

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

LINA VIGRICAITĖ

METALO PRIEMAIŠŲ ĮTAKA AMORFINĖS
ANGLIES DANGŲ SAVYBĖMS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Kaunas, 2015

Disertacija parengta 2010–2015 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakultete, Fizikos katedroje.

Mokslinė vadovė:

Doc. dr. **Živilė RUTKŪNIENĖ** (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Mokslinis konsultantas:

Prof. habil. dr. **Alfonsas GRIGONIS** (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Kalbos redaktorė:

Violeta Meiliūnaitė

Leidykla „Technologija“

Turinys	
Santrumpos	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1 Anglis ir jos alotropijos	9
1.2 Anglies nanodariniai	10
1.2.1 Grafenas	10
1.2.2 Nanovamzdeliai	10
1.2.3 Fulerenai	13
1.2.4 Nanosvogūnai	14
1.2.4 Nanoragas	15
1.2.4 Nanokūgis	16
1.3 Amorfinės anglies dangos	16
1.3.1 Amorfinių anglies dangu savybės	18
1.3.2 Metalizuotos anglies dangos	24
1.4 Anglies dangu augimo mechanizmas	34
1.5 Anglies dangu su metalo priemaisomis formavimo metodai	37
1.6 Metalinių pasluoksnių įtaka amorfinių anglies dangu augimui	40
1.7 Anglies dangu apšvita lazeriu	47
2. EKSPERIMENTINĖ IR ANALITINĖ APARATŪRA	52
2.1 Amorfinės anglies dangu formavimas jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimu	52
2.2 Amorfinės anglies dangu tyrimo metodai	54
3. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI	59
3.1 Labai plonos a-C:H dangos su metalo priemaisomis, suformuotos jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimu	59
3.1.1 Vario priemaišų įtaka a-C:H dangu savybėms	59
3.1.2 Sidabro priemaišų įtaka a-C:H dangu savybėms	63
3.1.3 Aukso priemaišų įtaka a-C:H dangu savybėms	67
3.2 Metalo priemaišų įtaka a-C:H dangu, suformuotų 100 eV ir 200 eV jonų energijos jonine apšvita, savybėms	70
3.2.1 Vario ir platinos priemaišų įtaka a-C:H dangu, suformuotų esant 100 eV jonų energijai, savybėms	70
3.2.2 Sidabro priemaišų įtaka a-C:H dangu, suformuotų esant 100 eV jonų energijai, savybėms	74

3.2.3 Vario ir platinos priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų esant 200 eV jonų energijai, savybėms	77
3.3 Aukso priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų ant Si ir SiO ₂ padėklų, savybėms	81
3.4 Nanosekundinio lazerio poveikis a-C:H(Au) dangoms, suformuotoms ant Si ir SiO ₂ padėklų.....	85
3.5 DLC dangų apšvita pikosekundiniu lazeriu	87
3.5.1 Apšvita I harmonika.....	88
3.5.2 Apšvita II harmonika	92
3.5.3 Apšvita III harmonika	96
Išvados:.....	99
Literatūra	100

Santrumpos

DLC danga (*Diamond-Like Carbon Coating*) – deimanto tipo anglies danga
PECVD (*Plasma-enhanced chemical vapor deposition*) – plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės

TEM (*Transmission electron microscopy*) – peršvietimo elektroninė mikroskopija

PLC danga (*Polymer-like carbon film*) – polimerinė anglies danga

CNT (*carbon nanotube*) – anglies nanovamzdelis

SWNT – vienasienis anglies nanovamzdelis

MWNT – daugiasienis anglies nanovamzdelis

SEM (*scanning electron microscope*) – skenuojantis elektroninis mikroskopas

CVD (*Chemical vapor deposition*) – cheminis nusodinimas iš garų fazės

ta-C:H – hidrogenizuota tetraedrinė anglies danga

GLC danga – grafito tipo anglies danga

ta-C – tetraedrinė amorfinė anglis

MSIB (*mass selected ion-beam*) – dangų nusodinimas naudojant mase filtruotą jonų pluošteli

FCVA – filtruotas elektrolankinis dangų nusodinimo metodas

CVA (*cathodic arc deposition*) – elektrolankinis dangų nusodinimas

PLD (*pulsed laser deposition*) – impulsinis lazerinis dangų nusodinimas

TVA (*thermionic vacuum arc*) – termoelektroninis vakuuminis lankas

Įvadas

Kietos amorfinės anglies dangos pirmą kartą buvo paminėtos H. Schmellenmeier 1953 m. straipsnyje apie jonizuoto acetileno įtaką volframo-kobalto lydinių paviršiui [1]. Pagrindinis šio tyrimo tikslas buvo ištirti, ar galima suformuoti kietą karbidų dangą ant volframo švytinčiame išlydyje angliavandenilio atmosferoje, santykinai mažoje temperatūroje. Autorius pastebėjo, jog susidaro juoda ir labai kieta amorfinė danga ant katodo nuolatinės srovės šviečiančiame išlydyje, jei srovė nėra per didelė. Kitame straipsnyje 1956 m. H. Schmellenmeier paskelbė, kad susidaro kelių mikrometrų storio kieta amorfinė danga, o tam tikromis sąlygomis susidaro kristalitiniai, kurie Rentgeno difrakcija atpažįstami kaip deimantas [2].

Terminas „deimanto tipo danga“ pirmą kartą paminėtas Aisenberg ir Chabot 1971 m. [3]. Šios dangos buvo suformuotos joniniu spinduliniu sluoksnių nusodinimo metodu esant kambario temperatūrai, naudojant grafitinį taikinį. Nusodintos dangos buvo nuodugniai ištirtos ir apibūdintos kaip atsparios įbrėžimams ir cheminiam poveikiui, elektriškai nelaidžios, optiškai skaidrios. Jų struktūra buvo apibūdinta kaip iš dalies kristalinė, o gardelės konstanta panaši į deimanto. Taip pat buvo aptartas ir šių dangų panaudojimas tranzistoriuose.

Dėl tokių savo savybių kaip didelis kietumas, atsparumas dilimui ir cheminiam poveikiui, pralaidumas plačiame bangų diapazone DLC dangos gali būti panaudotos daugelyje pramonės šakų [4–6]. Tačiau yra keletas veiksnių, ribojančių didesnių dangų panaudojimą, pavyzdžiui, dideli vidiniai įtempiai, prastas terminis stabilumas ir prasta adhezija su padėklu. Vienas iš būdų sumažinti vidinius įtempius yra metalo priemaišų įterpimas į a-C:H dangos matricą.

Metalo priemaišų turinčios amorfinės anglies dangos pasižymi sumažintais įtempiais, mažu trinties koeficientu, pagerinta adhezija, sumažintu jautrumu drėgmei [7–12]. Be to, šių dangų laidumas gali būti padidintas daugelį kartų nuo izoliatoriaus iki metališko laidumo, priklausomai nuo metalo priemaišų kiekio.

Šiame darbe buvo tiriamas anglies dangų, užaugintų jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimo metodu, formavimasis, esant žemoms padėklo temperatūroms (iki 250 °C), naudojant vario, platinos, sidabro ir aukso metalų daleles, kurios buvo užneštos ant silicio padėklo apšaudant atitinkamo metalo tinklelį Ar^+ jonais.

Šiame darbe taip pat buvo tiriama aukso priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės, savybėms. Dangos buvo formuojamos ant silicio ir silicio su SiO_2 pasluoksniu padėklų. Be to, buvo tiriamas nanosekundinio lazerio apšvitos poveikis a-C:H(Au)/Si ir a-C:H(Au)/ SiO_2 /Si dangoms ir tai, kaip pikosekundinio lazerio apšvita I, II ir III harmonika (1064 nm, 532 nm ir 355 nm) keičia DLC dangų savybes.

Darbo tikslas nustatyti metalo priemaišų įtaką amorfinių anglies dangų, formuojamų ir švitinamų koherentine spinduliuote, savybėms. Šiam darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie **darbo uždaviniai**:

1. Suformuoti ypač plonas a-C:H dangas jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš acetileno dujų su vario, sidabro ir aukso priemaišomis bei ištirti jų savybes.

2. Suformuoti a-C:H dangas jonais aktyvuoto cheminio nusodinimo metodu su vario ir platinos priemaišomis, esant skirtingoms padėklo temperatūroms, bei ištirti jų savybes.
3. Suformuoti anglies dangas plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės ant silicio ir silicio su SiO₂ pasluoksniu padėklų bei ištirti, kaip šių dangų savybes keičia aukso priemaišos.
4. Ištirti, kaip nanosekundinio ir pikosekundinio lazerio spinduliuotė keičia atitinkamai a-C:H(Au) ir DLC dangų savybes.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Pradinio anglies dangos formavimo metu silicio paviršiuje formuojasi hidrogenizuotas silicio karbido sluoksnis su a-C:H dangos fragmentais. Hidrogenizacijos laipsnis priklauso nuo metalinių dalelių prigimties ir padėklo temperatūros (keliant padėklo temperatūrą hidrogenizacija silpnėja).
2. Nusodinto metalo dalelės ant silicio padėklo a-C:H dangos jonais aktyvuoto cheminio nusodinimo metodo formavimo metu keliant padėklo temperatūrą ne tik katalizuoja nanodarinių formavimąsi, bet ir difunduodamos gilyn į silicio padėklą didina jo amorfizaciją.
3. Nusodinant a-C:H dangas ant silicio padėklo su vario klasteriais polimeriškoje fazėje stebimas anglies nanodarinių formavimasis esant didesnei nei 200 °C temperatūrai, o aukso klasteriai katalizuoja jų susidarymą esant 25 °C temperatūrai.
4. Sidabro ir platinos priemaišos katalizuoja vandenilio kaupimąsi apie save esant didesnėms nei 100 °C padėklo temperatūroms formuojant a-C:H dangas iš nesocijų angliavandenilių (acetileno).
5. Aukso priemaišos skatina dangos grafitizaciją nepriklausomai nuo dangos tipo (DLC ar PLC) formuojant jas plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės. Šių dangų apšvita lazeriu taip pat skatina dangos grafitizaciją.

Mokslinis naujumas:

1. Darbe panaudotas literatūroje dar neaprašytas metalo priemaišų nusodinimo metodas. Priemaišos užnešamos ant padėklo vienu metu dviem būdais: bombarduojant metalo tinklelį argono jonais ant padėklo nusodinami atomai ir, vykstant mikroišlydžiams, padėklo paviršiuje nusodinami metalo klasteriai. Metalo užnešimas ir dangos auginimas vykdomas vienu technologiniu procesu, kai įprastai viename įrenginyje užnešamas metalas, o kitame užauginama danga ir tarpinių procesų metu pažeidžiant vakuumą užteršiamas paviršius.
2. Nustatėme, kad skirtingos metalo priemaišos sukelia skirtingus procesus pradinėje a-C:H dangos formavimosi stadijoje: SiCOH danga su anglies dangos fragmentais susiformuoja esant vario priemaišoms; vario priemaišos skatina nanostruktūrų formavimąsi esant didesnei nei 200 °C padėklo temperatūrai. Sidabro ir platinos priemaišos tampa vandenilio sankaupų židiniams, dėl kurių anglies dangose stebimas blisteringas. Aukso priemaišos skatina nanodarinių formavimąsi žemoje (25 °C) temperatūroje, o esant didesnėms padėklo temperatūroms nanostruktūros nesusidaro.

3. Nustatėme, kad pikosekundinio lazerio apšvita pirma ir antra harmonikomis skatina anglies nanostruktūrų (transpoliacetileno segmentų ar C5 žiedų) susidarymą. Vienas mažos energijos (1,165 eV), bet didelio energijos tankio $1,02 \text{ J/cm}^2$ impulsas sublimuoja DLC dangą tik lazerio spindulio intensyvumo maksimume, 10 impulsų pašalina dangą iš visos paveiktos zonos (matuojant $1/e^2$ lygyje). Dvigubai didesnės energijos kvantai (2,33 eV) net ir esant mažesniai energijos tankiui ($0,76 \text{ J/cm}^2$) sukelia dangos sluoksniavimąsi ir anglies C-C ryšių transformaciją į C=C ryšius. Apšvita trečiajia harmonika (355 nm) 10 ir 100 impulsų DLC danga yra pašalinama iš dvigubai didesnės nei lazerio spindulio skersmuo zonos. Dangos sluoksniavimasis ir grafitizacija stebimas žymiai didesniame nei $1/e^2$ plote.

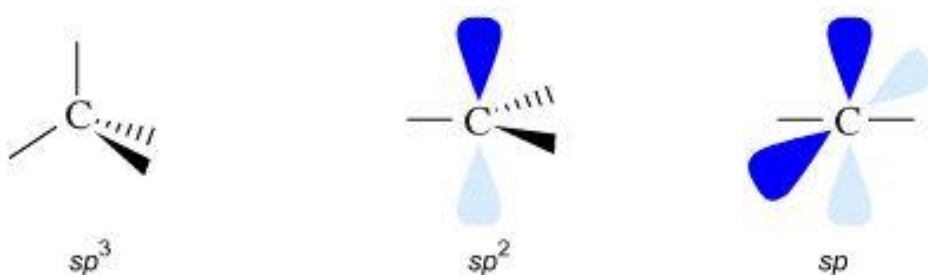
Autoriaus indėlis

Dauguma disertacijos rezultatų buvo gauti Kauno technologijos universitete. Autorė formavo amorfinės anglies dangas su skirtingomis metalo priemaišomis bei DLC dangas. Autorė atliko užaugintų dangų elipsometrinius ir Ramano matavimus, taip pat dalyvavo aptariant rezultatus ir rašant mokslinius straipsnius. Kietumo matavimai buvo atlikti Kietojo kūno fizikos institute, Latvijos universitete, μ Ramano matavimai – Chemijos institute Vilniuje. DLC dangų pikosekundinė apšvita buvo vykdoma Fizikos institute (FMTC) Vilniuje. SEM tyrimai atlikti Fizikos institute, Vilniuje. Elipsometrinius spektroskopijos tyrimus 248 nm – 869 nm bangos ilgių intervale bei atominės jėgų mikroskopijos tyrimus atliko M. Šilinskas. Elektroninės dispersijos spektroskopijos tyrimai buvo vykdomi Lietuvos energetikos institute (LEI).

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Anglis ir jos alotropijos

Anglis dėl galimų trijų, t. y. sp^1 , sp^2 , sp^3 (1.1 pav.), hibridizacijos formų gali pasižymėti didele struktūrų bei fizikinių ir cheminių savybių įvairove.



1.1 pav. Anglies hibridizacijos formos [13]

Kristalinė anglis, esanti sp^1 hibridizacijoje, vadinama karbinu – tai smulkiakristaliniai juodos spalvos milteliai, pasižymintys puslaidininkinių savybėmis. Grafitui būdingas sp^2 ryšys, o deimantui būdinga sp^3 hibridizacija. Amorfinė anglis išsiskiria tuo, kad ji gali turėti visus minėtus ryšio tipus, kurie nulemia be galo įvairias skirtingų anglies struktūrų savybes. Grafitas ir deimantas yra labiausiai žinomos anglies alotropijos. Labiausiai paplitusi anglies modifikacija yra α – grafitas. Tai taip pat termodinamiškai stabiliausia forma. Grafito kristale anglies atomai yra išsidėstę sluoksniais. Sluoksnyje kiekvienas anglies atomas su 3 artimiausiais kaimynais sudaro tris kovalentinius ryšius. Viena šių jungčių yra dvilypė. Atstumai tarp anglies atomų, sudarančių sluoksnį, yra 0,142 nm, o atstumas tarp sluoksnių yra 0,341 nm. Atomų sluoksniai vienas su kitu sąveikauja van der Valso jėgomis. Grafitas priešingai nei deimantas yra elektros laidininkas. Taip pat grafitas absorbuoja šviesą ultravioletinėje artimoje ir infraraudonoje spektro srityse [14].

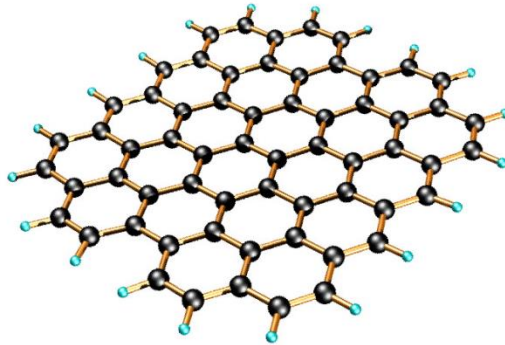
Deimantas yra mažiau stabilus nei grafitas, tačiau virtimo greitis iš deimanto į grafitą standartinėmis sąlygomis yra labai mažas. Deimanto kristale kiekvienas C atomas turi 4 taisyklingo tetraedro viršūnėse išsidėsciusius artimiausius kaimynus, nutolusius atstumu $d_0=0,154$ nm. Atomai tarpusavyje surišti stipriais kovalentiniais σ ryšiais. Deimantas tai kiečiausia medžiaga, kuri taip pat turi didžiausią šiluminį laidumą kambario temperatūroje, yra skaidrus labai plačiame bangų diapazone, inertiškas daugeliui cheminių reagentų bei pasižymi plačia draustine juosta.

Be šių medžiagų, yra daug kitų anglies nanodarinių: nanovamzdeliai, nanosvogūnai, fulerenai, nanokūgiai, nanoragai ir kiti klasteriniai junginiai. Jiems visiems būdinga tam tikra išsidėstymo tvarka.

1.2 Anglies nanodariniai

1.2.1 Grafenas

Grafenas tai dvimatė vieno atominio sluoksnio grafito forma taip pat kaip ir grafitas sujungta sp^2 tipo ryšiais (1.2 pav.). Kitaip jis gali būti apibūdintas kaip vienas grafito sluoksnis. C-C ryšio ilgis grafene yra 0,142 nm.



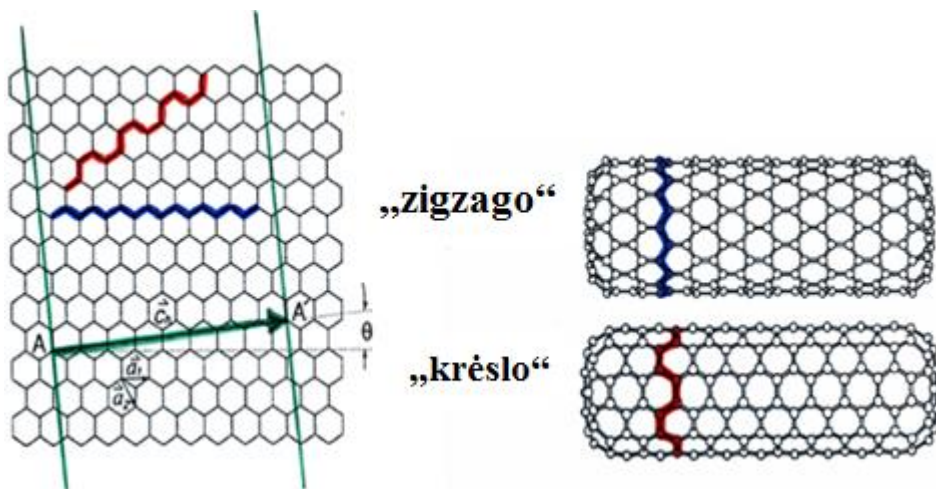
1.2 pav. Grafeno struktūra

Po to, kai 2010 metų Nobelio fizikos premija atiteko Andre Geimui ir Konstantinui Novosiolovui „už proveržį sukėlusius eksperimentus su dvimate medžiaga grafenu“ [15], susidomėjimas šia unikalia anglies atmaina dar labiau padidėjo. Ji vadinama ateities medžiaga, nes ji gali pakeisti daugelio pramonės šakų pagrindus. Grafeno tranzistoriai galės pakeisti silicij puslaidininkių pramonėje, akumulatoriai su grafenu galės būti įkraunami per kelias minutes, grafeno antibakterinės savybės leis sukurti naujas medžiagas medicinai, šviesos šaltiniai su grafenu gali būti nebrangūs ir saugūs aplinkai. Grafenas yra beveik visiškai skaidrus, geras elektros ir šilumos laidininkas, todėl yra labai gerai pritaikomas gaminant permatomus liečiamus ekranus ar saulės baterijas. Tai tik keli pavyzdžiai, kur galėtų būti panaudotas grafenas. Šiuo metu su grafenu dirbama daugelyje pasaulyje pirmaujančių laboratorijų.

1.2.2 Nanovamzdeliai

Nanovamzdeliai tai cilindro formos anglies nanodariniai, kurių ilgis gali siekti iki kelių mm, o skersmuo – iki 200 nm [16]. Anglies nanovamzdelius pirmą kartą susintetino S. Iijima 1991 m. elektrolankiniu metodu [17]. Nuo to laiko mokslininkų susidomėjimas šios medžiagos savybėmis ir panaudojimo galimybėmis vis didėjo.

Nanovamzdelį sudaro sp^2 ryšiu susijungę atomai. C-C ryšio ilgis 0,14 nm. Šis ilgis yra mažesnis nei deimanto, todėl nanovamzdelis yra stipresnis už deimantą. Pagal struktūrą nanovamzdeliai skirstomi į vienasienius ir daugiasienius. Vienasienis nanovamzdelis gali būti suvoktas kaip vieno atomo storio grafito sluoksnis, susuktas į vientisą cilindrą, kurio skersmuo 0,4–2 nm [18]. Sukant pradinis taškas $(0,0)$ sutapatinamas su pasirinktu tašku (m, n) (1.3 pav.).



1.3 pav. Anglies nanovamzdeliai [19]

Asimetrijos vektorius C_n parodo grafeno lakšto susukimo kryptį:

$$C_n = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

čia: a_1 ir a_2 – grafeno vektoriai;

m ir n – indeksai, kurie atitinka žingsnių skaičių išilgai dviejų korio formos kristalo gardelės kryptių.

Nanovamzdelio skersmuo:

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

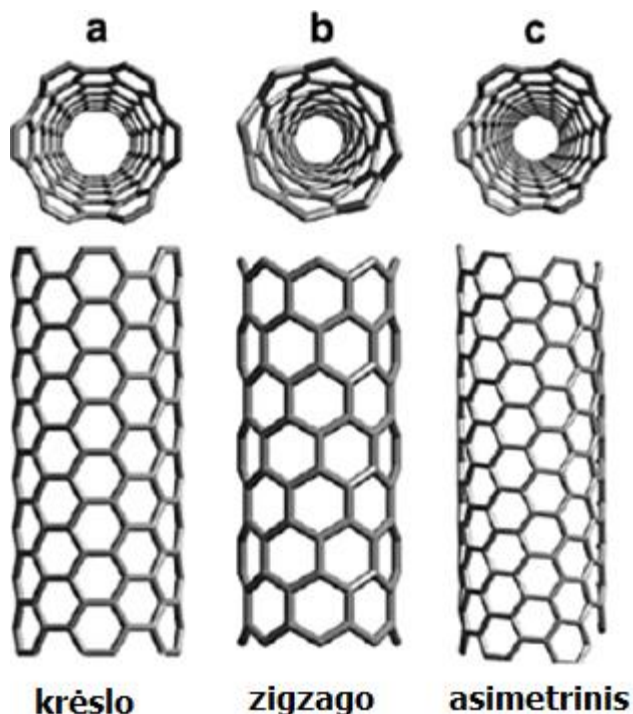
čia: a – grafito lakšto gardelės konstanta, $a = 1,41\sqrt{3}\text{Å}$.

Asimetrijos kampas:

$$\theta = \arctan \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right] \quad (1.3)$$

Asimetrijos kampas kinta nuo 0° iki 30° . Pagal šio kampo reikšmes galima gauti atitinkamo suvyniojimo vienasienius anglies nanovamzdelius:

- $\theta = 30^\circ$, $n = m$ – krėslo tipo nanovamzdelio susukimas;
- $\theta = 0^\circ$, $m = 0$ arba $n = 0$ – zigzaginio tipo nanovamzdelis;
- $0 < \theta < 30^\circ$, $m \neq n \neq 0$ – asimetrinio tipo nanovamzdelis.



1.4 pav. Anglies nanovamzdelių tipai [19]

Nanovamzdeliai gali būti atvirais arba uždaraais galais. Jeigu nanovamzdelis yra uždaru galu, tai jo kepurėlę sudaro pusė C_{60} molekulės.

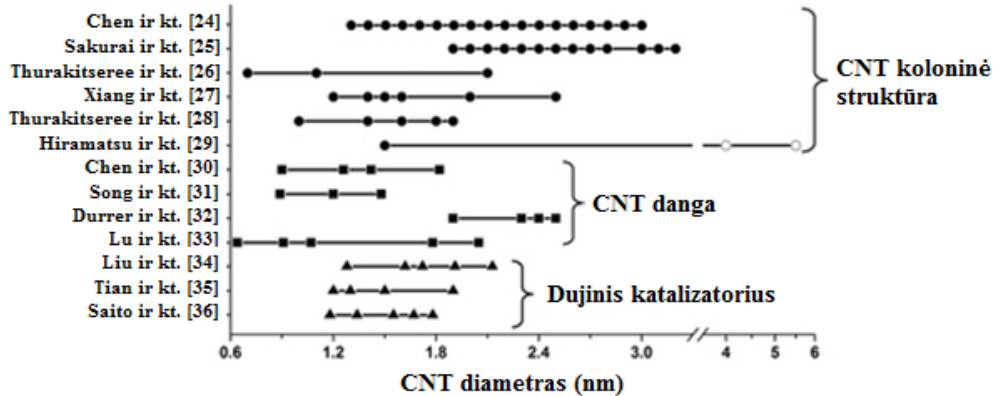
Nuo nanovamzdelio susukimo tipo priklauso jo tankis: krėslinių – $1,33 \text{ g/cm}^3$, zigzaginių – $1,34 \text{ g/cm}^3$ ir asimetrinio tipo – $1,40 \text{ g/cm}^3$. Skirtingo suvyniojimo nanovamzdeliai pasižymi skirtingomis elektrinio laidumo savybėmis ir pagal tai gali būti skirstomi į metališkojo ir puslaidininkinio tipo nanovamzdelius. Krėsliniai nanovamzdeliai visada yra metališkojo tipo. Auginant nanovamzdelius gaunami tiek metališko, tiek puslaidininkinio tipo nanovamzdeliai, tačiau vėliau jie gali būti išskiriami [20].

Anglies nanovamzdelio fizikines savybes nulemia vamzdelio parametrai: ilgis, skersmuo, sluoksnių skaičius ir susukimo tipas [21]. Elektrinės savybės priklauso nuo nanovamzdelio skersmens, defektų skaičiaus ir sraigtiškumo, tačiau nepriklauso nuo nanovamzdelio ilgio. Vienasienių nanovamzdelių išskirtinumas yra jų elektrinės savybės, tokiais savybėmis nepasižymi daugiasieniai nanovamzdeliai. Vienasieniai nanovamzdeliai dėl savo elektrinių savybių gali pakeisti mikroelektronikos principus. Taip pat jie gali būti panaudoti kaip laidai ar lauko tranzistoriai. Nanovamzdeliai praleidžia 1000 kartų didesnę srovę nei varinis laidas [22]. Vienasieniai anglies nanovamzdeliai pasižymi ir ypatingomis mechaninėmis savybėmis. Jų Jungo modulis gali siekti $\sim 1 \text{ TPa}$ ir gali būti 120 GPa kietumo [23].

Anglies nanovamzdelio diametras yra kritinis faktorius, lemiantis daugelį nanovamzdelio fizikinių, elektrinių bei cheminių savybių. Todėl ieškoma metodų jam kontroliuoti. Visus metodus būtų galima suskirstyti į dvi grupes [24]:

1. Kai vienasieniai anglies nanovamzdeliai auginami naudojant dujinius katalizatorius.
2. Padėklinis augimas, kai katalizatoriaus dalelės yra nusodinamos ant padėklo.

Naudojant skirtingus katalizatoriaus užnešimo metodus įvairių autorių gauti nanovamzdelių diametrai pateikti 1.5 paveikslėlyje.



1.5 pav. Anglies nanovamzdelių diametrai naudojant skirtingus katalitinės dalelės užnešimo metodus [24]

Susukę kelis grafito sluoksnius, gautume daugiasienį anglies nanovamzdelį. Tarp sluoksnių veikia van der Waals jėgos, o tarpas tarp sluoksnių būna apie 0,34 nm. Yra du pagrindiniai daugiasienių nanovamzdelių tipai:

- matrioškos arba koncentrinis. Toks nanovamzdelis susideda iš kelių vienasienių nanovamzdelių su skirtingais asimetrijos vektoriais.
- pergamento. Keli grafito sluoksniai susukami į cilindrą taip, kad akučių skaičius per perimetrą ir vidiniuose, ir išoriniuose sluoksniuose yra vienodas.

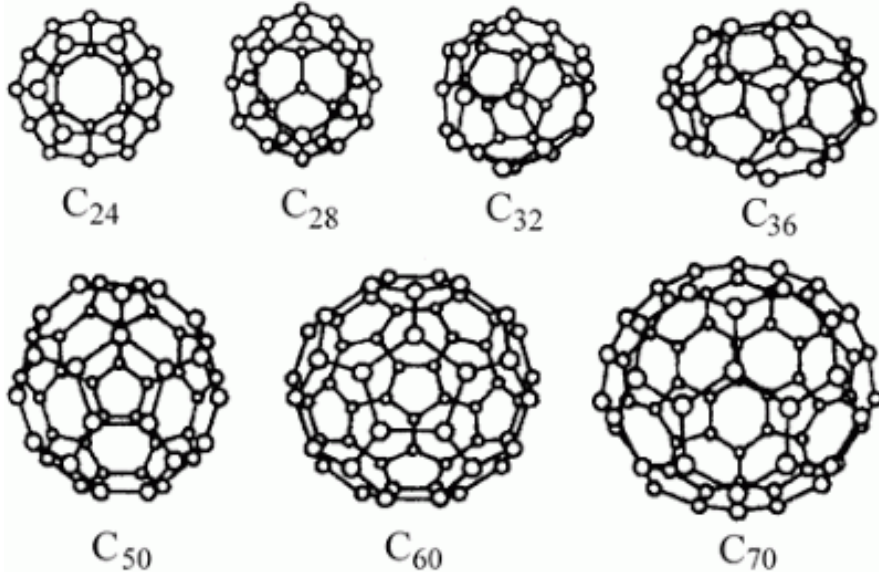
Iš daugiasienių nanovamzdelių atvejų svarbus yra dvisienis nanovamzdelis. Savo struktūra ir savybėmis jis panašus į vienasienį nanovamzdelį, tačiau dvisieniai nanovamzdeliai yra atsparesni cheminiam poveikiui.

Anglies nanovamzdeliai yra lengva, didelio paviršiaus ploto ir hidrofobinė medžiaga, tai leidžia jas panaudoti daugelyje pramonės šakų nuo rūbų pramonės iki tranzistorių. M. Reibold ir kt. 2006 m. žurnale *Nature* paskelbė, kad Damasko pliene yra nanovamzdelių [37]. Turbūt nanovamzdeliai suteikia šiam plienui legendinį atsparumą. Nanovamzdeliai ateityje statybose gali atlikti didelį vaidmenį, nes, įmaišyti į betoną, jį sutvirtina ir sustabdo mikroįtrūkimų plitimą. Jie jau dabar plačiai naudojami įvairiai sporto įrangai gaminti.

1.2.3 Fulerenai

Fulerenai – tai sferinės ar elipsoidinės molekulės, sudarytos vien iš anglies ir turinčios ertmę viduje. Pirmasis aptiktas fulerenas 1985 m. Robert Curl, Harold Kroto ir Richard Smalley Rice universitete buvo sudarytas iš 60 anglies atomų (C_{60}) [38]. Fulerenai buvo pavadinti geodezinių kupolų struktūrą sugalvojusio architekto

Richard Buckminster Fuller garbei. Šiuo metu yra ištirtos fulereno molekulės, susidedančios iš įvairaus kiekio anglies atomų – nuo 20 iki 540 (1.6 pav.). C_{60} molekulė yra pati stabiliausia ir simetriškiausia, todėl ir labiausiai tyrinėjama. Ši molekulė nepradedą irti net iki 1000 °C temperatūros. Prie šios molekulės gali jungtis vandenilio ir metalo atomai sudarydami sudėtingas molekules. Turi superlaidininko savybių [39].

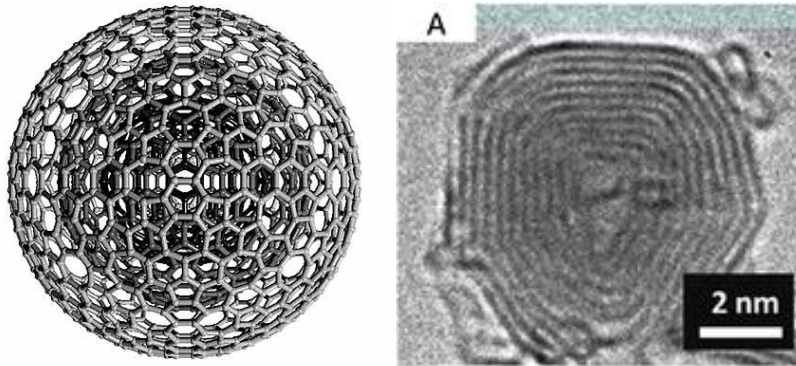


1.6 pav. Įvairaus kiekio anglies atomų fulerenai [39]

Fulerenuose galima „įkalinti“ kitus atomus, kurie molekulės negali palikti. Ši fulerenų savybė yra naudojama kosmetikos pramonėje. Jų dedama į senėjimą stabdančius kremus (surenkami ir įkalinami odai pavojingi radikalai). Fulerenai yra vienintelė anglies alotropinė atmaina, kuri tirpsta skysčiuose kambario temperatūroje. Tik C_{28} , C_{36} , C_{50} yra beveik visiškai netirpūs.

1.2.4 Nanosvogūnai

Šiuos sferinius darinius atrado Daniel Ugarte 1992 m. ir nanosvogūną būtų galima įsivaizduoti kaip daugiasluoksnį fulereną, kurio skersmuo dažniausiai būna 6–47 nm (1.7 pav.) [40]. Skersmuo labai priklauso nuo gavimo metodo. 8–15 nm diametro nanosvogūnus pirmą kartą pastebėjo Sumio Iijima dar 1980 m. elektroniniu peršvietimo mikroskopu (TEM) tyrinėdamas amorfinės anglies dangas, užaugintas vakuuminio garinimo metodu 10^{-6} Torr vakuume esant 4000 K temperatūrai [41].

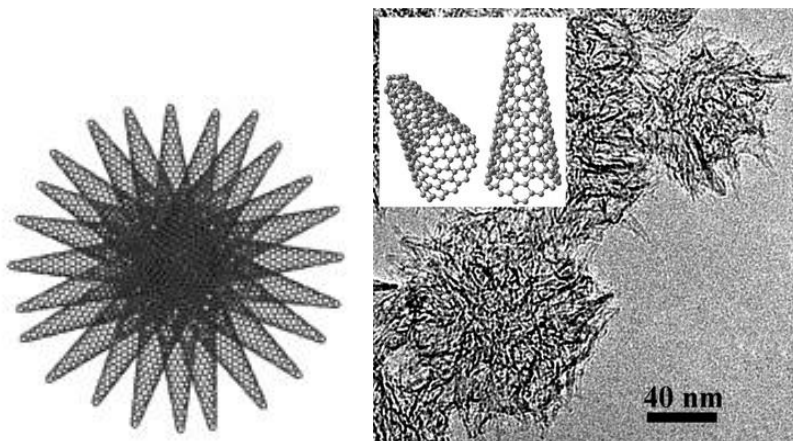


1.7 pav. Nanosogūnas ir jo TEM/SEM nuotrauka [42]

Nanosogūnams gauti dažniausiai naudojami elektronų spindulio apšvitos, elektrolankinio, CVD ir rutulinio malimo (*ball milling*) metodai. Visi šie metodai turi didelių trūkumų: elektronų spindulio apšvitos metodu suformuojami labai maži kiekiai nanosogūnų; elektrolankinis metodas reikalauja labai didelių temperatūrų (4000 K), ir nanosogūnai gaunami kaip šalutinis produktas; CVD metode reikalingi katalizatoriai ir labai sunku išvalyti produktus. Rutulinio malimo metodo produktai yra nehomogeniniai ir šio metodo maža grafitizacija [43].

1.2.4 Nanoragas

Tai rago formos darinys, sudarytas iš penkiakampių ir šešiakampių anglies žiedų. Vienasienis nanoragas būna 2–3 nm skersmens ir 40–50 nm ilgio su uždaru vienu galu. Jie dažniausiai jungiasi į žvaigždines struktūras, kurių skersmuo 80–100 nm (1.8 pav.) [44].



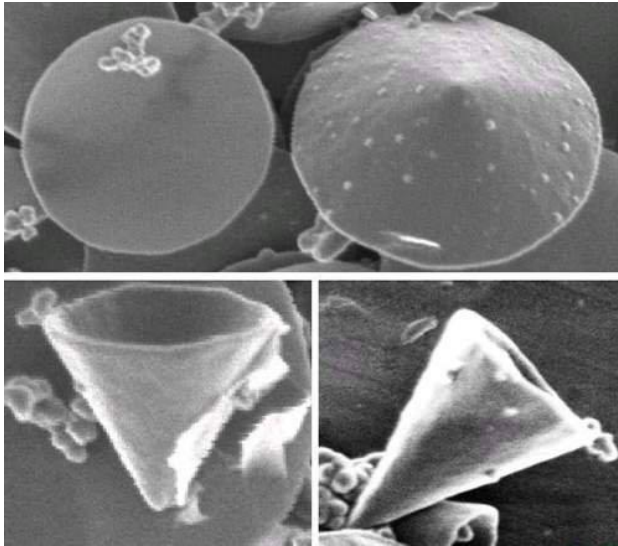
1.8 pav. Nanoragas [45]

Dėl savo unikalios struktūros su dideliu paviršiaus plotu ir porėtumu anglies nanoragai yra perspektyvi medžiaga panaudoti kaip katalizatorius kuro celėse. Taip pat gali būti panaudoti biojutikliams, dujų adsorbcijos ir dujų saugyklos sistemose [46–48].

Vienasieniai nanoragai sintezuojami lazerinės abliacijos bei elektrolankiniu metodu. Nanorago dydį galima keisti, keičiant temperatūrą, slėgį, įtampą ar srovę. Anglies nanoragas kaip ir nanosvogūnas iki šiol yra mažai ištyrinėta medžiaga

1.2.4 Nanokūgis

Tai kūginės struktūros nanodariny, kurio kampas tarp sienų yra 20° , 40° ar 60° . Auginant nanokūgius PECVD metodu kampas gali būti kontroliuojamas reguliuojant santykinę acetileno koncentraciją [49]. Nanokūgiai gaminami CBH (*Kvaerner Carbon Black & Hydrogen Process*) metodu. Taip gaunami nanokūgiai yra beveik idealios formos, su tiesiomis sienomis ir apvaliu pagrindu.



1.9 pav. Nanokūgiai

Kūgio sienelės storis 10–30 nm, bet kai kurių nanokūgių gali siekti ir 80 nm.

1.3 Amorfinės anglies dangos

Pagal vandenilio kiekį ir savybes hidrogenizuotos amorfinės anglies dangos (a-C:H) gali būti skirstomos į keturias rūšis [5, 50]:

- 1) polimerinė a-C:H (PLC) – a-C:H danga su 40–60 % vandenilio. Šių dangų sp^3 ryšių kiekis gali siekti iki 70 %. Tačiau daugelis sp^3 ryšių yra sujungti su vandeniliu ir vietoje C-C ryšių turime C-H ryšius. Šios dangos būna minkštos ir porėtos. Jų draustinė juosta būna nuo 2 iki 4 eV.
- 2) deimanto tipo a-C:H (DLC). Šių dangų vandenilio kiekis būna apie 20–40 %. Nors turi mažiau sp^3 ryšių, tačiau daugiau C-C sp^3 ryšių nei polimerinė a-C:H. Todėl šios dangos yra tankesnės ir kietesnės. Jų optinė draustinė juosta yra 1–2 eV.
- 3) hidrogenizuota tetraedrinė amorfinė anglis (ta-C:H). Ji turi 70 % sp^3 ryšių, vandenilio kiekis 25–30 %. Ši danga turi didžiausią tankį ir

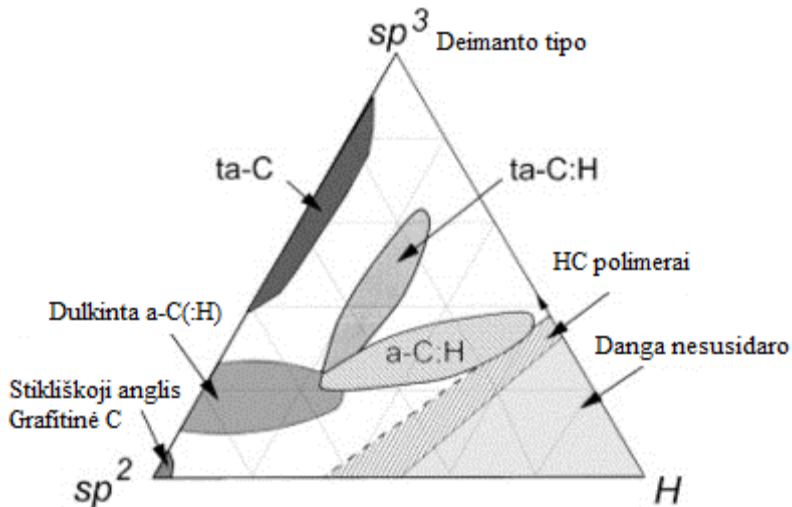
kietumą iš visų a-C:H dangų. Jų kietumas gali siekti iki 50 GPa, o optinė draustinė juosta 2,4 eV.

- 4) a-C:H su maža vandenilio koncentracija (<20 %). Ji turi didelę sp^2 ryšių koncentraciją ir yra vadinama grafitiška a-C:H (GLC). Kietumas dažniausiai tesiekia kelis GPa, o draustinė juosta iki 1 eV.

Vis dėlto dangos nėra griežtai skirstomos į šias rūšis, nes, pavyzdžiui, ta-C:H danga gali tam tikrose vietose turėti kristalinę struktūrą amorfinėje matricoje.

Taip pat auginamos ir nehidrogenizuotos anglies dangos, pvz., tetraedrinė amorfinė anglis (ta-C), amorfinė anglis ir kt.

Dangų savybės priklauso nuo jų gavimo būdų ir sąlygų. Jos priklauso nuo santykio tarp kiekio atomų, sujungtų sp^3 tipo ryšiais (kaip deimante) ir sujungtų sp^2 tipo ryšiais (kaip grafito), jų tarpusavio išsidėstymo ir H_2 priemaišų koncentracijos [51, 5]. Šie du paskutiniai parametrai yra svarbiausi apibūdinant anglies dangos struktūrą ir savybes. Ši išvada gaunama iš fazių diagramos (1.10 pav.).



1.10 pav. Amorfinės anglies ir vandenilio junginių ryšių fazių diagrama [4]

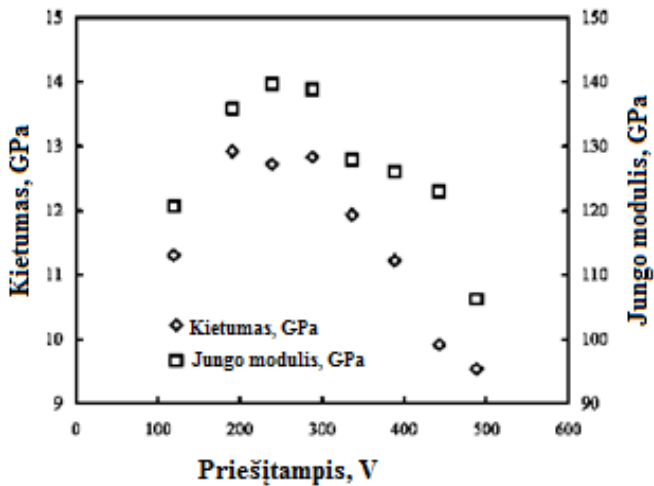
DLC dangos gali būti panaudotos daugelyje sričių dėl tokių dangos savybių kaip didelis kietumas, didelė elektrinė varža, optinis pralaidumas plačiame diapazone ir cheminis inertiškumas [52–54]. DLC dangos jau dabar plačiai taikomos. Pavyzdžiui, lazerinių langų apsaugai, kad nesioksiduotų, kaip sluoksniai informacijos įrašymui ar kaip apsauginės ir praskaidrinančios dangos ant Ge infraraudonųjų spindulių lęšių [52]. Dažniausiai kietos DLC dangos yra naudojamos kaip lauko tranzistorius. Polimerinės a-C:H dangos taip pat gali būti panaudotos lauko tranzistoriuose [55, 56]. a-C, a-C:H ir ta-C gali būti naudojamos kaip biologiškai suderinami sluoksniai ant medicininių implantų. Šios dangos taip pat yra perspektyvios metalurgijoje, farmacijos ir kompiuterių pramonėje. Pagrindinis trūkdis, ribojantis visų a-C dangų visišką komercializavimą, yra prasta dangos adhezija su padėklu, kurią daugiausiai lemia dideli vidiniai įtempiai ir didelė anglies difuzija į padėklą (pvz., plieną). Elektrolankiniu metodu užaugintos dangos pasižymi 4–14 GPa įtempiais [57]. PECVD metodu užaugintų dangų įtempiai santykinai yra maži 0,2–4,7 GPa [58].

Tačiau PECVD DLC dangų kietumas dažnai yra mažas ir jos turi didelę infraraudonųjų spindulių absorbciją [59]. Kitas trukdis plačiam anglies dangų panaudojimui yra dangos nusodinimo greitis ir netolygumas. Dažniausiai anglies dangos yra kietos (18–80 GPa), tačiau trapios, o inžinerijoje dangos tvirtumas yra pagrindinis parametras [5]. Taip pat vienas iš trukdžių yra palyginti prastas a-C:H dangų šiluminis stabilumas. Siekiant jį padidinti, į a-C:H dangą yra įterpiamos Si priemaišos. a-C:H:Si dangų šiluminis stabilumas yra kur kas didesnis nei a-C:H dangų [60]. a-C:H:Si dangų, nusodintų PECVD metodu, temperatūra, nuo kurios prasideda struktūriniai pasikeitimai, gali būti žymiai padidinta įterpiant silicį į a-C:H dangą [61,62]. Buvo manoma, kad didesnis silicio kiekis padidina anglies sp³ ryšių kiekį ir anglies tinklas yra stabilizuojamas nuo grafitizacijos [63].

1.3.1 Amorfinių anglies dangų savybės

1.3.1.1 Amorfinių anglies dangų mechaninės savybės

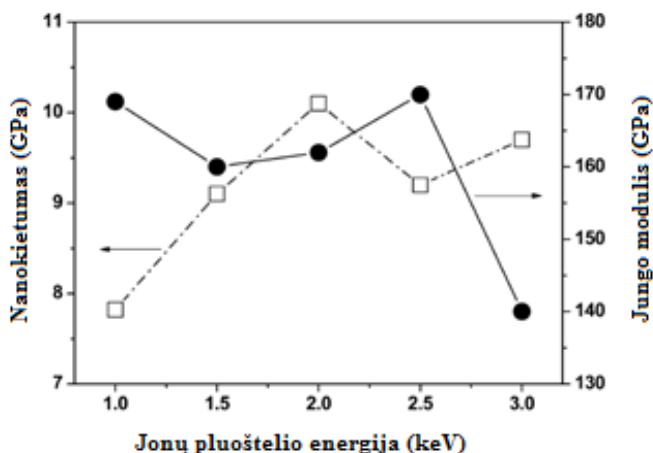
Kietumas ir Jungo modulis yra pagrindiniai parametrai nustatant a-C:H dangų mechanines savybes. Nusodinant dangas CVD metodu šie parametrai priklauso nuo padėklo prieštampio, kaip pavaizduota 1.11 pav.



1.11 pav. a-C:H dangų, nusodintų CVD metodu, kietumo ir Jungo modulio priklausomybė nuo padėklo prieštampio [63]

Didžiausias dangos kietumas (14 GPa) gaunamas esant 300 V prieštampiui. Jungo modulio priklausomybė nuo prieštampio panaši į kietumo.

Nusodinant dangas joninio dulkinimo metodu dangos kietumas ir tamprumo modulis priklauso nuo jonų spindulio energijos (1.12 pav.).



1.12 pav. a-C dangos kietumo priklausomybė nuo jono spindulio energijos [64]

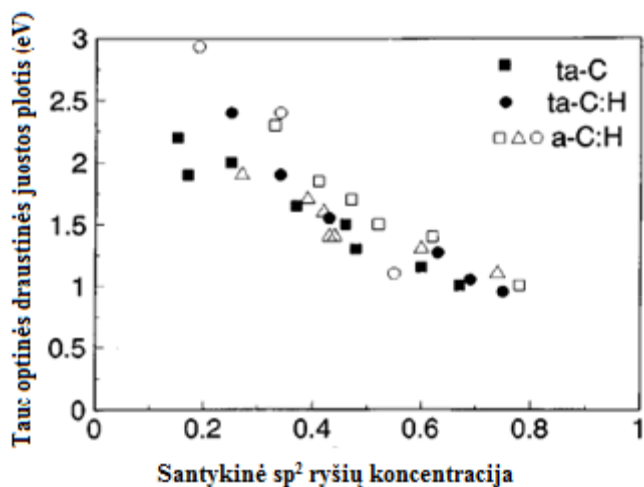
a-C dangos kietumas padidėja nuo 7,8 GPa iki ~10 GPa, kai jonų spindulio energija padidėja nuo 1 keV iki 2 keV. Toliau didinant energiją dangos kietumas mažėja.

Yra žinoma, kad a-C dangų kietumas ir tamprumo modulis priklauso nuo sp^3 ryšių kiekio dangoje. Esant mažoms jonų spindulio energijoms, atomams nepakanka energijos prasiskverbti gilyn į dangą ir jie tiesiog prilimpa prie paviršiaus. Tokiu atveju formuojasi grafitinė danga, pasižyminti mažu kietumu ir tamprumo moduliu. Esant didelėms jonų pluošto energijoms, atomai turi pakankamai energijos įsiskverbti giliau į augančią dangą ir toks bombardavimas gali sukelti pirminių ir antrinių atomų susidūrimus. Taip sukuriama vidiniai įtempiai dangoje ir sumažėja vakansijų bei padidinamas dangos tankis [64].

Vandenilio kiekis labai stipriai veikia dangos kietumą bei Jungo modulį. Pavyzdžiui, ta-C dangos su dideliu (iki 88 %) sp^3 anglies ryšių kiekiu Jungo modulis yra 757 GPa, o ta-C:H dangos su 30 % vandenilio ir 70 % anglies atomų, sujungtų sp^3 ryšiais, Jungo modulis tesiekia 300 GPa [65].

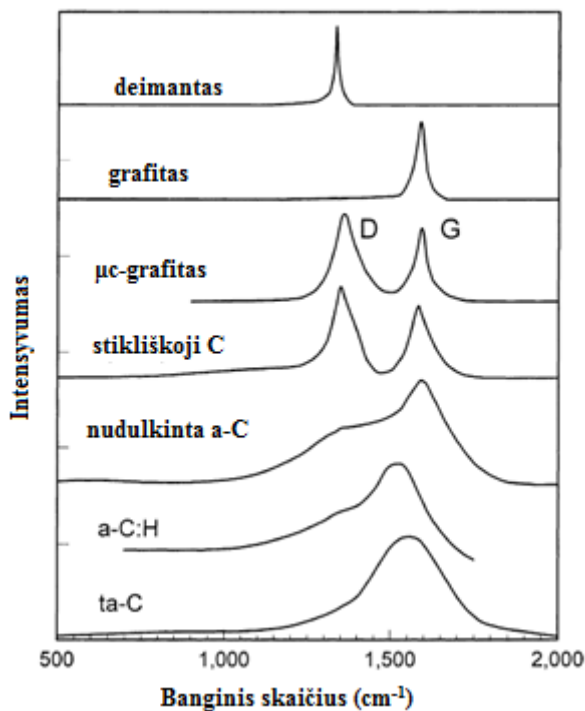
1.3.1.2 Amorfinių anglies dangų optinės savybės

M. Chhowalla ir kt. [66] nustatė, kad optinė draustinė juosta visų anglies dangų, nesvarbu hidrogenizuotų ar nehidrogenizuotų, priklauso nuo sp^2 ryšių dangoje. Optinės draustinės juostos plotis mažėja, didėjant sp^2 ryšių kiekiui dangoje (1.13 pav.).



1.13 pav. Optinės draustinės juostos priklausomybė nuo sp^2 ryšių kiekio dangoje [66]

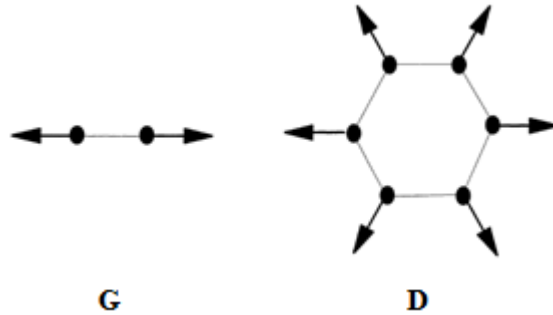
Ramano spektrinė analizė yra pagrindinis metodas norint nustatyti amorfinės anglies dangų ryšių struktūrą. 1.14 pav. pateikti tipiniai deimanto, grafito ir kitų anglies dangų spektrai.



1.14 pav. Deimanto, grafito ir kitų anglies dangų tipiniai Ramano spektrai [4]

Deimantas Ramano spektre turi T_{2g} simetrijos juostą ties 1332 cm^{-1} . Monokristalinis grafitas turi E_{2g} simetrijos smailelę ties 1580 cm^{-1} , kuri vadinama G smaile. Yra ir

antra E_{2g} moda ties 42 cm^{-1} , kuri atsiranda dėl tarplokštuminių vibracijų. Netvarkingas grafitas turi A_{1g} simetrijos modą ties 1350 cm^{-1} , kuri vadinama D smaile. Anglies dangos turi D ir G smailes. G moda tai sp^2 C=C ryšių tiek žieduose, tiek grandinėse valentiniai virpesiai [67] (1.15 pav.). D moda – anglies atomų, sujungtų sp^2 ryšiais, žiede deformaciniai virpesiai.



1.15 pav. Tikriniai vektoriai Ramano G ir D modų grafito ir amorfinėje anglyje

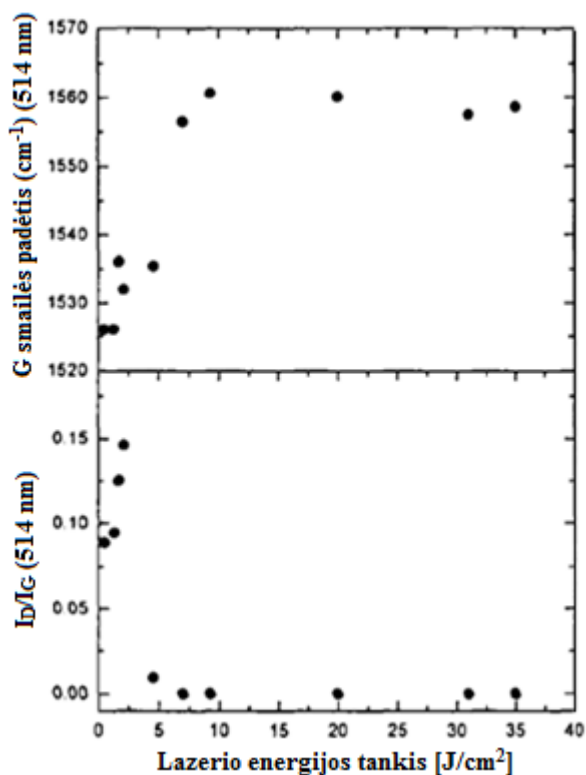
Tuinstra ir Koenig nustatė, kad D ir G smaيليų intensyvumų santykis I_D / I_G atvirkščiai proporcingas grafito klasterių dydžiui L_a [68]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c}{L_a}$$

Tačiau, jei $L_a < 2\text{ nm}$:

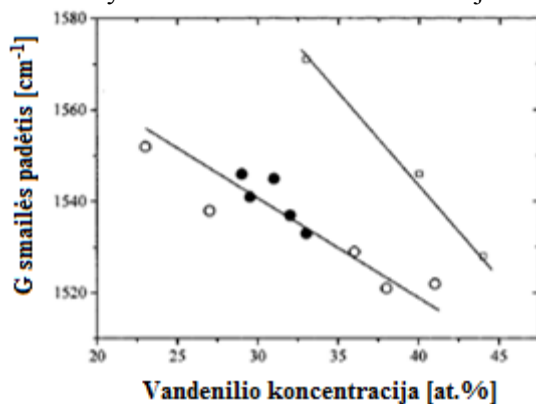
$$\frac{I_D}{I_G} = cL_a^2$$

a-C:H dangų, užaugintų impulsiniu lazeriniu dangų nusodinimo metodu, G smailės padėtis bei I_D / I_G santykis priklauso nuo lazerio energijos tankio (1.16 pav.).



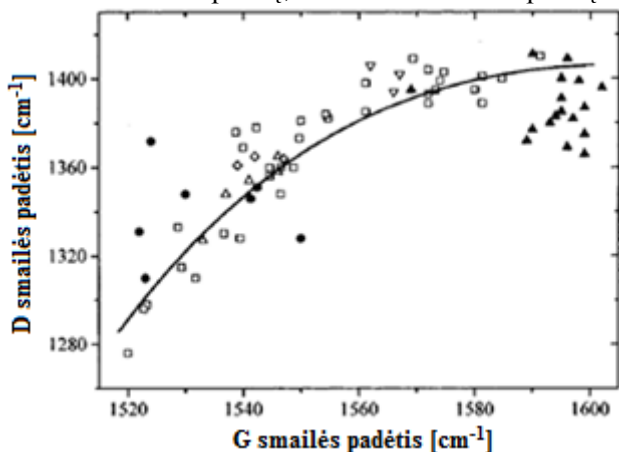
1.16 pav. Lazerio energijos tankio įtaka G smailės padėčiai bei I_D / I_G santykiui [69]

G ir D smailių padėčių lemia labai daug veiksnių. Labiausiai G smailės padėtis priklauso nuo H koncentracijos įtempimų dangoje. G smailės padėtį gali veikti ir smailė ties 1486 cm^{-1} , kuri yra priskiriama anglies atomų benzene ar benzeno klasteriuose puslankiniams valentiniams virpesiams [69]. 1.17 pav. pavaizduota G smailės padėties priklausomybė nuo vandenilio koncentracijos dangoje.



1.17 pav. a-C:H dangų G smailės padėties priklausomybė nuo vandenilio koncentracijos ○ – užaugintų iš benzeno, ● a-C:H dangų, nusodintų MEPD metodu, □ – užaugintų iš metano dujų [69]

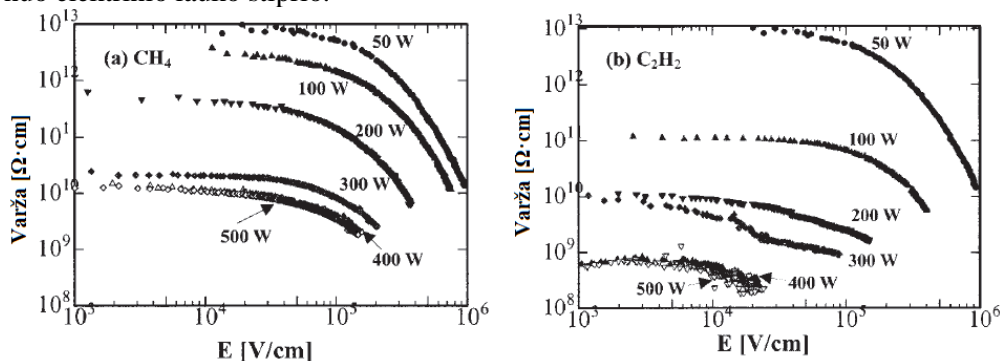
1.18 pav. pavaizduota D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties. Tai nereiškia, kad D smailę veikia G smailė, o tai reiktų suprasti, kad tie patys veiksniai, kurie veikia G smailės padėtį, veikia ir D smailės padėtį.



1.18 pav. a-C:H dangų D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties \square – a-C:H dangų, Δ – MEPD metodu nusodintų a-C:H dangų, ∇ – a-C:H dangų, nusodintų magnetroniniu metodu, \diamond – a-C dangų, nusodintų magnetroniniu metodu, \bullet – MS/IP metodu nusodintų ta-C dangų [69]

1.3.1.3 Amorfinių anglies dangų elektrinės savybės

DLC dangos gali būti tiek puslaidininkiai, tiek izoliatoriai. Nepaisant to, kad draustinė juosta būna 1,5–2 eV, DLC ar ta-C dangos nesielgia kaip tipiniai puslaidininkiai. Dangos pasižymi palyginti didele savitąja varža, kuri kinta labai plačiame diapazone nuo 10^2 iki 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$, priklausomai nuo dangos nusodinimo sąlygų [70,71]. a-C:H dangų elektrinė varža daugiausia priklauso nuo vandenilio kiekio ir sp^3 ryšių. Varža didėja, didėjant vandenilio kiekiui dangoje arba sp^3 ryšių koncentracijai. Didinant prieštampį ar generatoriaus galią, vandenilio kiekis sumažėja, taigi sumažėja ir dangos varža. 1.19 pav. pavaizduota DLC dangų, suformuotų esant įvairioms generatoriaus galioms, savitosios varžos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.



1.19 pav. DLC dangų, suformuotų iš CH_4 (a) ir C_2H_2 (b), savitosios varžos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio esant skirtingoms generatoriaus galioms [72]

Dangų, užaugintų iš CH₄ dujų, savitoji varža beveik nepriklauso nuo RF generatoriaus galios 300–500 W diapazone. Esant mažoms RF generatoriaus galioms (50 W) gaunama didžiausia dangų savitoji varža, auginant dangas tiek iš acetileno, tiek iš metano dujų. Įvairių anglies dangų elektrinė varža gali būti žymiai sumažinta įterpiančią dangą metalo ar azoto priemaišas.

Amorfinės anglies pagrindinių savybių, gautų skirtingais formavimo metodais, palyginimas pateiktas 1.1 lentelėje.

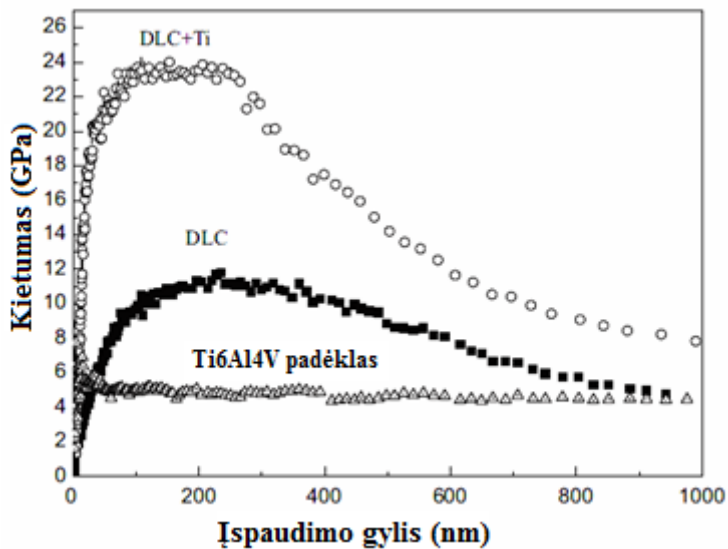
1.1 lentelė Amorfinės anglies dangų, nusodintų skirtingais metodais, pagrindinės savybės

	ρ (g cm ⁻³)	Kietu- mas (GPa)	Puasono koef.	E (GPa)	sp ³ (%)	H (at%)	ΔW (eV)	Literatūra
Deimantas	3,515	100	0,07	1144	100	0	5,5	[4,73, 74]
Grafitas	2,267		0,2	9–15	0	0	0	[4,73,74]
C ₆₀				16	0	0	1,8	[73, 75]
Stikliškoji C	1,3– 1,55	2–3	0,15	35	0	0	0,01	[4,73, 76]
a-C, garin.	1,9– 2,0	2–5	0,25	11–70	<5	0	0,4–0,7	[4, 73]
a-C, nudulk.	1,7– 3,1	11– 15		11–70	2–5		0,4–0,7	[77, 4]
a-C, MSIB	3,0	30– 130			90±5	<9	0,5–1,5	[4, 73]
a-C:H, kieta	1,6– 2,2	10– 25	0,4	140– 170	30–60	10– 40	0,8–1,7	[4, 73, 74]
a-C:H, minkšta	0,9– 1,6	<5	0,25	50	50–80	40– 65	1,6–4	[4, 73, 74]
a-C:H, PECVD	1,4–2	10– 35		5–25	~68	22– 40	1,1–2,2	[78]
a-C:H, PBD	1,7	13			75	23– 34	1,0–1,3	4
ta-C	3,3	55– 65	0,12	757 ± 47,5	80–88	<1	3,0	[79]
ta-C:H iš C ₂ H ₂ dujų	2,4	≤50	0,3 ± 0,09	300 ± 49	70	30	2,0–25	[74]
Polietilenas	0,92	0,01	-	-	100	67	6	[4, 73]

1.3.2 Metalizuotos anglies dangos

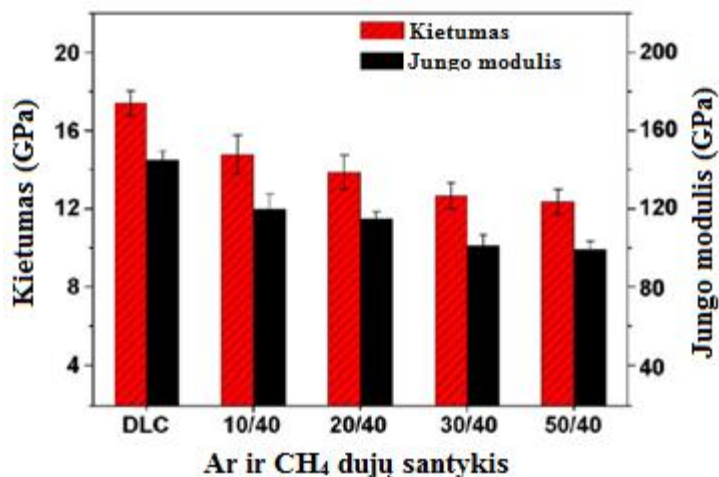
Įterpus į dangą aktyvių metalo priemaišų (Ti, W, Cr ir kt.) jos reaguoja su DLC dangos anglies atomais suformuodamos MeC karbido nanofazę, o tai lemia anglies dalinį sp³ hibridizacijos virtimą į sp² hibridizaciją. Įterpus tokių priemaišų kaip Al ar Cu, kurie sąlygiškai yra neaktyvūs anglies atžvilgiu, turėtų dangoje likti atominėje būsenoje. Įterpus į DLC dangą metalo priemaišų vidiniai įtempiai yra sumažinami, tačiau, deja, dažnai sumažėja ir dangos kietumas. V. Singh ir kt. nustatė, kad DLC dangos kietumas mažėja didėjant Cr kiekiui dangoje, nes susiformuoja CrC fazė, kuri suardo anglies tinklo tęstinumą [82, 83]. W. Dai ir kt.

nustatė, kad esant didesniam negu 8,42 at. % Cr priemaišų kiekiui, dangoje stipriai formuojasi karbidinė fazė ir danga yra labiau panaši į DLC ir karbido fazės mišinį nei į DLC matricą [84]. Taigi, norint sumažinti DLC dangų vidinius įtempius, nepakenkus jų mechaninėms savybėms, į dangą reikia įterpti nedidelius kiekius metalo priemaišų. Y. Pauleau ir F. Thièry [85] įterpė į a-C:H dangą mažiau nei 1 % Cu gavo 6 GPa kietumo dangą, o a-C:H dangos kietumas tebuvo tik ~3,5 GPa. Q Wai ir kt. tyrinėdami Cu-DLC kompozicines dangas, užaugintas lazerinės abliacijos metodu, gavo, kad DLC dangų su 1,4 % Cu kietumas ir Jungo modulis nežymiai sumažėja [86]. F. Zhao ir kt., įterpė į DLC dangą 1,9 % titano priemaišų, dangos kietumą taip pat padidino. Ti-DLC dangų kietumas $12,9 \pm 0,07$ GPa, o tamprumo modulis $105,2 \pm 0,76$ GPa. O tokiomis pačiomis sąlygomis užaugintų DLC dangų be priemaišų kietumas $10,1 \pm 0,25$ GPa, tamprumo modulis $83,4 \pm 0,98$ GPa [87]. Žymiai didesnę dangos kietumą gavo ir G. Ma ir kt. į DLC dangą įterpė 5,3 at.% Ti (1.21 pav.) [88].



1.21 pav. DLC bei DLC su 5,3 at. % titano dangų kietumo priklausomybė nuo įspaudimo gylio [88]

J. Cuit ir kt. taip pat gavo didesnę DLC dangų kietumą su nedideliu Ti priemaišų kiekiu (13,75 GPa) nei grynos DLC dangos priskirdami šią savybę kietojo tirpalo grūdinimo poveikiui. Tačiau tie patys autoriai nustatė, kad Me-DLC dangos kietumas priklauso ir nuo Ar/CH₄ srauto santykio. Didinant šį santykį dangų kietumas labai stipriai sumažėja [89]. Pagrindinis veiksnys, lemiantis tokį staigų kietumo sumažėjimą, yra jau anksčiau minėtas TiC fazės formavimasis, kuris pažeidžia anglies tinklo tęstinumą. W. Dai ir A. Wang tirdami Cr-DLC dangas taip pat nustatė, kad dangų kietumas bei tamprumo modulis didėjant Ar/CH₄ santykiui mažėja, tačiau mažėjimo laipsnis nėra didelis (1.22 pav.) [90].



1.22 pav. Cr-DLC dangos kietumo ir Jungo modulio priklausomybė nuo Ar/CH₄ dujų santykio [90]

Ni/a-C:H dangų didžiausias kietumas 14 GPa gaunamas, kai C₂H₂ koncentracija vakuuminėje kameroje yra 20–30 %. Kai C₂H₂ koncentracija didesnė negu 50 %, kietumas sumažėja iki 6 GPa [7]. Al/a-C:H dangų didžiausias kietumas 23 GPa, kai CH₄ srautas yra 40–100 sccm. Mažuose CH₄ srautuose iki 20 sccm dangų kietumas labai stipriai sumažėja (~5 GPa). Į DLC dangą įterpiant Al priemaišas kietumas labai mažėja. Įterpus tik 0,68 at. % Al priemaišų DLC dangos kietumas nukrenta iki ~18 GPa, kai tokiomis pačiomis sąlygomis DLC dangos be priemaišų kietumas ~25 GPa. Įterpus į dangą 6,93 at. % Al priemaišų kietumas gaunamas tik ~12 GPa [91]. B.K. Tay ir kt. [92] nustatė, kad įterpus 10 at. % Al į ta-C dangą, užaugintą FCVA metodu, jos kietumas sumažėja net 40 %. S. Zhou ir kt. [93] tyrinėdami aliuminio/anglies kompozicinių dangų (užaugintų reaktyviuoju magnetroniniu dulkinimu) struktūrinės ir tribologinės savybės nustatė, kad mažiausi mechaniniai nuostoliai bei sumažinti įtempiai gaunami esant 2,3 at. % Al koncentracijai. Esant tokiai Al koncentracijai gaunama 19,7 GPa kietumo, mažo trinties koeficiento (0,06) ir mažo dėvėjimosi rodiklio ($3,1 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) danga su mažais vidiniais įtempiais (~0,74 GPa).

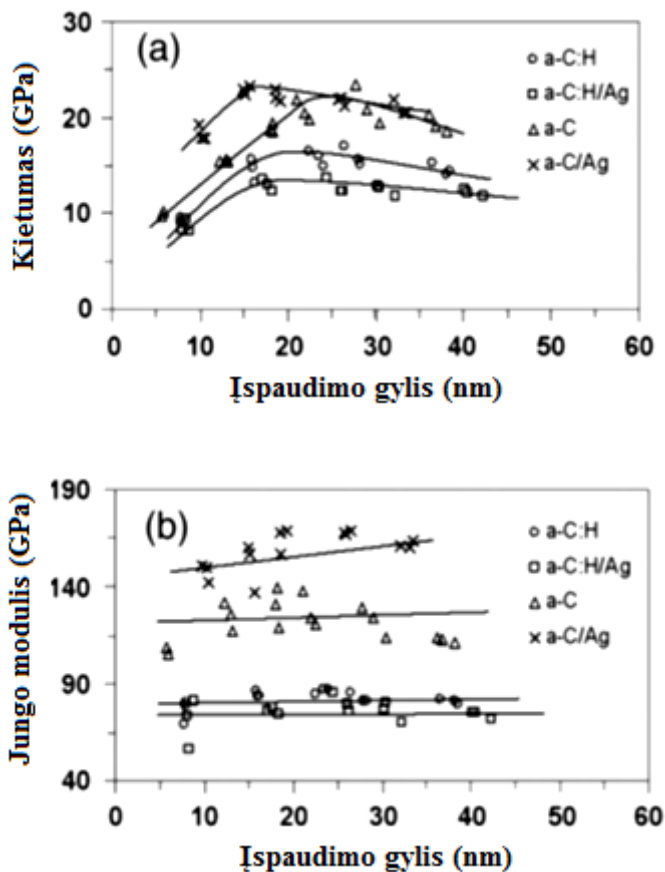
DLC dangų su metalo priemaišomis kietumas bei tamprumo modulis priklauso ir nuo priešįtempio. W. Dai ir kt. tirdami DLC dangas su Cr priemaišomis nustatė, kad didinant priešįtempį nuo 0 V iki -50 V dangos kietumas bei tamprumo modulis didėja, pasiekia maksimumą ir toliau didinant priešįtempį iki -200 V dangų kietumas bei tamprumo modulis mažėja [94].

Dėl didelio sp³ ryšių kiekio a-C dangos yra kietesnės ir turi didesnę Jungo modulį nei a-C:H dangos. J. L. Endrino ir kt. nustatė, kad įterpus į šias dangas 5,5 at. % sidabro priemaišų a-C:H dangų mechaninės savybės pablogėja, jos tampa minkštesnės. Tačiau šios priemaišos a-C dangų kietumą paveikia priešingai – padidina (1.2 lentelė) [80].

1.2 lentelė. a-C:H ir a-C dangų su sidabro priemaišomis (5,5 at. %) ir be priemaišų pagrindinės mechaninės savybės [80]

Danga	Kietumas (GPa)	Jungo modulis (GPa)
a-C:H	15,7±0,8	85,0±1,7
a-C:H/Ag	12,8±0,8	80,4±4,6
a-C	21,5±1,6	122,4±8,1
a-C/Ag	25,5±0,4	150,9±10,8

Šie mokslininkai taip pat nustatė, kaip keičiasi kietumas bei Jungo modulis priklausomai nuo įspaudimo gylio (1.20 pav.). Didžiausias hidrogenizuotų dangų kietumas tiek su sidabro, tiek be sidabro priemaišų yra apie 20 nm gylyje (1.20 pav. a). Tačiau didžiausias nehidrogenizuotų (a-C) dangų kietumas yra aptinkamas keliais nanometrais giliau nei a-C:H/Ag dangų. Didžiausia Jungo modulio vertė gaunama a-C/Ag dangos ~160 GPa, o a-C dangos – ~120GPa.

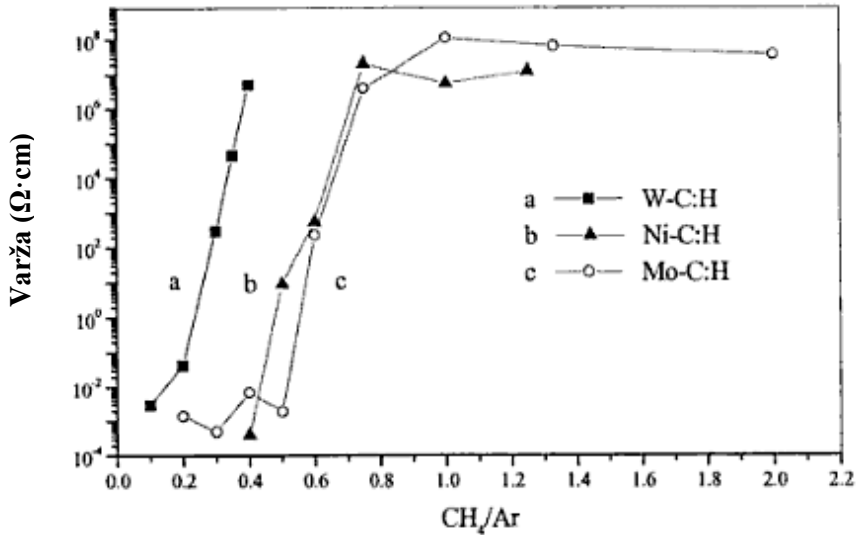


1.20 pav. a-C:H ir a-C dangų su sidabro priemaišomis (5,5 at. %) ir be priemaišų kietumo (a) ir Jungo modulio (b) priklausomybė nuo įspaudimo gylio [80]

M. L. Morrison ir kt. tyrinėdami lazerinės abliacijos metodu užaugintas DLC-Ag, DLC-Pt ir DLC-AgPt kompozicines dangas gavo, kad DLC dangos kietumas ir

Jungo modulis (atitinkamai $42,1 \pm 1,4 \text{ GP}$ ir $379,0 \pm 42,9$) yra didesnis nei DLC-Ag kompozicinės dangos, kurios kietumas $37,4 \pm 6,7 \text{ GPa}$, o Jungo modulis $331,0 \pm 40,8 \text{ GPa}$ [81].

Viena iš patraukliausių Me/C:H dangų savybių yra jų laidumas, kuris gali padidėti daugelį kartų nuo izoliatoriaus iki metališko laidumo. Me-DLC dangų elektrinė varža (nuo 10^{-3} iki $1 \Omega \cdot \text{cm}$) yra kur kas mažesnė nei DLC dangų ($>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) [95]. 1.23 pav. pavaizduotos volframo, nikelio ir molibdeno priemaišų turinčių C:H dangų varžos priklausomybės nuo CH_4/Ar santykio, gautos ECR-CVD metodu [96].

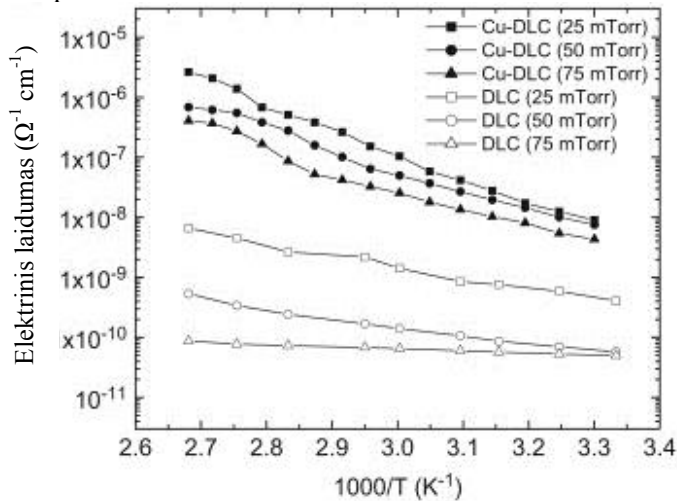


1.23 pav. W-, Ni-, Mo-C:H dangų varžos priklausomybės nuo CH_4/Ar dujų santykio [96]

Matome, kad varža staigiai padidėja esant didesniai CH_4/Ar santykiui. Tą lemia metalo sumažėjimas dangose. Dangos, kurių varža mažesnė nei $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, pasižymi mažėjančiu laidumu mažėjant temperatūrai. Todėl laidumas yra metališko tipo. Varžos įsistotinimas Ni-C:H ir Mo-C:H dangose esant didesniai CH_4/Ar santykiui parodo, kad metalo priemaišų kiekis yra minimalus ir varža yra nulemiama a-C:H matricos. Staigūs varžos pasikeitimai pastebimi ir Ru-, Ta-, Co- ir Au-C:H dangose esant mažam metalo kiekiui. Filtravimo savybės buvo stebimos Ta-, Co- ir Au-C:H dangose su perėjimo barjeru, kuris atsiranda, kai metalo kiekis atitinkamai pasiekia 10 %, 22 % ir 40 % tūrio. Sudarytas reiškinio aiškinimas remiasi perėjimo barjero stebėjimais, barjeras atsiranda laidumui pereinant iš puslaidininkinio į metališkąjį. Laidumo priklausomybės nuo temperatūros tyrimai atskleidė, kad Mo-C:H, kuris pasižymi puslaidininkiniu laidumu, vyrauja du laidumo mechanizmai: termiškai aktyvuotas laidumas ir tunelinis laidumas, laidumo mechanizmai vyrauja savo temperatūrų ruožuose. Egzistuoja perėjimo taškas ties $\sim 115 \text{ K}$, kurį viršijus laidumas stipriai priklauso nuo temperatūros ir terminė aktyvacija su Poole-Frenkel efektu dominuoja. Žemiau perėjimo taško tuneliavimas nusako elektrinio laidumo elgseną ir elektronų generacija yra kontroliuojama šiluminės pusiausvyros statistikos

dėsniais esant silpniems elektriniams laukams, tada tunelinis laidumas yra proporcingas $\exp(-\sqrt{T})$ [96].

1.24 pav. pavaizduota Cu-DLC ir DLC dangų laidumo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros.

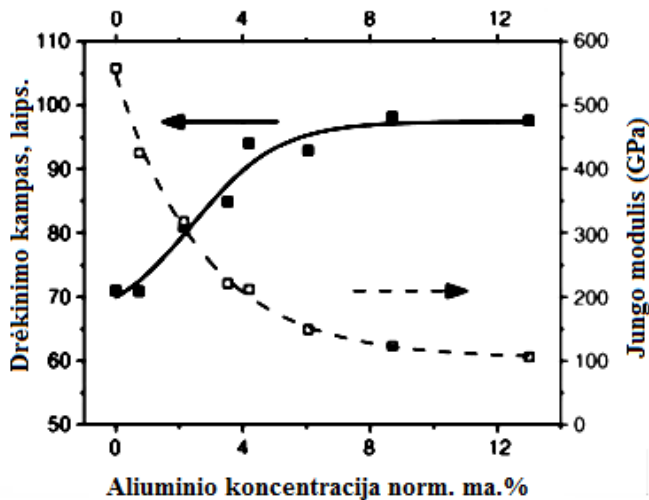


1.24 pav. Cu-DLC ir DLC dangų, užaugintų esant 25, 50 ir 75 mTorr C₂H₂ dujų slėgiui, laidumo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros [97]

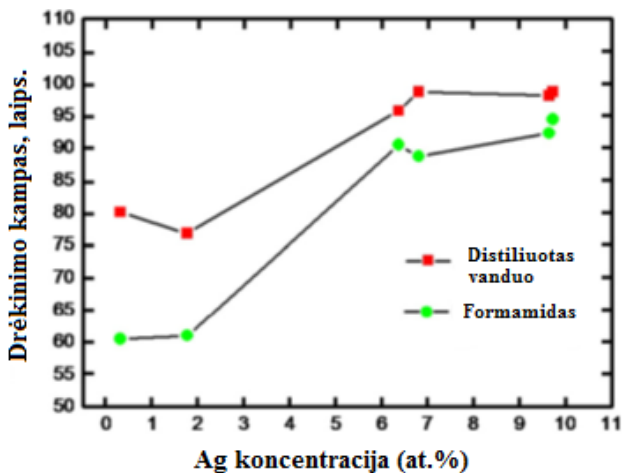
Cu-DLC dangų, nusodintų, esant 25 mTorr C₂H₂ slėgiui, laidumas esant 300 K temperatūrai – $8,9 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o esant 373 K – $2,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O esant tokiam pat slėgiui ir temperatūrai DLC dangos laidumas – $4,1 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ir $6,6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Padidinus slėgį iki 50 mTorr Cu-DLC laidumas esant toms pačioms temperatūroms atitinkamai – $7,6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ir $6,8 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, DLC dangų – $5,7 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ir $5,3 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esant 75 mTorr slėgio Cu-DLC laidumas – $4,3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ir $4,04 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o DLC dangų – $5,0 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ir $8,7 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cu-DLC dangų, užaugintų esant 25, 50 ir 75 mTorr C₂H₂ slėgiui, laidumas 373 K temperatūroje yra ~ 3 eilėmis didesnis nei DLC dangų, gautų tokiomis pačiomis sąlygomis. Taigi Cu priemaišos labai stipriai padidina DLC dangų laidumą. Sumažėjęs Cu-DLC dangų laidumas padidinus C₂H₂ dujų slėgį priskiriamas taikinio užteršimui. Padidėjus C₂H₂ dujų slėgiui anglies radikalų Ar-C plazmoje taip pat padidėja ir jie nusėda ant Cu taikinio paviršiaus. Per labai trumpą laiką vario paviršius būna užterštas anglimi, kuri stabdo tolesnį vario dulkėjimą [97]. Yra žinoma, kad įterpus Me priemaišų į DLC dangą padidėja ir sp² ryšių kiekis. Taigi minėtasis laidumo padidėjimas įterpus Cu daleles gali būti atsiradęs dėl sp² ryšių padidėjimo.

Analizuojant paviršiaus sąveiką tarp skysčio ir paviršiaus dažniausiai tiriamas drėkinimo kampas. Žinant drėkinimo kampą, galima nustatyti paviršiaus laisvąją energiją. Kuo mažesnis drėkinimo kampas, tuo didesnė paviršiaus laisvoji energija. DLC dangos pasižymi hidrofobinėmis savybėmis ir tai yra jų privalumas panaudojant jas kaip mechaninę apsaugą drėgnoje aplinkoje. ta-C dangų drėkinimo kampas distiliuotam vandeniui yra apie 60°. Jis yra per mažas norint jas panaudoti

kaip antiadhezinę dangą [98]. Anglies dangų drėkinimo kampas priklauso nuo dangos nusodinimo metodo, dangos šiurkštumo ir kitų savybių. Nusodinant DLC dangas elektrolankiniu ar joniniu dulkinimu su nesubalansuotu magnetronu drėkinimo kampas yra $80\text{--}100^\circ$ [99]. M. Anil ir kt., nusodinę DLC dangą rf-PECVD metodu ant Ti-6Al-4V lydinio, gavo $67^\circ \pm 1,2^\circ$ drėkinimo kampą, o Si-DLC dangos – $80,3^\circ \pm 1,4^\circ$ [100]. Drėkinimo kampas Ti-DLC dangos yra $107,4^\circ$, Nb-DLC dangos – $79,0^\circ$ [9]. Drėkinimo kampas priklauso ir nuo metalo koncentracijos. 1.30 pav. pavaizduotas ta-C dangos drėkinimo kampo bei Jungo modulio priklausomybė nuo Al koncentracijos. Įterpus į dangą Al priemaišų galima padidinti ta-C dangos drėkinimo kampą iki 98° , nors paviršiaus energija ir sumažėja. DLC dangų drėkinimo kampas įterpus sidabro priemaišas padidėja nuo 80° iki 99° (1.25 pav.) [101].



1.25 pav. ta-C dangų drėkinimo kampo bei Jungo modulio priklausomybė nuo aliuminio koncentracijos dangoje [102]

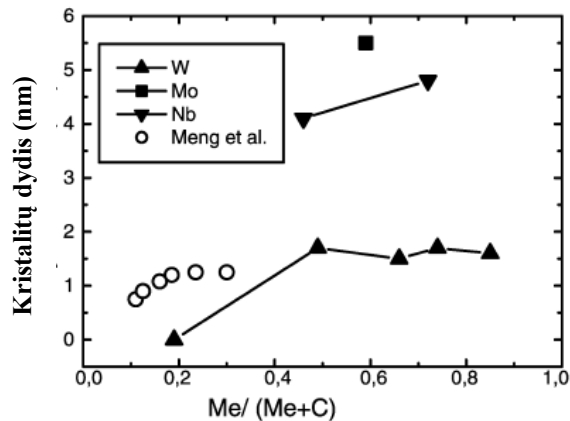


1.26 pav. Drėkinimo kampo priklausomybė nuo sidabro koncentracijos [101]

Literatūroje minimi ir atvejai, kai į amorfinės anglies dangas įterpus Al ar fluoro priemaišų gaunamas 105° drėkinimo kampas [102, 103]. Tačiau DLC dangų drėkinimo kampą galima keisti ir paveikiant dangą plazma. Y. Yin ir kt. DLC dangą, užaugintą elektrolankiniu metodu, paveikę 60 s Ar plazma drėkinimo kampą sumažino iki 60° , o užaugintos joninio dulkinimo su nesubalansuotu magnetronu drėkinimo kampą sumažino iki 50° . Tuo tarpu nepaveiktų dangų drėkinimo kampas buvo $\sim 90^\circ$. Paveikus 60 s argono ir 10 % deguonies plazma DLC dangos drėkinimo kampas $\sim 20^\circ$. Šiuo atveju buvo naudojamas 250 V priešitampis [99]. Si-DLC dangą paveikus 10 min. deguonies plazma esant 400 V neigiamam priešitampiui drėkinimo kampas $9,2^\circ \pm 2,1^\circ$ [100]. D. Y. Yun ir kt., paveikę DLC dangą H_2 ir O_2 plazma, gavo atitinkamai $83,7^\circ \pm 1,6^\circ$ ir $35,5^\circ \pm 0,1^\circ$ drėkinimo kampus [104]. J. H. C. Yang ir K. Teii [105], paveikę deguonies plazma nanokristalinę deimanto dangą, gavo mažesnę nei 2° drėkinimo kampą, o nepaveiktos dangos drėkinimo kampas buvo didesnis nei 90° . Taigi deguonies plazmos poveikis yra perspektyvus metodas pritaikant sterilizaciją. Deguonies plazma sukuria deguonies grupes, kurios lengvai prisijungia prie dangos paviršiaus ir padidina dangos hidrofiliškumą.

Metalo dalelių dydis lemia įtempius. Dangos, kurių kristalitų dydžiai yra mažesni, turi mažesnius įtempius. Kristalitų dydis priklauso nuo darbinių dujų koncentracijos [7, 9, 12].

Volframo atveju didėjant jo koncentracijai dangoje galima išvelgti du vyraujančius dėsningumus. Pirmasis dėsningumas pastebimas, kai dangoje yra mažai volframo, čia didinant volframo kiekį didėja dalelių dydis, tą matome 1.27 paveiksle.



1.27 pav. W-DLC, Mo-DLC ir Nb-DLC dangų kristalitų dydžio priklausomybė nuo $Me/(Me+C)$ santykio [9]

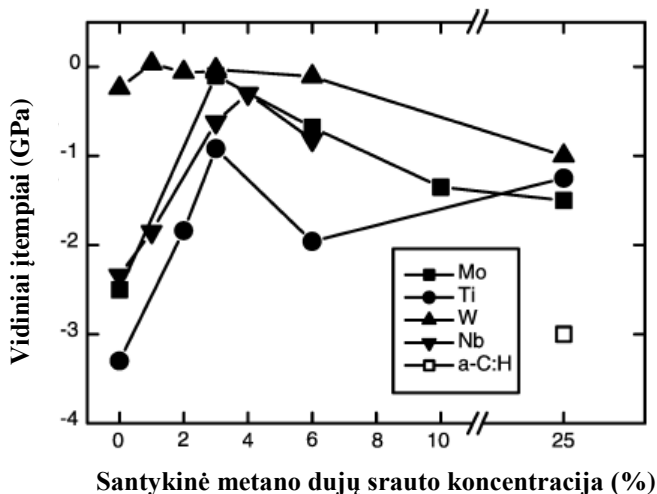
Antras dėsningumas yra tas, jog kristalitai neauga. Tas vyksta nuo 50 % iki visiškai metališkos dangos. Tą galima paaiškinti kristalitų koncentracijos didėjimu dangoje. Iš 3.10 paveikslėlio matyti, jog niobio kristalitų dydis apie 4 nm, o Molibdeno 6 nm. Ryškus dalelių dydžio sumažėjimas matomas, kai parenkamas metalas su didesne lydymosi temperatūra. Didesnės lydymosi temperatūros nulemia mažesnę priemaišų jautrį auginimo metu, todėl susidaro mažesni kristalitai.

Nikelio dangą papildžius anglies atomais, nikelio kristalitai labai sumažėja. Tuo pat metu susidarančio nikelio karbido (Ni_3C) kristalitai yra labai maži. Dangos, nusodintos esant 5 % acetileno koncentracijai, yra sudarytos iš 2 nm kristalitų (tai yra Nikelio ir Ni_3C kristalitai). Tolesnis acetileno koncentracijos didinimas lemia visišką nikelio fazės išnykimą, ir Ni_3C kristalitų dydis išauga. Dangos, nusodintos esant 10 % acetileno koncentracijai, sudarytos tik iš Ni_3C kristalitų, kurių dydis ~ 18 nm, acetileno koncentracijos padidėjimas iki 50 % lemia kristalitų sumažėjimą iki ~1 nm. Tokio pat dydžio kristalitai išlieka acetileno koncentraciją padidinus ir iki 80 %.

Al/a-C:H dangų vidutinis trinties koeficientas mažėja, didėjant CH_4 kiekiui. Esant didesniai nei 40 sccm CH_4 srautui trinties koeficientas lieka pastovus – apie 0,06 [12]. Šios dangos trinties koeficientas yra mažesnis palyginti su a-C:H danga. Ni/a-C:H dangų mažiausias trinties koeficientas (0,23) gaunamas, kai C_2H_2 koncentracija 70–80 %. Esant mažai acetileno koncentracijai (iki 20 %) gaunami trinties koeficientai, labai panašūs į gryno Ni dangų trinties koeficientą. Panašūs rezultatai gaunami ir su Ar/ CH_4 dujomis. Taip pat su šiuo metalu gautos dangos pasižymi trinties koeficiento reikšmės kitimu laike plačiame diapazone [7].

W-DLC dangos pasižymi dideliu šiurkštumo padidėjimu (5,86 nm), kai metalo koncentracija yra tarp 20–50 %. Esant didesnėms metalo koncentracijoms šiurkštumas tiesiškai mažėja iki 2,13 nm esant 85 % W koncentracijai. Ti-DLC dangos RMS (*root-mean-square*) šiurkštumas – 0,37 nm, Nb-DLC – 4,00 nm, Mo-DLC – 1,17 nm gaunamas, kai CH_4 koncentracija kameroje yra maža (3 %) [9]. Al-DLC dangų RMS paviršiaus šiurkštumas mažėja, didėjant CH_4 srautui, ir pasiekus 40 sccm srautą, paviršiaus šiurkštumas išlieka apie 2 nm [12].

Vidinių įtempių priklausomybė nuo santykinio metano srauto į kamerą yra pateikta 1.28 paveikslėlyje.



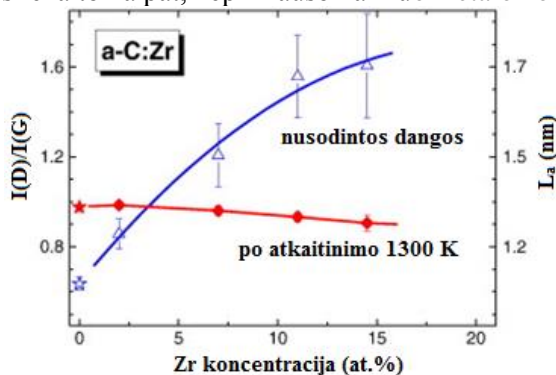
1.28 pav. Metalizuotą a-C:H dangų vidinių įtempių priklausomybė nuo santykinės dujų srauto koncentracijos [9]

Joniniu dulkinimu nusodintos metalų dangos pasižymi apie 3 GPa gniuždymo įtempiais. Tai yra neigiamo prieštampio (-200 V) bandiniams pasekmė. Metano dujų įleidimas į kamerą pirmiausia lemia gniuždymo įtempių sumažinimą iki mažiau nei 1 GPa. Tai pastebima molibdeno, titano, volframo ir niobio dangoms. Labiausiai sumažėja volframo bei molibdeno įtempiai, kai metanas sudaro 3 % viso srauto. Volframo, niobio ir molibdeno turinčiose dangose galima pastebėti, jog atomų dydis veikia įtempius – mažesnių atomų turinčiose dangose susidaro mažesni įtempiai. Metano koncentracijai padidėjus iki daugiau kaip 3 % įtempiai padidėja iki 1 GPa ir išlieka tokie patys koncentracijai pasiekus 25 %. Tokie įtempiai yra mažesni nei tokiomis pat sąlygomis augintų anglies a-C:H dangų (anglies dangų įtempiai 3GPa).

Metalo priemaišos gali skatinti sp^2 klasterių augimą, kas padaro juos didesnius, bet taip pat gali kurti defektus dangoje. Šie du efektai lemia stiprią absorbciją ir siaurėjančią optinę draustinę juostą Me-C:H dangose. Tai matyti W- ir Mo-C:H dangose, kur optinė draustinė juosta plėtėjo, kai metalo priemaišų koncentracija mažėjo. Pastebėta, kad lūžio rodiklis n ir ekstinkcijos koeficientas k Fe-C:H dangoje didėja, didėjant metalo koncentracijai plačiame bangų diapazone, kol pasiekia gryno metalo vertes. Panašūs rezultatai buvo gauti ir Ti-C:H dangoje, kur n ir k padidėja kartu su TiC koncentracija dangoje. Au- ir Ag-C:H dangų šviesos absorbcija mažėja artimoje UV srityje ir didėja esant didesniems bangos ilgiams. Sukurti absorbcijos maksimumai ties 550 nm ir 400 nm yra mažų metalo grūdelių požymis a-C:H matricioje.

Me/a-C:H dangų optinė draustinė juosta yra beveik lygi nuliui, esant didesniai nei 40 % metalo priemaišų kiekiui. Kai metalo kiekis dangoje yra mažesnis nei 40 %, optinės draustinės juostos plotis patenka į draustinės juostos intervalą a-C:H dangų, gautų r.f.-PECVD metodu, tokiais pačiais sąlygomis [9].

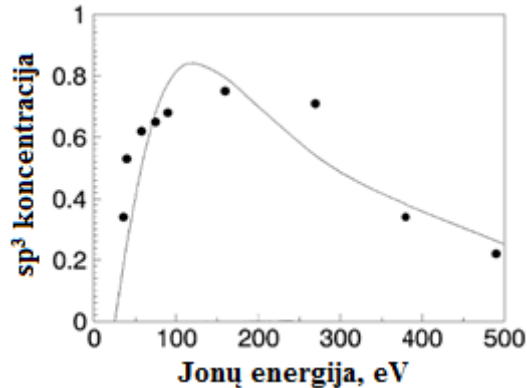
1.29 pav. pavaizduotas cirkonio atominės koncentracijos poveikis I_D / I_G santykiui bei grafito tipo klasterių dydžiui. Matome, kad didesnė cirkonio koncentracija lemia didesnę klasterių dydį. Tai buvo pastebėta ir su kitais metalais: Ti, V ir W, tačiau V ir W šis reiškinys nėra toks stiprus. Esant 20 at. % metalo koncentracijai gaunamas didžiausias poveikis grafito tipo klasterių dydžiui. Dangos atkaitinimas mažina šį poveikį. Taigi, anglies ryšių struktūra a-C:Me atkaitintos dangos matricioje išlieka tokia pat, nepriklausomai nuo metalo koncentracijos [106].



1.29 pav. a-C:Zr dangos I_D / I_G santykio ir kristalito dydžio priklausomybė nuo Zr koncentracijos [106]

1.4 Anglies dangų augimo mechanizmas

Deimanto tipo amorfinės anglies dangai gauti yra labai daug formavimo metodų. Bendras visų metodų bruožas yra tas, kad anglies ir angliavandenilio jonų vidutinė energija būna ~100 eV. Tokios energijos jonas, atsitrenkęs į augančią dangą, formuoja sp^3 ryšius (1.30 pav.).



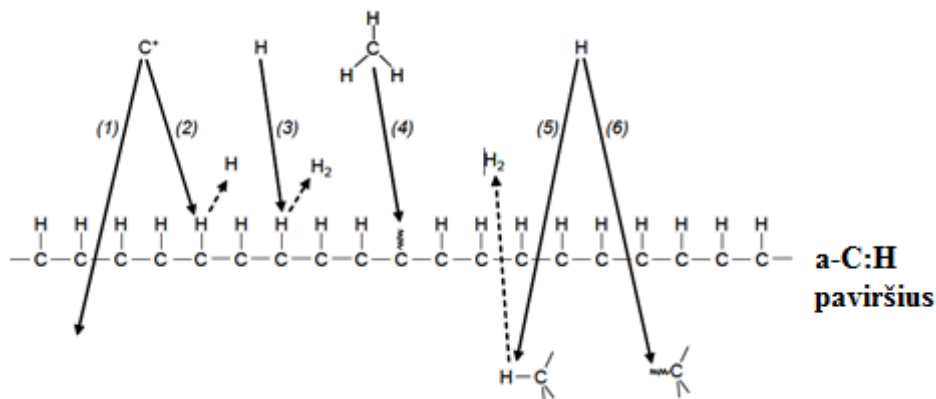
1.30 pav. sp^3 ryšių formavimas priklausomai nuo angliavandenilio vidutinės energijos [4]

a-C:H dangos augimo mechanizmas priklauso nuo naudojamo dangos auginimo metodo. Norint nusodinti kietas anglies dangas, pagrindinis veiksnys yra sp^3 ryšių kiekis. Nusodinimo metodas, kuris skatina sp^3 ryšių susidarymą, yra jonų apšvita. Šis kietų dangų nusodinimo metodas yra suprantamas pagal paviršinės implantacijos modelį (*subplantation model*). Robertson pasiūlė, kad paviršinė implantacija sukuria laikiną tankio padidėjimą, dėl ko lokaliai sukuriama sp^3 ryšiai [107–108]. Anglies jonai, turintys 10–100 eV energiją, gali įsiskverbti į kelių nanometrų dangos gylį, didžiausios energijos dalies netekdami tamprųjų susidūrimų metu su taikinio atomais. Taigi, anglies jonai prasiskverbia pro dangos paviršių ir įstringa tarpiniame dangos priepaviršiniame sluoksnyje. Tai lokaliai padidina tankį. Ryšių struktūra apie įterptą atomą pasikeičia.

Minkštųjų dangų auginimo mechanizmas yra kitoks. 1.31 paveiksle pavaizduoti procesai, vykstantys a-C:H dangos paviršiuje. Priešingai negu ta-C dangos formavime, jonizacijos laipsnis yra daug mažesnis negu 1 ir gali sudaryti tik kelis procentus [109]. PECVD metode neutralios dalelės taip pat dalyvauja dangos augimo procese. Kiekvienos neutralios dalelės indėlis dangos augime priklauso nuo jos prikibimo koeficiento, kurį nulemia jos paviršiaus cheminis aktyvumas [4].

a-C:H dangos paviršius paprastai yra padengtas C-H ryšiais. Tokie radikalai kaip CH_2 gali tiesiogiai prisijungti prie C-C ir C-H paviršiaus ryšių, kadangi šių radikalų prikibimo koeficientas yra artimas 1. O CH_4 molekulė turi visiškai užpildytus ryšius ir jų prikibimo tikimybė yra labai maža ir jo įtaka dangos augimui yra labai menka. Tokių radikalų kaip CH_3 įtaka yra vidutiniška. Šie radikalai gali prisijungti prie dangos paviršiaus, jeigu yra ne visiškai užpildytų ryšių, kurie susidaro pašalinant nuo paviršiaus vandenilio atomams. Vandenilį gali pašalinti atlekiantis jonas, kuris užima jo vietą, taip pat vandenilis gali susijungti su

vandeniliu iš C-H paviršiaus jungčių bei desorbuoti kaip vandenilio molekulė. Prie likusio laisvo ryšio prisijungia CH_3 radikalas [110].



1.31 pav. a-C:H dangos augimo scheminis pavaizdavimas: jonų paviršinė implantacija (1), laisvo ryšio sukūrimas po jono smūgio (2), laisvo ryšio sukūrimas po vandenilio abstrakcijos (3), radikalo prisijungimas prie laisvo ryšio (4), vandenilio abstrakcija iš paviršinio sluoksnio (5), aktyvūs priepaviršiniame sluoksnyje esantys nutraukti ryšiai (6) [110]

Chemiškai neaktyvūs angliavandenilio radikalai yra per dideli, kad galėtų prasiskverbti giliau į sluoksnį, todėl jie gali reaguoti tik su paviršiumi. Vandenilio atomai gali prasiskverbti į maždaug 2 nm dangos gylį [111]. Jis susijungia su kitu vandeniliu ir sudaro vandenilio molekulę, kuri gali desorbuoti arba įstrigti tarp gardelės atomų. Dangos augimas tik per šias chemines reakcijas vyksta tik tuomet, kai nenaudojamas priešštampris ir paviršiaus bombardavimas jonais yra nežymus.

Pagrindiniai amorfinės anglies dangų formavimo metodai:

1. Joninis spindulinis sluoksnių nusodinimas (*Ion beam deposition*);
2. Elektrolankinis nusodinimas (*cathodic arc deposition – CVA*);
3. Joninis dulkinimas (*Sputtering*);
4. Impulsinis lazerinis dangų nusodinimas (*Pulsed laser deposition – PLD*);
5. Cheminis nusodinimas iš garų fazės (*chemical vapor deposition – CVD*).

Joniniame spinduliniame sluoksnių nusodinimo metode dažnai naudojamas ir masių separatorius tarp jonų šaltinio ir padėklo (*Mass selected ion beam (MSIB) deposition*). MSIB metode gaunamos ta-C dangos, kurios yra nusodinamos 10^{-8} Torr vakuume. Jonų šaltiniai dažniausiai būna CO , CO_2 ar angliavandenilių dujos. MSIB trūkumai: maži nusodinimo greičiai, didelė aparatūros kaina. Privalumai: kontroliuojama nusodinamos medžiagos rūšis ir energija; yra išfiltruojami kitos energijos ir rūšies jonai; galima nusodinti dangas keičiant jonų rūšis.

Elektrolankinio nusodinimo metodo privalumas yra didelis jonizacijos laipsnis bei gana didelis dangos nusodinimo greitis 1 nm/s. Jis priklauso nuo katodo srovės. Nusodinant puslaidininkines medžiagas, ar tokias kaip anglis, katodo dėmė turi mažesnę varžą negu aplinkui, todėl ji stengiasi išsilaikyti toje pačioje vietoje išsėsdindama kraterį. Šiuo metodu galime gauti ta-C dangas, sudarytas iš 85 % sp^3 ryšių [112].

Pramonėje anglies dangų gavimui dažniausiai naudojamas metodas yra joninis dulkinimas. Dažnai naudojami dc ir rf joninio dulkinimo metodai apšaudant grafitinį taikinį argono plazma. O kad padidintume dangos nusodinimo greitį, dažniausiai naudojamas magnetroninis dulkinimas. a-C:H dangos yra auginamos reaktyviuoju joninio dulkinimo metodu naudojant Ar ir vandenilio arba metano plazmą. Norint gauti tankesnę dangą ir paskatinti sp³ ryšių formavimąsi, auganti danga apšaudoma antru Ar jonų pluošteliu.

Lazerinės abliacijos dangų nusodinimo metodu gauname ta-C dangas, panašias kaip ir joninio spindulinio ir elektrolankinio dangų nusodinimo metodais. Sp³ ryšių koncentracija šiose dangose gali siekti 70 % [113]. Pagrindinis šio metodo trūkumas yra augančio sluoksnio užteršimas iš taikinio išmuštomis dalelėmis. Didelė kai kurių atplyšusių dalelių energija gali sukelti defektus ant padėklo ir augančioje dangoje. Šių nepageidaujamų dalelių tankis bei jų matmenys priklauso nuo lazerio spinduliuotės bangos ilgio. Didėjant lazerio spinduliuotės bangos ilgiui, šių dalelių tankis bei matmenys taip pat didėja. Norint sumažinti nepageidaujamų dalelių tankį ir matmenis, naudojami besisukantys taikiniai, mechaniniai filtrai, parenkamas tinkamiausias dujų slėgis ir lazerio impulso galia. Taip pat vienas iš šio metodo trūkumų yra nehomogeninis lazerio pluošto energijos pasiskirstymas, sukeliantis nehomogeninį plazmos fakelo profilio ir energijos pasiskirstymą. Vis dėlto impulsinio lazerinio garinimo metodas puikiai tinkamas daugiakomponenčių sluoksnių gavimui naudojant skirtingus taikinius. Be to, yra daug kontroliuojamų parametrų, kurie veikia dangos kokybę. Pavyzdžiui, pats lazeris: lazerio energijos tankis, lazerio bangos ilgis, impulso trukmė, impulso pasikartojimo dažnis. Kiti parametrai, pvz., atstumas tarp taikinio ir bandinio, likutinės dujos ir slėgis bei padėklo temperatūra, gali būti pasirinkti pagal reikalavimus [114].

Dažniausiai laboratorijose naudojamas radijo dažniu aktyvuotas plazminis cheminis nusodinimas iš garų fazės (rf-PECVD). Pagrindinis parametras, veikiantis dangų, suformuotų rf-PECVD metodu, savybes yra neigiamas prieštampis (V_b), kuris nusako suminę energiją, perduodamą iš plazmos dangai nusodinimo metu. V_b labai veikia dangos sudėtį bei morfologiją.

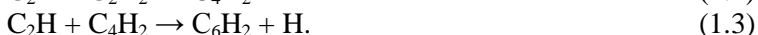
Šiuo metodu galima gauti kietas ir tolygias dangas ant skirtingų dydžių bei formų padėklų. Šio metodo privalumas – maža proceso temperatūra (dažniausiai <300 °C), taip pat gera dangos adhezija su įvairių rūšių padėklais [115]. Pagrindinė problema PECVD metode yra vandenilio efuzija, lemianti sp³ ryšių sumažėjimą netgi esant mažoms temperatūroms 300–400 °C [51]. M. Shinohara ir kt. nustatė, kad terminė vandenilio desorbcija prasideda nuo 300 °C [116].

PECVD procese dažniausiai yra naudojamos metano formavimo dujos, nes reikia mažiausiai energijos ($E=410$ kJ/mol) nutraukti sp³ hibridizacijos vandenilio jungtis su anglimi. Pastaruoju metu daug dėmesio susilaukė acetilenas, kaip perspektyvus angliavandenilio šaltinis, auginant amorfinės anglies dangas, nes padidinamas dangos auginimo greitis [117–121]. M. K. Hassan ir kt. nustatė, kad dangos augimo greitis iš C₂H₂ dujų yra tris kartus didesnis nei iš CH₄ dujų, nepriklausomai nuo RF generatoriaus galios [72].

C₂H₂ molekulės disocijuoja dėl susidūrimų su elektronais:



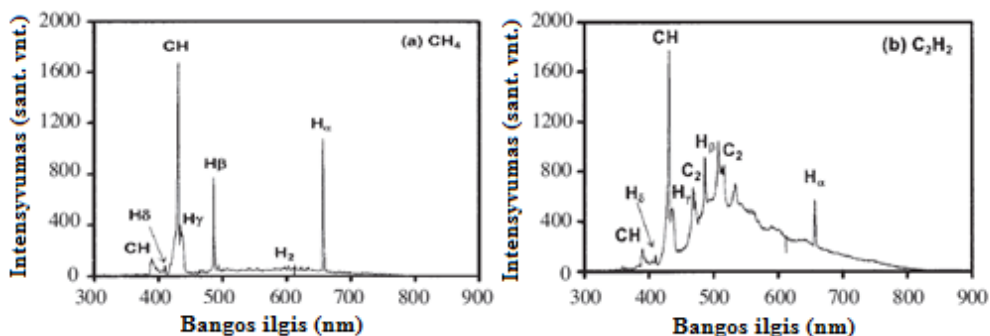
C₂H gali reaguoti su kitomis dujų molekulėmis:



C₂H radikalai yra absorbuojami paviršiaus, ir taip auga danga. Tačiau ir kiti radikalai, pvz., C₂H₃, C₄H₃ ir C₆H₃, reaguoja su paviršiumi skatindami dangos augimą, bet C₂H yra pagrindinis radikalas.

C₂H radikalai turi didelę tikimybę desorbuoti nuo dangos paviršiaus [122].

1.32 pav. pavaizduoti CH₄ ir C₂H₂ plazmų emisijos spektrai esant 100 W RF generatoriaus galiai ir 70 sccm dujų srautui [72].



1.32 pav. CH₄ ir C₂H₂ plazmų tipiniai emisijos spektrai esant 100 W RF generatoriaus galiai ir 70 sccm CH₄ (a) ir C₂H₂ (b) dujų srautui [72]

Kaip matome, abiem atvejais CH radikalų intensyvumai yra beveik lygūs. O šitie radikalai iš esmės ir formuoja dangą. Reakcijos lygtys, kai susidaro C ir CH radikalai:



A. Baby ir kt. apskaičiavo 1.1, 1.4 ir 1.6 reakcijų greičius $2,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$, $1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ir $2,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ atitinkamai.

Taip pat matome, kad H_α intensyvumas C₂H₂ plazmoje yra per pusę mažesnis nei CH₄ plazmos. CH radikalų ir H_α intensyvumų santykis C₂H₂ plazmoje yra apie 3:1, o CH₄ plazmoje 3:2. Be to, žinome, kad vandenilio atomai padidina dangos cheminį šūdinimą [123–125]. Todėl dangos auginimo greitis iš C₂H₂ dujų yra didesnis nei iš CH₄ dujų. Didelis C₂ radikalų kiekis C₂H₂ plazmoje taip pat prisideda prie didesnio dangos augimo greičio [72].

1.5 Anglies dangų su metalo priemaišomis formavimo metodai

Yra du būdai, kaip pakeisti anglies dangas nanodalelėmis / klasteriais:

1. Nusodinti nanodaleles ant dangos paviršiaus elektrocheminiu nusodinimu arba fizikiniu dangų nusodinimu iš garų fazės, arba cheminiu nusodinimu iš garų fazės.
2. Metalo įterpimas į DLC dangą jonų implantacijos metodu arba metalų nusodinimu, kai auginama pati anglies danga.

Norint įterpti metalo priemaišas į dangą dažniausiai naudojamas magnetroninio dulkinimo, maišyto su rf-PECVD, metodas arba reaktyvusis magnetroninis dangų nusodinimas [7–10, 12, 126]. Nehidrogenizuotoms, t. y. a-C:Me, dangoms gauti naudojami impulsinis lazerinis dangų nusodinimas, MSIB, FCVA ir MePIID (*Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*) metodai. Taip pat gali būti naudojamas termoelektroninio vakuuminio lanko (TVA – *thermionic vacuum arc*) metodas. Šiuo metodu gaunamos lygaus paviršiaus, mažo trinties koeficiento (0,19), tolygaus storio ir didelės sp^3 ryšių koncentracijos metalo turinčios nanostruktūrinės dangos [11]. Naudojami ir kiti metodai, pvz., nehidrogenizuotoms a-C dangoms gauti naudojamas ir PDC-FCVA (*pulsed dual-cathode arc deposition*), kur naudojamas priešitampis tik esant anglies plazmai. Tai sumažina nepageidaujamą dangos dulkinimą, kai sunkūs ir didelės energijos turintys metalo jonai atsitrenkia į dangą. Reikėtų paminėti, kad atlekiantys jonai turi ne tik kinetinės, bet taip pat ir potencinės energijos. Tai gali veikti dangos augimo struktūrą bei ryšius tarp metalo ir anglies atomų [127].

Metalo klasteris, esantis ant paviršiaus, veikia kaip katalitinis centras, ir gali formuoti nanodarinius (nanovamzdeliai, nanosvogūnai ir kt.). Esant metalo sluoksniui nanovamzdeliai formosis tik esant tam tikram metalo sluoksnio storiui. X. Sun ir kt.[128] nustatė, kad dažniausiai naudojamiems katalizatoriams Fe ir Ni kritinis metalo sluoksnio storis yra ~10 nm. Naudojant Co katalitinį sluoksnį kritinis sluoksnio storis yra 6 nm [129]. Tik esant tokiam metalo sluoksnio storiui neuutrūkstamai formuojasi tankūs nanovamzdeliai.

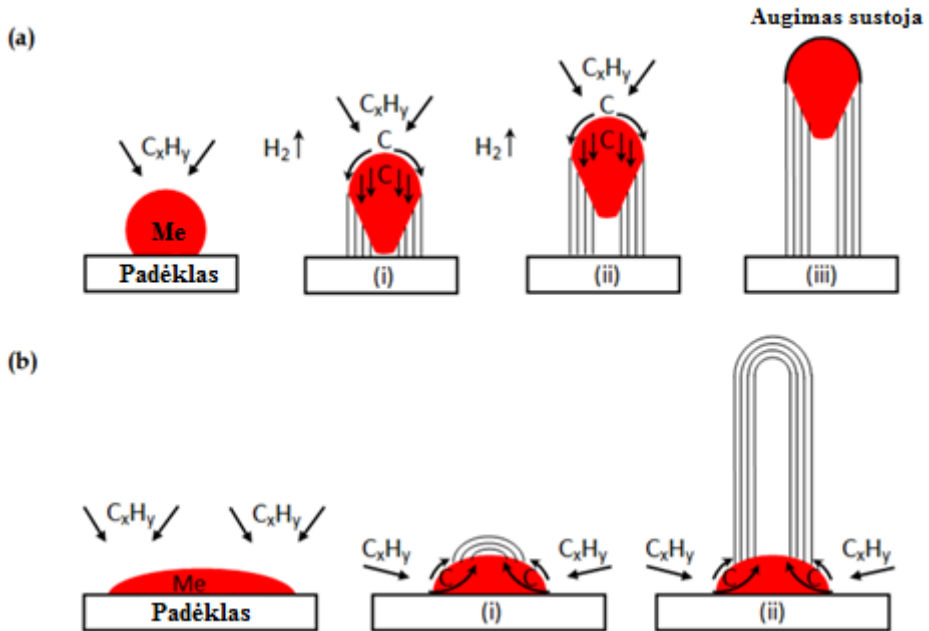
Apibendrintos nuomonės apie nanovamzdelių augimo mechanizmą vis dar nėra, tačiau ar reikalingos katalizatoriaus dalelės auginant anglies nanovamzdelius, jau nediskutuojama. Iš pradžių buvo manoma, kad tik geležies šeimos elementai, pvz., Fe, Co, Ni, dėl didelės ryšio energijos su anglies atomais gali būti katalitinės dalelės anglies nanovamzdelių formavimuisi [130]. Tačiau tyrinėtojai patvirtino, kad ir taurieji metalai, pvz., Au, Ag, Pt ir Pd, taip pat gali būti katalitinės dalelės [131, 132]. Vėliau daugybė metalų buvo tyrinėjami kaip galimi katalizatoriai nanovamzdelių augimui. Ir buvo patvirtinta, kad tokie metalai kaip Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg ir Al gali būti katalitinės dalelės auginant anglies nanovamzdelius [133]. Dabartiniu metu priimta, kad beveik visų metalų nanodalelės gali būti katalitinės dalelės. Tačiau D. Takagi ir kt. vienasienius bei dvisienius anglies nanovamzdelius užaugino iš etanolio CVD metodu naudodami puslaidininkines nanodaleles SiC, Ge ir Si [134]. Steiner ir kt. nustatė, kad ZrO_2 taip pat gali būti naudojamas kaip katalitinės dalelės auginant tiek vienasienius, tiek daugiasienius anglies nanovamzdelius [135]. Iš keraminių medžiagų kaip katalitinės dalelės anglies nanovamzdelių augimui dažniausiai naudojamas Al_2O_3 [136].

Tiriant identiškomis sąlygomis metalo katalitinių dalelių aktyvumą su skirtingomis angliavandenilių dujomis, pastebėta, kad C_2H_2 ir C_2H_4 yra labiau reaktyvios nei CH_4 [137, 138]. Buvo spėjiojama, kad katalitinės dalelės virtimas į karbidą taip pat gali labai veikti katalitinį procesą.

Kai katalizatoriaus dalelė yra užnešta ant padėklo, priklausomai nuo katalizatoriaus dalelės sąveikos su padėklu, galimi du nanovamzdelio augimo būdai. Nanovamzdeliai gali susidaryti šakninio augimo būdu (1.33 pav. b), kai

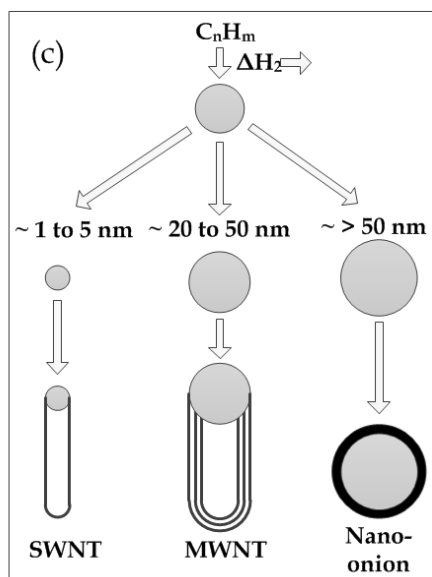
nanovamzdelis auga į viršų nuo metalo dalelės, kuri lieka prisijungusi prie pagrindo, arba viršūnės augimo būdu, kai dalelės atitrūksta ir juda augančio nanovamzdelio galvutėje (1.33 pav. a). Priklausomai nuo katalizatoriaus dalelės dydžio galima gauti vienasienius arba daugiasienius nanovamzdelius [139].

Katalizatoriaus dalelės būna rutulio arba kriaušės formos. Pastaruoju atveju nusėdimas vyksta tik ant vienos pusės (mažesnio išlinkimo paviršiaus). Nustatyta, kad Fe, Co ir Ni katalizatoriaus dalelės, auginant anglies nanovamzdelius aukštoje temperatūroje CVD metodu, dinamiškai keičia savo formą, tačiau viso nanovamzdelio augimo metu išlieka kristalinės [140–147].



1.33 pav. Anglies nanovamzdelio augimo mechanizmai: viršūnės augimas (a) ir šakninis augimas (b) [139]

Katalizatoriaus dalelės dydis formuojant anglies nanovamzdelius yra labai svarbus.

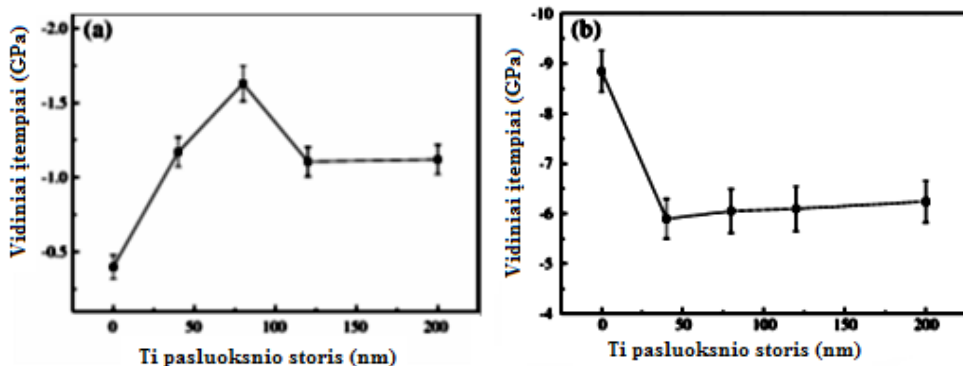


1.34 pav. Katalizatoriaus dalelės [148]

Dalelės, kurių diametras yra ~1 nm, daugiausia formuoja vienasienius anglies nanovamzdelius (1.34 pav.). Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai formuojasi, kai katalizatoriaus dalelės skersmuo yra 10–50 nm. Sienelių skaičius didėja, didėjant katalizatoriaus dalelės skersmeniui. O jeigu šis skersmuo yra didesnis nei 50 nm, formuojasi nanosvogūnas [148].

1.6 Metalinių pasluoksnių įtaka amorfinių anglies dangų augimui

Kaip jau buvo minėta anksčiau, labai didelė problema yra prasta DLC dangos adhezija su padėklu, kuri trukdo šių dangų komercizacijai. Paskutiniu metu vienas iš būdų sumažinti šią problemą yra įterpti pasluoksnį tarp padėklo ir DLC dangos. Pasluoksnis sukuria difuzijos barjerą angliui difunduoti į padėklą bei sumažina šiluminius įtempius. Įtempiai dangoje susideda iš šiluminių įtempių ir vidinių įtempių. Šiluminiai įtempiai atsiranda dėl skirtingų dangos ir padėklo šiluminio plėtimosi koeficientų. Įterpus pasluoksnį su panašesniu šiluminio plėtimosi koeficientu, galima sumažinti dangos vidinius ir paviršiaus įtempius bei pagerinti dangos adheziją. 1.35 pav. pavaizduota DLC dangos vidinių įtempių priklausomybė nuo pasluoksnio storio.



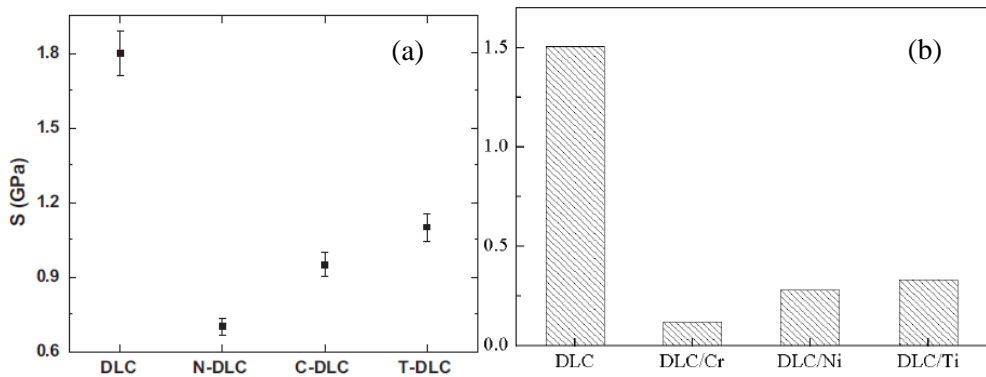
1.35 pav. DLC dangos vidinių įtempių priklausomybė nuo Ti pasluoksnio storio a – nusodintos ant silicio padėklo, b – ant plieno padėklo [149]

Šiluminio plėtimosi koeficientai DLC dangos, Si (100) padėklo, plieno padėklo ir Ti pasluoksnio yra $2,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $4,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [149]. Kai DLC danga yra nusodinama ant Si padėklo, šiluminiai įtempiai dangoje yra maži dėl nedidelio šiluminių plėtimosi koeficientų skirtumo. Ir dangos įtempius labiausiai lemia vidiniai įtempiai, atsirandantys dangai augant. Kaip matome, didžiausi dangos, nusodintos ant Si padėklo, vidiniai įtempiai gaunami esant 70 nm Ti pasluoksnio storiui. DLC dangos, nusodintos ant plieno padėklo su Ti pasluoksniu, vidiniai įtempiai yra kur kas mažesni nei tiesiogiai nusodintų ant plieno padėklo (1.36 pav.). Šiuo atveju Ti pasluoksnis sumažina šiluminių plėtimosi koeficientų skirtumą tarp dangos ir padėklo, ir, tuo pačiu, sumažėja ir dangos vidiniai įtempiai.

B. Zhou ir kt., tirdami DLC dangas su 20 nm Ti pasluoksniu, nustatė, kad suspaudžiamieji įtempiai sumažėja [150]. N. Dwivedi ir kt. nustatė, kad liekamieji įtempiai su Ti pasluoksniu taip pat sumažėja. DLC dangos liekamieji įtempiai 1,8 GPa, o su 14 nm Ti pasluoksniu dangos liekamieji įtempiai sumažėja iki 1,1 GPa. Tačiau 27 nm vario pasluoksnis liekamuosius įtempius dar labiau sumažina iki 0,95 GPa. Labiausiai liekamuosius įtempius sumažina azoto priemaišos, įterptos į DLC matricą (1.37 pav. a) [151]. Toks didelis liekamųjų įtempių sumažėjimas įterpus į DLC matricą azoto priemaišas gali būti paaiškintas tokiais veiksniais:

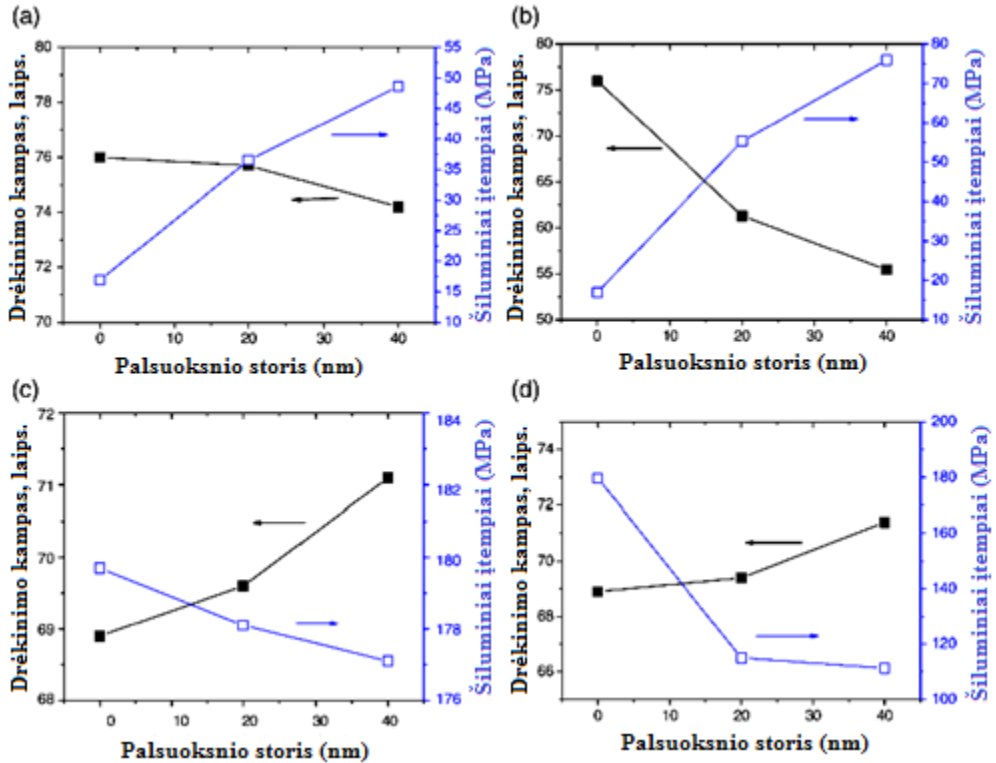
- azoto įterpimas į DLC dangą padidina sp^2 grafitinių ryšių kiekį;
- skatina sp^3 C-C ryšių pažeidimus.

Vienas iš populiariausių metodų sumažinti DLC dangos, užaugintos ant metalo pasluoksnio, įtempius yra atkaitinimas vakuume. B. Zhou ir kt. tirdami DLC, Cu/DLC ir DLC/Cu nustatė, kad dangos atkaitinimas sumažina DLC ir DLC/Cu dangų įtempius. Didinant temperatūrą šių dangų įtempiai tiesiškai mažėja. Cu/DLC dangų įtempiai yra mažesni nei DLC dangos, tačiau atkaitinimas įtempių neveikia [152].



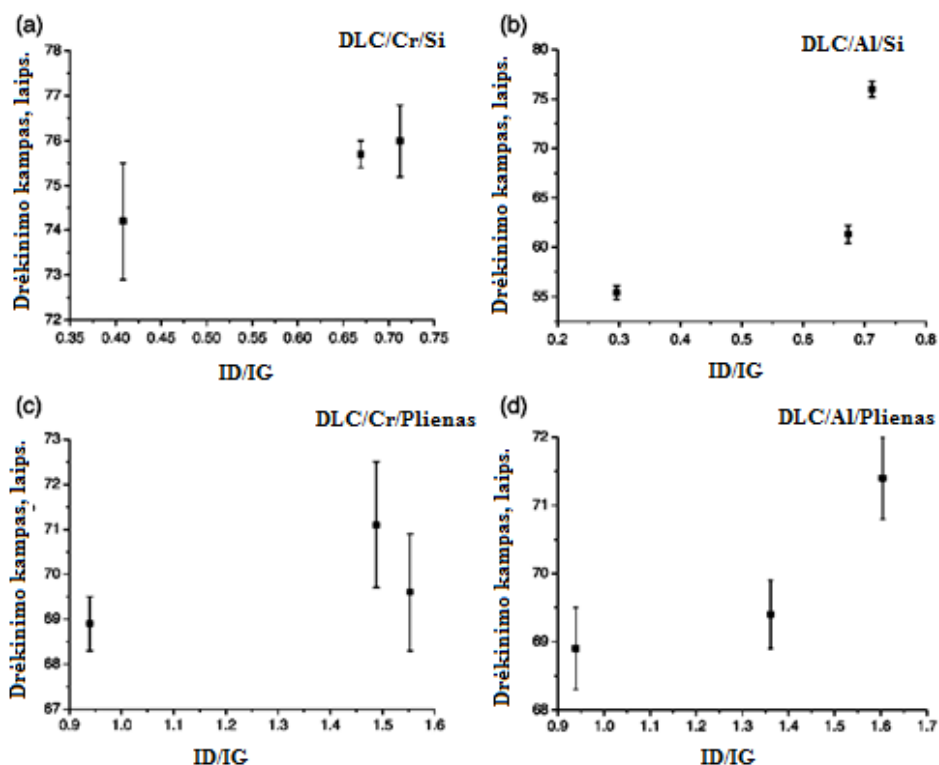
1.36 pav. DLC dangų ir DLC dangų su Cu, Cr, Ni, Ti pasluoksniais ar azoto priemaišomis vidiniai įtempiai [151, 153]

Dangos įtempius veikia ir dangos storis bei metalo rūšis. Youngsook Jeon ir kt. užauginę labai plonas 5–15 nm dangas ant p tipo Si (100) padėklo su metalo (Cr, Ni ar Ti) pasluoksniu tarp padėklo ir DLC dangos taip pat gavo sumažintus liekamuosius įtempius. Metalo pasluoksnis liekamuosius įtempius sumažino iki 0,34 GPa. Mažiausi liekamieji įtempiai (0,11 GPa) gaunami su Cr pasluoksniu (1.37 pav.) [153]. C. Wei ir C.-H. Chen taip pat nustatė, kad įtempiai su Ti pasluoksniu yra kur kas didesni nei su Cr pasluoksniu. Šie autoriai taip pat nustatė, kad nei Ti, nei Cr pasluoksniai nėra tinkami silicio ir stiklo padėklams [154]. C. Wei ir J.-Y. Yen [155] nustatė, kad tiek su Ti pasluoksniu, tiek su Cr pasluoksniu dangos adhezija yra prasta ir didėjant DLC dangos storiui adhezija prastėja, nors esant skirtingiems dangos storiams su Cr pasluoksniu rezultatai visada buvo gaunami geresni. Tačiau įrodyta, kad Ti ir Cr pasluoksniai yra tinkami Cu [156,157] ir plieno padėklams [158–160]. C. Wei ir kt. nustatė, kad ne tik Cr pasluoksnis ant Si netinka pagerinti adhezijai, bet ir su Al pasluoksniu adhezija yra prastesnė nei dangos, nusodintos tiesiogiai ant Si padėklo, dėl didelio šiluminio plėtimosi koeficientų skirtumo. Al pasluoksnis pagerina DLC dangos adheziją ant plieno [161]. Pasluoksnis veikia ir kitas dangos savybes. 1.38 paveiksle pavaizduota pasluoksnio įtaka drėkinimo kampui bei šiluminiams įtempiams.



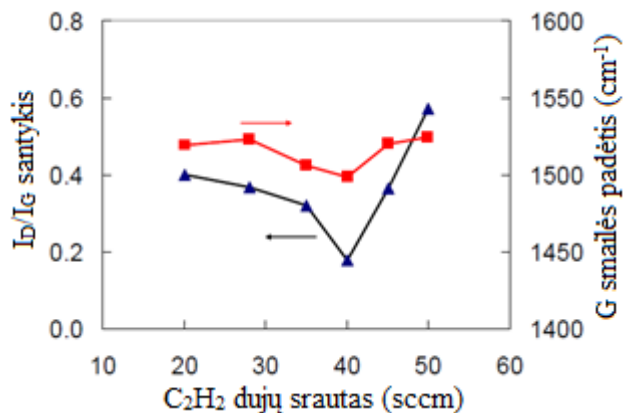
1.37 pav. Drėkinimo kampo ir šiluminių įtempių priklausomybė nuo pasluoksnio storio a – Si/Cr/DLC, b – Si/Al/DLC, c – plienas/Cr/DLC, d – plienas/Al/DLC dangų [161]

Kaip matome, didesni terminiai įtempiai dangą daro labiau hidrofilinę. Taigi pasluoksnis veikia ne tik dangos adheziją, bet ir keičia dangos hidrofobiškumą. Youngsook Jeon ir kt. nustatė, kad DLC dangos, nusodintos ant Si padėklo, drėkinimo kampas yra 72°. O su metalo (Cr, Ni, Ti) pasluoksniais drėkinimo kampas svyravo nuo 83° iki 88° [155]. Drėkinimo kampas priklauso ir nuo I_D / I_G santykio (1.38 pav.). Didesnis drėkinimo kampas gaunamas esant didesniam I_D / I_G santykiui. Al ir Cr pasluoksnis tarp silicio ir DLC dangos sumažina sp^3 ryšių kiekį dangoje. DLC dangos, nusodintos ant silicio padėklo, sp^3 ryšių kiekis dangoje 51 %. O su 20 nm Cr pasluoksniumi sp^3 ryšių kiekis sumažėja iki 38 %, o su tokio pat storio Al pasluoksniumi sp^3 ryšių kiekis sumažėja iki 33 %. Esant didesniam Cr ir Al pasluoksnio storiui (40 nm) sp^3 ryšių kiekis dar labiau sumažėja: su Cr pasluoksniumi iki 32 %, o su Al pasluoksniumi iki 27 %. Nusodinant DLC dangas ant SUS 304 plieno padėklo rezultatai priešingi. DLC dangos, nusodintos ant plieno padėklo, sp^3 ryšių kiekis – 48 %. Su 20 nm Cr pasluoksniumi sp^3 ryšių kiekis padidėja iki 67 %, o su Al pasluoksniumi iki 56 %. Su 40 nm Cr pasluoksniumi sp^3 ryšių kiekis padidėja iki 68 %, o su Al pasluoksniumi iki 61 % [161].



1.38 pav. DLC dangų su Cr ir Al pasluoksniais drėkinimo kampo priklausomybė nuo I_D / I_G santykio

Sp^2 ir sp^3 ryšių kiekis (I_D / I_G santykis) priklauso ir nuo acetileno dujų srauto. J. Wang ir kt. [162] nustatė, kad DLC dangos, nusodintos ant aliuminio padėklo, padengto NiP su rutenio pasluoksniu tarp dangos ir padėklo, I_D / I_G santykio minimumas gaunamas esant 40 sccm acetileno srautui (1.39 pav.).

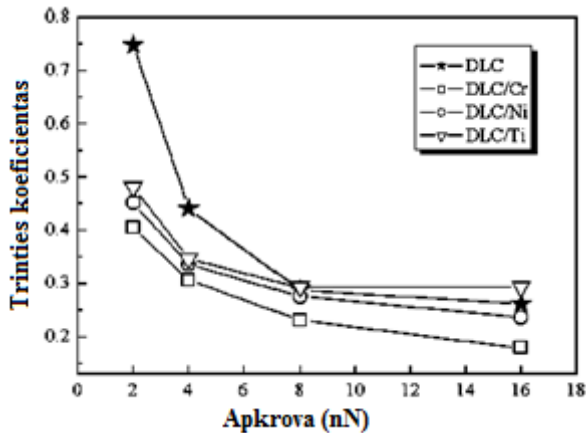


1.39 pav. a-C:H dangos su Ru pasluoksniu I_D / I_G santykio bei G smailės padėties priklausomybė nuo C_2H_2 dujų srauto [162]

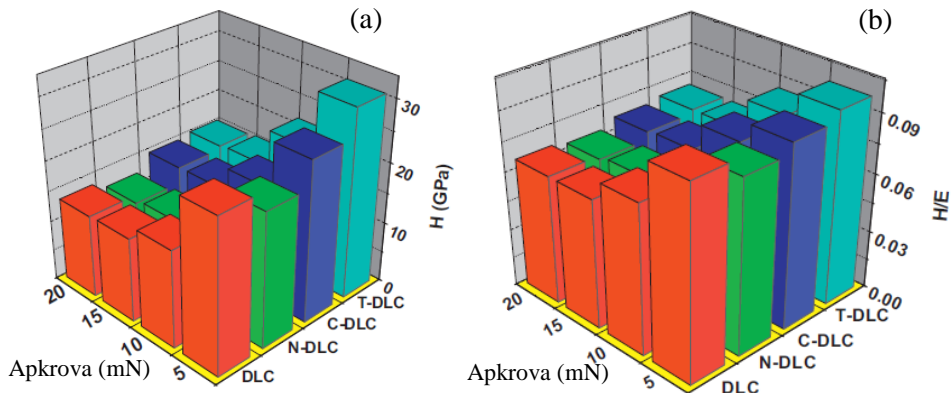
G smailės padėties pasislinkimas į didesnių reikšmių sritį bei I_D / I_G santykio didėjimas esant didesniai negu 40 sccm C_2H_2 dujų srautui parodo, kad sp^3 ryšių kiekis dangoje sumažėja, o sp^2 ryšių kiekis padidėja. Mechaninės savybės (kietumas), kurios priklauso nuo I_D / I_G santykio esant didesniai nei 40 sccm acetileno dujų srautui turėtų pablogėti. Tokia 1.40 pav. priklausomybė gali būti paaiškinta vandenilio kiekiu dangoje. Yra žinoma, kad vandenilis a-C:H dangoje skatina sp^3 ryšių susidarymą, bet kai H yra per daug, jis sukuria daug $=CH_2$ grupių bei prastą skersinių jungčių tinklą, kurį veikia jonų bombardavimas. Didelis vandenilio kiekis skatina polimerinės dangos formavimąsi. I_D / I_G santykio padidėjimas bei G smailės padėties pasislinkimas į didesnių reikšmių sritį gali būti priskirtas C-C sp^3 (arba / ir C=C sp^2) ryšių sumažėjimui ir C-H ryšių padidėjimui [162].

Žinoma, kad paladžio dangos gali absorbuoti ir aktyvuoti vandenilį net esant kambario temperatūrai. M. Roy ir kt. tirdami a-C:H dangas su nanokristaliniu paladžio pasluoksniu nustatė, kad Si/nc-Pd/a-C:H dangos turi daugiau sp^3 -C ryšių nei Si/a-C:H dangos [163]. Tai vienas iš metodų, kaip galima a-C:H dangas padaryti kietesnes.

Ypač plonų DLC dangų trinties koeficientas kinta nuo 0,74 iki 0,27 priklausomai nuo apkrovos. Tačiau su Cr pasluoksniu esant 16 nN apkrovai trinties koeficientas nukrenta iki 0,17 (1.40 pav.). Tiriant tribologines šių dangų savybes BOD (*Ball-on-Disk*) metodu atmosferoje nustatyta, kad dangų su Ti ir Ni pasluoksniais trinties koeficientas pradinio ciklo metu staigiai padidėja ir po pirmų 500 ciklų šios dangos yra sugadinamos. O dangos su Cr pasluoksniu trinties koeficientas kaip ir prieš tai pasižymi mažu 0,14 trinties koeficientu, kuris išlieka stabilus visų 3500 ciklų metu [153].



1.40 pav. DLC dangos ir DLC dangos su Ni, Ti ar Cr pasluoksniu trinties koeficiento priklausomybė nuo apkrovos [153]

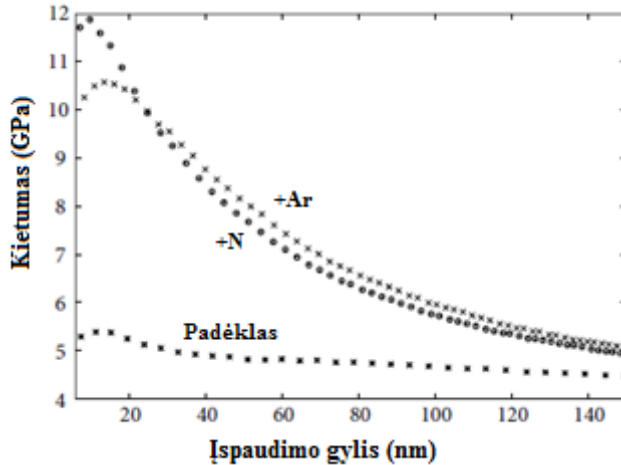


1.41 pav. DLC, DLC su N priemaišomis ir DLC su Cu ir Ti pasluoksniais dangų kietumo (a) ir H/E santykio (b) priklausomybė nuo 5 mN, 10 mN, 15 mN ir 20 mN apkrovos [151]

1.41 pav. pavaizduotas DLC, DLC su N priemaišomis ir DLC su Cu ir Ti pasluoksniais dangų kietumo priklausomybė esant 5 mN, 10 mN, 15 mN ir 20 mN apkrovai. Tokiu atveju, kai minkšta danga yra nusodinama ant kieto padėklo, kietumas (H) mažėja didėjant prasiskverbimo gyliui. Šiuo atveju visos dangos buvo nusodintos ant Si padėklo, kuris yra minkštesnis nei visos šios DLC dangų rūšys. Kaip matome, DLC dangos su N priemaišomis kietumas yra mažesnis nei DLC dangų su Cu ar Ti pasluoksniu. Esant 5 mN apkrovai DLC dangos kietumas – 25,1 GPa, DLC su N priemaišomis – 22 GPa, DLC su Cu pasluoksniu – 26,2 GPa, DLC su Ti pasluoksniu – 30, 8 GPa. Taigi, įterpus į DLC dangą N priemaišų sumažėja ne tik įtempiai, bet ir dangos kietumas. O Cu ar Ti pasluoksniai ne tik sumažina įtempius, bet ir šiek tiek padidina dangos kietumą. Įterpiant N priemaišas į DLC dangą, azotas skatina N-H ir C-N ryšių susidarymą bei C-H ryšių nutraukimus, todėl šios dangos kietumas sumažėja. Tamprumo modulis kinta taip pat kaip ir kietumas. Esant 5 mN apkrovai DLC dangos tamprumo modulis – 257,2 GPa, DLC su N priemaišomis – 250 GPa, DLC su Cu pasluoksniu – 280,9 GPa, o DLC su Ti pasluoksniu – 314 GPa. Atsparumas nusidėvimui yra taip pat svarbus dangų parametras, nusakantis jų kokybę. H/E apibūdina ne tik tamprumo ir plastines savybes, bet ir suteikia informacijos apie atsparumą nusidėvimui. 1.41 pav. b pavaizduota, kaip keičiasi DLC, N-DLC, Cu/DLC, Ti/DLC dangų H/E, esant skirtingoms apkrovoms. Esant 5 mN apkrovai mažiausia H/E vertė (0,088) yra DLC dangos su N priemaišomis, o didžiausia (0,098) su Ti pasluoksniu. Taigi DLC dangos su Ti pasluoksniu turi didesnę atsparumą dilimui ir tokios dangos gali būti panaudotos ne tik kaip apsauginės dangos, bet ir kaip atsparios dilimui dangos, pvz., kietuosiuose diskuose [151].

P. Vlcek ir kt. tyrinėdami anglies dangas su 20 nm W pasluoksniu, nusodintas ant Ti6Al4V lydinio, nustatė, kad didžiausias dangos kietumas (12 GPa) aptinkamas esant 8 nm prasiskverbimo gyliui, kai anglies danga papildomai buvo bombarduojama Ar jonais (1.43 pav.) Šios dangos gaunamas ir didžiausias Jungo

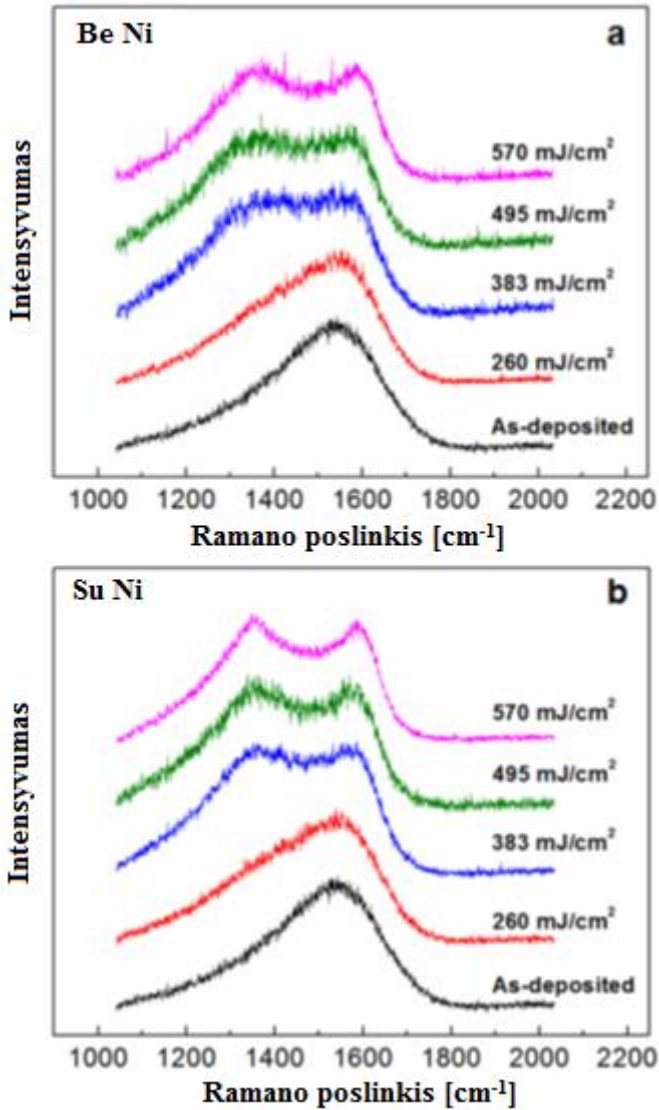
modulis (143 GPa), esant 7 nm prasiskverbimo gyliui. Apšaudant dangas N jonais dangos kietumas 10,5 GPa aptinkamas 13–18 nm gylyje, o Jungo modulis 122 GPa – 7–8 nm gylyje. Trinties koeficientas anglies dangos su W pasluoksniu papildomai apšaudant Ar jonais sumažėja iki 0,08, o apšaudant N jonais – 0,11 [164].



1.42 pav. Anglies dangos su W pasluoksniu kietumo priklausomybė nuo įspaudimo gylio. Dangos papildomai buvo apšaudomos Ar arba N jonais [164]

1.7 Anglies dangų apšvita lazeriu

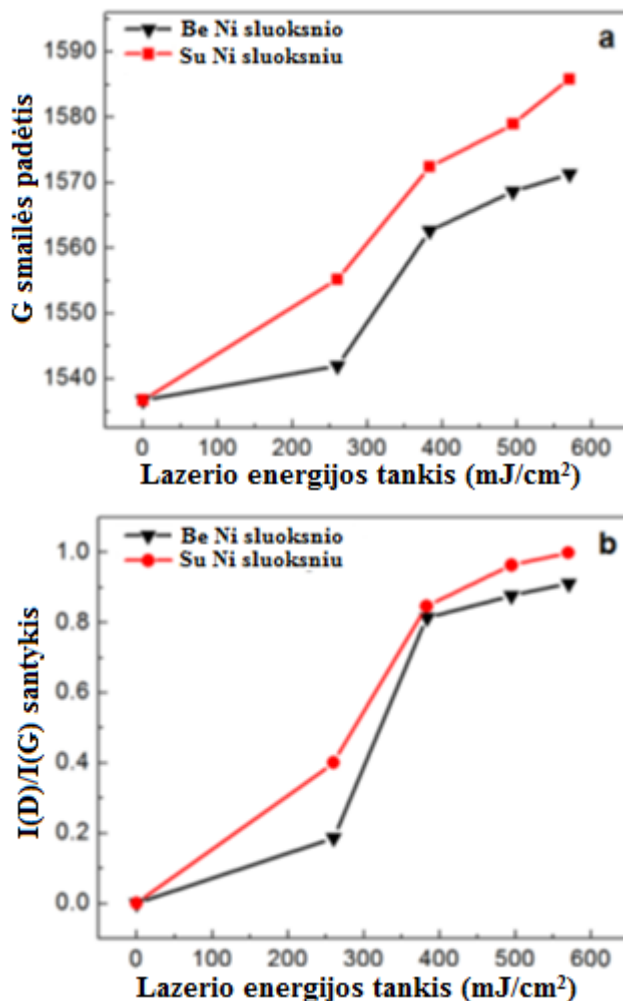
1.43 pav. a pavaizduoti a-C dangų Ramano spektrai nusodintos ir atkaitintos 248 nm *KrFExcimer* lazeriu dangos, esant skirtingiems lazerio energijos tankiams. Pagrindinis skirtumas, atsirandantis po lazerio apšvitos, yra G smailės padėties pasikeitimas ir D smailės išryškėjimas. Dangų su 15 nm Ni sluoksniu ant a-C dangos viršaus D smailė lazerio energijos tankiui yra jautresnė (1.43 pav. b).



1.43 pav. Atkaitintos 248 nm *KrFExcimer* lazeriu esant skirtingiems lazerio energijos tankiams Ramano spektrai: a – nusodintos a-C dangos, b – a-C dangos su 15 nm Ni sluoksniu ant viršaus [165]

Kaip matome, esant 260 mJ/cm^2 lazerio energijos tankiui fazinių virsmų a-C dangoje nėra. O nuo 383 mJ/cm^2 lazerio energijos tankio formuojasi kristalinė sp^2 danga, kuri turi grafitines plokštumas, išsidėsčiusias lygiagrečiai padėklui [165].

Didėjant lazerio energijos tankiui G smailė slenkasi į didesnę banginio skaičiaus reikšmių pusę (1.44 pav. a). Tai rodo, kad mažėja sp^3 ryšių kiekis, daugiau formuojasi benzeno žiedu ir sp^2 ryšiais susijungusių atomų klasteriai. Didėjant lazerio energijos tankiui didėja ir I_D / I_G santykis (1.44 pav. b), o tai reiškia, kad vidutinis klasterių, susijungusių sp^2 ryšiais į benzeno žiedą, dydis padidėja.

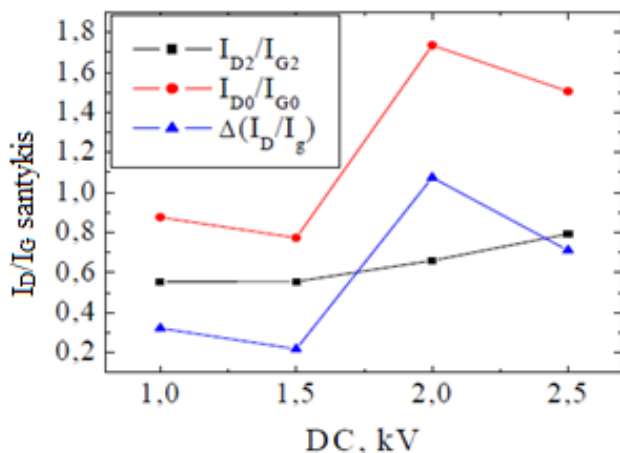


1.44 pav. Nusodintos a-C dangos ir dangos su 15 nm Ni sluoksniu ant viršaus G smailės padėties (a) ir I_D / I_G santykio (b) priklausomybė nuo lazerio energijos tankio [165]

Lentelėje pateiktas vidutinis į benzeno žiedą susijungusių klasterių dydis, apskaičiuotas pagal I_D / I_G santykį. Tikima, kad grafitizaciją galima padidinti įterpiant metalą, pvz., Ni, tai paaškina skirtingą grafitizacijos laipsnį tarp šių skirtingo tipo dangų po lazerinio atkaitinimo.

1.3 lentelė DLC dangos vidutinis klasterių dydis, nustatytas pagal I_D / I_G santykį [165]

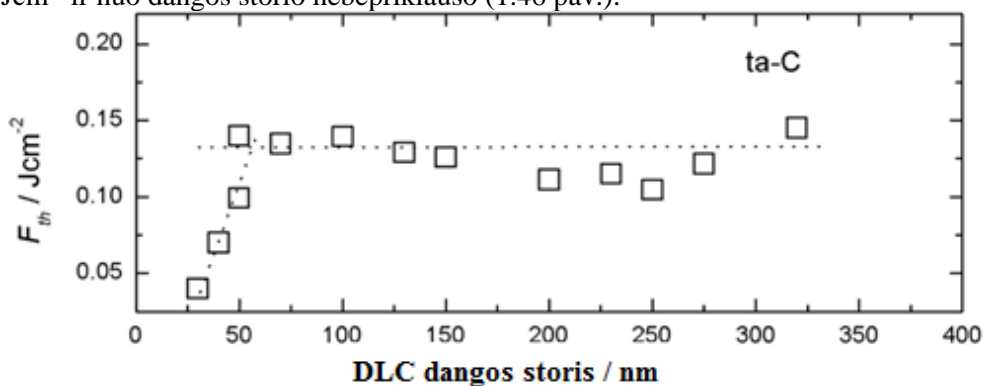
Lazerio energijos tankis (mJ/cm ²)	La (Å) (be Ni sluoksniu)	La (Å) (su 15 nm Ni sluoksniu ant dangos viršaus)
0	0	0
260	5,38	10,73
383	12,16	12,93
495	12,63	13,36
570	12,88	13,50



1.45 pav. D ir G smailių intensyvumo santykio priklausomybė nuo nuolatinės įtampos prieš lazerinį atkaitinimą (D2) ir po lazerinio atkaitinimo [166]

S. Tinchev ir kt. [166] tirdami a-C:H dangų, užaugintų iš benzeno DC CVD metodu, Ramano spektrus nustatė, kaip keičiasi I_D / I_G santykis nuo nuolatinės įtampos lazeriu atkaitintų bei neatkaitintų dangų (1.45 pav.). Visų dangų I_D / I_G santykis po lazerinio atkaitinimo labai padidėjo. Toks padidėjimas yra dėl grafitizacijos, nes taip pat buvo nustatytas ir G smailės padėties pasislinkimas iš 1510 cm^{-1} į 1573 cm^{-1} . Tai reiškia, kad dangos po lazerinio atkaitinimo tapo grafitinės. T. Roch ir kt. [167] nustatė, kad ta-C dangą paveikus lazerio spinduliuote I_D / I_G santykis padidėja, t. y. dangos tampa grafitiškesnės. O atšokusios nuo padėklo dangos turėjo didžiausią I_D / I_G santykį $\sim 1,1$. Laikydami, kad L_a yra vidutinis atstumas tarp defektų, o ne klasterių dydis, jie gavo, kad grafeno klasterių vidutinis atstumas tarp defektų yra $\sim 1\text{--}4 \text{ nm}$.

M. Forster ir kt. [168] nustatė ta-C dangos abliacijos ir modifikacijos ribos priklausomybę nuo storio. Ši riba priklauso nuo storio, esant mažesniai nei 60 nm dangos storiui. Esant didesniai nei 60 nm dangos storiui riba svyruoja apie $0,120 \text{ Jcm}^{-2}$ ir nuo dangos storio nepriklauso (1.46 pav.).



1.46 pav. ta-C dangos abliacijos ribos priklausomybė nuo dangos storio [168]

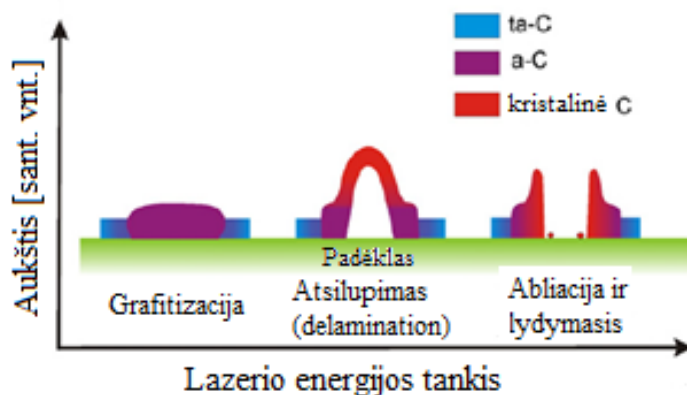
T. Roch ir kt. [167], tirdami ta-C dangas su skirtingais sp^3 ryšių kiekiais, nustatė ribinę lazerio spinduliuotę dangos atsilupimui ir grafitizacijai (1.4 lentelė).

1.4 lentelė ta-C dangų su skirtingais sp^3 ryšių kiekiais ribinės vertės dangos grafitizacijai ir atsilupimui [167]

ta-C su 64% sp^3 (Sp60)				ta-C su 42% sp^3 (Sp40)			
d (nm)	Absorbcija (%)	Grafitizacijos slenkstis (mJ/cm^2)	Atsilupimo slenkstis (mJ/cm^2)	d (nm)	Absorbcija (%)	Grafitizacijos slenkstis (mJ/cm^2)	Atsilupimo slenkstis (mJ/cm^2)
16	68	81	115	17	63	71	75
47	79	61	136	33	87	48	67
78	73	80	151	46	83	53	101
104	80	59	187	76	74	55	140

Šie autoriai nustatė, kad ta-C dangos grafitizacija priklauso nuo absorbcijos, kuri kontroliuoja dangos temperatūrą. O atsilupimas (*delamination*), kai $d > 20$ nm, daugiausia priklauso nuo dangos šiluminio laidumo, kuris nulemia šilumos perdavimą padėklui. Lazerio spinduliuotės ribinė vertė grafitizacijai keitėsi priklausomai nuo dangos storio (~50–80 mJ/cm^2). O spinduliuotės ribinė vertė dangos atsilupimui didėja nuo dangos storio (nuo 70 iki 190 mJ/cm^2). Be to, dangos atsilupimas vyksta sumažėjus adhezijai su padėklu, dėl vidinių įtampų.

Nanosekundinis lazerio poveikis ta-C dangai gali būti paaiškintas pagal 1.47 pav. scheminį modelį. Esant mažam lazerio fliuensui danga yra grafitizuojama dėl lokaliai sukulto šiluminio poveikio. Kadangi grafitizuota vieta turi mažesnį tankį negu nepaveikta ta-C dalis, pastebimas grafitizuotos dalies tūrio padidėjimas. Padidinus lazerio fliuensą vyksta kristalizacija bei pradeda atsilupti sluoksniai, sukeldami lokalsios vietos abliaciją. Tokia termiškai sukelta anglies kristalizacija yra naudojama ir sintezuojant anglies nanovamzdelius. Esant plonomis dangoms grafitizacija ir sluoksnių nusilupimas priklauso nuo lazerio fliuenso, dangos storio bei nuo sp^3 ryšių kiekio [169]. Taigi pasirinkus tinkamus lazerio parametrus galima nanometrinėje skalėje valdyti plonų dangų morfologiją.



1.47 pav. Nanosekundinio lazerio apšvitos poveikis ta-C dangai [169]

Apibendrinimas

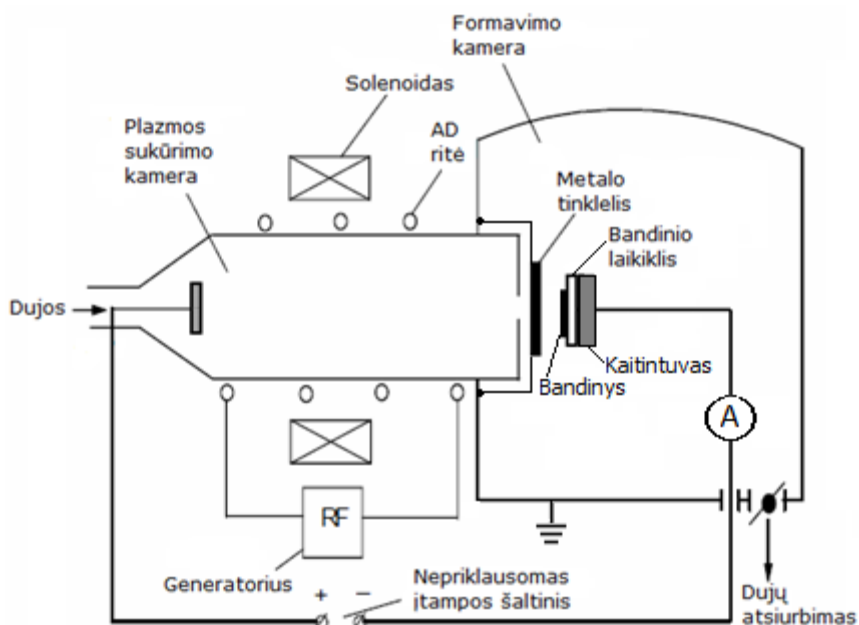
DLC dangų taikymą stabdo prasta jų adhezija su padėklu, atsirandanti dėl įtempių dangoje ir padėklas-danga srityje. Didesni dangų terminiai įtempiai dangą daro labiau hidrofilinę. Dangų vidinius įtempius galime sumažinti įterpę metalo priemaišų į a-C:H dangos matricą. Metalo priemaišų įterpimas mažina įtempius ir lokaliai keičia santykį tarp atomų, sujungtų sp^2 ir sp^3 tipo ryšiais, kiekiu. Tačiau, kad nepakenktume dangų mechaninėms savybėms, reikia įterpti tik nedidelius metalo kiekius. Svarbi ir įterpiamo metalo rūšis. Angliai aktyvūs metalai (Ti, W, Cr ir kt.) formuoja metalo karbido nanofazę, dėl ko sumažėja sp^3 ryšių kiekis ir padidėja sp^2 ryšių kiekis. O tokių metalų kaip Cu, Ag ir Au aktyvumas su anglimi yra mažas. Jie nelinkę formuoti metalo karbidų. Todėl šiame darbe buvo pasirinkti būtent šie metalai. Be to, beveik visų metalų priemaišos taip pat gali būti katalitinėmis dalelėmis anglies nanostruktūrų (nanovamzdelių, nanosvogūnų, fulerenų ir kt.) formavimuisi, o Cu, Ag ir Au yra aktyvūs nanostruktūrų formavimo katalizatoriai.

Dangos savybes bei jos tipą galime pakeisti ir apšvitinę anglies dangas lazerio impulsais. Apšvitos metu vyksta ne tik dangos abliacija, bet ir modifikacija. Iš dangos difunduoja vandenilis, taip pat susidaro nanostruktūros (nanokristalantai, nanovamzdeliai, nanosvogūnai ir kt.). Vandenilio difuzija vyksta ne tik lazerio spindulio tiesiogiai paveiktoje vietoje, tačiau ir šiluminės difuzijos paveiktoje srityje. Vandenilis, įsiterpęs į dangos mikrostruktūrą, sumažina jos kietumą. Taigi, dėl vandenilio difuzijos iš dangos bei dėl nanostruktūrų susidarymo dangos kietumas padidėja.

2. EKSPERIMENTINĖ IR ANALITINĖ APARATŪRA

2.1 Amorfinės anglies dangų formavimas jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimu

Amorfinės anglies dangos buvo formuojamos iš švarių (99,6 %) acetileno (C_2H_2) dujų naudojant jonais aktyvuotą cheminio nusodinimo metodą. Tam buvo naudojamas perdarytas YBH-72M-2 įrenginys, kurio principinė schema pateikta 2.1 pav. Darbiniam vakuumui pasiekti buvo naudojamas bealyvis stūmoklinis siurblys *Pfeiffer XtraDry*TM 150-2. Kamera būdavo atsiurbžiama iki 15 Pa, prieš įleidžiant darbinės (C_2H_2) dujas. Dangos buvo formuojamos ant silicio (100) orientacijos plokštelės. Prieš formuojant dangą silicio plokštelė bei metalo tinklelis 20 min. buvo bombarduojami 500 eV energijos Ar^+ jonais. Vario ir sidabro tinklelių švarumas – 99,7 %, aukso tinklelio – 99,9 %. Metalo tinklelio skersmuo – 4 cm. Metalo tinklelis užima 10 % bendro ploto. Metalo dalelių nusodinimas ir dangos formavimas buvo vykdomas vieno proceso metu, kas leido išvengti aplinkos faktorių įtakos. Metalo dalelės ant silicio plokštelės nusodinamos dėl joninio bombardavimo ir dėl mikroišlydžių, vykstančių tarp metalo tinklelio ir padėklo. Dėl susidariusių mikroišlydžių metalo dalelės ant silicio plokštelės nusėdo įvairaus dydžio klasteriais. Esant didesnei negu 25 °C padėklo temperatūrai nusodintos amorfinės anglies dangos buvo paliekamos vakuume atvėsti iki 25 °C temperatūros ir tuomet išimamos iš vakuuminės kameros. Tai leido išvengti dangos trūkimo veikiant vidiniams įtempiams.



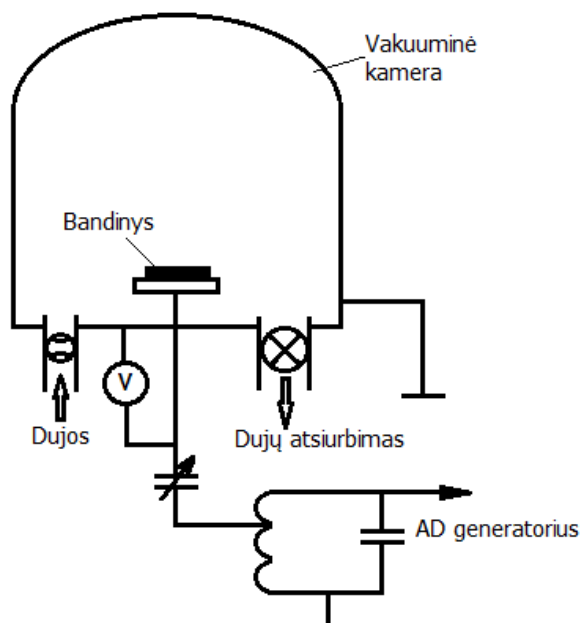
2.1 pav. Principinė amorfinių anglies dangų nusodinimo įrenginio schema
 Amorfinės anglies dangų formavimo sąlygos pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė a-C:H/Me dangų formavimo sąlygos

Parametrai	Dydis	Vienetai
Padėklo medžiaga	Silicis (100)	-
Formavimo dujos	C_2H_2	-
Formavimo laikas	45 ir 300	s
Bandinio priešįtampis	-100 ir -200	V
Atstumas nuo padėklo iki jonų šaltinio	0,015	m
Darbinis slėgis	33	Pa
Jonų srovės tankis	0,01	mA/cm^2
Dujų srautas	4	cm^3/s
Padėklo temperatūra	25–250	$^{\circ}C$
Plazmos generatoriaus dažnis	13,56	MHz

Norint išsiaiškinti pradinį nanodarinių formavimąsi dangos buvo auginamos trumpą laiką – 45 s, kad susiformuotų tik keli anglies dangos atominiai sluoksniai. Bandiniai, nusodinti naudojant 4 kartus padidintą jonų srovės tankį, buvo gauti sumažinant padėklo plotą 4 kartus.

Deimanto tipo anglies dangas gavome rf-PECVD metodu. Principinė įrenginio schema pateikta 2.2 paveiksle. Darbinis vakuumas buvo atsiurbiamas alyviniu rotaciniu siurbliu. Vakuuminė kamera prieš įleidžiant darbinės dujas būdavo atsiurbiamas iki 2,7 Pa. Darbinis slėgis – 13 Pa. Automatinis bandinio priešįtampis apie -300 V.

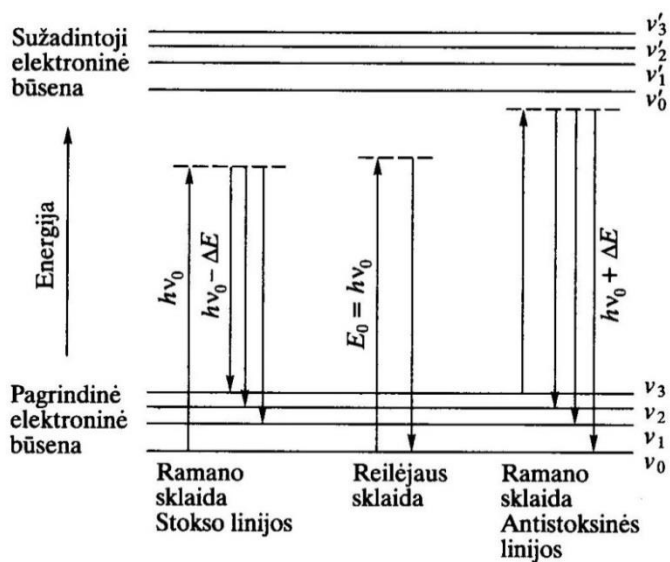


2.2 pav. Principinė įrenginio schema

2.2 Amorfinės anglies dangų tyrimo metodai

Ramano sklaida – tai monochromatinės šviesos medžiagoje išsklaidymas, kurio metu pakinta šviesos dažnis. Išsklaidytosios šviesos spektre atsiradusių naujų spektro linijų dažniai yra krįtančiosios šviesos ir išsklaidančiųjų medžiagų molekulių virpesių bei sukimosi šuolių dažnių derinys. Leidžiant per medžiagą monochromatinę spinduliuotą šviesos kvantai susiduria su įvairių virpesių energijos būsenų molekulėmis. Dauguma susidūrimų yra tamprieji, todėl išsklaidytų kvantų energija, kartu ir dažnis, nekinta – tokia sklaida vadinama Relėjaus (Rayleigh) sklaida. Tačiau egzistuoja maža tikimybė, kad, be tampriųjų, vyks ir netamprieji susidūrimai, kurių metu kvantai dalį savo energijos ΔE atiduos molekulei. Šiuo atveju molekulė pereis į kitą vibracinę energijos lygmenį, o išsklaidyto kvanto energija pagal energijos tvermės dėsnį sumažės tuo pačiu dydžiu. Išsklaidytos šviesos spektre bus gaunama ilgabangė Ramano linija dar vadinama raudonąja arba Stokso (Stokes) linija [170].

Medžiagoje visuomet yra nedidelis skaičius sužadintų molekulių, t. y. tokių, kurių vibracinis lygmuo aukštesnis. Susidūrus kvantui su tokia molekule, galimas energijų pasikeitimas, kurio metu molekulė pereina į žemesnį energijos lygmenį, o kvanto energija padidėja dydžiu ΔE . Išsklaidytosios šviesos spektre gaunama vadinamoji trumpabangė Ramano linija dar vadinama violetine arba antistoksine (Anti-Stokes) linija [170]. Ramano sklaidos spektrų kilmės schema pavaizduota 2.3 paveiksle.



2.3 pav. Ramano sklaidos spektrų kilmės schema [170]

Iš Stokso linijų poslinkio galima apskaičiuoti molekulių energijos lygmenis. Pasinaudojant Ramano sklaidos reiškiniu galima nustatyti molekulinis virpesius regimajame spektre, t. y. matuoti patogioje spektro srityje. Tai vienas iš Ramano spektroskopijos metodo pranašumų [170].

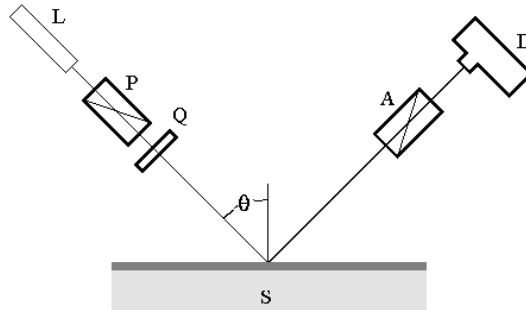
Suformuotos amorfinės anglies dangos buvo tiriamos Ramano spektrometru TRIAX 320 (*Horiba Jobthin Yvon*), turinčiu 600 griovelių/mm gardelę ir skystu azotu šaldomą CCD detektorių. Žadinančios šviesos šaltinis buvo 532,3 nm bangos ilgio Nd:YAG lazeris. Lazerio galingumas – 50 mW, spindulio skersmuo – 0,32 mm. Matavimų ribos – nuo 450 cm^{-1} iki 3200 cm^{-1} . Gauti Ramano sklaidos spektrai buvo tvarkomi *Microcal Origin* programa. Ramano spektro gaubtinė buvo sintezuojama Gauso skirstiniais.

Dangų storis, lūžio rodiklis bei ekstinkcijos koeficientas buvo nustatomas lazeriniu nulinio elipsometru *Gaertner L117*. He-Ne lazerio spindulio bangos ilgis $\lambda = 632,8\text{nm}$. Kai elektromagnetinė banga atsispindi nuo medžiagos, pasikeičia jos fazė ir amplitudė. Fazės pokytis (δ) ir amplitudės pokytis ($|r|$) priklauso nuo bangos kritimo kampo (α), medžiagos lūžio rodiklio (n), medžiagos ekstinkcijos koeficiento (k) ir krintančio spindulio poliarizacijos. Tiesiškai poliarizuota šviesa, kuri yra lygiagreti krintančio spindulio plokštumai, yra vadinama p-poliarizuota šviesa. O tiesiškai poliarizuota šviesa, kuri yra statmena krintančio spindulio plokštumai, yra vadinama s-poliarizuota šviesa. p- ir s-poliarizuotos šviesos fazės ir amplitudės pokytis yra skirtingas. Absoliučių δ ir $|r|$ verčių elipsometru nustatyti neįmanoma, tačiau galima nustatyti $\delta_p - \delta_s$ ir r_p/r_s . Pagrindiniai elipsometrijos parametrai yra Δ ir ψ :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.1)$$

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.2)$$

Naudodami Δ ir ψ , galime nustatyti lūžio rodiklį ir ekstinkcijos koeficientą, jei yra žinomas krintančio spindulio kritimo kampas. Nulio elipsometru elipsometriniai parametrai Δ ir ψ yra išmatuojami. Įrenginio principinė schema pateikta 2.4 pav. Bandinių optiniai parametrai buvo nustatomi naudojant „FilmEllipse“ programinę įrangą pasirenkant tinkamiausią tiriamam bandiniui modelį. Buvo naudojamas Si/DLC modelis, o bandiniuose su SiO₂ pasluoksniu buvo naudojamas Si/SiO₂/DLC modelis.



2.4 pav. Principinė elipsometro schema: L – lazeris, P – poliarizatorius, Q – kompensatorius, A – analizatorius, D – fotodetektorius, S – bandinys

Draustinės juostos plotis buvo nustatytas naudojantis spektroskopiniu elipsometru *Sentech SE 850*, pagal Forouhi-Bloomer (FB) modelį, matuojant 248 nm – 869 nm bangos ilgių intervale. Pagal FB modelį ekstinkcijos koeficientas:

$$k(E) = \frac{A(E-E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad (2.3)$$

Čia:

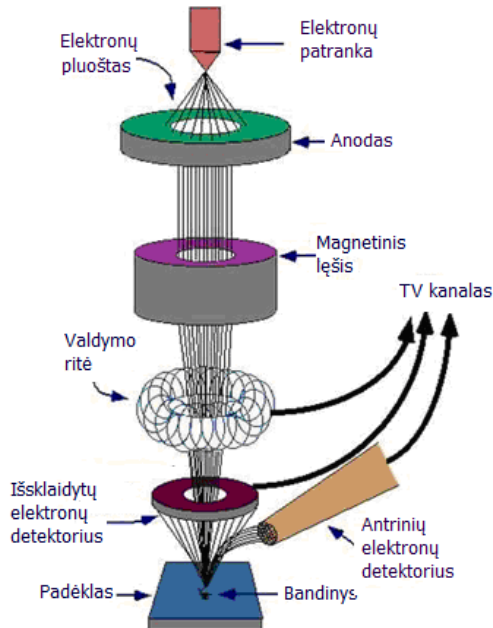
$$A \propto \frac{1}{\tau} |\langle c|x|v \rangle|^2 \quad (2.4)$$

$$B = 2(E_c - E_v) \quad (2.5)$$

$$C = (E_c - E_v) + \frac{\hbar^2}{4\tau^2} \quad (2.6)$$

Čia $(E_c - E_v) = B/2$ yra absorbcijos maksimumas, E – krintančio spindulio energija; E_g – draustinės juostos plotis [171].

Amorfinės anglies dangų paviršiaus struktūra buvo tiriama aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu *Quanta 200 FEG* su Šotki tipo elektronų patranka (2.5 pav.). Dangos buvo tiriamos aukštame vakuume naudojant 30 kV elektronus greitinančią įtampą. Didžiausia mikroskopu pasiekiamą skiriamoji geba aukštame vakuume yra 1,2 nm.

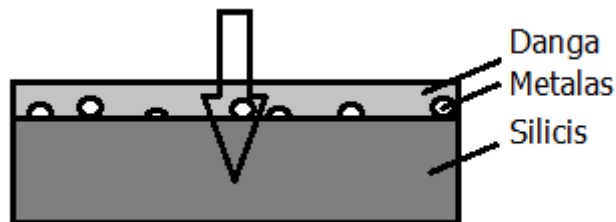


2.5 pav. Principinė skenuojančio elektroninio mikroskopo schema

Elektronų pluoštelis, gautas termine lauko emisija (Šotki emisija) iš volframo adatos, padengtos cirkonio dioksidu (ZrO_2), yra įgreitinamas iki vartotojo pasirinktos energijos (2keV – 30keV) elektriniu lauku. Po to pluoštelis yra suformuojamas fokusuojančiais lęšiais į tašką bandinyje. Elektronų pluoštelio diametras ant bandinio yra apie 1 nm. Šis dydis priklauso nuo įtampos, srovės ir laiko nuo paskutinio suderinimo. Pluoštas pereina per dvi skenavimo rites, kurios lenkia spindulį x ir y kryptimis, kad šis greitai nuskenuotų bandinio paviršių. Elektronų patranka ir sistema, kurioje įgreitinamas ir suformuojamas elektronų pluoštas, turi būti aukštame vakuume (10^{-7} Pa).

Kartu su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu yra naudojama ir elektroninė dispersinė spektroskopija (EDS). Remiantis tuo, kad kiekvienas elementas turi savitą atominę struktūrą, galima nustatyti bandinio paviršiaus elementinę sudėtį. Tačiau šiuo metodu nefiksuojaami lengvesni už borą atomai, t. y. H, He ir Li.

Kadangi sužadinančiojo elektronų pluoštelio energija yra didelė, jis prasiskverbia į labai gilius sluoksnius (2.6 pav.).

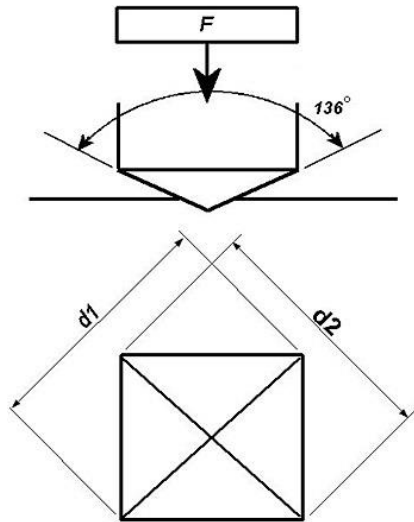


2.6 pav. Principinė EDS matavimo schema

Dangų santykinės koncentracijos buvo nustatytos elektroniniu dispersiniu spektroskopu *Bruker AXS Microanalysis GmbH*, su *Bruker XFlash[®] 4030* rentgeno spindulių energijos dispersijos detektoriumi. Detektoriaus aktyvaus ploto dydis 30 mm².

Dangų topografijos vaizdams gauti buvo naudojamas atominės jėgos mikroskopas *Digital Instruments Dimension 3100 AFM*.

Dangų mikrokietumas buvo nustatomas Vikerso matavimo metodu (VH (MTS) G200 *nanoindenter with a Berkovich diamond tip*). Nustatant kietumą Vikerso metodu į bandinį pastovia apkrova išspaudžiama kvadratinė piramidė, kurios viršūnės kampas tarp priešingų plokštumų yra 136° (2.7 pav.)



2.7 pav. Kietumo matavimas Vikerso metodu

Pagal naudojamą apkrovą ir išspaudo paviršiaus plotą skaičiuojamas mikrokietumas H :

$$H = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2.7)$$

Čia F – apkrova, niutonais, H – gaunamas mikrokietumas MPa. Išspaudo įstrižainė d (nm) buvo matuojama didelės skiriamosios gebos optiniu mikroskopu „Neophot-32“. Išspaudo gylis h :

$$h = \frac{d}{2\sqrt{2}\tan(136/2)} \approx \frac{d}{7} \quad (2.8)$$

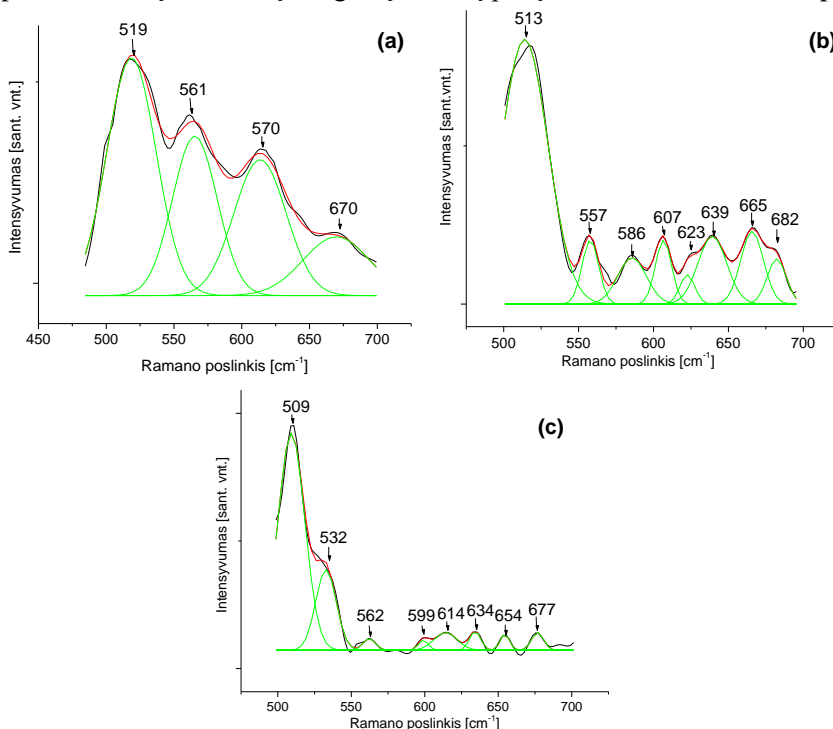
3. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI

3.1 Labai plonos a-C:H dangos su metalo priemaišomis, suformuotos jonais aktyvuotu cheminiu nusodinimu

3.1.1 Vario priemaišų įtaka a-C:H dangų savybėms

Amorfinės anglies dangos buvo suformuotos jonais aktyvuoto cheminio nusodinimo metodu esant 200 eV jonų energijai ir 25 °C, 100 °C arba 250 °C padėklo temperatūrai. Dangos buvo augintos 45 s su vario priemaišomis. Bandiniai, užauginti esant 100 ir 250 °C padėklo temperatūroms, iš vakuuminės kameros buvo išimti tik jiems atvėsus iki 25 °C temperatūros.

Bandinio, užauginto kambario temperatūroje su vario priemaišomis Ramano spektruose intervale nuo 500 cm⁻¹ iki 700 cm⁻¹, aptinkamos smailės ties 519 cm⁻¹, 561 cm⁻¹, 570 cm⁻¹, 617 cm⁻¹ ir 669 cm⁻¹ (3.1 pav. a). Smailė ties 519 cm⁻¹ yra nuo silicio padėklo, smailės ties 570 cm⁻¹ ir 617 cm⁻¹ yra priskiriamos Cu₂O, kuriam būdingos su Cu₂O susijusios smailės ties 570 cm⁻¹, 618 cm⁻¹ ar 624 cm⁻¹ [172]. Bandinyje, užaugintame esant 25 °C padėklo temperatūrai, būdinga vario oksido smailė ties 624 cm⁻¹ yra silpna ir išskirti jos spektruose nepavyksta, o bandinio, užauginto esant 100 °C padėklo temperatūrai Ramano spektre, būtent ši smailė išryškėja, tačiau nusilpsta ties 617 cm⁻¹ (3.1 pav. b). Pakėlus padėklo temperatūrą iki 250 °C Ramano spektre vario smailės ties 570 cm⁻¹ ir 623 cm⁻¹ išnyksta, lieka tik viena, persislinkusi į žemesnių banginių skaičių pusę smailė (614 cm⁻¹) (3.1 pav. c).



3.1 pav. a-C:H dangų su vario priemaišomis Ramano spektrai 500–700 cm⁻¹ intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 °C, b – 100 °C, c – 250 °C

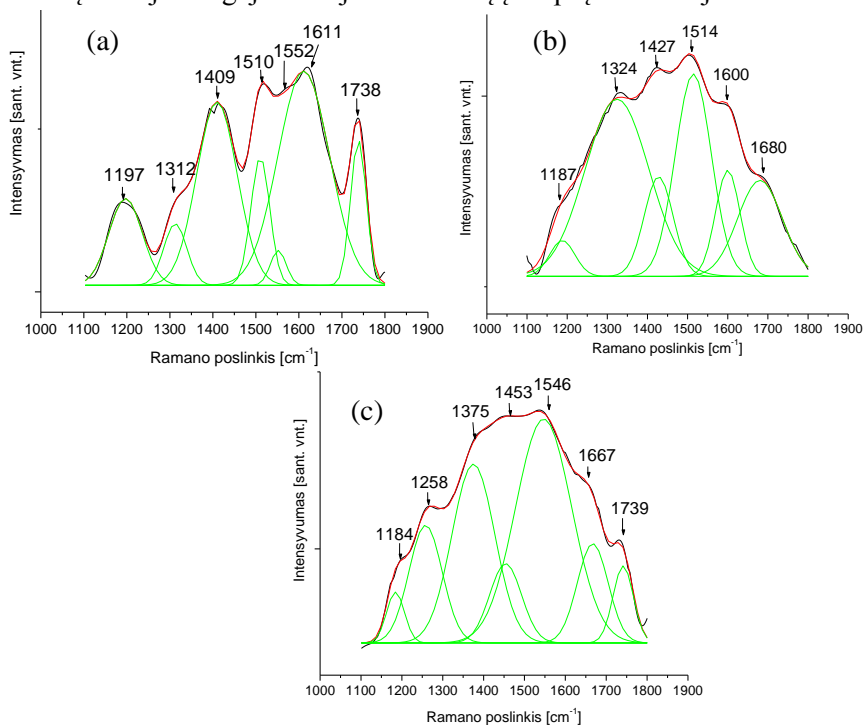
EDS tyrimai parodė, kad pradinė vario koncentracija paviršiuje yra vienoda (1,2 %) (Si – 82,1 %, C – 10,3%, O – 6,5%), tačiau keliant padėklo temperatūrą augimo greitis mažėja. Teoriškai, mažėjant dangos storiui EDS tyrimuose turėtų keistis tik anglies ir silicio santykinės koncentracijos, nes EDS matavimų gylis išlieka pastovus, o santykinė vario koncentracija turėtų išlikti tokia pati. Tačiau eksperimentiniai matavimai parodė, jog vario koncentracija priklauso nuo temperatūros: didėjant padėklo temperatūrai Cu santykinė koncentracija didėja. Šie matavimai leidžia daryti prielaidą, jog, dangos nusodinimo metu esant 25 °C temperatūrai ir 200 eV jonų energijai, paviršiuje esantis varis pasišalina dėl desorbcijos arba yra nudulkinamas. Todėl jo santykinė koncentracija sumažėja (0,8 %) (Si – 76,6 %, C – 14,4 %, O – 8,3 %), o Ramano spektruose stebime vario oksido pėdsakus. Prieš nusodinimą pakėlus padėklo temperatūrą iki 100 °C dalis vario silicio defektais difunduoja į gilesnius sluoksnius, o pačioje anglies dangoje vario koncentracija sumažėja. Suminis EDS matavimas rodo didesnę vario koncentraciją (1,2 %), tačiau Ramano spektruose vario oksido smailių intensyvumas mažėja. Dar pakėlus padėklo temperatūrą iki 250 °C, Ramano spektruose Cu₂O smailės išnyksta, bet EDS tyrimuose vario koncentracija išlieka panaši (1,2 %). Tai rodo, kad Cu₂O susidaro dangos paviršiuje, o keliant temperatūrą didesnė dalis vario difundavo į silicį. Si amorfizacija taip pat patvirtina šias prielaidas (būdinga Si smailė ties 520 cm⁻¹ slenkasi į žemesnių reikšmių pusę ir esant 250 °C padėklo temperatūrai įgauna reikšmę ties 509 cm⁻¹; žinoma, kad vykstant Si amorfizacijai kristalinio silicio smailė slenka į žemesnių verčių pusę). Likusi RS spektre smailė ties 614 cm⁻¹ nebegali būti siejama su vario oksidu, nes kitų būdingųjų vario oksido smailių, ypač ties 570 cm⁻¹, nėra, todėl šią smailę priskiriame tos pačios plokštumos C–C–C ryšių deformacinėms vibracijoms [173].

Vandeniliškųjų ryšių su siliciu nebuvimas šiame intervale rodo, kad žemoje temperatūroje vandenilis išlieka besiformuojančioje anglies dangoje, o deguonį intensyviai suriša vario atomai, ir tik nedidelė jo dalis prasiskverbia į silicio padėklą, todėl RS spektre stebima plati smailė ties 670 cm⁻¹ (3.1 pav. a), kuri būdinga simetriniams Si-O-Si valentiniams virpesiams. Pakėlus padėklo temperatūrą iki 100 °C išryškėja smailės ties 586 cm⁻¹ ir 639 cm⁻¹, kurios būdingos hidrogenizuotam amorfiniam siliciui, ir 682 cm⁻¹, kuri gali būti priskirta Si-C ryšiams (3.1 pav. b). Taigi galima teigti, kad ant karšto padėklo vyksta intensyvi C₂H ar C₂H₃ radikalų disociacija, dalis vandenilio ir anglies jungiasi su siliciu sudarydami sąlygas formuoti hidrogenizuotam silicio karbidui. Si-O-Si (666 cm⁻¹) ir Si-OH (639 cm⁻¹) smailių atsiradimas ir nedidelis jų intensyvumas rodo, kad Si oksidacijos ir hidrogenizacijos procesai konkuruoja tarpusavyje. Pakėlus temperatūrą iki 250 °C padėklas dar labiau amorfizuoja (Si būdinga reikšmė persislinko iki 509 cm⁻¹) tiek dėl vario difuzijos į silicį, tiek dėl vandenilio, o RS stebima smailė būdinga SiCH politipams ties 964 cm⁻¹.

Intervale, kuris labiau būdingas silicio karbidui (nuo 700–900 cm⁻¹), bandiniuose su vario priemaišomis aptinkama smailė ties 732 cm⁻¹ gali būti priskirta O-C-O deformaciniams virpesiams arba CH₂ deformacinių virpesių modai. Tačiau labiausiai tikėtina, kad ši smailė yra amorfinio SiC, nes taip pat aptinkamos smailės, būdingos amorfiniam SiC, ties 763 cm⁻¹, 784 cm⁻¹, 809 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ ir 874 cm⁻¹.

Pakėlus padėklo temperatūrą amorfinio silicio karbido smailių skaičius mažėja. Tai rodo, jog silicio karbido struktūra tvarkingėja, išskiriama silpna kristalinio silicio karbido smailė ties 855 cm^{-1} . Esant aukštesnėms padėklo temperatūroms spektre išskiriama ir su C-H ryšių deformacijos virpesiais susijusi smailė ties 750 cm^{-1} bei ją lydinti smailės ties 1037 cm^{-1} ir 1079 cm^{-1} .

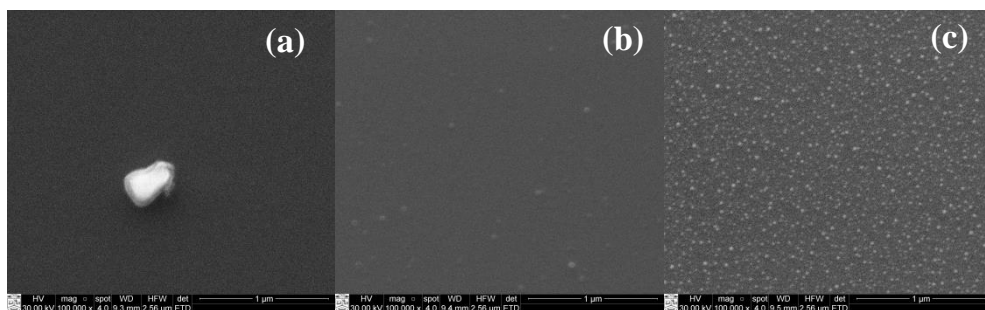
Intervale, kuris labiau būdingas amorfinės anglies dangoms (nuo 1000 cm^{-1} iki 1800 cm^{-1}), tipiška asimetrinė gaubtinė nėra gaunama (3.2 pav.). Anglies dangoms būdingos smailės yra silpnos. Tai rodo, jog formuojasi tik pačios dangos fragmentai, D ir G smailės nėra intensyvios. Tačiau didinant padėklo temperatūrą angliai būdingų smailių intensyvumas didėja. Tai leidžia daryti prielaidą, jog dėl temperatūros paviršiuje intensyviau formuojasi amorfinės anglies dangos užuomazgos. Su vario priemaišomis šiame intervale galima išskirti smailės ties 1197 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1552 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} ir 1738 cm^{-1} (3.2 pav. a). Smailės ties 1197 cm^{-1} ir 1409 cm^{-1} gali būti priskiriamos transpoliacetileno grupės anglies vibracijoms, bet to patvirtinti negalime, nes kiti autoriai [174] įrodo, kad šių smailių intensyvumas didėja esant papildomam vandenilio kiekiui plazmoje, kas nėra būdinga transpoliacetilenui. Identifikuoti ir priskirti 1197 cm^{-1} smailę kokiems nors žinomiems sp^2 ryšiams negalime, todėl sutikdami su autoriais galime manyti, jog tai tarpplokštuminių atomų virpesių smailė, kuri susidaro relaksuojant defektuotai grafitinei struktūrai [175, 176]. Mūsų atveju 1197 cm^{-1} smailės reikšmės keliant padėklo temperatūrą slenkasi į mažesnių bangos skaičių sritį, kas rodo, jog defektų tokioje dangoje mažėja dėl minėtų įtempių relaksacijos.



3.2 pav. a-C:H dangų su vario priemaišomis Ramano spektrai $1100\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, b – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, c – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

Keliant padėklo temperatūrą Ramano spektre smailės ties 1409 cm^{-1} slenkasi į didesnių bangos skaičių pusę ir esant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai pasiekia 1453 cm^{-1} reikšmę (3.2 pav. c). Smailę ties 1450 cm^{-1} kai kurie autoriai priskiria fullereno tipo struktūroms [178]. Likusias smailes ties 1510 cm^{-1} , 1552 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} galime laikyti G juostos variacijomis. Esant žemoms padėklo temperatūroms vyrauja smailė, turinti didžiausią reikšmę (1611 cm^{-1}), kuri būdinga D' smailei arba G2 modai. Tangentinė G juosta (ties 1580 cm^{-1}) yra išskaidoma į kelias modas, iš kurių labiausiai išsiskiria dvi: G1 (1577 cm^{-1}) ir G2 (1610 cm^{-1}) [178]. Toks G juostos išsiskaidymas buvo nustatytas ir kitų autorių [179, 180]. Smailė ties 1739 cm^{-1} yra dėl C=O valentinių vibracijų ir esant žemoms padėklo temperatūroms yra labai išraiškinga, kas rodo, kad vis dėlto paviršiuje formuojasi SiCOH grupės.

Bandinio, suformuoto esant $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, spektre ši smailė pranyksta – anglis yra labiau C-H ryšiuose, deguonis pašalinamas dėl OH grupių. Esant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, ši smailė vėl atsiranda, kas rodo, jog anglies oksidacija (karbidizacija) vyksta dėl liekamųjų defektų anglies dangoje, kai ištraukus į aplinką prasideda dangos oksidacija. Esant tokiai padėklo temperatūrai Ramano spektre aiškiai atsiskyrusios smailės ties 1375 cm^{-1} ir 1546 cm^{-1} rodo (3.2 pav. c), kad dangoje pradeda formotis nanostruktūros, kurios stebimos ir skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotraukose (3.3 pav. c), nors esant kitoms padėklo temperatūroms tokios struktūros nesiformavo (3.3 pav. a ir b).



3.3 pav. a-C:H dangų su vario priemaišomis SEM nuotraukos: a – dangos, gautos esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, b – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai ir c – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai

Dangos su vario priemaišomis lūžio rodiklis esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai yra tik apie 1,4 (632,8 nm bangos ilgiui). Jis labiau panašus į SiCOH dangos, nusodintos PECVD [181] metodu, negu į amorfinės anglies dangos. Taigi esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai su vario priemaišomis Ramano spektruose fiksuojami minėtieji virpesiai bei dangos lūžio rodiklis leidžia teigti, kad pradiniu dangos formavimosi metu susiformuoja SiCOH. Esant 100 ir $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūroms gaunamos polimerinės anglies dangos, nes Ramano spektrai su neišryškėjusiomis smailėmis rodo, kad danga yra PLCH tipo su mažu Jungo moduliui ($\leq 20\text{ GPa}$) ir mažu tankiu ($\leq 1,2\text{ g/cm}^3$) [182]. Dangų lūžio rodikliai taip pat yra būdingi polimerinei anglies dangai. Esant $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai dangos lūžio rodiklis padidėja iki 1,66, o esant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai gaunama 1,70 lūžio rodiklio danga.

3.1.2 Sidabro priemaišų įtaka a-C:H dangų savybėms

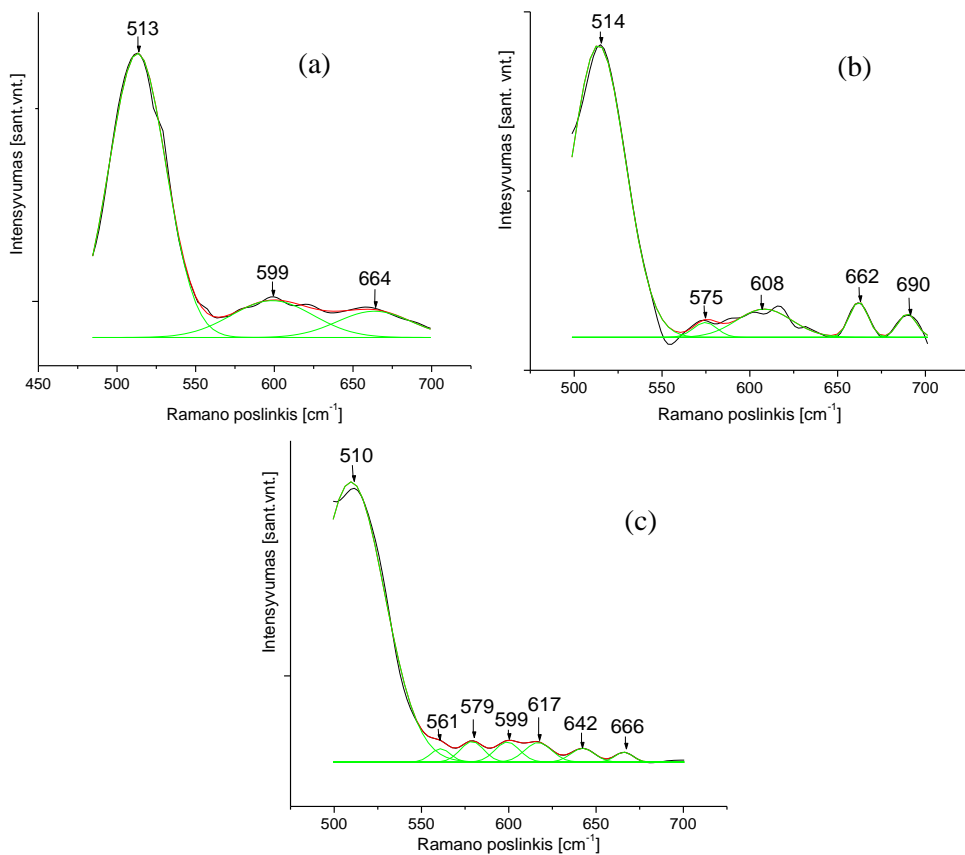
Amorfinės anglies dangos buvo suformuotos esant 200 eV jonų energijai ir esant 25 °C, 100 °C arba 250 °C padėklo temperatūrai. Dangos buvo augintos 45 s su sidabro priemaišomis. Bandiniai, užauginti esant 100 ir 250 °C padėklo temperatūroms, iš vakuuminės kameros buvo išimti tik jiems atvėsus iki 25 °C padėklo temperatūros. Gautų a-C:H dangų su sidabro priemaišomis elipsometriniai rezultatai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė a-C:H dangų su sidabro priemaišomis elipsometriniai rezultatai

Padėklo temperatūra, °C	25	100	250
Priešįtampis, V	-200	-200	-200
d, nm	17	13	13
n	1,56	1,70	1,69
k	0,99	0,76	0,72

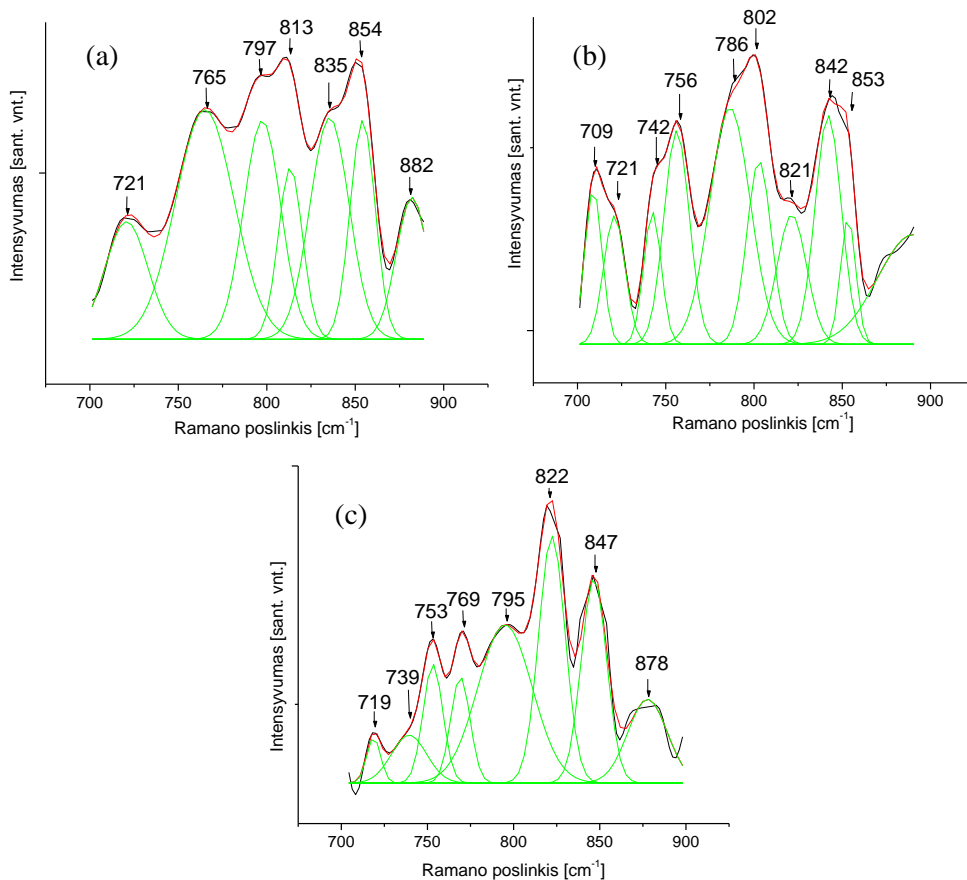
Kaip iš lentelės matome, gaunamos polimerinės labai plonos anglies dangos su labai dideliu ekstinkcijos koeficientu 633 nm bangos ilgiui. Tokie rezultatai rodo, kad ši danga veikia kaip absorbcinis sluoksnis. Toks didelis ekstinkcijos koeficientas yra būdingas dangoms su dideliu sp^2 ryšių ir vandenilio kiekiu. Didėjant padėklo temperatūrai ekstinkcijos koeficientas mažėja, o tai reiškia, kad mažėja ir vandenilio kiekis dangoje.

a-C:H(Ag) bandinių, užaugintų esant 25 °C padėklo temperatūrai, Ramano spektruose, intervale nuo 500 cm^{-1} iki 700 cm^{-1} , silicio smailė randama ties 513 cm^{-1} (3.4 pav. a). Taigi, su sidabro priemaišomis jau esant kambario temperatūrai vyksta silicio amorfizacija. Taip pat šiame intervale randamos dar dvi plačios, tačiau neintensyvios smailės ties 599 cm^{-1} ir 664 cm^{-1} (3.4 pav. a). Tikėtina, kad sidabro priemaišos turi polinkį kaupti vandenilį apie save, todėl, skirtingai nuo vario priemaišų, šiame intervale labiau išreikštos silicio ir anglies hidrogenizacijos smailės. Smailė ties 599 cm^{-1} rodo, kad dangoje formuojasi SiOH grupės (3.4 pav. a). Pakėlus padėklo temperatūrą iki 100 °C Ramano spektre suintensyvėja silicio oksido O-Si-O deformacinių virpesių smailė ties 575 cm^{-1} (3.4 pav. b). Be tipinės SiOH grupės smailės ties 662 cm^{-1} , atsiranda dar viena smailė ties 690 cm^{-1} (3.4 pav. b), kuri gali būti priskirta Si-CH₃ simetriniams svyrrokuoliniams virpesiams. Esant 250 °C padėklo temperatūrai, Ramano spektre taip pat fiksuojamos labai silpnos smailės, bei silicio smailė dar labiau pasislenka į mažesnių reikšmių sritį (510 cm^{-1}) (3.4 pav. c). Taigi, sidabro atveju vandenilio katalizė ant sidabro priemaišų skatina vandenilio prasiskverbimą į gilesnius Si sluoksnius jau esant žemesnėms padėklo temperatūroms nei vario atveju.



3.4 pav. a-C:H dangų su sidabro priemaišomis Ramano spektrai 500–700 cm^{-1} intervale gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 °C, b – 100 °C, c – 250 °C

Bandinių, suformuotų esant 25 °C padėklo temperatūrai, Ramano spektre, intervale nuo 700–900 cm^{-1} , aptinkamos panašios smailės, kaip ir vario atveju, tačiau jos yra persislinkusios į didesnių ar mažesnių reikšmių pusę (3.5 pav.). Smailė ties 732 cm^{-1} išnyksta, bet atsiranda ties 721 cm^{-1} . Tai reiškia, kad paviršiuje vyrauja nanostruktūrinės anglies netvarkinga sp^2 fazė [183]. 763 cm^{-1} (vario atveju) smailė persilenka į 765 cm^{-1} , kas rodo, kad dėl vandenilio katalizės formuojasi tvarkingesni 4H-SiC politipai (smailė ties 764 cm^{-1}) ir tvarkingesnis Si-C, nes galime išskirti 797 cm^{-1} smailę, kuri susijusi su 964 cm^{-1} smaile [184].

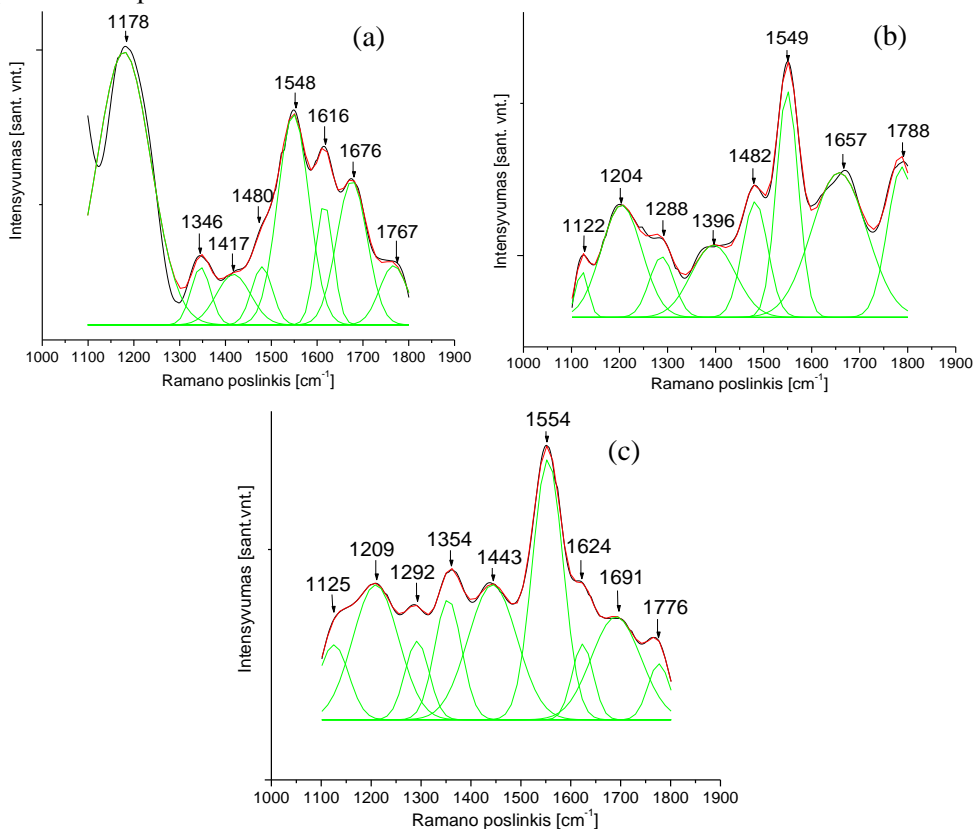


3.5 pav. a-C:H dangų su sidabro priemaisomis Ramano spektrai 700–900 cm^{-1} intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 $^{\circ}\text{C}$, b – 100 $^{\circ}\text{C}$, c – 250 $^{\circ}\text{C}$

Atsiradusios smailės ties 835 cm^{-1} ir 854 cm^{-1} buvo būdingos vario atveju bandiniuose, užaugintuose esant aukštesnėms padėklo temperatūroms, bei buvo priskirtos SiC pluoštui ir 855 cm^{-1} nanometriniams β -SiC kristalitams. Todėl galime teigti, jog sidabras lokalizuoja vandenilį apie save, o pati danga yra labiau karbido tipo. Smailės ties 813 cm^{-1} ir 882 cm^{-1} , šiuo atveju, galime priskirti C-H aromatinių ryšių tarpmolekulinės sąveikos virpesiams ir anglies ryšių kampiniams įtempiams [185]. O vario atveju bandinio, užauginto esant 250 $^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, Ramano spektre 887 cm^{-1} smailę priskyrėme karbidams, nes nebuvo antros lydinčios smailės.

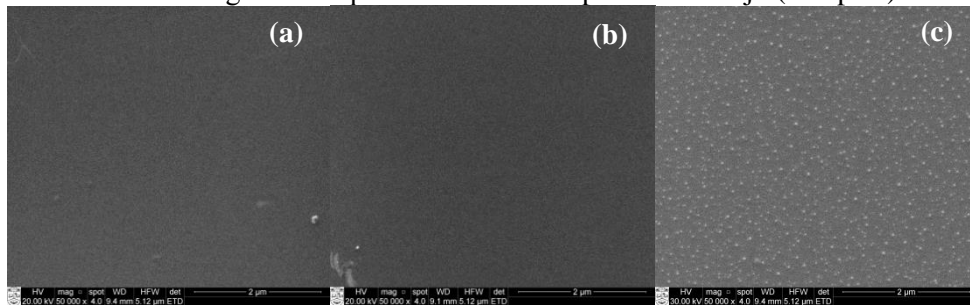
Bandinio, auginto esant 100 $^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, Ramano spektre šalia 721 cm^{-1} smailės atsirandanti smailė ties 709 cm^{-1} galėtų būti priskirta CH_2 svyruokliniams virpesiams, tačiau šiam junginiui būdinga lydinti smailė ties 905 cm^{-1} , kuri šiuo atveju spektruose nebeišskiriama. Ši smailė gali būti priskirta ir COO^- deformaciniams virpesiams. Bandinio, užauginto esant 250 $^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, Ramano spektras yra panašus į bandinio, suformuoto esant 100 $^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai. Tik išnyksta smailė ties 709 cm^{-1} .

Ramano spektre, intervale nuo 1000–1800 cm^{-1} , su sidabro priemaišomis kaip ir vario atveju atsiranda smailės, susijusios su SiC defektais (1014 cm^{-1} ir 1043 cm^{-1} , 1067 cm^{-1}) bei CO_3 (1090 cm^{-1}), tačiau svarbu tai, kad su C-H deformacijomis susijusių būdingųjų smailių, suformuotų kambario temperatūroje, dangoje nestebime. Jos atsiranda spektruose dangų, užaugintų esant aukštesnėms padėklo temperatūroms. Todėl galima daryti prielaidą, jog šias deformacijas sukelia dangos kaitinimas. Bandinio, suformuoto aukštesnėse temperatūrose, spektre stebimi ir oksietileno žiedų deformacijos (smailė ties 1122 cm^{-1}) bei žiedo C-C valentiniai virpesiai (1288 cm^{-1}). Dangos, užaugintos esant 100 °C padėklo temperatūrai, spektre tipinė D smailė stipriai persistumia į didesnių bangos skaičių pusę (1346 cm^{-1} kambario temperatūros bandinyje ir 1396 cm^{-1} esant 100 °C padėklo temperatūrai) (3.6 pav. a ir b), o esant 250 °C vėl sugrįžta į amorfinėms dangoms būdingesnę reikšmę 1354 cm^{-1} (3.6 pav. c). G smailės padėties priklausomybė nuo padėklo temperatūros nėra tokia intensyvi sidabro atveju, tačiau kambario temperatūroje ir esant 250 °C padėklo temperatūrai užaugintų bandinių spektruose atsiranda D' modai priskiriamos smailės ties 1616 cm^{-1} ir 1624 cm^{-1} . Ši moda buvo būdinga ir dangoms su vario priemaišomis, suformuotoms esant žemesnėms nei 100 °C padėklo temperatūroms.



3.6 pav. a-C:H dangų su sidabro priemaišomis Ramano spektrai 1100–1800 cm^{-1} intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 °C, b – 100 °C, c – 250 °C

Sidabro atveju visų bandinių spektruose galime išskirti C=O smailes 1767–1788 cm^{-1} intervale. Atlikus RS spektrų analizę galima daryti prielaidas, kad sidabro įvedimas dangos užnešimo metu stipriai amorfizuoja silicio padėklą. Ant sidabro salelių kaupiasi vandenilis, todėl pačioje dangoje vandenilio yra mažiau, stebimas hidrogenizuoto silicio karbido susidarymas. Keliant padėklo temperatūrą Si-C formavimasis tampa dominuojantis, anglies dangos fragmentuose stebimas netvarkingas anglies žiedų, kurie turi ir vandeniliškuosius ryšius, susidarymas. O SEM nuotraukose gaunamas panašus vaizdas kaip ir vario atveju (3.7 pav.)

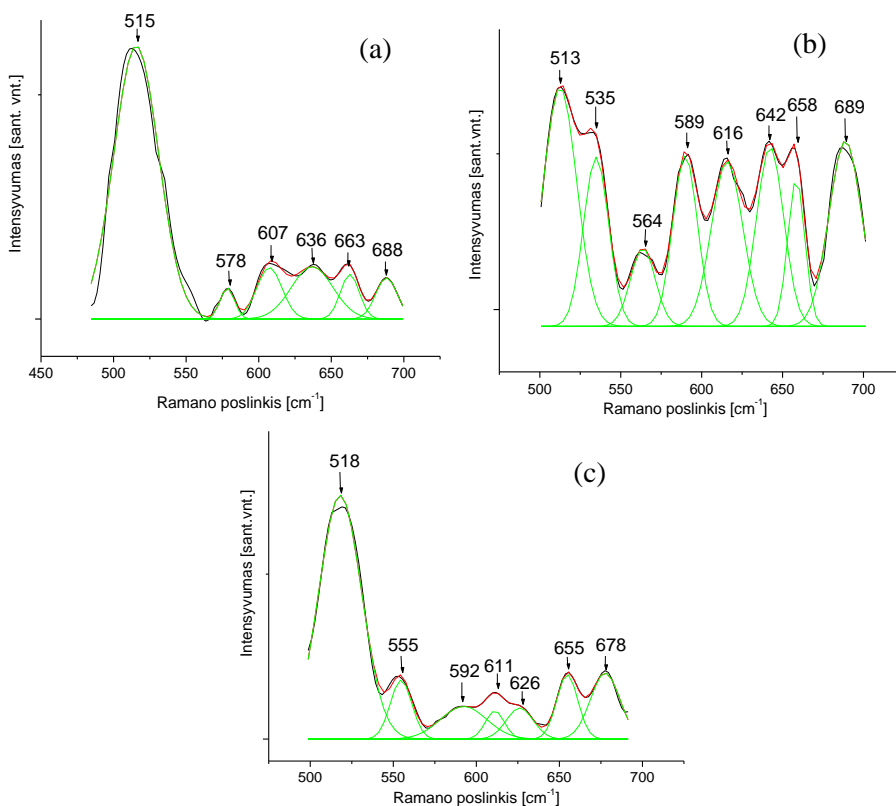


3.7 pav. a-C:H dangų su sidabro priemaišomis SEM nuotraukos: a – dangos, gautos esant 25 °C padėklo temperatūrai, b – 100 °C padėklo temperatūrai ir c – 250 °C padėklo temperatūrai

3.1.3 Aukso priemaišų įtaka a-C:H dangų savybėms

Amorfinės anglies dangos buvo suformuotos esant 200 eV jonų energijai ir 25 °C, 100 °C arba 250 °C padėklo temperatūrai. Dangos buvo augintos 45 s su aukso priemaišomis. Bandiniai, užauginti esant 100 ir 250 °C padėklo temperatūroms, iš vakuuminės kameros buvo išimti tik jiems atvėsus iki 25 °C padėklo temperatūros.

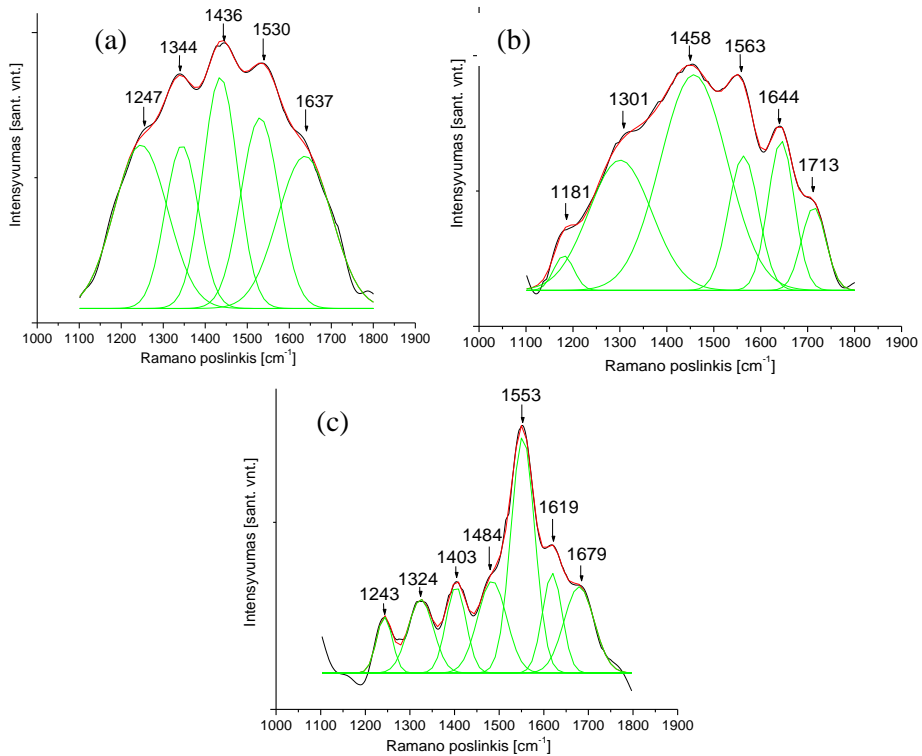
Esant aukso priemaišoms silicio amorfizacija temperatūrose iki 100 °C vyksta panašiai kaip ir vario ar sidabro atveju. Si smailės persislinkusios žemesnių bangos skaičių pusėn (515 cm^{-1} esant 25 °C ir 513 cm^{-1} esant 100 °C) (3.8 pav.). Įtempiai silicyje pasireiškia esant 100 °C, dėl to stebima smailė ties 535 cm^{-1} (3.8 pav. b). Panašus smailių išsidėstymas buvo ir esant 250 °C su vario priemaišomis. Pakėlus padėklo temperatūrą iki 250 °C silicio amorfizacija susilpnėjusi (Si smailė ties 518 cm^{-1}), nėra ir įtempiams būdingos smailės (3.8 pav. c). Taigi galime teigti, kad esant aukštesnėms temperatūroms, auksas dėl difuzijos ir tirpumo pakeičia vakansijas silicio padėkle arba migruoja į pakankamai gilius sluoksnius.



3.8 pav. a-C:H dangų su aukso priemaišomis Ramano spektrai 500–700 cm⁻¹ intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 °C, b – 100 °C, c – 250 °C

Kaip ir vario atveju, aukštesnėse temperatūrose nei 100 °C stebime SiOH junginių formavimąsi, nes atsiranda smailė ties 590 cm⁻¹. Esant 250 °C temperatūrai paviršiuje formuojasi ir SiC, o anglies dangoje matome C-H deformacijas. Todėl galime teigti, kad aukštesnėse temperatūrose esant aukso priemaišoms auga gana tvarkinga SiC danga.

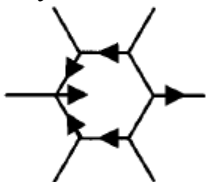
Intervale nuo 1100 cm⁻¹ iki 1800 cm⁻¹ su aukso priemaišomis gaunamas kitokio pobūdžio spektras nei su kitų metalų priemaišomis. Šiuo atveju spektras yra panašesnis į tipinį amorfinės anglies Ramano spektrą (3.9 pav.). Be D (1344 cm⁻¹) ir G (1530 cm⁻¹) smailių, šiame intervale taip pat galime išskirti smailes ties 1247 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹ ir C=O valentinių virpesių smailę ties 1637 cm⁻¹ (3.9 pav. a). Smailė ties 1247 cm⁻¹ gali būti priskirta C-O-C asimetriniams valentiniams virpesiams.



3.9 pav. a-C:H dangų su aukso priemaišomis Ramano spektrai 1100–1800 cm^{-1} intervale, gauti esant skirtingoms padėklo temperatūroms: a – 25 °C, b – 100 °C, c – 250 °C

Dangos, užaugintos esant 100 °C padėklo temperatūrai, spektro pobūdis nesikeičia, tačiau dar atsiranda papildomos smailės ties 1181 cm^{-1} ir 1713 cm^{-1} . D smailė pasislenka į mažesnių reikšmių sritį (1301 cm^{-1}), o G smailė priešingai – į didesnių (1563 cm^{-1}) (3.9 pav. b). Kartu aptinkamos smailės ties 1181 cm^{-1} ir 1301 cm^{-1} rodo, kad ši danga turi didelį sp^3 ryšių kiekį [69]. Smailė ties 1713 cm^{-1} gali būti C=O valentinių virpesių smailė. Tačiau tai gali būti ir M juosta, kuri atsiranda tik AB struktūros dvisluoksniame arba kelių sluoksnių grafene ir neaptinkama vienasluoksniame grafene arba netaisyklingame dvisluoksniame grafene [185]. Šios smailės padėtis priklauso nuo grafeno sluoksnių skaičiaus.

O dangos, užaugintos esant 250 °C padėklo temperatūrai, spektre mažo intensyvumo D smailė aptinkama ties 1324 cm^{-1} , o G smailė aptinkama ties 1553

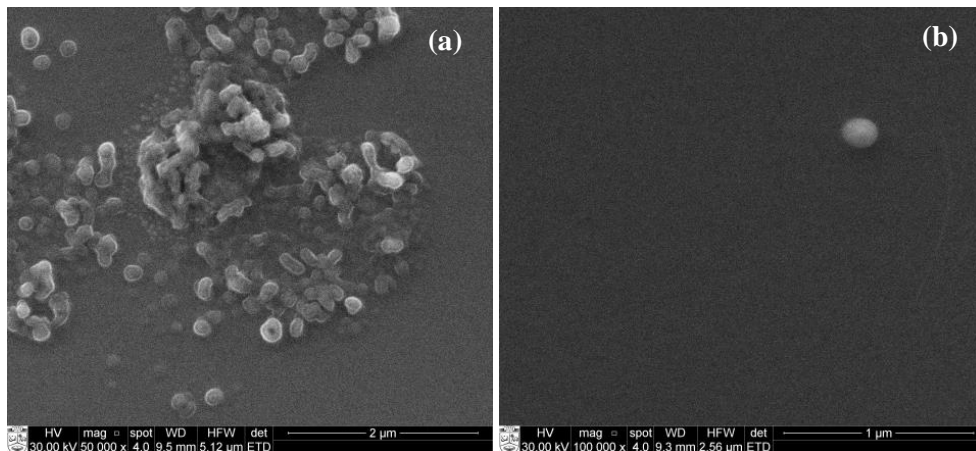


3.10 pav. Anglies atomų benzene ar benzeno klasteriuose puslankiniai valentiniai virpesiai [69]

cm^{-1} . G smailės padėtį galėjo lemti atsiradusi smailė ties 1484 cm^{-1} , kuri priskiriama anglies atomų benzene ar benzeno klasteriuose puslankiniams valentiniams virpesiams (3.10 pav.) [69]. Tačiau šios smailės padėtį galėjo lemti ir kiti veiksniai, pvz., vandenilio kiekis ar įtempiai. Dangos įtempiai veikia ne tik G smailės padėtį, bet ir D smailės padėtį. Kad šios dangos vandenilio kiekis yra didelis, patvirtina ir elipsometriniai matavimai, nes gaunamas didelis

ekstinkcijos koeficientas (0,899).

Bandinių, užaugintų esant 25 °C padėklo temperatūrai, SEM nuotraukose (3.11 pav. a) matomas struktūrų formavimasis. O bandiniuose, užaugintuose esant didesnėms padėklo temperatūroms, struktūros nesiformuoja (3.11 pav. b), nes dėl aukso difuzijos jo nebelieka paviršiuje, t. y. nebelieka katalitinių dalelių.



3.11 pav. a-C:H dangų su aukso priemaišomis SEM nuotraukos: a – dangos, gautos esant 25 °C padėklo temperatūrai, b – 250 °C padėklo temperatūrai

3.2 Metalo priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų 100 eV ir 200 eV jonų energijos jonine apšvita, savybėms

3.2.1 Vario ir platinos priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų esant 100 eV jonų energijai, savybėms

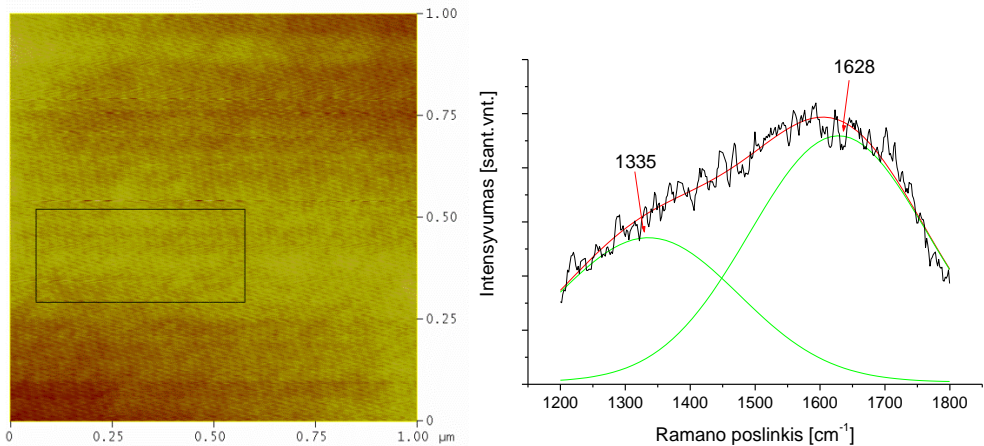
Siekiant nustatyti, kaip metalų priemaišos keičia dangos struktūrą, dangos buvo suformuotos 25 °C temperatūroje, esant 100 eV jonų energijai, nes kaip jau buvo minėta anksčiau, tokios energijos anglies jonai labiausiai linkę jungtis į sp^3 ryšius. 3.2 lentelėje pateikti dangų be metalo priemaišų bei su vario ir platinos priemaišomis tyrimų duomenys.

3.2 lentelė Elipsometriniai ir Ramano spektroskopijos rezultatai

Bandiniai	Be metalo	Su Pt	Su Cu
D smailės padėtis [cm^{-1}]	1335	1299	-
G smailės padėtis [cm^{-1}]	1628	1553	1578
I_D/I_G	0,6	0,6	
ΔD [cm^{-1}]	278	234	-
ΔG [cm^{-1}]	273	210	352
Lūžio rodiklis	1,63	1,75	1,69
Ekstinkcijos koeficientas	0,054	0,032	0,014
Dangos storis [nm]	314	254	232
Kitos smailės [cm^{-1}]		1757	1209; 1812

Dangas be priemaišų būtų galima priskirti polimero / grafito tipo dangoms, nes jos pasižymi mažu lūžio rodikliu, mažu ekstinkcijos koeficientu ir dideliu kietumu (2 GPa). Dangos nėra šurkščios. Vidutinis šurkštumas (R_a) pagal AFM duomenis 70

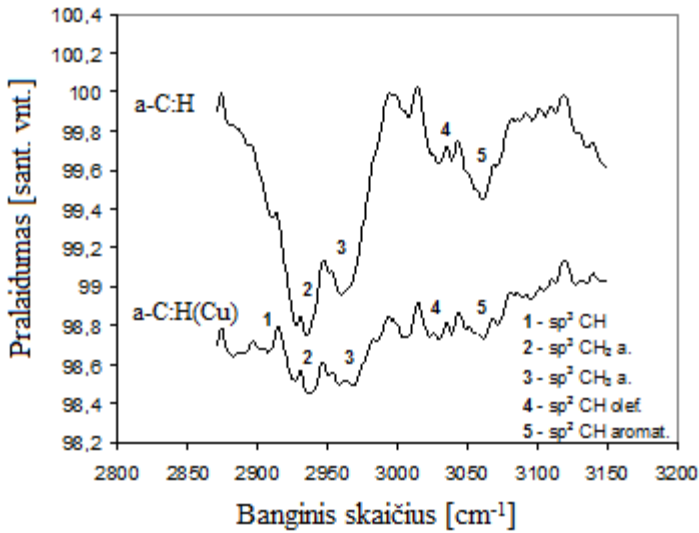
yra 0,49 nm. Maksimalus vertikalus atstumas tarp aukščiausio ir žemiausio taško (R_{max}) – 5,39 nm, o atstumas nuo vidutinės iki giliausios vertės (R_v) – 2,64 nm. Šie šiurkštumo duomenys 3.12 pav. nuotraukoje pažymėto kvadrato statistika. Įvedus platinos ar vario priemaišų, dangų lūžio rodikliai padidėja, o ekstinkcijos koeficientai sumažėja. Dangų storio sumažėjimas rodo, kad dangų formavimasis, kai silicio paviršiuje atsiranda metalų fragmentų, pakinta, ima vyrauti kitas formavimosi mechanizmas. Tokie pokyčiai paprastai yra susiję su sp^3 ir sp^2 ryšių pokyčiais. Dangų be metalų priemaišų Ramano spektrų sintezė būdingame



3.12 pav. a-C:H dangos, nusodintos esant 25 °C padėklo temperatūrai, AFM nuotrauka (a) ir RS spektras (b)

amorfinių anglies dangų intervale nuo 1200 cm^{-1} iki 1800 cm^{-1} parodė, kad danga yra amorfinė, nes galime išskirti D ir G juostas (1335 cm^{-1} ir 1628 cm^{-1}) (3.12 pav. b). Plati ir stipriai persislinkusi G smailė į didesnių reikšmių pusę (nuo 1560 cm^{-1} iki 1628 cm^{-1}) rodo, jog dangoje vyrauja sp^2 ryšiai. Tokia G smailės reikšmė bei didelis G juostos pusplotis (273 cm^{-1}) rodo, kad dangoje nesiformuoja tipinis grafito tinklas, bet formuojasi sp^2 ryšio klasteriai. D smailės reikšmė yra nedaug persislinkusi didesnių reikšmių pusėn (nuo 1320 iki 1335 cm^{-1}) ir jos atsiradimą lemia sp^2 ryšių vibracijos klasterių ar kristalitų briaunose. Nedidelis I_D / I_G santykis rodo, kad grafito fazėje yra daug grandininių anglies grupių. IR spektrai (2800–3200 cm^{-1} intervale) rodo, kad tiek už sp^3 , tiek už sp^2 ryšius atsakingi vandeniliškieji ryšiai (3.13 pav.), nes C-C būdingų ryšių 1600 cm^{-1} –1690 cm^{-1} smailės neintensyvios. Kad dangoje yra daug vandenilio, patvirtina ir kylantis Ramano spektras 400 cm^{-1} –2000 cm^{-1} intervale.

Įvedus vario ar platinos priemaišas vandeniliškųjų ryšių dangose sumažėja (3.13 pav.). IR spektruose CH grupėms priskiriamų smailių reikšmės susilpnėja. Susilpnėjusią polimerizaciją rodo ir ne toks staigus RS spektrų kilimas 400–1000 cm^{-1} intervale.

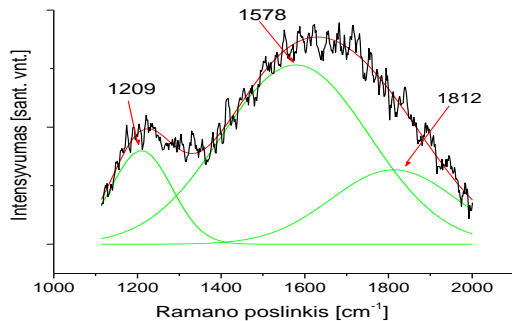


3.13 pav. a-C:H dangos su vario priemaišomis ir be priemaišų IR spektras

Įvedus į dangas Cu priemaišų, RS spektruose tipinė D moda visiškai išnyksta, tačiau išryškėja intensyvi smailė ties 1209 cm^{-1} (3.14 pav.), kuri priskiriama CuCO_3 [186]. Priskirti jos SWNT [187] ar nedeimantiškajai fazei [188] negalime, nes nėra būdingosios šiems dariniams smailės ties 1330 cm^{-1} . G moda persislinkus į didesnių reikšmių pusę (1578 cm^{-1}), bei atsiranda smailė, būdinga metališkiems karbidams, ties 1812 cm^{-1} [189]. Taigi, atlikę elipsometrinių, IR bei RS duomenų analizę galime teigti, kad turime grafito tipo dangą, kurioje varis skatina karbidų susidarymą.

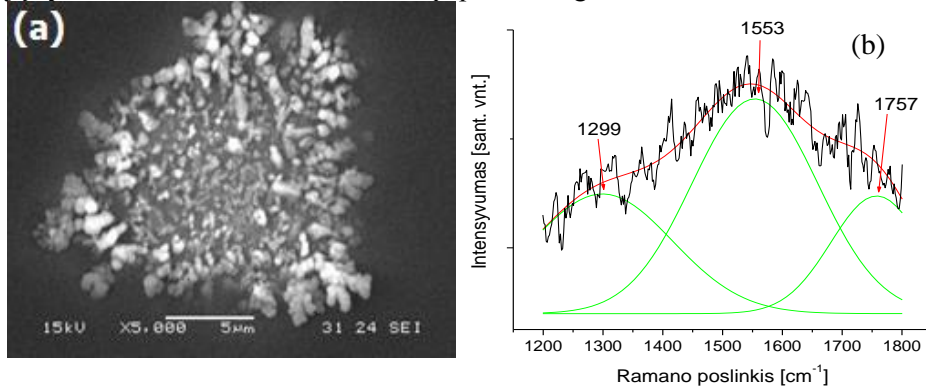
Įvedus platinos priemaišų dangų lūžio rodiklis padidėja, o ekstinkcijos koeficientas sumažėja. Tuo tarpu draustinės juostos plotis išauga nuo 1,9 eV iki 2,1 eV. Su metalo priemaišomis dangų storiai sumažėja, tačiau dangos vidutinis šiurkštumas padidėja iki 0,61 nm. Vadinasi, dangų formavimosi mechanizmas pakinta, ji formuojasi netolygiai.

Dangų su Pt priemaišomis RS spektruose siauresniame intervale nuo 1200 cm^{-1} iki 1800 cm^{-1} išskiriamos ne dvi amorfinėms anglies dangoms būdingos smailės, bet trys: 1299 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} ir 1757 cm^{-1} (3.15 pav.) Pirmoji iš jų gali būti priskiriama kaip D moda, egzistuojanti nanodariniuose [190]. Todėl $I_D / I_G(0,6)$ santykis skaičiuojamas būtent šios modos atžvilgiu. Persislinkusi G moda mažesnių (1533 cm^{-1}) reikšmių pusėn ir



3.14 pav. a-C:H(Cu) dangos nusodintos kambario temperatūroje Ramano spektras

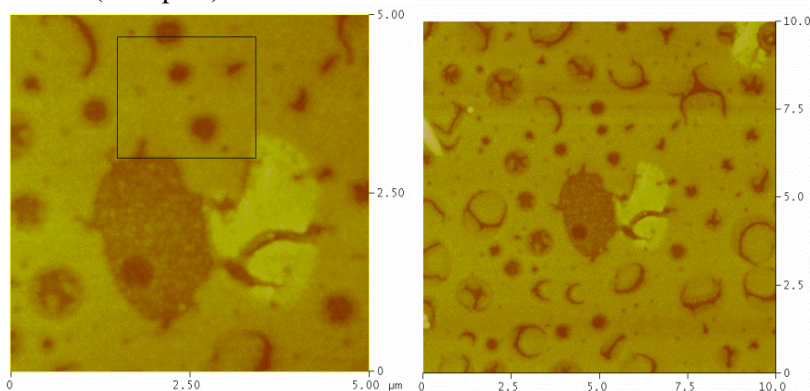
ją lydinti smailė ties 1757 cm^{-1} taip pat būdingos metališkesiems nanodariniams,



3.15 pav. a-C:H dangos su platinos priemaišomis SEM nuotrauka (a) ir Ramano spektras (b). Danga užauginta esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai

pvz., vienasienių anglies nanovamzdelių tangentinė moda [191]. Tačiau pats spektras nėra būdingas „gryniesiems“ anglies nanovamzdeliams. Po pirminio platinos nusodinimo atomai ant silicio padėklo „išsibarsto“ fragmentiškai, jų nėra daug (pagal EDS duomenis $\sim 0,3$ at. %), todėl tikėtis spektre intensyvių siaurų nanodariniams priskiriamų smailių būtų klaidinga. Besiformuojančių nanodarinių fragmentiškumas matomas ir elektroninės mikroskopijos nuotraukose (3.15 pav. a)

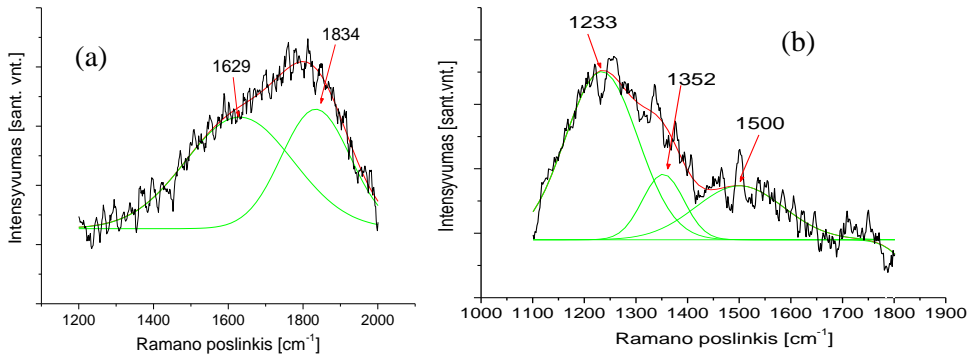
Keliant padėklo temperatūrą dangų formavimo metu iki $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ar $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ su platinos priemaišomis lūžio rodikliai sumažėja iki 1,6 ir nėra temperatūros funkcija, tačiau ekstinkcijos koeficientas mažėja didėjant temperatūrai ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $k=0,008$, o esant $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ekstinkcijos koeficientas $632,8\text{ nm}$ bangos ilgiui lygus nuliui). Dangos formavimosi procesas lėtėja (dangos, suformuotos esant $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, storis – 254 nm , o dangos, suformuotos esant $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai, storis yra apie 217 nm), tačiau dangos šiurkštumas smarkiai išauga (nuo $0,6$ esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki $2,3$ esant $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Draustinės juostos plotis išlieka būdingas amorfinės anglies dangoms ($1,95\sim 2\text{ eV}$). AFM nuotraukose stebimi susidarę stambūs mikroklasteriai (3.16 pav.).



3.16 pav. a-C:H dangos su platinos priemaišomis (nusodintos esant $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai) AFM nuotraukos

RS spektrų analizė parodė, kad keliant padėklo temperatūrą G (1542 cm^{-1}) moda silpnėja, o intensyvėja papildomos smailės ties 1274 cm^{-1} ir 1754 cm^{-1} . Jei laikysime, kad D smailė nanodariniams yra minėtasis 1274 cm^{-1} , tai I_D / I_G santykis išauga iki 0,73. Dar pakėlus padėklo temperatūrą iki $200\text{ }^\circ\text{C}$ šis santykis pasiekia 1,2. Toks I_D / I_G santykio didėjimas rodo, kad danga tampa grafitiškesnė. Kadangi su minėtają D moda intensyvėja ir 1754 cm^{-1} smailė, galime teigti, kad keliant padėklo temperatūrą platina yra puikus nanodarinių katalizatorius.

Vario atveju dangos, užaugintos $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, ekstinkcijos koeficientas lygus nuliui. Dangos augimo greitis yra nedidelis, nes dangos storis po 5 min. tesiekia 97 nm. Draustinės juostos plotis padidėja iki 2,2 eV. Ramano spektruose $1200\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$ intervale išskiriamos tik dvi labai intensyvios smailės: ties 1629 cm^{-1} ir 1843 cm^{-1} (3.17 pav. a). D moda yra visai išnykusi, todėl



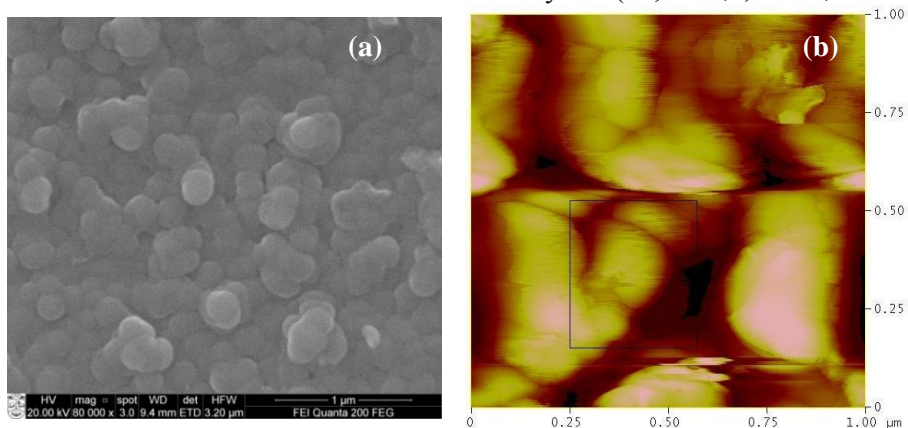
3.17 pav. a-C:H dangų su vario priemaišomis, nusodintų esant skirtingoms padėklo temperatūroms, Ramano spektrai: a – $100\text{ }^\circ\text{C}$, b – $200\text{ }^\circ\text{C}$

galime teigti, kad tokioje temperatūroje polimerinės anglies matricoje intensyviai formuojasi karbidai, vandenilis ir deguonis yra šalinami iš dangos. Tai patvirtina ir ne toks staigus RS spektro kilimas $400\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$ intervale. Padidinus temperatūrą iki $200\text{ }^\circ\text{C}$ ekstinkcijos koeficientas nežymiai išauga iki 0,009, o dangos storis vėl išauga iki 262 nm. Draustinės juostos plotis praktiškai nesikeičia – 2,16 eV. Dangos šiurkštumas gerokai padidėja, $R_a=1,321\text{ nm}$, $R_{max}=27,060\text{ nm}$, o $R_v=-6,531\text{ nm}$. RS spektre G moda labai silpna ir stipriai persislinkusi į mažesnių reikšmių pusę (1500 cm^{-1}), tačiau ypač suintensyvėja smailė ties 1233 cm^{-1} bei atsiranda gana siaura moda ties 1352 cm^{-1} (3.17 pav. b). Minėtąsias dvi smailės, jei jos kartu identifikuojamos RS spektre, jau galima priskirti nanodariniams. Taigi, vario priemaišos bei aukšta padėklo temperatūra pristabdo vario karbidų formavimąsi polimerinės anglies matricoje, sumažina vandenilio kiekį dangoje ir skatina nanodarinių formavimąsi.

3.2.2 Sidabro priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų esant 100 eV jonų energijai, savybėms

Pradinio formavimosi metu su sidabro priemaišomis gavome, kad sidabras aplink save linkęs kaupti vandenilį. Auginant dangą ilgesnį laiką (5 min.), ši prielaida pasitvirtina.

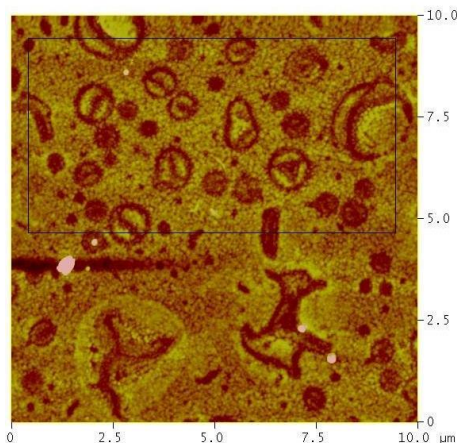
Pradiniu užnešimo metu sidabro ant paviršiaus buvo nusodinta tik ~0,2 at. %. Po 5 min. dangos auginimo buvo gauta grūdėta, netolygi danga (3.18 pav.). Pagal AFM matavimus vidutinis šiurkštumas yra (26,6–88,0) nm, R_{max} –



3.18 pav. a-C:H(Ag) dangos SEM (a) ir AFM (b) nuotraukos

(141,2–632,6) nm, o R_v – (-89,5 – -304,0) nm. Ramano spektruose D (1396 cm^{-1}) ir G (1572 cm^{-1}) smailės neintensyvios, o I_D / I_G santykis yra 1,5. Kadangi I_D / I_G santykis parodo sp^2 ryšiais bei žiedine struktūra sujungtų klasterių kiekį ir topologinę netvarką, taigi šios dangos anglies atomai daugiausia yra susijungę sp^2 ryšiais į netvarkingą žiedinių bei linijinių jungčių mišinį. Ramano spektre taip pat aptinkama intensyvi ir plati Si-H simetriniamis valentiniams virpesiams priskiriama smailė, kurios maksimumas yra ties 2030 cm^{-1} .

Padidinę tinklelio apšaudymo argono jonais laiką nuo 20 iki 40 min., t. y. padvigubinę nusodinamo metalo kiekį, AFM nuotraukose matome (3.19 pav.)



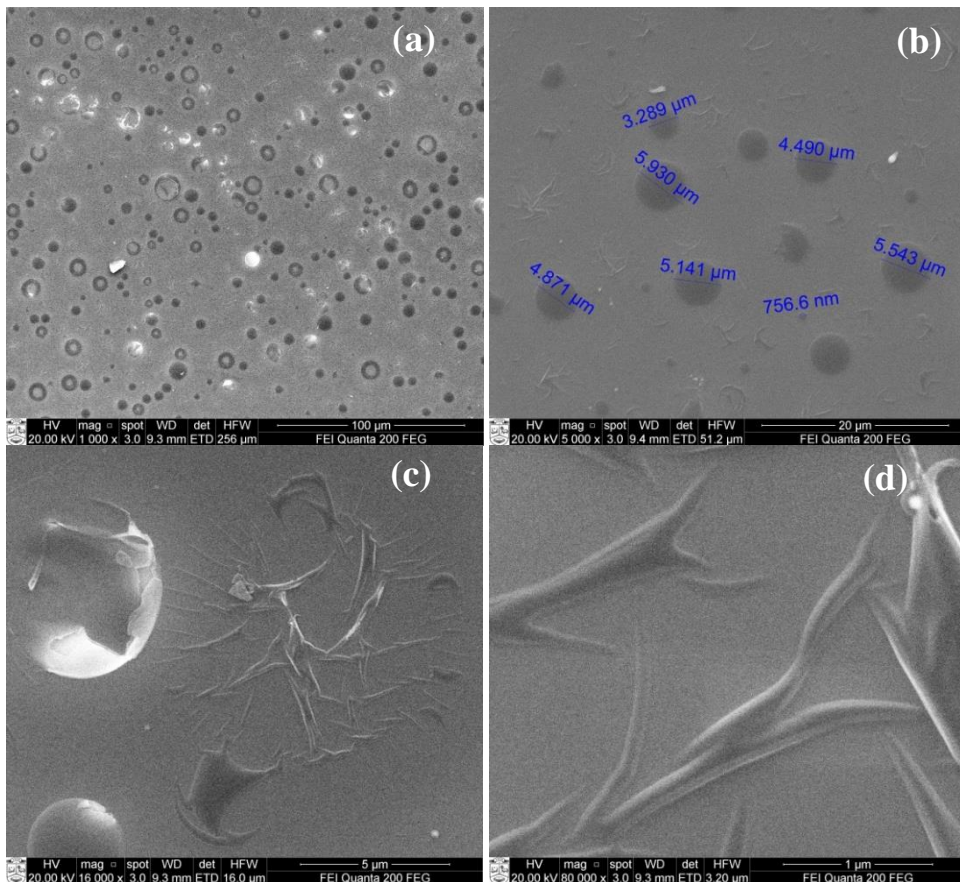
3.19 pav. a-C:H(Ag) dangos AFM nuotrauka. Ar^+ bombardavimo laikas 40 min.

danga yra polimerinė $n=1,57$, o $k=0,018$.

susidariusius burbuliukus (blisteringas). Kai kurie iš jų yra susprogę. Vidutinis šios dangos šiurkštumas sumažėja iki (1,9–3,5) nm. Maksimalus vertikalus atstumas tarp aukščiausio ir žemiausio taško yra (19,5–51,3) nm, o $R_v=(-8,8 - -15,9)$ nm. Taigi, vidutinis šios dangos šiurkštumas sumažėja daugiau nei 20 kartų. Ramano spektruose be D (1332 cm^{-1}) ir G (1657 cm^{-1}) smailių aptinkamos ir transpoliacetileno v_1 ir v_3 modos smailės ties 1182 cm^{-1} bei 1462 cm^{-1} . Išlieka Si-H simetriniai valentinių virpesių smailė ties 2015 cm^{-1} . Šios dangos I_D / I_G santykis yra 0,2. Taigi, šiuo atveju formuojasi polimerinė anglies danga, sudaryta iš grandininių jungčių. Elipsometriniai matavimai patvirtina, kad ši

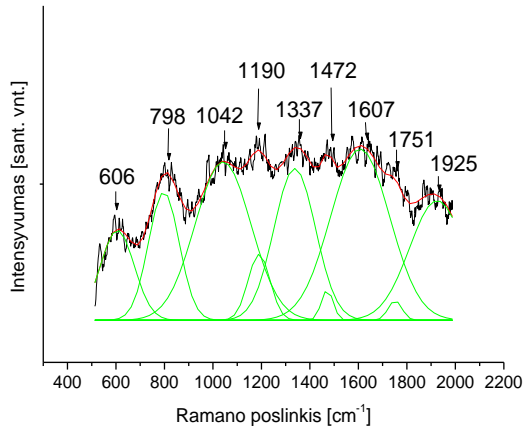
Tinklę bombarduojant argono jonais 20 min., bet padidinus srovės tankį 4 kartus gaunama danga su burbuliukais (3.20 pav. a). Nesusprogusių kai kurių burbuliukų diametras siekia iki 6 μm (3.20 pav. b). Kiti burbulai jau yra susprogę (3.20 pav. c), ir toje vietoje dalis dangos atšoka nuo silicio (3.20 pav. d). Pagal AFM matavimus šios dangos šiurkštumas yra nedidelis $R_a=(0,27-0,32)$ nm, $R_{max}=(3,0-8,3)$ nm, $R_v=(-0,9 - -2,9)$ nm.

Burbuliukų susidarymas gali būti nulemtas blisteringo reiškiniu. Joninio bombardavimo metu nutraukiami Si-H ir C-H ryšiai. Vandenilis migruoja ir renkasi tarp atominių plokštumų ar prie defektų. Tai sukelia lokalų slėgio padidėjimą. Didinant srovės tankį, migracijos procesas stiprėja ir veda prie vandenilio burbuliukų susidarymo, jų sprogo metu ištaškant dangą.



3.20 pav. a-C:H(Ag) dangos su padidintu srovės tankiu SEM nuotraukos

Ramano spektre aptinkama SiOH smailė ties 606 cm^{-1} , silicio karbidų smailė ties 798 cm^{-1} , silicio defektams priklausanti smailė ties 1042 cm^{-1} , transpoliacetileno ν_1 ir ν_3 modų smailės ties 1190 cm^{-1} ir 1472 cm^{-1} , C=O valentinių virpesių smailė (3.21 pav.). D smailė aptinkama ties 1337 cm^{-1} , o G smailė pasislinkusi į didesnių banginių skaičių pusę (1607 cm^{-1}). I_D / I_G santykis yra 0,62. Taigi, formuojasi palyginti tvarkinga polimerinė anglies danga. Apie chaotiškai nusėdusio sidabro daleles kaupiasi vandenilis. Vandenilio molekulė H_2 gali kauptis ir silicyje. K. G. Nakamura ir kt. [193] teoriškai apskaičiavo, kad H_2 molekulės difuzijos barjeras silicio kristale yra 1,22 eV (eksperimentinis 1,6 eV).



3.21 pav. a-C:H(Ag) dangos su padidintu srovės tankiu Ramano spektras

3.2.3 Vario ir platinos priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų esant 200 eV jonų energijai, savybėms

Dangos buvo suformuotos esant 200 eV apšaudančiai jonų energijai ir 25 °C arba 250 °C padėklo temperatūrai. Dangos buvo augintos 300 s su vario ir platinos priemaišomis. Elipsometriniai ir EDS duomenys pateikti 3.3 lentelėje.

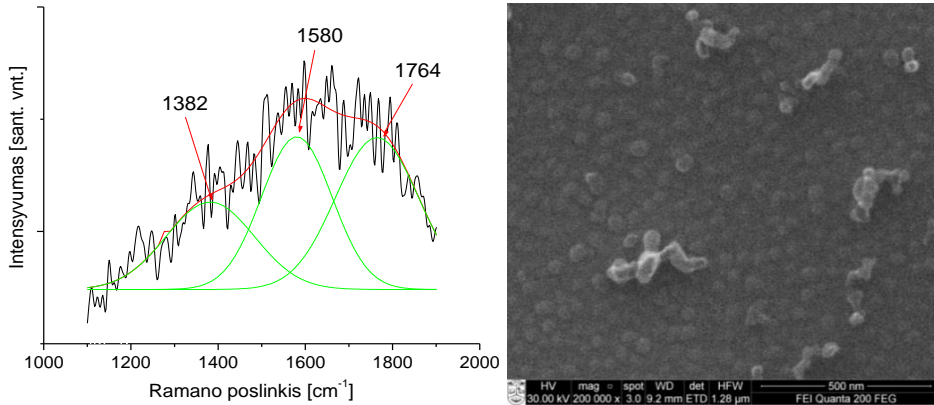
3.3 lentelė a-C:H dangų su Cu ir Pt priemaišomis elipsometriniai ir EDS duomenys

	25 °C			250 °C		
	Be metalo	Cu	Pt	Be metalo	Cu	Pt
C, norm. at. %	-	1.2	0.7	-	1.9	0.8
d, nm	294	78	239	157	64	134
n	1,79	1.63	1.66	1,85	1,68	1.61
ΔE, eV		1.86	1.92		-	1.99

Buvo nustatyta, kad vario priemaišos pristabdo dangų augimo greitį. Vario kiekis dangose svyravo nuo 1,2 atom. % iki 1,9 atom. %, nors metalo užnešimo sąlygos buvo tokios pačios. Tačiau šiuos rezultatus galėjo veikti vario difuzija į silicio padėklą. Vario difuzijos koeficientas į silicį esant 25 °C yra $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$, esant 100 °C – $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$, o esant 250 °C šis koeficientas lygus $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$ [194].

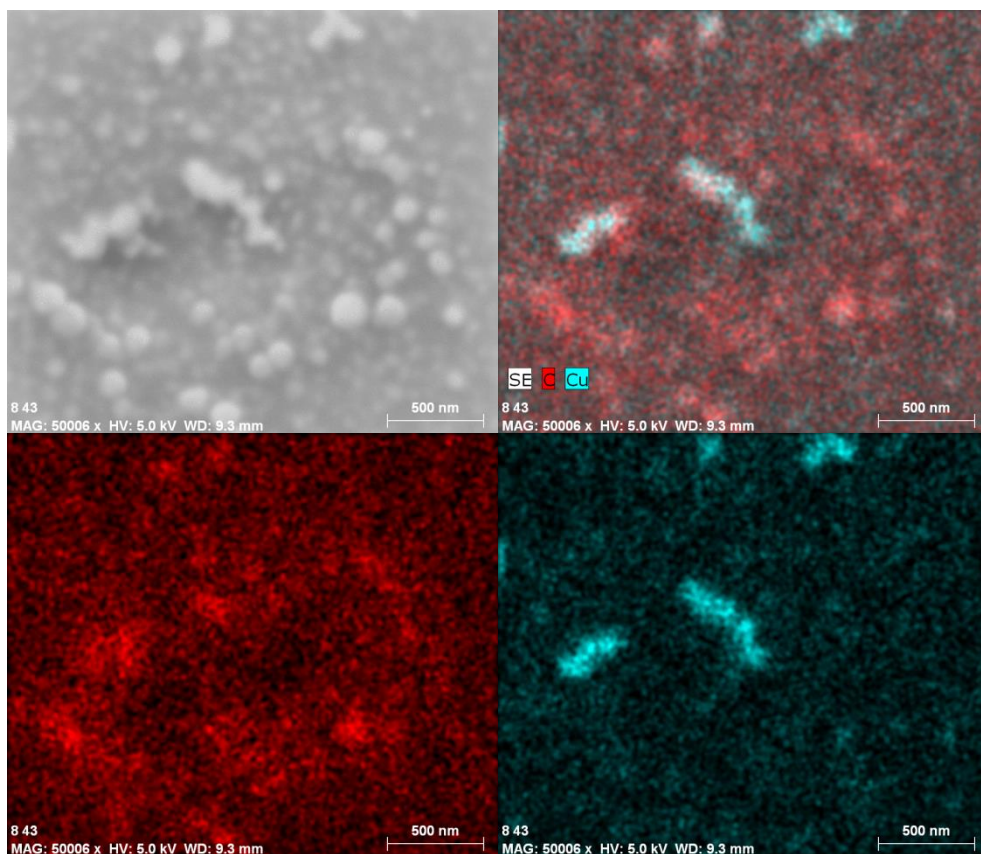
Esant 25 °C padėklo temperatūrai dangų be metalo priemaišų Ramano spektruose, intervale 1000–2000 cm^{-1} , D smailė aptinkama ties 1362 cm^{-1} , G smailė ties 1559 cm^{-1} , o I_D / I_G santykis yra 0,46.

Esant 25 °C padėklo temperatūrai dangų su vario priemaišomis Ramano spektruose galime išskirti D ir G smailės atitinkamai ties 1382 cm^{-1} ir 1580 cm^{-1} bei papildomą smailę ties 1764 cm^{-1} (3. 22 pav.). Tačiau intervale nuo 500 cm^{-1} iki 1000 cm^{-1} randama tik silicio smailė, o karbido smailės, kurios buvo aptinkamos dangos formavimosi pradžioje, yra išnykusios. SEM'o nuotraukose pastebime, kad formuojasi nano- bei mikro- dariniai (3.22 pav.)



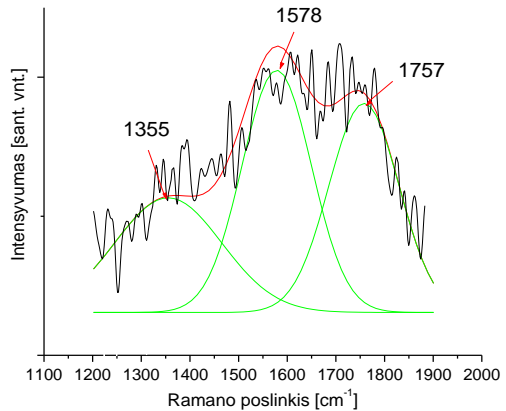
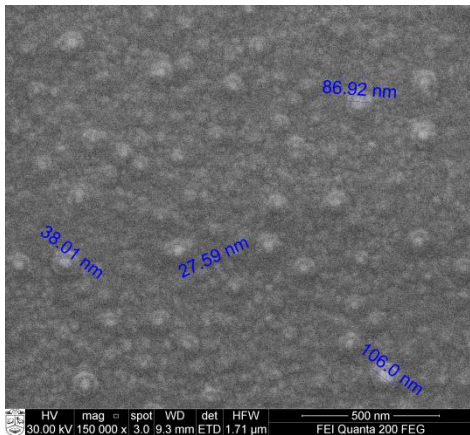
3.22 pav. Ramano spektras ir SEM nuotrauka a-C:H dangos su vario priemaišomis, formuotos 300 s, esant 200 eV apšaudančiai jonų energijai ir 25 °C padėklo temperatūrai

Padidinus padėklo temperatūrą iki 250 °C Ramano spektruose randama D smailė (1355 cm^{-1}), G (1578 cm^{-1}) smailė bei papildoma smailė ties 1757 cm^{-1} , kuri būdinga metališkiems nanodariniams. Iš sudėčių žemėlapiro matome, kad vario dalelės ir klasteriai dangoje nusėdo netolygiai, įvairaus dydžio (3.24 pav.) (raudona – C, mėlsva – Cu).



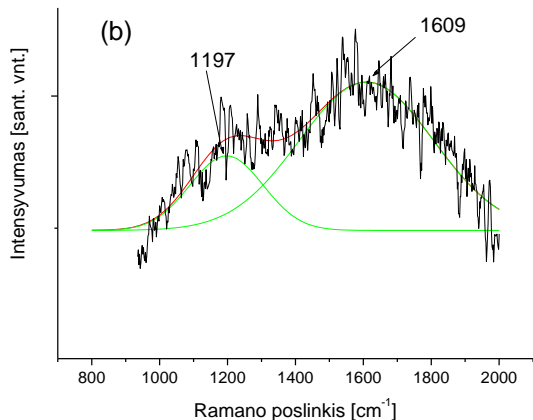
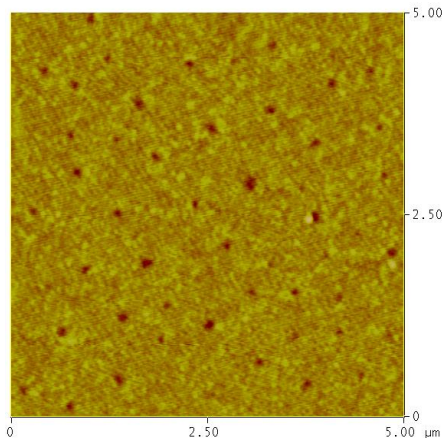
3.24 pav. a-C:H(Cu) dangų *Bruker AXS Microanalysis GmbH* sudėčių žemėlapis

Pagal EDS duomenis šios dangos atominė vario koncentracija yra 1,91 %. Nusėdusio vario klasterių dydis yra didesnis negu 50 nm, todėl dangoje negali formuotis SWNT ar MWNT, kuriems katalizatoriaus dalelių dydis atitinkamai turėtų būti ~1–5 nm ir ~20–50 nm [148]. Tačiau šios sąlygos yra palankios formuotis nanosvogūnams. SEM nuotraukose pastebime, kad danga yra su burbuliukais (3.26 pav.). Kaip matėme 3.3 pav., esant 250 °C padėklo temperatūrai po 45 s dangos auginimo pradeda formuotis burbuliukai, o po 300 s dangos auginimo kai kurie „burbuliukai“ jau užauga iki 100 nm (3.25 pav.)



3.25 pav. SEM nuotrauka ir Ramano spektras a-C:H dangos su vario priemaišomis, suformuotos esant 200 eV apšaudančiai jonų energijai ir 250 °C padėklo temperatūrai. Formavimo laikas 300 s

Su platinos priemaišomis didinant jonų energiją (nuo 100 eV iki 200 eV) esant 25 °C padėklo temperatūroms, vidutinis paviršiaus šiurkštumas padidėja nežymiai (nuo 0,62 nm iki 0,66 nm), tačiau AFM nuotraukose galime aiškiai matyti fragmentiškai išsidėsčiusius besiformuojančius darinius (3.26 pav.).



3.26 pav. a-C:H dangos su platinos priemaišomis, nusodintos kambario temperatūroje, AFM nuotrauka ir Ramano spektras

RS spektruose išskiriamos tik dvi smailės – plati ir intensyvi G (1609 cm^{-1}) smailė ir deimanto kristalitams priskiriama 1197 cm^{-1} smailė (3.26 pav.). Kadangi metališkiems anglies nanovamzdeliams būdingos smailės ties 1754 cm^{-1} nebelieka, tikėtina, kad amorfinės anglies matricoje po joninio bombardavimo formuojasi tvarkingos struktūros deimanto kristalitai.

Joninis bombardavimas, kai padėklo temperatūra 100 °C, lemia tolygesnę ir spartesnę dangos augimą (Ra 0,97, d=478 nm esant 200 eV ir Ra 2,3, d=254 nm esant 100 eV). Paviršiuje besiformuojančių nanodarinių, kaip buvo 100 eV atveju, nestebime. G smailės padėtis ir būdingoji kristalitams smailė išlieka kaip ir 25 °C

200 eV atveju, tačiau pastarosios reikšmė persislenka į 1221 cm^{-1} vertę. Tai, kad nanodarinių užuomazgos išlieka, nulemia ir trečioji smailė (1856 cm^{-1}), kuri būdinga anglies nanovamzdeliams [65].

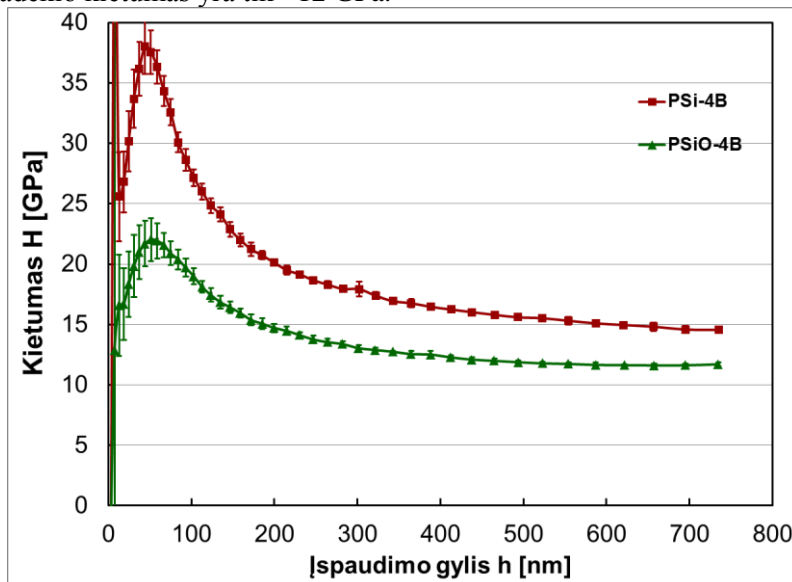
3.3 Aukso priemaišų įtaka a-C:H dangų, suformuotų ant Si ir SiO₂ padėklų, savybėms

DLC dangos buvo formuojamos PECVD metodu ant silicio padėklo bei ant silicio su 900 nm storio SiO₂ pasluoksniu. Dangų nusodinimo sąlygos ir elipsometriniai bei EDS rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė DLC dangų elipsometriniai bei EDS rezultatai

Bandinys	PSi-4B	PSiAu-3C	PSiO-4B	PSiOAu-4C
Nusodinimo laikas, s	45	45	45	45
Priešįtampis, V	~300	~310	~300	~310
d, nm	39	61	113	96
n	2,08	1,85	1,62	1,70
k	0	0,77	0,019	0,048
C, at. %	7,0–7,2	9,5–11,4	4,1–4,3	4,7–4,9
O, at. %	1,5–1,6	1,03–1,9	46,4–46,9	45,6–45,9
Si, at. %	91,2–91,5	86,7–89,5	48,8–49,5	49,3–49,7

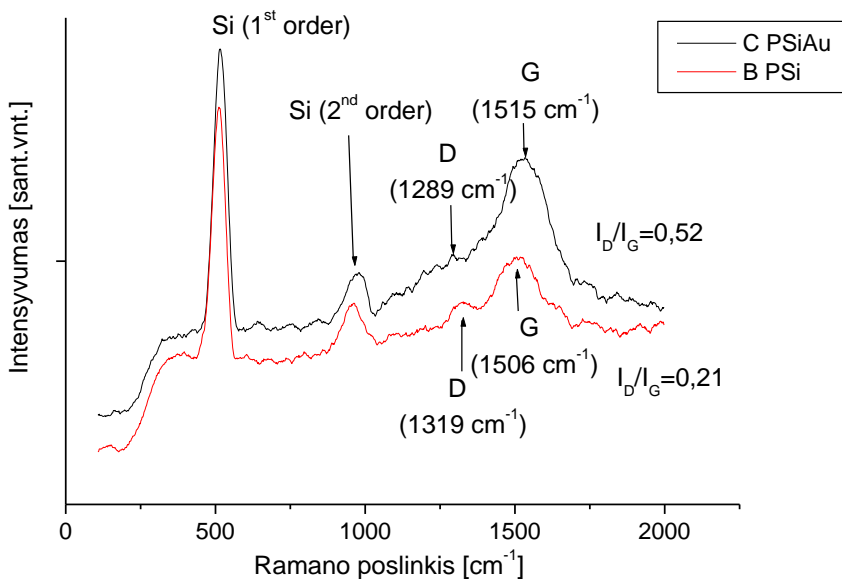
Ant silicio padėklo formavosi kieta deimanto tipo danga, kurios lūžio rodiklis – 2,08, o ekstinkcijos koeficientas – $632,8 \text{ nm}$ bangos ilgiui lygus 0. Šios dangos didžiausias kietumas (38 GPa) gaunamas 44 nm gylyje, t. y. didesniame gylyje nei dangos storis (3.27 pav.). Todėl šie rezultatai yra paveikti silicio padėklo. Paties silicio padėklo kietumas yra tik ~12 GPa.



3.27 pav. DLC dangos ir amorfinės anglies dangos, suformuotos ant SiO₂, pasluoksniu kietumo priklausomybė nuo įspaudimo gylio

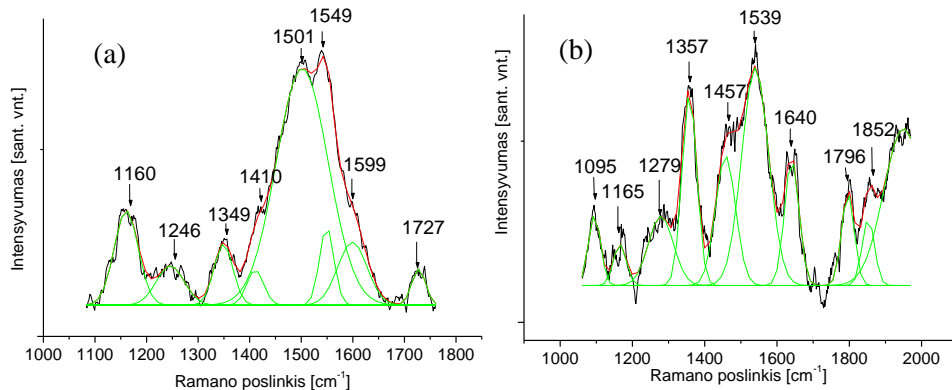
Ant SiO₂ formavosi polimerinė a-C:H danga su 1,62 lūžio rodikliu bei 0,019 ekstinkcijos koeficientu. Tačiau gaunami prieštaringi kietumo matavimo rezultatai. Polimerinei anglies dangai būdingas kelių GPa kietumas. Šios dangos didžiausias kietumas (22 GPa) gaunamas 51 nm gylyje (3.7 pav.). Kadangi danga yra labai plona, o šis kietumas gaunamas SiO₂ sluoksnyje, tai šie kietumo rezultatai labiau parodo šio sluoksnio nei anglies dangos kietumą. Nors abi dangos, tiek su SiO₂ pasluoksniu, tiek be pasluoksnio, buvo augintos to paties proceso metu, tačiau šių dangų storiai skiriasi. EDS tyrimai parodė, kad anglies dangos, užaugintos ant SiO₂ pasluoksnio, yra tik 4,1 at. %, o be pasluoksnio – 7,1 at. %. Storių skirtumą galima paaiškinti izoliacinio SiO₂ sluoksnio įtaka paviršiniam potencialui, kuris stabdo tolesnę dangos augimą. Esant izoliaciniam sluoksniui, skirtingai nei bandinyje be pasluoksnio, ant paviršiaus susidaro mažesnis priešštampris nei kuriamas maitinimo šaltinio. Dėl lėtesnio krūvio nutekėjimo į žemę izoliacinis sluoksnis yra labiau teigiamas (nors žemės atžvilgiu vis dar išlieka neigiamas) nei padėklas ar bandinys be silicio dioksido. Atlekiantys teigiami anglies jonai yra labiau traukiami padėklo ar puslaidininkinio bandinio nei to, kuris turi SiO₂ pasluoksnį. Todėl anglies dangos augimas ant izoliuojančio SiO₂ pasluoksnio yra lėtesnis nei dangos augimas ant puslaidininkinio silicio.

Ramano spektruose visose dangose, intervale nuo 300 cm⁻¹ iki 1000 cm⁻¹, silicio smailė aptinkama ties 512 cm⁻¹, o antros eilės Si smailė ties ~960 cm⁻¹. DLC dangos Ramano spektre, intervale nuo 1000 cm⁻¹ iki 2000 cm⁻¹, D ir G smailės yra persislinkusios į mažesnių reikšmių sritį. D smailė aptinkama ties 1319 cm⁻¹, G – 1506 cm⁻¹, o I_D / I_G santykis 0,21. Įterpus aukso priemaišas į DLC dangą I_D / I_G santykis padidėja iki 0,52, D smailė aptinkama dar mažesnių reikšmių srityje (1289 cm⁻¹), o G smailė bandinio su aukso priemaišomis Ramano spektre pasislenka į didesnių reikšmių sritį (1515 cm⁻¹), palyginti su bandinio be aukso priemaišų (3.28 pav.). G smailės pasislinkimas į didesnių banginių skaičių pusę ir I_D / I_G santykio padidėjimas rodo, kad esant aukso priemaišoms vietoje sp³ C-C ryšių nežymiai daugiau formuojasi sp² C=C ryšiai, t. y. daugiau bus grafito tipo anglies (GLC) dangos fragmentų. Su aukso priemaišomis gaunamas ir mažesnis dangos lūžio rodiklis 1,85 bei didelis dangos ekstinkcijos koeficientas 0,77, kas taip pat yra būdinga grafitinei anglies dangai [195]. Spektruose aptinkama ir C=O valentinių virpesių smailė DLC dangoje ties 1748 cm⁻¹, o su aukso priemaišomis ši smailė aptinkama ties 1718 cm⁻¹. Esant dangoje tik aukso pėdsakams pastebimas dangos augimo greičio padidėjimas. Dangos su aukso dalelių pėdsakais anglies koncentracija 9,5 at. %. (3.4 lentelė). Šios dangos augimo greitis iš visų dangų yra didžiausias.



3.28 pav. a-C:H dangos ir a-C:H(Au) dangos, nusodintų ant Si padėklo, Ramano spektrai

Kitos dangos buvo auginamos ant silicio su SiO_2 pasluoksniu, kurio storis ~ 900 nm. Šis silicio dioksido sluoksniu buvo gautas oksiduojant tas pačias silicio plokšteles krosnyje 1000°C temperatūroje. Su SiO_2 pasluoksniu Ramano spektruose D ir G smailės neintensyvios. D smailė aptinkama ties 1349 cm^{-1} , o G smailę išskirti sunku, nes ji susilieja su transpoliacetileno ν_3 C=C valentinių virpesių smaile [196]. Aptinkama ir transpoliacetileno ν_1 C-C ryšių plokštumoje deformacinių



3.29 pav. Ant silicio su 900 nm SiO_2 pasluoksniu suformuotos a-C:H dangos (a) ir a-C:H dangos su aukso priemaisomis (b) Ramano spektrai

virpesių smailė ties 1160 cm^{-1} (3.29 pav. a). Aukštesnėse temperatūrose susintetintas transpoliacetilenas yra nestabilus. CVD metodu susintetintas yra stabilus iki 850°C [197]. Tačiau šiuo atveju visos dangos buvo auginamos kambario temperatūroje ir sąlygos formuoti trumpoms transpoliacetileno grandinėms buvo palankios. Neigiamas prieštampis nuo -250 V iki -300 V yra nepalankus formuoti sp ryšiu

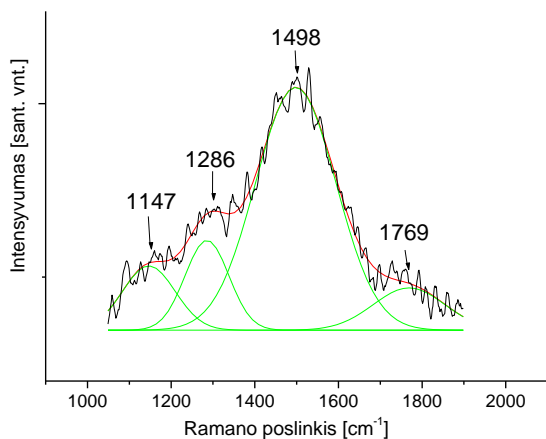
sujungtiems ir transpoliacetileno segmentams. Tačiau dėl izoliacinio sluoksnio sumažėja priešitampis, o tai padidina sp ryšių ir transpoliacetileno segmentų susidarymo tikimybę. Todėl šie segmentai formuojasi tik dangose su SiO₂ pasluoksniu. Ramano sklaidos spektrai buvo matuojami naudojant 532,3 nm bangos ilgio sužadavimo lazerį, o M. Rybachuk ir J. M. Bell [198] nustatė, kad žalias Ramano lazeris yra pats geriausias norint identifikuoti transpoliacetileno priemaišas anglies medžiagose. Be šių minėtų smailių, taip pat aptinkama C=O valentinių virpesių smailė (1728 cm⁻¹) bei C-O-C valentinių virpesių smailė (1247 cm⁻¹). EDS tyrimai parodė, kad dangose, užaugintose ant SiO₂ pasluoksnio, yra apie ~46,5 at. % deguonies. Taigi, ant SiO₂ pasluoksnio formuojasi polimerinė anglies danga, sudaryta iš transpoliacetileno grupių. Su aukso priemaišomis ant SiO₂ pasluoksnio taip pat aptinkamos transpoliacetileno ν_3 ir ν_1 modos ties 1458 cm⁻¹ ir 1165 cm⁻¹. Tačiau šių smailių intensyvumas yra mažesnis. Šiuo atveju transpoliacetileno ν_3 ir G smailės yra aiškiau išreikštos ir jas galima išskirti Gauso kreivėmis. G smailė aptinkama ties 1539 cm⁻¹, o D smailė – ties 1357 cm⁻¹. Šių smailių I_D / I_G santykis yra 0,48. Aptinkama ir ta pati C-O-C valentinių virpesių smailė (1279 cm⁻¹). Su aukso priemaišomis dangos lūžio rodiklis gaunamas didesnis – 1,697. Šios dangos ekstinkcijos koeficientas taip pat didesnis – 0,048. Taigi, ant silicio dioksido pasluoksnio įvedus tik aukso dalelių pėdsakus, yra pristabdomas polimerinės dangos formavimasis. Sąlygos susiformuoti transpoliacetileno segmentams jau nebe tokios palankios.

3.4 Nanosekundinio lazerio poveikis a-C:H(Au) dangoms, suformuotoms ant Si ir SiO₂ padėklų

a-C:H(Au)/Si ir a-C:H(Au)/SiO₂/Si dangos buvo paveiktos nanosekundiniu YAG:Nd (*Ekspla* NL301G) lazeriu pirma harmonika ($\lambda=1064$ nm) Rygos technikos universitete (RTU, Fizikos institutas, Puslaidininkių fizikos laboratorija). Impulso trukmė – 6 ns, lazerio spindulio skersmuo – 6 mm. Skenavimo dažnis – 12,5 Hz. Ant silicio padėklo suformuotos dangos buvo paveiktos 200 MW/cm² ir 140 MW/cm² intensyvumų lazerio spinduliuote. O dangos, kurios buvo suformuotos su SiO₂ pasluoksniu buvo apšvitintos 140 MW/cm², 116 MW/cm² ir 105 MW/cm² intensyvumų lazerio spinduliuote. Tokiais pačiais lazerio spinduliuotės intensyvumais apšvitinti dangas su SiO₂ pasluoksniu nepavyko, nes dangos nusilaupydavo.

Nanosekundinio lazerio apšvita ypatinga tuo, kad švitinant bandinius temperatūrinis gradientas lygiagrečiai paviršiuje yra gerokai mažesnis nei temperatūros gradientas statmenai paviršiuje, todėl ši spinduliuotė gali būti naudojama kaip vienmatis lokalus dangos atkaitinimas. Dėl difuzinio šio atkaitinimo mechanizmo, struktūriniai a-C:H dangos pokyčiai priklauso nuo temperatūros kitimo per visą dangos storį, todėl skirtinguose gyliuose vyksta skirtingi procesai. Didinant lazerio intensyvumą galima keisti dangos storį, šurkštumą, tankį, taip pat stimuliuoti Si atomų difuziją į a-C:H dangas ar vandenilio – į silicį ar silicio oksidą. Švitinant dangas su metalo priemaišomis intensyvėja dangos grafitizacija, todėl tikėtina, kad padidės ir tikimybė apie metalo priemaišas formuotis nanodariniams.

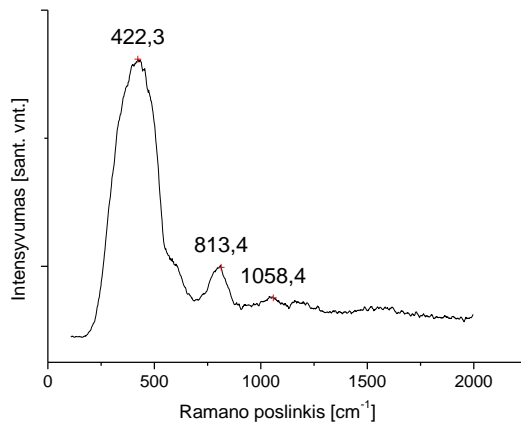
Apšvitinus a-C:H(Au) dangą nanosekundiniu lazeriu pirma harmonika, esant 140 MW/cm² intensyvumo spinduliuotei, Ramano spektruose 350–1000 cm⁻¹ intervale be Si ir antros eilės Si smailių nuo silicio padėklo atsiranda silpna Si-O-Si simetrinių valentinių virpesių smailė (666 cm⁻¹) ir silicio karbido smailė (799 cm⁻¹). Intervale nuo 1000 cm⁻¹ iki 1900 cm⁻¹ galime išskirti D ir G juostas (3.30 pav.). D smailė lieka toje pačioje vietoje, o G (1498 cm⁻¹) slenkasi į mažesnių banginių



3.30 pav. a-C:H (Au) dangos, paveiktos 1064 nm lazeriu (140 MW/cm²), Ramano spektras

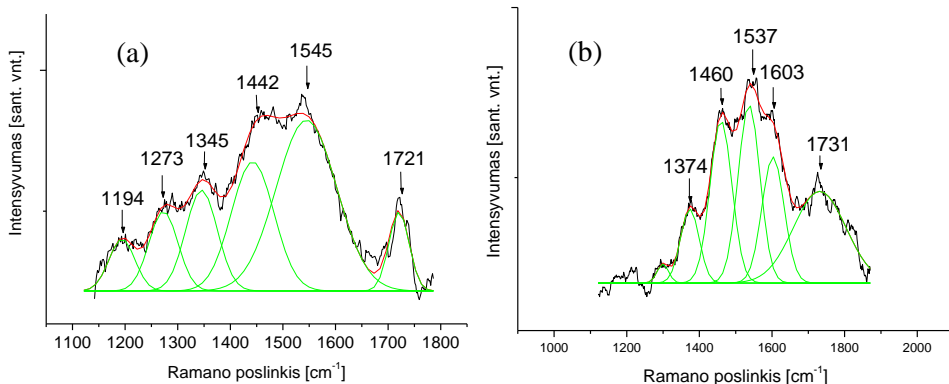
skaičių pusę, palyginti su neapšvitinta danga (3.27 pav.). I_D / I_G santykis sumažėja iki 0,20. Toks I_D / I_G santykis buvo a-C:H dangos nenusodinant aukso dalelių. G smailės padėties pasislinkimas į mažesnių banginių skaičių pusę ir I_D / I_G santykio sumažėjimas rodo, kad anglis yra susijungusi tvarkingomis grandininėmis jungtimis. Ramano spektre atsiranda ir transpoliacetileno ν_3 modos smailė ties 1147 cm⁻¹. Silpna C=O valentinių virpesių smailė aptinkama ties 1769 cm⁻¹.

Padidinus lazerio spinduliuotės intensyvumą iki 200 MW/cm^2 danga yra pašalinama. Pagal EDS matavimus lieka ~ 1 at. % anglies ir $0,1$ at. % aukso. Ramano spektre aptinkama plati amorfinio silicio smailė, kurios maksimumas yra ties 422 cm^{-1} , $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ silicio karbido smailė bei silicio defektų smailė ties 1058 cm^{-1} (3.31 pav.). Taigi, a-C:H(Au) dangą paveikus 200 MW/cm^2 intensyvumo lazerio spinduliuote, danga yra pašalinama, o išgarintos dangos anglies atomai, vėl nusėdę ant silicio, susijungia į silicio karbidą.



3.31 pav. a-C:H (Au) dangos, paveiktos 1064 nm bangos ilgio, 140 MW/cm^2 intensyvumo lazerio spinduliuote, Ramano spektras

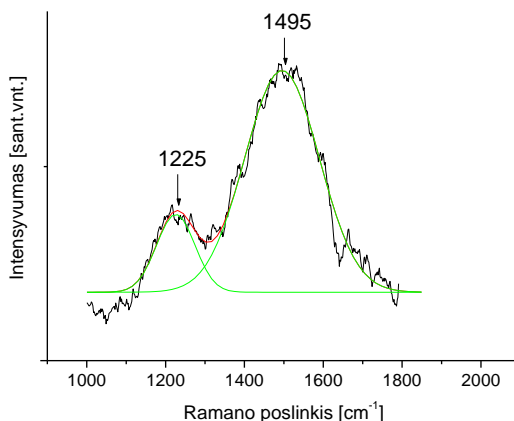
Dangą, užaugintą ant SiO_2 pasluoksnio, paveikus 105 MW/cm^2 intensyvumo lazerio spinduliuote, Ramano spektre D (1345 cm^{-1}) smailė pasislenka į mažesnių banginių skaičių pusę, o G (1545 cm^{-1}) smailė priešingai – didesnių (3.31 pav. a), palyginti su nepaveikta danga (3.28 pav. b). Toks G smailės pasislinkimas rodo, kad dangoje yra daugiau sp^2 ryšių, t. y. danga grafitiškėja. Kaip ir nepaveiktoje dangoje, aptinkamos transpoliacetileno ν_3 ir ν_1 modos smailės ties 1442 cm^{-1} ir 1194 cm^{-1} . Aptinkama ir ta pati C-O-C valentinių virpesių smailė (1273 cm^{-1}) bei C=O valentinių virpesių (1721 cm^{-1}) smailė. Taigi, paveikus dangą 105 MW/cm^2 intensyvumo nanosekundinio lazerio spinduliuote danga tampa grafitiškesnė. Padidinus lazerio spinduliuotės intensyvumą iki 116 MW/cm^2 intervale nuo 350 cm^{-1} iki 1000 cm^{-1} papildomai atsiranda silpna silicio karbido smailė ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$). $1100\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ intervale D (1374 cm^{-1}) smailės intensyvumas sumažėja ir ji pasislenka į didesnių reikšmių pusę (3.32 pav.), o G moda išsiskaido. Aptinkama G2 modos smailė ties 1603 cm^{-1} . Transpoliacetileno ν_1 modos smailė yra labai silpna, o ν_3 modos smailė aptinkama ties 1460 cm^{-1} . Taigi, transpoliacetileno segmentai yra išardomi.



3.32 pav. a-C:H (Au) dangų, užaugintų ant Si su SiO₂ pasluoksniu, paveiktų 1064 nm 105 MW/cm² (a) ir 116 MW/cm² (b) intensyvumo lazerio spinduliuote, Ramano spektras

Paveikus dangą 140 MW/cm² intensyvumo lazerio spinduliuote, taip pat, kaip ir esant 116 MW/cm² lazerio spinduliuotės intensyvumui, atsiranda silicio karbido

smailė, tik intensyvesnė. Ramano spektre, intervale nuo 1000 cm⁻¹ iki 1800 cm⁻¹, aptinkamos dvi smailės: ties 1225 cm⁻¹ ir ties 1495 cm⁻¹ (3.33 pav.). Smailė ties 1495 cm⁻¹ tikriausiai labai persislinkusi G moda. O smailė ties 1225 cm⁻¹ yra C-O-C valentinių virpesių smailė. Ši smailė yra pernelyg mažų banginių skaičių pusėje, kad galėtume ją priskirti D modai. Taigi, D moda, paveikus 140 MW/cm² intensyvumo lazerio spinduliuote, išnyksta. Tokio intensyvumo lazerio spinduliuotė labai padidina dangos vidinius įtempius, kas lemia stiprų G smailės pasislinkimą į mažesnių banginių skaičių pusę.



3.33 pav. a-C:H (Au) dangos, užaugintos ant Si su SiO₂ pasluoksniu, paveiktos I harmonika, 140 MW/cm² intensyvumo lazerio spinduliuote Ramano spektras

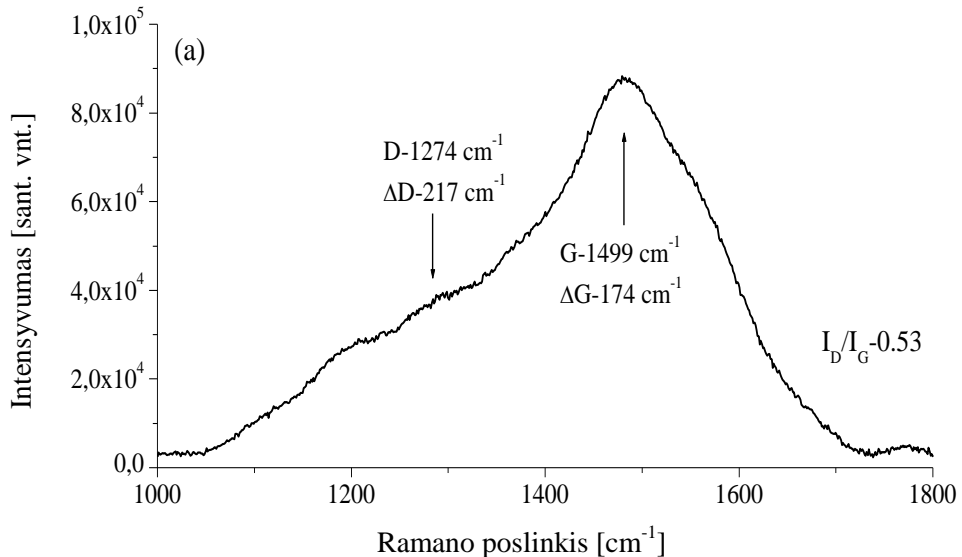
3.5 DLC dangų apšvita pikosekundiniu lazeriu

DLC dangos (~300 nm storio, 2,03 lūžio rodiklio, 0,054 ekstinkcijos koeficiento, ~25 GPa kietumo ir 190 GPa Jungo modulio) buvo paveiktos pikosekundiniu Nd:YVO₄ lazeriu pirma harmonika (1064 nm, energijos tankis $\Phi=1,02$ J/cm²), antra harmonika (532 nm, $\Phi=0,76$ J/cm²) ir trečia harmonika (355 nm, $\Phi=0,79$ J/cm²) 1, 10 ar 100 impulsų. Lazerio impulso trukmė – 10 ps, impulso pasikartojimo dažnis – 100 kHz. I harmonikos lazerio spindulio skersmuo – 30 μ m, II – 20 μ m ir III – 15 μ m.

Amorfinių anglies dangų modifikacija nanosekundine koherentine spinduliuote yra apibrėžta terminiais procesais. Tačiau dvimačių ar trimačių struktūrų formavimas pikosekundine lazerine apšvita taip pat yra įmanomas, tačiau čia didelę reikšmę turi jau ne terminiai procesai, bet elektroninė fotoninė sąveika. Kadangi tokios spinduliuotės sąveikos mechanizmas iki galo nėra ištirtas, tikėtina, kad vykstantys faziniai virsmai dangose leis sudaryti sąlygas formuotis nanodariniams lokalizuotoje dangos srityje. Pradinėje tyrimo stadijoje buvo siekiama ištirti pikosekundinės apšvitos įtaką suformuotoms dangoms PECVD metodu be metalo priemaišų. Pagrindiniai tyrimo rezultatai pateikti šiame skyriuje. Pasitelkus šiuos rezultatus tolesniuose darbuose bus tiriama, kaip pikosekundinė apšvita veiks dangas su metališkosiomis priemaišomis.

3.5.1 Apšvita I harmonika

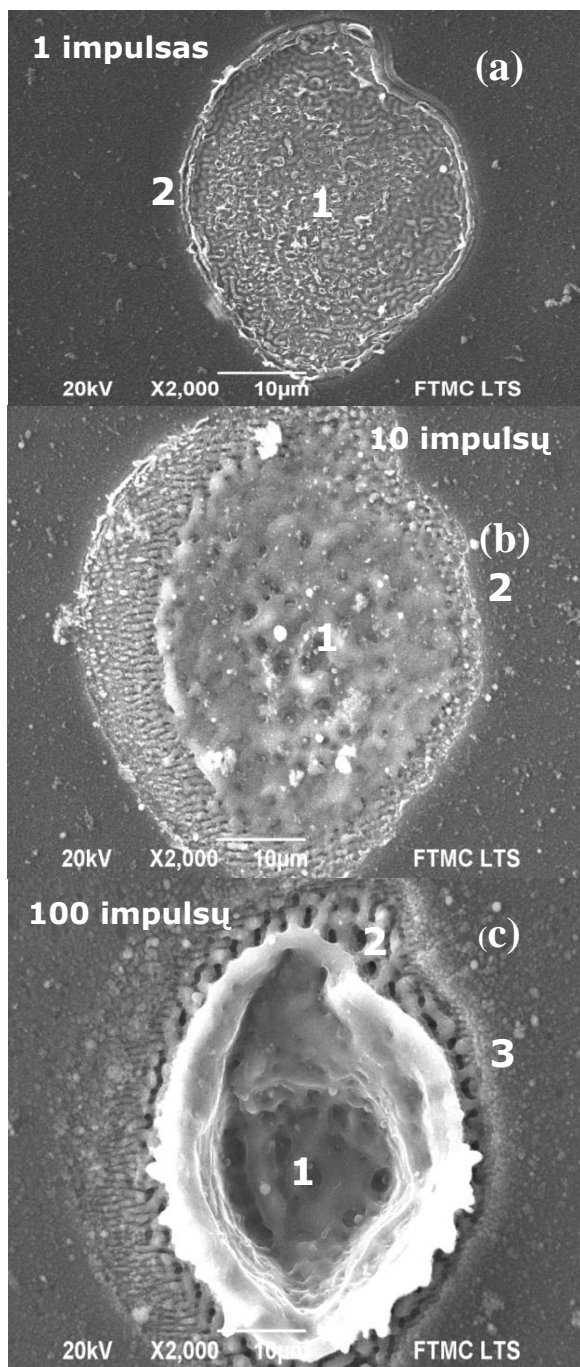
Nepaveiktos DLC dangos Ramano spektras pateiktas 3.34 paveiksle. Gautas tipinis DLC dangos spektras, kurį galime išskaidyti į D smailę su maksimumu ties 1274 cm^{-1} bei G smailę (1499 cm^{-1}). Šios dangos I_D / I_G santykis yra 0,53, kuris rodo, kad daugiausia anglis yra susijungusi sp^3 ryšiais.



3.34 pav. DLC dangos μ Ramano spektras

DLC dangą paveikus 1 impulsu ($\Phi=1,02\text{ J/cm}^2$) gaunama $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ dėmė (3.35 pav.). Šios dėmės centre anglies koncentracija sumažėja nuo 55,1 at. % (nepaveiktos) iki 21,8 at. %, o deguonies kiekis padidėja dvigubai (3.5 lentelė). Dvigubai didesnė deguonies koncentracija 4,3 at. % gaunama ir šalia lazerio paveiktos zonos. Taip pat matome, kad formuojasi riplės. Paveikus dangą 10 impulsų gaunamos dvi zonos. Dėmės centre pašalintos dangos, kur anglies likę tik pėdsakai, bei aplink ją supančią riplių zoną (3.35 pav. b). Išlydyto silicio zonoje deguonies kiekis padidėja iki 4,6 at. %. Šalia paveiktos zonos deguonies kiekis padidėja beveik 3 kartus iki 5,6 at. %. Anglies kiekis šiek tiek sumažėja, palyginti su

nepaveikta danga. Po 100 impulsų gaunama ~20 μm diametro duobė, kurios gylis iki 10 μm (3.35 pav. c). Pagal EDS matavimus centre beveik nebėra anglies ir deguonies. Riplių zonoje anglies kiekis taip pat nedidelis (6,7 at. %). Tačiau deguonies kiekis išauga iki 9,1 at. %. Dėmės krašte deguonies kiekis padidėja net iki 30,3 at. %. Matuojant toli nuo dėmės centro, deguonies kiekis yra 8 kartus didesnis nei nepaveiktos dangos – 16,3 at. %. μRamano matavimai rodo, kad deguonis yra susijungęs su siliciu. μRamano spektre šalia paveiktos dėmės aptinkama intensyvi ir plati smailė ~960 cm⁻¹, kurią galima išskaidyti į dvi: antros eilės silicio smailę ~960 cm⁻¹ bei ties 980–1020 cm⁻¹ Si-O-Si valentinių virpesių smailę [199, 200] (3.36 pav. a). Aptinkamos labai mažo intensyvumo transpoliacetileno smailės: ν₁ modos smailė ~1120 cm⁻¹ ir ν₃ modos smailė ~1480 cm⁻¹ [196]. D (1338 cm⁻¹) ir G (1588 cm⁻¹) smailės yra atsiskyrusios, jų I_D / I_G=1,27 (3.36 pav. a). Toks I_D / I_G santykio padidėjimas rodo, kad dangoje yra sumažėję sp³ ryšiais susijungusios anglies kiekis bei padidėjęs sp² ryšiais susijungusios C=C kiekis. Kadangi D ir G smailės yra atsiskyrusios (tai būdinga nanokristaliniam grafitui [201]) bei padidėja sp² anglies jungčių, galime teigti, kad po apšvitos I harmonika tiesiogiai paveiktos zonos teritorijoje dominuoja nanokristalinio grafito fazė.

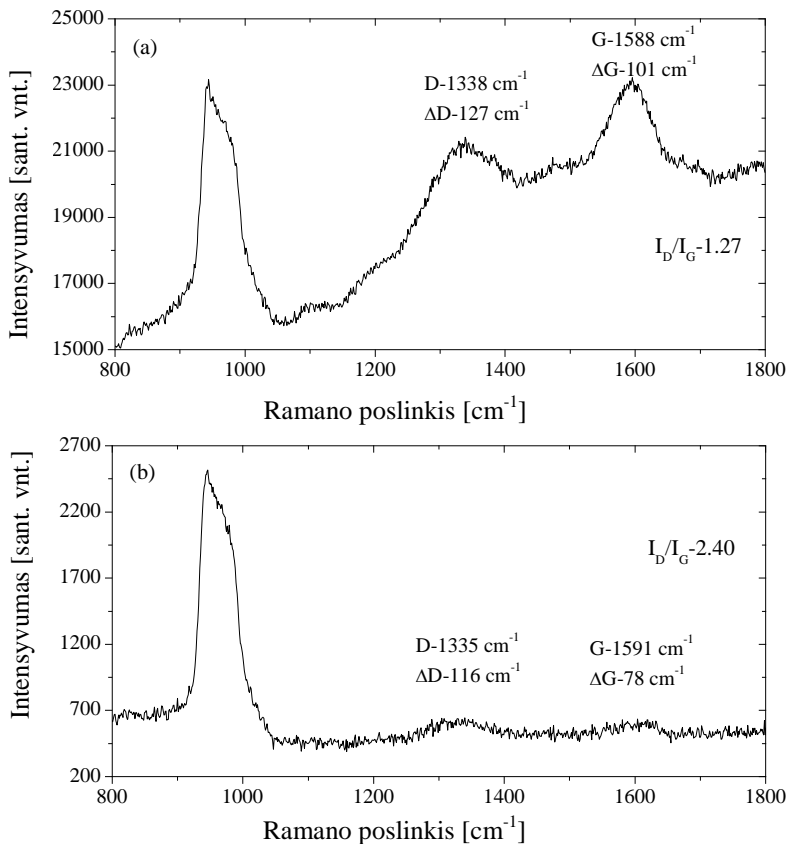


3.35 pav. DLC dangų paviršiaus morfologija paveikus jas lazeriu (1064 nm): a – 1 impulsu, b – 10 impulsų, c – 100 impulsų

3.5 lentelė DLC dangos EDS rezultatai prieš ir po lazerio poveikio (1064 nm)

	C, at. %	O, at. %	Si, at. %
DLC	55,1	2,0	42,9
1 impulsas-1	21,8	4,1	74,1
1 impulsas-2	58,0	4,3	37,7
10 impulsų-1	5,6	4,6	89,8
10 impulsų-2	49,9	5,6	44,5
100 impulsų-1	2,9	1,1	96,0
100 impulsų-2	6,7	9,1	84,2
100 impulsų-3	18,0	30,3	51,7
100 impulsų-4	41,7	16,3	42,0

μ Ramano spektre išmatuotame dėmės centre aptinkame antros eilės Si smaile ir Si-O-Si valentinių virpesių smaile. D (1335 cm^{-1}) ir G (1591 cm^{-1}) smailės yra labai silpnos (3.36 pav. b). Taigi, pagal EDS ir μ Ramano analizę matome, kad dėmės centre danga yra pašalinta. Yra aptinkamas tik mažas anglies kiekis, ištirpęs silicio padėkle.

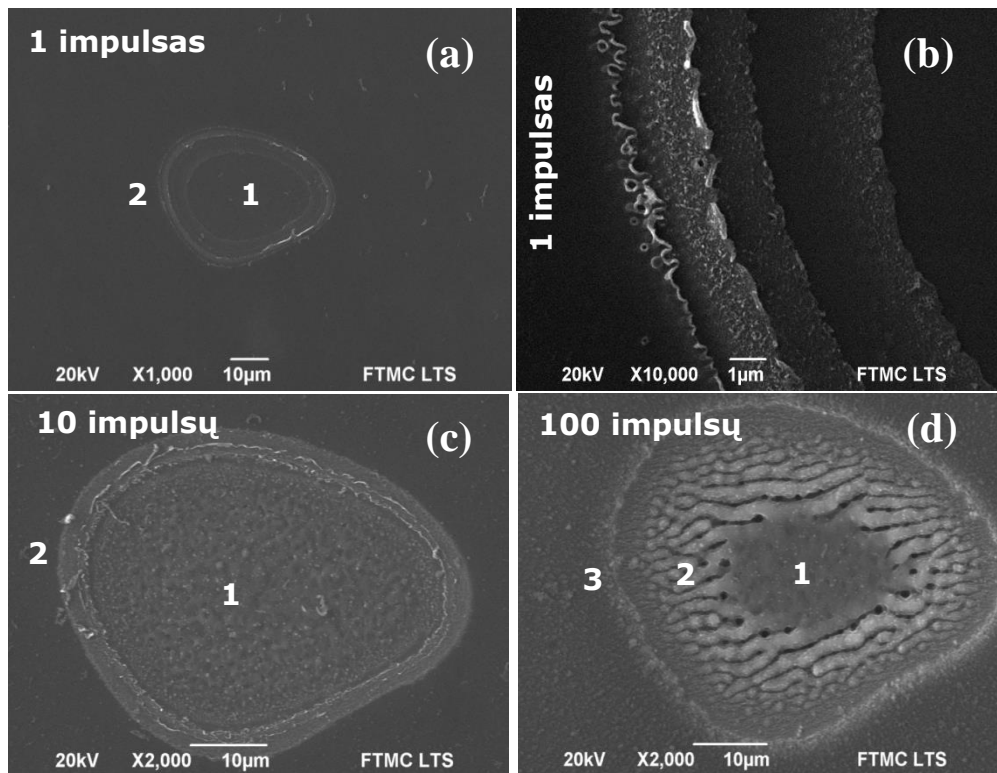


3.36 pav. DLC dangos, paveiktos 1064 nm lazeriu 100 impulsų, μ Ramano spektrai: a – šalia paveiktos dėmės, b – dėmės centre

Paveikus DLC dangą pirma harmonika nušalintos dangos diametras yra mažesnis nei lazerio spindulio skersmuo. DLC danga pašalinama tik iš 15–20 μm diametro ploto, priklausomai nuo impulsų skaičiaus. Tokius DLC dangos bei Si padėklo rezultatus galima paaikškinti remiantis draustinėmis juostomis. Lazerio, kurio bangos ilgis 1064 nm, kvanto energija (1,165 eV) yra mažesnė negu DLC dangos draustinės juostos plotis (1,5–2 eV), tačiau didesnis negu silicio padėklo (1,11 eV). Taigi, lazerio fotonai praeina pro DLC dangą ir yra absorbuojami silicio padėklo, sukeldami lokalų silicio padėklo atkaitinimą. Didinant impulsų skaičių paveiktos zonos temperatūra didėja, dėl to silicis pradeda lydytis.

3.5.2 Apšvita II harmonika

DLC dangų, paveiktų lazeriu, kurio $\Phi=0,76 \text{ J/cm}^2$ SEM nuotraukos pateiktos 3.37 pav.



3.37 pav. DLC dangų, paveiktų lazeriu, kurio $\Phi=0,76 \text{ J/cm}^2$, SEM nuotraukos

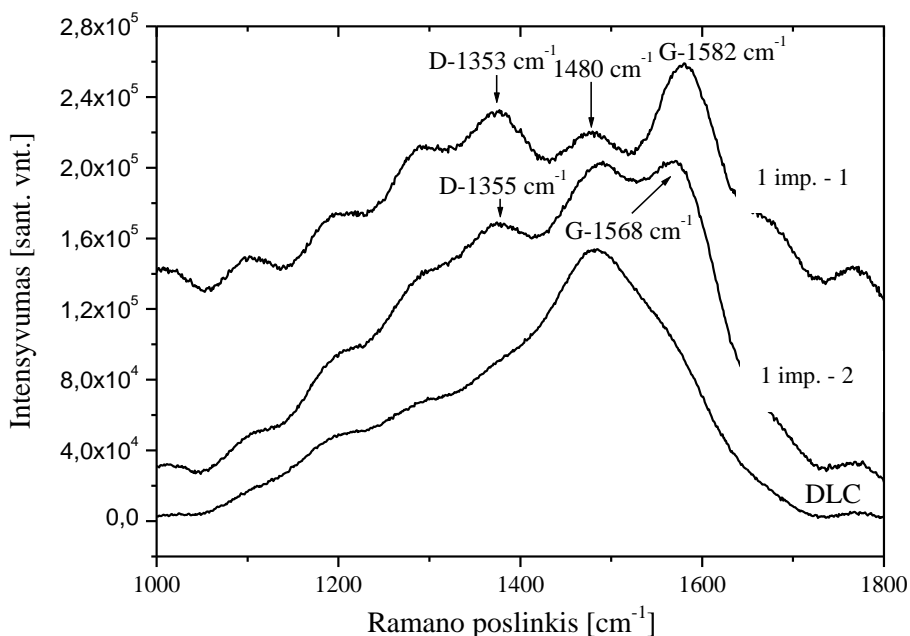
Paveikus DLC dangą vienu pikosekundiniu lazerio impulsu, kurio energijos tankis $0,76 \text{ J/cm}^2$, viršutinis DLC dangos sluoksnis pašalinamas. Aglies kiekis centre sumažėja iki 36,49 at. %, o deguonies kiekis padidėja iki 7,19 at. % (3.6 lentelė). Taip pat matome (3.37 pav. b), kad danga aplink lazerio paveiktą zoną tampa sluoksnuota ir sluoksnio plotis yra 1–2 μm . Toks dangos susisluoksniavimas galėjo atsirasti dėl susidariusio temperatūros gradiento, nes lazerio spindulio intensyvumo pasiskirstymas yra gausinis. Dėl to susidaro temperatūros gradientas. Dėl tokio

temperatūrų skirtumo tarp tam tikrų sluoksnių susidaro dideli vidiniai įtempiai, kurie lemia tokį dangos sluoksniavimąsi.

3.6 lentelė DLC dangos EDS rezultatai prieš ir po lazerio poveikio (532 nm)

	C, at. %	O, at. %	Si, at. %
DLC	55,1	2,0	42,9
1 impulsas-1	36,5	7,2	56,3
1 impulsas-2	57,6	2,6	39,9
10 impulsų-1	2,8–3,6	2,7–3,0	93,4–94,2
10 impulsų-2	55,7	3,4	40,9
100 impulsų-1	4,6	2,5	92,9
100 impulsų-2	6,9	4,2	88,9
100 impulsų-3	35,3	19,5	45,2
100 impulsų-4	53,4	4,5	42,1

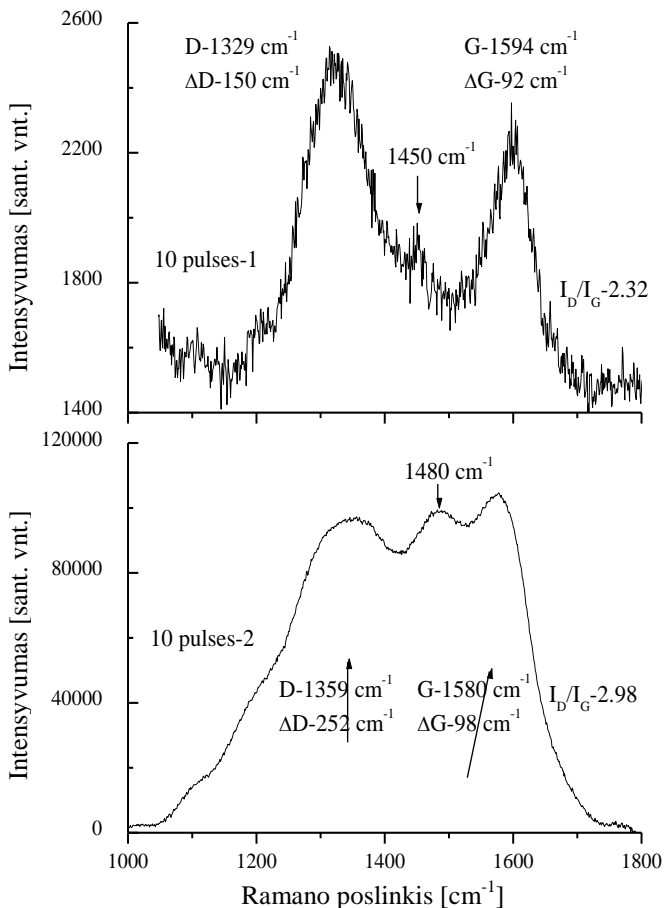
Šalia dėmės (atkaitintoje zonoje) elementinė sudėtis gaunama tokia pati kaip ir nepaveiktos DLC dangos. Tačiau μ Ramano matavimai rodo, kad DLC dangos struktūra pasikeičia. Atsiskyrusios D (1355 cm^{-1}) ir G (1568 cm^{-1}) smailės pasilenka į didesnių banginių skaičių pusę (3.38 pav. 1 imp.-2). Puspločiai taip pat padidėja ΔD iki 268 cm^{-1} , ΔG iki 151 cm^{-1} , o $I_D / I_G = 1,45$. Toks I_D / I_G santykio padidėjimas rodo DLC dangos struktūrinius pasikeitimus: $sp^3\text{ C-C}$ ryšių $\rightarrow sp^2\text{ C=C}$ ryšius ir dangos grafitizaciją.



3.38 pav. DLC dangos μ Ramano spektrai prieš lazerio poveikį bei paveikus 1 impulsu ($\Phi=0,76\text{ J/cm}^2$) skirtingose zonos

μ Ramano matavimai rodo, kad dėmės centre po vieno impulso vis dar yra danga. Dėmės centre D (1353 cm^{-1}) ir G (1582 cm^{-1}) smailės yra atsiskyrusios (3.38 pav. 1 imp.-1). Tarp jų įsiterpusi transpoliacetileno ν_3 modos smailė $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$. ΔD padidėja iki 281 cm^{-1} , o ΔG sumažėja iki 99 cm^{-1} . Tokie rezultatai rodo, kad labai sumažėja sp^3 ryšių kiekis, jų lieka mažiau nei 25 % [202].

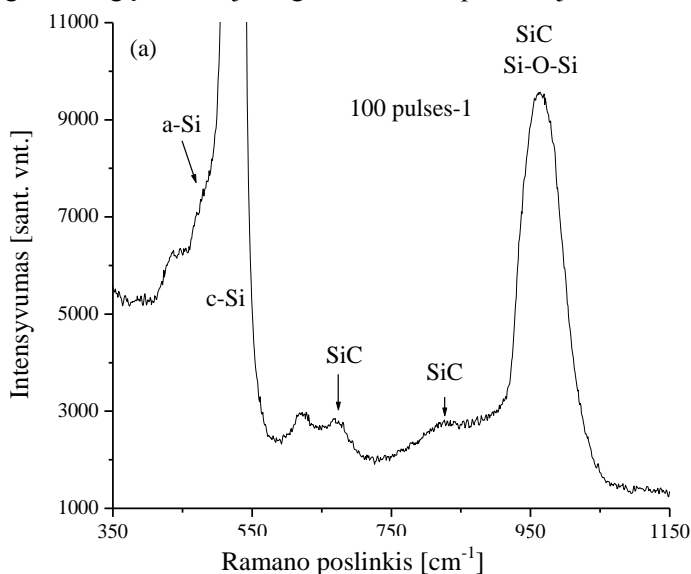
Paveikus DLC dangą 10 impulsų išlydoma $\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ diametro dėmė silicio padėkle. Šioje išlydytoje zonoje matomos (3.37 pav. c) 100–200 nm dydžio chaotiškai išsidėsčiusios dalelės. Anglies kiekis šioje zonoje yra 2,7–3,6 at. %, o deguonies ~ 3 at. %. Iš μ Ramano matome (3.39 pav. a), kad šioje zonoje vietomis dar yra likę anglies klasterių. Mažo intensyvumo D smailė aptinkama ties 1329 cm^{-1} , G smailė – 1594 cm^{-1} , o $I_D / I_G = 2,32$. Aptinkama ir neintensyvi smailė $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$. Ši smailė gali būti transpoliacetileno ν_3 modos smailė [196]. Tačiau tai gali būti ir anglies nanostruktūrų C5 $A_{g(2)}$ ‘pentagonal pinch’ modos smailė [203]. Taigi, po 10 impulsų danga virsta į stikliškosios anglies-nanokristalinio grafito dangos fragmentus.



3.39 pav. DLC dangos μ Ramano spektrai paveikus lazeriu 10 impulsų ($\Phi=0,76\text{ J/cm}^2$) skirtingose zonose

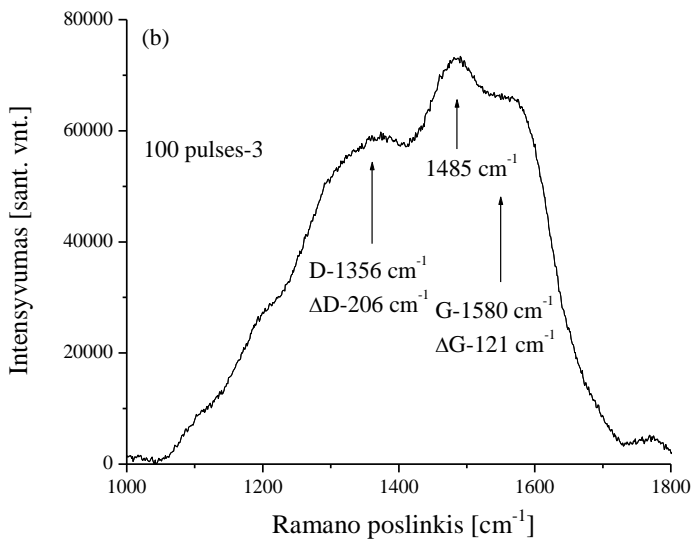
Šalia paveiktos dėmės μ Ramano spektruose D ir G smailės yra mažai atsiskyrusios bei pasislinkusios į didesnių banginių skaičių pusę, aptinkamos ties 1359 cm^{-1} ir 1580 cm^{-1} . Be to, aptinkama smailė ties 1480 cm^{-1} (3.34 pav. b), ΔG sumažėja iki 98 cm^{-1} , o D smailės pusplotis padidėja iki 252 cm^{-1} . Tiek D, tiek G smailių intensyvumai yra panašūs, o I_D / I_G santykis padidėja iki 2,98. Tokie rezultatai rodo, kad tiek paveiktoje zonoje, tiek atkaitintoje zonoje anglis yra susijungusi sp^2 ryšiais.

Paveikus 100 impulsų anglies danga yra pašalinama ir aplink formuojasi riplių zona (3.37 pav. d). Tačiau μ Ramano spektruose aptinkamos neintensyvios ir atsiskyrusios D ir G smailės rodo, kad po 100 impulsų paveiktoje vietoje vis dar yra anglies fragmentų. Veikiant lazerio spinduliui vyksta DLC dangos ir Si abliacija, lydymasis ir garavimas. Vėliau išgaravę atomai vėl nusėda. EDS matavimai rodo, kad centre vis dar yra 4,58 at. % anglies (3.6 lentelė). μ Ramano matavimai rodo, kad paveiktos dėmės centre formuojasi silicio karbidas (SiC) (3.40 pav.). Aptinkamos jiems priskiriamos smailės ties 820 cm^{-1} , 670 cm^{-1} ir Si-O-Si valentinių virpesių smailė ties 970 cm^{-1} [204, 198, 199]. Silicio karbido formavimasis buvo aptinkamas ir po lazerio apšvitos 10 impulsų – dėmės centre. Didesnis impulsų skaičius leidžia pasiekti SiC formavimuisi palankią temperatūrą. Si-C formuojasi atkaitinus amorfinės anglies dangą didesnėje negu $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.



3.40 pav. DLC dangos, paveiktos lazeriu ($\Phi=0,76\text{ J/cm}^2$) 100 impulsų, μ Ramano spektras

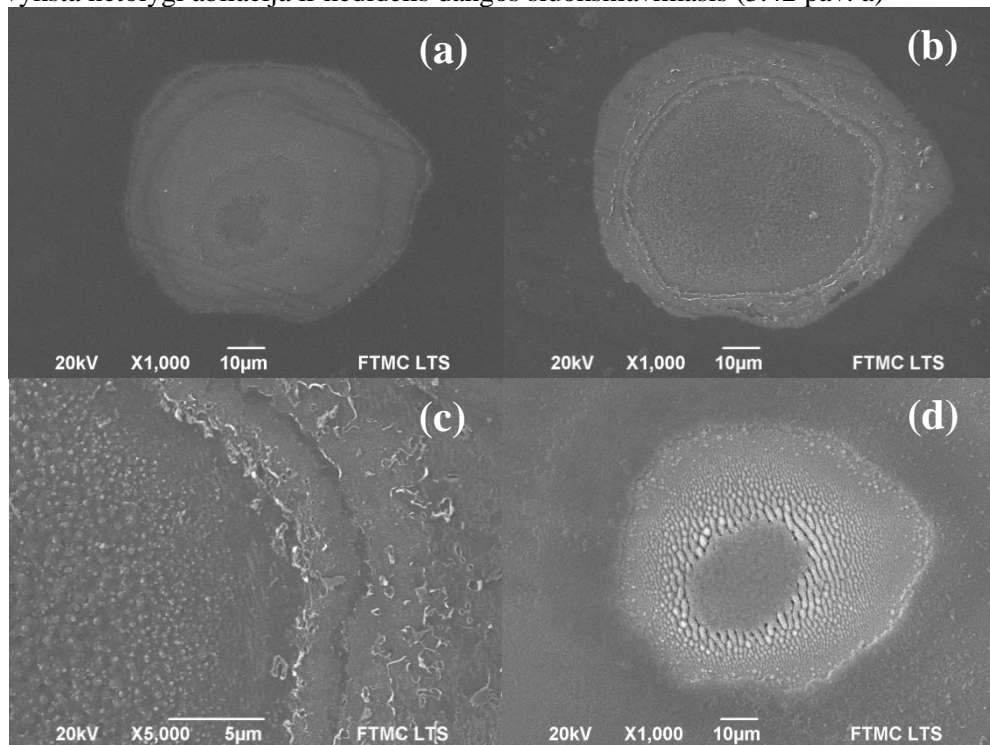
Atkaitintos 100 impulsų zonos μ Ramano spektruose aptinkama smailė ties 1475 cm^{-1} , D (1356 cm^{-1}) smailė ir G (1580 cm^{-1}) smailė (3.41 pav.). I_D / I_G santykis padidėja iki 1,71. Tokie rezultatai rodo DLC dangos grafitizaciją. G smailės pasislinkimas į didesnių banginių skaičių pusę rodo, kad sp^2 ryšiais susijungusios anglies klasteriai didėja.



3.41 pav. DLC dangos, paveiktos lazeriu ($\Phi=0,76 \text{ J/cm}^2$) 100 impulsų, μ Ramano spektras

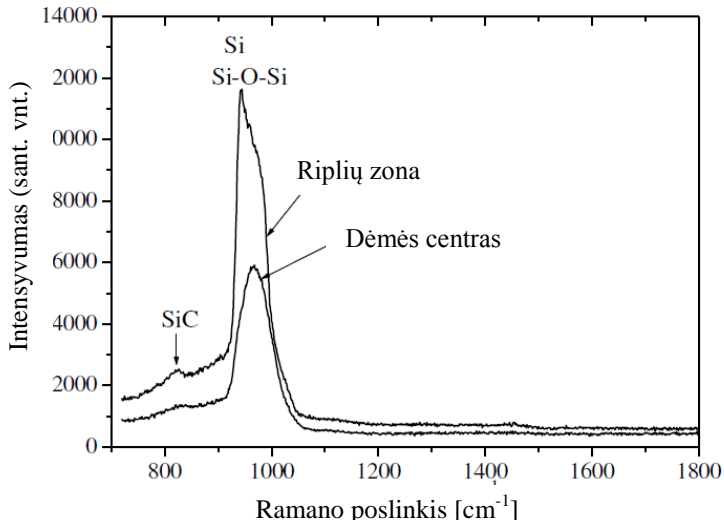
3.5.3 Apšvita III harmonika

Paveikus DLC dangą lazerio 1 impulsu, kurio energijos tankis yra $0,79 \text{ J/cm}^2$, vyksta netolygi abliacija ir nedidelis dangos sluoksniavimasis (3.42 pav. a)



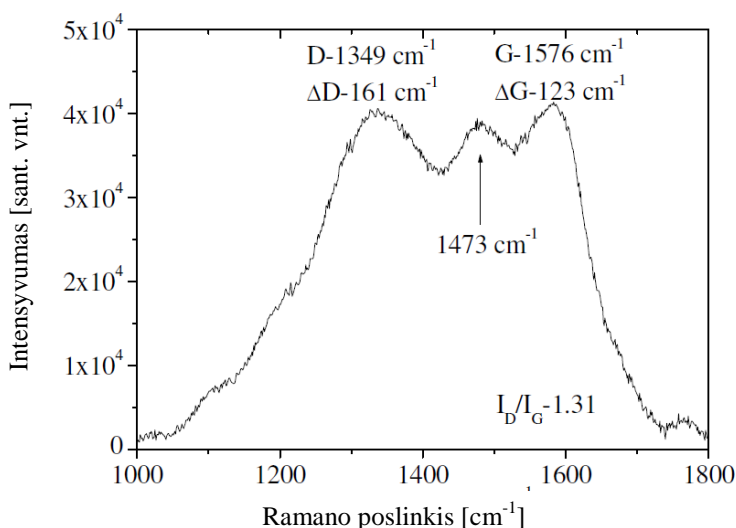
3.42 pav. DLC dangų, paveiktų lazeriu, kurio $\Phi=0,79 \text{ J/cm}^2$, SEM nuotraukos a – 1 impulsu, b ir c – 10 impulsų, d – 100 impulsų

Po 10 impulsų nušalintos ir silicio išlydytos zonos diametras yra ~60 μm . Matomi (3.42 pav. c) sluoksniuoti lazerio paveiktos zonos kraštai. Paveikus 100 impulsų gaunama visai kitokia morfologija. Centre vyksta didelė DLC dangos bei Si abliacija. Aplink išlydytą silicį netolygiai susiformuoja ripliukų zona. Išlydytos zonos ir ripliukų zonos μR amano spektre (3.43 pav.) aptinkama plati smailė ~960 cm^{-1} , kurią galima priskirti amorfiniam / nanokristaliniam siliciui ir Si-O-Si ryšiams. Taip pat aptinkama ir plati, tačiau neintensyvi silicio karbidų smailė ~820 cm^{-1} . D ir G smailių nėra, kas rodo, kad visa danga yra pašalinama.



3.43 pav. DLC dangos, paveiktos lazeriu ($\Phi=0,79 \text{ J/cm}^2$) 100 impulsų, μR amano spektras, paveiktos dėmės centro ir ripliukų zonos

μR amano spektre išmatuotame toliau negu 40 μm nuo paveiktos zonos centro išskiriamos atsiskyrusios D (1349 cm^{-1}) ir G (1576 cm^{-1}) smailės bei transpoliacetileno ν_3 modos smailė ties 1473 cm^{-1} (3.44 pav.), I_D / I_G santykis padidėja iki 1,31. Tokie rezultatai rodo, kad vyksta DLC dangos grafitizacija.



3.44 pav. DLC dangos, paveiktos lazeriu ($\Phi=0,79 \text{ J/cm}^2$) 100 impulsų, μ Ramano spektras, išmatuotas esant $>40\mu\text{m}$ atstumui nuo paveiktos dėmės centro

Apibendrinus gautus duomenis, galima sakyti, kad apšvitinus DLC dangą pirmąja harmonika (1064 nm) lazerio fotonai praeina pro dangą ir yra absorbuojami silicio padėklo. DLC danga yra pašalinama dėl silicio atkaitinimo. 10 impulsų, $1,02 \text{ J/cm}^2$ energijos tankio pakanka DLC dangai pašalinti. Nušalintos dangos diametras yra mažesnis nei lazerio spindulio skersmuo. Paveikus DLC dangą 1 impulsu antrąja harmonika ($0,76 \text{ J/cm}^2$) pasikeičia ryšių struktūra iš sp^3 C-C ryšių į sp^2 C=C ryšius. Dėl susidariusio temperatūros gradiento (nes lazerio spindulio intensyvumo pasiskirstymas yra gausinis) danga susisluoksniuoja. Po 10 impulsų danga yra pašalinama su minimalia žala siliciui. Po 100 impulsų vyksta DLC dangos ir Si abliacija, lydymasis ir garavimas. Matavimai rodo, kad paveiktų dėmių centre, pašalintos dangos zonoje, formuojasi silicio karbidas. SiC formavimąsi aptiko ir N. T. Panagiotopoulos ir kt. apšvitinę dangą 35 ps 1064 nm lazeriu [204]. Priešingai nei su pirmąja harmonika lazerio fotonai yra absorbuojami DLC dangos, o ne silicio. Paveikus dangą trečiaja harmonika lazerio fotonai kaip ir antroje harmonikoje yra absorbuojami DLC dangos. Apšvitinus dangą trečiaja harmonika 10 ar 100 impulsų visiškai pašalinama danga iš dvigubai didesnio diametro zonos nei lazerio spindulio skersmuo. Pašalintos dangos zonos diametras didėja didinant impulsų skaičių. $0,79 \text{ J/cm}^2$ apšvitos galios pakanka pasiekti DLC dangos lydymosi temperatūrą (garinama danga) lazerio spindulio centro paveiktoje srityje. O pašalintos dangos diametras didinant impulsų skaičių didėja dėl energijos akumuliacijos. Pirmiausia danga yra grafitizuojama, išsipūtęs dangos paviršius yra pašalinamas, kol galiausiai energija pereina į silicio padėklą ir tuomet jau vyksta silicio lydymasis ir dalinė abliacija. Paveikus DLC dangą pikosekundiniu lazeriu, dangos grafitizacija pastebima ir terminio atkaitinimo zonoje.

Išvados:

1. Pradiniu anglies dangos formavimo metu (jonais aktyvuoto cheminio nusodinimo metodu) silicio paviršiuje formuojasi hidrogenizuoto silicio karbido sluoksnis su amorfinės anglies dangos fragmentais. Ant silicio padėklo esant vario klasteriams pradeda formotis anglies nanodariniai esant didesnei nei 200 °C padėklo temperatūrai. Vario dalelių kiekis turi būti didesnis nei 1 at. %.
2. Sidabro ir platinos priemaišos skatina vandenilio kaupimąsi apie save ir dangos polimerizaciją esant didesnei nei 100 °C padėklo temperatūrai, a-C:H dangas formuojant iš acetileno dujų.
3. Įterpus į a-C:H dangas aukso dalelių nanodarinių formavimasis stebimas esant 25 °C padėklo temperatūrai. Keliant padėklo temperatūrą, dėl aukso dalelių migracijos į gilesnius sluoksnius nanodarinių formavimas pristabdomas.
4. Nusodinant amorfinės anglies dangas plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu, dangos tipas priklauso nuo esančio pasluoksnio: silicio oksido pasluoksnis lemia dangos polimerizaciją.
5. Įvedus metališkąsias priemaišas galima pakeisti besiformuojančios plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu dangos struktūrą: aukso dalelių įterpimas į a-C:H/SiO₂/Si ar a-C:H/Si dangą skatina grafitinės dangos formavimąsi.
6. Lazerio nanosekundinė apšvita skatina PLC ar DLC tipo dangos su aukso priemaišomis grafitizaciją, o priklausomai nuo galios tankio – ir dangos abliaciją: 200 MW/cm² intensyvumo lazerio spinduliuotės pakanka a-C:H(Au)/Si dangai pašalinti.
7. Lazerio pikosekundinės apšvitos poveikis priklauso nuo bangos ilgio (harmonikos) ir energijos tankio: apšvitinus DLC dangą I harmonika (1064 nm, $\Phi=1,02 \text{ J/cm}^2$) lazerio fotonai yra absorbuojami silicio padėklo, o II harmonikos (532 nm, $\Phi=0,76 \text{ J/cm}^2$) ir III harmonikos (355 nm, $\Phi=0,79 \text{ J/cm}^2$) lazerio fotonai yra absorbuojami DLC dangos. Dėl to vyksta dangos sluoksniavimasis, išsipūtęs paviršinis sluoksnis yra pašalinamas.
8. DLC dangą apšvitinus lazeriu, dangos grafitizacija pastebima ir netiesiogiai lazerio spindulio paveiktoje (terminio atkaitinimo) zonoje.

Literatūra

1. H. Schmellenmeier *Exp. Tech. Phys.*, 1 (1953), pp. 49–68.
2. H. Schmellenmeier *Z. Phys. Chem.*, 205 (1956), pp. 349–360.
3. S. Aisenberg, R. Chabot *J. Appl. Phys.*, 42 (1971), pp. 2953–2958.
4. J. Robertson Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129–281.
5. C.A. Charitidis. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010), 51–70.
6. M. Clin, O. Durand-Drouhin, A. Zeinert, J.C. Picot, A correlation between the microstructure and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films prepared by RF magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials* Vol. 8, Iss. 2–5, March 1999, 527–531.
7. S. Kukielka, W. Gulbiński, Y. Pauleau, S.N.Dub and J.J. Grob, Nickel/Hydrogenated amorphous carbon composite films deposited in acetylene/argon microwave plasma discharge, *Reviews on advanced materials science* 15 (2007), 127–133.
8. M. Balden, C. Adelhelm, T. Köck, A. Herrmann and J. Jaimerena – Muga, Thermal nanostructuring of metal – containing carbon films and their nanoindentation testing, *Reviews on advanced materials science* 15 (2007), 95–104.
9. C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, E. Bertran, C. Canal, M.C. Polo, J.L. Andújar, Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a – C:H films by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 177–178 (2004), 409 – 414.
10. R. Gampp, P. Gantenbein, and P. Oelhafen, Preparation and characterization of chromium containing amorphous hydrogenated carbon films (a – C:H/Cr) *Material research society* Vol. 388, 305–310.
11. V. Ionecu, C.P. Lungu, M. Osiac, V. Ciupină, Silver containing carbon amorphous nanocomposite films deposited by termionic vacuum arc technique *Rom. Journ. Phys.*, Vol 55, nos. 1 – 2, 119 – 126, Bucharest, 2010.
12. Guangan Zhang, Pengxun Yuan, Peng Wang, Youming Chen and Junyan Zhang, The preparation and mechanical properties of Al – containing a – C:H thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007), 648 – 653.
13. http://www.meta-synthesis.com/webbook/45_vsepr/VSEPR.html [Žiūrēta 2014-01-30].
14. <http://www.fmf.lt/ft/studiju-programos/taikomoji-fizika/S-16901/straipsnis/Didziule-anglies-strukturu-ivairove--neissemiamamoksliniutyrimu-erdve?p=1> [Žiūrēta 2014-02-18].
15. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/ [Žiūrēta 2014-02-20].
16. V.-T. Truong, P. J. McMahon, C. L. Olsson-Jacques, A. R. Wilson and G. I. Mathys. Multi-walled carbon nanotubes of 200 nm diameter and carbon micro-balloons. *Nanoscience and Nanotechnology (ICONN)*, 2010 International Conference on, 22–26 Feb. 2010, pp. 66–69.
17. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 1991, pp. 56–58.
18. P.M. Ajayan. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, 99(7), 1999, pp. 1787–1799.

19. M. Scarselli, P. Castrucci and M. De Crescenzi. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 313202 (36pp).
20. G. Hong, Y. Chen, P. Li, J. Zhang. Controlling the growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using metal and non-metal catalysts. *CARBON* 50 (2012) 2067–2082.
21. Takahiro Maruyama and Shigeya Naritsuka (2011). Initial Growth Process of Carbon Nanotubes in Surface Decomposition of SiC, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/17253. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/initial-growth-process-of-carbon-nanotubes-in-surface-decomposition-of-sic>.
22. B. Caglar. Production of carbon nanotubes by PECVD and their applications to supercapacitors. *Màster en Nanociència i Nanotecnologia*. 10-feb-2010, (16 pp.).
23. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. 1998. 272 pp. ISBN: 978-1-86094-093-4.
24. Guohai Chen, Yasuaki Seki, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata & Don N. Futaba: Diameter control of single-walled carbon nanotube forests from 1.3–3.0 nm by arc plasma deposition. *Scientific Reports* 4. Article number: 3804. , (7pp) doi:10.1038/srep03804.
25. Sakurai, S., Inaguma, M., Futaba, D. N., Yumura, M. & Hata, K. Diameter and density control of single-wall carbon nanotube forests by modulating Ostwald ripening through decoupling the catalyst formation and growth processes. *Small* 9, 3584–3592 (2013).
26. Thurakitserree, T. *et al.* Diameter-controlled and nitrogen-doped vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 50, 2635–2640 (2012).
27. Xiang, R. *et al.* Diameter modulation of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano* 6, 7472–7479 (2012).
28. Thurakitserree, T. *et al.* Diameter controlled chemical vapor deposition synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 370–376 (2012).
29. Hiramatsu, M., Deguchi, T., Nagao, H. & Hori, M. Aligned growth of single-walled and double-walled carbon nanotube films by control of catalyst preparation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, L303–L306 (2007).
30. Chen, Y. B. & Zhang, J. Diameter controlled growth of single-walled carbon nanotubes from SiO₂ nanoparticles. *Carbon* 49, 3316–3324 (2011).
31. Song, W. *et al.* Synthesis of bandgap-controlled semiconducting single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano* 4, 1012–1018 (2010).
32. Durrer, L. *et al.* Narrowing SWNT diameter distribution using size-separated ferritin-based Fe catalysts. *Nanotechnology* 20, 355601 (2009).
33. Lu, C. G. & Liu, J. Controlling the diameter of carbon nanotubes in chemical vapor deposition method by carbon feeding. *J. Phys. Chem. B* 110, 20254–20257 (2006).
34. Liu, Q. F. *et al.* Diameter-selective growth of single-walled carbon nanotubes with high quality by floating catalyst method. *ACS Nano* 2, 1722–1728 (2008).
35. Tian, Y. *et al.* Tailoring the diameter of single-walled carbon nanotubes for optical applications. *Nano Res.* 4, 807–815 (2011).
36. Saito, T., Ohmori, S., Shukla, B., Yumura, M. & Iijima, S. A novel method for characterizing the diameter of single-wall carbon nanotubes by optical absorption spectra. *Appl. Phys. Express* 2, 095006 (2009).

37. M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzkel & D. C. Meyer: Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* 444, 286 (16 November 2006) | doi:10.1038/444286a.
38. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985; 318 (6042).
39. <http://fulerenai.tikra.info/teorija/kas-yra-fulerenai/> [Žiūrėta 2014-08-22].
40. D. Ugarte Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature* 359, (22 October 1992), 707–709; doi:10.1038/359707a0.
41. S. Iijima. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J Cryst Growth*. 50(3),1980, 675-683.
42. L. Borchardt, M. Oschatz and S. Kaskel. Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications. *Mater. Horiz.*, 2014, 1, 157–168.
43. <http://nanoall.blogspot.com/2011/07/carbon-onion-novel-nano-material.html> [Žiūrėta:2014-05-13].
44. Daisuke Kasuya, Masako Yudasaka, Kunimitsu Takahashi, Fumio Kokai, and Sumio Iijima, Selective Production of Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates and Their Formation Mechanism. *The Journal of physical chemistry B* 2002, 106 (19), pp 4947–4951.
45. <https://www.ch.t.kyoto-u.ac.jp/en/research/introduction/4koza> [Žiūrėta 2014-03-04].
46. Sano, N; Y Akita; H Tamon et al (2011). "Effects of synthesis conditions on the structural features and methane adsorption properties of single-walled carbon nanohorns prepared by a gas-injected arc-in-water method". *Journal of applied physics*. 109 (12): 124305–124315.
47. Zhu, SY; Li HJ; Niu WX et al (2009). "Simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine, and ascorbic acid at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode". *Biosens. Bioelectron*. 25 (4): 940–943.
48. Wen, D; Deng L; Zhou M et al (2010). "A biofuel cell with a single-walled carbon nanohorn-based bioanode operating at physiological condition". *Biosens. Bioelectron*. 25 (6): 1544–1547.
49. V.I. Merkulov, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson and E. Voelkl. Shaping carbon nanostructures by controlling the synthesis process. *Applied Physics Letters* Vol. 79, No. 8, 2001, pp. 1178–1180.
50. C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1098–1102.
51. R. Goswami, T. Jana, S. Ray. Transparent polymer and diamond-like hydrogenated amorphous carbon thin films by PECVD technique. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 155413 (7pp).
52. V.Kh.Kudoyarova, A.V. Chernyshov, T.K. Zvonareva, N.B. Dzhelepova, M.B. Tsolov, Study of diamond - like carbon films for protective coatings. *Surface and Coatings Technology* 100–101 (1998), 192–195.
53. N. Maître, S. Camelio, A. Barranco, Th. Girardeau, E. Breelle, Physical and chemical properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD in a low self – bias range. *Journal of Non – Crystallite solids* 351 (2005), 877–884.
54. Z. Sun, C.H. Lin, Y.L. Lee , J.R. Shi, B.K. Tay, and X. Shi, Properties and structures of diamond – like carbon film deposited using He, Ne, Ar/methane mixture by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* Vol. 87, No. 11, 2000, 8122–8131.

55. Godet C, Heitz T, Bource J E, Drevillion B and Clerc C. Growth and composition of dual-plasma polymer-like amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* 84, 3919 (1998).
56. Musa I, Munindrasdasa D A I, Amaratunga G A J and Eccleston W. Ultra-low-threshold field emission from conjugated polymers. *Nature* 395, 362–365 (24 September 1998); doi:10.1038/26444.
57. D.R. McKenzie, Y. Yin, N.A. Marks, C.A. Davis, E. Kravtchinskaja, B.A. Pailthorpe, G.A.J. Amaratunga. Tetrahedral amorphous carbon properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* Vol. 164–166, Part 2, 2 December 1993, 1101–1106.
58. M. Basu, J. Dutta, S Chaudhuri, AK Pal, M Nakayama. Determination of stress of DLC films from below band gap optical absorption measurements. *Vacuum*, Vol. 47, Iss. 3, March 1996, 233–238.
59. Lingxia Hang, Y. Yin, Junqi Xu. Optimisation of diamond-like carbon films by unbalanced magnetron sputtering for infrared transmission enhancement. *Thin Solid Films* Vol. 515, Iss. 1, 25 September 2006, 357–361.
60. K Bewilogua, D. Hofmann. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. *Surface and Coatings Technology* Vol. 242, 15 March 2014, 214–225.
61. S.S Camargo Jr., R.A Santos, A.L Baia Neto, R Carius, F Finger. Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films. *Thin Solid Films* Vol. 332, Iss. 1–2, 2 November 1998, 130–135.
62. W.-J.Wu, M.-H. Hon Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon. *Surface and Coatings Technology* Vol. 111, Iss. 2–3, 29 January 1999, 134–140.
63. A. Gangopadhyay. Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films. *Tribology Letters* 07-1998, Vol. 5, Iss. 1, pp 25–39.
64. L. Bai, G. Zhang, Z. Wu, J. Wang, P. Yan. Effect of different ion beam energy on properties of amorphous carbon film fabricated by ion beam sputtering deposition (IBSD). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 1871–1877.
65. A.C. Ferrari, J. Robertson, M.G. Beghi, C.E. Bottani, R. Ferulano, R. Pastorelli. Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering. *Applied Physics Letters* 75 (13) (1999), pp. 1893–1895.
66. M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films. *Journal of Applied Physics*. 81 (1), 1 January 1997, 139–145.
67. A. C. Ferrari and J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* Vol. 61, No. 20, 2000, pp 14095-14107
68. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 53, p.1126–1130.
69. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* 80 (1), 1 July 1996, 440–447.
70. A. Grill. Electrical and optical properties of diamond-like carbon. *Thin Solid Films* 355–356 (1999), 189–193.
71. A. Grill, B. Meyerson, K.E. Spear, J.P. Dismukes (Eds.), *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Wiley, New York (1994), pp. 91.

72. M. K. Hassan, B. K. Pramanik, A. Hatta. Electrical Resistivities of the Diamond-Like Carbon Films Fabricated from Methane and Acetylene Using RF Plasma. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 16, No.4 (2006), 211–219.
73. Noorhana Yahya „Carbon and Oxide Nanostructures– Synthesis, Characterisation and Applications“, 2011. ISBN 978-3-642-14672-5. DOI:10.1007/978-3-642-14673-2.
74. S.V. Hainsworth & N.J. Uhure Diamond-Like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques, Characterization Methods and Applications. *International Materials Reviews*, 2007, 52 (3), pp. 153-174. Doi: 10.1179/174328007X16104 | Page 0272.
75. Katz, E. A. (2006). "Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material". In Sōga, Tetsuo. Nanostructured materials for solar energy conversion. *Elsevier*. pp. 361–443. ISBN 978-0-444-52844-5.
76. Volkov, V.; Barday, R.; Kamps, T.; Knobloch, J.; Matveenko, A.: Cathode insert design for SC RF guns. In: Proceedings of IPAC 2012, New Orleans, Louisiana, USA. , 2012. - ISBN 978-3-95450-115-1, p. 1548–1550.
77. Mutsumi Iwasaki and Atsushi Hirata, Deposition of High-Density amorphous Carbon Films by Sputtering in Electron-Beam-Excited Plasma. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 15 (3), 2005, 101–104.
78. Bhushan, Bharat (Ed.) Springer Handbook of Nanotechnology. 3rd ed. 2010, XLVIII, 1964p. ISBN 978-3-642-02525-9.
79. K.B.K. Teo, A.C. Ferrari, G. Fanchini, S.E. Rodil, J. Yuan, J.T.H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson, W.I. Milne, Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon. *Diamond and Related Materials* Vol. 11, No 3, March 2002, pp. 1086–1090.
80. 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 & Coating Technology* 202 (2008), 3675–3682.
81. M.L. Morrison, R.A. Buchanan, P.K. Liaw, C.J. Berry, R.L. Brigmon, L. Riestler, H. Abernathy, C. Jin, R.J. Narayan, Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films. *Diamond and Related Materials* Vol. 15, Iss. 1, January 2006, 138–146.
82. L. Qiang, B. Zhang, Y. Zhou, J. Zhang. Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping. *Solid State Sciences* 20 (2013) 17–22.
83. V. Singh, J.C. Jiang, E.I. Meletis, Cr-diamond like carbon nanocomposite films: synthesis, characterization and properties, *Thin Solid Films* Vol. 489, Iss. 1–2, 1 October 2005, 150–158.
84. W. Dai, P. Ke, A. Wang. Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique. *Vacuum* 85 (2011), 792–797.
85. Y. Pauleau, F. Thiéry, Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films. *Surface and Coatings Technology* Volumes 180–181, 1 March 2004, 313–322.
86. Q. Wei, A.K. Sharma, J. Sankar, J. Narayan, Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition. *Composites Part B: Engineering* Vol. 30, Iss. 7, October 1999, 675–684.

87. F. Zhao, H. Li, L. Ji, Y. Wang, H. Zhou, J. Chen. Ti-DLC films with superior friction performance. *Diamond & Related Materials* 19 (2010), 342–349.
88. G. Ma, S. Gong, G. Lin, L. Zhang, G. Sun, A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation. *Applied Surface Science* Vol. 258, Iss. 7, 15 January 2012, 3045–3050.
89. J. Cui, L. Qiang, B. Zhang, X. Ling, T. Yang, J. Zhang. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique. *Applied Surface Science* 258 (2012), 5025–5030.
90. W. Dai, A. Wang. Synthesis, characterization and properties of the DLC films with low Cr concentration doping by a hybrid linear ion beam system. *Surface & Coating Technology* 205 (2011), 2882–2886.
91. W. Dai, A. Wang. Deposition and properties of Al-containing diamond-like carbon films by a hybrid ion beam sources. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), 4626–4631.
92. B.K. Tay, Y.H. Cheng, X.Z. Ding, S.P. Lau, X. Shi, G.F. You, D. Sheeja, Hard carbon nanocomposite films with low stress. *Diamond and Related Materials* Vol. 10, Iss. 3–7, March–July 2001, 1082–1087.
93. S. Zhou, L. Wang, Q. Xue. The structure and tribological properties of aluminum/carbon nanocomposite thin films synthesized by reactive magnetron sputtering. *Surface and Interface Analysis* 2011, 43, 1057–1063.
94. W. Dai, H. Zheng, G. Wu, A. Wang. Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique. *Vacuum* 85 (2010), 231–235.
95. Grischke, M.; Bewilogua, K.; Trojan, K. & Dimigen, H. Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings. *Surface and Coatings Technology* Vol. 74–75, Part 2, October 1995, 739–745.
96. Properties of Amorphous Carbon 29 *leidimas iš EMIS datareviews series* Edited by: Silva, S. Ravi P. – London: Institution of Engineering and Technology, 2003. ISBN 0852969619 9780852969618.
97. N. Dwivedi, S. Kuma, H.K. Malik, C. Sreekumar, S. Dayal, C.M.S. Rauthan, O.S. Panwar, Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 73, Iss. 2, February 2012, 308–316.
98. Schulz, H.; Leonhardt, M.; Scheibe, H.-J.; Schultrich, B. Ultra hydrophobic wetting behaviour of amorphous carbon films. *Surface and coatings technology* 200 (2005), No.1–4, pp.1123–1126
99. Y. Yin, L. Hang, J. Xu, D. R. McKenzie, M.M.M. Bilek. Surface adsorption and wetting properties of amorphous diamond-like carbon thin films for biomedical applications. *Thin Solid Films* 516 (2008), 5157–5161.
100. M. Anil, Sk. F. Ahmed, J. W. Yi, M.W. Moon, K.R. Lee, Y.C. Kim, H. K. Seok, S. H. Han. Tribological performance of hydrophilic diamond-like carbon coatings on Ti-6Al-4V in biological environment. *Diamond & Related Materials* 19 (2010), 300–304.
101. 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 & Related Materials* 17 (2008), 252–257.
102. K. Trojan, M. Grischke, H. Dimigen Network Modification of DLC Coatings to Adjust a Defined Surface Energy. *physica status solidi (a)* Vol. 145, Iss. 2, pp. 575–585, 16 October 1994.

103. J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun, G.Y. Chen, Y.J. Li, B.K. Tay, J.W. Chai Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application. *Thin Solid Films* Vol. 398–399, November 2001, 110–115.
104. Yun, D.Y.; Choi, W.S.; Park, Y.S.; Hong, B., Effect of H₂ and O₂ plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film. *Applied Surface Science*, Vol. 254, Iss. 23, pp. 7925–7928.
105. J.H.C. Yang, K. Teii, Wettability of plasma-treated nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials* Vol. 24, April 2012, pp. 54–58.
106. M. Balden. Characterization of nano-structured W-, Ti-, V-, and Zr-doped carbon films. *Thin Solid Films* 519 (2011), 4032–4036.
107. J. Robertson. Deposition of diamond-like carbon. *Philos. Trans. R. Soc. London A* 342: 277–286, 1993.
108. J. Robertson The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H. *Diamond and Related Materials*, Vol. 3, Iss. 4–6, April 1994, 361–368.
109. Catherine Y 1991 *Diamond and Diamond-like Carbon Thin Films (NATO ASI Series: Series B:Physics vol 266)* edited by Clausing R E *et al* (New York: Plenum Press) pp. 193.
110. E Neyts, A Bogaerts and M C M van de Sanden Reaction mechanisms and thin a-C:H film growth from low energy hydrocarbon radicals. 5th EU–Japan Joint Symposium on Plasma Processing, *Journal of Physics: Conference Series* 86 (2007) 012020. doi:10.1088/1742-6596/86/1/012020.
111. Ugolini D., Eitle J. and Oelhafen P. 1990. Influence of process gas and deposition energy on the atomic and electronic-structure of diamond-like (a-C:H) films. *Vacuum* 41: 1374–1377.
112. P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Physical Review B* 48 (1993) 4777–4782.
113. J. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, Nitrogen-driven sp³ to sp² transformation in carbon nitride materials, *Physical. Review. B* Vol. 57, No. 6 (1998), R3185-R3188.
114. Kai Wang (2013). Laser Based Fabrication of Graphene, *Advances in Graphene Science*, Dr. M. Aliofkhaezrai (Ed.), ISBN: 978-953-51-1182-5, InTech, DOI: 10.5772/55821. Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/laser-based-fabrication-of-graphene>.
115. M. Smietana, M.L. Korwin-Pawłowski, J. Grabarczyk, J. Szmidt. Correlation between thickness and optical properties of thin diamond-like carbon films deposited with RF PACVD method. *Materials Science and Engineering B* 165 (2009), 132–134.
116. M. Shinohara, K. Iwatsuji, T. Katagiri, H. Shibata, Y. Matsuda, H. Fujiyama Infrared spectroscopic study of thermal annealing effects of hydrocarbon species on a Si surface exposed to methane plasma. *Applied Surface Science* Vol. 252, Iss. 24, 15 October 2006, pp. 8589–8592.
117. M. Shinohara, H. Kawazoe, T. Inayoshi, T. Kawakami, Y. Matsuda, H. Fujiyama, Y. Nitta, T. Nakatani. Difference of deposition process of an amorphous carbon film due to source gases. *Thin Solid Films*, 518 (2010), 3497–3501.
118. S. Meier, M. Königa, C. Hormanna, Deposition of in situ surface structured DLC-coatings. *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, no. 4, pp. 1267–1271, 2007.
119. S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, F. Richter, Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH₄ and C₂H₂ as precursors. *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 053304.

120. T. Zaharia, J.L. Sullivan, S.O. Saied, R.C.M. Bosch, M.D. Bijker, Fast deposition of diamond-like hydrogenated carbon films. *Diamond and Related Materials*, Vol. 16, Iss. 3, March 2007, 623–629.
121. J. Libardi, K. Grigorov, M. Massi, C. Otani, S.P. Ravagnani, H.S. Maciel, M. Guerino, J.M.J. Ocampo, Comparative studies of the feed gas composition effects on the characteristics of DLC films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* Vol. 459, Iss. 1–2, 1 July 2004, 282–285, 459 (2004).
122. A. Baby, C.M.O. Mahomy, P.D. Maguire. Acetylene-argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry. *Plasma Sources Science and Technology*. 20 (2011) 015003 (16pp).
123. G. Cicala, P. Bruno, A.M. Losacco PECVD of hydrogenated diamond-like carbon films from CH₄-Ar mixtures: growth chemistry and material characteristics. *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, Iss. 4–8, April–August 2004, 1361–1365.
124. V. Barbarossa, F. Galluzzi, G. Grillo, S. Mercuri, R. Tomaciello, RF-deposited a-C:H films from hydrogen-rich methane mixtures: relationships among plasma characteristics, deposition rates, and material properties. *Diamond and Related Materials*, Vol. 1, Iss. 2–4, 25 March 1992, 328–331.
125. Y. Liao, C.H. Li, Z.Y. Ye, C. Chang, G.Z. Wang, R.C. Fang Analysis of optical emission spectroscopy in diamond chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, Vol. 9, Iss. 9–10, September–October 2000, 1716–1721.
126. G. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, S. Foulis, D. Papadimitriou, P. Patsalas, Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites, *Applied Surface Science* 253 (2007), 8155–8159.
127. J.L. Endrino, D. Horwat, R. Gago, J. Andersson, Y.S. Liu, J. Guo, A. Anders. Electronic structure and conductivity of nanocomposite metal (Au, Ag, Cu, Mo) – containing amorphous carbon films. *Solid State Sciences*, Vol. 11 (2009), 1742–1746.
128. X. Sun, K. Li, R. Wu, P. Wilhite, T. Saito, J. Gao and C.Y. Yang, The effect of catalysts and underlayer metals on the properties of PECVD-grown carbon nanostructures. 2010 *Nanotechnology* 21 045201.
129. M.W. Lee, N. Md Razib, A.S. Teh, D.C.S. Bien, S.K. Chen, S.A. Abdullah, Effect of Co Catalyst on PECVD Growth of Carbon Nanotubes for NEMS Applications. Semiconductor Electronics (ICSE), 2012 10th IEEE International Conference on, 19–21 Sept. 2012, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012, pp. 14–17.
130. Raty JY, Gygi F, Galli G. Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: a microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review Letters*; 95(9), 2005, 096103–6.
131. Takagi D, Homma Y, Hibino H, Suzuki S, Kobayashi Y. Singlewalled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Letters* 2006, 6(12), pp. 2642–2645.
132. S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *CARBON* 47 (2009), 659–669.
133. Yuan DN, Ding L, Chu HB, Feng YY, McNicholas TP, Liu J. Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts. *Nano Letters* 2008, 8(8), pp. 2576–2579.
134. Takagi D, Hibino H, Suzuki S, Kobayashi Y, Homma Y. Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles. *Nano Letters* 2007, 7(8), pp. 2272–2275.

135. S.A. Steiner, T.F. Baumann, B.C. Bayer, R. Blume, M.A. Worsley, W.J. MoberlyChan, E.L. Shaw, R. Schlögl, A.J. Hart, S. Hofmann and B.L. Wardle: Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (34), pp. 12144–12154. DOI: 10.1021/ja902913r.
136. G. N. Ayre, T. Uchino, B. Mazumder, A. L. Hector, D. C. Smith, P. Ashburn, C. H. de Groot and J. L. Hutchison (2010). Chemical Vapour Deposition of CNTs Using Structural Nanoparticle Catalysts, Carbon Nanotubes, Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-054-4, InTech, DOI: 10.5772/39417. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes/chemical-vapour-deposition-of-cnts-using-structural-nanoparticle-catalysts>.
137. Hofmann S, Kleinsorge B, Ducati C, Ferrari AC, Robertson J. Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, Iss. 4–8, April–August 2004, pp. 1171-1176
138. Siegal MP, Overmyer DL, Kaatz FH. Controlling the site density of multiwall carbon nanotubes via growth conditions. *Applied Physics Letters* 2004, 84(25), pp. 5156–5158.
139. Mukul Kumar (2011). Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/19331. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotube-synthesis-and-growth-mechanism>.
140. M.J. Behr, K.A. Mkhoyan, and E.S. Aydil, Orientation and Morphological Evolution of Catalyst Nanoparticles During Carbon Nanotube Growth. *ACS Nano*, 2010, 4 (9), pp. 5087–5094.
141. Sharma, R.; Moore, E.; Rez, P.; Treacy, M.M.J. Site-Specific Fabrication of Fe Particles for Carbon Nanotube Growth, *Nano Letters*, 2009, 9(2), pp 689–694.
142. Hofmann, S.; Sharma, R.; Ducati, C.; Du, G.; Mattevi, C.; Cepek, C.; Cantoro, M.; Pisana, S.; Parvez, A.; Cervantes-Sodi, F.; et al. In Situ Observation of Catalyst Dynamics During Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. *Nano Letters*, 2007, 7(3), pp. 602–608.
143. Yoshida, H.; Takeda, S.; Uchiyama, T.; Kohno, H.; Homma, Y. Atomic Scale in Situ Observation of Carbon Nanotube Growth from from Solid State Iron Carbide Nanoparticles *Nano Letters* 2008, 8(7), pp. 2082–2086.
144. Begtrup, G. E.; Gannett, W.; Meyer, J. C.; Yuzvinsky, T. D.; Ertekin, E.; Grossman, J. C.; Zettl, A. Facets of Nanotube Synthesis: High Resolution Transmission Electron Microscopy Study and Density Functional Theory Calculations *Physical Review B* 79, 205409 (2009).
145. Rodriguez-Manzo, J. A.; Terrones, M.; Terrones, H.; Kroto, H. W.; Sun, L. T.; Banhart, F. In Situ Nucleation of Carbon Nanotubes by the Injection of Carbon Atoms into Metal Particles. *Nature Nanotechnology* 2, 307–311 (2007).
146. Helveg, S.; Lopez-Cartes, C.; Sehested, J.; Hansen, P. L.; Clausen, B. S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K. Atomic Scale Imaging of Carbon Nanofibre Growth. *Nature* 427, 426–429 (29 January 2004).
147. Schaper, A. K.; Hou, H. Q.; Greiner, A.; Phillipp, F. The Role of Iron Carbide in Multiwalled Carbon Nanotube Growth. *Journal of Catalysis* Vol. 222, Iss. 1, 15 February 2004, 250–254.
148. Gore and Anup Sane (2011). Flame Synthesis of Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.),

ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/21012. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes>.

149. P. Wang, X. Wang, T. Xu, W. Liu, J. Zhang. Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6899-6903.
150. B. Zhou, X. Jiang, A.V. Rogachev, D. Sun, X. Zang. Growth and characteristics of diamond-like carbon films with titanium and titanium nitride functional layers by cathode arc plasma. *Surface & Coatings Technology* 223 (2013), 17–23.
151. N. Dwivedi, S. Kumar, H.K. Malik. Nanoindentation measurements on modified diamond-like carbon thin films. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9953-9959.
152. 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 & Coating Technology* 208 (2012), 101–108.
153. Y. Jeon, Y.S. Park, H.J. Kim, B. Hong, W. Seok, Choi. Tribological properties of Ultrathin DLC Films with and without Metal Interlayers. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 51, No. 3, September 2007, pp. 1124–1128.
154. C. Wei, C.-H. Chen. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. *Diamond & Related Materials* 17 (2008), 1534–1540.
155. C. Wei, J.-Y. Yen. Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. *Diamond & Related Materials* 16 (2007), 1325–1330.
156. Qi Hua Fan, A. Fernandes, E. Pereira, J. Grácio, Adherent diamond coating on copper using an interlayer. *Vacuum* Vol. 52, Iss. 1–2, 1 January 1999, 193–198.
157. N. Ali, W. Ahmed, C.A. Rego, Q.H. Fan, Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper. *Diamond and Related Materials*, vol. 9, issue 8, pp. 1464–1470.
158. P. Wang, X. Wang, T. Xu, W. Liu, J. Zhang, Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure *Thin Solid Films* Vol. 515, Issue 17, 13 June 2007, 6899–6903.
159. D.Y. Wang, K.W. Weng, S.Y. Hwang Study on metal-doped diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation. *Diamond and Related Materials* Vol. 9, Iss. 9–10, September–October 2000, 1762–1766.
160. J.S. Wang, Y. Sugimura, A.G. Evans, W.K. Tredway, The mechanical performance of DLC films on steel substrates. *Thin Solid Films* Vol. 325, Iss. 1–2, 18 July 1998, 163–174.
161. C. Wei, Y.-S. Wang, F.-C. Tai. The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate. *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 407–412.
162. J. Wang, S. Zhang, H. Wang, K. Wong, Q. Zhou, Y. Zhou. Kinetics and characterization of hydrogenated carbon with ruthenium interlayer. *Thin Solid Films* 517 (2009), 5202–5206.
163. M. Roy, Kunal Mali, Niraj Joshi, D.S. Misra, S.K. Kulshreshtha. Deposition of hydrogenated amorphous carbon films with enhanced sp^3 –C bonding on nanocrystalline palladium interlayer. *Diamond & Related Materials* 16 (2007), 517–525.
164. P. Vlcek, F. Cerny, Z. Tolde, J. Sepitka, I. Gregora, S. Danis. Mechanical and Tribological properties of Carbon Thin Film with Tungsten Interlayer Prepared by Ion Beam Assisted Deposition. *Journal of Materials* 2013, 1–4.

165. N. Xu, S.H. Tsang, C.W. Tan, H.T. Teo, X.C. Wang, B.K. Tay. The Effect of Bonding Structure of Diamond Like Carbon (DLC) Film with Surface Nickel Coating upon Laser Annealing. *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials* Vol. 2, Iss. 1, Jan. 2013, 35–39.
166. S. Tinchev, P. Nikolova, E. Valcheva, Y. Dyulgierska, E. Petrova. Laser – induced modification of hydrogenated amorphous carbon films// 16 ISCMP: Progress in Solid State and Molecular Electronics, Ionics and Photonics. *Journal of Physics: Conference Series* 253 (2010) 012039.
167. T. Roch, A. Lasagni, E. Beyer. Nanosecond UV laser graphitization and delamination of thin tetrahedral amorphous carbon films with different sp^3/sp^2 content. *Thin Solid Films* 519 (2011), 3756–3761.
168. M. Forster, L. Egerhazi, C. Haselberger, C. Huber, W. Kautek. Femtosecond laser interaction with pulsed-laser deposition carbon thin films of nanoscale thickness. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2011) 102: 27–33.
169. T. Roch, E. Beyer, A. Lasagni. Surface modification of thin tetrahedral amorphous carbon films by means of UV direct laser interference patterning. *Diamond & Related Materials* 19 (2010), 1472–1477.
170. D. Mickevičius. Cheminės analizės metodai. 1 dalis (spektrinė analizė), Vilnius: Žiburio leidykla, 1998.
171. N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, P. Cheyssac, Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: a comparative study. *Journal of physics:condensed matter*, 20 (2008) 015216 (8pp). DOI: 10.1088/09553-8984/20/01/015216.
172. Gan Z.H., Yu G.Q., Tay B.K., Tan C.M., Zhao Z.W., Fu, Y.Q.. Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 37, Iss. 1, pp. 81–85 (2004). DOI: 10.1088/0022-3727/37/1/013.
173. The Binh Nguyen, Thi Khanh Thu Vu, Quang Dong Nguyen, Thanh Dinh Nguyen, The An Nguyen and Thi Hue Trinh. Preparation of metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering by laser ablation method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 3(2) (2012). DOI: 10.1088/2043-6262/3/2/025016.
174. J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, J. Johnson, and J. A. Carlisle. Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* 14 (1), 2005, 86-92. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.07.012.
175. Schwan, J, Ulrich, S, Batori, V, Ehrhardt, H and Silva. Raman spectroscopy on amorphous carbon films *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 80 (1), 1996, 440–447.
176. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. Anderson. Modeling studies of amorphous carbon. *Physical Review B* Vol. 30, No. 2, pp. 870-875 (1984). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.870>.
177. V. D. Blank, V. N. Denisov, A. N. Kirichenko, B. A. Kulnitskiy, S. Yu. Martushov, B. N. Mavrin and I. A. Perezhogin, *Nanotechnology* 18, 34560 (2007).
178. M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin, A. Huczko. Studies of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. *Solid State Phenomena* 99–100, 265 (2004).
179. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in

- Carbon Nanotubes. *Science* 10 January 1997: Vol. 275 no. 5297 pp. 187-191. DOI: 10.1126/science.275.5297.187.
180. G.S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth. Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* Vol. 85, No. 25, 18 DECEMBER 2000, 5436–5439.
 181. Jong-Min Park and Shi-Woo Rhee. Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Nanoporous Low-Dielectric Constant SiCOH Films Using Vinyltrimethylsilane. *Journal of The Electrochemical Society* 149(8), 01/2002.
 182. C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy *Diamond and Related Materials* 14 (2005), 1098-1102. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.10.030.
 183. C.S. Casari, A. Li Bassi, A. Baserga, L. Ravagnan, P. Piseri, C. Lenardi, M. Tommasini, A. Milani, D. Fazzi, C.E. Bottani, P. Milani. Low-frequency modes in the Raman spectrum of sp - sp^2 nanostructured carbon. *PHYSICAL REVIEW B* 77, 195444 (2008).
 184. G. Gouadec and P. Colomban. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53, 1 (2007), 1–56.
 185. U. Meekum. Molecular Strain of Polymerizable Cycle Oligocarboxates Using the Spectroscopic Techniques. *Suranaree J. Sci. Technol.* Vol. 12 No. 2; April-June 2005, pp. 107–113.
 186. C. Cong, T. Yu, R. Saito, G.F. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690-2150 cm^{-1} . *ACS Nano* Vol.. 5, No. 3, 2011, 1600–1605.
 187. R.L. Frost, A. Soisnard, N. Voyer, S.J. Palmer, and W.N. Martens, Thermo-Raman spectroscopy of selected layered double hydroxides of formula $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ and $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$. *Journal of Raman Spectroscopy* Volume 40, Issue 6, (June 2009), 645–649.
 188. A. Rahmani, J.-L. Sauvajol, S. Rols, and C. Benoit, Nonresonant Raman spectrum in infinite and finite single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* 66, 125404 – Published 6 September 2002.
 189. Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Kazuo Yamamoto, Kenji Watanabe, Paul A. Dennig, Yoichiro Sato and Masami Sekita, A nondiamond phase at the interface between oriented diamond and Si(100) observed by confocal Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* 70, 1530 (1997).
 190. G. Davidson, Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. The Royal Society of chemistry, V33, 218 p. 2000.
 191. Cécilia Ménard-Moyon, Nicolas Izard, Eric Doris, and Charles Mioskowski, Separation of Semiconducting from Metallic Carbon Nanotubes by Selective Functionalization with Azomethine Ylides. *Journal of the American Chemical Society* 128 (20), 2006, pp 6552–6553.
 192. M. A. Pimenta, A. Marucci, S.A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman modes of metallic carbon nanotubes. *PHYSICAL REVIEW B* Vol. 58, No. 24, 1998. R16 016-R16 019.
 193. K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, A. Endou, M. Kubo and A. Miyamoto, Theoretical calculation of hydrogen molecule in silicon. *The Journal of Chemical Physics* 108, 3222 (1998).

194. D.J. Fisher, Diffusion in Silicon: 10 years of Research// *Scitec Publications Ltd.*, p. 159 (1998).
195. M. Hiratsuka, H. Nakamori, Y. Kogo, M. Sakurai, N. Ohtake, H. Saitoh. Correlation between Optical Properties and Hardness of Diamond-Like Carbon Films. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* Vol. 7, No. 2 (2013), 187–198.
196. A.C. Ferrari, J. Robertson. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B* 63, 121405(R).
197. T. López-Ríos, É. Sandré, S. Leclercq, and É. Sauvain, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4935 LP (1996).
198. Rybachuk, Maksym & Bell, John Marcus (2009) Electronic states of trans-polyacetylene, poly(p-phenylene vinylene) and sp-hybridised carbon species in amorphous hydrogenated carbon probed by resonant Raman scattering. *Carbon*, 47(10), pp. 2481–2490.
199. M Veres, M Koós, N Orsós, S Tóth, M Füle, M Mohai, I Bertóti. Incorporation of Si in a-C:Si:H films monitored by infrared excited Raman scattering. *Diamond and Related Materials* Vol. 15, Iss. 4–8 (2006), pp. 932–935.
200. V. Mankad, N.N. Ovsyuk, S.K. Gupta, and P. K. Jha, Unexpected features of the formation of Si and Ge nanocrystals during annealing of implanted SiO_2 layers: Low frequency Raman spectroscopic characterization. *Physica B*, 432, (2014) 116.
201. Paul K. Chu, Liuhe Li Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006), 253–277.
202. Tamor, M. A., Vassell, W. C. Raman 'fingerprinting' of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* (ISSN 0021-8979), vol. 76, no. 6, pp. 3823–3830.
203. Tarrant, R. N., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M. Raman Characterisation of PIII Multilayer Carbon Films *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004), pp. 1422–1425.
204. N. T. Panagiotopoulos, G. Karras, E. Lidorikis, D. C. Koutsogeorgis, C. Kosmidis, P. Patsalas, Photosensitivity and optical performance of hydrogenated amorphous carbon films processed by picosecond laser beams. *Surface and Coatings Technology* 206 (2011), 734–741.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Rutkūnienė, Živilė; Vigricitė, Lina; Grigonis, Alfonsas. Nanostructure formation during amorphous carbon films deposition // *Acta physica Polonica A*. Warsaw : Polish Academy of Sciences. ISSN 0587-4246. 2014, vol. 125, no. 6, p. 1303–1305. DOI: 10.12693/APhysPolA.125.1303. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Compendex]. [0,333]. [IF (E): 0,604 (2013)]
2. Marcinauskas, Liutauras; Grigonis, Alfonsas; Gedvilas, Mindaugas; Vigricitė, Lina; Račiukaitis, Gediminas; Rutkūnienė, Živilė; Černauskas, Marius. Irradiation of diamond-like carbon films by picosecond laser pulses // *Journal of laser micro nanoengineering*. Osaka : Japan Laser Processing Society. ISSN 1880-0688. 2015, vol. 10, no. 1, p. 43–47. DOI: 10.2961/jlmn.2015.01.0009. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Compendex]. [0,202]. [IF (E): 0,731 (2013)] [Indėlis grupėje: 0,535]

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Rutkūnienė, Živilė; Vigricaitė, Lina; Kazlauskas, Stasys; Zavtrikovas, Edgaras. Influence of ion energy and substrate temperature to deposition of a-C:H films with Pt impurities // Radiation interaction with material and its use in technologies 2012 : 4th international conference, Kaunas, Lithuania, May 14–17, 2012 : program and materials / Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-508X. 2012, p. 262–265. [Conference Proceedings Citation Index; Computers & Applied Sciences Complete]. [0,250]
2. Marcinauskas, Liutauras; Grigonis, Alfonsas; Vigricaitė, Lina; Rutkūnienė, Živilė; Gedvilas, Mindaugas; Račiukaitis, Gediminas. Irradiation of carbon films by IR, visible and UV picosecond laser pulses // Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014 : 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014 : program and materials / Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas : Technologija. ISSN 2351-583X. 2014, p. 37–40. [Conference Proceedings Citation Index]. [0,167]
3. Rutkūnienė, Živilė; Vigricaitė, Lina. Influence of Au impurities TO a-C:H thin film formation // Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014 : 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014 : program and materials / Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas : Technologija. ISSN 2351-583X. 2014, p. 456–459. [Conference Proceedings Citation Index]. [0,500] [Indėlis grupėje: 0,917]

Periodiniuose leidiniuose ir vienkartinuose straipsnių rinkiniuose ir kt. paskelbti straipsniai

1. Rutkūnienė, Živilė; Grigonis, Alfonsas; Vigricaitė, Lina. The influence of metal impurities to a-C:H films // Przegląd Elektrotechniczny. Warsaw : SIGMA-NOT. ISSN 0033-2097. 2013, Vol. 89, iss. 3b, p. 288–290. [0,333] [Indėlis grupėje: 0,333]

Dalyvavimas konferencijose:

1. New Electrical and Electronic Technologies and their industrial Implementation: The influence of metal impurities to a-C:H films (Zakopane, Poland 2011, June 28 – July 1, 2011)
2. 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: Vario priemaišų įtaka a-C:H dangoms (Vilnius, 2011 m. spalio 6–8 d., standinis pranešimas)
3. RADIATION INTERACTION WITH MATERIAL AND ITS USE IN TECHNOLOGIES 2012: INFLUENCE OF ION ENERGY AND SUBSTRATE

TEMPERATURE TO DEPOSITION OF a-C:H FILMS WITH Pt IMPURITIES
(Kaunas, 2012 m. gegužės 14–17d., standinis pranešimas)

4. 2013 International Workshop on Advanced Nanovision Science: DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF A-C:H FILMS WITH METAL IMPURITIES (Japonija, 2013 01 21–22)
5. New Electrical and Electronic Technologies and their industrial Implementation: Nanostructures formation during amorphous carbon film deposition (Zakopane, Poland 2013, June 18–21, 2013)
6. RADIATION INTERACTION WITH MATERIAL AND ITS USE IN TECHNOLOGIES 2014: Influence of Au impurities to a-C:H thin film formation. Kaunas, 2014 m. gegužės 12–15 d., standinis pranešimas