvo stebimas dangas formuojant ant pirmos grupės metalo (vario), lyginant su dangomis augintomis ant silicio padėklo [121].



3.16 pav. Tipinis DTAD:Ag Ramano sklaidos spektras. Ag koncentracija a) 0,6 %, b) 34,3 %.

SERS efektas matomas daugiausiai sidabro turinčio bandinio spektre (3.16 b pav.). Toks D piko intensyvumo padidėjimas buvo paminėtas [122]. Mūsų darbe toks D piko intensyvumo padidėjimas ties 1400 cm⁻¹ pasireiškia spektruose sužadintuose 633, 532, ir 442 nm ilgio šviesa, o pats didžiausias SERS efektas pasireiškia spektruose sužadintuose 785 nm ilgio šviesa. Labai plati smailė ties 1450 cm⁻¹ pasirodo spektre, nors liuminescencija būna maža. Panašus SERS smailių sustiprėjimas NIR anglies dangos spektre minimas [122] literatūros šaltinyje. [123]

64

šaltinyje sidabro nanoklasteriai laikomi vienu iš efektyviausių SERS pagrindu. Praktiškai tai buvo pademonstruota [97] literatūros šaltinyje.



3.17 pav. G smailės padėties a) ir jos dispersijos b) priklausomybė nuo sidabro atominės koncentracijos esant skirtingiems sužadinimo spindulio bangos ilgiams.

Buvo išanalizuota G smailės padėtis DTAD:Ag dangų Ramano sklaidos spektre esant skirtingiems žadinančio lazerio bangos ilgiams. Visiems bandiniams G smailė slinkosi į mažesnių bangos ilgių pusę, kai buvo padidintas sužadinančios šviesos bangos ilgis (3.17 a pav.). Pastebima bendra G smailės dispersijos mažėjimo tendencija, kai didėja sidabro atominė koncentracija dangose (3.17 b pav.). [87, 118] tokia priklausomybė siejama su sp³/sp² santykio mažėjimu, kai didėja sidabro koncentracija dangose. Tai sutampa su daugelio autorių rezultatais, kurie nagrinėjo pirmos grupės metalų turinčias DTAD [116, 124-126].

Galima paminėti, jog G smailių pozicija kito, keičiantis sidabro koncentracijai bandinyje, bet G smailės slinkimas buvo labiausiai pastebimas, esant didžiausiam sužadinančios spinduliuotės bangos ilgiui, o trumpesnėms bangoms toks poslinkis buvo netoks didelis. G piko slinktis į didesnių bangos skaičių pusę, didėjant sidabro koncentracijai DTAD:Ag, buvo didžiausia esant 785 nm sužadinančios bangos ilgiui ir mažiausia slinktis UV Ramano spektre.

3.17 b paveikslėlyje matome, jog Disp (G) mažėja didėjant sidabro koncentracijai DTAD:Ag dangose. Toks mažėjimas yra nemonotoninis. Lokalus padidėjimas stebimas DTAD:Ag dangose, kurių sidabro atominė koncentracija yra 3,7 ir 5 procentai. Galima paminėti, jog G smailės priklausomybės nuo sidabro koncentracijos netolygumai labiau išreikšti Ramano spektre sugeneruotame 633 nm ir 785 nm bangos ilgio šviesa. Kai kuriuose literatūros šaltiniuose taip pat buvo minima nemonotoninė struktūros ir mechaninių savybių priklausomybė DTAD kompozituose su pirmos grupės metalais. [114] šaltinyje minima netolydinė D/G smailių santykio priklausomybė nuo sidabro koncentracijos vandenilio turinčioje deimanto tipo dangoje. Optimaliu sidabro ir anglies santykio atveju, D/G smailių santykis buvo mažesnis, nei nelegiruotoje DTAD. [127] literatūros šaltinyje D/G santykis buvo toks pat ir 5% sidabro turinčioje dangoje ir nelegiruotoje DTAD - 0,5, o G smailės FWHM buvo beveik toks pat, kaip nelegiruotoje. Dangoje, kurioje nebuvo vandenilio, D/G santykis buvo mažesnis, o G piko FWHM buvo didesnis dangoje su 5% sidabro nei nelegiruotoje DTAD. Kita vertus DTAD:Ag be vandenilio dangos kietumas buvo didesnis, nei nelegiruotoje DTAD. Hidrogenizuotų DTAD:Ag [128] ir hidrogenizuotų DTAD:Cu [126] dangų kietumas priklausė nuo sidabro (arba vario) koncentracijos nemonotoniškai. [129] D/G santykis DTAD:Cu dangoje turinčioje 23% vario buvo mažesnis, o G smailės FWHM buvo didesnis, nei nelegiruotoje DTAD dangoje.

Lyginant mūsų darbe gautus Ramano spektro G smailės dispersijos rezultatus su duomenimis iš [87] matome, jog Disp (G) reikšmės sumažėjo nuo tipinio vandenilio turinčių DTAD dangų (~0,17-0,25 cm⁻¹/nm) iki grafitiškųjų, kai sidabro koncentracija padidėja nuo kelių procentų iki daugiau nei 30 procentų. Galima paminėti, jog [88] kaip ir mūsų darbe, tetraedrinės amorfinės anglies dangos G smailė pasislinko į mažesnių bangos skaičių pusę, kai dangose buvo daugiau azoto, ir tai matėsi tik esant 532 nm sužadinančiam bangos ilgiui Ramano spektre, o esant 244 nm bangos ilgiui G smailė nesislinko. Disp (G) mažėjimas, didėjant azoto koncentracijai [88, 109, 130], buvo panašus kaip ir mūsų dangose, čia Disp (G) mažėja didėjant sidabro koncentracijai.



3.18 pav. GFWHM priklausomybė nuo sužadinančio lazerio bangos ilgio esant skirtingoms sidabro koncentracijoms DTAD:Ag dangose.

G smailės FWHM platėjo, didėjant sužadinančios lazerio bangos ilgiui Ramano spektre (3.18 pav.). DTAD:Ag dangų FWHM(G) mažėjo, didėjant sidabro koncentracijai dangoje, kai matavimai vyko su 442, 532, 633 ir 785 nm sužadinančios bangos ilgiams. Priklausomybė buvo labiau išreikšta esant didesniems bangos ilgiams. FWHM(G) priklausomybė nuo sidabro koncentracijos buvo labiau išreikšta bandiniams, kurių sidabro koncentracija buvo mažesnė. Tokia priklausomybė jau buvo minėta [88]. Ten taip pat FWHM(G) platėjo, didėjant sužadinančios bangos ilgiui. Didesnė FWHM(G) priklausomybė nuo sužadinančios bangos ilgio buvo amorfinės anglies dangose su didesniu sp³/sp² ryšių santykiu [88], kas stebima ir mūsų atveju.

Bandiniams, kurių sidabro koncentracija yra didesnė nei 6 procentai, D/G smailių ploto santykis didėjo, didinant sužadinančios šviesos bangos ilgiui (3.19 pav).



3.19 pav. D/G smailių santykio priklausomybė nuo sužadinančio lazerio bangos ilgio esant skirtingoms sidabro koncentracijoms DTAD:Ag dangose.

Bandiniuose, kuriuose sidabro atominė koncentracija buvo mažesnė, aiškios priklausomybės nebuvo. D/G smailių santykis jiems buvo panašus ir kartais net mažėjo su bangos ilgiu. 3.19 pav matoma, jog D/G smailių santykis didėjo, didėjant sidabro koncentracijai DTAD:Ag dangose, ir tokia priklausomybė ryškėjo didinant sužadinančio lazerio bangos ilgiui Ramano spektre. D/G smailių santykis didėjo didėjant sidabro koncentracijai dangoje matuojant su 785 nm, 633 nm ir 532 nm bangos ilgio lazeriu, o matuojant trumpesnio bangos ilgio šviesa aiškios priklausomybės nebuvo.

Panašūs rezultatai yra gauti ir [88]. Ten D/G santykis didėjo, didinant lazerio bangos ilgį, tiriant mikrokristalinį grafitą ir grafitišką anglį, o DTAD atveju tokia priklausomybė buvo mažesnė. [131] šaltinyje a-SiC:H dangose D/G santykis mažėjo greičiau keičiantis silicio atominei koncentracijai, kai buvo matuota 785 nm, ir lėčiau matuojant 488 nm bangos ilgio šviesa. [131] D/G santykis mažoms priemaišų koncentracijoms beveik nekinta, matuojant įvairia šviesa, o daug (21,6 %) priemaišų turinčios dangos D/G santykis labai padidėja, pakeitus bangos ilgį. Todėl gaunamas didesnis skirtumas tarp koncentracijų, pakeitus bangos ilgį. Mes gauname panašius rezultatus, nes DTAD:Ag dangų su mažai sidabro, D/G santykis kinta mažiau, keičiantis bangos ilgiams, nei daug sidabro turinčios dangos. Taip pat dangos turinčios mažiau sidabro pasižymi didesne sp³ ryšių koncentracija.

Norint ištirti vandenilio kiekį DTAD:Ag, buvo nagrinėtas Ramano spektro polinkio parametras S. Jis yra Ramano sklaidos spektro liuminescencijos pagrindo polinkio santykis su G smailės intensyvumu. UV Ramano spektre S parametro skaičiavimas buvo sudėtingas, nes 5% sidabro turinčioms DTAD:Ag dangoms buvo stiprinantis liuminescencinis fonas. Taip pat IR spinduliais sužadinto Ramano spektro analizę trukdė stiprus SERS efektas. 3.20 paveikslėlyje matyti, jog polinkio parametras S mažėjo, didėjant sidabro atominei koncentracijai. Remiantis [91, 132] galime teigti, jog vandenilio kiekis DTAD:Ag dangose mažėjo, didėjant sidabro atominei koncentracijai. Vandenilio koncentracijos apskaičiuotos pagal (10) formulę įvairių sidabro koncentracijų dangose buvo tokios: 0,6% Ag - 31,1% H, 1,3% Ag -

31,3% H, 3,7% Ag - 31,3% H, 4,8% Ag - 28,0% H, 5% Ag - 32,7% H, 6,2% Ag - 28,8% H, 34.3% Ag - 29,1% H.



3.20 Pav. Parametro S priklausomybė nuo sidabro atominės koncentracijos (Ramano spektrai sužadinti 442, 532 ir 633nm bangos ilgio lazerio šviesa).

Buvo išanalizuota Ramano sklaidos spektrų parametrų priklausomybė nuo Disp(G). 3.21 paveikslėlyje pavaizduoti DTAD:Ag dangų tirtų 532, 633, ir 785 nm bangos ilgio šviesa rezultatai. Čia didėjant Disp(G) D/G santykis mažėja, G smailės padėtis slenka į mažesnių bangos skaičių pusę, o G smailės FWHM didėja. Ryškiausi pokyčiai matomi matuojant 785 nm bangos ilgio šviesa. [87] šaltinyje buvo taip pat pastebėtas G smailės FWHM didėjimas, didėjant Disp(G) hidrogenizuotose deimanto tipo anglies dangose.



3.21 pav. D/G santykio, G smailės pozicijos ir FWHM(G) priklausomybė nuo Disp(G).

3.2 lentelėje pateikti Ramano sklaidos spektro parametrų ir DTAD:Ag struktūros ypatybių sąryšiai. Ramano sklaidos spektruose matyti, jog sp³/sp² ryšių santykis mažėja, didėjant sidabro atominei koncentracijai. Sp² ryšiais susijungusios anglies klasterių dydis didėja, o struktūrinė ir topologinė netvarka mažėja, didėjant sidabro atominei koncentracijai dangoje.

5.2 Tentere. D II ID II IG Sti ukturos yputyorų sųrystur			
Ramano sklaidos	Sąsaja su sidabro atomine koncentracija		
spektro parametras			
D/G smailių ploto	D/G santykis padidėjo padidėjus sidabro koncentracijai dangoje		
santykis			
G smailės padėtis	Ramano spektre G smailės padėtis pasislinko į didesnių		
	banginio skaičiaus reikšmių pusę padidėjus sidabro		
	koncentracijai VIS ir NIR diapazonuose.		
G smailės plotis ties	FWHM sumažėjo padidėjus sidabro koncentracijai.		
puse aukščio (FWHM)			
G smailės dispersija	G smailės dispersija sumažėjo, padidėjus sidabro atominei		
	koncentracijai.		

3.2 lentelė	DTAD: Ag	struktūros	vpatybiu	sarvšiai
5.2 1011010	• • • • • • • • • • • • • • •	, bu antai 05	, put, org	Sur y Stur

3.6 Priešįtampio įtaka DTAD: Ag dangų struktūrai ir pjezovaržinėms savybėms

Šiame darbe DTAD:Ag plėvelės buvo nusodintos reaktyviuoju nesubalansuotu nuolatinės srovės magnetroniniu dulkinimu. Dulkinimo metu buvo naudotos dviejų rūšių dujos: argonas ir acetilenas. Bandinių nuotolis nuo magnetrono buvo 10 cm. Bazinis slėgis buvo $5*10^{-4}$ pa, o darbinis slėgis buvo $(4\pm1)*10^{-1}$ pa. Dangų storiai buvo ~100 nm. Naudotas priešįtampis svyravo nuo 0 iki -200V. Magnetrono srovėnaudojant mažą acetileno srauta (7,8 sccm acetileno srautas ir 80 sccm argono srautas, nusodinimo laikas 3 min 15 sek) ir nusodintos naudojant didelį acetileno srautą (11,7 sccm acetileno srautas ir 70 sccm argono srautas, nusodinimo laikas 4 min 10 sek). Tokiu būdu buvo suformuotos skirtingų sidabro atominių koncentracijų bandinių grupės .

Acetileno kiekis	Priešįtampis, V	Vidutinis šiurkštumas Ra, nm	Vidutinis kvadratinis šiurkštumas Rq, nm	Šiurkštumas matuojant tarp didžiausios ir mažiausios vertės Rt, nm
Mažas	0	4,265	5,232	27,91
	50	1,25	1,539	8,364
	100	0,8745	1,143	7,221
	200	0,6697	0,7797	2,8
Didelis	0	2,644	3,715	18
	50	1,615	2,76	16,72
	100	1,829	2,408	12,52
	200	0,3778	0,5389	4,41

3.3 lentelė. Bandinių, užaugintų naudojant įvairius priešįtampius, šiurkštumai.



3.22 pav. Dangų augintų be priešįtampio paviršiaus AFM vaizdai. a) danga auginta prie mažo acetileno srauto, b) danga auginta prie didelio acetileno srauto.

Dangos augintos naudojant priešįtampį pasižymi mažesniu šiurkštumu (3.3 lentelė). Didėjant priešįtampiui DTAD: Ag šiurkštumas mažėja (3.22 pav., 3.23 pav.).



3.23 pav. Dangų augintų su -100 V priešįtampiu paviršiaus AFM vaizdai. a) danga auginta prie mažo acetileno srauto, b) danga auginta prie didelio acetileno srauto.

Buvo išmatuoti DTAD:Ag dangų Ramano spektrai žadinimui naudojant skirtingo bangos ilgio šviesą (324, 442, 532 ir 633 nm). Jie pavaizduoti 3.24 paveikslėlyje. Spektrai buvo tipiški deimanto tipo angliai [1]. G smailės padėtis slinkosi į didesnių bangos skaičių pusę mažėjant sužadinančios lazerio šviesos ilgiui.

Nei vieno bandinio Ramano spektre nebuvo aptikta T smailė ties ~1000 cm⁻¹ [1, 115], sužadinus Ramano sklaidą 325 nm (UV) lazeriu.



3.24 pav. DTAD:Ag Ramano sklaidos spektras. Dangos užaugintos naudojant mažą acetileno srautą, su -100V priešįtampiu (16 % sidabro).

Bandinių, užaugintų prie skirtingų priešįtampių, elementinė sudėtis pavaizduota 3.25 paveikslėlyje. Buvo pastebėta panaši cheminės sudėties priklausomybė nuo priešįtampio tarp bandinių, augintų naudojant skirtingus argono/acetileno dujų santykius. Bandiniuose, užaugintuose naudojant mažesnį acetileno srautą, deguonies atominė koncentracija kito nuo 7 iki 11 at.% (3.25a paveikslėlis). Apytiksliai 11 % deguonies yra bandiniuose, augintuose naudojant mažesnius priešįtampius (-50 V arba be papildomo priešįtampio) ir 7 % bandiniuose su didesniu priešįtampiu. 3.25b paveikslėlyje stebimas deguonies koncentracijos sumažėjimas, kai auginimui naudojami didesni priešįtampiai. Auginant be papildomo priešįtampio arba naudojant -50 voltų priešįtampį, nusodintose DTAD:Ag deguonies atominė koncentracija buvo 8-9 at.%. Toliau didinant priešįtampį koncentracija sumažėja iki 6 %. Bandiniuose, augintuose naudojant mažą acetileno srautą, sidabro koncentracija sumažėjo nuo 22 iki 3 procento, kai priešįtampis padidėjo nuo 0 iki 200 V (3.25 a pav).



3.25 pav. Priešįtampio įtaka cheminei sudėčiai DTAD:Ag dangose: a) bandiniuose, augintuose su mažu acetileno srautu (7,8 sccm acetileno ir 80 sccm argono), b) dideliu acetileno srautu (11,7 sccm acetileno ir 70 sccm argono).

Sidabro koncentracijos didėjant mažėjimas, priešitampiui, nebuvo monotoniškas. Sidabro koncentracija DTAD: Ag dangose užaugintose naudojant -100 V priešitampi buvo 15%, o naudojant - 50 V priešitampi - tik 8%. Panaši priklausomybė buvo stebima ir bandinių, augintų naudojant didelį acetileno srauta, atveju. Bandiniams, užaugintiems naudojant -50 V priešįtampį ar be priešįtampio, sidabro koncentracija buvo apytiksliai 3% (3.25 b pav). Ir ji sumažėjo iki 0,2-0,3 % kai priešįtampis padidėjo iki -100 - -200 V. [132] parodyta, kad bevandenilinėse DTAD: Ag dangose, suformuotose lazerine abliacija, sidabro koncentracija sumažejo nuo 7,3 iki 3,7 %, kai priešįtampis buvo padidintas nuo 0 iki -125 V, o tolimesnis priešįtampio didinimas iki -250 V nedarė didelės įtakos koncentracijai, kaip ir mūsų dangose. Toki efekta galima paaiškinti dangos augimo ir dulkėjimo konkurencija. Čia sidabro dulkėjimo koeficientas yra daug didesnis nei anglies (anglies dulkinimo išeiga 0,6 atomai j argono jona, o sidabro - 3,5, kai jonų energija 1000 eV) [133]. [133] chromo koncentracijos kitimas, keičiant priešįtampį, DTAD:Cr dangose taip pat buvo aiškinamas dangos dulkėjimu. [133, 19] šaltiniuose buvo atsižvelgta ir į anglies bei sidabro atomų išsklaidyma. Mūsų atveju šis efektas yra netoks ryškus, kaip dangos dulkėjimas, nes lengvesni anglies atomai turėtų būti labiau sklaidomi, nei sunkesni sidabro atomai.

Dangų struktūra buvo tirta daugelio lazerio bangų ilgių Ramano spektroskopija (3.26 pav).



3.26 pav. Priešįtampio įtaka DTAD: Ag struktūrai (Disp(G)).

3.26 paveikslėlyje matyti, jog dangose augintose naudojant didelį acetileno srautą, didžiausia Disp(G) (tai atspindi didžiausią sp³/sp² santykį) gauta bandiniuose, augintuose naudojant -100 V priešįtampį. Tokia rezonansinio tipo sp³/sp² santykio priklausomybė nuo priešįtampio būdinga DTAD [1]. Tokiose dangose optimali jonų energija sudaryti daugiausiai sp³ jungčių yra apie 100 eV [1]. Dangose, augintose su mažesniu acetileno kiekiu, ši priklausomybė buvo mažiau išreikšta.

Nagrinėjant DTAD:Ag dangų sidabro struktūrą nustatyta, kad dangose augintose naudojant didelį priešįtampį nėra stebimos sidabro XRD smailės. Galima daryti prielaidą, kad šiuo atveju mažas sidabro kiekis yra išsisklaidęs deimanto tipo anglies matricoje ir dar nesudaro Ag nanoklasterių. Ag <111> smailė rentgeno difrakcijos spektre yra matoma visuose bandiniuose, kurie buvo auginti naudojant mažesnius priešįtampius arba visai be priešįtampio (3.27 paveikslėlis).

72


3.27 pav. DTAD:Ag plėvelių rentgeno difrakcijos spektrai. Bandinių dulkintų naudojant mažą acetileno srautą spektrai yra juodi, o bandinių užaugintų naudojant didelį acetileno srautą spektrai yra pilki.

3.27 paveikslėlyje matome, kad bandinių užaugintų naudojant mažą acetileno srautą, spektruose taip pat stebimos ir Ag <200>, Ag<220>, Ag<311> bei Ag<222> smailės. Tuo tarpu bandiniuose, užaugintuose naudojant didelį acetileno srautą, matoma tik viena Ag<111> smailė. XRD smailių (neskaitant Ag<111> smailės) pasirodymas, nusakantis įvairias sidabro kristalitų orientacijas, yra susijęs su padidėjusia sidabro koncentracija DTAD:Ag dangose. Panašios tendencijos DTAD:Ag atveju buvo minimos ir [112, 113].

Dangose, augintose naudojant mažą acetileno srautą, Ag<111> orientacijos kristalitų dydis buvo 4,6, 2,7 ir 15,1 nm, kai priešįtampiai nusodinimo metu buvo 0 V, -50 V ir -100 V atitinkamai. Dangose, augintose naudojant didelį acetileno srautą, tokios pačios orientacijos kristalitų dydis buvo atitinkamai 1,6 ir 1,9 nm, auginant be priešįtampio arba su -50 V priešįtampiu. Žinant DTAD:Ag dangų cheminę sudėtį pateiktą 3.2 lentelėje galima teikti, jog Ag<111> kristalitų dydis didėja, didėjant sidabro koncentracijai dangoje. [128] taip pat buvo minimas sidabro nanokristalitų didėjimas, didėjant sidabro koncentracijai DTAD:Ag dangoje. Todėl sidabro struktūros kitimas DTAD:Ag dangoje yra labiau susijęs su sidabro koncentracijos kitimu, nei augimo procese naudojamu priešįtampiu.



3.28 pav. DTAD:Ag dangų, nusodintų naudojant priešįtampį, TEM nuotraukos. Dangos augintos nadojant a) didelį ir b) mažą acetileno srautą. Paveikslėlyje a žymės ilgis 5nm, paveikslėlyje b - 20nm.

3.28 paveikslėlyje pateiktos DTAD:Ag dangų, augintų be priešįtampio, TEM nuotraukos. 3.28 a pav pateikta dangos, augintos naudojant didelį acetileno srautą, nuotrauka, o 3.28 b pav – dangos augintos naudojant mažą acetileno srautą nuotrauka. Stebimi sidabro nanoklasteriai įterpti į deimanto tipo anglies matricą. Bandiniuose užaugintuose naudojant didelį acetileno srautą, sidabro klasterių vidutinis dydis yra ~20 nm, o bandinyje užaugintame naudojant mažąi acetileno srautą ~4-7 nm. Galim paminėti, kad [134] taip pat buvo stebimas klasterių padidėjimas DTAD:Ag dangose didėjant sidabro koncentracijai. Galima paminėti, kad stebimi rezultatai gerai atitinka [113] tyrimų duomenis kur parodyta, kad kai sidabro kiekis DTAD pasiekia tam tikrą ribą (keletas atominių procentų) sidabras segreguoja iš deimanto tipo anglies matricos, sudarydamas kompozitinę struktūrą - prasideda sidabro nanoklasterių augimas amorfinėje deimanto tipo anglyje.

Priešįtampio įtaka pjezovaržiniam keitimo faktoriui pateikta 3.29 paveikslėlyje. Buvo pastebėta rezonansinio tipo priklausomybė abiems bandinių rinkiniams. Dangose nusodintose naudojant mažą acetileno srautą, didžiausias pjezovaržinis keitimo faktorius gautas naudojant -50 V priešįtampį, o dangų užaugintų naudojant didelį acetileno sraytą atveju optimalus buvo -100 V priešįtampis.



3.29 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo priešįtampio.

Abiejų tipų dangose didžiausias pjezovaržinis keitimo faktorius buvo stebimas esant didžiausiam sp³/sp² ryšių santykiui (3.30 pav.). Sprendžiant pagal 3.30 pav., mažiausias keitimo faktorius atitinkamai taip pat buvo stebimas esant mažiausiam sp³/sp² santykiui, nors bendras vaizdas yra sudėtingesnis. Visos dangos gali būti suskirstytos į dvi grupes, atsižvelgiant į sidabro koncentraciją. DTAD:Ag dangų, kurios sudarytos iš daugiau nei 8 % sidabro, pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo, didėjant sp³/sp² santykiui ir mažėjant sidabro koncentracijai dangoje. Dangų turinčių mažiau sidabro, pjezovaržinis keitimo faktorius taip pat didėjo, didėjant Disp(G). Tačiau nebuvo stebima keitimo faktoriaus priklausomybė nuo sidabro koncentracijos. Esant panašiam sp³/sp² ryšių santykiui mažiau sidabro turinčių dangų (<8%) pjezovaržinis keitimo faktorius buvo mažesnis, nei daugiau sidabro turinčių dangų (>8%). Tai galėjo lemti sidabro klasterizacijos ypatumai. Analizuojant XRD Ag<111> smailę nustatyta, kad bandinių užaugintų naudojant mažesnius acetileno dujų srautus ir todėl turinčių daugiau sidabro, atveju sidabro nanokristalitai didesni. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus didėjimą, didėjant metalo dalelėms, aptiko ir [110] šaltinio autoriai. Jie nagrinėjo DTAD su volframo priemaišomis dangas. [128] šaltinyje buvo minimas sidabro klasterių didėjimas, didėjant sidabro koncentracijai dangoje. Taip galima paaiškinti, kodėl daugiau sidabro turinčios grupės pjezovaržinis keitimo faktorius yra didesnis, nei mažiau sidabro turinčios grupės 3.30 paveikslėlyje.



3.30 pav. DTAD:Ag pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo struktūros ir cheminės sudėties.

3.7 Deimanto tipo anglies su variu pjezovaržiniai tyrimai

Hidrogenizuotos deimanto tipo anglies dangos turinčios vario buvo užaugintos naudojant tris nusodinimo metodus:

- 1. Reaktyvusis didelės galios impulsinis magnetroninis dulkinimas (HIPIMS) naudojant nesubalansuotą magnetroną.
- 2. Reaktyvusis didelės galios impulsinis magnetroninis dulkinimas (HIPIMS) naudojant subalansuotą magnetroną.

3. Nuolatinės srovės reaktyvusis magnetroninis nusodinimas naudojant subalansuotą magnetroną.

Visuose eksperimentuose Bazinis slėgis buvo $5*10^{-4}$ Pa, o darbinis slėgis buvo $(4\pm1)\times10^{-1}$ Pa. Naudojant didelės galios srovės impulsus abiem atvejais impulso trukmė buvo 100 µs, užpildymo laipsnis 1 %, dažnis 100Hz. Didelės galios impulsų generavimui naudotas SPIK2000A (MELEC GmbH) generatorius. Dulkinant nesubalansuotu HPPMS metodu impulso srovės buvo reguliuojamos 2.4-30 A ribose. Dulkinant subalansuotu didėlės galios impulsų magnetronu, buvo naudota 20 A impulso srovė. Auginant nuolatinės srovės magnetroninio dulkinimo būdu naudota 0,1 A srovė. Visais atvėjais dangų storiai buvo 50 – 100 nm ribose. Vario koncentracija užaugintose dangose pateikta 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. DTAD:Cu dangų nusodinimo HIPIMS būdu parametrai ir elementinė sudėtis.

Nesubalansuotas HPPMS						
C ₂ H ₂ srautas, sccm	Ar srautas, sccm	C ₂ H ₂ /Ar dujų sanatykis	Imp. Srovė, A	Cu. at. %	Nusodinimo laikas, min, sek.	
3,9	56	0,07	3	38	7,05	
7,8	56	0,14	2,4	33	7,38	
14,9	56	0,27	3	30	7,16	
14,9	56	0,27	30	40	1,00	
30,5	56	0,54	4,4	21	7,30	
30,5	56	0,54	30	34	1,00	
60	56	1,07	16	24	1,18	
60	56	1,07	30	27	0,59	
60,3	56	1,08	8	9	7,44	

Subalansuotas HPPMS,								
C2H2 srautas, sccm	Ar srautas, sccm	C ₂ H ₂ /Ar santykis	Imp. srovė, A	Cu. at. %	O. at. %	C. at. %	Nusodinimo laikas, min, sek.	
6	63	0,09	20	30	10	60	1,01	
15	63	0,24	20	25,9	8,1	66	1,04	
30,5	63	0,48	20	21,3	7	71,8	1,12	
40	63	0,63	20	15,1	5	80	1,14	
50	63	0,79	20	2,1	4,9	93,1	3	

Nuolatinės srovės nusodinimo režimas							
C ₂ H ₂ srautas, sccm	Ar srautas, sccm	C ₂ H ₂ /Ar santykis	Nuolatinė srovė, A	Cu. at. %	O. at. %	C. at. %	Nusodinimo laikas, min, sek.
3,1	80	0,039	0,1	27	9	64	2,21
3,1	63	0,049	0,1	23	6	70	2,37
5,3	63	0,084	0,1	22	8	70	3,23
5,4	63	0,086	0,1	17	7	75	3,34
15	63	0,238	0,1	0	7	93	3,38

3.4 lentelė. DTAD:Cu dangų nusodinimo HIPIMS būdu parametrai ir elementinė sudėtis.

Buvo atlikti deimanto tipo anglies dangų turinčių vario pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybės nuo struktūros ir cheminės sudėties tyrimai (3.31 pav).



3.31 pav. Kairėje pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo G FWHM. Juodi kvadratėliai yra didėlės galios impulsais augintos dangos, o balti - nuolatine srove. Dešinėje Ramano sklaidos spektras.

Nustatyta, kad dangos suformuotos didelės galios impulsiniu magnetroniniu dulkinimu pasižymi didesniu sp³/sp² santykiu, nes jų FWHM yra didesnis 3.31 pav. Tai gali būti paaiškinta didelės galios impulsinio magnetroninio dulkinimo proceso ypatumais. Didelės galios impulsais sužadintos plazmos jonizacijos laipsnis yra žymiai didesnis, nei nuolatinės srovės išlydyje. Tai padeda formuotis sp³ ryšiams [1]. Deimanto tipo dangų su variu pjezovaržininis keitimo faktorius buvo 3-7 intervale.





 C_2H_2 /Ar dujų srautų santykio didinimas auginant DTAD:Cu dangas mažino vario koncentraciją jose 3.32 pav.



3.33 pav. C₂H₂/Ar dujų srautų santykio įtaka DTAD:Cu dangų strukūrai. Dangos buvo nusodintose trimis būdais: nesubalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais, subalansuotu magnetronu ir didėlės galios impulsais bei subalansuotu magnetronu ir nuolatine srove.

Didinant acetileno dujų kiekį bandinių Ramano spektruose D/G smailių plotų santykis mažėjo, o G smailės padėtis slinkosi į mažesnių bangų pusę 3.33 pav. Acetileno ir argono dujų santykio didinimas skatina sp³/sp² ryšių santykio didėjimą, kaip ir sp² klasterių didėjimą.



3.34 pav. D/G smailių plotų santykio priklausomybė nuo Cu koncentracijos. Juodi kvadratėliai yra didėlės galios impulsais ir subalansuotu magnetronu augintos dangos, balti - nuolatine srove ir subalansuotu magnetronu, o raudoni - nesubalansuotu didėlės galios magnetronu.

Acetileno ir argono srautų santykis DTAD:Cu dangos auginimo proceso metu turėjo įtakos vario koncentracijai, bei sp³/sp² ryšių santykiui. Ištyrus vario turinčias dangas, užaugintas naudojant tris aukščiau minėtas reaktyviojo magnetroninio dulkinimo modifikacijas, išryškėjo sp³/sp² santykio mažėjimas ir vario koncentracijos didėjimas didinant acetileno kiekį (3.34 pav).



3.35 pav. Kairėje sidabro turinti anglies danga, o dešinėje vario turinti anglies danga.

Sidabro turinti anglies danga pasižymėjo didesniu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi - 6,5-16, o vario turinti danga vos 3-7. Tai galėjo lemti skirtingos metalo nanoklasterių formos, matomos 3.35 paveikslėlyje.



3.36 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo vario koncentracijos dangoje.

Vario turinčiose deimanto tipo anglies dangose buvo stebima pjezovaržinio keitimo faktoriaus mažėjimo didėjant vario atominei koncentracijai tendencija (3.36 pav.).



3.37 pav. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo D/G smailių plotų santykio.

Pjezovaržinio keitimo faktoriaus mažėjimą galima aiškinti ir sp³/sp² ryšių santykio mažėjimu (3.37 pav.). Tačiau, turint omenyje kad sp³/sp² ryšių santykis mažėja didėjant vario atominei koncentracijai plėvelėje (3.34 pav.), sunku pasakyti ar 3.37 pav. stebimos tendencijos nėra susijusios vien tik su netiesiogine vario koncentracijos plėvelėje įtaka.

Perkoliacijos teorija aiškinandama pjezovaržinį efektą laidžių klasterių įterptų į izoliuojančią matricą kompozituose, teigia, kad viską lemia krūvininkų tuneliavimas tarp laidžių salelių. Padidėjus sp³/sp² ryšių santykiui matrica tampa mažiau laidi, todėl krūvininkų pernaša kitais mechanizmais sumažėja. Tuneliavimo mechanizmas pradeda dominuoti ir danga pasižymi didesniu pjezovaržiniu keitimo faktoriumi. Teorijoje taip pat teigiama, jog pjezovaržinį keitimo faktorių didina laidaus komponento koncentracijos mažėjimas, bei nanoklasterių dydžio didėjimas. Kaip nustatyta šiame darbe (žiūrime, pvz., 3.35 pav.), vario turinčios DTAD pasižymi daug didesne vario klasterių matmenų ir formų įvairove nei DTAD:Ag dangos, kuriose

vyrauja sferinės arba kvazisferinės metalo nanodalelės. Be to, vario nanoklasteriai paprastai būna padengti vario oksido sluoksniu. Tai irgi gali ženkliai keisti tuneliavimo tarp nanoklasterių sąlygas.

4. IŠVADOS

- DTAD be vandenilio pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo didėjant varžai pagal dėsnį G~log(R). Nustatyta koreliacija tarp pjezovaržinio keitimo faktoriaus ir Ramano sklaidos spektro. Keitimo faktorius didėjo, kai didėjo sp³/sp² ryšių santykis, ir kai mažėjo sp² klasterių dydis. Šios priklausomybės DTAD struktūroje ir DTAD varža sutampa su perkoliacijos teorijoje (laidaus metalo salelių kompozite su nelaidžia matrica) numatytomis reikšmėmis.
- 2. Nuolatinės srovės reaktyviojo magnetroninio dulkinimo būdu nusodintų deimanto tipo anglies dangų turinčių sidabro Ramano spektrai buvo tipiški deimanto tipo angliai. Nagrinėjant šių dangų Ramano sklaidos spektrus, nustatyta, kad sp³/sp² ryšių santykis didėjo, didėjant acetileno/argono srautų santykiui. Sidabro koncentracija dangose mažėjo, o anglies didėjo, kai buvo didinamas acetileno/argono dujų srautų santykis. Šis srautų santykis neturėjo įtakos deguonies koncentracijai dangose.
- 3. Buvo išskirtos dvi sidabro koncentracijų DTAD sritys ir joms atitinkančios pjezovaržinio keitimo faktoriaus vertės (mažos Ag koncentracijos sritis keli atominiai procentai ir didelės Ag koncentracijos sritis dešimtys atominių procentų). Mažos Ag koncentracijos srityje DTAD:Ag dangos pjezovaržinis keitimo faktorius mažėjo, mažėjant Ag koncentracijai, bet dėl sp³/sp² ryšių santykio didėjimo, pjezovaržinis keitimo faktorius pradėjo didėti, nors Ag koncentracija mažėjo. Didelių Ag koncentracijų srityje DTAD pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo su Ag koncentracija. Tai buvo aiškinama sidabro kristalitų didėjimu.
- 4. Pjezovaržinis keitimo faktorius didėjo, didėjant sp³/sp² ryšių santykiu. Jį didino ir sp² ryšiais susijungusios anglies nanoklasterių mažėjimas. Nustatyta, kad DTAD:Ag dangų, turinčių tokią pačią deimanto tipo anglies matricos struktūrą, pjezovaržinis keitimo faktorius gali skirtis daugiau nei 1,5 karto, dėl skirtingos Ag koncentracijos dangoje.
- 5. Su Sp³ jungčių virpesiais susijusi T (~1060 cm⁻¹) smailė pasireiškė tik UV spinduliais sužadintame DTAD:Ag Ramano spektre ir buvo stebima tik bandiniuose turinčiuose daugiausiai sidabro (34.3%). Tai paaiškinama kaip sp³ anglies jungčių susidarymas sidabro klasterių paviršiuje.
- 6. Ramano sklaidos spektruose Disp(G) ir FWHM(G) mažėjo, kai D/G smailių santykis ir sidabro koncentracija didėjo. Tai reiškia, jog DTAD:Ag dangose sp³/sp² ryšių santykis mažėja, kai sidabro koncentracija didėja.
- 7. G smailės padėties, FWHM(G) ir D/G smailių santykio priklausomybė nuo sidabro kiekio dangoje buvo labiau išreikšta didesnio bangos ilgio šviesa generuotose spektruose. Trumpesnio bangos ilgio (442 nm ir 325 nm) sužadintuose spektruose priklausomybė nebuvo tokia išreikšta arba jos visai nebuvo.
- 8. Nustatyta, kad Ramano spektrus sužadinant didesnio bangos ilgio šviesa yra pasiekiamas didesnis jautrumas, o sužadinant UV spinduliuote galima tiksliau nustatyti Disp(G) ir, kai kuriais atvejais, tiesiogiai stebėti su sp³ ryšių virpesiais susijusią T smailę.

- 9. Ištyrus priešįtampio įtaką DTAD:Ag plėvelių užaugintų reaktyviojo magnetroninio dulkinimo būdu, cheminei sudėčiai nustatyta, kad sidabro ir deguonies koncentracijos dangoje mažėjo didėjant priešįtampiui. Tačiau bandiniams, nusodintiems prie mažesnių acetileno srautų, ši priklausomybė buvo nemonotoninė. Tai aiškintina konkurencija tarp dangos augimo ir nudulkėjimo procesų.
- 10. DTAD:Ag struktūra priklausė nuo priešįtampio. Bandinių, nusodintų naudojant didesnį acetileno srautą, grupėje, didžiausias sp³/sp² ryšių santykis buvo stebimas bandiniuose užaugintuose naudojant -100 V priešįtampį. Bandinių, užaugintų naudojant mažą acetileno srautą, grupėje, Disp (G) priklausomybė nuo priešįtampio buvo mažiau išreikšta. Didesnius struktūros pokyčius sukėlė kintanti sidabro koncentracija, nei keičiamas priešįtampis.
- 11. Ištyrus DTAD:Ag plėvelių sidabro fazės struktūrą XRD ir TEM būdais nustatyta, kad bandinių XRD spektre vyrauja Ag<111> smailė, sidabro kristalitų dydis didėja didėjant Ag kiekiui dangose, tačiau sidabro nanoklasterių matmenys yra didesni mažiau sidabro turinčių dangų atveju.
- 10. Pjezovaržinio keitimo faktoriaus priklausomybė nuo priešįtampio buvo rezonansinė. Naudojant mažą acetileno srautą užaugintose dangose, didžiausias pjezovaržinis keitimo faktorius gautas kai auginimui naudotas -50 V priešįtampis, o naudojant didelį acetileno srautą užaugintų DTAD:Ag dangų atveju optimalus buvo -100 V priešįtampis. Nustatyta, kad DTAD:Ag dangų pjezovaržinis keitimo faktorius priklauso nuo deimanto tipo anglies matricos struktūros, sidabro atominės koncentracijos ir sidabro klasterių dydžio.
- 11. Ramano sklaidos spektras parodė, jog visos vario turinčios anglies dangos buvo deimanto tipo. Dangos nusodintos HIPIMS metodu pasižymėjo didesniu sp³/sp² ryšių santykiu, nei nuolatine srove augintos dangos. Didinant acetileno ir argono dujų santykį sp³/sp² ryšių santykis didėjo, o vario koncentracija mažėjo. Vario dangų pjezovaržinis keitimo faktorius (3-7) buvo mažesnis, nei sidabro dangų (6,5-16). Buvo stebima keitimo faktoriaus mažėjimo didėjant vario atominei koncentracijai tendencija. Viena iš priežasčių lėmusių skirtingas pjezoveržiniu keitimo faktoriaus vertes galėjo būti skirtinga klasterių geometrija.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- 1. J. Robertson. Diamond like amorphous carbon. *Material science and engineering* R 37. 2002, p. 129-281.
- 2. C. Casiraghi. Effect of hydrogen on the UV Raman intensities of diamond-like carbon. *Diamond & Related Materials*. 2011, 20, 120–122.
- 3. F.G. Celii, J.E. Butler. Diamond Chemical Vapor Deposition. *Annual Reviews of Physical Chemistry*. 1991, 42, 643-684.
- 4. J.C. Angus, P. Koidl, S. Domitz, J. Mort. Carbon thin films. *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Boca Raton, 1986. 89-127.
- 5. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. J. Sansalone. Ion beam deposited polycrystalline diamond like films. *Applied Physical Letters*. 1976, 29, 118.
- 6. T. Mori and Y. Namba. Hard diamondlike carbon films deposited by ionized deposition of methane gas. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1983,1, 23.
- W.M. Lau, I. Bello, X. Feng, L.J. Huang, Q. Fugang, Y. Zhenuyu, R. Zhizhang, S.T. Lee. Direct ion beam deposition of carbon films on silicon in the ion energy range of 15–500 eV. *Journal Applied Physics*. 1991,70, 5623.
- F. Rossi, B. Andre, van Veen, P.E. Mijnarends, H. Schut, M.P. Delplancke, W.Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau, L. Abello, Effect of ion beam assistance on the microstructure of nonhydrogenated amorphous carbon. *Journal of Applied Physics*. 1994, Vol 75, 6, p. 3121 3129. DOI: 10.1063/1.356164
- 9. H. R. Kaufman, Technology of ion beam sources used in sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1978, 15, 272.
- 10. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan, S. Hark. The effects of hydrogenation on the properties of ion beam sputter deposited amorphous carbon. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1985, 3, 605.
- 11. N. Savvides. Deposition parameters and film properties of hydrogenated amorphous silicon prepared by high rate dc planar magnetron reactive sputtering. *Journal of Applied Physics*. 1984, Vol: 55, 12 DOI: 10.1063/1.333024, p. 4232 4238.
- 12. S. M. Rossnagel, M. A. Russak and J. J. Cuomo. Pressure and plasma effects on the properties of magnetron sputtered carbon films. *Journal of Vacuum Science and Technology A.* 1987, 5, 2150.
- N.H. Cho, K.M. Krishnan, D.K. Veirs, M.D. Rubin, C.B. Hopper, B. Bhushan, D.B. Bogy. Power Density Effects in the Physical and Chemical Properties of Sputiered Diamond-Like Carbon thin Films. *Journal of materials reseach*. 1990, 5, 2543.
- 14. M. Rubin, C. B. Hopper, N. H. Cho, B. Bhushan. Optical and mechanical properties of dc sputtered carbon films. *Journal of Materials Research*. 1990, Vol. 5, 11, p. 2538 2542.
- 15. J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating. *Journal of Applied Physics*. 1996, Vol. 79, 3 DOI: 10.1063/1.360979, p. 1416 1422.
- 16. J. J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley, J. C. Liu. Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature. *Applied Physical Letters*. 1991, 58, 466.
- 17. S. Logothetidis. Hydrogen-free amorphous carbon films approaching diamond prepared by magnetron sputtering. *Applied Physical Letters*. 1996, 69, 185.

- Andrius Vasiliauskas. Krūvio pernašos mechanizmų deimanto tipo anglies ir silicio heterosandūrose tyrimas. Magistro darbas. 2010.
- 19. B. Yang, Z.H. Huang, C.S. Liu, Z.Y. Zeng, X.J. Fan, D.J. Fu. Characterization and properties of Ti-containing amorphous carbon nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, 20-21, p. 5812-5818.
- K.Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger. Pereparation and properties of Ag-containing Diamond – likecarbon films by magnetron plasma suorce ion implantation. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2012, p. 5, article ID 536853 doi:10.1155/2012/536853.
- R.Hatada, S.Flege, A.Bobrich, W.Ensinger, C.Dietz., K.Baba, T. Sawase, T. Watamoto, T.Matsutani. Preparation of Ag-containing diamond-like carbon films on theinterior surface of tubes by a combined method of plasma source ionimplantation and DC sputtering. *Applied surface science*. 2014, 310, p. 257-261.
- 22. N.K. Manninen, F. Ribeiro, A. Escudeiro, T. Polcar, S. Carvalho, A. Cavaleiro. Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 232, p. 440-446.
- 23. S. Tay, A. Kropachev, I. E. Araci, T. Skotheim, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, Plasmonic thermal IR emitters based on nanoamorphous carbon. *Applied physics letters*. 2009, 94, 071113.
- 24. R. BarthelmeB, M.Beuermann, D. Metzner, G. Schmidt, D. Westerholt, N. Winter, Y.C. Gerstenmaier, D. Reznik, M. Ruff, H.-J. Schulze, A. Willmeroth, Electroactive passivation of high power semiconductor devices with punch through design by hydrogenated amorphous carbon layers (a-C:H), Proceedings of 1998 international symposium on power semiconductor devices & Ics, Kyoto.
- 25. S. Bhattacharyya, S. J. Henley, E. Mendoza, L. Gomez-Rojas, J. Allam and S. R. P. Silva, Resonant tunnelling and fast switching in amorphous-carbon quantum-well structures. *Nature Materials.* January 2006 m, vol 5, p. 19-22.
- 26. S. Biehl, H. Lüthje, R. Bandorf, J. H. Sick, Multifunctional thin film sensors based on amorphous diamond-like carbon for use in tribological applications, Sciencedirct, *Thin solid films*. 2006, 515, p. 1171-1175.
- 27. Seong-Shan Yap, Thian-Khok Yong, Teck-Yong Tou, Effects of diamond-like carbon thin film in organic light emitting devices. *Thin solid films* 517 (2009) p. 5311–5313.
- 28. P.J. Kelly, R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000, 56, p. 159-172.
- 29. P. S. McLeod, L. D. Hartsough. High-rate sputtering of aluminum for metallization of integrated circuits. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1977, 14, 263.
- 30. R. K. Waits. Planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1978, 15, 179.
- 31. B. Window, N. Savvides. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1986, 4, 196.
- 32. B. Window, N. Savvides. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1986, 4, 453.
- 33. N. Savvides, B. Window. Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1986, 4, 504.

- 34. D.G. Teer. Technical note: A magnetron sputter ion-plating system. *Surface and Coatings Technology*. 1989, Vol. 39–40, 2 dalis, p. 565–572.
- 35. W.D. Sproul, P.J. Rudnick, M.E. Graham, S.L. Rohde. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. *Surface and Coatings Technology*. 1990, 43/44, p. 270–278.
- S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchoff, S. Schneider, F. Milde. Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*. 1993, Vol. 61, 1-3, p. 331-337.
- 37. J. Musil, S. Kadlec. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. *Vacuum.* 1990, Vol. 40, 5, p. 435-444.
- F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, J.E. Sundgren. Effects of high-flux low-energy (20–100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of Ti0.5Al0.5N alloys grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*. 1993, 73, 8580.
- 39. W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005, 491, 1 17.
- 40. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*. 2010, 204, p. 1661–1684.
- 41. A. Okamoto, T. Serikawa. Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar N2 mixture. *Thin Solid Films*. 1986, Vol. 137, 1, p. 143-151.
- 42. S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strümpfel, R. Voigt, R. Fendler, G. Teschner. On the investigation of d.c. plasmatron discharges by optical emission spectrometry. *Thin Solid Films.* 1982, Vol. 96, 3, p. 235–240.
- 43. W.D. Sproul, J.R. Tomashek. Initiation by bombardment of target with ionized inert gas. Patentas. Priėmėjas:Borg-Warner corporation, US 4428811 A. 1984-01-31d.
- 44. J. Affinito, R. R. Parsons. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂and Ar/O₂ atmospheres. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1984, 2, p. 1275.
- 45. T. Nyberg, O. Kappertz, T. Kubart and S. Berg. D. Severin and M. Wuttig. State of the art in reactive magnetron sputtering. The third Mikkeli International Industrial Coating Seminar, MIICS 2006, Mikkeli, Finland, March 16-18, 2006 and Conference Proceedings.
- 46. R.D. Arnell, P.J. Kelly. Recent advances in magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. 1999, 112, p. 170–176.
- 47. C. Christou, Z.H. Barber. Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2000, 18, p. 2897.
- 48. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2003, 21, p.117.
- 49. A. Ricard, C. Nouvellon, S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Wautelet, M. Hecq. Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A.* 2002, 20, p. 1488.
- 50. S. Konstantinidis, A. Ricard, M. Ganciu, J.P. Dauchot, C. Ranea, M. Hecq. Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physic*. 2004, 95, p. 2900.

- 51. Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond. *Physical Review Letters*. 1989, 62, p. 1290.
- 52. G.C.A.M. Janssen, J.D. Kamminga. Stress in hard metal films. *Applied physics letters*. 2004, 85, p.3086.
- 53. Y. Pauleau. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films. *Vacuum*. 2001, 61, p. 175.
- 54. R. Koch. The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1994, Vol. 6 Nr. 45, p. 9519.
- 55. H. Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 1992, Vol. 17, 6, p. 547.
- 56. C.A. Davis. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films*. 1993, Vol. 226, 1, p. 30-34.
- 57. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*. 2006, 513, p. 1.
- 58. A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. *Vacuum.* 2002, Vol. 65, 2, p. 147-154.
- 59. J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig. On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge. *Applied physics letters*. 2006, 89.
- 60. I.I. Aksenov, V.A. Belous, V.G. Padalka. Apparatus to rid the plasma of a vacuum arc of microparticles. *Instruments and Experimental Techniques*. 1978, Vol. 21, p. 1416-1418.
- 61. H. Takikawa, H. Tanoue. Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films. *Plasma Science, IEEE Transactions.* 2007, Vol.35, 4, p. 992.
- 62. D.J. Christie, F. Tomasel, W.D. Sproul, D.C. Carter. Power supply with arc handling for high peak power magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2004, 22, p. 1415.
- 63. M. Ganciu, S. Konstantinidis, Y. Paint, J.P. Dauchot, M. Hecq, L. de Poucques, P. Vasina, M. Mesko, J.-C. Imbert, J. Bretagne, M. Touzeau. Preionised pulsed magnetron discharges for ionised physical vapour deposition. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, Vol. 7, 5, p. 2481-2484.
- 64. S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Hecq. Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2006, Vol. 515, 3, p.1182-1186.
- 65. S. Konstantinidis, A. Hemberg, J.P. Dauchot, M. Hecq. Deposition of zinc oxide layers by high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology B.* 200, 725, p. 19.
- LiuCh06v3.qxd. Piezoresistive Sensors. Chapter 6. 7/25/05 4:05 PM Page 207.(interaktyvus) (žiūrėta 2014-09-04). Prieiga per internetą: https://www.yumpu.com/en/document/view/4718568/piezoresistive-sensors-mechanical-engineering/33.
- 67. Sugiyama, S., M. Takigawa, I. Igarashi. Integrated Piezoresistive Pressure Sensor with Both Voltage and Frequency Output, *Sensors and Actuators A*. 1983, 4, p. 113–120.

- 68. Gretillat, F., M.-A. Gretillat, N.F. de Rooij. Improved Design of a Silicon Micromachined Gyroscope with Piezoresistive Detection and Electromagnetic Excitation, *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1999, 8, p. 243–250.
- 69. Kane, B.J., M.R. Cutkosky, and T.A.Kovacs, A Traction Stress Sensor Array for Use in High-Resolution Robotic Tactile Imaging. *Journal* of *Microelectromechanical Systems*. 2000, 9, p. 425–434.
- 70. Hautamaki. Experimental Evaluation of MEMS Strain Sensors Embedded in Composites. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1999, 8, p. 272–279.
- 71. Engel, J., J. Chen, and C. Liu. Polymer-Based MEMS Multi-Modal Sensory Array. *Presented at 226th National Meeting of the American Chemical Society (ACS).* New York, NY: 2003.
- 72. Smith, C.S. Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon. *Physics Review*. 1954, 94, p. 42–49.
- Kanda, Y. Piezoresistance Effect of Silicon, Sensors and Actuators. A: Physical. 1991, 28, p. 83–91.
- 74. J. Chae, S.S. Park. High frequency bandwidth measurements of micro cutting forces. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2007, Vol. 47, 9, p. 1433-1441.
- J. Bryzek. Principles of MEMS/ in Handbook of Measuring System Design, 3 Volume Set/ Peter Sydenham (Editor-in-Chief), Richard Thorn (Editor-in-Chief), ISBN: 978-0-470-02143-9, Wiley InterScience, 2005, 1648 p., (internetinis puslapis: http://eu.wiley.com/legacy/wileychi/hbmsd/pdfs/mm573.pdf (žiūtėta2014-08-07)).
- S. Biehl, H. Lüthje, R. Bandorf, J. H. Sick. Multifunctional thin film sensors based on amorphous diamond-like carbon for use in tribological applications. - *Thin Solid Films*. 2006, Vol. 515, p. 1171–1175.
- E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, S. Biehl, H. Luthje, L. Doering. Micro force sensor with piezoresistive amorphous carbon strain gauge. *Sensors and Actuators A*. 2006, Vol. 130, pp. 75–82.
- H. Luthje, S. Biehl, R. Bandorf, J.-H. Sick, E. Peiner, A. Tibrewala. Preparation and characterization of multifunctional thin film Sensors based on amorphous diamond-likecarbon. *The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems TRANSDUCERS05*, Seoul, Korea, June 5-9, 2005, IEEE, p. 2111-2114.
- 79. A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje. Longitudinal and transversal piezoresistive effect in hydrogenated amorphous carbon films. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 515, p. 8028–8033.
- G. Schultes, P. Frey, D. Goettel, O. Freitag-Weber. Strain sensitivity of nickel-containing amorphous hydrogenated carbon (Ni:a-C:H) thin films prepared by r.f. sputtering using substrate bias conditions. *Diamond & Related Materials*. 2006, Vol. 15, p. 80 – 89.
- A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S Biehl, H. Luthje. The piezoresistive effect in diamond-like carbon films. J. Micromech. Microeng. 2007, Vol. 17, p. 77–82.
- 82. E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, H. Luthje, L. Doering W. Limmer. Diamond-like carbon for MEMS. J. Micromech. Microeng. 2007, Vol. 17, p. 83–90.
- 83. A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Luthje. Transport and optical properties of amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon films. *Applied Surface Science*. 2006, Vol. 252, p. 5387–5390.

- 84. A Tibrewala, E Peiner, R Bandorf, S Biehl, H.Luthje. Piezoresistive gauge factor of hydrogenated amorphous carbon films. J. Micromech. Microeng. 2006, Vol. 16, p. 75–81.
- 85. T. Takeno, H. Miki, T. Sugawara, Y. Hoshi, T. Takagi. A DLC/W-DLC multilayered structure for strain sensing applications. *Diamond & Related Materials*. 2008, Vol. 17, 4–5, p. 713–716.
- 86. Impact of Raman Spectroscopy on Technologically Important Forms of Elemental Carbon, Jobin Yvon application note # A.N.08
- 87. C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical review B*. 2005, 72, 085401, p. 1-14.
- 88. A.C. Ferrari, J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Physical review B*. 2001, 64, 075414, p. 1-13.
- 89. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical review B*. 2003, 67, 155306, p. 1-20.
- 90. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*. 2000, 61, 14095, p.1-13.
- 91. C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*. 2005, 14, p. 1098–1102.
- 92. J. Roberston. Properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coating Technology*. 1992, 50, p. 185–203.
- Y. Funada, K. Awazu, K. Shimamura, M. Iwaki. Thermal properties of DLC thin films bombarded with ion beams. *Surface and Coating Technology*. 1998, 103–104, p. 389– 394.
- D.R. Tallant, J.E. Parmeter, M.P. Siegal, R.L. Simpson. The thermal stability of diamondlike carbon. *Diamond Related Materials*. 1995, 4, p. 191–199.
- 95. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*. 1974, Vol. 26, 2, p. 163–166.
- 96. K. Kneipp, L. T. Perelman, H. Kneipp, V. Backman, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Coupling and scattering power exchange between phonon modes observed in surface-enhanced Raman spectra of single-wall carbon nanotubes on silver colloidal clusters. *Physical review B*. 2001, 63, 193411.
- M. Veres, M. Fule, S. Toth, M. Koos, I. Pocsik. Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon. *Diamond and Related Materials*. 2004, 13, p. 1412–1415.
- E. Lund, T. G. Finstada. Design and construction of a four-point bending based set-up for measurement of piezoresistance in semiconductors. *Review of Scientific Instruments*. 2004, Vol. 75, 11, p. 4960-4966.
- J. Richter, O. Hansen, A. Nylandsted Larsen, J. Lundsgaard Hansen, G.F. Eriksen, E.V. Thomsen. Piezoresistance of silicon and strained Si0.9Ge0.1. *Sensors and Actuators A*. 2005, Vol. 123–124, p. 388–396.
- 100. Determination of Flexural Strength. Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM). Berlin. (www.bam.de)
- 101. A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje. Longitudinal and transversal piezoresistive effect in hydrogenated amorphous carbon films. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 515, p. 8028–8033.

- 102. B. Marchon, Jing Gui, K. Grannen, G.C. Rauch, J.W. Ager III, S.R.P. Silva, J. Robertson. Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films. *Magnetics, IEEE Transactions*. 1997, 33 p. 3148–3150.
- 103. Š. Meškinis, R. Gudaitis, A. Tamulevičienė, V. Kopustinskas, K. Šlapikas, S. Tamulevičius. The Investigation of Piezoresistive, Optical and Electrical Properties of Diamond Like Carbon Films Synthesized by Ion Beam Deposition and PECVD. *Material science*. 2010, 16, 4, p. 292-297.
- 104. Z.Y. Chen, J.P. Zhao. Optical constants of tetrahedral amorphous carbon films in the infrared region and at a wavelength of 633 nm. *Journal of Applied Physics*. 2000, 87, p. 4268.
- 105. A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Luthje. The piezoresistive effect in diamond-like carbon films. *Journal of micromechanics and microengineering*. 2007, 17, p. 77.
- 106. B.F. Dorfman. Critical parameters of percolation in metal-dielectric diamond-like composites of atomic scale. *Thin Solid Films*. 1998, Vol. 330, 2, p. 76-82.
- 107. N. Johner, P. Ryser, C. Grimaldi, I. Balberg. Piezoresistivity and tunneling-percolation transport in apparently nonuniversal systems. *Physical Review B*. 2007, 75, p. 104204,.
- 108. R. Paul, S. Hussain, A.K. Pal. Characterization of nanocrystalline gold/DLC composite films synthesized by plasma CVD technique. *Applied Surface Science*. 2009, Vol. 255, 18, p. 8076-8083.
- 109. A.C. Ferrari. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*. 2002, Vol. 11, 3-6, p. 1053-1061.
- 110. T. Ohno, T. Takeno, H. Miki, T. Takagi. Microstructural design for fabrication of strain sensor utilizing tungsten-doped amorphous carbon coatings. *Diamond and Related Materials*. 2011, Vol. 20, 5-6, p. 651-654.
- 111. G. Schultes, P. Frey, D. Goettel, O. Freitag-Weber. Strain sensitivity of nickel-containing amorphous hydrogenated carbon (Ni:a-C:H) thin films prepared by r.f. sputtering using substrate bias conditions. *Diamond and Related Materials*. 2006, Vol. 15, 1, p. 80-89.
- 112. K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger. Preparation and Properties of Ag-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Plasma Source Ion Implantation. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2012, Vol. 2, Article ID 536853.
- 113. S.-Y. Chen, K.-L. Ou, W.-C. Huang, K.-T. Chu, S.-F. Ou. Phase transformation of diamond-like carbon/silver composite films by sputtering deposition. *Ceramics International*. 2013, Vol. 39, 3, p. 2575-2580.
- 114. S. Hussain, R.K. Roy, A.K. Pal. Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, Vol. 99, 2-3, p. 375-381.
- 115. A.C. Ferrari, J. Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond– like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society London* A. 2004, 362, p. 2477–2512.
- 116. R. Ohta, N. Saito, S. Okazaki, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai. V Raman spectroscopic probing into nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon. *Thin Solid Films*. 2004, 457, p. 128–132.
- 117. A. Champi, F.C. Marques. Thermal expansion coefficient, mechanical and structural properties of hydrogenated carbon nitrides. *Diamond and Related Materials*. 2012, Vol. 25, p. 124-127.

- 118. W.G. Cui, Q.B. Lai, L. Zhang, F.M. Wang. Quantitative measurements of sp3 content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*. 2010, Vol 205, 7, p. 1995-1999.
- 119. B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne. SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today*. 2012, Vol. 15, 1-2, p. 16-25.
- 120. S. Gayathri, N. Kumar, R. Krishnan, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi, Baldev Raj, M. Sridharan. Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers. *Tribology International*. 2012, Vol. 53, p. 87-97.
- 121. B. Zhou, A.V. Rogachev, Z. Liu, X. Jiang, R. Shen, A.S. Rudenkov. Structure and mechanical properties of diamond-like carbon films with copper functional layer by cathode arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Vol. 208, p. 101-108.
- 122. A. Ilie, C. Durkan, W.I. Milne, M.E. Welland. Surface enhanced Raman spectroscopy as a probe for local modification of carbon films. *Physical Review B*. 2002, 66, p. 045412.
- 123. M. Fana, G.F.S. Andradec, A.G. Brolod. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*. 2011, 693, p. 7–25.
- 124. R. Paul, S. Hussain, S. Majumder, S. Varma, A.K. Pal. Surface plasmon characteristics of nanocrystalline gold/DLC composite films prepared by plasma CVD technique. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology.* 2009, Vol 164, 3, p. 156-164.
- 125. H. W. Choi, R.H. Dauskardt, S.-C. Lee, K.-R. Lee, K. H. Oh. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. *Diamond and Related Materials*. 2008, Vol. 17, 3, p. 252-257.
- 126. R. Paul, S.R. Bhattacharyya, R. Bhar, A.K. Pal. Modulation of residual stress in diamond like carbon films with incorporation of nanocrystalline gold. *Applied Surface Science*. 2011, Vol. 257, 24, p. 10451-10458.
- 127. J.L. Endrino, R. Escobar Galindo, H.-S. Zhang, M. Allen, R. Gago, A. Espinosa, A. Anders. Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, 15, p. 3675-3682.
- 128. X. Yu, M. Hua, C. Wang. Influence of Ag Content and Nanograin Size on Microstructure, Mechanical and Sliding Tribological Behaviors of Ag-DLC Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009, Vol. 9, 11, p. 6366-6371(6).
- Chun-Chin Chen, Franklin Chau-Nan Hong. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2005, Vol. 242, 3-4, p. 261-269.
- 130. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: The G peak dispersion . *Diamond and Related Materials*. 2003, Vol. 12, 3-7, p. 905-910.
- 131. M. Veres, M. Koos, N. Orsos, S. Toth, M. Fule, M. Mohai, I. Bertoti. Incorporation of Si in a-C:Si:H films monitored by infrared excited Raman scattering. *Diamond and Related Materials*. 2006, Vol. 15, 4-8, p. 932-935.
- 132. G. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, S. Foulias, D. Papadimitriou, P. Patsalas. Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites. *Applied Surface Science*. Vol. 2007, 253, 19, p. 8155-8159.

- 133. Y.N. Kok, P.Eh. Hovsepian, Q. Luo, D.B. Lewis, J.G. Wen, I. Petrov. Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings. *Thin Solid Films*. 2005, Vol. 475, 1-2, p. 219-226.
- 134. Heon Woong Choi, Jung-Hae Choi, Kwang-Ryeol Lee, Jae-Pyoung Ahn, Kyu Hwan Oh. Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system. *Thin Solid Films*. 2007, 516, p. 248.

Publikacijų sąrašas disertacijos tema

- 1. Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, S. Tamulevičius, G. Niaura. "Piezoresistive properties and structure of hydrogen-free DLC films deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering". "Surface and Coatings Technology". 2012 spalis 25, tomas 211, 172-175 psl.
- Sigitas Tamulevičius, Šarūnas Meškinis, Kęstutis Šlapikas, Andrius Vasiliauskas, Rimantas Gudaitis, Mindaugas Andrulevičius, Asta Tamulevičienė, Gediminas Niaura. "Piezoresistive properties of amorphous carbon based nanocomposite thin films deposited by plasma assisted methods". "Thin Solid Films" 2013 liepa 1., tomas 538, 78-84 psl.
- Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, G. Niaura, R. Juškėnas, M. Andrulevičius, S. Tamulevičius. "Structure of the Silver Containing Diamond Like Carbon Films: Study by Multiwavelength Raman spectroscopy and XRD". "Diamond and Related Materials". Tomas 40, 2013 lapkritis, 32-37 psl.
- Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, M. Andrulevičius, A. Čiegis, G. Niaura, S. Tamulevičius. "Bias Effects on Structure and Piezoresistive Properties of DLC:Ag Thin Films". "Surface and Coatings Technology". Tomas 255, 2014 rugsėjis, 84-89 psl.

Konferencijų sąrašas

- Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, A. Čiegis, K. Šlapikas, R. Gudaitis, S. Tamulevičius, G. Niaura. Stendinis pranešimas. Bias effects on structure and piezoresistive properties of DLC:Ag thin films. Tarptautunė konferencija EMRS 2013 "European materials research society 2013 spring meeting" 2013 gegužės 28d. Strasbūras, Prancūzija. Padėjau rengiant medžiagą konferencijai.
- Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, A. Čiegis, S. Tamulevičius. Žodinis pranešimas: "Piezoresistive Properties of Diamond Like Carbon Films". Tarptautinė konferencija" Intelligent Technologies in Logistics and Mechatronic Systems (ITELMS'2013) 23-24d. gegužė 2013, Panevėžys, Lietuva. Skaičiau pranešimą tarptautinėje konferencijoje.
- A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, Š. Meškinis, R. Gudaitis, M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, G. Niaura. Stendinis pranešimas: "Piezoresistive properties, structure and chemical composition of silver containing diamond like carbon films".14-ta. tarptautinė konferencija mokykla "Advanced materials and technologies", 2012 rugpjūtis 27-31, Palanga, Lietuva. Turėjau stendinį pranešimą konferencijoje mokykloje.

- A. Vasiliauskas, A. Čiegis, Š. Meškinis. Stendinis pranešimas: "Metalo turinčių deimanto tipo anglies nanokompozitinių dangų struktūra, cheminė sudėtis ir pjezovaržinės savybės". Respublikinė konferencija MEDŽIAGŲ INŽINERIJA' 2012 (2012 m. lapkričio 16 d.) Kaunas. Turėjau stendinį pranešimą respublikinėje konferencijoje.
- 5. Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, S. Tamulevičius. Stendinis pranešimas "Pjezoresistive, mechanical and optical properties of unhydrogenated DLC films deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering". EMRS 2011 "European materials research society 2011 spring meeting" (2011 m. gegužės 9-13 d., Nica, Prancūzija). Padėjau rengiant medžiagą konferencijai.
- Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, S. Tamulevičius. Žodinis pranešimas: "Piezoresistive properties of the metal containing DLC films deposited by pulsed magnetron sputtering." 10th International Conference on Reactive Sputter Deposition, RSD 2011 (Linčiopingas, Švedija, 2011 gruodžio 8-9 d.). Padėjau rengiant medžiagą konferencijai.
- R. Gudaitis, Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, S. Tamulevičius. Žodinis pranešimas "Piezoresistive and mechanical properties of group I metal containing diamond like carbon films". European Congress and Exhibition Advanced Materials and Processes EUROMAT 2011 rugsėjo 14d. Montpellier, Prancūzija. Padėjau rengiant medžiagą konferencijai.

Publikacijos neįtrauktos į disertaciją

- 1. Andrius Vasiliauskas, Šarūnas Meškinis, Sigitas Tamulevičius. "Negative resistance efect and charge transfer mechanisms in the ion beam deposited diamond like carbon superlattices". "Material Science" ISSN 1392-1320. 17 tomas, nr 1. 2011.
- Tomas Tamulevičius, Asta Tamulevičienė, Dainius Virganavičius, Andrius Vasiliauskas, Vitoldas Kopustinskas, Šarūnas Meškinis, Sigitas Tamulevičius. "Structuring of DLC:Ag nanocomposite thin films employing plasma chemical etching and ion sputtering". Priimtas "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", publikavimo data: 2014 sausio 31.
- 3. V. Bulota, A. Vasiliauskas, Š. Meskinis, "Electrical stability and pjezoresistive properties of diamond like carbon". "Radiation interaction with material and its use in technologies book series: Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies". 2012 213-215 psl.