



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

Vilius Dovydaitis

**TEMPERATŪROS ĮTAKA AMORFINIŲ ANGLIES DANGŲ
STRUKTŪRAI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. dr. Liutauras Marcinauskas

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
BAIGIAMOJO PROJEKTO PAVADINIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (621J50005)

Vadovas

Prof. dr. Liutauras Marcinauskas

Recenzentas

Prof. dr. Diana Adlienė

Projektą atliko

Vilius Dovydaitis

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Vilius Dovydaitis

Medžiagų mokslas 621J50005

„Temperatūros įtaka amorfinių anglies dangų struktūrai“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

_____ . _____ . _____ .
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Viliaus Dovydaičio**, baigiamasis projektas tema „Temperatūros įtaka amorfinių anglies dangų struktūrai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

TURINYS

| | |
|--|-----|
| SANTRAUKA | 5 |
| SUMMARY | 6 |
| SANTRUMPOS..... | 7 |
| IŽANGA | 8 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 10 |
| 1.1. Anglies dangos, jų taikymas ir temperatūros įtaka dangų struktūrai bei savybėms..... | 10 |
| 1.2. Anglies dangų ir struktūrų formavimas atmosferinio slėgio plazma | 19 |
| 1.3. Anglies dangų ir struktūrų formavimas indukcinė plazma..... | 25 |
| 2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI | 33 |
| 2.1. Dangų formavimo atmosferiniame slėgyje įranga..... | 33 |
| 2.2. Dangų formavimo vakuume įranga | 34 |
| 2.3. Anglies dangų formavimo sąlygos | 35 |
| 2.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija..... | 36 |
| 2.5. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija | 37 |
| 2.6. Ramano spektroskopija | 38 |
| 2.7. Atominių jėgų mikroskopija..... | 40 |
| 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS..... | 41 |
| 3.1. Dangų, suformuotų atmosferiniame slėgyje, paviršiaus ir elementinės sudėties tyrimai..... | 41 |
| 3.2. Dangų, suformuotų atmosferiniame slėgyje, Ramano spektroskopijos tyrimai | 43 |
| 3.3. Dangų, suformuotų vakuume, paviršiaus ir elementinės sudėties tyrimai | 46 |
| 3.4. Dangų, suformuotų vakuume, Ramano spektroskopijos tyrimai..... | 51 |
| IŠVADOS..... | 55 |
| PADĖKA | 556 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS | 577 |

Dovydaitis, Vilius. Temperatūros įtaka amorfinių anglies dangų struktūrai. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Liutauras Marcinauskas; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: anglies dangos.

Reikšminiai žodžiai: anglis, plonos dangos, grafitas, mikro–Ramano spektroskopija, temperatūra.

Kaunas, 2017. 60 p.

SANTRAUKA

Anglies dangos yra plačiai taikomos įvairiose srityse dėl savo išskirtinių savybių. Dangų savybes galima keisti plačiose ribose, parenkant atitinkamus formavimo parametrus. Vienas iš svarbiausių formavimo parametrų, kuris daro didelę įtaką dangų struktūrai ir savybėms, yra temperatūra. Šio darbo metu, keičiant temperatūrą buvo formuojamos anglies dangos, naudojantis plazminio purškimo technologija, atmosferos slėgyje bei vakuumine, indukcinės plazmos dangų nusodinimo technologija. Temperatūros įtaka dangų paviršiaus morfologijai buvo tiriama, naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu bei atominės jėgos mikroskopu. Mikroskopijos tyrimai parodė, kad didinant temperatūrą, plazminio purškimo, būdu suformuotų dangų paviršius tampa porėtesnis, o dangų nusodintų vakuume, šiurkštesnis. Atliktus elementinę dangų analizę nustatyta, kad didinant temperatūrą deguonies koncentracija sumažėja. Anglies ir deguonies kiekio santykis, dangose suformuotose atmosferos slėgyje, didinant temperatūrą nuo ~1000 °C iki ~1150 °C išauga nuo 3,1 iki 7,3, formuojant sluoksnius vakuume, keičiant temperatūrą nuo 300 °C iki 550 °C, santykis išauga nuo 3,8 iki 36,6. Remiantis mikro–Ramano spektroskopijos rezultatais, galima teigti, kad visose anglies dangose, tiek užaugintose atmosferos slėgyje, tiek vakuume, didesnė formavimo temperatūra lemia G smailės susiaurėjimą bei D ir G smailių intensyvumų santykio sumažėjimą, kas rodo sp^2 C=C ryšių kiekio padidėjimą ir defektų sumažėjimą.

Dovydaitis, Vilius. *Influence of the Temperature on the Structure of Amorphous Carbon Films: Master's thesis in Material Science / supervisor assoc. prof. PhD. Liutauras Marcinauskas. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences Kaunas University of Technology.*

Research area and field: carbon coatings.

Key words: carbon, thin film, graphite, micro-Raman spectroscopy, temperature, Kaunas, 2017. 60 p.

SUMMARY

Carbon films have a wide range of applications because of their exceptional features. It is possible to modify the properties of carbon films in wide range by changing the deposition parameters. One of the key parameters is temperature. Temperature affects the structure of the films and also their characteristics. In this work, carbon films were deposited at different temperatures in atmospheric pressure and in vacuum by using plasma jet and inductively coupled plasma techniques. Temperature's influence on coating surface morphology was investigated by scanning electron microscope and atomic force microscope. The results of microscopy analysis revealed that increase in temperature resulted in more porous surface of carbon films deposited by plasma jet technique. Surface roughness of coating deposited in vacuum also increased when temperature increased. X-ray energy dispersive spectroscopy showed that raise in temperature caused the decrease of oxygen concentration in carbon films. Carbon to oxygen ratio in plasma sprayed coatings increased from 3,1 to 7,3 when temperature increased from ~1000 °C to ~1150 °C. The raise in temperature from 300 °C to 550 °C was followed by increase of the carbon to oxygen ratio (from 3,8 to 36,6) in coatings deposited in vacuum. According to the results of Raman spectroscopy, films deposited by using both techniques exhibits less disordered graphitic structure when the temperature is raised. The G peak became narrower and the ratio of D and G peak intensity decreased which insists that concentration of sp^2 C=C sites increased and concentration of defects decreased.

SANTRUMPOS

a-C – nehidrogenizuota amorfinės anglies danga,
a-C:H – hidrogenizuota amorfinė anglies danga,
AJM – Atominių jėgų mikroskopija,
at % – atominė koncentracija (%),
C/O – anglies ir deguonies santykis,
CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės,
d – formavimo atstumas (mm),
EDS – Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija,
GLC – grafito tipo amorfinė anglis,
I_D/I_G – D ir G smailių intensyvumų santykis,
kt. – kiti,
PLC – polimerinio tipo anglis,
PEEK – poliaril–eter–eter–ketonas,
PET – polietilentereftalatas,
RF – radijo dažnio,
RS – Ramano spektroskopija,
sant. vnt. – santykiniai vienetai,
SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija,
T – temperatūra (°C arba K),
ta-C – nehidrogenizuota tetraedrinė amorfinė anglies danga,
ta-C:H – hidrogenizuota tetraedrinė amorfinė anglies danga,
U – įtampa (V),
ΔD – D smailės pusplotis (cm⁻¹),
ΔG – G smailės pusplotis (cm⁻¹),
λ – lazerio bangos ilgis (nm),
ν – dažnis (Hz).

IŽANGA

Dvidešimtas amžius dažnai yra vadinamas „silicio amžiumi“. Žinant paskutinių dešimtmečių tendencijas, XXI a. būtų galima vadinti „anglies amžiumi“. Remiantis vieno iš didžiausių mokslinių darbų publikuotojo „Elsevier“ duomenimis [1], jų leidžiamo žurnalo „Carbon“ komisijai 2014 m. buvo pateikti 3118 moksliniai darbai, 2015 m. pateikti 3496, o 2016 m. net 4003 moksliniai darbai. Anglis didelio mokslininkų susidomėjimo sulaukė dėl savo išskirtinių savybių bei plačių pritaikymo galimybių. Kaip išsireikštų mokslo populiarinimo leidiniai: „šios tamsios medžiagos laukia šviesi ateitis“.

Anglies dangu, nanodarinių bei medžiagų anglies pagrindu sintezei dažnai pasitelkiamos plazminės technologijos. Anglies struktūros bei dangos auginamos tiek fizikiniais (pavyzdžiui, magnetroninio dulkinimo būdu iš grafito taikinio), tiek cheminiais (pavyzdžiui, angliavandenilių dujų skaidymas aukštose temperatūrose) nusodinimo iš garų fazės metodais. Turbūt vienas iš populiariausių metodų yra plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės. Naudojantis šia technologija anglies dangos ir struktūros yra sėkmingai formuojamos tiek vakuume, tiek atmosferiniame slėgyje. Kadangi plazmos fizika ir chemija yra gan sudėtinga, auginant anglies struktūras, reikia atsižvelgti į daug parametrų, nuo kurių priklauso suformuotų struktūrų savybės. Didelę įtaką anglies dangu struktūrai daro temperatūra bei formavimui naudojamo dujų mišinio sudėtis.

Priklausomai nuo to, kokie anglies ryšiai, $C=C$ sp^2 ar $C-C$ sp^3 vyrauja medžiagoje, dangu savybės bei pritaikymas gali kisti labai plačiose ribose – nuo minkštų, elektrai laidžių, sp^2 ryšiais sujungtų, grafitinių dangu iki labai mechaniškai atsparių, puslaidininkinių, deimanto tipo anglies dangu, kuriose anglis yra susijungusi sp^3 ryšiais. Temperatūra yra vienas iš svarbiausių veiksnių, kuris nulemia fazinius virsmus, o taip pat ir sp^3 anglies virsmą sp^2 anglimi. Todėl yra labai svarbu įvertinti temperatūros įtaką anglies dangu struktūrai, formuojant dangas vakuume ir ypač atmosferiniame slėgyje, nes mokslinių tyrimų apie anglies dangu formavimą atmosferos slėgyje yra atlikta gana nedaug.

Šio darbo tikslas – suformuoti amorfinės anglies dangas naudojant dvi skirtingas plazmines technologijas bei nustatyti temperatūros įtaką anglies dangu mikrostruktūrai, elementinei sudėčiai bei vyraujantiems ryšiams. Siekiant įgyvendinti iškeltą darbo tikslą buvo iškelti sekantys darbo uždaviniai:

1. Atlikti anglies dangu formavimą, naudojantis vakuuminio plazmos reaktoriumi bei atmosferinio slėgio plazminio purškimo įranga;

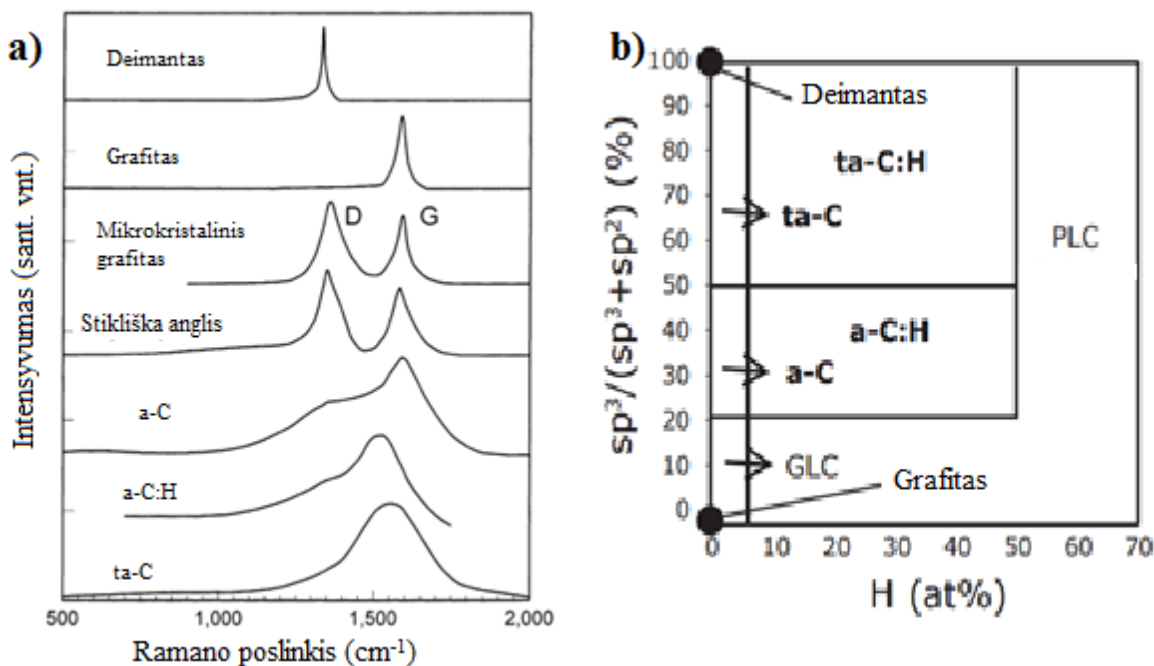
2. Ištirti kokią įtaką paviršiaus morfologijai turi dangų formavimo temperatūra;
3. Nustatyti suformuotų amorfinių anglies dangų elementinę sudėtį;
4. Remiantis mikro–Ramano spektroskopijos tyrimais nustatyti dangų rūšį ir vyraujančių ryšių tipą.
5. Įvertinti proceso parametrų įtaką suformuotų anglies dangų struktūrai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Anglies dangos, jų taikymas ir temperatūros įtaka dangų struktūrai bei savybėms

Priklausomai nuo anglies atomų išsidėstymo medžiagoje galimos įvairios anglies struktūros (alotropijos). Deimantas ir grafitas yra geriausiai žinomos anglies atmainos, tačiau yra ir kitų anglies struktūrų kaip fulerenai, nanovamzdeliai, grafenas, stikliškoji anglis ir amorfinė anglis. Deimante 100 % anglies atomų yra susijungę C–C sp^3 hibridizacijos anglies ryšiais. C–C sp^3 ryšių hibridizacija nulemia tobulą deimanto struktūros simetriją, dėl kurios deimantas pasižymi labai dideliu kietumu, puikiu šiluminiu laidumu, didele elektrine varža, cheminiu inertiškumu, optiniu skaidrumu, plačia draustine juosta ir mažu dilimo greičiu įvairiose tribologinėse sistemose. Grafitas turi stiprias anizotropines savybes, viena kryptimi anglies atomai yra susijungę stipriais C=C sp^2 ryšiais, o statmenai šiai kryptimi, anglies atomai vienas kitą veikia tik silpnomis van der Valso jėgomis. Tokia grafito struktūra ir sp^2 ryšiai lemia medžiagos minkštumą, didelį elektrinį laidumą ir dilimo greitį, bet mažą trinties koeficientą. Amorfinė anglis susideda iš netvarkingo anglies atomų tinklo, kuriame anglies atomai yra susijungę ir sp^3 , ir sp^2 hibridizacijos anglies ryšiais. Dažnai amorfinė anglis dar yra vadinama deimanto tipo anglimi. Medžiagos ir dangos pagamintos anglies pagrindu yra plačiai pritaikomos įvairiose srityse. Pavyzdžiui, grafitas plačiai naudojamas elektroeroziniame medžiagų apdirbime, iš stikliškosios anglies gaminami elektrodai, deimantas ir deimanto tipo anglies dangos naudojami pjovimo įrankiuose, taip pat deimanto dangos yra naudojamos elektronikos aušinimo sistemose, apsauginės hidrogenizuotos ir nehidrogenizuotos amorfinės anglies dangos yra dažnai taikomos automobilių pramonėje, šios dangos taip pat naudojamos optinių elementų bei jutiklių gamyboje [2, 3].

Anglies dangų tyrimai neatsiejami nuo Ramano spektroskopijos. Tai vienas iš parankiausių ir dažniausiai naudojamų, anglies dangų, tyrimo metodų. Remiantis Ramano spektrais galima nustatyti dangos tipą. Charakteringi anglies dangų Ramano spektrai pateikti 1.1.1 pav. a. Daug vertingos informacijos apie dangoje vyraujančius ryšius bei dangos struktūrą galima gauti 1000–1800 cm^{-1} Ramano spektro srityje, remiantis angliai būdingų D ir G smalių padėtimi, forma, intensyvumu bei jų puspločiais [3].



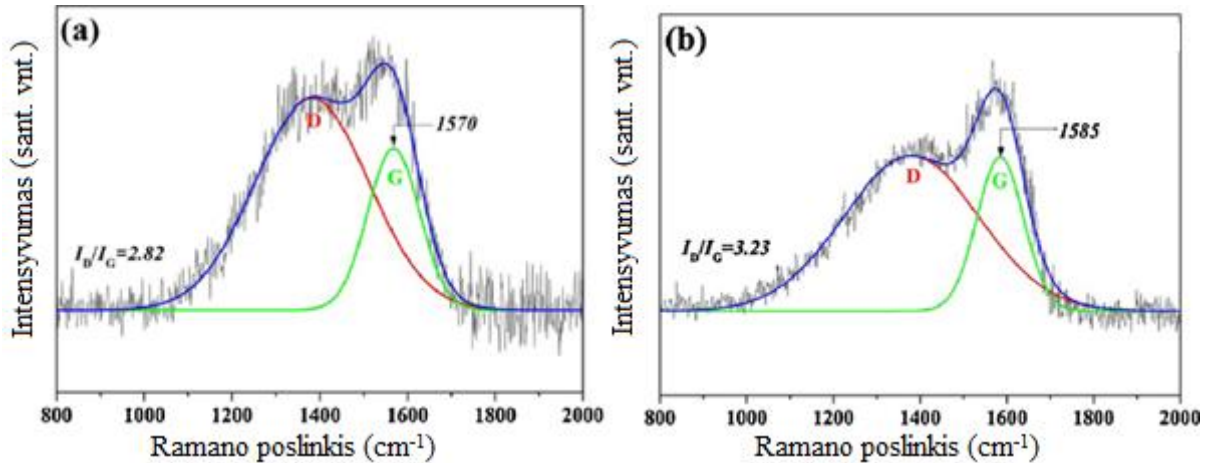
1.1.1 pav. Anglies dangoms būdingi Ramano spektrai – a [3]; anglies dangų klasifikacija – b [4]

Galimi įvairūs amorfinės anglies dangų klasifikacijos būdai, tačiau dažniausiai literatūroje sutinkamas klasifikacijos būdas paremtas skirtingu C–C sp^3 ryšių ir vandenilio kiekiu dangose (žr. 1.1.1 pav. b), be to šis metodas yra glaudžiai susijęs su dangų formavimo technologijomis.

Nusodinant anglies dangas fizikiniais metodais (fizikiniu dulkinimu arba lankiniu išlydžiu) terpėje, kurioje nėra angliavandenilių dujų, ir naudojant grafitinį taikinį, yra gaunamos vandenilio neturinčios (nehidrogenizuotos) anglies dangos. Pagal C–C sp^3 ryšių koncentraciją šios dangos yra skirstomos į grafito tipo anglies (GLC iki 20 % sp^3), amorfinės anglies (a–C 20–50 % sp^3) ir tetraedrinės amorfinės anglies (ta–C nuo 50 % sp^3) dangas. Formuojant amorfinės deimanto tipo anglies dangas iš angliavandenilių dujų, įvairiais plazminiais metodais, dangose visuomet yra tam tikra dalis vandenilio. Šios dangos dar yra vadinamas hidrogenizuotomis amorfinės anglies dangomis ir pagal sp^3 ryšių koncentraciją yra skirstomos į hidrogenizuotas amorfinės anglies (a–C:H 20–50 % sp^3) ir hidrogenizuotas tetraedrinės amorfinės anglies (ta–C:H nuo 50 % sp^3) dangas [4]. Be šių anglies dangų dar galima išskirti plazmos polimerų, amorfinės anglies dangas legiruotas metalais ar kitais elementais bei kompozitines anglies dangas.

Didelė anglies dangų įvairovė ir platus savybių spektras leidžia anglies dangas naudoti daugelyje sričių. Vienas iš pavyzdžių, S. Ren ir kiti [5] augino grafito tipo amorfinės anglies dangas ant poliariil–eter–eter–ketono (PEEK) padėklų. Tokia dangos – padėklo sistema gali būti panaudota sąnarių protezų gamyboje, PEEK polimeras turi panašias mechanines savybes kaip ir kaulinis audinys ir yra gan gerai priimamas žmogaus organizmo. Grafito tipo anglies danga pagerina

tribologines PEEK savybes: sumažina dilimo greitį ir trinties koeficientą. Taip pat grafitas yra chemiškai inertiškas, o tai yra svarbu, siekiant ilgaamžių protezų, iš dalies agresyvioje bioterpėje. Autoriai atliko tribologinius slydimo bandymus su tekstūruotu ir netekstūruotu PEEK padėklų, padengtu grafito tipo amorfinė anglies danga ir nustatė, kad tekstūruotos sistemos dilimo greitis yra ~ 1,5 karto mažesnis nei netekstūruotos. Taip pat buvo atlikti Ramano spektroskopijos matavimai prieš ir po tribologinius bandymus. Mokslininkai nustatė, kad dėl mechaninio poveikio keičiasi dangų struktūra (žr. 1.1.2 pav.).

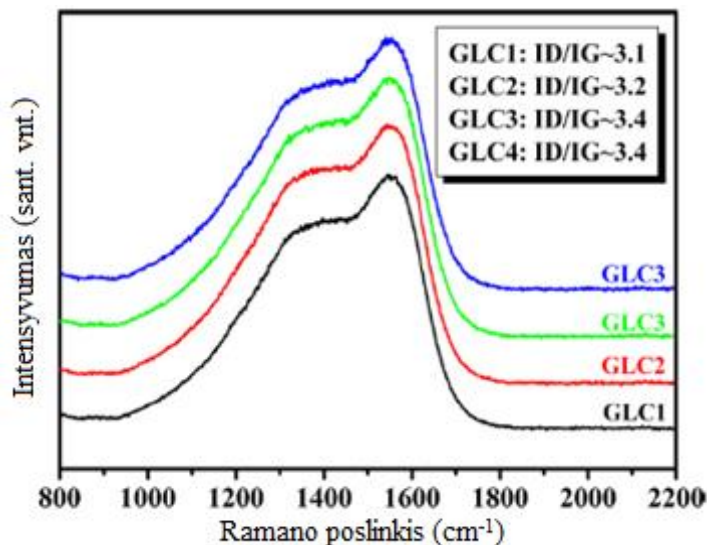


1.1.2 pav. Grafito tipo amorfinių dangų Ramano spektrai: a– prieš trinties testą, b– po testo [5]

Jie nustatė, kad dėl mechaninio poveikio G juosta pasislinko per 15 cm^{-1} į didesnių verčių sritį, o D ir G juostų plotų santykis išauga nuo 2,82 iki 3,25. Autorių teigimu, šie pokyčiai rodo, kad mechaninė apkrova sukėlė dangos grafitizaciją. Apkrovos vietoje susiformuoja minkštos grafitinės sritys, kurios dyla greičiau, tačiau savo ruožtu, šios sritys pagerina slydimą ir sumažina trinties koeficientą.

Yongxin Wang ir kiti [6] taipogi tyrinėjo grafito tipo anglies dangų pritaikymą tribologinėse sistemose. Mokslininkai kūrė dangas naudojamas pagerinti slydimą distiliuoto ir jūros vandens aplinkose. Šiam tikslui įgyvendinti buvo sukurtos kompozitinės sluoksniuotos grafito tipo anglies ir metalų dangos. Mokslininkų teigimu, grafito tipo anglis, turinti didelę sp^2 ryšių koncentraciją, turi didelį potencialą apsauginių ir tribologines savybes gerinančių dangų gamyboje, nes šios dangos pasižymi maža trintimi ir dilimu tiek esant sausai trinčiai, tiek slystant vandens aplinkoje. Buvo užneštos keturios dangos ant silicio ir 316L plieno padėklo: grafito tipo danga su titano pasluoksniu (GLC1), grafito tipo danga su chromo pasluoksniu (GLC2), grafito tipo danga su tarpusavyje besikeičiančiais skirtingo storio anglies ir chromo sluoksniais (GLC3) bei grafito tipo danga su C/Cr koncentracijos gradiento pasluoksniu (GLC4). Autoriai ištyrė suformuotų dangų adheziją, tribologines ir mechanines savybes bei atliko dangų Ramano spektrų analizę (žr. 1.1.3 pav.). Buvo

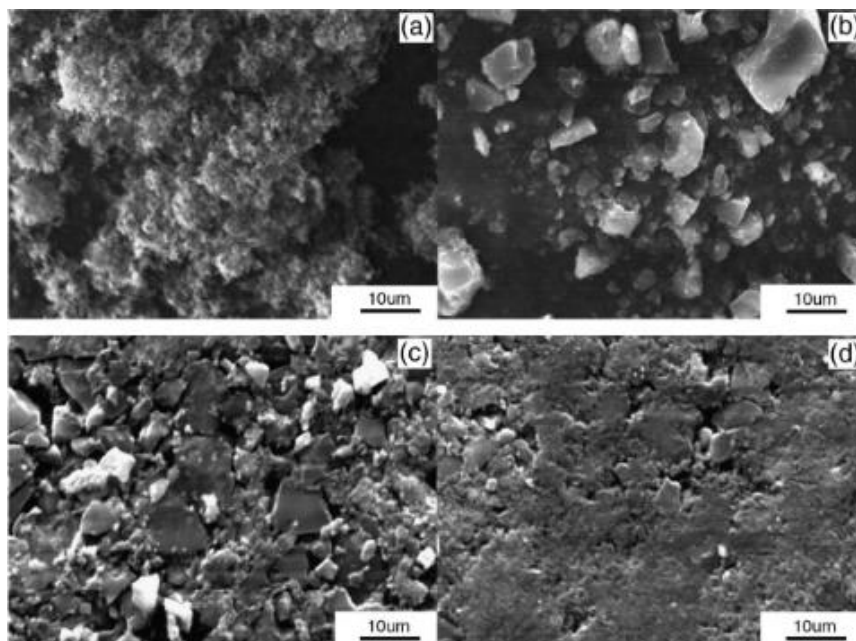
nustatyta, kad geriausiomis savybėmis pasižymėjo danga su C/Cr sluoksniu (GLC4). Ši danga pasižymėjo geriausia adhezija, kiečiu ir labai mažu slydimo trinties koeficientu $\sim 0,06$. Ramano spektrų analizė parodė, kad dangose naudoti pasluoksniai daro įtaką viršutinio grafito tipo anglies sluoksnio struktūrai. Buvo pastebėta, kad priklausomai nuo pasluoksnių, D ir G plotų santykis kinta nuo 3,1 iki 3,4.



1.1.3 pav. GLC dangų, su skirtingais pasluoksniais, Ramano spektrai [6]

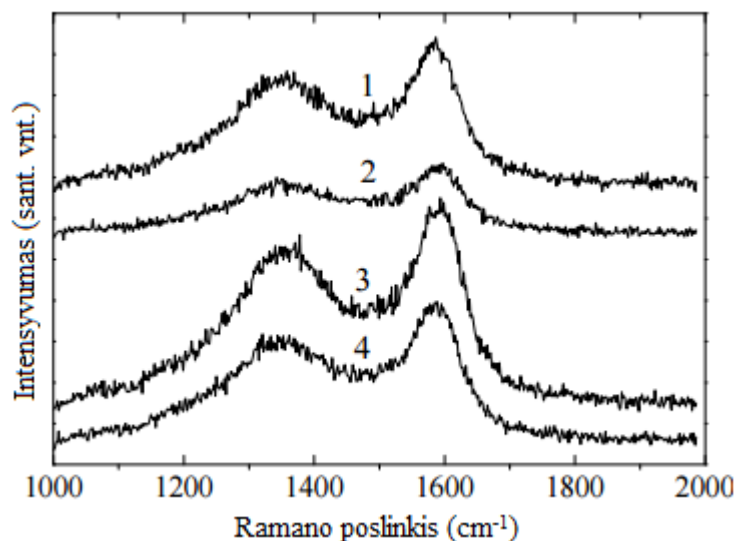
Grafitinė anglis gali būti panaudojama ne tik gerinti paviršių tribologinėms savybėms, bet ir didelės talpos kondensatorių gamyboje. Porėtos ir didelį paviršiaus plotą turinčios medžiagos plačiai taikomas elektrocheminių dvisluoksnių kondensatorių gamyboje. Norint gauti didelės talpos kondensatorių, reikia, kad elektrodo medžiaga turėtų didelį elektrinį laidumą. Tai galima pasiekti naudojant didelį grafitizacijos laipsnį turinčias anglines medžiagas. Būtinasis reikalavimas šioms medžiagoms yra didelis paviršiaus plotas. Tokios anglies atmainos kaip aktyvuotoji anglis, stikliškoji anglis, anglies mikropluoštai ir aerogeliai pasižymi labai dideliu savituoju paviršiaus plotu, kuris gali kisti $500\text{--}3000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ribose. Visos šios medžiagos turi skirtingą struktūrą, elektrochemines savybes ir, žinoma, skirtingą kainą [7]. Siekdami sukurti pigų ir kokybišką kondensatorių Hao Zhang ir kiti [7] nusprendė, kondensatoriaus elektrodams naudoti kompozitinę medžiagą iš aktyvuotos anglies ir acetileno suodžių (angl. “acetylene black”), gaunamų suskaidant acetileno molekulę. Aktyvuota anglis yra gan pigi medžiaga ir ji mokslininkų tyrimuose buvo naudojama kaip matrica, o acetileno suodžiai buvo naudojami kaip užpildas, kuriuo buvo siekiama pagerinti laidumą. Aktyvuotos anglies dalelės yra iš dalies didelės (žr. 1.1.4 pav. b), lyginant su acetileno suodžiais (žr. 1.1.4 pav. a), todėl pridėjus acetileno suodžių aktyvuotos anglies poros yra užpildomos smulkesnėmis dalelėmis ir yra sudaroma meso/mikroporėta sistema (žr. 1.1.4 pav. c).

Geriausi rezultatai yra pasiekiami kuomet į aktyvuotą anglį pridedama 5 % užpildo. Didesni užpildo kiekiai lemia acetileno suodžių dalelių aglomeraciją ir poros yra užkemšamos, taip yra prarandamas joninis laidumas (žr. 1.1.4 pav. d).



1.1.4 pav. Paviršiaus vaizdai: a– acetileno suodžiai; b– aktyvuota anglis; c– kompozitas su 5% užpildo; d– kompozitas su 20% užpildo [7]

Grafito tipo anglis buvo naudojama kondensatorių gamyboje ir kitų mokslininkų darbuose [8]. Autoriai naudojo plazmino purškimo technologiją porėtoms anglies dangoms nusodinti iš argono – acetileno dujų mišinio, keičiant $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ dujų santykį. Dangų gautų, esant skirtingiems $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ dujų santykiams, Ramano spektrai pateikti 1.1.5 pav. Plačios D juostos ($272\text{--}235\text{ cm}^{-1}$) bei didelės I_D/I_G santykio vertės ($2,23\text{--}2,38$) rodo, kad dangoje yra daug anglies susijungusios sp^2 ryšiais. Gan siauros G juostos ($94\text{--}96\text{ cm}^{-1}$) rodo, kad dangos struktūra yra artima nanokristaliniam grafitui, o artimos D ir G intensyvumų vertės gali reikšti, jog dangose yra ir stikliškos anglies fazės. Didžiausios talpos kondensatorius buvo gautas, kuomet $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ dujų santykis buvo 15, toliau didinant $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ dujų santykį, kondensatoriaus talpa sumažėjo 4,3 karto [8].

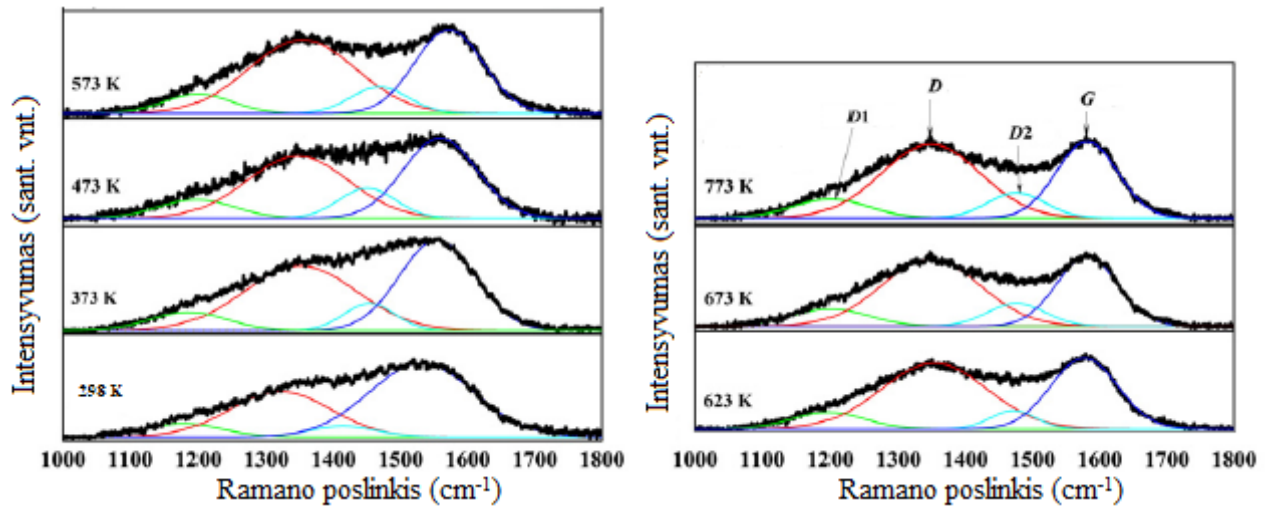


1.1.5 pav. Dangų nusodintų, esant skirtingiems Ar/C₂H₂ dujų santykiams, Ramano spektrai: 1 – 15, 2 – 27, 3 – 40 ir 4 – 55 [8]

Temperatūra yra labai svarbus parametras, lemiantis anglies dangų savybes. Pavyzdžiui, Raid A. Ismail ir kt. [9] nustatė, kad lazeriu atlikus staigų šiluminį atkaitinimą (angl. „rapid thermal annealing“), heterosandūros saulės elementų, pagamintų iš amorfinės anglies, užneštos ant n tipo silicio padėklo, konvertavimo naudingumo koeficientas padidėja nuo 0,6 % iki 1,1 %. Buvo pastebėta, kad atkaitinimo procedūra sumažina elektrinę varžą visa eile.

Amorfinės anglies dangos gali būti panaudotos mikroelektronikos prietaisuose. Hidrogenizuotos anglies dangos (a-C:H) pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis. Parenkant atitinkamas priemaišas ir jų kiekį galima keisti elektrines savybes. Puslaidininkinių prietaisų gamyboje yra labai svarbi atkaitinimo procedūra, todėl labai svarbu žinoti temperatūros įtaką anglies dangų struktūrai ir savybėms. Zih–Chen Hong ir kt. [10] augino hidrogenizuotas amorfinės anglies dangas legiruotas 1,4 % nikelio (a-NiC) skirtas, a-NiC/n-Si diodų gamybai. Dangos buvo atkaitintos temperatūrų intervale nuo 100 iki 500 °C, o struktūra buvo ištirta Ramano spektroskopijos metodu bei atlikta elementinės sudėties analizė. Mokslininkai išskyrė angliai būdingas D ir G juostas ties 1350 ir 1580 cm⁻¹ bei dvi papildomas juostas ties 1200 cm⁻¹ ir 1500 cm⁻¹ (žr. 1.1.6 pav.). Pirmąją juosta mokslininkai sieja su netvarkinga grafito gardele, o antrąją priskiria amorfinei angliai. Didinant atkaitinimo temperatūrą iki 500 °C, dangų D ir G smailių plotų santykis padidėja nuo 0,6 iki 2,2, o G smailės pusplotio vertė sumažėja nuo 185 cm⁻¹ iki 82 cm⁻¹. Tai rodo, kad didėja sp² ryšių koncentracija ir danga tampa grafitinio tipo. Kartu su struktūros pokyčiais dangoje vyko ir elementinės sudėties pokyčiai, atkaitinant nuo 25 °C iki 500 °C anglies koncentracija dangose sumažėja nuo 98,4 at.% iki 79,6 at.%, o nikelio koncentracija atitinkamai išauga nuo 1,4 at.% iki 20,4 at.% (žr. 1.1.1 lentelę). Atlikti tyrimai parodė, kad sp² ryšių

koncentracija dangoje išauga nuo 52 iki 82%. Tokie elementiniai ir struktūros pokyčiai lėmė elektrinių savybių kitimą. Draustinės juostos plotis sumažėja nuo 2,0 eV iki 0,1 eV, o elektrinė varža nuo 275 iki $3,3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$.



1.1.6 pav. a-NiC dangų atkaitintų, esant skirtingoms temperatūroms, Ramano spektrai [10]

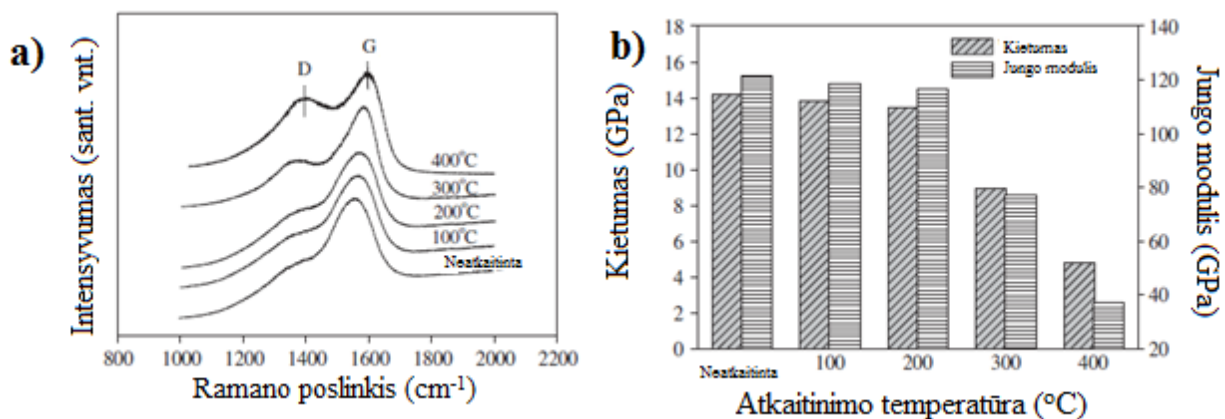
1.1.1 lentelė. Dangų elementinės sudėties ir anglies ryšių koncentracijos kitimas [10]

| | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temperatūra (°C) | 25 | 100 | 200 | 300 | 350 | 400 | 500 |
| Anglis (at.%) | 98,6 | 88,7 | 87,6 | 86,8 | 85,3 | 81,4 | 79,6 |
| Nikelis (at.%) | 1,4 | 11,3 | 12,6 | 13,2 | 14,7 | 18,6 | 20,4 |
| Ni/C santykis (%) | 1,4 | 12,7 | 14,4 | 15,2 | 17,2 | 22,9 | 25,6 |
| $sp^2/(sp^2+sp^3)$ (%) | 52 | 56 | 59 | 62 | 64 | 72 | 82 |

B. Pandey ir kt. [11] irgi modifikavo deimanto tipo dangas įterpdamas nikelio. Mokslininkų teigimu, įterpus nikelio į amorfinės anglies dangas galima sumažinti liekamuosius įtempius, o taip pat pagerinti adheziją tarp dangos ir padėklo. Autoriai mano, kad tokios anglies dangos su nikelio gali būti pritaikomos magnetinių prietaisų gamyboje. Buvo nustatyta, jog nikelio dalelės sukelia dangos grafitizaciją.

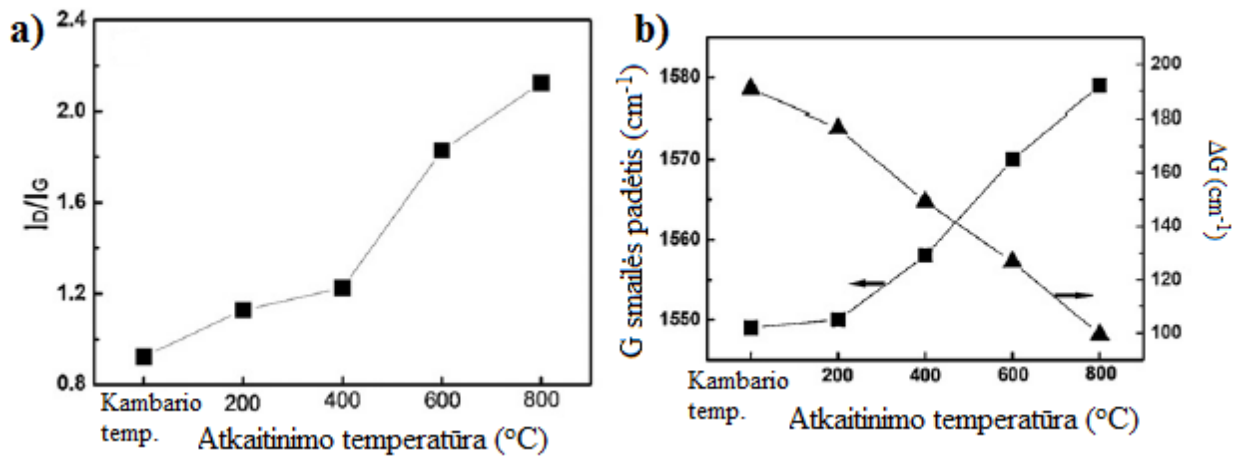
Anglies dangos yra legiruojamos ir kitais metalais. Yu–Hung Lin ir kt. [12] sintetino deimanto tipo anglies dangas legiruotas 1,1 at.% titanu. Autoriai pastebėjo, kad atkaitinant šias dangas temperatūrose iki 400 °C dangų kietumas padidėja, nes vykstant atkaitinimui yra pašalinami dangose esantys defektai. Toliau didinant temperatūrą nuo 400 iki 600 °C, dangų kietumas sumažėja. Ramano spektroskopijos tyrimų rezultatai rodo, kad nuo 400 °C vyksta dangos grafitizacija ir padidėja nanokristalinio grafito fazės koncentracija dangose, dėl to sumažėja dangų kietumas ir ženkliai išauga dangų elektrinis laidumas.

Temperatūra daro didelę įtaką ir mechaninėms dangų savybėms. Hongxuan Li ir kiti [13] tyrinėjo atkaitinimo temperatūros poveikį hydrogenizuotų deimanto tipo anglies dangų mechaninėms ir tribologinėms savybėms. Autoriai nustatė, kad dangų struktūra, kietumas, Jungo modulis ir tribologinės savybės kinta nežymiai, kol atkaitinimo temperatūros yra iki 200 °C. Temperatūrose didesnėse nei 200 °C atkaitinimas sukelia vandenilio išsiskyrimą iš dangos, kas lemia sp^3 ryšių transformaciją į sp^2 ryšius ir grafitinės fazės augimą. Šie struktūriniai dangos pokyčiai puikiai matomi Ramano spektruose (žr. 1.1.7 pav. a), didinant temperatūrą D ir G smailių pozicijos slenkasi į didesnių verčių sritį, be to, kylant temperatūrai vis labiau išryškėja D smailė ir ji tampa vis intensyvesnė. Tai rodo, kad dangoje mažėja sp^3 ryšių ir didėja sp^2 anglies koncentracija. Toks struktūrinis virsmas yra lydymas ir mechaninių savybių suprastėjimo (1.1.7 pav. b).



1.1.7 pav. Atkaitintų dangų Ramano spektrai (a) ir jų mechaninių savybių priklausomybė nuo temperatūros (b) [13]

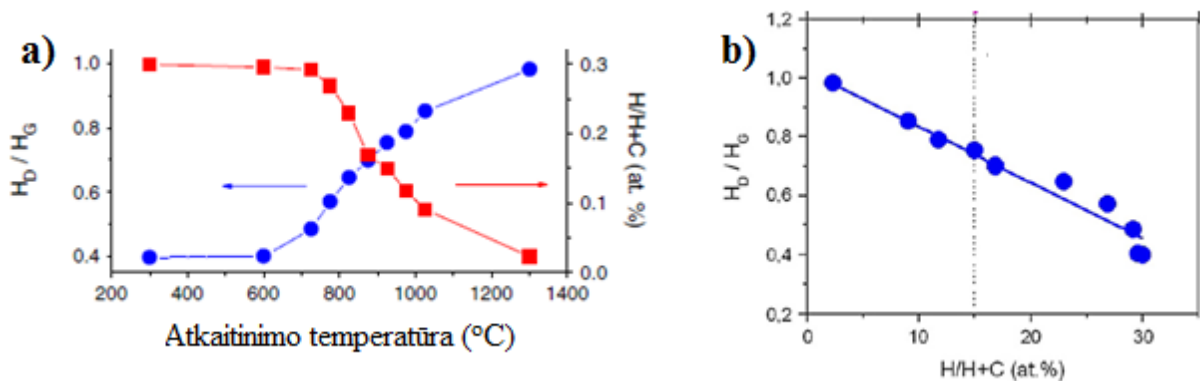
Z.W. Xie ir kt. [14] gavo panašias tendencijas tyrinėdamas deimanto tipo anglies ir TiAlSiCN nanokompozitines dangas. Atkaitinant dangas nuo kambario temperatūros iki 800 °C kompozitinės dangos kietumas sumažėjo ne taip ženkliai, tik 20 %, o tribologinės kompozito savybės beveik nepakito. Didėjant temperatūrai dangų D ir G smailių plotų santykis didėja (1.1.8 pav. a), o G smailės padėtis slenkasi į didesnių verčių spektro sritį (iš 1550 cm⁻¹ į 1578 cm⁻¹). G smailės pozicija ne tik artėja prie grafitui būdingos padėties, bet ir siaurėja (nuo 190 cm⁻¹ iki 98 cm⁻¹) (1.1.8 pav. b). Visa tai rodo, kad atkaitinant vyksta grafitizacija. Autoriai nustatė, kad intensyvi kompozitinės dangos grafitizacija prasideda nuo 400 °C.



1.1.8 pav. Dangų I_D/I_G (a) ir G smailės padėties bei puspločių (b) priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros [14]

Christian Hopf ir kiti [15] atkaitino hidrogenizuotas amorfines anglies dangas sudėtyje, turinčias 30% vandenilio iki 1300 K. Naudojantis Ramano spektroskopija, pirmieji pokyčiai buvo pastebėti, esant 600 K temperatūrai. Prasideda grafitizacijos procesas, kuris nulemia lūžio rodiklio kitimą, kietumo sumažėjimą ir dilimo greičio padidėjimą, didėjant atkaitinimo temperatūrai. Esant 700 K atkaitinimo temperatūrai, prasideda staigus vandenilio kiekio dangoje mažėjimas. Atkaitinus dangas 1300 K temperatūroje, lieka tik 5 % pradinio vandenilio kiekio.

Panašius rezultatus gavo ir C. Pardanaud mokslininkų grupė [16]. Remdamiesi Ramano spektroskopijos ir elementinės sudėties tyrimų duomenimis mokslininkai nustatė, kad ženklūs pokyčiai a-C:H dangos struktūroje ir elementinėje sudėtyje prasideda pasiekus 700 K atkaitinimo temperatūrą. Toliau didinant temperatūrą D ir G smailių intensyvumų santykis H_D/H_G pradeda beveik tiesiškai didėti, o vandenilio koncentracija – mažėti (žr. 1.1.9 pav. a). Mokslininkai taip pat nubrėžė H_D/H_G priklausomybės nuo vandenilio koncentracijos dangoje grafiką (1.1.9 pav. b). Iš grafiko yra matoma, tiesinė H_D/H_G priklausomybė nuo vandenilio koncentracijos.



1.1.9 pav. H_D/H_G priklausomybė nuo: a – temperatūros, b – vandenilio koncentracijos [16]

Svarbi yra ne tik atkaitinimo, bet ir formavimo temperatūra. Takayuki Sakata ir kt. [17] nustatė, kad nuo padėklo temperatūros priklauso, užaugintų dangų kietumas ir pačių dangų augimo greitis. Dangų kietumas didėja, kai formavimo temperatūra didėja nuo 50 °C iki 200 °C, toliau didinant padėklo temperatūrą kietumas sumažėja. Mokslininkai taip pat pastebėjo, kad dangų augimo greitis yra atvirkščiai proporcingas padėklo temperatūrai. Nors esant didesnei temperatūrai augimo greitis sumažėjo, bet jų sudėtyje pasitaikė mažiau priemaišų. V. Zavaleyev ir kiti [18] taip pat pabrėžia, kad formuojant deimanto tipo dangas reikėtų padėklo temperatūrą laikyti iš dalies nedidele. Autorių teigimu, naudojantis jų turima įranga, geriausios kokybės dangos gaunamos 67 °C temperatūroje. Mažinant padėklo temperatūrą nuo 195 °C iki 67 °C, tetraedrinės sp^3 anglies koncentracija dangoje išauga nuo 48 iki 62 %, o dangų kietumas padidėja nuo 28 iki 45 GPa.

1.2. Anglies dangų ir struktūrų formavimas atmosferinio slėgio plazma

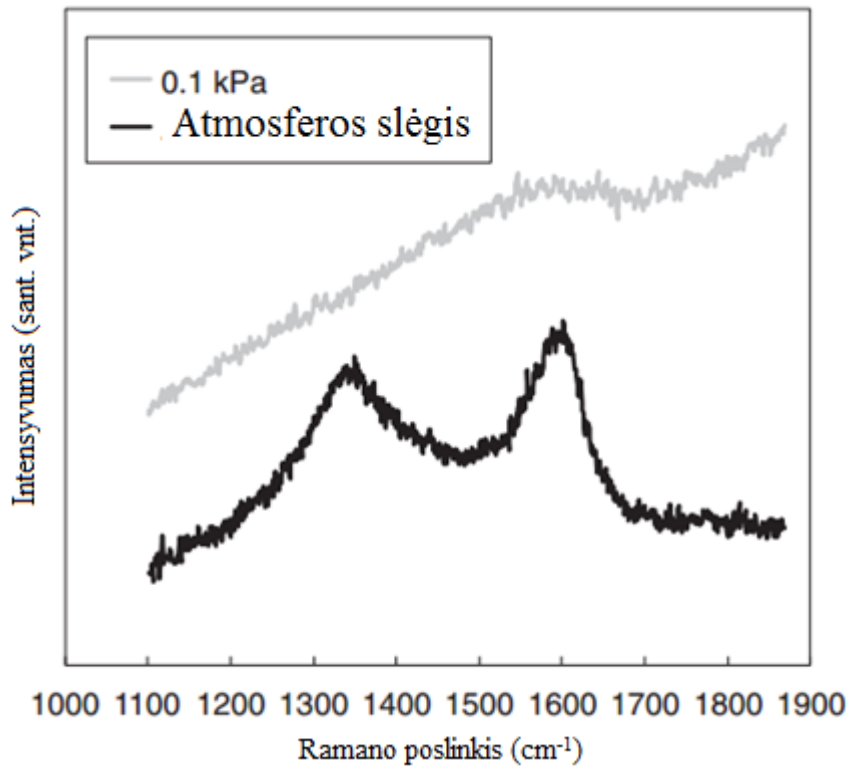
Atmosferinio slėgio plazmos pastaraisiais metais susilaukė nemažai dėmesio. Plazminio purškimo atmosferos slėgyje technologijos yra patrauklios tiek pramonės, tiek mokslinių tyrimų srityse dėl savo išskirtinių savybių. Kadangi šioms technologijoms nereikalingos vakuuminės kameros, plazmos šaltiniai yra kompaktiški, o pati aparatūra yra ganėtinai paprasta bei iš dalies pigi. Naudojantis plazminio purškimo metodika, galima generuoti didelio tankio aktyvių dalelių srautus, o tai yra pravartu, apdirbinėjant ar modifikuojant įvairius paviršius [19]. Yra keletas metodų naudojamų atmosferinei plazmai gauti. Pagal plazmos generavimo būdą atmosferinės plazmos yra skirstomos į mikrobangų, radijo dažnio (RF), dielektrinio barjero bei nuolatinės srovės. Visi šie metodai pasižymi skirtingomis savybėmis bei privalumais [19].

Priklausomai nuo išlydžio tipo, plazmotrono konfigūracijos ir darbinių parametų galima gauti žemų arba labai aukštų temperatūrų plazmas („šaltas“ arba termines plazmas). Terminė plazma (aukštų temperatūrų plazma) – tai plazma, kurios sunkiųjų dalelių (jonų, neutralių dalelių, radikalų) temperatūra yra tokia pati kaip ir elektronų, ši plazma yra termodinamiškai pusiausvyra. Tokiose plazmose netamprūs susidūrimai tarp elektronų ir sunkiųjų dalelių sukuria reaktyviasias plazmos daleles, o tampriųjų susidūrimų metu vyksta energijos mainai tarp sunkiųjų dalelių ir tarp sunkiųjų dalelių ir elektronų, dėl to elektronų temperatūra susilygina su dalelių temperatūra. Kadangi atmosferiniame slėgyje elektronų ir dalelių laisvieji lėkiai yra maži, o susidūrimai yra dažni, todėl daugelis plazmų yra termodinamiškai pusiausvyros tokiame slėgyje. Žemų temperatūrų „šaltos“ plazmos nėra termodinamiškai pusiausvyros, sunkiųjų dalelių temperatūra (arba kitaip tariant, dujų temperatūra) jose yra žymiai mažesnė už elektronų temperatūrą. Tai yra pasiekama, naudojant

mažo energijos tankio energijos šaltinį arba impulsinį (kintamą) plazmos sužadimą, tokiu atveju, sistema nespėja pasiekti termodinaminės pusiausvyros ir dujų temperatūra yra daug kartų mažesnė už elektronų temperatūrą [20, 21].

Plazmos temperatūra yra labai svarbus parametras, nuo kurio priklauso, jos taikymo ir panaudojimo sritis. Didelių temperatūrų atmosferos slėgio terminės plazmos plačiai taikomos temperatūrai atsparių ir sunkialydžių keraminių dangų gamyboje, pavojingų atliekų utilizacijai. Taip pat medžiagų pjovimui ar suvirinimui. Terminę plazmą galima naudoti ir paviršių valymui (organinių teršalų arba oksidų pašalinimui). „Šaltos“ plazmos dažnai naudojamos paviršių modifikacijai, aktyvacijai, valymui. Taipogi, „šaltą“ plazmą galima naudoti medicininių įrankių dezinfekavimui. Dar viena svarbi sritis, kurioje plačiai naudojama tiek „šalta“, tiek terminė plazma yra plonų dangų auginimas plazma sužadintu cheminiu nusodinimu iš garų fazės. Šiuo būdu nusodinamos įvairių junginių dangos, o taip pat ir įvairios anglies dangos bei įvairūs anglies mikro–nanodariniai [20, 21].

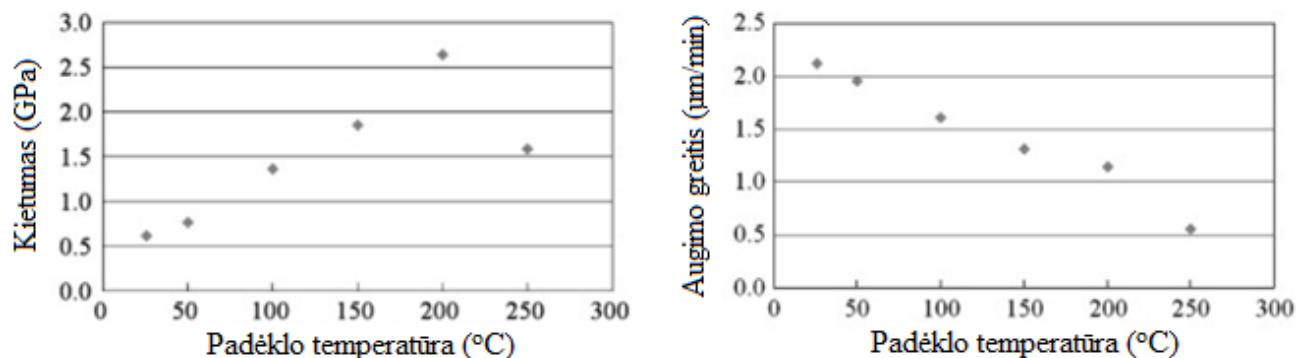
Deimanto tipo amorfinės anglies dangos yra plačiai taikomos praktikoje, tačiau įprastai jos yra nusodinamos žemuose slėgiuose, dažniausiai mažesniuose nei 100 Pa. Pagrindinė problema auginant dangas žemuose slėgiuose yra ta, kad reikalinga brangi ir sudėtinga vakuuminė aparatūra, be to vakuumavimo trukmė yra gana ilga. Vienas iš būdų tai išspręsti yra plazma aktyvintas cheminis nusodinimas iš garų fazės atmosferiniame slėgyje [22]. Mayui Noborisaka ir kt. [22] naudodamiesi dielektrinio barjero išlydžiu, atmosferiniame slėgyje formavo amorfinės deimanto tipo dangas ant įvairių paviršių. Mokslininkai pasirinko dengti silicio bei nerūdijančio plieno padėklus, o taip pat ir polietilentereftalato (PET) butelius. Autoriai kaip anglies šaltinį naudojo acetileno dujas (C_2H_2). Darbinės dujos dengiant Si ir plieno padėklus buvo helis arba azotas, dengiant PET butelius buvo naudojamos azoto arba argono dujos. Dangų auginimui ant Si ir plieno padėklui dujų mišinio srautas buvo palaikomas 5 l/min, o C_2H_2 dujos sudarė 1–10 % dujų mišinio. Dengiant PET butelio vidines sienes C_2H_2 srautas buvo palaikomas 25 ml/min, o darbinių dujų srautas 2500 ml/min. Autoriai pastebėjo, kad auginant dangas plieninio padėklo temperatūra daro didelę įtaką dangos kietumui. Didinant temperatūrą nuo 20 iki 200 °C, dangų kietumas padidėjo nuo 0,6 iki 2,6 GPa. Taip pat buvo nustatyta, kad dangų kietumas ir augimo greitis priklauso ir nuo darbinių dujų rūšies. Dangos augo beveik dvigubai greičiau, naudojant azoto dujas, tačiau, gautos dangos pasižymėjo mažesniu kietumu. Autorių teigimu, argono dujų naudojimas padėjo sumažinti proceso temperatūrą ir leido dengti PET padėklus. Taip pat, mokslininkai atliko dangų auginimą ir 100 Pa vakuume ir gautus rezultatus palygino su atmosferiniame slėgyje gautais rezultatais. 1.2.1 pav. pateikti Ramano spektrai dangų gautų vakuume ir atmosferiniame slėgyje.



1.2.1 pav. Dangų gautų 0,1 kPa ir atmosferiniame slėgyje Ramano spektrai [22]

Dangų gautų vakuume Ramano spektras savo forma primena polimerinio tipo anglies spektrą, tačiau kietumo matavimai (GPa) parodė, kad dangos kietumas viršija polimerinių dangų kietumą. Autoriai gautas dangas priskyrė amorfinėms deimanto tipo anglies dangoms ir teigė, kad spektro formai didelę įtaką turėjo fluorescencija. Atmosferiniame slėgyje suformuotos dangos Ramano spektras yra būdingas angliai, sudarytai iš amorfinių anglies dalelių.

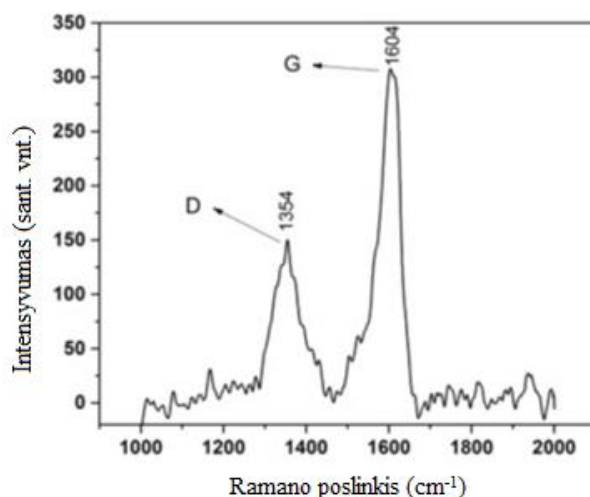
Takayuki Sakata ir kt. [23] atlikti tyrimai rodo, kad padėklo temperatūra yra labai svarbi dangų kietumui ir augimo greičiui. Autoriai naudojo kintamojo dažnio atmosferinio slėgio CVD įrangą, o dangas nusodino iš C₂H₂ ir He dujų mišinio (C₂H₂ 0,1 l/min, He 0,9 l/min). Mokslininkai gavo panašius rezultatus kaip ir Mayui Noborisaka [22] ir pastebėjo, kad didinant padėklo temperatūrą, dangų kietumas didėja ir savo maksimalią vertę (2,6 GPa) pasiekia ties 200 °C temperatūra (žr. 1.2.2 pav.). Toliau didinant temperatūrą, dangų kietumas sumažėjo. Dangų augimo greitis didinant temperatūrą monotoniškai mažėjo. Tyrėjai tokį dangų augimo greičio kitimą aiškina SEM analizės rezultatais. Buvo pastebėta, kad didinant temperatūrą, dangą sudarančių dalelių dydis sumažėja dėl temperatūros suaktyvintų paviršinių reakcijų, todėl kietumas ir didėja, o pasiekus didesnę nei 200 °C temperatūrą dangos tampa termiškai nestabilios ir/arba prasideda dangų terminis yrimas ir kietumas sumažėja. Taip pat buvo pastebėta, kad didinant temperatūrą dangų elementinė sudėtis kinta – anglies dangos tampa grynesnės, nes sumažėja deguonies, azoto ir vandenilio koncentracijos.



1.2.2 pav. Anglies dangų kietumo ir augimo greičio priklausomybės nuo padėklo temperatūros [23]

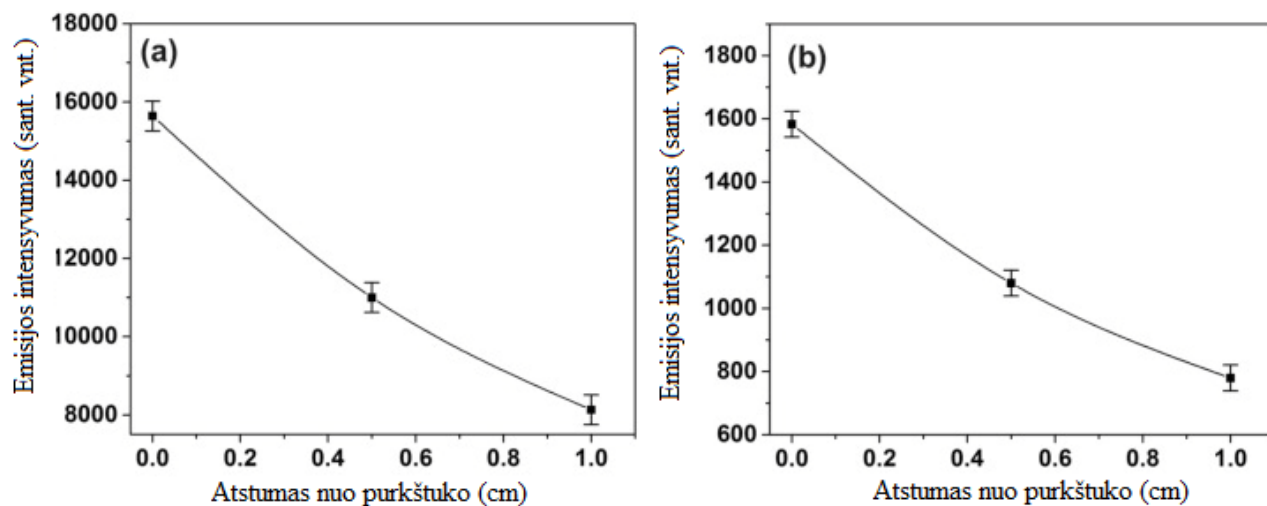
Dangų formavimas atmosferiniame slėgyje turi dar vieną pranašumą – didelį dangų augimo greitį. Tetsuya Suzukia ir Hideyuki Kodamab [24] tyrė amorfinių deimanto tipo anglies dangų auginimą ant PET padėklų. Mokslininkų teigimu, žemo slėgio plazma aktyvinto CVD proceso metu galima pasiekti 1–2 μm/h auginimo greičius, o atmosferiniame slėgyje vidutinis dangos augimo greitis buvo 12 μm/min ir maksimalus siekė net iki ~ 1 μm/s. Taip pat jiems pavyko padengti 450 mm × 450 mm dydžio PET lakštą kokybiška ir homogeniška danga, kurios kietumas siekė 3 GPa. Dangoms dengti buvo naudojamas RF – plazmos CVD metodas. Eksperimentams atlikti buvo naudojamos acetileno dujų bei argono arba azoto dujų mišinys. Buvo pastebėta, kad naudojant azotą dangų kokybė suprastėdavo, dėl C–N ryšių formavimosi, kuris trukdo formuotis trimačiui deimanto tipo anglies tinklui ir taip sumažina dangos tankumą. Naudojant argono dujas irgi iškilo sunkumų. Atmosferiniame slėgyje su jų turima įranga RF plazmai palaikyti užtenka 4 kV, o padidinus virš 4 kV žerintis išlydis pereinavo į lankinį išlydį, kuriam esant, sunku gauti homogeniškas dangas, o prie mažų galių yra suskaidoma nepakankamai acetileno ir dangos gaunasi miltelių tipo. Tačiau pakeitus eksperimentines sąlygas, mokslininkams pavyko pasiekti norimų rezultatų.

Vykdamas amorfinių anglies dangų formavimą plazminiu purškimu yra svarbu parinkti tinkamą atstumą tarp plazminio purkštuko išėjimo angos ir padėklo, ant kurio yra formuojama danga. Farshad Sohbatzadeh ir kiti [25] amorfinės anglies dangas formavo savadarbiu RF plazminio purškimo įrenginiu. Kaip anglies šaltinį autoriai naudojo metano dujas praskiestas argone (dujų srautai: argono 18 l/min, metano 0,1 l/min). Įrenginys buvo maitinamas 240 W galios 13,56 MHz kintamos srovės šaltiniu. Eksperimentų metu dangos buvo augintos ant „Pyrex“ stiklo padėklų 1 cm atstumu nuo purkštuko. F. Sohbatzadeh ir kt. [25] taip pat atliko dangų Ramano spektrų analizę (žr. 1.2.3 pav.) bei formavimo plazmos optinės emisijos spektroskopijos tyrimus.



1.2.3 pav. Anglies dangos Ramano spektras [25]

Mokslininkai remdamiesi D ir G intensyvumų santykiu ($I_D/I_G=0,47$) teigė, jog jiems pavyko gauti geros kokybės amorfinės anglies dangas, turinčias gan nemažai anglies sujungtos C–C sp^3 ryšiais. Optinės emisijos spektroskopijos tyrimai parodė, jog Ar/CH₄ plazmoje dominuoja aktyvios CH ir C₂ dalelės, bei sužadintos Ar dalelės. CH ir C₂ dalelės yra labai svarbios anglies dangų augimui. Buvo pastebėta, kad didinant atstumą nuo purkštuko, CH ir C₂ dalelių koncentracija plazmoje greitai mažėja (žr. 1.2.4 pav.). Didinant atstumą, dalelių koncentracija plazmoje sumažėja, kas lemia ir mažesnę dangų augimo greitį. Norint pasiekti didelius dangų užnešimo greičius, atstumą nuo plazminio purkštuko iki padėklo reikia laikyti nedidį.



1.2.4 pav. Optinės emisijos linijų intensyvumų priklausomybė nuo atstumo iki purkštuko a) C₂ b) CH [25]

Atstumo nuo purkštuko iki padėklo svarbą pabrėžia ir kiti mokslininkai [26]. Naudojant nuolatinės srovės plazmos fakelą iš Ar/C₂H₂ dujų mišinio (dujų srautai atitinkamai 6,6 l/min ir 0.044 l/min) buvo nusodintos amorfinės anglies dangos. Buvo nustatyta, kad padidinus formavimo atstumą

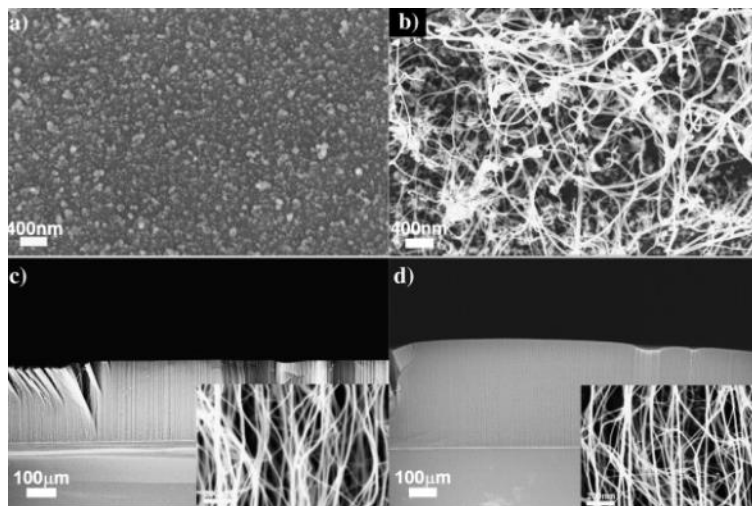
nuo 5 mm iki 20 mm, padėklo temperatūra sumažėja nuo 1440 K iki 620 K, o dangų nusodinimo greitis išauga nuo 200 nm/s iki 400 nm/s. Dangų elementinė sudėtis ir struktūra buvo ištirta ir nustatyta, kad dangos suformuotos, esant 5 mm atstumui savo sudėtyje turi mažiausiai vandenilio (~7 at.%). Kuomet formavimo atstumas didesnis nei 5 mm gautos dangos savo sudėtyje turi daugiau vandenilio (≤ 25 at.%) ir dangos pasižymi grafito tipo struktūra. Didžioji dalis vandenilio visose dangose yra prisijungusi prie sp^3 anglies ir sudaro metileno junginius. Mokslininkų teigimu, atstumo sumažėjimas lemia mažesnę sp^3 CH_3 junginių koncentraciją dangoje, tačiau santykinai padidina anglies sp^2 žiedų, prisijungusių vandenilį, skaičių. Kitame autorių darbe [27], taip pat tiriama atstumo nuo purkštuvo įtaka dangų struktūrai ir paviršiaus morfologijai. Šiame darbe į Ar/ C_2H_2 dujų mišinį buvo įleista vandenilio dujų. Tyrėjai pastebėjo, kad pridėjus vandenilio dujų ir padidinus atstumą nuo 5 mm iki 7 mm dangų paviršiaus šiurkštumas sumažėja. Vandenilio dujos lemia nanokristalinio grafito formavimąsi, esant 5 mm atstumui, o padidinus atstumą iki 7 mm prasideda daugiafazės dangos formavimąsi iš silicio karbido ir anglies.

Nuolatinės srovės atmosferinio slėgio plazminio purškimo technologija leidžia susintetinti ir dirbtinius polikristalinius deimantus. Technologija formuoti deimantams buvo užpatentuota dar 1997 metais [28]. Remiantis patente pateiktais duomenimis, norint užauginti dirbtinį deimantą atmosferiniame slėgyje yra reikalinga trijų aiškiai simetriškų konverguojančių plazminių purkštuvų sistema, gebanti pasiekti 10^4 K temperatūros plazmos srautą. Deimantui užauginti naudojamas dujų mišinys iš angliavandenilių ir vandenilio, o dujų mišinio srautas gali kisti 0,1–10 l/min ribose. Jeigu auginimui yra naudojamos metano dujos, jos turėtų sudaryti nuo 1 iki 10 % viso dujų srauto. Plazmos generatoriaus maitinimo srovės stipris turėtų būti 10–20 A ribose, o įtampa 90–100 V. Nors ši technologija atrasta gan seniai, yra vykdomi ir tolimesni tyrimai, kadangi ši technologija yra perspektyvi, nes tokiu būdu generuojamoje plazmoje reaktyviųjų dalelių koncentracija yra didelė. Naudojantis didelės galios (200 kW) plazminio purškimo įrenginiu buvo pasiektas 30 μ m/h deimanto augimo greitis [29]. Dujų įtekiai eksperimentų metu buvo 480 l/min argono, 19,5 l/min vandenilio ir 0,5 l/min metano. Deimantas buvo auginamas ant molibdeno padėklo, kurio temperatūra bandymo metu buvo palaikoma apie 1050 °C. Padėklas buvo laikomas 4 cm atstumu nuo purkštuko. Formuojant dirbtinio deimanto dangas plazmos temperatūra ties purkštuku buvo apie 5000 K, o vidutinis dujų srauto greitis 330 m/s.

Mokslininkų grupė iš Brazilijos [30] parodė, kad naudojantis atmosferinio slėgio plazma galima gauti ne tik deimantiškąsias dangas, bet ir plazmos polimerų dangas. Šios dangos yra paklausios dėl savo savybių ne tik pramonėje, bet ir medicinos srityje. Plazmos polimerai pasižymi dideliu terminiu stabilumu iki 400 °C temperatūros, cheminiu inertiškumu bei didesniu skersinių

jungčių skaičiumi lyginant su įprastiniais polimerais. Naudojantis atmosferinio slėgio plazminio purškimo metodiką buvo suformuotos polimerinės anglies dangos. Plazmai generuoti buvo naudojamas 19 kHz maitinimo šaltinis su prijungta 17 kV įtampa. Buvo pastebėta, kad į dujų mišinį būtina įleisti oro, nes kitaip danga gaunasi miltelių pavidalo ir pasižymi bloga adhezija. Dangu auginimui buvo naudojamas dujų mišinys iš oro, argono ir acetileno (dujų įtėkiai atitinkamai 0,045 l/min, 0,45 l/min ir 0,045 l/min).

Plazminio purškimo atmosferos slėgyje technologija taip pat galima sėkmingai pritaikyti ir anglies nanostruktūrų formavimui. Kyung Hwan Lee ir kt. [31] naudojo plazminio purškimo aparatą anglies nanovamzdelių auginimui. Plazmos generatoriaus galia buvo 30 W, o dažnis 13,56 MHz. Autorių tegimu, plazminio purškimo pranašumas prieš kitas technologijas yra tas, jog nėra joninio bombardavimo, kuris sukelia vamzdelių defektus. Mokslininkai vamzdelius augino ant silicio/silicio oksido padėklo, padengto 10 nm geležies arba nikelio katalitiniu pasluoksniu.



1.2.5 pav. Nanovamzdelių SEM nuotraukos: a ir b naudojant Ni, c ir d naudojant Fe katalizatorių [31]

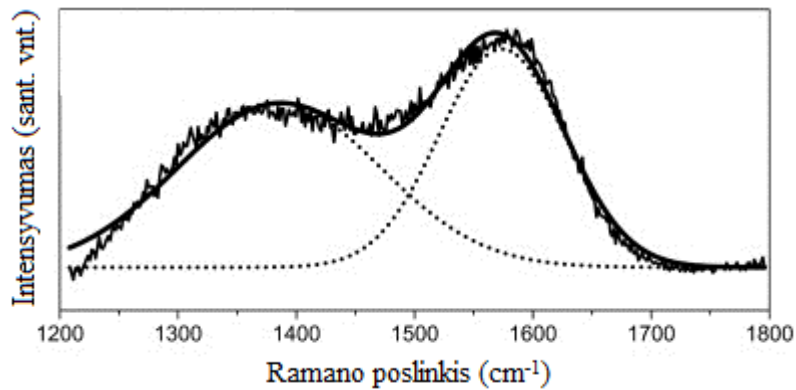
Padėklas prieš pradėdant vamzdelių auginimą buvo atkaitintas 2 minutes 680 °C temperatūroje helio atmosferoje. Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai buvo auginami 30 minučių, 680 °C temperatūroje. Į plazmos generatorių buvo paduodami 7 l/min acetileno ir 20 l/min helio dujų srautai. Autoriai pastebėjo, kad naudojant jų turimą aparatūrą ir geležies katalizatorių gaunami tiesūs ir tankūs anglies nanovamzdelių „miškai“, o naudojant nikelio katalizatorių susidaro pavieniai susisukę nanovamzdeliai (1.2.5 pav.).

1.3. Anglies dangų ir struktūrų formavimas indukcinė plazma

Prijungus aukštadažnį maitinimo šaltinį prie ritės, ritės viduje galima uždegti plazmą. Tokiu principu 1960 metais buvo sukurti pirmieji indukcinės plazmos dangų nusodinimo įrenginiai. Dangu

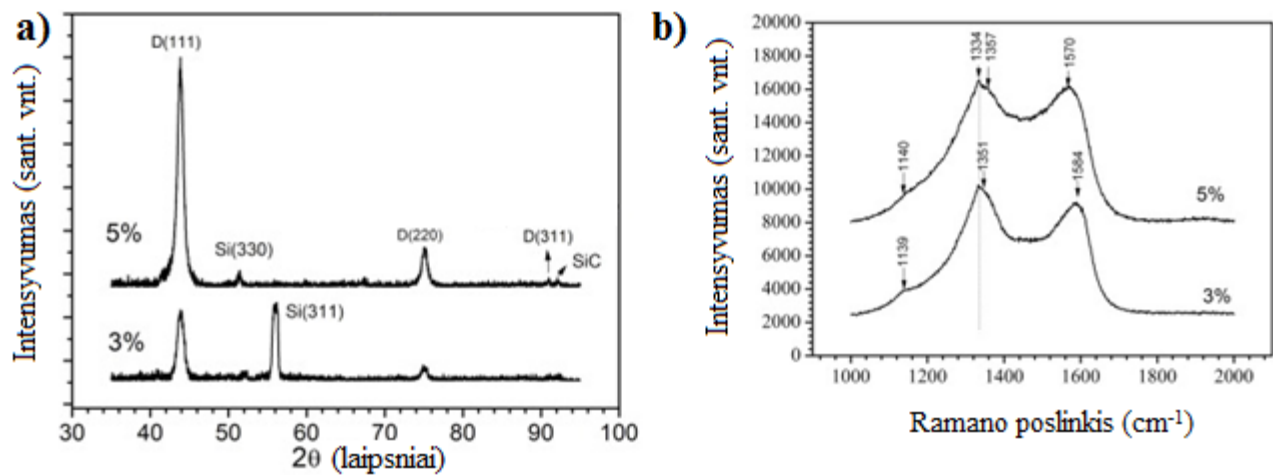
nusodinimas vyko atmosferiniame slėgyje, į ritės vidų paduodant inertines dujas ir į jas įvedant metalo ar keramikos miltelius. Kadangi, viskas vyksta atmosferiniame slėgyje induktyviai užkurta plazma yra terminė ir pasiekia iki 10000 K temperatūrą, kuri yra pakankama išlydyti į dujas purškiamus miltelius. Taigi, indukcinė plazma pirmiausiai buvo naudojama plazminio purškimo technologijose, tik vėliau buvo pastebėtas šio metodo potencialas vakuuminėse technologijose. Indukcinės plazmos šaltiniai gali veikti kaip puikūs jonų prožektoriai. Vienas iš pagrindinių indukcinės plazmos šaltinių privalumų yra tas, kad juos yra gan paprasta valdyti. Indukcinė plazma pasižymi iš dalies dideliu plazmos tankiu, kurį galima keisti kontroliuojant maitinimo šaltinio galią, o jonų, krentančių į padėklą, energiją galima valdyti keičiant priešįtampį. Indukcinė plazma plačiai taikoma ėsdinimo procese, formuojant mikroelektroninius įrenginius [32]. Taip pat, indukcinė plazma yra vienas iš populiariausių jonų šaltinių naudojamų masės spektroskopija. Naudojantis šiais šaltiniais galima atlikti dujų, skysčių ir kietųjų kūnų elementinę analizę. Be to, lygiagrečiai masės spektroskopijos galima atlikti ir optinės emisinės spektroskopijos analizę [33]. Dar viena sritis, kurioje indukcinės plazmos šaltiniai yra plačiai taikomi, yra plonų dangų nusodinimas. Ši technologija yra patraukli ne vien tik dėl didelių plazmos tankių, bet ir dėl to, kad išlydis yra beelektrodis, o tai apsaugo nusodinamas dangas nuo užteršimo elektrodų medžiaga [34].

Indukcinės plazmos šaltiniai yra naudojami tiek fizikiniame, tiek cheminiame nusodinime iš garų fazės. Šiais metodais galima gauti įvairių junginių dangas, o taip pat ir anglies dangas. S. Khatir ir kt. [34] atliko amorfinių deimanto tipo anglies fizikinį nusodinimą naudodamas indukcinės plazmos jonų prožektorius. Autorius argono jonų prožektorius pasitelkė grafitinio taikinio dulkinimui. Eksperimentai buvo atliekami 100 mTorr slėgyje, palaikant pastovų 100 cm³/min argono srautą ir taikiniui suteikus 1250 V priešįtampį. Prožektorius buvo maitinamas 300 W galios, 13,56 MHz dažnio šaltiniu. Per 20 minučių mokslininkams pavyko užauginti 100 nm storio dangą. Autoriai atliko nusodintos dangos Ramano analizę (žr. 1.3.1 pav.). Buvo nustatytos D (1386 cm⁻¹) ir G (1573 cm⁻¹) smailių padėtys bei D ir G intensyvumų santykio vertė ($I_D/I_G = 0,51$). Remdamiesi gautais rezultatais bei Ferrari ir Robertson [3] aprašytu trijų stadijų modeliu, mokslininkai nustatė, jog jų nusodintos dangos yra sudarytos iš nanokristalinio grafito ir amorfinės deimanto tipo anglies fazių mišinio.



1.3.1 pav. S. Khatir ir kt. užaugintos anglies dangos Ramano spektras [34]

Yong–gang Zuo ir kiti [35] naudojo indukcinės plazmos reaktorių cheminiam nusodinimui iš garų fazės. Autoriai sintetino anglies dangas ant silicio padėklo, įkaitinto iki 1000–1100 K temperatūros. Mokslininkai indukcinėi plazmai įžiebtai naudojo bendraašę, dviejų ričių sistemą, susidedančią iš aukštadažnės 13,56 MHz ir žemadažnės 4 MHz ričių. Visas procesas vyko 6000 Pa slėgyje. Dangų nusodinimui buvo naudojamas argono–vandenilio–metano dujų mišinys. Eksperimentų metu argono dujų srautas buvo 4,5 l/min, o vandenilio 0,5 l/min. Formuojant dangas, metano dujų srautas sudarė 2–10% vandenilio dujų srauto. Gautų dangų struktūrai nustatyti mokslininkai naudojo Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ir Ramano spektrų analizę (žr. 1.3.2 pav.).

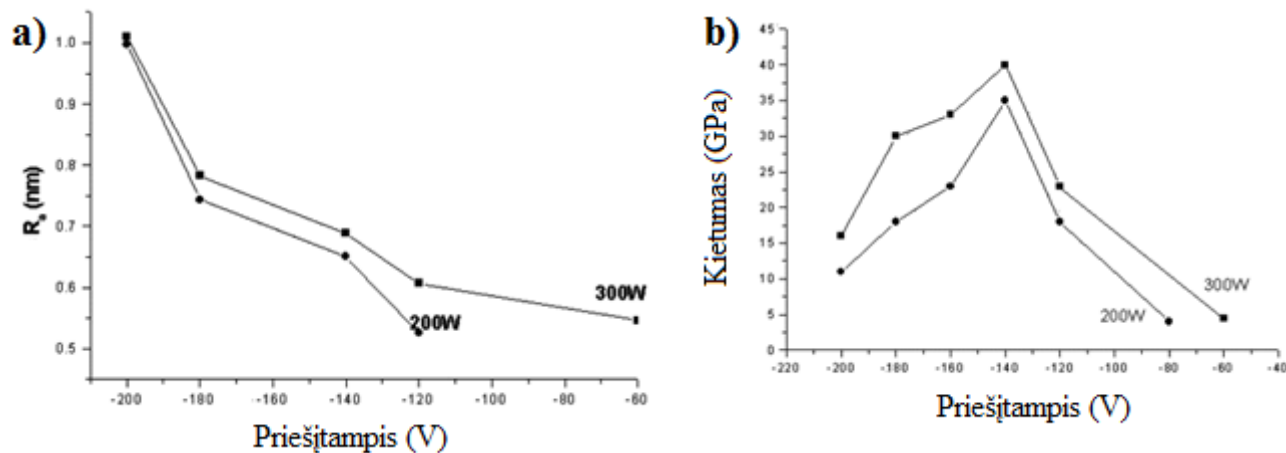


1.3.2 pav. XRD (a) ir Ramano spektrai (b) [35]

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai parodė, kad dangos sudarytos iš kristalinio deimanto. Grafitui būdingų smailių nebuvo aptikta. Autoriai apskaičiavo, kad naudojant 3% metano koncentraciją, vidutinis deimanto kristalitų dydis buvo 14,95 nm, o naudojant 5% metano koncentraciją – 12,85 nm. Nagrinėdami dangų, kurių auginimui buvo naudojama 3% ir 5% metano koncentracijos, Ramano spektrus autoriai išskyrė angliai būdingas D ties 1351 cm^{-1} ir 1357 cm^{-1} bei

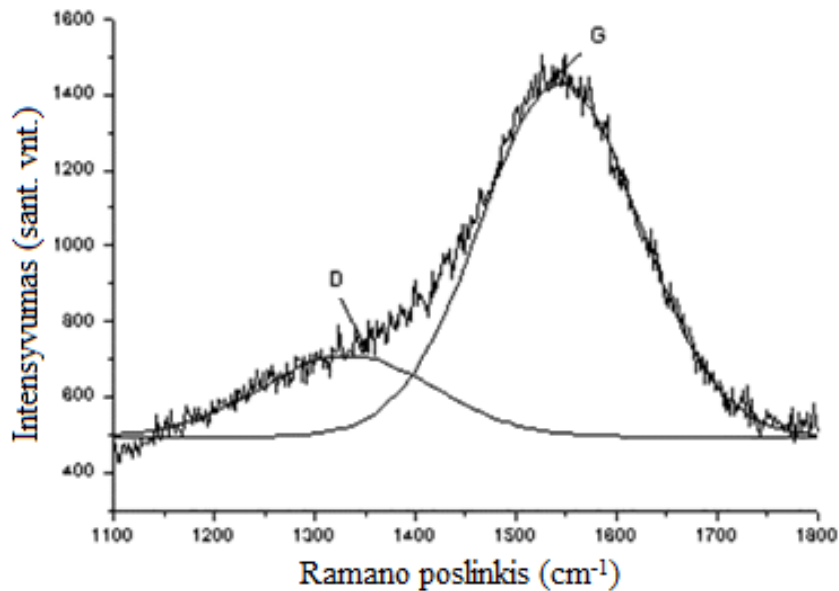
G smailės ties 1570 cm^{-1} ir 1584 cm^{-1} . Taip pat spektruose buvo aptikta deimantui būdinga smailė ties 1334 cm^{-1} . Ši smailė spektre yra gana stipriai užgožta didelio intensyvumo D juostos. Be to, Ramano spektruose autoriai užfiksavo ir mažo intensyvumo juostas ties 1140 cm^{-1} ir 1139 cm^{-1} . Šios smailės buvo priskirtos transpoliacetilenui. Autorių teigimu, transpoliacetileno smailių būvimas tik patvirtina, kad gautos dangos yra nanokristalinio deimanto, nes transpoliacetileno smailės ties 1140 cm^{-1} dažnai sutinkamos nanokristalinio deimanto Ramano spektruose.

Formuojant amorfinės deimanto tipo dangas indukciniame reaktoriuje labai svarbu parinkti tinkamus parametrus, tokius kaip šaltinio galia ir prieštampis. S.J Yu ir kt. savo tyrimuose [36] nustatė šių parametrų įtaką anglies dangų struktūrai. Autorius dangas nusodino ant silicio padėklų, kurių temperatūra buvo $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nusodinimas vyko $2,5\text{ Pa}$ slėgyje. Plazma buvo užkurta naudojantis $13,56\text{ MHz}$ dažnio ir $100\text{--}300\text{ W}$ galios šaltinį ir $42\text{ cm}^3/\text{min}$ CH_4 dujų srautą. Mokslininkas nustatė, kad didinant prieštampį didėja dangų paviršiaus šiurkštumas (žr. 1.3.3 pav. a). Dangų kietumui prieštampis taip pat turi didelę įtaką (1.3.3 pav. b). Keičiant prieštampį nuo 60 V iki 140 V kietumas didėja iki $\sim 42\text{ GPa}$, tolimesnis prieštampio didinimas, sąlygoja kietumo mažėjimą.



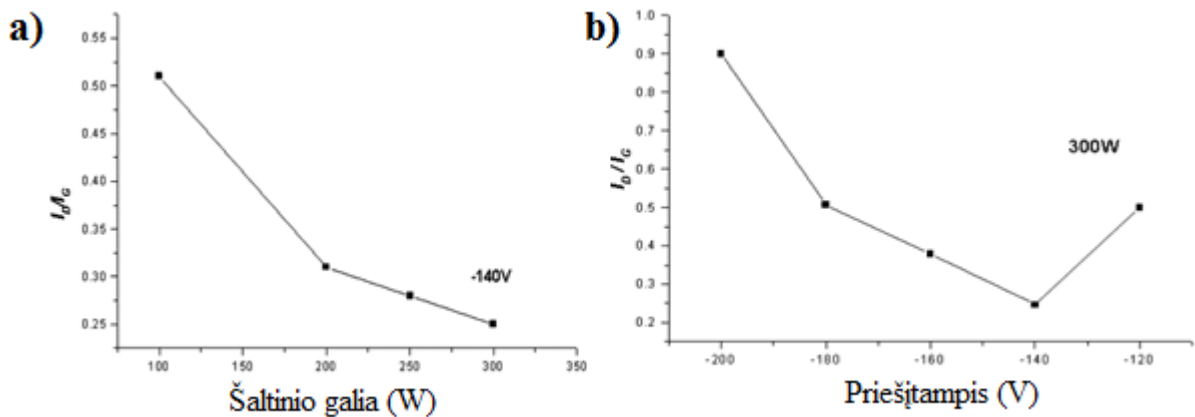
1.3.3 pav. Dangų paviršiaus šiurkštumo (a) ir kietumo (b) priklausomybės nuo prieštampio [36]

Autoriai taip pat pateikė vienos iš dangų Ramano spektrą (žr. 1.3.4 pav.). Kuriame buvo pažymėtos D ir G smailės ties 1331 cm^{-1} ir 1544 cm^{-1} . Autorių teigimu, tipinės amorfinės anglies D juosta dažniausiai yra ties 1350 cm^{-1} , o G juosta ties 1550 cm^{-1} . Kadangi jų tirtoje dangoje D ir G juosta yra pasislinkusios į mažesnių verčių sritį, tai rodo, kad dangoje yra mažiau $\text{C}=\text{C}$ sp^2 ryšiais sujungtos anglies ir santykinai padidėja $\text{C}-\text{C}$ sp^3 fazės kiekis.



1.3.4 pav. Dangos suformuotos, esant 140 V prieštampui ir 300 W galiai, Ramano spektras [36]

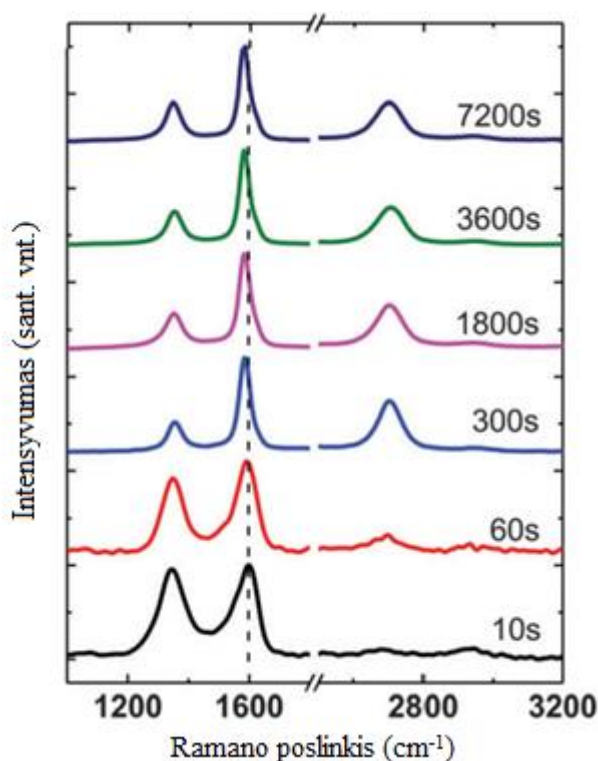
Autoriai atliko ir kitų dangų Ramano spektrų analizę ir nustatė, kad didinant šaltinio galią, I_D/I_G santykis mažėja, o tai rodo santykinę sp^3 fazės kiekio padidėjimą dangose. Didinant prieštampį nuo 120 V iki 140 V, pasiekama minimali I_D/I_G santykio vertė, toliau didinant prieštampį, I_D/I_G santykis auga, kas rodo, kad C–C sp^3 ryšių koncentracija dangoje mažėja.



1.3.5 pav. I_D/I_G santykio priklausomybė nuo RF šaltinio galios (a) ir prieštampio (b) [36]

Deimanto tipo anglies dangos yra patrauklios dėl savo mechaninių savybių, kurias joms suteikia C–C sp^3 ryšiai. Grafito tipo C=C sp^2 ryšiais sujungta anglis pasižymi puikomis elektrinėmis savybėmis ir gali būti pritaikomos elektronikoje. Lanxia Cheng ir kiti [37] savo darbe aprašė grafito auginimo technologiją tinkamą elektronikos prietaisų silicio pagrindu gamyboje. Mokslininkai ištyrė nusodinimo trukmės, dujų mišinio sudėties, temperatūros ir galios įtaką grafito dangų kokybei. Grafito dangos buvo auginamos ant $SiO_2(200\text{ nm})/Si$ padėklų su 500 nm nikelio

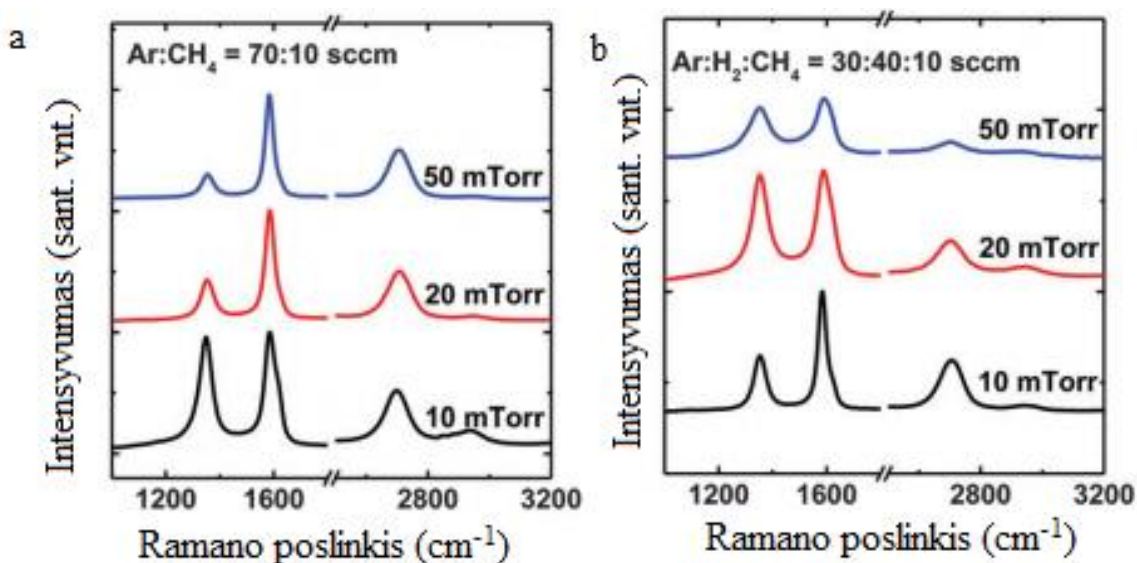
pasluoksniu. Nusodinimas buvo atliekamas naudojantis indukcinės plazmos generatoriumi dirbančiu 13,56 MHz dažniu. Dangų auginimas buvo atliekamas 10, 20 ir 50 mTorr slėgyje. Dangų auginimui buvo pasirinkti argono–metano bei argono–vandenilio–metano dujų mišiniai (dujų srautai atitinkamai 70 ir 10 cm³/min bei 40, 30, 10 cm³/min). Mokslininkai pastebėjo, kad jau po 10 s nuo dangų formavimo pradžios galima užfiksuoti angliai būdingas D ir G smailes, tačiau po 10 s susiformuoja danga turinti daug defektų, tai rodo labai intensyvi D smailė. Tęsiant dangų nusodinimą D smailės intensyvumas sumažėja, o tai rodo, kad dangoje sumažėja defektų. Taip pat augant, išryškėja antros eilės D juosta, kuri yra jautri vienas ant kito augantiems grafeno sluoksniams. Formuojant dangas 300 s, pasiekama tvarkinga struktūra, Ramano spektruose D smailės intensyvumas yra nedidelis, o G smailės pusplotis yra mažas. Ilginant nusodinimo trukmę, pokyčių dangos Ramano spektruose nepastebima.



1.3.6 pav. Dangų Ramano spektrai, esant skirtingoms nusodinimo trukmėms [37]

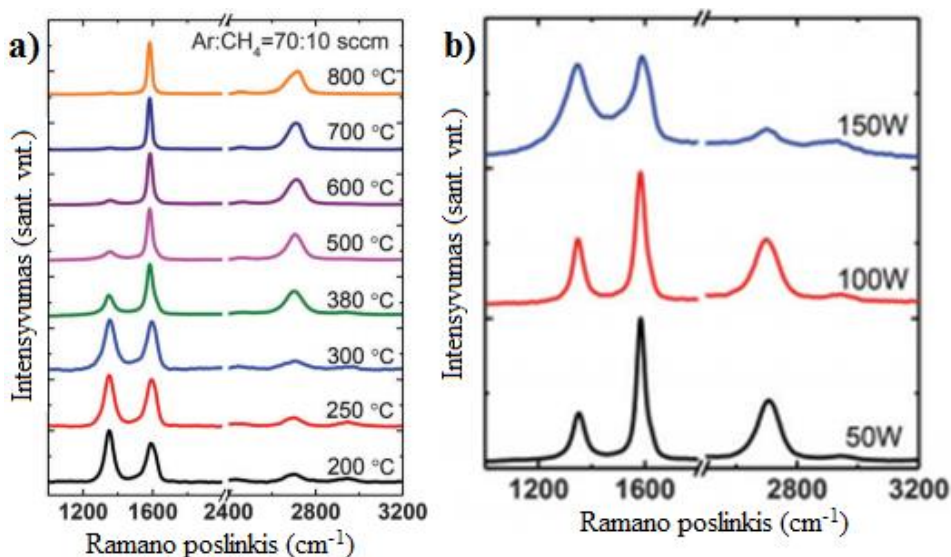
Kuomet dangų formavimui yra naudojamas Ar–CH₄ dujų mišinys, didinant slėgį kameroje nuo 10 mTorr iki 20 mTorr, dangų kokybė ženkliai pagerėja. D smailės intensyvumas stipriai sumažėja. Padidinus slėgį nuo 20 mTorr iki 50 mTorr D smailės intensyvumas neženkliai sumažėja, o G smailės pusplotis sumažėja nuo 62 cm⁻¹ iki 40 cm⁻¹, tai rodo, kad dangų struktūra tapo tvarkingesnė ir artimesnė grafito monokristalui. Kai dangos buvo formuojamos iš Ar–H₂–CH₄ dujų mišinio stebima visiškai kitokia situacija, slėgio padidėjimas nuo 10 iki 50 mTorr lėmė D smailės

intensyvumo padidėjimą ir G smailės intensyvumo sumažėjimą. Intensyvumų santykis (I_D/I_G) išaugo nuo 0,45 iki 1,05, o G juosta išplatėjo nuo 38 cm^{-1} iki 79 cm^{-1} . Tai rodo, kad pridėjus į dujų mišinį vandenilio vyksta C=C sp^2 anglies ėsdinimas ir sukeliama įvairūs struktūriniai defektai. Antra vertus, kuomet slėgis kameroje buvo 10 mTorr, grafito dangos, suformuotos naudojant Ar–H₂–CH₄ dujų mišinį, buvo kokybiškesnės (turėjo mažesnę I_D/I_G santykį) nei dangos, gautos naudojant Ar–CH₄ mišinį. Atitinkamas vandenilio kiekis gali daryti ir teigiamą įtaką, pavyzdžiui veikti kaip katalizatorius ir sukurti aktyvius anglies prisijungimo centrus, todėl vandenilio koncentraciją formuojant kokybiškas dangas reikia kruopščiai parinkti.



1.3.7 pav. Dangų Ramano spektrai gauti skirtingose slėgiuose [37]

Temperatūra taipogi yra svarbi. Mokslininkai atliko dangų formavimą 200–800 °C temperatūrų intervale ir pastebėjo, kad didinant auginimo temperatūrą dangų kokybė gerėja (žr. 1.3.8 pav. a), D smailės intensyvumas mažėja, G smailė tampa vis siauresnė, o I_D/I_G santykis sumažėja nuo ~1 iki 0,002. Gana geros kokybės grafitinės dangos galima gauti jau nuo 380 °C temperatūros. Taip pat buvo ištirta ir galios įtaka dangų kokybei (žr. 1.3.8 pav. b). Mokslininkai pastebėjo, kad geriausi rezultatai buvo pasiekiami, esant 50 W galiai, o didinant galią dangų kokybė suprastėja. G smailės pusplotis padidėja nuo 37 iki 83 cm^{-1} , o I_D/I_G santykis išauga nuo 0,47 iki 1,0. Visa tai rodo, kad dangose išauga defektų koncentracija.



1.3.8 pav. Grafito dangų Ramano spektrai, esant skirtingoms: a – temperatūroms, b – galioms [37]

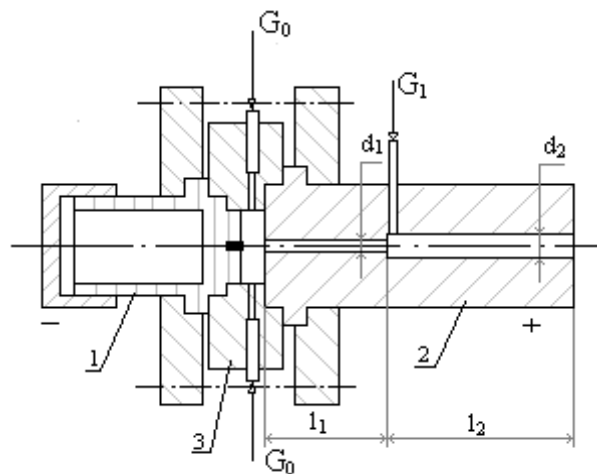
Indukcinės plazmos reaktorių galima pritaikyti ir grafeno formavimui. M.G. Cuxart ir kt. [38], naudojant CH₄/H₂ (80%/20%) dujų mišinį, pavyko susintetinti grafeną ant nikelio folijos. Autorių teigimu optimalios sąlygos yra, kuomet padėklo temperatūra yra palaikoma šiek tiek daugiau 700 °C, o RF šaltinio galia yra apie 200 W, slėgis reaktoriuje turėtų būti apie 0,1 mbar. Tokiomis sąlygomis per 3–5 minutes galima nusodinti 6 grafeno monosluoksnius neturinčius defektų ant iš dalies didelių paviršių. Mokslininkai mano, kad vandenilio dujos yra būtinos formuojant grafeno lakštus, nes jis sumažina netvarkingos sp³ arba amorfinės sp³/sp² fazės anglies augimo greitį.

Anglies dangų ar nanodarinių savybės stipriai priklauso nuo vyraujančių anglies ryšių. Anglies ryšių struktūrą yra gana paprasta keisti, parenkant atitinkamus formavimo parametrus. Todėl keičiant sp²/sp³ ryšių koncentraciją, amorfinės anglies dangas galima pritaikyti labai įvairiose srityse: nuo apsauginių dangų, iki elektronikos prietaisų. Tai amorfinę anglį daro labai patraukliu tyrimų objektu. Pastaraisiais metais didelis dėmesys buvo skirtas anglies dangoms ir struktūroms, turinčioms didelę sp² ryšių koncentraciją, todėl grafito tipo anglis turi didelį potencialą mikroelektronikos ir superkondensatorių gamyboje. Vienas iš paprasčiausiai keičiamų ir didžiausią įtaką dangų struktūrai darančių formavimo parametrų yra temperatūra. Todėl yra labai svarbu ištirti, kokią įtaką dangų struktūrai ir savybėms daro formavimo temperatūra. Temperatūros įtakos tyrimai, formuojant dangas vakuume, yra aktualūs, siekiant surasti optimalią dangų nusodinimo technologiją. Nors ši metodika leidžia užauginti geros kokybės dangas, tačiau vakuuminė įranga yra brangi ir dangos auga lėtai. Kita vertus, anglies dangų formavimas atmosferos slėgyje leidžia išspręsti šias problemas, tačiau mokslinių darbų šia tema nėra daug. Todėl reikalingi tolimesni tyrimai šioje srityje.

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Dangu formavimo atmosferiniame slėgyje įranga

Anglies dangu ir darinių formavimui atmosferiniame slėgyje buvo naudotas vakuuminis–plazminis stendas. Formavimas buvo atliekamas atmosferos slėgyje. Plazma buvo generuojama mažos galios (iki 5 kW) plazmotronu. Plazmotroną sudaro karštas (su hafnio arba volframo emiteriu) katodas, izoliacinis žiedas, laiptuotas anodas (2.1.1 pav.). Anodo kameros sekcijų ilgiai l_1 ir l_2 yra 2 cm ir 3 cm, skersmenys d_1 ir d_2 – 2 mm ir 4 mm. Lankas stabilizuojamas pro izoliacinį žiedą į elektrinio lanko zoną paduodamomis darbinėmis argono dujomis. Dujų srautai reguliuojami Omega firmos rotametrais. Argono srautą reguliuojame FL–3439ST rotametu, srautas gali kisti 0–14 l/min ribose. Acetileno srautą rotametu galima keisti iki 0,6 l/min. Plazmotronas maitinamas dviejų nuosekliai sujungtų nuolatinės srovės mašininių generatorių, kurių srovės stipris iki 100 A, o potencialų skirtumas iki 600 V. Plazmos generatorius aušinamas 0,3–0,5 MPa slėgio vandentiekio vandeniu. Plazma uždegama 20 kV iškvos (osciliatoriaus) pagalba, jonizuojant dujas tarp katodo ir uždegimo sekcijos (anodo). Acetileno dujos paduodamos pro papildomai anode išgręžtą kiaurymę (G_1), įvedant jas į plazmos srautą į anodo sritį [39].



2.1.1 pav. Plazmos generatorius. 1 – katodas, 2 – anodas, 3 – darinių dujų įėjimo žiedas, d – skersmuo, l – ilgis [39]

Formavimo metu voltmetru ir ampermetru yra matuojama įtampa ir srovės stipris, o plazma plazmos generatoriuje uždegama ir procesas kontroliuojamas plazminio stendo valdymo spinta (2.1.2 pav.).

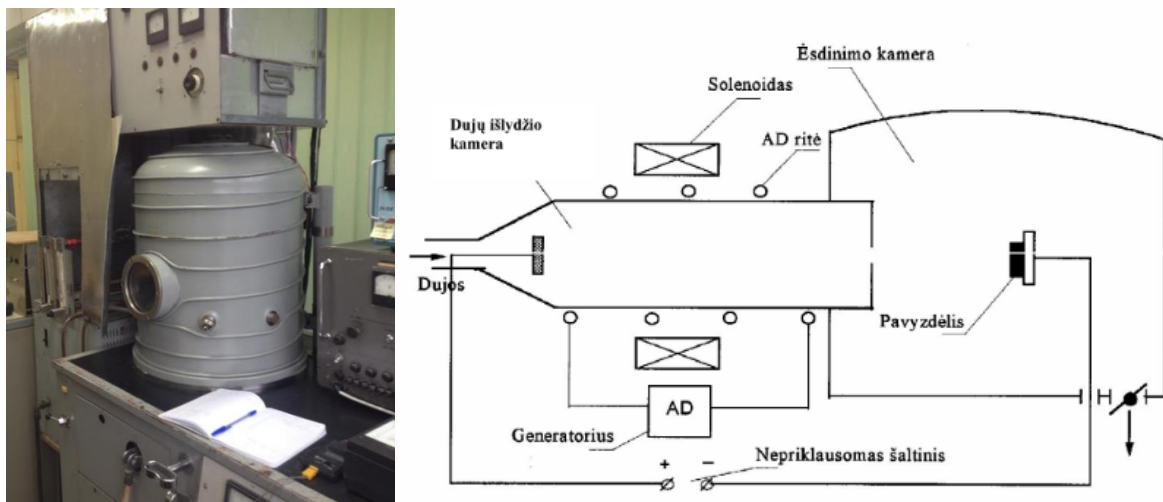


2.1.2 pav. Plazminis stendas ir jo valdymo spinta

Plazmos temperatūra buvo matuojama plazmos fakelo centre, naudojantis chromelio–aliuminelio (X–A) termopora.

2.2. Dangų formavimo vakuume įranga

Dangų auginimas buvo atliktas aukšto dažnio indukcinio tipo reaktoriuje, kuriame gaunama didelė krūvininkų koncentracija. Tai dviejų kamerų ėsdinimo/auginimo sistema, sukonstruota pramoninio įrenginio YBH–72M–2 pagrindu (2.2.1 pav.).



2.2.1 pav. Vakuuminis dangų formavimo įrenginys ir jo schema [40]

Pirmoji kamera — dujų išlydžio. Į ją tiekiamos darbinės dujos ir radijo dažnio (13,56 MHz) generatoriumi sukuriama plazma. Generatoriaus galią galima keisti nuo 2 iki 3,5 kW. Antroji kamera — apšvitos, arba darbinė. Joje vyksta joninis ėsdinimas arba dangų nusodinimas. Reguluojant slėgį, išlydžio kameroje galima keisti jonų (elektronų) srovės tankį. Darbinių dujų slėgį išlydžio kameroje galima keisti nuo 0,01 iki 40 Pa, tuomet liekamasis slėgis darbinėje kameroje

kinta nuo 0,01 iki 10 Pa. Dėl susidariusio prieštampio pro diafragmą iš išlydžio kameros ištraukiamos įelektrintos dalelės. Jonų ar elektronų energija valdoma autonomiškai keičiant bandinio (taikinio) prieštampį. Jei įtampa neprijungta, tai bandinio prieštampis elektriškai nestabilus ir lygus izoliuotos (neįžemintos) sienelės potencialui, kuris nustatomas iš zondinių charakteristikų. Jonų ar elektronų srovės tankis kisti keičiant tiekiamų dujų srautą, slėgį išlydžio kameroje, generatoriaus galią, atstumą nuo jonų šaltinio iki padėklo, iš dalies ir pavyzdėlio prieštampį. Šiame įrenginyje jonų srovės tankis gali kisti nuo 0,02 iki 3 mA/cm², o elektronų — iki 8 mA/cm². Taip pat darbinėje kameroje yra įtaisytas varžinis kaitinimo elementas, kuriuo galima įkaitinti padėklą iki 700 °C [40].

2.3. Anglies dangų formavimo sąlygos

Visos dangos buvo formuojamos ant n tipo, (100) orientacijos silicio padėklų, padengtų 3 nm nikelio pasluoksniu, kuris buvo užneštas magnetroninio dulkinimo būdu. Prieš atliekant dangų formavimą, padėklai buvo iš pradžių buvo nuvalyti acetonu, o po to padėklai buvo veikiami plazma.

Prieš pradėdant formuoti dangas, naudojantis atmosferinio slėgio dangų formavimo sistema, padėklai buvo nuvalomi argono plazmos fakelu (į plazmotroną paduodamas argono srautas 7,2 l/min) kaitinant padėklą 1 minutę. Plazmos generatoriaus galia buvo palaikoma tokia pati, kaip ir formuojant dangą. Dangos buvo formuojamos 5 mm atstumu nuo plazmos purkštuvo. Sluoksnių auginimas truko 60 s. Apibendrintos dangų formavimo atmosferiniame slėgyje sąlygos pateiktos 2.3.1 lent.

2.3.1 lentelė. Dangų formavimo atmosferiniame slėgyje sąlygos

| Bandinio nr. | I, A | U, V | d, mm | t, s | G _{Ar} , l/min | P, W | G _{C2H2} , ml/min | G _{Ar} /G _{C2H2} pagal tūrį | T, °C |
|--------------|------|------|-------|------|-------------------------|--------|----------------------------|---|----------|
| A1 | 32,6 | 32 | 5 | 60 | 7,2 | 1043,2 | 25,73 | 280 | 1175±25 |
| A2 | 32,4 | 32 | | | | 1036,8 | 16,20 | 445 | 1145 ±25 |
| A3 | 24,4 | 34 | | | | 829,6 | 25,73 | 280 | 1035±25 |
| A4 | 24,0 | 34 | | | | 816,0 | 16,20 | 445 | 995±25 |

Formuojant dangas vakuuminėje sistemoje, padėklai taip pat buvo papildomai nuvalomi, 3 minutes bombarduojant argono jonais, darbinėje kameroje palaikant apie 40 Pa slėgį. Rusenantis išlydis buvo palaikoma 13,56 MHz indukcinio generatoriumi. Argono srautas buvo 2,1 l/min, o

priešįtampis 300 V. Padėklas nebuvo kaitinamas valymo metu. Dangos indukcinės plazmos sistemoje buvo formuojamos 90 s, palaikant 300 V priešįtampį, paduodant į išlydžio kamerą 32,5–53,1 ml/min acetileno srautą. Darbinėje kameroje buvo palaikomas apie 60–69 Pa slėgis. Dangos buvo formuojamos ant padėklų įkaitintų iki 300–550 °C temperatūros. Atlikus formavimą, dangos buvo paliktos atvėsti vakuume. Apibendrintos dangų formavimo vakuume sąlygos pateiktos 2.3.2 lent.

2.3.2 lentelė. Dangų formavimo vakuume sąlygos

| Bandinio nr. | t, s | U _{prieš.} , V | d, mm | v, MHz | p, Pa | I _{jonų} , mA | T, °C |
|--------------|------|-------------------------|-------|--------|-------|------------------------|-------|
| V1 | 90 | 300 | 130 | 13,56 | 60 | 0,83 | 300 |
| V2 | | | | | 69 | 1,20 | 350 |
| V3 | | | | | 60 | 1,00 | 400 |
| V4 | | | | | 69 | 0,65 | 500 |
| V5 | | | | | 69 | 0,71 | 550 |

2.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Skenuojantysis elektroninis mikroskopas (SEM) yra prietaisas, skirtas daug kartų padidintam kietojo kūno paviršiaus vaizdui tirti. Skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu gauti vaizdai turi gerokai didesnę skiriamąją gebą bei ryškio gylį, palyginti su optiniu mikroskopu. Kadangi elektronų spindulio sąveikos mechanizmas skiriasi nuo šviesos sąveikos su kietuoju kūnu, kryptingai naudojant SEM galima gauti papildomos informacijos apie tiriamojo bandinio cheminę sudėtį, kristalografinę orientaciją, magnetinio bei elektrinio lauko pasiskirstymą paviršiuje. Elektroniniu mikroskopu vaizdas formuojamas iš taškų — panašiai kaip televizoriaus ekrane. Pirmiausia plonas didelės energijos elektronų spindulys sufokusuojamas į vieną tašką bandinyje. Pagreitintų elektronų pluoštui susidūrus su tiriamojo objekto molekulėmis ir atomais, gali kilti keli skirtingi efektai: dalis elektronų gali prasiskverbti neprarasdami energijos ir nepakeisdami krypties, kita dalis gali patirti tampriąją sklaidą (susidurti su branduoliais), o treči — netampriąją sklaidą (perduoti energiją elektronams, supantiems tiriamojo bandinio branduolius). Tamprioji elektronų sklaida kyla dėl elektronų susidūrimo su teigiamais branduoliais. Dėl šios sąveikos elektronų energija pakinta mažai, bet stipriai pakinta momentas, todėl elektronų sklaida (taip pat ir atgalinė — atspindėtųjų elektronų sklaida) gali vykti įvairiais kampais. Nuo skirtingų branduolių atspindėti elektronai turi skirtingą

energiją, todėl gaunamas tamsių ir šviesių šešėlių vaizdas. Netamprioji elektronų sklaida atsiranda energiją perduodant elektronams, supantiems branduolius, todėl didelės energijos (pirminių) elektronų energija sumažėja. Gali pasireikšti šie efektai: antrinių elektronų sklaida, fotonų ir plazmonų sužadėjimas, rentgeno spindulių generavimas, vidinių sluoksnių jonizacija.

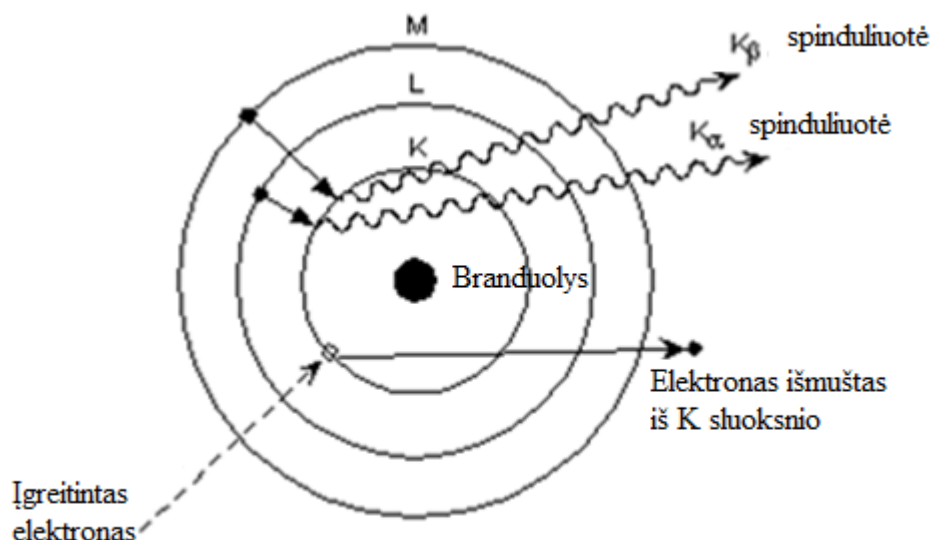
Skenuojančiame elektroniniame mikroskope yra registruojami pirminiai ir antriniai elektronai, tačiau dažniausiai dirbama antrinių elektronų režimu. Dirbant šiuo režimu, fokusuotas elektronų spindulys skenuoja bandinio paviršių ir išmuša antrinius elektronus, kurie patenka į detektorius, paskui į signalo stiprintuvą, matuojantį elektronų energijas, formuojamas paviršiaus vaizdas.

Kadangi sąveikaujant įgreitintam elektronų pluoštui su medžiaga emituojami ir Rentgeno spinduliai, elektroniniuose mikroskopuose dažnai sukomplektuojami ir rentgeno detektoriai, kurie leidžia nustatyti bandinio elementinę sudėtį [41, 42].

Dangų paviršiaus mikrostruktūra ir morfologija buvo tirta Lietuvos energetikos institute, esančiu Hitachi S-3400N skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Mikroskopo maksimali skiriamoji geba 3,5 nm. SEM nuotraukos gautos, naudojant 10–15 kV greitinančią įtampą.

2.5. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija yra naudojama bandinio paviršiaus elementinei sudėčiai nustatyti. Ji pagrįsta tuo, kad apšaudant bandinį didelės energijos fokusuotu elektronų pluoštu gali vykti netampri sąveika tarp bandinio atomų ir įgreitintų elektronų. Vienas iš procesų, vykstančių netamprios sąveikos metu, yra Rentgeno spindulių emisija. Gautas Rentgeno spektras yra sudarytas iš ištisinio spektro, kuris atsiranda dėl elektronų stabdymo, ir būdingųjų smailių, kurios atsiranda dėl to, kad įgreitintas, didelės energijos elektronas išmuša bandinio atomo vidinių sluoksnių elektroną, o susidariusią vakansiją užpildo atomo išorinių sluoksnių elektronas. Šį elektrono perėjimą lydi Rentgeno spindulių emisija. Išspinduliuotų Rentgeno fotonų energija yra lygi skirtumui energijų lygmenų, tarp kurių perėjo elektronas ir yra griežtai kvantuota. Kadangi kiekvienas elementas turi tik jam būdingą elektroninę konfigūraciją, remiantis išspinduliuota charakteringa Rentgeno spinduliuote galima nustatyti tiriamą medžiagą. Kokybinė analizė atliekama identifikuojant smailių padėtis spektre, o kiekybinė remiantis smailių intensyvumu [43, 44].



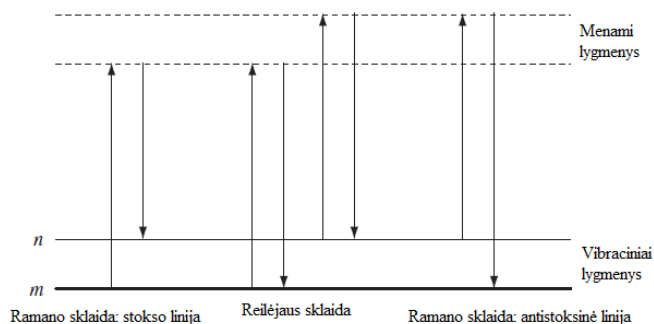
2.5.1 pav. Būdingųjų Rentgeno spindulių emisijos schema [44]

Bandinių elementinei sudėčiai nustatyti buvo naudotas Lietuvos energetikos institute esantis Bruker X FLASH QUAD 5040 Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopas. Darbe pateikiamos elementinės sudėties rezultatai yra 3 matavimų vidurkiai. Elementinė sudėtis matuota, esant 100 kartų didinimui ir 10 kV greitinančiai įtampai.

2.6. Ramano spektroskopija

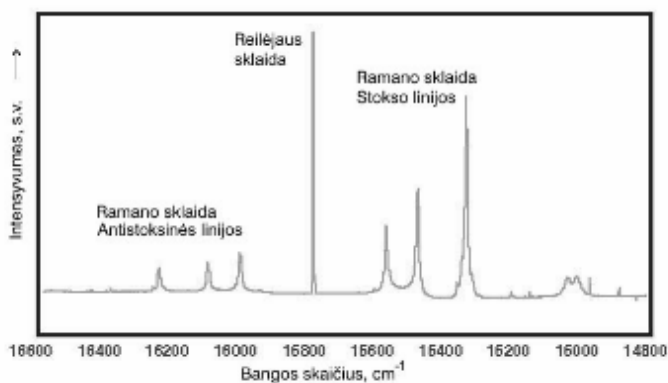
Ramano spektroskopija yra optinis tyrimo metodas, pagrįstas medžiagos vibracinės, rotacinės ir kitų būsenų tyrimu. Informaciją apie medžiagą gaunama apšviečiant bandinį monochromatine lazerio šviesa ir analizuojant medžiagos išsklaidytą šviesą. Ši analizė yra paremta Ramano sklaida, kurios metu monochromatinė šviesa pakeičia savo dažnį. Ramano sklaidą paaiškinama kvantinė šviesos teorija. Fotonai sąveikauti su medžiaga gali tampriai arba netampriai. Tamprios sąveikos atveju pasireiškia Reilėjaus sklaida, kuomet fotonas, kurio energija $h\nu_0$ sąveikauja su nesužadintu atomu, jį perkelia į menamą sužadintą lygmenį, iš kurio atomas iškart grįžta į nesužadintą būseną ir išspinduliuoja tokios pat $h\nu_0$ energijos fotoną, išsklaidytos šviesos dažnis yra toks pat kaip ir kritusios, šiuo atveju Ramano spektre matome didelio intensyvumo Reilėjaus liniją (žr 2.6.1 pav.). Kai sąveika yra netampri pasireiškia Ramano sklaida, tuomet Ramano spektre matome stoksines ir antistoksines linijas. Stoksinės linijos pasireiškia, kai išsklaidyto fotono energija $h\nu_0 - \Delta E_{n-m}$ sumažėja dėl perduotos energijos molekulei, o antistoksinės linijos, kai fotono energija $h\nu_0 + \Delta E_{n-m}$ padidėja nes molekulė perduoda dalį savo energijos fotonui. Dėl energijos mainų tarp

šviesos ir medžiagos, pakinta išsklaidytos šviesos dažnis. Stoksinių linijų dažnis $\nu_0 - \frac{\Delta E_{n-m}}{h}$, o antistoksinių $\nu_0 + \frac{\Delta E_{n-m}}{h}$.



2.6.1 pav. Ramano spektrų kilmės schema [45]

Stoksinės ir antistoksinės linijos yra daug mažesnio intensyvumo nei Reilėjaus linijos. Kadangi kambario temperatūroje yra mažai sužadintos būsenos molekulių, tai antistoksinių linijų intensyvumas yra mažesnis už stoksinių (žr. 2.6.2 pav.), todėl medžiagų analizei dažnai naudojamos tik stoksinės linijos. Ramano spektroskopija yra taikoma medžiagų struktūrai ir ryšiams nustatyti [41, 45].



2.6.2 pav. Stoksinių ir antistoksinių palyginimas Ramano spektre (41)

Dangos buvo tirtos kambario temperatūroje, naudojantis Renishaw InVia90V727 mikro-Ramano spektrometru. Sužadinimui buvo naudojami infraraudonųjų spindulių 785 nm ir matomosios šviesos 633 nm bei 514 nm lazeriai. Prieš atliekant matavimus, spektrometras buvo sukalibruotas pagal 520 cm^{-1} silicio smailę. Spektrometro nustatymai (lazerio galia bei išlaikymo laikas) buvo parenkami kiekvienam bandiniui taip, kad signalo ir triukšmų santykis būtų mažiausias, o lazerio spindulys nesukeltų struktūrinių pokyčių dangoje. Matavimai atlikti Rygos technikos universitete.

2.7. Atominių jėgų mikroskopija

Populiariausi iš skenuojančio zondo mikroskopų yra atominės jėgos mikroskopai (AJM). Atominės jėgos mikroskopu matuojama jėga tarp zondo viršūnės (adatos) ir bandinio, esančio ant pjezoelektrinio padėklo, paviršiaus. Sąveikos tarp zondo ir paviršiaus jėga yra kompleksinė ir turi traukos bei atostūmio komponentus. Grįžtamojo ryšio grandinė palaiko saugų atstumą tarp zondo adatos ir tiriamojo objekto. Tiriamasis objektas yra ant pjezoelektrinio padėklo, kuris gali judėti aukštyn–žemyn, palaikydamas pastovią jėgą, ir plokštumoje, skenavimo metu judindamas pavyzdį. Analizės metu zondas juda aukštyn–žemyn, atkartodamas objekto paviršių; jo palinkimo pokytis matuojamas fotodiodu, kuris registruoja nuo zondo atspindėtą lazerio spindulį. Zondo atspindėtas lazerio spindulys „piešia“ tiriamojo objekto vaizdą. Zondo viršūnės (adatos) spindulys būna įvairus, nuo kelių iki keliasdešimties nanometrų (dažniausiai apie 10 nm), rezonanso dažnis 5–500 kHz. Kuo smalesnė adatos viršūnė, tuo didesnė skiriamoji AJM prietaiso geba. Adatos galo atomai su paviršiaus atomais sąveikauja susiklojant elektronų orbitalėms arba dėl dispersinių jėgų. AJM privalumai: gaunamas trimatis vaizdas, lengva paruošti bandinius, nebūtinai vakuumas (tačiau pageidautinas, nes vakuume pasiekama geresnė skiriamoji geba; matuojant ore, tiriamasis paviršius dažnai sugeria nepageidaujamas molekules arba oksiduojasi). Ore horizontali skiriamoji AJM geba siekia 1–2 nm, vertikali — apie 0,1 nm. Pagrindinis AJM trūkumas, palyginti su SEM, yra tas, kad gaunamas daug mažesnis vaizdas — tik kelių mikrometrų. Be to, dėl AJM darbo greičio negalima pateikti vaizdu realiuoju laiku. Kadangi zondo adata juda visų trijų koordinačių (x, y ir z) kryptimis, o lazerio spindulio piešiamas vaizdas užrašomas skaičiais, gaunamas trimatis spalvotas vaizdas, kurį galima pateikti įvairiais formatais. AJM gali dirbti pagal tris režimus: kontaktinį, nekontaktinį, virpančio zondo [42].

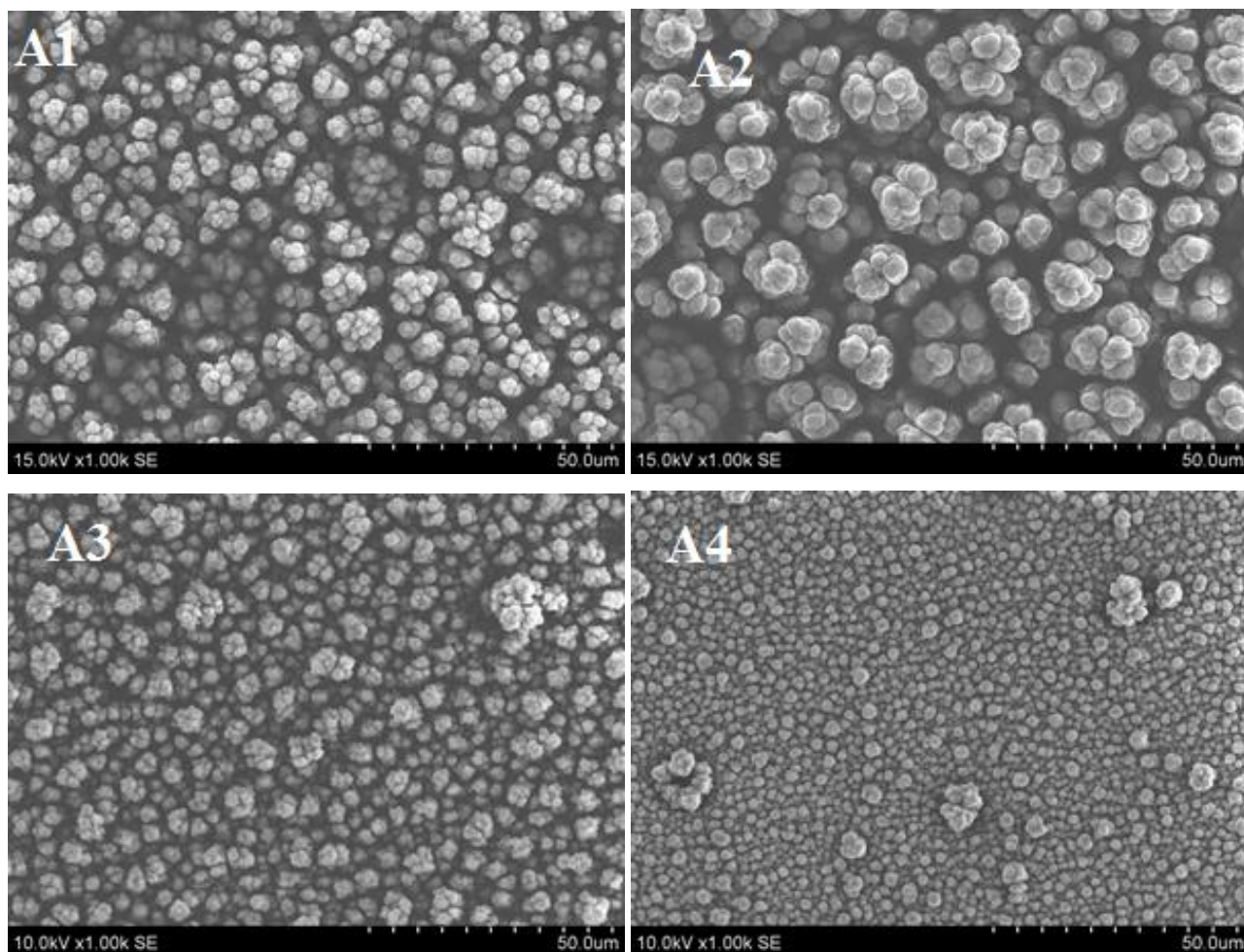
Bandymai buvo atlikti Medžiagų mokslo institute esančiu Microtestmachines Co. firmos atominių jėgų mikroskopu NT–206. Matavimai buvo atlikti naudojant V formos silicio gembę, su 10 nm kreivumo spindulio adata. Buvo matuojama kontaktiniu režimu, gauti duomenys apdoroti „SurfaceXplorer“ programa. Darbe pateiktos šiurkštumo vertės yra 3 matavimų vidurkiai iš skirtingų 12 x 12 μm matmenų bandinio vietų.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Dangu, suformuotų atmosferiniame slėgyje, paviršiaus ir elementinės sudėties tyrimai

Naudojantis plazminio purškimo technologija, aprašyta 2.1 skyrelyje, ant Si padėklų, padengtų 3 nm Ni danga, buvo formuojamos amorfinės anglies dangos. Dangos buvo užneštos esant dviem skirtingiems plazmotrono galios režimams ir dviem skirtingiems acetileno dujų srautams. Dangu auginimo sąlygos pateiktos 2.3.1 lent.

Atlikus dangu auginimą plazminiu purškimu, susiformavo netolygaus paviršiaus dangos, sudarytos iš įvairaus dydžio, atsitiktinai išsidėsčiusių, amorfinės anglies kolonų (žr. 3.1.1 pav.). Gautos dangos yra stipriai porėtos ir pasižymi iš dalies dideliu paviršiaus plotu. A1–2 dangos buvo suformuotos esant ~1040 W plazmotrono galiai, o A3–4 dangos esant ~820 W galiai. Plazmos generatoriaus galios sumažėjimas daro didelę įtaką dangu paviršiaus morfologijai. Dangos, užaugintos esant mažesnei galiai (žr. 3.1.1 pav. A3–4), yra sudarytos iš smulkesnių koloninių struktūrų, taip pat šių dangu paviršius yra tankiau padengtas kolonomis ir yra mažiau porėtas nei dangu, suformuotų naudojantis didesne galia (žr. 3.1.1 pav. A1–2). Acetileno dujų srauto įtaka dangu paviršiaus morfologijai nėra vienareikšmė. Dangu, gautų 1040 W galios režimu, didesnis C₂H₂ kiekis lėmė smulkesnės struktūros dangos formavimąsi. Auginant dangas mažesnės galios (temperatūros) režimu (A3 ir A4 danga), stebimas atvirkščias variantas – esant mažesniai acetileno dujų srautui, susiformavo tankesnės ir smulkesnės struktūros danga. Kadangi dangos auga kolonomis, tai rodo, kad dalelių prilipimo tikimybė yra didelė, o paviršinė migracija yra maža. Dalelės kondensuojasi ten, kur pataiko į padėklą. Todėl esant didesnės energijos režimui, didesnis acetileno dujų srautas ir lėmė tankesnę dangos struktūrą. Mažesnės galios režime pasiekiamos žemesnės temperatūros, cheminės reakcijos vyksta lėčiau, todėl ir naujų dalelių prilipimas vyksta lėčiau ir daugiau įtakos įgauna difuziniai reiškiniai. Dėl to tankesnės struktūros gaunamos esant mažesniems acetileno dujų srautams [26, 27].



3.1.1 pav. Anglis dangos gautos atmosferinio slėgio bandymų metu

Kaip ir anglies dangu, suformuotų indukciniam reaktoriuje, plazminiu purškimu augintų dangu elementinė analizė buvo atliekama naudojant 10000 V greitinančią įtampą bei 100 kartų priartinimą. Dangos buvo matuotos trijuose taškuose, o reikšmių vidurkiai pateikti 3.1.1 lent.

3.1.1 lentelė. Atmosferos slėgyje suformuotų dangu elementinė sudėtis ir pagrindiniai formavimo parametrai

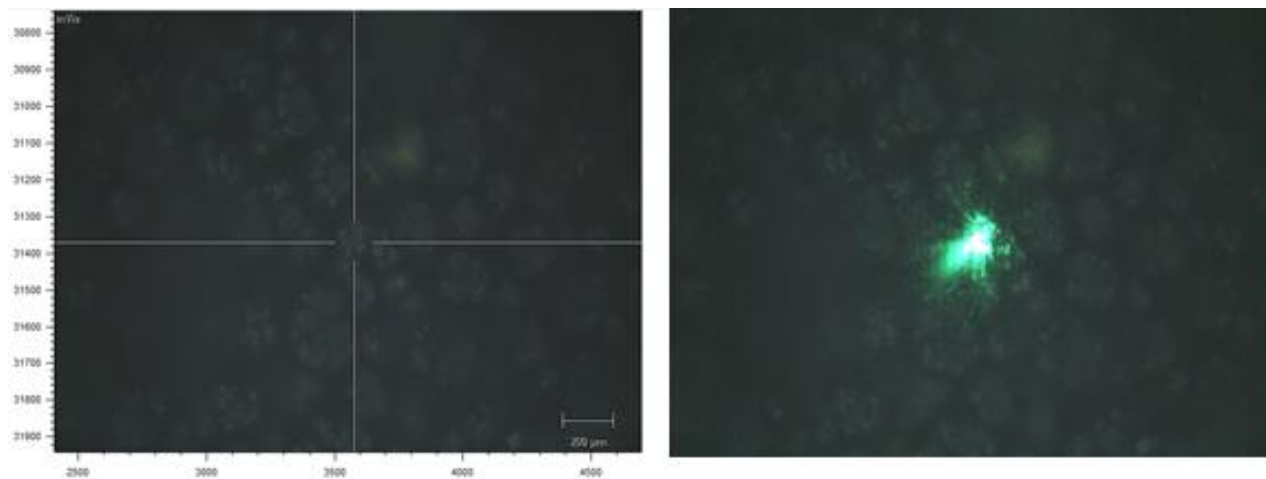
| Danga | C, at, % | O, at, % | C/O | Temperatūra, °C | C ₂ H ₂ , ml/min |
|-------|----------|----------|-----|-----------------|--|
| A1 | 86,9 | 13,1 | 6,6 | 1175± 25 | 25,73 |
| A2 | 87,9 | 12,1 | 7,3 | 1145 ±25 | 16,2 |
| A3 | 71,8 | 28,2 | 2,5 | 1035±25 | 25,73 |
| A4 | 75,4 | 24,6 | 3,1 | 995±25 | 16,2 |

Kitaip nei dangu užaugintų indukciniam reaktoriuje, plazminio purškimo metodu gautų dangu EDS spektruose neaptinkamas nei nikelio, nei silicio signalas. Taip yra dėl to, kad suformuotos dangos gautos iš dalies storos. Elementinė analizė rodo, kad dangos yra sudarytos iš anglies ir

deguonies. Priklausomai nuo dangos auginimo parametrų, anglies atominė koncentracija dangose kinta nuo 71,8 % iki 87,9 %, o deguonies koncentracija kinta 12,1%–28,2 % ribose. Iš 3.1.1 lent. pateiktų rezultatų matyti, kad didesnė plazmotrono galia (temperatūra) nulemia mažesnę deguonies koncentraciją dangose. Taip pat deguonies kiekis dangose sumažėja sumažinus acetileno dujų srautą. Taigi, didžiausią anglies koncentraciją dangose galima pasiekti didinant plazmotrono galią ir mažinant acetileno dujų srautą.

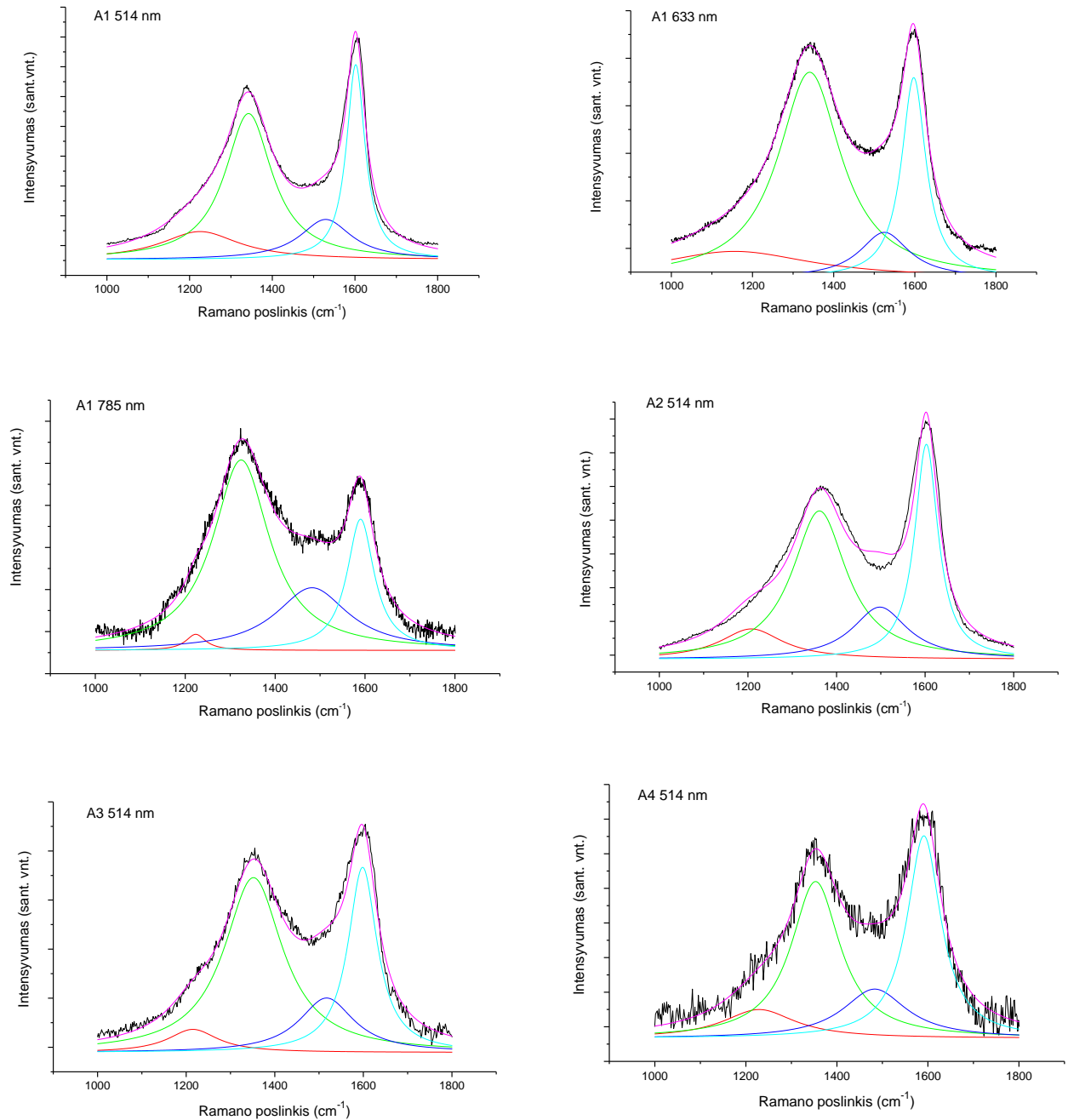
3.2. Dangu, suformuotų atmosferiniame slėgyje, Ramano spektroskopijos tyrimai

Siekiant nustatyti suformuotų dangu struktūrą ir vyraujančius ryšius buvo atlikta anglies dangu RS analizė. Ramano spektrai buvo gauti, sužadintumui naudojant skirtingų bangos ilgių lazerius (514 nm, 633 nm bei 785 nm). Lazerio spindulys matavimo metu buvo sufokusuotas į vieną atsitiktinai pasirinktą koloną bandinio centre (žr. 3.2.1 pav.).



3.2.1 pav. Ramano spektrų matavimas

Visuose spektruose buvo matomos intensyvios, anglies struktūroms būdingos, D ir G smailės. Kadangi, pagrindinė informacija apie amorfinės anglies dangas yra gaunama iš D ir G smailių, todėl dangu Ramano spektrai buvo aproksimuoti 1000–1800 cm^{-1} spektro srityje (3, 26, 35). Aproksimacijai buvo naudojamos keturios Lorencio gaubtinės. Gaubtinėmis buvo išskirtos D ir G juostos ir dar dvi juostos, būdingos transpoliacetilenui, esančios maždaug 1100–1200 cm^{-1} ir 1400–1500 cm^{-1} spektro srityse [26, 35]. Kadangi visi spektrai buvo apdoroti analogiškai, darbe pateikiami tik dalis spektrų (žr. 3.2.2 pav.).



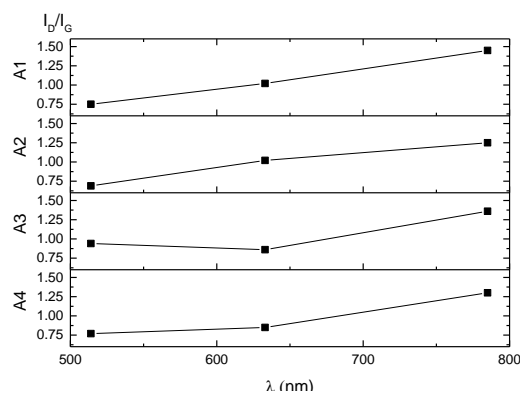
3.2.2 pav. A1 dangos Ramano spektrai, naudojant 514, 633 ir 785 nm sužaditimą ir A2–4 dangų spektrai, gauti naudojant 514 nm sužaditimą

Spektrai savo forma yra panašūs į mikrokristalinio grafito bei stikliškosios anglies spektrus (3, 11, 27). Keičiant sužaditimui naudojamą lazerio bangos ilgį, keičiasi Ramano spektrų forma, D ir G smailių intensyvumas bei padėtys. Anglies dangoms būdingų D ir G smailių parametrai pateikti 3.2.1 lent.

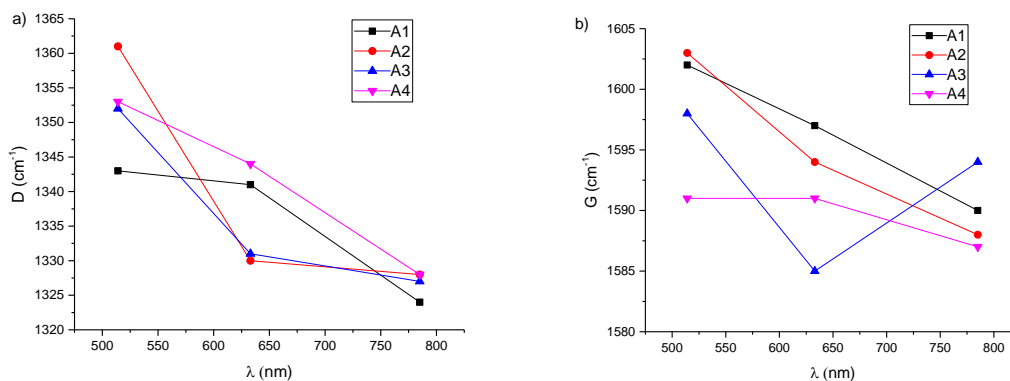
3.2.1 lentelė. D ir G smailių parametrai

| Bandinys | λ , nm | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|----------|----------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|
| A1 | 514 | 1343 | 139 | 1602 | 54 | 0,75 |
| | 633 | 1341 | 189 | 1597 | 73 | 1,02 |
| | 785 | 1324 | 153 | 1590 | 73 | 1,45 |
| A2 | 514 | 1361 | 149 | 1603 | 64 | 0,69 |
| | 633 | 1330 | 145 | 1594 | 62 | 1,02 |
| | 785 | 1328 | 181 | 1588 | 85 | 1,25 |
| A3 | 514 | 1352 | 161 | 1598 | 80 | 0,94 |
| | 633 | 1331 | 152 | 1585 | 86 | 0,86 |
| | 785 | 1327 | 197 | 1594 | 116 | 1,36 |
| A4 | 514 | 1353 | 131 | 1591 | 91 | 0,77 |
| | 633 | 1344 | 138 | 1591 | 101 | 0,85 |
| | 785 | 1328 | 151 | 1587 | 112 | 1,30 |

Mažėjant lazerio sužadavimo energijai (t. y. didėjant bangos ilgiui), didėja D smailės intensyvumas, o G smailės intensyvumas mažėja, tai puikiai atspindi smailių intensyvumų santykio I_D/I_G augimas (žr. 3.2.3 pav.). Didėjant sužadimui, naudojamo lazerio bangos ilgiui grafitui ir grafito tipo medžiagoms G smailės padėtis nekinta, o D smailė slenkasi į mažesnių verčių sritį [3]. Kadangi tirtų dangų D smailių padėtys, keičiant lazerio bangos ilgį, ženkliai kinta (žr. 3.2.4 pav. a), o G smailės kitimas yra kur kas mažesnis (žr. 3.2.4 pav. b), tai rodo, kad dangose vyrauja grafitinė fazė, tačiau be jos yra ir amorfinės anglies, ir/ar anglies polimerų fazės.



3.2.3 pav. Dangų I_D/I_G priklausomybė nuo sužadimui naudojamo lazerio bangos ilgio



3.2.4 pav. Dangų parametų priklausomybė nuo sužadiniui naudojamų lazerio bangos ilgio: a – D smailės pozicija, b – G smailės pozicija

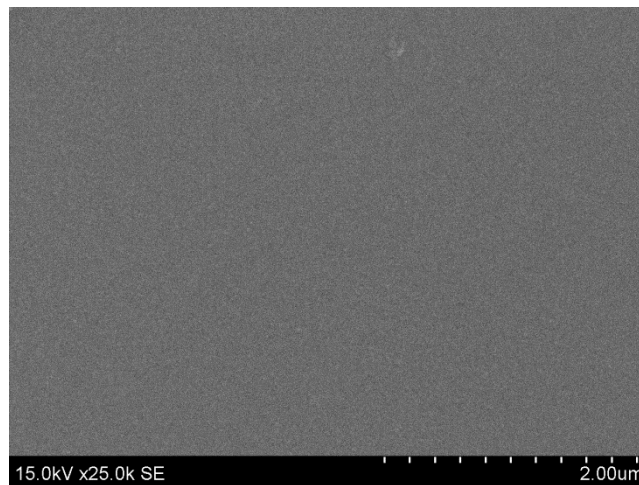
Tirtose dangose D smailės padėtis, naudojant 514 nm sužadiniam, svyruoja 1343–1361 cm^{-1} ribose, o G smailės padėtis – 1591–1603 cm^{-1} ribose. Naudojant 633 nm sužadiniam, D smailės padėtis kito tarp 1330–1341 cm^{-1} , o G smailės – 1585–1597 cm^{-1} . Esant 785 nm sužadiniui, D ir G juostos dar labiau pasislinko į mažesnių verčių sritis: D juosta kito 1324–1328 cm^{-1} ribose, o G juosta – 1588–1590 cm^{-1} . Visose dangose išlaikoma ta pati tendencija, kad didinant sužadiniui naudojamą lazerio bangos ilgį, D ir G smailės slenkasi į mažesnių verčių sritis. Taip pat iš 3.2.1 lentelės duomenų matome, jog didėjant lazerio bangos ilgiui yra tendencija didėti D ir G pusplėčių vertėms.

Siekiant įvertinti formavimo sąlygų įtaką dangos struktūrai, toliau buvo lyginti dangų spektrai, išmatuoti esant 514 nm sužadiniui, nes naudojant 514 nm lazerį, Ramano spektruose buvo mažiausiai triukšmų. Naudojant didesnę plazmotrono galią, suformuotų dangų I_D/I_G santykiai (0,75 ir 0,69) bei ΔG vertės (54 ir 64 cm^{-1}) yra mažesni nei dangose, suformuotose esant mažesnei galiai (I_D/I_G atitinkamai 0,94 ir 0,77, o ΔG 80 ir 91 cm^{-1}), o tai rodo, kad esant didesnei plazmos temperatūrai, susiformuoja tvarkingesnės grafitinės struktūros. ΔG verčių sumažėjimą, didėjant temperatūrai nustatė ir kiti autoriai (11, 13, 14). Acetileno dujų srauto įtaka dangų struktūrai nėra tokia ženkli ir vienareikšmė kaip temperatūros (galios) įtaka. Yra matoma tendencija, kad naudojant didesnius acetileno dujų srautus formuojasi dangos, kurių I_D/I_G santykio vertės yra didesnės.

3.3. Dangų, suformuotų vakuume, paviršiaus ir elementinės sudėties tyrimai

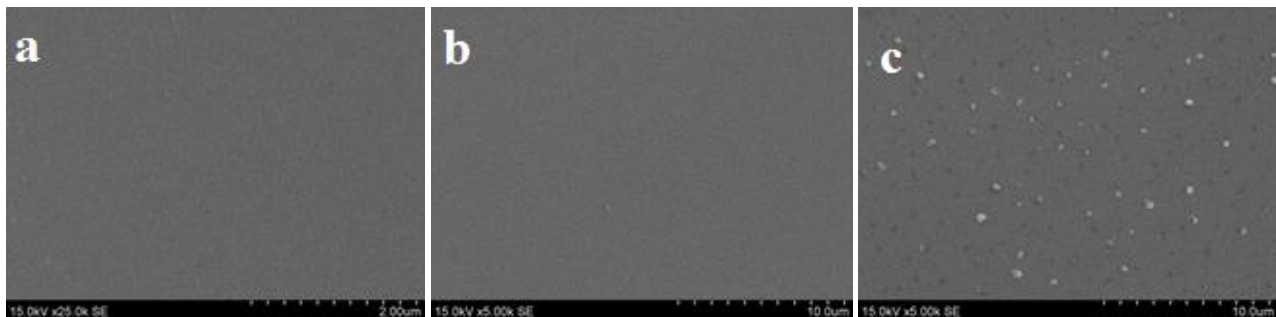
Naudojantis indukcinės plazmos reaktoriu, aprašytu 2.2 skyrelyje, ant Si padėklų, padengtų 3 nm Ni danga, buvo formuojamos anglies dangos. Dangos buvo užneštos, esant skirtingoms padėklo temperatūroms.. Dangų auginimo sąlygos pateiktos 2.3.2 lent.

3.3.1 pav. pateiktas silicio padėklo, ant kurio magnetroniniu dulkinimu užnešta 3 nm nikelio danga, paviršiaus vaizdas, priartinus 25000 kartų. Gautos nikelio dangos paviršius yra lygus, defektų nepastebima.



3.3.1 pav. Silicio, padengto 3 nm nikelio danga, paviršius, esant 25000 kartų didinimui

Kadangi anglies dangos buvo formuojamos ant kaitinamo padėklo 300–550 °C temperatūrų intervale, buvo pasirinkta atlikti nikelio dangų, nuvalytų argono plazmoje ir įkaitintų iki 300, 400 ir 500 °C ir paliktų atvėsti vakuume, paviršiaus morfologijos tyrimą. 3.1.2 pav. pateiktos dangų SEM nuotraukos.

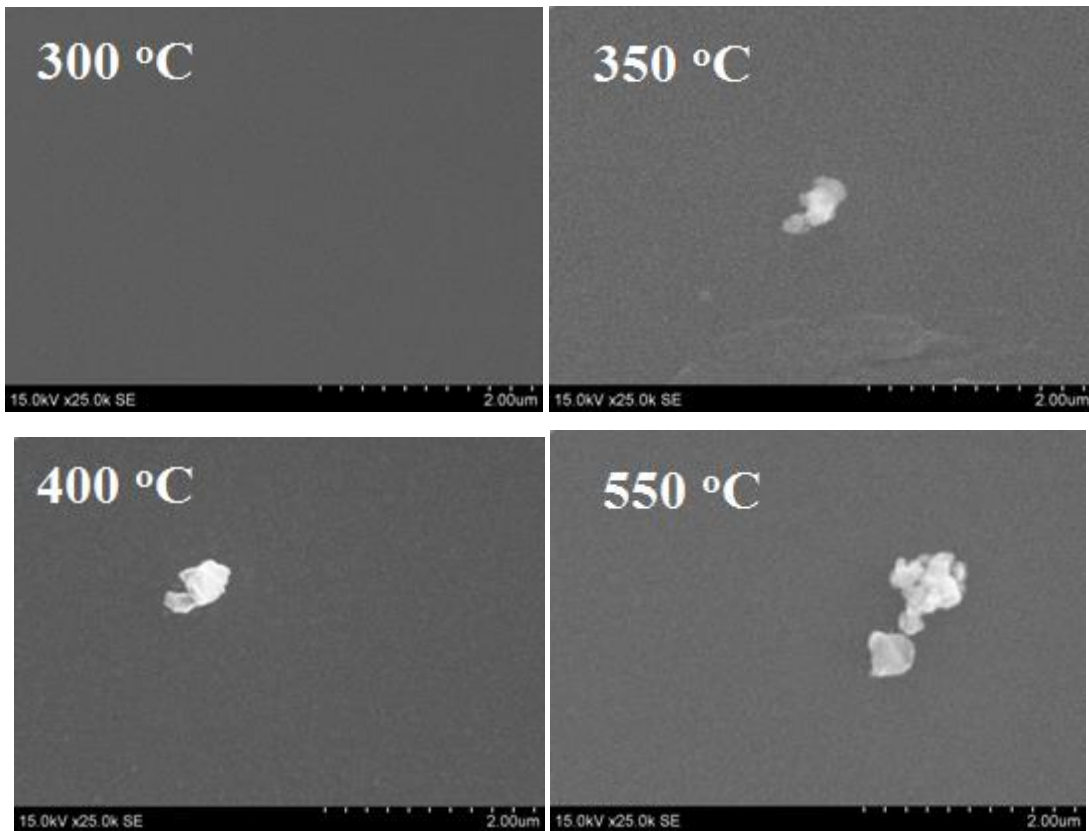


3.3.2 pav. Nikelio dangų, atkaitintų skirtingose temperatūrose, paviršiaus vaizdai: a – 300 °C, b – 400 °C, c – 500 °C

Atlikus atkaitinimą 300 ir 400 °C temperatūroje, dangos paviršius nepakito, tačiau atkaitinus iki 500 °C susiformavo chaotiškai išsidėsčiusios ~ 0,2 μm skersmens trimatės salelės.

Padėklo su nikelio pasluoksniu elementinė analizė parodė, kad be nikelio ir silicio bandiniuose buvo nežymi dalis anglies bei deguonies, kadangi bandiniai, atliekant tyrimus, gavo sąlytį su oru. Buvo pastebėta, jog didinant temperatūrą nuo 300 iki 500 °C, nikelio santykinė atominė koncentracija padidėja apie 0,5 % (nuo 1,2 iki 1,7 %), o deguonies koncentracija padidėja nuo 1,6 iki 2,5 %. Anglies kiekis bandiniuose, atkaitintuose 300–500 °C, beveik nekito ir buvo apie 0,5 %.

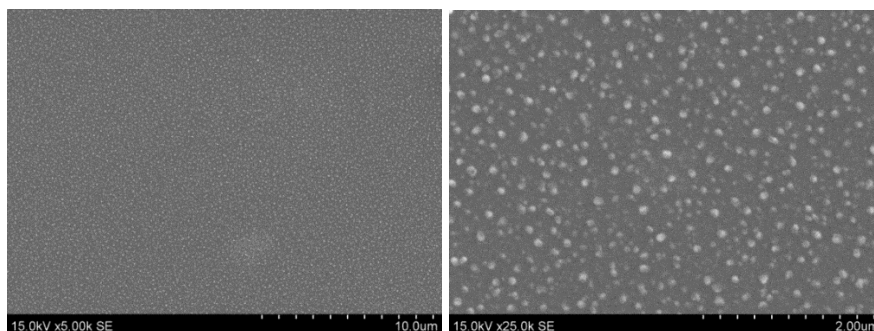
Toliau buvo atlikta anglies dangu, augintų 300–550 °C temperatūroje, paviršiaus analizė. Gautos SEM nuotraukos pateiktos 3.3.3 pav.



3.3.3 pav. Anglies dangu SEM nuotraukos, esant 25000 kartų didinimui

Iš SEM nuotraukų (žr. 3.3.3 pav.) yra matoma, kad formuojant anglies dangas 300–400 °C ir 550 °C temperatūrose, paviršiuje atsiranda netaisyklingų formų pavieniai mikro–nano dariniai, tačiau koreliacijos tarp darinių dydžio ar defektų (mikrodarinių) tankio nėra.

Išskirtinis atvejis yra, kuomet anglies dangos buvo formuotos 500 °C temperatūroje (žr. 3.3.4 pav.). Šiuo atveju, ant padėklo susiformavo tolygiai pasiskirsčiusios submikroninės salelės. Buvo gauta panaši į 3.3.2 – c pav. matomą nikelio struktūrą, tačiau ši yra gerokai tankesnė.



3.3.4 pav. Anglies danga užnešta 500 °C temperatūroje (5000 ir 25000 kartų didinimas)

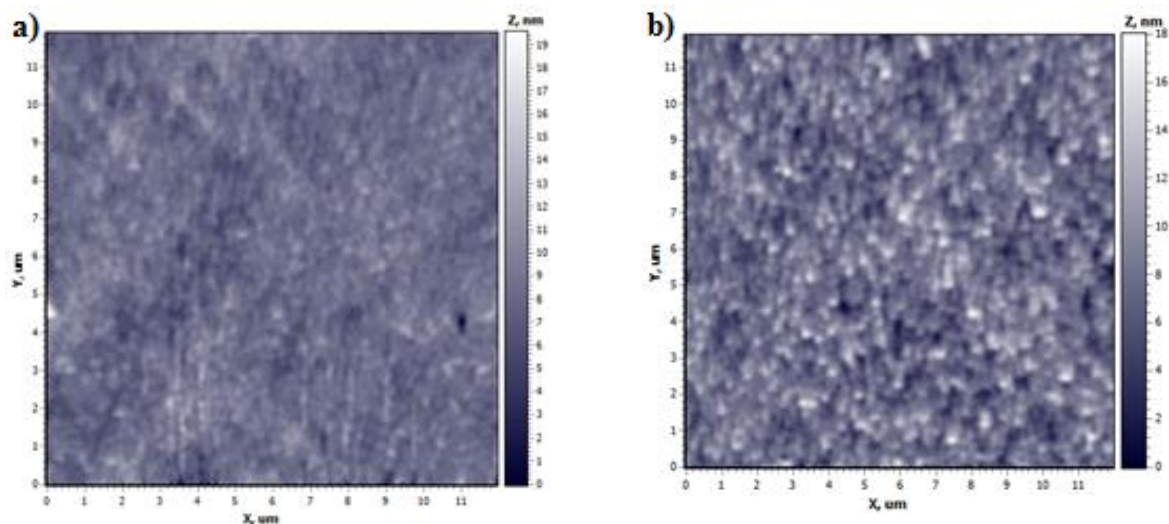
Anglies dangų elementinė analizė buvo atliekama naudojant 10 kV greitinančią įtampą bei 100 kartų priartinimą. Dangos buvo matuotos keliuose taškuose, o reikšmių vidurkiai pateikti 3.3.1 lent.

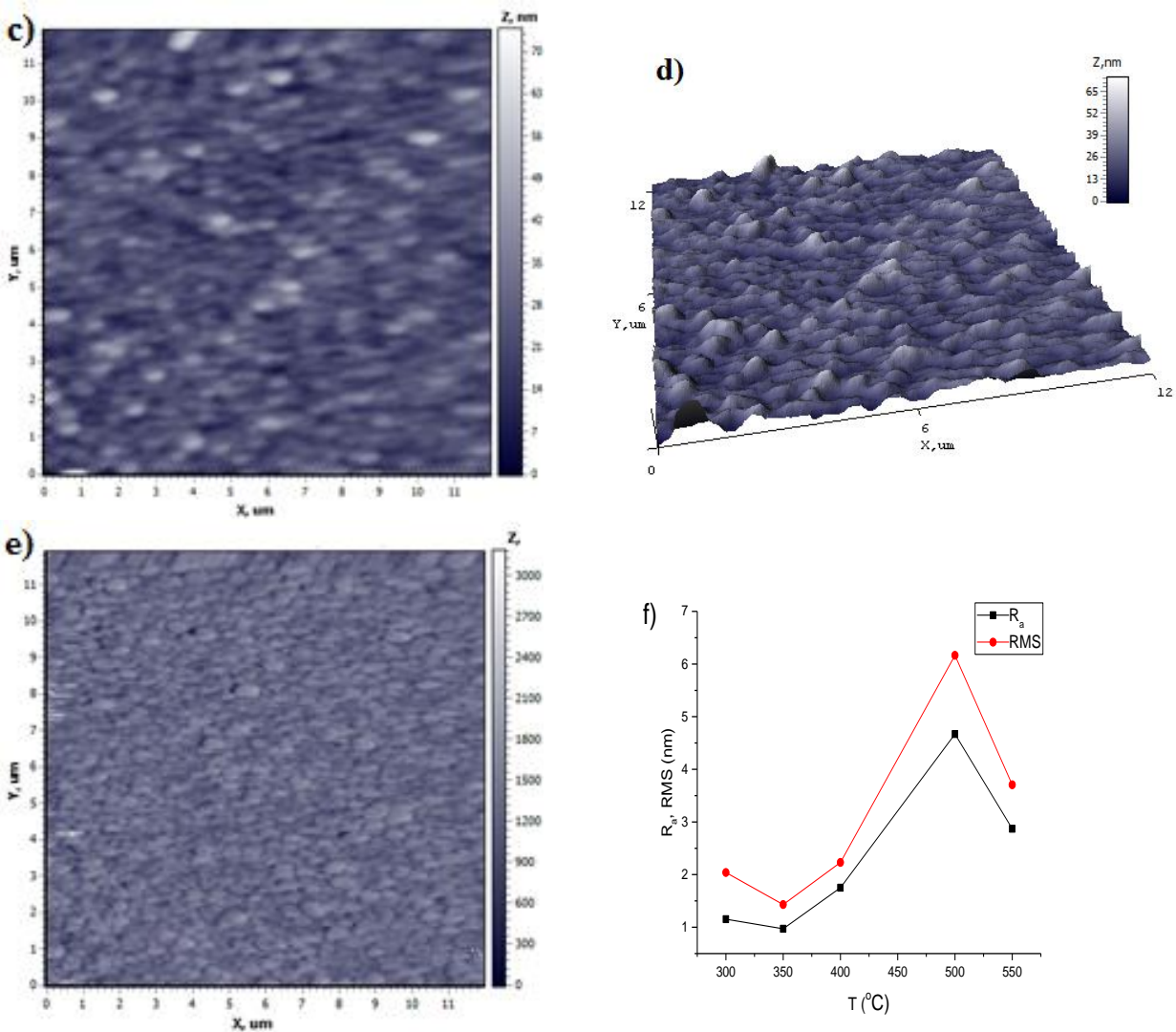
3.3.1 lentelė. Anglies dangų EDS rezultatai

| Formavimo temperatūra, °C | Elemento santykinė atominė koncentracija, % | | | | C/O |
|---------------------------|---|-----|------|-----|------|
| | C | O | Si | Ni | |
| 300 | 11,9 | 3,1 | 83,3 | 1,7 | 3,8 |
| 350 | 12,6 | 1,4 | 84,7 | 1,3 | 9,0 |
| 400 | 13,1 | 0,7 | 84,5 | 1,7 | 18,7 |
| 500 | 10,8 | 0,5 | 87,3 | 1,4 | 21,6 |
| 550 | 18,3 | 0,5 | 79,7 | 1,5 | 36,6 |

Iš rezultatų matome, kad didinant padėklo temperatūrą nuo 300 iki 400 °C, anglies kiekis išauga nuo 11,9 iki 13,1 %. Ties 500 °C temperatūra yra langas, kuomet danga tampa nevientisa ir susiformuoja salelės, dėl to sumažėja anglies koncentracija ir sustiprėja iš silicio gaunamas signalas. Padidinus temperatūrą iki 550 °C, salelės nebesusiformuoja ir toliau laikantis tendencijos anglies kiekis dangose didėja.

Taip pat buvo atlikta dangose randamų mikro–nano darinių EDS analizė, padidinus artinimą iki keliasdešimties tūkstančių kartų ir sufokusavus regėjimo lauką į tiriamąją dalelę, buvo pastebėta, kad anglies koncentracija išauga apie 2–3 %, o nikelio koncentracija iki 0,3 %. Tuo remiantis ir žinant, kad nikelis pasižymi katalitinėmis savybėmis ir yra naudojamas anglies nanostruktūrų formavimui, galima daryti išvadą, kad susiformavę mikro–nano dariniai yra iš anglies.



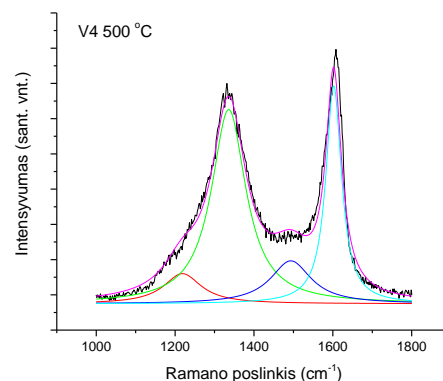
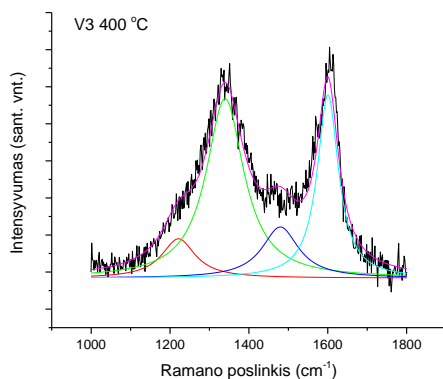
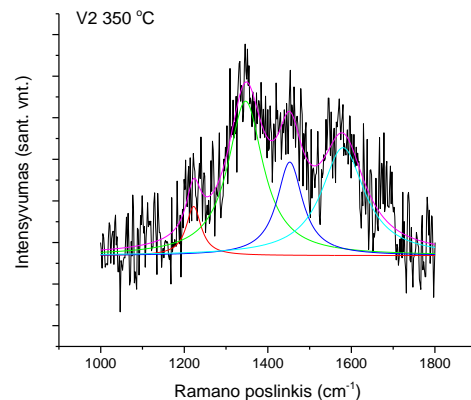
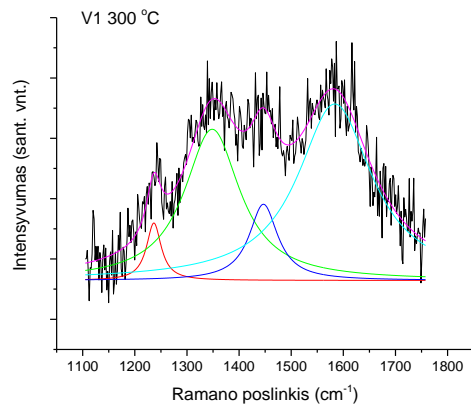


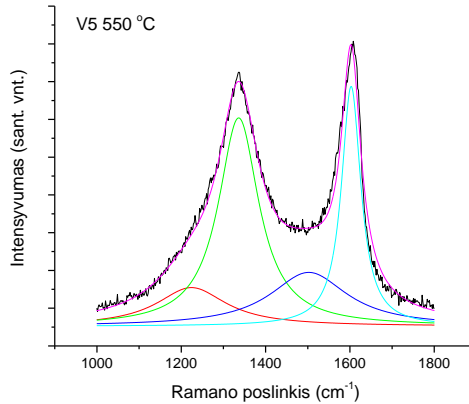
3.3.5 pav. Dangų, suformuotų ant skirtingų temperatūrų padėklų (a – 300 °C, b – 400 °C, c – 500 °C, d – 500 °C, e – 550 °C), AJM vaizdai ir šiurkštumo charakteristikos – f

Dangos suformuotos vakuumė buvo ištirtos AJM metodu, siekiant įvertinti paviršiaus šiurkštį. Buvo nustatytos paviršiaus šiurkštumo vertės (R_a ir RMS) (žr. 3.3.5 pav. f) ir pastebėta, kad 300–350 °C temperatūrose dangos yra labai lygios ($R_a \sim 1$ nm). Padidinus temperatūrą iki 400 °C dangų šiurkštumas nežymiai išauga ($R_a=1,75$ nm) ir AJM nuotraukoje galima pamatyti nedideles saleles (žr. 3.3.5 pav. b), kurių nebuvo įmanoma pastebėti, naudojantis SEM. Toliau didinant temperatūrą iki 500 °C dangų šiurkštumas auga ir pasiekia maksimalią vertę ($R_a=4,67$ nm). Susiformuoja didžiausių matmenų salelės, kurias matome ir SEM vaizduose. Toliau didinant padėklo temperatūrą iki 550 °C dangos šiurkštumas mažėja ($R_a=2,87$ nm). Dangos išlaiko grūdėlinę struktūrą, nors anksčiau, remiantis SEM duomenimis, buvo manyta, kad salelės išnyksta. Salelės puikiai išryškėja naudojantis AJM lateraliųjų jėgų vaizdu (žr. 3.3.5 pav. e).

3.4. Dangų, suformuotų vakuume, Ramano spektroskopijos tyrimai

Siekiant nustatyti suformuotų dangų struktūrą ir vyraujančius ryšius buvo atlikta anglies dangų RS analizė. Ramano spektrai buvo gauti, sužadinimui naudojant skirtingų bangos ilgių lazerius (514 nm, 633 nm ir 785 nm). Lazerio spindulys matavimo metu buvo sufokusuotas į vieną atsitiktinai pasirinktą tašką bandinio centre. Ramano spektrai buvo aproksimuoti laikantis analogiškos metodikos kaip ir nagrinėjant atmosferinėje plazmoje suformuotų dangų Ramano spektrus. Visuose dangų spektruose be angliai būdingųjų D ir G juostų bei dviejų trans–poliacetilenui priskiriamų juostų, (esančių maždaug $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ir $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ spektro srityse [26, 35], buvo aptikta siliciui būdinga smailė ties 520 cm^{-1} . Tai rodo, kad suformuotos dangos yra ganėtinai plonos, nes yra gaunamas signalas iš padėklo. Taip pat Ramano spektruose pasireiškė gan stiprus liuminescencinis fonas. Didinant sužadinimui naudojamo lazerio bangos ilgį, šis fonas stiprėjo, dėl šios priežasties nepavyko visų dangų ištirti naudojant 633 nm ir 785 nm lazerį. Kai kurie autoriai liuminescencinio fono atsiradimą ir didėjimą anglies dangų Ramano spektruose aiškina, vandenilio kiekio ir padidėjimu bei polimerinės anglies kiekio didėjimu dangoje [46].

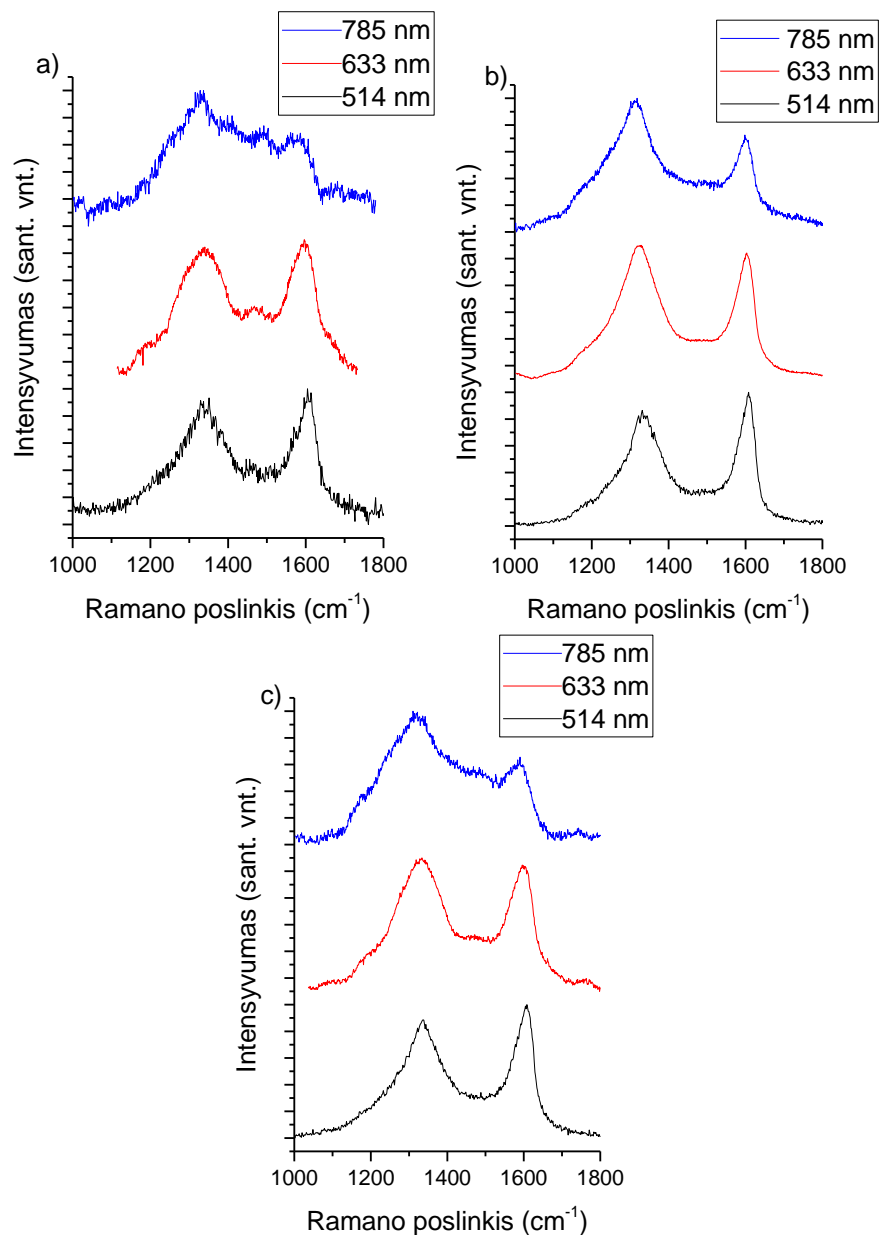




3.4.1 pav. Dangų, užneštų skirtingose temperatūrose, Ramano spektrai (514 nm sužadimas)

3.4.1 pav. pavaizduota kaip keičiasi dangų, gautų naudojant 514 nm bangos ilgį, Ramano spektrai, didinant padėklo temperatūrą nuo 300 °C iki 550 °C. 300–350 °C temperatūrose vyrauja polimerinio tipo anglies fazės, padidinus temperatūrą iki 400 °C, D ir G smailės atsiskiria, tačiau tarp jų dar yra matoma trans–poliacetilenui būdinga juosta. Kiti autoriai savo darbe (12) pabrėžė, kad intensyvi grafitizacija prasideda nuo 400 °C. Toliau didinant temperatūrą iki 550 °C, trans–poliacetileno juostą užgožia D ir G smailės. I_D/I_G santykis sumažėja nuo 0,98 iki 0,87, kas rodo, kad grafitinės anglies struktūra dangoje tampa vis tvarkingesnė [3]. Dangose suformuotose 300–350 °C vyrauja C=C sp^2 bei įvairūs polimeriniai C–H_x sp^x ryšiai. Padidinus temperatūrą iki 400 °C, sp^2 ryšių koncentracija padidėja ne tik dėl grafitizacijos, bet ir dėl vandenilio išsiskyrimo iš dangos [16].

Dangos gautos 300–350 °C temperatūroje pasižymėjo tuo, kad 514 nm Ramano spektruose trans–poliacetileno juostos buvo neužgožtos D ir G smailių, taip pat spektrų kokybė buvo žymiai prastesnė dėl liuminescencijos reiškinių (žr. 3.4.2 pav.). Šių dangų spektruose G smailė yra stipriai išplatėjusi (173 ir 125 cm^{-1}), tai rodo didelį netvarkos laipsnį dangose. D (1348 ir 1347 cm^{-1}) ir G (1584 ir 1580 cm^{-1}) juostų padėtys atitinka defektuoto grafito padėtis, tačiau spektras savo forma nėra panašus į grafito tipo anglies spektrus [3, 6]. Labiausiai tikėtina, kad V1 ir V2 dangos yra polimerinės anglies bei grafito tipo anglies mišinys.



3.4.2 pav. V3–5 dangų Ramano spektrai: a– V3 (400 °C), b – V4 (500 °C), c – V5 (550 °C)

Temperatūrų intervale nuo 400 iki 550 °C D ir G smailių intensyvumas išaugo ir transpoliacetileno juostų įtaka ženkliai sumažėjo (žr. 3.4.2 pav.). Naudojant 514 nm lazerio sužadinimą, buvo nustatyta, kad G smailės V3–5 dangose pasislinko į didesnių verčių sritį, be to G juostų puspločiai stipriai sumažėjo (V3 – 65 cm^{-1} , V4 – 48 cm^{-1} , V5 – 56 cm^{-1}). Remiantis G smailių pozicijomis, būtų galima teigti, kad dangos yra nanokristalinio grafito, nes pastarojo G juosta yra ties 1600 cm^{-1} , tačiau, naudojant 514 nm sužadinimą, D padėtis, grafitinėms medžiagoms turėtų būti 1350 cm^{-1} , o V3–5 dangose D juostos padėtis kinta 1336–1339 cm^{-1} ribose. Tai rodo, kad be grafitinės anglies yra ir kitos fazės anglies. Atlikus V3–5 dangų matavimus, naudojant 633 nm sužadinimą, kaip ir tikėtasi buvo pastebėtas, grafitinėms medžiagoms būdingas D smailės poslinkis į

mažesnių verčių sritį. Nors grafitinėms medžiagoms nebūdingas G juostos poslinkis, keičiant sužadalinimui naudojamą lazerio energiją, G smailės persislinko iki 10 cm^{-1} į mažesnių verčių spektro sritį (žr. 3.4.1 lent.). Tai tik patvirtina, kad dangose yra ne vien grafitinė anglis.

3.4.1 lentelė. Anglies dangų D ir G smailių parametrai

| Bandinys | λ , nm | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G | T, °C |
|----------|----------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|-------|
| V1 | 514 | 1348 | 130 | 1584 | 173 | 0,86 | 300 |
| V2 | 514 | 1347 | 102 | 1580 | 125 | 1,43 | 350 |
| V3 | 514 | 1339 | 116 | 1600 | 65 | 0,98 | 400 |
| | 633 | 1332 | 170 | 1592 | 94 | 1,02 | |
| | 785 | 1334 | 117 | 1572 | 91 | 1,96 | |
| V4 | 514 | 1336 | 106 | 1602 | 48 | 0,89 | 500 |
| | 633 | 1323 | 125 | 1601 | 48 | 1,19 | |
| | 785 | 1314 | 110 | 1598 | 64 | 1,48 | |
| V5 | 514 | 1336 | 117 | 1603 | 56 | 0,87 | 550 |
| | 633 | 1331 | 140 | 1593 | 73 | 1,06 | |
| | 785 | 1325 | 112 | 1573 | 90 | 1,81 | |

Naudojant 785 nm sužadšinimą, dangų D ir G smailių padėtys ir toliau slenkasi į mažesnių verčių sritį. Mažiausias G ir didžiausias D smailės poslinkis pastebėtas V4 dangoje, suformuotoje 500 °C temperatūroje. Šie rezultatai gan gerai sutampa su J. Robertson [3] aprašytu D ir G smailių padėčių priklausomybe nuo lazerio bangos ilgio. Remiantis šiais duomenimis ir tuo, kad V4 dangos G smailių puspločiai visuose bangų ilgiuose yra mažiausi, galima teigti, kad šioje dangoje sp^2 ryšio kampas ir ilgis yra artimiausias tipiškam sp^2 C=C ryšiui, t.y. danga pasižymi tvarkingiausia grafitine struktūra.

IŠVADOS

1. Darbo metu, naudojantis vakuuminė, indukcinės plazmos ir atmosferinės plazmos dangų formavimo aparatu buvo suformuotos amorfinės anglies dangos.

2. Formuojant dangas atmosferos slėgyje, didinant formavimo temperatūrą (plazmos generatoriaus galią) yra gaunamos porėtesnės ir iš didesnių koloninių struktūrų sudarytos anglies dangos. Dangos suformuotos ant 300–350 °C temperatūros padėklų yra lygios, jų vidutinis šiurkštumas R_a yra 1,16 ir 0,97 nm. Nuo 400 °C prasideda salelių formavimasis ir dangos šiurkštumas didėja. Maksimali R_a vertė (4,67 nm) pasiekama, kuomet padėklo temperatūra yra 500 °C, toliau didinant temperatūrą salelių dydis ir dangos šiurkštumas mažėja.

3. Dangos užaugintos plazminio purškimo metodu, sudėtyje turi daug daugiau deguonies nei dangos suformuotos vakuume. C/O atominių koncentracijų santykis, dangų suformuotų atmosferos slėgyje, kinta nuo 3,1 iki 7,3. Mažiausiai deguonies turinčios dangos yra gaunamos, kuomet plazmos temperatūra yra didžiausia, o angliavandenilių dujų srautas yra mažiausias. Dangose, užaugintose vakuume, didinant padėklo temperatūrą nuo 300 °C iki 550 °C, C/O santykis padidėja nuo 3,8 iki 36,6.

4. Dangose užaugintose atmosferos slėgyje, vyrauja grafitinės anglies, sujungtos C=C sp^2 ryšiais, fazė. Šiuo metodu suformuotos dangos yra mikro–nanokristalinio grafito tipo, su nedideliu amorfinės anglies kiekiu. Vakuume suformuotos dangos, priklausomai nuo padėklo temperatūros yra dviejų rūšių. 300–350 °C temperatūrose buvo gautos polimerinės ir grafitinės anglies mišinys sujungtas C=C sp^2 ir įvairiais CH_x ryšiais. Esant formavimo temperatūrai ≥ 400 °C yra gaunamos mikro-nanokristalinio grafito anglies dangos.

5. Formuojant dangas atmosferos slėgyje, dangų struktūrą lemia temperatūra ir acetileno dujų srautas. Didinant temperatūrą ir mažinant acetileno dujų srautą, G smailės pusplotis ir I_D/I_G santykis mažėja, tai rodo, kad ryšių ilgis ir kampas tarp dangos anglies atomų artėja link grafitui būdingų C=C sp^2 ryšio ilgio ir kampo verčių – dangos struktūra tampa tvarkingesnė. Didinant padėklo temperatūrą vakuume, G smailės pusplotis sumažėja nuo 173 cm^{-1} iki 48 cm^{-1} , D smailė slenkasi į mažesnių verčių sritį, o G – į didesnių. Tai rodo, kad dangose mažėja polimerinės fazės koncentracija, didėja sp^2 ryšių kiekis ir anglies struktūrų tvarkingumo laipsnis.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti baigiamojo magistro projekto vadovui prof. dr. Liutaurui Marcinauskui ir doktorantui Mariui Černauskui už pagalbą, atliekant tyrimus. Taip pat esu dėkingas Lietuvos energetikos instituto plazminių technologijų laboratorijai ir vandenilio energetikos technologijų centrui už galimybę suformuoti dangas ir atlikti jų tyrimus.

Dalis magistro baigiamojo projekto duomenų buvo pristatyti žodiniame pranešime tarptautinėje „CYSENI“ konferencijoje, todėl esu labai dėkingas visiems padėjusiems pasirengti pranešimui (Vilius Dovydaitis, Liutauras Marcinauskas, Marius Černauskas, Mindaugas Milieška, Mindaugas Aikas. Investigation of argon-acetylene plasma using optical emission spectrometry. 14th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554. p. 261-268).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Elsevier. Carbon: Acceptance Rate [Interaktyvus]. 2017 [Žiūrėta 2017-05-15]. Prieiga Per: http://journalinsights.elsevier.com/journals/0008-6223/acceptance_rate
2. VETTER, J. 60years of DLC Coatings: Historical Highlights and Technical Review of Cathodic Arc Processes to Synthesize various DLC Types, and their Evolution for Industrial Applications. Surface and Coatings Technology. [interaktyvus] 2014, 257, 213-240. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.017>
3. ROBERTSON, J. Diamond-Like Amorphous Carbon. Materials Science and Engineering: R: Reports. [interaktyvus] 2002, 37(4), 129-28. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
4. MORIGUCHI, H., OHARA, H. and TSUJIOKA, M. History and Application of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes. Sei Tech Rev. [interaktyvus] 2016, 82, 52-58. Prieiga per: <http://global-sei.com/technology/tr/bn82/pdf/82-09.pdf>
5. REN, S., et al. Improved Adaptability of Polyaryl-Ether-Ether-Ketone with Texture Pattern and Graphite-Like Carbon Film for Bio-Tribological Applications. Applied Surface Science. [interaktyvus] 2017, 400, 24-37. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.159>
6. WANG, Y., et al. Interlayer Design for the Graphite-Like Carbon Film with High Load-Bearing Capacity Under Sliding Friction Condition in Water. Applied Surface Science. [interaktyvus] 2014, 311, 816-824. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.172>
7. ZHANG, H., et al. Acetylene Black Agglomeration in Activated Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitor Electrodes. Solid State Ionics, 10/15, 2008, vol. 179, no. 33-34. pp. 1946-1950. ISSN 0167-2738.
8. KAVALIAUSKAS, Ž., PRANEVIČIUS, L., MARCINAUSKAS, L. and VALATKEVIČIUS, P. Atmospheric Plasma Carbon Materials for Supercapacitor Electrodes. Electrical Review, 2010, vol. 86. pp. 92-94. ISSN 0033-2097
9. ISMAIL, R.A., HAMOUDI, W.K. and SALEH, K.K. Effect of Rapid Thermal Annealing on the Characteristics of Amorphous carbon/n-Type Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. Materials Science in Semiconductor Processing. [interaktyvus] 2014, 21, 194-199. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.027>
10. HONG, Z. and SHIUE, S. Effects of Annealing Temperature on Characteristics of Amorphous Nickel Carbon Thin Film Alloys Deposited on n-Type Silicon Substrates by Reactive Sputtering. Thin Solid Films. [interaktyvus] 2016, 618, 21-27. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.032>
11. PANDEY, B., et al. Effect of Nickel Incorporation on Microstructural and Optical Properties of Electrodeposited Diamond Like Carbon (DLC) Thin Films. Applied Surface Science. [interaktyvus] 2012, 261, 789-799. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.101>
12. LIN, Y., et al. Annealing Effect on the Structural, Mechanical and Electrical Properties of Titanium-Doped Diamond Like Carbon Films. Thin Solid Films. [interaktyvus] 2009, 518(5), 1503-1507. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.096>
13. LI, H., et al. Annealing Effect on the Structure, Mechanical and Tribological Properties of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films. Thin Solid Films. [interaktyvus] 2006, 515(4), 2153-2160. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.018>

14. XIE, Z., et al. Influence of High Temperature Annealing on the Structure, Hardness and Tribological Properties of Diamond-Like Carbon and TiAlSiCN Nanocomposite Coatings. *Applied Surface Science*. [interaktyvus] 2011, 258(3), 1206-1211. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.072>
15. HOPF, C., et al. Characterization of Temperature-Induced Changes in Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films. *Diamond and Related Materials*. [interaktyvus] 2013, 37, 97-103. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.05.004>
16. PARDANAUD, C., et al. Raman Spectroscopy Investigation of the H Content of Heated Hard Amorphous Carbon Layers. *Diamond and Related Materials*. [interaktyvus] 2013, 34, 100-104. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.02.009>
17. SAKATA, T., et al. Effects of Substrate Temperature on Physical Properties of Amorphous Carbon Film Synthesized Under Atmospheric Pressure. *Surface and Coatings Technology*. [interaktyvus] 2010, 205, S414-S417. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.139>
18. ZAVALEYEV, V., WALKOWICZ, J., GRECZYNSKI, G. and HULTMAN, L. Effect of Substrate Temperature on Properties of Diamond-Like Films Deposited by Combined DC Impulse Vacuum-Arc Method. *Surface and Coatings Technology*. [interaktyvus] 2013, 236, 444-449. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.023>
19. PENKOV, O.V., KHADEM, M., LIM, W. and KIM, D. A Review of Recent Applications of Atmospheric Pressure Plasma Jets for Materials Processing. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015. [interaktyvus] 12, 2, 225-235. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9638-z>
20. TENDERO, C., et al. Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1, 2006, vol. 61, no. 1. pp. 2-30. ISSN 0584-8547.
21. MERCHE, D., VANDENCASTEELE, N. and RENIERS, F. Atmospheric Plasmas for Thin Film Deposition: A Critical Review. *Thin Solid Films*, 4/30, 2012, vol. 520, no. 13. pp. 4219-4236. ISSN 0040-6090.
22. NOBORISAKA, M., et al. Synthesis of Diamond-Like Carbon Films on Planar and Non-Planar Geometries by the Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics*. [interaktyvus] 2012, 51(9R), 090117. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.090117>
23. SAKATA, T., et al. Effects of Substrate Temperature on Physical Properties of Amorphous Carbon Film Synthesized Under Atmospheric Pressure. *Surface and Coatings Technology*, 12/25, 2010, vol. 205, Supplement 1. pp. S414-S417 ISSN 0257-8972.
24. SUZUKI, T. and KODAMA, H. Diamond-Like Carbon Films Synthesized Under Atmospheric Pressure Synthesized on PET Substrates. *Diamond and Related Materials*, 0, 2009, vol. 18, no. 5-8. pp. 990-994. ISSN 0925-9635.
25. SOHBATZADEH, F., et al. Characterization of Diamond-Like Carbon Thin Film Synthesized by RF Atmospheric Pressure Plasma Ar/CH₄ Jet. *Superlattices and Microstructures*, 1, 2016, vol. 89. pp. 231-241. ISSN 0749-6036.
26. MARCINAUSKAS, L., SILINSKAS, M. and GRIGONIS, A. Influence of Standoff Distance on the Structure and Properties of Carbon Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Jet. *Applied Surface Science*, 2011. [interaktyvus] 257(7), 2694-2699. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.047>

27. MARCINAUSKAS, L., ČERNAUSKAS, M., MILIEŠKA, M. and RESO, D. The Effect of Hydrogen Addition in ArgonAcetylene Plasma on the Structure of Amorphous Carbon Films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017 [interaktyvus]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.021>
28. Patents: Plasma jet CVD method of depositing diamond or diamond-like films (US 5667852 A) 1997. Žiūrėta [2017–05–15]. Prieiga per: <https://www.google.com/patents/US5667852>
29. ZHAO, M., OWANO, T.G. and KRUGER, C.H. Optical Diagnostics of an Atmospheric Pressure Diamond-Depositing DC Plasma Reactor. *Diamond and Related Materials*, 0, 2001, vol. 10, no. 9–10. pp. 1565-1568. ISSN 0925-9635.
30. RICCI CASTRO, A.H., et al. Deposition of Thin Films using argon/acetylene Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Surface and Coatings Technology*, 2/25, 2017, vol. 312. pp. 13-18. ISSN 0257-8972.
31. LEE, K.H., et al. The Enhanced Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes using an Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Materials Letters*, 8/31, 2008, vol. 62, no. 23. pp. 3849-3851. ISSN 0167-577X.
32. OKUMURA, T. Inductively Coupled Plasma Sources and Applications. *Physics Research International* [interaktyvus] 2011, vol. 2010. Prieiga per: doi:10.1155/2010/164249
33. BOGAERTS, A. and AGHAEI, M. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Insights through Computer Modeling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. [interaktyvus] 2017. Prieiga per: DOI: 10.1039/C6JA00408C
34. KHATIR, S., HIROSE, A. and XIAO, C. Coating Diamond-Like Carbon Films on Polymer Substrates by Inductively Coupled Plasma Assisted Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 8/25, 2014, vol. 253. pp. 96-99. ISSN 0257-8972.
35. ZUO, Y., et al. Growth of Nanocrystalline Diamond by Dual Radio Frequency Inductively Coupled Plasma Jet CVD. *Diamond and Related Materials*, 3, 2017, vol. 73. pp. 67-71. ISSN 0925-9635.
36. YU, S.J., et al. CVD of Hard DLC Films in a Radio Frequency Inductively Coupled Plasma Source. *Thin Solid Films*, 6/30, 2001, vol. 390, no. 1–2. pp. 98-103. ISSN 0040-6090.
37. CHENG, L., et al. Low Temperature Synthesis of Graphite on Ni Films using Inductively Coupled Plasma Enhanced CVD. *Journal of Materials Chemistry C*. [interaktyvus] 2015, 3(20), 5192-5198. Prieiga per: DOI: 10.1039/C5TC00635J
38. CUXART, M.G., et al. Inductively Coupled Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (rPE-CVD) as a Versatile Route for the Deposition of Graphene Micro- and Nanostructures. *Carbon*, 6, 2017, vol. 117. pp. 331-342. ISSN 0008-6223.
39. MARCINAUSKAS, L. *Amorfinių Anglies Dangų Formavimas iš Acetileno Ir Sočiųjų Angliavandenilių Panaudojant Elektros Lanką*. Daktaro disertacija, Kauno technologijos universitetas, 2006.
40. RUTKŪNIENĖ, Ž., GRIGONIS, A. and Kauno technologijos universitetas. *Atominių Dalelių Sąveika Su Medžiaga: Laboratoriniai Darbai: Mokomoji Knyga*. Šiauliai: Šiaulių Universiteto Leidykla, 2007. ISBN 9789986388449.
41. TAMULEVIČIUS, S., ANDRULEVIČIUS, M. and Kauno technologijos universitetas. *Medžiagų Analizės Metodai: Mokomoji Knyga*. Kaunas: Vitae Litera, 2007 ISBN 9789955686422.
42. MAKUŠKA, R. and Vilniaus universitetas. *Polimerų Tyrimo Metodai*. 1-a laida ed. Vilnius i.e. Kaunas: TEV i.e. Technologija, 2012. ISBN 9786094331480.

43. Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). [Interaktyvus]. 2014 [Žiūrėta 2017-05-15].
Prieiga per: [Http://cfamm.Ucr.edu/documents/eds-intro.Pdf](http://cfamm.Ucr.edu/documents/eds-intro.Pdf).
44. EDAX: Energy Dispersive Spectroscopy. Second Edition.[Interaktyvus]. 2015 [Žiūrėta 2017-05-15]. Prieiga
per: www.Edax.com/download/EKB_Energy_Dispersive_Spectroscopy_LR.Pdf.
45. SMITH, E. and DENT, G. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. John Wiley & Sons, 2013,
pp. 2–8. ISBN 0–471–49794–0
46. . LEWIS, I.R. and EDWARDS, H. Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the
Process Line. CRC Press, 2001, pp. 988–990. ISBN 0824705572