

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

DAINIUS VIRGANAVIČIUS

**TVARKIŲ DVIMAČIŲ NANOMETRINIŲ MATMENŲ
STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS IR TYRIMAI**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2012–2017 metais Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T).

Redagavo: Inga Nanartonytė (leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Arvidas GALDIKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Mindaugas ANDRULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Dr. Juris PRIKULIS (Latvijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Doc. dr. Arūnas ŠETKUS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika, 02P);

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. sausio 12 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. + 370 37 300 042; faks. + 370 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2017 m. gruodžio 12 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Apačioje yra daugybė vietos (angl. *There's plenty of room at the bottom*) – taip pavadintą pranešimą žymus fizikas R. Feinmanas dar 1959 m. perskaitė Amerikos fizikų draugijos susitikime [1]. Savo kalboje jis išdėstė technologinę itin mažų matmenų inžinerijos ir gamybos viziją. Jo iškeltos idėjos tada pranoko savo laikmetį ir, kaip dabar matyti, buvo nepaprastai tikslios. Tarp daugybės dalykų Feinmanas numatė elektronų pluošto panaudojimą dideliame kiekiui informacijos labai mažuose plotuose užrašyti, integrinių elektroninių grandynų atsiradimą ir jų įtaką elektroninių skaičiavimo mašinų ir informacijos apdorojimo sistemoms, mašinų, galinčių skaityti ir atkurti genus karpant DNR molekules, atsiradimą ir veikimo principus [2]. Visos šios išvalgos išsakytos tada, kai žodis *lustas* dar nebuvo leksikono dalis. Abstrakčių idėjų daiktų miniatiūrizacijos plotmėje būta ir anksčiau, tačiau Feinmanas buvo vienas pirmųjų, supratusių, koks milžiniškas potencialas atsivertų, jei tik neįprastos materijos savybės, pasireiškiančios atomų ir molekulių lygmeniu, būtų pažabotos ir pritaikytos praktiniam naudojimui. Todėl jau tada jis ragino nedelsti ir imtis veiksmų.

Puslaidininkų pramonė buvo pirmoji, pasukusi elementų mažinimo keliu. Pusę amžiaus besitęsiantis technologijų tobulinimas ir gamybos proceso pažanga suteikė galimybę sutalpinti vis daugiau tranzistorių to paties dydžio luste. Tai leido į kompiuterių lustus, pagamintus 2017 m., patalpinti kelis milijardus tranzistorių, nors pirmieji, pagaminti 1970 m., jų turėjo kelis tūkstančius [3]. Taip sparčiai didėjantis skaičiavimo pajėgumas pakurstė proveržį informacinių technologijų srityje, kuri šiuo metu tiesiogiai ir netiesiogiai prisideda prie maždaug trečdalis visos ekonominės veiklos pasaulio mastu sukūrimo [4]. Miniatiūrizacijos tendencija, prasidėjusi puslaidininkų gamyboje, vis labiau plečiasi į kitas mokslo ir technologijų sritis. Galimybė kontroliuoti struktūrą su nanometru (10^{-9} m) eilės raiška leidžia kurti medžiagas, pasižyminčias unikaliomis savybėmis ir pageidaujama atsaku į tam tikrą poveikį.

Taip sukonstruotos medžiagos turi platų panaudojimo sričių spektrą – nuo medicinos iki tekstilės, – todėl labai tikėtina, kad nanotechnologijų sukeltas proveržis ilgainiui bus dar ryškesnis nei sukeltas informacinių technologijų.

Unikalios nanomedžiagų savybės dažnu atveju pasireiškia tik tvarkiose nanometrinių ir submikrometrinių objektų struktūrose ir atsiranda dėl jų bendro atsako į tam tikrą poveikį, pvz., paviršiaus superhidrofobiškumas arba tarpusavio sąveikos tarp atskirų elementų (pvz., paviršiaus plazmonų rezonansas). Todėl norint sukurti funkcionalius prietaisus, kuriuose būtų išnaudojamos unikalios nanomedžiagų savybės, būtina tiksliai išdėlioti tokius objektus ant paviršiaus, kontroliuojant jų dydį, formą ir padėtį. Dėl šios priežasties technologinis progresas „apačioje“ daugiausia priklauso nuo apdirbimo metodų, kurie leidžia skirtingose medžiagose suformuoti submikrometrinių ir nanometrinių matmenų struktūras.

Toks struktūrizavimas gali būti atliekamas taikant vadinamąją *iš viršaus į apačią* (angl. *top-down*) formavimo strategiją, kai tam tikru būdu makroskopinių matmenų objektas yra apdirbamas suformuojant norimo dydžio struktūrą, arba taikant vadinamąją *iš apačios į viršų* (angl. *bottom-up*) formavimo strategiją, kai atskiri atomai ar molekulės savaimė susirenka į norimas kompozicijas dėl tarpusavio sąveikos ar išorinių jėgų poveikio.

Šiame darbe siekiama išvystyti ir išstbulinti kombinuotus formavimo metodus, jungiančius abi strategijas, ir juos pritaikyti struktūrizuojant plonas dangas bei formuojant tvarkingus nanodalelių masyvus. Dangos, kurias buvo siekiama struktūrizuoti šiame darbe, priklauso deimanto tipo anglies dangų (DTAD) grupei.

DTAD – tai amorfinės struktūros medžiaga, susidedanti iš padriko tinklo sp^2 ir sp^3 tipo kovalentiniais ryšiais susijungusių anglies atomų, kur dalis jungčių užpildyta vandeniliu ar kitomis priemaisomis. Būtent sp^3 tipo jungtys ir suteikia šioms dangoms dalį savybių, kurios būdingos deimantui. Dėl tokių savybių, kaip didelis kietumas, optinis skaidrumas bei cheminis inertiškumas, ir tinkamumo auginti kambario temperatūros sąlygomis DTAD yra labai perspektyvi struktūrinė medžiaga, pasižyminti dideliu pritaikomumu. Tvarkios mikro- ir nanometrinių matmenų struktūros, suformuotos DTAD, yra pritaikomos tokiose srityse, kaip spaudų nanoįspaudimo litografijai gamyba [5], rentgeno spindulių [6] ir infraraudonųjų spindulių optika [7] bei optiniai jutikliai [8]. Auginimo metu į DTAD gali būti įterpta metalo priemaišų, pvz., sidabro, suformuojant nanokompozicinę dangą su sidabro dalelėmis anglies matricoje. Tokios metalu papildytos dangos pasižymi įdomiomis optinėmis [9], elektrinėmis [10], magnetinėmis [11], antibakterinėmis [12] ir tribologinėmis [13] savybėmis, kurios priklauso nuo dalelių dydžio bei koncentracijos. Todėl apdirbimo procedūra, leidžianti koreguoti tokių dangų sudėtį po užauginimo, būtų labai reikalinga.

Nepaisant didelio potencialo, DTAD struktūrizavimas yra sudėtingas procesas, dažnai atliekamas naudojant daugiasluoksnes ęsdinimo kaukes [14], taikant sudėtingas ęsdinimo procedūras [15–18], yra paremtas nenašiu struktūrų formavimo metodu [19] arba gali užtikrinti tik labai ribotas struktūrizavimo galimybes [20]. Šiame darbe buvo siekiama sukurti naują, inovatyvų metodą, parentą įspaudžiamos kietos kaukės panaudojimu nanoįspaudimo litografijos procese kartu taikant reaktyvųjį joninį ęsdinimą, kuris leistų tiesiogiai ir efektyviai struktūrizuoti DTAD ir DTAD, legiruotas sidabru (DTAD:Ag). Proceso efektyvumas ir tikslumas buvo įvertintas formuojant subbanginio periodo gardeles, kuriose pasireiškia nukreiptųjų bangolaidinių modų rezonansas (angl. *guided-mode resonance*) ir kurios gali būti panaudojamos kaip optinio lūžio rodiklio jutikliai. DTAD:Ag buvo apdirbamos plazma siekiant atskleisti sidabro pasiskirstymą skirtingo tipo dangose ir kontroliuoti dalelių dydį bei kiekį dangos paviršiuje.

Paviršiaus struktūrizavimas taikant vien tik iš viršaus į apačią formavimo strategiją ne visada gali užtikrinti trokštamą struktūrų kokybę, formos tikslumą, padėties apibrėžtumą ar funkcionalumą. Kita vertus, iš apačios į viršų formavimo strategija, paremta koloidinės chemijos metodais, leidžia realizuoti skirtingo dydžio, formos bei sudėties daleles [21]. Didelis tokių dalelių pranašumas yra tai, kad jos pasižymi kristaline struktūra ir lygiu paviršiumi, priešingai nei iš viršaus formuoti atitikmenys, kurie dažniausiai turi polikristalinę ar amorfinę struktūrą [22]. Taip pat koloidines daleles galima lengvai funkcionalizuoti įterpiant fluorescencinį dažą ar organinių molekulių ant paviršiaus.

Tokių dalelių, kaip konstrukcinių elementų, panaudojimas formuojant įvairius prietaisus yra ypač viliojantis. Tačiau, kaip minėta, tam reikia jas integruoti ant paviršių ir turėti galimybę suformuoti norimos formos struktūras, tiksliai kontroliuojant dalelių padėtį dideliuose paviršiaus plotuose. Dalelių užnešimas iš koloidinių tirpalų ant topografiškai struktūrizuotų paviršių panaudojant kapiliarines jėgas išsiskiria iš kitų, nes sujungia abi formavimo strategijas suteikdamas pozicionavimo tikslumą su tikslia formos ir kompozicijos kontrole. Viena iš sričių, kur tokiu būdu suformuoti dalelių masyvai gali būti pritaikyti, – tai optiniai saugos ženklai. Skirtingų spalvų fluorescuojančias daleles išdėsčius ant paviršiaus galima suformuoti unikalias, neatkartojamas kompozicijas. Norint atlikti tikslų ir kontroliuojamą dalelių užnešimą, reikia tam skirtos įrangos. Doktorantūros studijų metu toks prietaisas buvo sukurtas ir ištestuotas. Dalelių užnešimo procesas buvo tyrinėjamas siekiant įvertinti tam tikrų parametrų įtaką užnešimo proceso efektyvumui, analizuotos galimybės naudoti tokias dalelių kompozicijas optiniams saugos ženklams gaminti.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šios disertacijos tikslas – sukurti ir išstobulinti naujus, inovatyvius metodus, skirtus formuoti tvarkioms dvimačių nanometrinių matmenų struktūroms, kurias būtų galima pritaikyti optiniams jutikliams bei saugos ženklams gaminti. Darbas apima deimanto tipo anglies dangų (DTAD) ir deimanto tipo anglies dangų, legiruotų sidabro nanodalelėmis (DATD:Ag), apdirbimą ir struktūrizavimą bei tvarkaus nanodalelių išdėstymo, paremto kapiliarinių jėgų poveikiu, proceso pritaikymą ir tobulinimą.

Siekiant įgyvendinti užsibrėžtą darbo tikslą buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Sukurti technologinį procesą, paremtą litografijos ir reaktyviojo joninio esdinimo technologijomis, kuris leistų efektyviai formuoti keleto šimtų nanometrų ir mažesnių matmenų struktūras DATD dangose, užtikrinant proceso atkartojamumą ir kontrolę.
2. Taikant sukurtą procesą DTAD dangose suformuoti subbanginių matmenų periodo difrakcines gardeles, kurias būtų galima integruoti į originalios konstrukcijos matavimų stendą, iširti jų optinį atsaką,

- nustatyti jautrumą optinio lūžio rodiklio pokyčiams ir įvertinti jų, kaip optinių jutiklių, panaudojimo galimybes.
3. Išanalizuoti ėsdinimo plazma poveikį DATD:Ag paviršiaus morfologijai ir savybėms.
 4. Suprojektuoti ir sukonstruoti originalų tvarkaus dalelių užnešimo prietaisą, kurio veikimas pagrįstas kapiliarinių jėgų poveikiu, leidžiantį tiksliai nusodinti mikro- ir nanodaleles iš koloidinių tirpalų ant struktūrizuotų paviršių į griežtai apibrėžtas kompozicijas.
 5. Nustatyti kapiliarinio dalelių užnešimo proceso dėsningumus, išsiaiškinant procesą lemiančių parametrų įtaką užnešimo našumui ir efektyvumui.

Mokslinis darbo naujumas ir praktinė vertė

1. Buvo sukurtas originalus ir novatoriškas metodas, skirtas DTAD struktūrizuoti. Procesas pagrįstas išpaudžiamos kietos kaukės panaudojimu nanošpaudimo litografijos procese, kuris kartu taikant reaktyvų joninį ėsdinimą leidžia piešinio reljefą efektyviai ir kokybiškai perkelti į DTAD.
2. Pritaikant sukurtą procesą DTAD dangose buvo suformuotos periodinės struktūros, kuriose pasireiškia nukreiptųjų bangolaidinių modų rezonansas. Šios struktūros panaudotos kaip optiniai lūžio rodiklio jutikliai. Jutiklių testavimas atskleidė, kad buvo pasiektas 450 % jautrumo padidėjimas, palyginti su panašiais šio tipo jutikliais, pagamintais taikant kitą formavimo strategiją.
3. Pademonstruota, kad taikant plazminį ėsdinimą, kurio metu selektyviai šalinama anglies matrica, DTAD:Ag dangose galima kontroliuoti sidabro kiekį ir dalelių dydį dangos paviršiuje.
4. Buvo sukonstruotas ir ištestuotas originalus kapiliarinio dalelių užnešimo prietaisas, nustatyti dalelių užnešimo procesą lemiantys dėsningumai. Šie darbai atspindi pirmuosius žingsnius koloidinių dalelių manipuliavimo srityje ir padeda pagrindą būsimiems tyrimams. Sukurtas prietaisas bus naudojamas kaip tiriamosios įrangos bazės dalis ir ateityje bus pasitelkiamas vystant tyrimus optinių jutiklių, spektroskopijos, plazmonikos, saugos ženklų gamybos ir kitose srityse.
5. Pirmą kartą buvo kompleksiskai ištirtas ir kiekybiškai apibūdintas dalelių užnešimo procesas pradinėje stadijoje, kai pereinama tarp skirtingo užnešimo efektyvumo režimų. Įvertinta svarbiausių parametrų – koloidinio tirpalo temperatūros ir užnešimo greičio – įtaka proceso dinamikai.
6. Buvo pademonstruota, kad galima išdėstyti skirtingo dydžio daleles ant to paties bandinio, turinčio tik vieno tipo dalelių pagavimo vietas, taip, kad jos tarpusavy nesimaišytų, t. y. kad skirtingo dydžio dalelės užimtų

skirtingas vietas. Tai pasiekta taikant skirtingo efektyvumo užnešimo režimus ir atliekant keletą pakartotinių dalelių nusodinimų ant to paties bandinio.

Autoriaus indėlis

Disertacijoje pateikiami tyrimų rezultatai buvo gauti doktorantūros studijų Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute metu (2012–2017 m.). Dalis darbų (DTAD struktūrizavimo proceso kūrimas, optinių jutiklių lustų ir dalelių užnešimo šablonų gamyba) buvo atlikta Polo Šererio institute (*Paul Scherrer Institut, PSI*) Šveicarijoje autoriaus mokslinės stažuotės, kuri truko nuo 2014 m. rugsėjo iki 2015 m. spalio, metu. Stažuotė atlikta vykdant projektą ir finansuota Šveicarijos *Sciex-NMS^{ch}* stipendijų fondo.

Autorius planavo ir vykdė tyrimus konsultuodamasis su moksliniu vadovu prof. Sigitu Tamulevičiumi. Stažuotės Šveicarijoje metu tyrimai buvo vykdomi vadovaujant dr. Helmutui Šiftui (Helmut Schift). Daugumą technologinių procesų ir analitinių matavimų, taip pat duomenų analizę bei rezultatų interpretavimą autorius atliko savarankiškai. Vis dėlto pabrėžtina, kad disertacijoje aprašytiems tyrimams atlikti buvo taikoma gausybė sudėtingų, didelio patyrimo reikalaujančių technologinių procesų ir analizės metodų. Savaime suprantama, kad vienas žmogus negali jų visų išmanyti ir kokybiškai atlikti. KTU ir PSI mokslininkai ir techninis personalas svariai prisidėjo prie šioje disertacijoje pateikiamų rezultatų gavimo. Vitoldas Kopustinskas ir dr. Andrius Vasiliauskas padėjo auginti DTAD ir DTAD:Ag dangas. Vitoldas Kopustinskas taip pat prisidėjo atliekant DTAD:Ag ėsdinimą plazmocheminiu būdu. Dr. Asta Tamulevičienė atliko topografinius atominių jėgų mikroskopijos ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijos matavimus. Dr. Robertas Kirchneris formavo struktūras silicio šablonuose taikydamas elektronų pluošto litografijos procesą. Šie šablonai vėliau buvo naudojami raštui perkelti nanoįspaudimo litografijoje ar liejimo būdu formuojant pagrindus kapiliarinio dalelių užnešimo procesui. Konradas Vogelsangas pagelbėjo atliekant techninių procesų paruošiamuosius darbus. Lukas Stankevičius prisidėjo prie DTAD dangose suformuotų gardelių optinio atsako skaitmeninio modeliavimo, Mindaugas Juodėnas – prie kapiliarinio dalelių užnešimo eksperimentų atlikimo. Dr. Tomas Tamulevičius ir dr. Victoras J. Cadarso pagelbėjo pasidalydami savo patirtimi, įžvalgomis ir patarimais sprendžiant iškilusius sunkumus. Autorius norėtų nuoširdžiai padėkoti visiems, prisidėjusiems prie šio darbo tikslo įgyvendinimo, padėjusiems nepaklęsti ir motyvavusiems siekti tikslo klaidžiamame mokslinių tyrimų kely.

Doktorantūros studijų metu siekiant įgyvendinti užsibrėžtus tikslus buvo sukonstruota keletas originalių prietaisų: interferencinės litografijos stendas ir kapiliarinio dalelių užnešimo įrenginys. Autorius aktyviai dalyvavo atliekant projektavimo, tam tikrų komponentų gamybos, surinkimo ir testavimo darbus.

Studijų metu publikuoti straipsniai, kuriuose autorius nurodomas kaip pirmasis, daugiausia buvo parengti jo paties. Rengiant kitas publikacijas svarus autoriaus indėlis buvo atlikti matavimai, skaičiavimai ir pagalba rašant atskirus skyrius.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Termoplastinis rezistas SiPol, turintis kovalentiškai įkomponuoto silicio, gali būti naudojamas kaip efektyvi kieta kaukė, kurią galima tiesiogiai struktūrizuoti nanoįspaudimo litografijos būdu perkeltiant struktūras į DTAD. SiPol panaudojimas užtikrina 1:4 išdėlinimo plazma selektyvumą DTAD ir 1:2,5 selektyvumą DTAD:Ag atžvilgiu.
2. Adhezijos problemos, pasireiškiančios SiPol rezistą tiesiogiai aplikuojant ant DTAD, sėkmingai pašalinamos taikant žemos temperatūros, neviesiško užpildymo nanoįspaudimo litografijos procesą. Šis būdas leidžia ne tik pasiekti beveik nulinį liekamąjį sluoksnį, bet ir supaprastinti įprastą praktiką, kai naudojamas tarpinis sluoksnis, pašalinant tarpinius struktūrizavimo proceso žingsnius.
3. DTAD dangose suformuotų gardelių optinis atsakas gerai sutampa su modeliavimo rezultatais ir pasižymi dideliu jautrumu, siekiančiu 319 nm/LRV (lūžio rodiklio vienetu), lūžio rodiklio pokyčiams artimoje gardelėi aplinkoje.
4. DTAD:Ag dangų plazminis apdirbimas, kurio metu selektyviai šalinama anglies matrica, leidžia efektyviai kontroliuoti sidabro kiekį bei dalelių dydį dangos paviršiuje. Dangose, kurių sudėtyje yra daugiau kaip 5 % sidabro, apdirbimo metu pasireiškia Ostvaldo koaguliacijos (angl. *Ostwald ripening*) ir koalescencijos nulemtas sidabro dalelių stambėjimas.
5. Kapiliarinis dalelių nusodinimas, kurio metu skirtingo dydžio dalelės nesimaišo tarpusavy, ant pagrindo, turinčio tik vieno tipo pagavimo vietas, gali būti atliktas taikant keletą pakartotinių dalelių nusodinimų skirtingo užnešimo efektyvumo režimais.

Darbo apimtis ir struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalgos, taip pat tyrimo metodikos ir rezultatų aptarimo skyriai, išvados. Darbe pateikti vartotų santrumpų, naudotų literatūros šaltinių ir publikacijų sąrašai. Bendra disertacijos apimtis – 120 puslapių.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Literatūros apžvalgoje supažindinama su unikalėmis medžiagų savybėmis, pasireiškiančiomis, kai struktūriniai matmenys pasiekia nanometrų (10^{-9} m) eilės dimensijas. Aptariama šių savybių prigimtis ir praktinio pritaikymo galimybės. Supažindinama su tokių struktūrų formavimu taikant *iš viršaus į apačią* ir *iš apačios į viršų* strategijas. Aptariami jų privalumai ir trūkumai bei galimybės. Taip pat supažindinama su kapiliarinio dalelių nusodinimo technologija, kuri tarsi sujungia abu metodus; aptariami naujausi pasiekimai šioje srityje. Apibūdinamos deimanto tipo anglies dangos ir jų savybės, aptariamas nukreiptųjų bangolaidinių modų rezonanso reiškinio paremtų optinių lūžio rodiklio jutiklių veikimas.

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

Dangų auginimas

Šiame darbe naudotos DTAD buvo auginamos iš acetileno dujų jonų pluošto sintezės būdu, naudojant uždarojo dreifo jonų šaltinį. Šio tipo sistemose maitinančiųjų dujų ar garų srautas stipriais elektromagnetiniais laukais yra suaktyvinamas, iš dalies jonizuojamas ir nukreipiamas link padėklo, ant kurio auginama danga. Šis metodas leidžia pasiekti santykinai didelį dangų augimo greitį ir suteikia plačias proceso parametrų varijavimo galimybes. Dangoms auginėti naudotas įrenginys URM 3.279.053, kurį sudaro dujų tiekimo sistema, vakuuminė kamera, jonų šaltinis, bandinių laikiklis ir valdymo sistema. Dangos auginamos kambario temperatūros sąlygomis, esant $1 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ Pa darbiniam dujų slėgiui, naudojant 800 ± 20 eV jonų pluošto energiją ir esant $0,1 \pm 0,01$ mA/cm² srovės tankiui.

DTAD: Ag auginamos reaktyviojo magnetroninio dulkinimo būdu. Augimo proceso metu medžiagos šaltinis yra bombarduojamas įgreitintais jonais, kurie gaunami tarp šaltinio ir pagrindo sukuriama žėrinčio išlydžio plazmą ir magnetiniais laukais nukreipiami link taikinio. Balistiniai susidūrimai išmuša medžiagos atomus, šie nusėda ant pagrindo ir formuoja dangą. Kaip darbinės dujos plazmai sukurti dažniausiai naudojamos inertinės dujos, pvz., argonas. Norint gauti kompozitines dangas, naudojamos reaktyviosios dujos ar jų mišiniai. Modifikuotas VY-1A (*Smorgon*) įrenginys su nuolatinės srovės magnetronu naudotas sidabru legiruotoms dangoms formuoti. Auginimo procesas atliktas naudojant 99,99 % grynumo Ag katodą argono ir acetileno dujų plazmoje. Skirtingo santykio dujų mišiniai naudoti siekiant paruošti dangas, kuriose sidabro koncentracija būtų skirtinga. Dangos auginamos ant silicio ir borosilikatinio stiklo padėklų.

Dangų struktūrizavimas

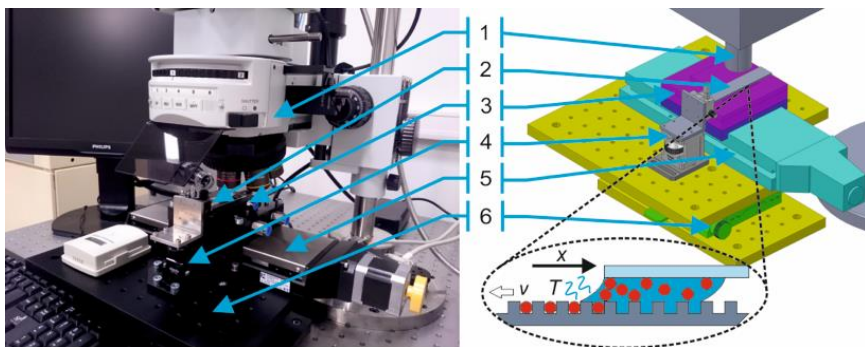
DTAD bei DTAD:Ag paviršiai buvo struktūrizuojami taikant pažangius litografinius ir sausojo ėsdinimo metodus. Atitinkamos struktūros buvo antrinamos terminio nanoįspaudimo litografijos būdu. Procesas atliktas HEX03 (*Jenoptik*) įrenginiu. Antrinimo metu silicio spaudas, kurio atvirktinį vaizdą norima atkartoti ant bandinio, esant terminiam poveikiui, tiesioginio kontakto būdu įspaudžiamas specialiaame termoplastinio rezisto sluoksnyje, kuriuo prieš procesą padengiami bandiniai. Šiuo atveju buvo naudojamas SiPol (*Microresit GmbH*) termoplastinis rezistas, pasižymintis žema stiklėjimo temperatūra (63 °C) ir turintis ~10 % silicio.

Spaudas buvo gaminamas taikant elektronų pluošto litografiją. Raštas suformuotas *EBPG5000Plus* (*Vistec*) įrenginiu ir perkeltas į silicį reaktyviojo joninio ėsdinimo būdu naudojant C_4F_8/SF_6 dujų plazmą. Nanoįspaudimo litografijos būdu ant dangų esančiame rezisto sluoksnyje suformuotas reljefas buvo naudojamas kaip kaukė – per jos angas buvo ėsdinama žemiau esanti DTAD, taip perkeliant norimą raštą. DTAD buvo ėsdinamos reaktyviojo joninio ėsdinimo būdu naudojant indukciškai sužadintą deguonies plazmą. Ėsdinimas atliktas RIE100 (*Oxford Instruments*) įrenginiu.

Tvarkus dalelių užnešimas

Tvarkaus dalelių užnešimo ant struktūrizuotų paviršių procesai buvo atlikti naudojant doktorantūros studijų metu sukonstruotą originalios konstrukcijos įrenginį, paremtą *Heiko Wolf* (IBM) dizainu. Įrenginį sudaro optinis mikroskopas, motorizuotas didelio tikslumo transliatorius, vakuuminis bandinio laikiklis su temperatūros valdymo sistema, lašo prispaudimo sistema ir pozicionavimo stendas, leidžiantis keisti bandinio padėtį mikroskopo objektyvo atžvilgiu. Scheminis įrenginio vaizdas kartu su fotografija bei užnešimo procesą vaizduojančia iliustracija pateikti 1 pav. Dalelėms išdėlioti panaudojamos kapiliarinės jėgos. Užnešimo procesas atliekamas tempiant koloidinės dalelių suspensijos lašą struktūrizuoto pagrindo paviršiumi. Esant terminiam poveikiui, lašas garuoja, jo viduje sukuriama konvekcinių srovės. Jos daleles iš lašo gelmių plukdo link trijų fazių kontaktinės linijos. Kontaktinėje srityje susikaupusios dalelės iškreipia lašo menisko išlinkimo kreivumą. Ši deformacija lemia priešinga kryptimi (link pagrindo) veikiančios kapiliarinės jėgos atsiradimą. Veikiant šiai jėgai dalelės, užkliuvusios už atitinkamai suformuotų pagrindo reljefo kliūčių, nusėda ant paviršiaus suformuodamos struktūras, atkartojančias pagrindo raštą. Kliūtys gali būti duobučių ar iškilimų pavidalo.

Sukonstruotu įrenginiu galima preciziškai kontroliuoti lašo temperatūrą 0,01 °C tikslumu ir lašo judėjimo greitį su 100 nm/s raiška. Mikroskopo su kameromis (didelės greitaiveikos monochromatine ir RGB) sistema leidžia realiuoju laiku stebėti ir registruoti užnešimo procesą.



1 pav. Dalelių užnešimo prietaisas: 1 – optinis mikroskopas; 2 – stiklinė lašo prispaudimo plokštelė; 3 – bandinio laikiklis; 4 – lašo prispaudimo plokštelės pozicionavimo sistema; 5 – didelio tikslumo motorizuotas transliatorius; 6 – pozicionavimo sistema. Grafinis intarpas vaizduoja dalelių užnešimo procesą

Padėklų dalelių užnešimo procesui gamyba

Struktūrizuoti padėklai, ant kurių užnešamos dalelės, buvo gaminami liejimo būdu atkartojant atvirkštinį spaudo geometrijos vaizdą polimero sluoksnyje. Spaudai padėklų gamybai, kaip ir naudotieji nanoįspaudimo litografijos procese DTAD dangoms struktūrizuoti, buvo pagaminti silicio plokštelėse taikant elektronų pluošto litografiją ir reaktyvųjį joninį ėsdinimą. Prieš antrinimą spaudai molekulinio garų nusodinimo būdu buvo padengti silano molekulių monosluoksniu, kuris suteikia paviršiui antiadhezinių savybių, palengvinančių atskyrimo procedūrą ir užtikrinančių spaudo ilgaamžiškumą. Struktūros buvo antrinamos *Sylgard 184* (*Sigma-Aldrich*) polidimetilsiloksano (PDMS) sluoksnyje. Prieš antrinimą oligomeras su tinklinimo reagentu naudojant orbitinę maišyklę sumaišyti santykiu 10:1. Buvo maišoma dviem etapais – mažiau ir daugiau apsukų (5 min. 1200 aps./min. greičiu ir 5 min. 2000 aps./min. greičiu). Oro burbuliukams pašalinti mišinys buvo įdėtas į vakuuminę kamerą ir laikytas 15 min. 15 mbar slėgyje. Po to mažas kiekis PDMS buvo užlašintas ant spaudo ir tolygiai paskirstytas stiklo plokštele. Padengtas skystos agregatinės būsenos polimeru, spaudas buvo įdėtas į iki 100 °C temperatūros įkaitintą krosnį 35 min. ir taip sukietintas. Praėjus šiam laikui, spaudui buvo leidžiama atvėsti kambario temperatūroje, po to kopija nuo spaudo atskirta. Taip pat buvo atliekamas dalelių užnešimas tiesiai ant struktūrizuotų silicio pagrindų, padengtų antiadhezine danga.

Koloidinių tirpalų paruošimas

Darbe naudotos apvalios formos fluorescuojančių polistireno dalelių suspensijos, įsigytos iš *Thermo Fisher Scientific*. Lygiašonio oktaedro formos sidabro dalelės buvo susintetintos dr. Joelio Henzie iš NIMS tyrimų instituto Japonijoje. Dalelėms užnešti naudoti koloidiniai dalelių tirpalai, praskiesti

distiliuotu vandeniu iki 0,1 % kietosios frakcijos koncentracijos. Į tirpalą taip pat buvo dedamas mažas kiekis (5 % pagal tūrį) natrio laurilsulfato vilgumo savybėms koreguoti. Prieš užnešimą mėgintuvėliai su paruoštais koloidiniais tirpalais 15 min. buvo dedami į ultragarsinę vonelę, siekiant išvengti dalelių koaguliacijos.

Analinė įranga

Darbe buvo taikoma daug skirtingų analitinių metodų, siekiant apibūdinti suformuotas struktūras ir ištirti jų savybes. Optinė mikroskopija, skenuojamoji elektronų mikroskopija (*FEI Quanta FEG200* ir *Zeiss Supra VP55*) bei atominių jėgų mikroskopija (*JPK Nanowizard 3*) buvo taikomos struktūrų vaizdui gauti. Rentgeno spindulių energijos dispersinė spektroskopija buvo taikoma suformuotų DTAD:Ag dangų elementinei sudėčiai nustatyti. Analizė atlikta naudojant *Bruker Quantax* spektrometrą su *XFlash 4030* detektoriumi. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija taikyta DTAD:Ag paviršiaus cheminei sudėčiai nustatyti, tam naudotas *PHI VersaProbe III* spektrometras. Ultravioletinės, regimosios ir artimosios infraraudonosios šviesos spektrofotometrija atlikta dangų optinėms savybėms įvertinti. Tam naudotas *Avantes Avaspec-2048* spektrometras. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija atlikta naudojant *Bruker Optics Vertex 70* spektrometrą, siekiant nustatyti santykį tarp sp^2 ir sp^3 hibridizacijos anglies cheminių jungčių DTAD:Ag. Analitinių tirpalų, skirtų suformuotų jutiklių jautrumui įvertinti, lūžio rodiklis buvo nustatomas *Abbe* refraktometru (*Type-G Carl Zeiss*). Kapiliarinio nusodinimo būdu suformuotų struktūrų Ramano sklaidos matavimai atlikti *inVia Raman* spektrometru (*Renishaw*).

Šviesos lūžio rodiklio jutiklių, suformuotų DTAD, atsakui įvertinti ir jautrumui nustatyti buvo naudojamas specialus matavimų stendas, sudarytas iš baltos šviesos šaltinio, poliarizatoriaus ir kolimavimo optikos, matavimų celės, į kurią įstatomas jutiklis ir pilamas analizuojamasis skystis, motorizuotos laikiklių sistemos bei spektrometro. Atliekant matavimus, į celę buvo pilamas analizuojamasis skystis; jis tiesiogiai kontaktavo su jutiklio paviršiumi. Poliarizuotoji šviesa buvo nukreipta į gardelę atitinkamu kampu ir atsispindėjusi nuo jos šviesolaidžiu pateko į spektroskopą, kur registruojamas spektras.

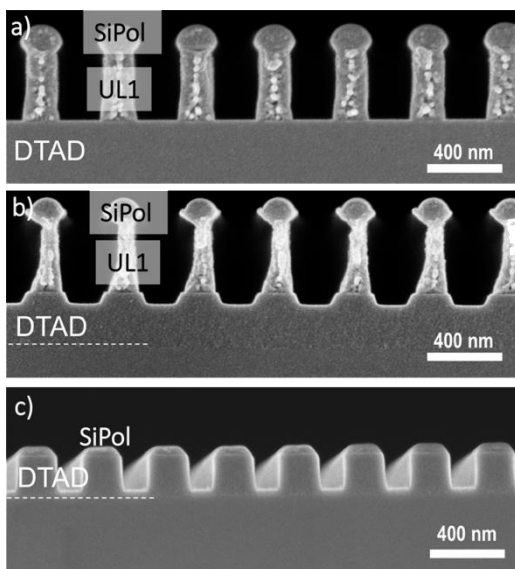
DTAD dangose suformuotų subbinginio periodo gardelių optinio atsako skaitmeninis modeliavimas atliktas naudojant *GSolver v5.2* programų paketą. Dalelėms DTAD:Ag dangose identifikuoti ir jų dydžiui įvertinti naudota *ImageJ v0.48* programa.

3. TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Tvarkių struktūrų DTAD dangose formavimas

Struktūrų formavimo proceso pagrindimas

DTAD, kaip ir dauguma medžiagų, kurių pagrindą sudaro anglis, pvz., polimeriniai junginiai, deimantas ir pan., gali būti išdinamos naudojant deguonies plazmą [23]. Struktūrų raštui formuoti gali būtų taikomi įvairūs litografiniai metodai. Šiuo atveju buvo pasirinkta terminio nanoįspaudimo litografijos technologija, pasižyminti dideliu našumu ir gera raiška. Kaip kaukės medžiaga, pro kurioje suformuotas angas norimo rašto struktūros perkeliama į DTAD, įprasti rezistai netinka dėl savo menko atsparumo deguonies plazmos poveikiui. Reikiamą atsparumą gali užtikrinti tokios medžiagos, kaip silicis ar chromas, tačiau jos negali būti tiesiogiai struktūrizuojamos. Tokiu atveju turi būti vykdomi tarpiniai procesai: reziste suformuotas raštas, taikant keletą skirtingų išdinimo procesų, pirmiausia turėtų būti perkeliama į ploną dideliu atsparumu pasižymintį sluoksnį, o šis toliau būtų naudojamas kaip kaukė struktūroms išdinti dangoje.



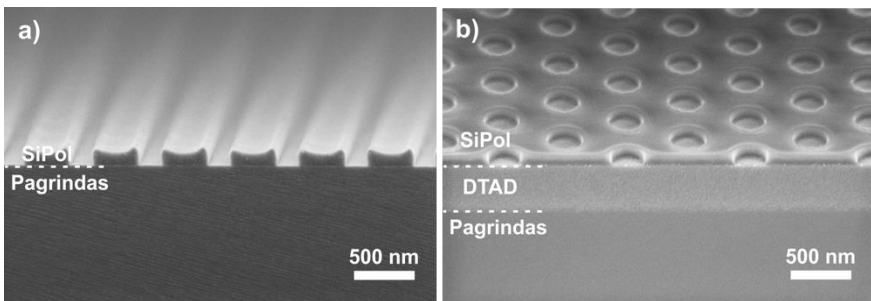
2 pav. Išėdintų struktūrų profilio vaizdai: a) struktūros, suformuotos dvisluoksne SiPol-UL1 kaukėje; b) DTAD, išėdintos naudojant dvisluoksne SiPol-UL1 kaukę; c) DTAD, išėdintos naudojant tik SiPol kaukę

Siekiant, kad antrinimas būtų kuo paprastesnis ir efektyvesnis, dvisluoksnių kaukių praktikas atsisakyta. Procesui buvo pasirinktas termoplastinis rezistas SiPol, turintis 10 % silicio. Silicis užtikrina didelį atsparumą deguonies plazmos

poveikiui, o termoplastinės savybės leidžia jį tiesiogiai naudoti kaip įspaudžiamą kietą kaukę. Standartiniame procese SiPol rezistas naudojamas dvisluoksniėje sistemoje kartu su visiškai organiniu tarpiniu sluoksniu UL1, kuris pagerina adheziją ir tam tikrais atvejais padidina kaukės efektyvumą. Tačiau DTAD atveju tokia dvisluoksniė kaukė pasirodė netinkama. DTAD išdinimo metu vykstanti UL1 sluoksnio erozija, nulemta izotropiško išdinimo, ilgainiui sukelia kaukės kolapsą. Dėl to galima išėsdinti tik labai riboto gylio struktūras. Siekiant to išvengti, procesas buvo vykdomas aplikuojant SiPol rezistą tiesiai ant DTAD nenaudojant tarpinio sluoksnio. Tai leido išėsdinti kur kas gilesnes struktūras. Išėsdintų struktūrų profiliai pavaizduoti 2 pav.

Kaukės reljefo formavimas nanoįspaudimo litografijos būdu

Struktūrų antrinimo procesas terminio nanoįspaudimo litografijos būdu taip pat turėjo būti modifikuotas. Dėl prastos adhezijos tarp DTAD ir SiPol įprastas antrinimas, kai rezistas visiškai užpildo spaudu struktūrų ertmes, pasirodė netinkamas, nes spaudą atskiriant nuo pagrindo SiPol rezisto sluoksnis kartu su jame įspaustomis struktūromis visiškai ar iš dalies atsilupdavo nuo pagrindo. Keičiant įspaudimo ir paviršiaus paruošimo parametrus šios problemos pašalinti nepavyko. Siekiant sumažinti rezisto sąlyčio su spaudu plotą buvo pasitelkta nevisiško užpildymo įspaudimo strategija, kai atsižvelgiant į spaudu geometriją dangos padengiamos tokio storio rezisto sluoksniu, kad jis tik iš dalies užpildytų spaudu ertmes. Ši strategija leido sėkmingai perkelti norimas struktūras. 3 pav. pavaizduotos skenuojamuoju elektronų mikroskopu užfiksuotos struktūros (linijinė gardelė ir apskritų skylučių kompozicija), nanoįspaudimo litografijos būdu suformuotos SiPol reziste. Įspaudimas atliktas taikant 2–5 min. trukmės ciklą, esant 20 °C didesnei temperatūrai už SiPol stiklėjimo temperatūrą, veikiant $1,5 \cdot 10^6$ Pa slėgiu. Šie parametrai atitinka nustatytas optimalias proceso sąlygas.



3 pav. Struktūros, suformuotos SiPol reziste nanoįspaudimo litografijos būdu taikant nevisiško spaudu užpildymo strategiją: a) vaizduojama įspausta 580 nm periodo linijinė gardelė; b) vaizduojamos įspaustos 300 nm skersmens duobutės, išdėstytos šešiakampio formos masyve

Kaip matyti iš 3 pav., struktūros perkeltos sėkmingai ir išvengiant iškraipymų. Taip pat matyti, kad dėl rezisto viskoelastinių savybių įspaustos struktūros turi nykstamai mažą liekamąjį rezisto sluoksnį ertmių viduje. Tai leidžia iškart po įspaudimo atlikti DTAD ėsdinimą, išvengiant rezisto šalinimo. Lankeliai, susiformavę struktūrų kraštuose, sąlyčio su spaudu riboje, dėl paviršiaus drėkinimo ne tik nekliudo tolesniam apdirbimui, bet ir netgi turi teigiamą poveikį, nes ėsdinimo metu padeda mažinti kaukės kraštų eroziją.

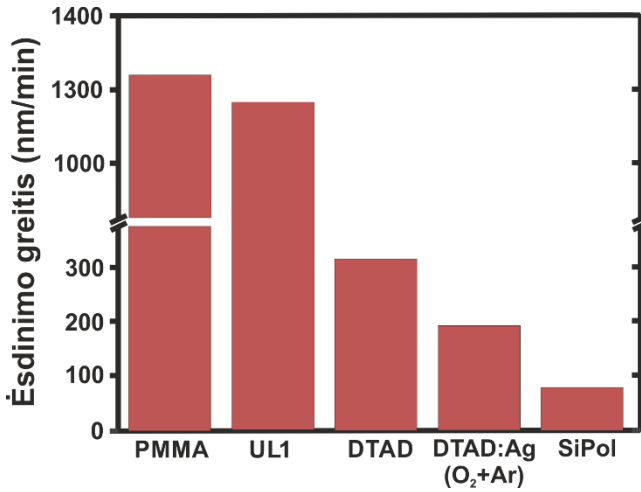
DTAD dangų ėsdinimas

SiPol reziste suformuotos struktūros buvo naudojamos kaip kaukė ėsdinant žemiau esančią DTAD. Kadangi kaukės ertmės pasižymėjo tik nykstamai mažu liekamučiu rezisto sluoksniu, papildomo ėsdinimo šalinant perteklinį rezistą CHF_3/CF_4 plazma neprireikė. Tiesioginį DTAD ėsdinimą buvo galima atlikti iš karto po įspaudimo proceso naudojant tik deguonies plazmą. DTAD dangoms ėsdinti naudota reaktyviojo joninio ėsdinimo RIE100 sistema (iš *Oxford Instruments*) su indukciškai generuojamos plazmos šaltiniu. Sąveikos su deguonies plazmoje esančiais laisvaisiais radikalais ir jonais metu organinė rezisto komponentė pašalinama, o silicis sudaro SiO_2 plėvelę, kuri užtikrina reikiamą selektyvumą DTAD dangų atžvilgiu. Eksperimentų metu buvo nustatyti optimalūs ėsdinimo parametrai, leidžiantys pasiekti kryptingą su lygiomis sienelėmis ėsdinimo profilį. Atskirų procesų optimalūs parametrai pateikti 1 lentelėje.

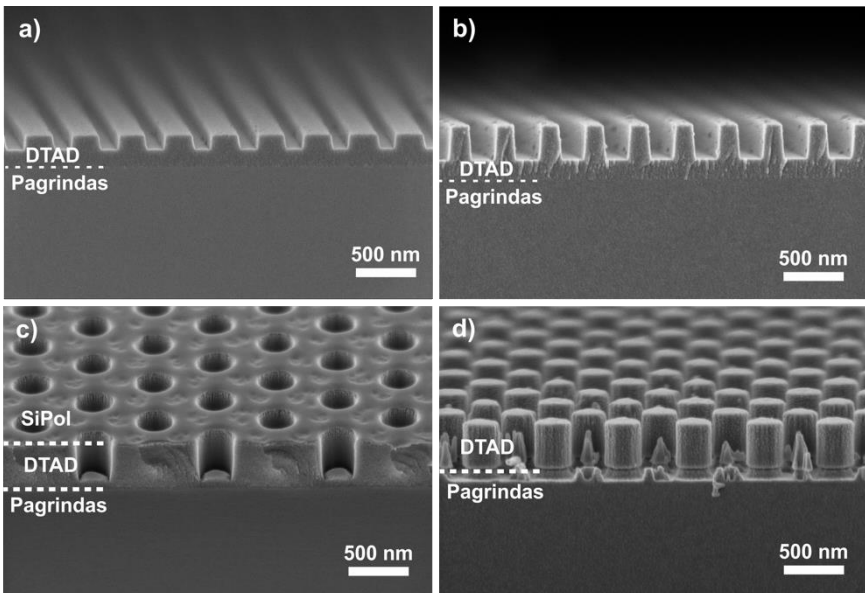
Po DTAD ėsdinimo likęs rezistas pašalintas naudojant CHF_3/CF_4 plazmą. Šiek tiek modifikuotas ėsdinimo procesas buvo pritaikytas ir DTAD:Ag ėsdinti. Šiuo atveju naudota deguonies ir argono plazma. Nustatyti ėsdinimo greičiai esant optimaliems proceso parametrams pateikti 4 pav. Kartu palyginimui pateikiami PMMA ir UL1 ėsdinimo greičiai. Kaip galima matyti, SiPol užtikrina apie 20 kartų didesnę selektyvumą nei dažnai nanoįspaudimo litografijoje naudojamas PMMA rezistas. DTAD atžvilgiu SiPol užtikrina 1:4 ėsdinimo selektyvumą [24].

1 lentelė. Ėsdinimo parametrai

Ėsdinama medžiaga	DTAD	DTAD:Ag	SiPol šalinimas
Dujų srautas (scm)	10 O ₂	10 O ₂ , 10 Ar	10 CHF ₃ , 10 CF ₄
Indukcinė galia (W)	1000	1000	900
Talpinė galia (W)	80	80	30
Slėgis (mTorr)	11	11	11



4 pav. Skirtingų medžiagų ėsdinimo greičiai esant optimaliems DTAD ėsdinimo parametrams



5 pav. Skirtingos struktūros, išėsdintos DTAD: a) 400 nm periodo ir 140 nm gylio linijinė gardelė; b) 380 nm periodo ir 300 nm gylio linijinė gardelė; c) 300 nm skersmens ir 380 nm gylio duobučių šešiakampis masivas; d) 300 nm skersmens ir 400 nm aukščio stulpelių šešiakampis masivas

DTAD:Ag dangų ęsdinimas ir analizę

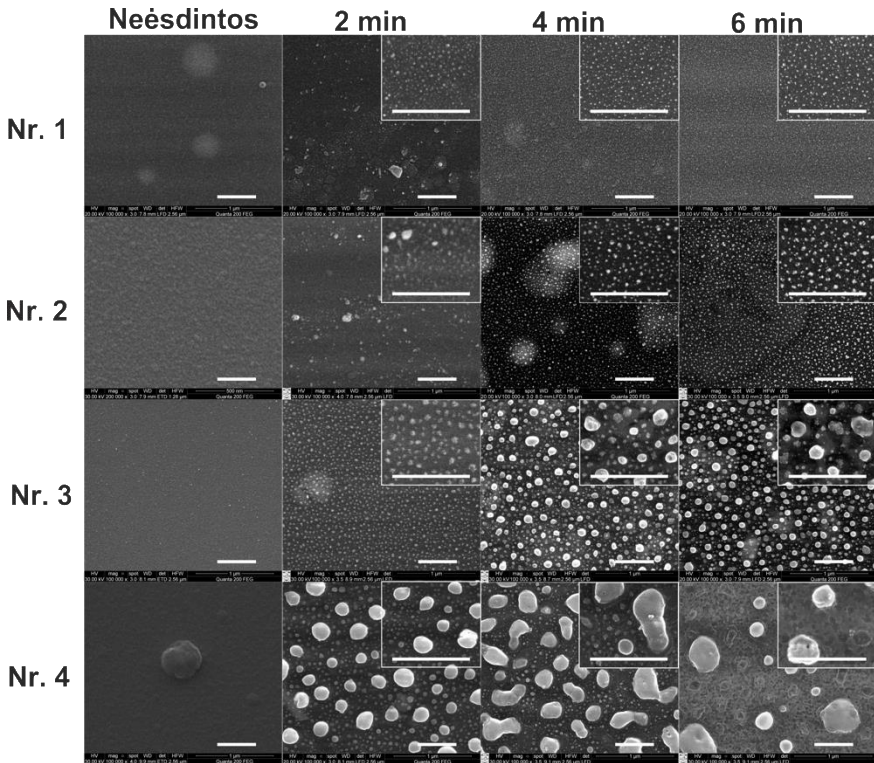
Sidabru legiruotos deimanto tipo anglies dangos (DTAD:Ag), turinčios skirtingą sidabro koncentraciją, buvo suformuotos magnetroninio dulkinimo būdu parinkus skirtingus parametrus. Dangų elementinė sudėtis, iširta rentgeno spindulių energijos dispersijos metodu, pateikta 2 lentelėje.

Sidabro koncentracija suformuotose dangose kito nuo 0,6 % bandinyje Nr. 1 iki 12,9 % bandinyje Nr. 4. Pagamintos dangos buvo skirtingą laiką ęsdinamos plazmocheminio ęsdinimo būdu naudojant O₂/CF₄ dujų plazmą. Skenuojamuoju elektronų mikroskopu (SEM) užfiksuoti šių dangų vaizdai iškart po užauginimo ir skirtingą laiką paęsdinus plazma pateikti 6 pav.

2 lentelė. Skirtingomis sąlygomis užaugintų dangų elementinė sudėtis

Bandinys	Koncentracija (at. %)			Ag/C santykis	Dangų storis (nm)
	C	Ag	O		
Nr. 1	92,4	0,6	6,9	0,0065	266
Nr. 2	88,6	2,1	9,3	0,0237	253
Nr. 3	84,3	5,8	9,9	0,0688	222
Nr. 4	75,2	12,9	11,9	0,1715	181

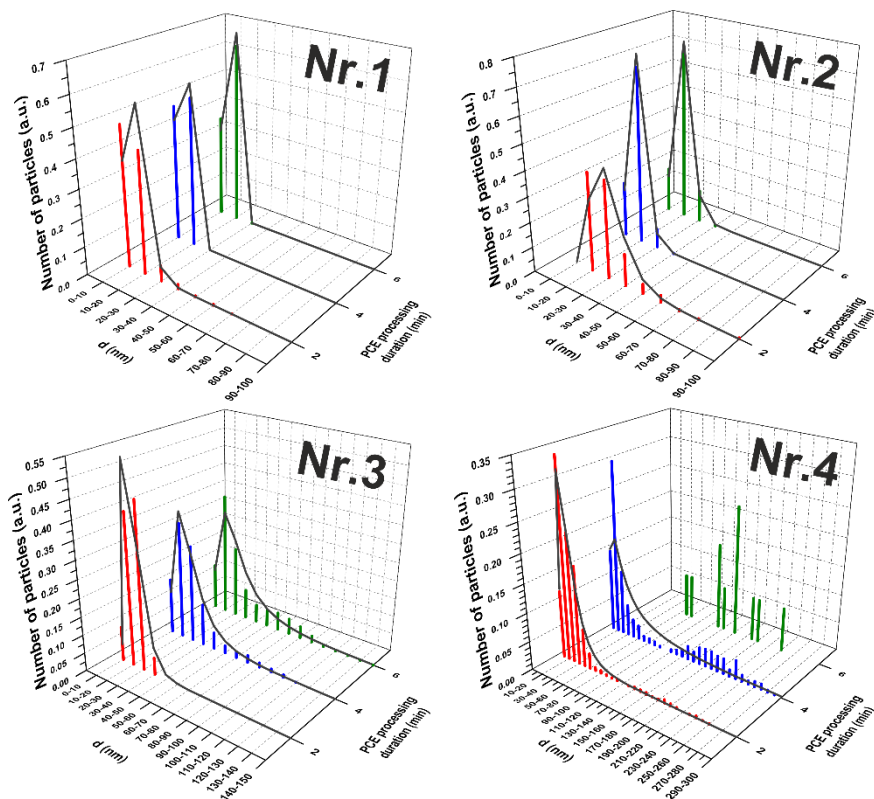
Taikant deguonies plazma paremtą ęsdinimą, selektyviai šalinama tik anglies matrica, o sidabras – ne. Kaip matyti iš 6 pav. pateiktų nuotraukų, tik užaugintose dangose sidabro koncentracija paviršiuje yra nedidelė, o atskiros dalelės beveik nepastebimos. Tačiau jau po pirmo 2 min. ęsdinimo etapo jos tampa aiškiai matomos paviršiuje. Skirtingos sidabro koncentracijos dangos, ęsdinamos ilgesnį laiką, elgiasi skirtingai. Dangose, turinčiose mažą sidabro koncentraciją, po 2 min. ęsdinimo paviršiuje pasirodo tik maža dalis pačių stambiausių dalelių, jų pasiskirstymas labai netolygus. Tarp 4 min. ir 6 min. ęsdinimo dalelių koncentracija paviršiuje mažėja, bet atskirų dalelių skersmuo išlieka labai panašus. O dangose, turinčiose didesnę sidabro koncentraciją, aiškiai pastebimas dalelių stambėjimo procesas. Ilgiau veikiant plazma, dalelių skaičius paviršiuje pastebimai mažėja, jos linkusios stambėti ir suaugti į vis didesnio skersmens darinius. Didžiausios analizuotos sidabro koncentracijos dangose Nr. 4 po 6 min. ęsdinimo susiformuoja didelės sidabru papildytos ir nusukurdintos zonos. Toks koaguliacinis procesas, kai didžiosios dalelės auga mažėjant mažųjų skaičiui, yra nulemtas termodinaminių veiksnių ir vadinamas Ostvaldo koaguliacija (angl. *Ostwald ripening*). Mažos dalelės dėl daug didesnio cheminio potencialo pasižymi didesniu tirpumu nei didžiosios. Dėl to pasireiškia difuzinis masės pernešimas iš mažųjų link didžiųjų, nes šios yra palankesnės energetinės būsenos [25]. Taip pat didelės dalelių koncentracijos sąlygomis, esant tiesioginiam kontaktui, dalelės gali stambėti koalescencijos būdu.



6 pav. SEM nuotraukų masyvas, vaizduojantis skirtingos sidabro koncentracijos (0,6–12,9 at.%) DTAD:Ag paviršių po skirtingo veikimo plazma laiko. Veikimo plazma laikas didėja iš kairės į dešinę, o sidabro koncentracija – nuo viršaus link apačios. Tarpuose pateikiamas didesnės skiriamosios gebos charakteringų sričių vaizdas. Mastelio žymė visose nuotraukose atitinka 500 nm atstumą

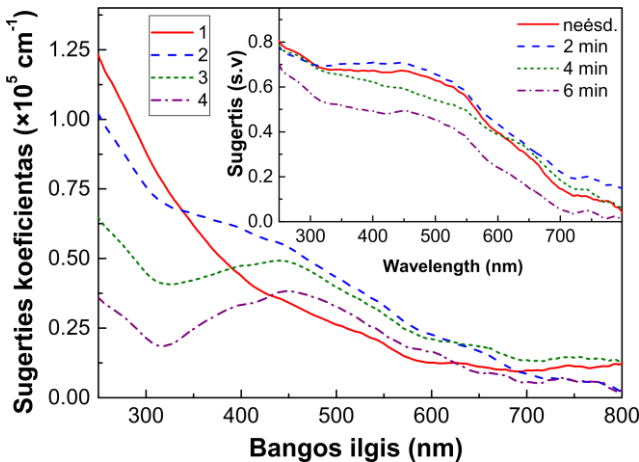
Augimo procesų nulemtas dydžių pasiskirstymas dažnu atveju gali būti aproksimuojamas lognormaliojo pasiskirstymo dėsnium [26]. Šio tipo pasiskirstymas dažnas nanodalelių sintezėje ir atitinka maksimalią sistemos entropijos būseną. Išanalizavus gautus vaizdus *ImageJ* programa sudaryta dalelių pasiskirstymo pagal skersmenį histograma. Nustačius vidutinį dalelių skersmenį ir standartinį nuokrypį atliktas skirstinio aproksimavimas. Tokia bandinių Nr.1–4 analizė pavaizduota 7 pav. Pastebėta, kad minėtasis skirstinys gana tiksliai apibūdina dalelių dydžio pasiskirstymą dangose. Nukrypimų, ypač mažiausio skersmens dalelių srityje, atsiranda dėl ribotos vaizdinimo raiškos. Bandiniai, turintys mažiausią sidabro koncentraciją (Nr. 1 ir Nr. 2), pasižymi maža dalelių dydžio dispersija. Šiose dangose po ilgesnio ėsdinimo laiko pastebimas tik nežymus dalelių stambėjimas, nes dėl dalelių dydžio panašumo Ostvaldo

koaguliacija pasireiškia menkai. Bandinyje Nr. 3, kur sidabro koncentracija vidutinė, pastebimas aiškus Ostvaldo koaguliacijos nulemtas dalelių stambėjimas. Ilgėjant ėsdinimo laikui skirstinys plėtėja, vidutinis dalelių skersmuo didėja, o jų skaičius paviršiuje mažėja. Bandinio Nr. 4 paviršiuje jau po pirmojo 2 min. ėsdinimo etapo išryškėja didelis skaičius dalelių. Jų pasiskirstymas atkartoja lognormaliojo skirstinio dėsnį. Po 4 min. ėsdinimo pasireiškia stambiųjų dalelių suaugimas į didesnius darinius koalescencijos būdu. Koalescencijos nulemtą stambėjimą išduoda netaisyklinga dalelių forma, matoma SEM nuotraukose. Skirstinyje pastebimas ryškus dalelių skaičiaus padidėjimas 150–300 nm skersmens srityje, o tai lemia nukrypimą nuo lognormaliojo skirstinio formos. Dėl didelės dalelių dydžio dispersijos po 6 min. ėsdinimo mažosios dalelės visiškai išnyksta pasireiškiant Ostvaldo koaguliacijai ir lieka tik itin stambiųjų dalelių dariniai.



7 pav. Skirtingą laiką (2–6 min.) ėsdintų bandinių Nr. 1–4 dalelių pasiskirstymo pagal dydį histogramos kartu su aproksimuojančiomis lognormaliojo skirstinio funkcijomis

Dangų optinės savybės priklauso nuo sidabro koncentracijos ir dalelių dydžio dangos paviršiuje. 8 pav. pateikiama užaugintų dangų sugerties koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio ultravioletinių–trumpųjų infraraudonųjų spindulių spektro ruože bei sugerties priklausomybė nuo ėsdinimo plazma laiko.

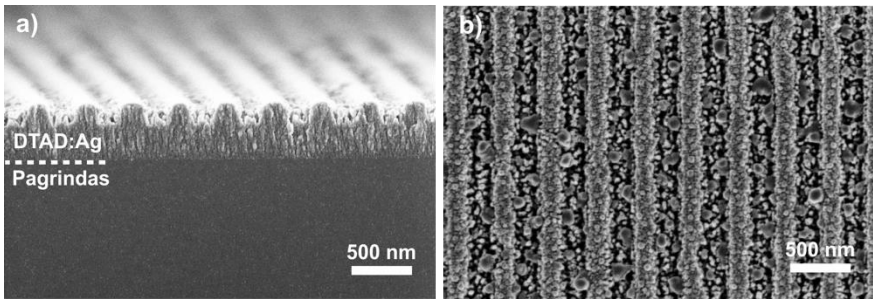


8 pav. Skirtingos sidabro koncentracijos DTAD (bandiniai Nr. 1–4) sugerties koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio ir skirtingą laiką ėsdinto bandinio Nr. 2 sugerties spektras

Sidabras pasižymi plazmonų rezonanso nulemta sugertimi regimojoje spektro dalyje. Šiuo atveju pastebėta, kad aiškiai matomą sugerties smailę turi tik dangos, pasižyminčios didesne sidabro koncentracija. Mažos sidabro koncentracijos dangose ji nėra matoma dėl santykinai didelio atstumo tarp atskirų dalelių. Ėsdinimas taip pat daro įtaką sugerties smailės intensyvumui ir formai. Tyrimai atskleidė, kad, taikant skirtingas dangų formavimo sąlygas ir selektyvų plazminį ėsdinimą, galima kontroliuoti sidabro dalelių kiekį ir dydį DTAD:Ag paviršiuje ir tokiu būdu gauti skirtingomis optinėmis savybėmis pasižyminčias dangas.

Modifikuotas tvarkiųjų struktūrų formavimo metodas pasitelkiant įspaudžiamą kietą SiPol rezisto kaukę buvo pritaikytas ir DTAD:Ag struktūrizuoti. Šiuo atveju buvo naudojama deguonies ir argono dujų plazma siekiant iš dalies pašalinti sidabro daleles nuo ėsdinamo paviršiaus, nes jos elgiasi kaip ėsdinimą stabdanti kaukė. Argonas ėsdinimo dujų mišinyje taip pat lemia greitesnę SiPol kaukės eroziją, dėl to selektyvumas krinta iki 1:2,5.

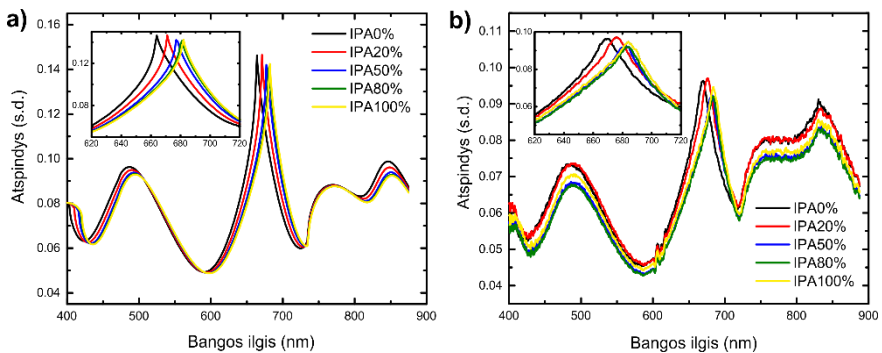
400 nm periodo linijinės gardelės tipo struktūrų, suformuotų ~8 % sidabro turinčiose DTAD:Ag, vaizdas pateiktas 9 pav. Taikant šį procesą galima suformuoti tvarkiąsias struktūras DTAD:Ag paviršiuje kartu atskleidžiant sidabro daleles, kurių išsidėstymas santykinai atkartoja parinktą raštą [27].



9 pav. 400 nm periodo ir ~ 150 nm gylio gardelės tipo struktūros, suformuotos DTAD:Ag naudojant SiPol kaukę ir ėsdinant deguonies ir argono dujų plazmoje: a) vaizdas iš šono; b) vaizdas iš viršaus

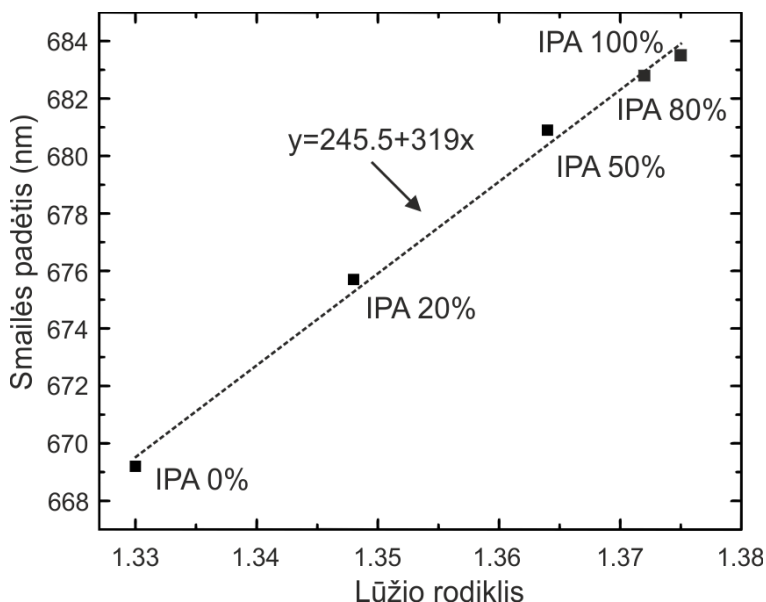
3.2. DTAD grįštų optinių lūžio rodiklių jutiklių analizė

Subbanginio periodo difrakcinėse gardelėse su bangolaidiniu sluoksniu, kurios pasižymi dideliu lūžio rodiklio kontrastu su aplinkine terpe, pasireiškia anomali difrakcija, nulemta nukreiptųjų bangų rezonanso reiškinio. Dėl to atsiranda smailių tipo anomalijų atspindžio spektre, kurios labai jautrios lūžio rodiklio pokyčiams ir gali būti panaudojamos kaip optiniai jutikliai. Taikant sukurtą struktūrizavimo metodą DTAD buvo suformuotos 400 nm periodo gardelės, o jų optinis atsakas ištirtas matavimo stendu. Siekiant nustatyti jutiklių jautrumą lūžio rodiklio pokyčiams, buvo naudojami skirtingos koncentracijos izopropilo alkoholio (IPA) tirpalai su distiliuotu vandeniu. Optimaliai gardelės geometrijai nustatyti atliktas signalo modeliavimas naudojant *GSolver* programų paketą. Modeliuotas ir eksperimentiškai gautas atspindžio nuo gardelės spektrai pateikti 10 pav.



10 pav. Modeliuotas (a) ir eksperimentiškai gautas (b) DTAD gardelių spektrinis atsakas esant skirtingai IPA tirpalų koncentracijai. Intarpai vaizduoja rezonansinę smailę esant didesnei skiriamajai gebai

Spektre matoma smailė, kuri slenka ilgesnių bangų link didėjant izopropilo alkoholio koncentracijai (kartu didėjant lūžio rodikliui). Modeliuotas ir eksperimentiškai gautas rezultatai gerai sutampa, neatitikimai nulemti struktūrų geometrinųjų netikslumų ir paviršiaus šiurkštumo. Mažesnis nei modeliuotame signale smailių aštrumas nulemtas ribotų spektrometro raiškos galimybių. Iš gautos poslinkio priklausomybės nuo lūžio rodiklio nustatytas jutiklų jautrumas lūžio rodiklio vienetui (LRV) siekia 319 nm/LRV. Tai atitinka 450 % jautrumo padidėjimą, palyginti su kitų tyrėjų panašiose dangose gautais rezultatais [8, 28]. Tokį jautrumo padidėjimą lėmė aukšta struktūrų kokybė, kurią galima pasiekti taikant pasirinktąjį formavimo metodą [24].

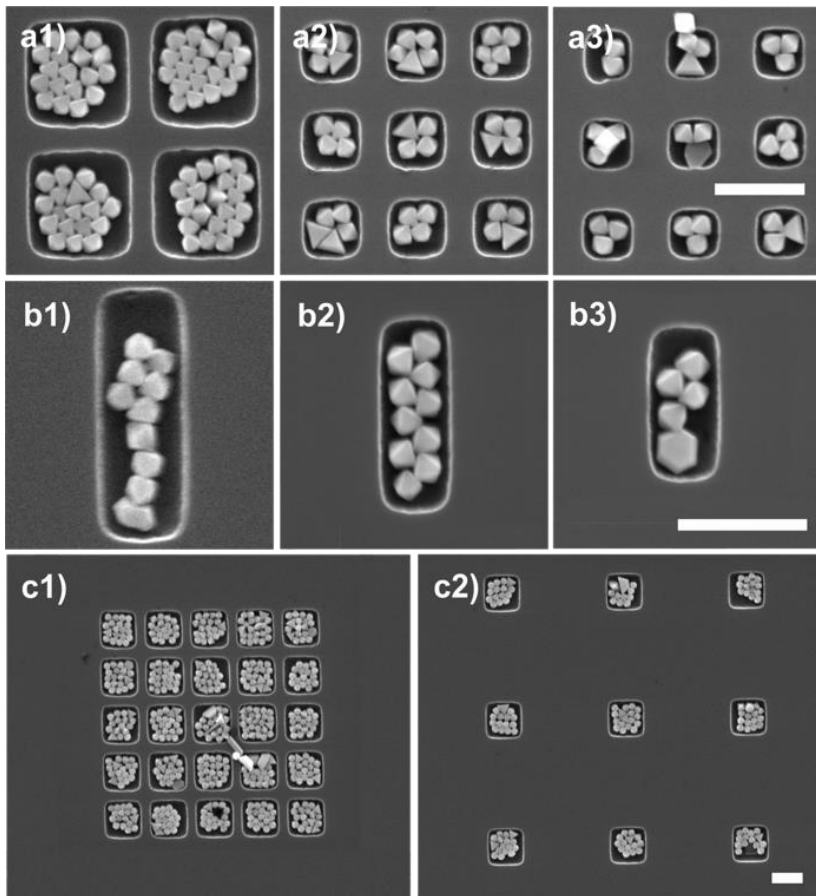


11 pav. Rezonansinės smailės padėties pokyčio priklausomybė nuo lūžio rodiklio, nustatyta iš atspindžio spektrų esant skirtingai IPA tirpalų koncentracijai

3.3. Tvarkus dalelių užnešimas pasitelkiant kapiliarines jėgas

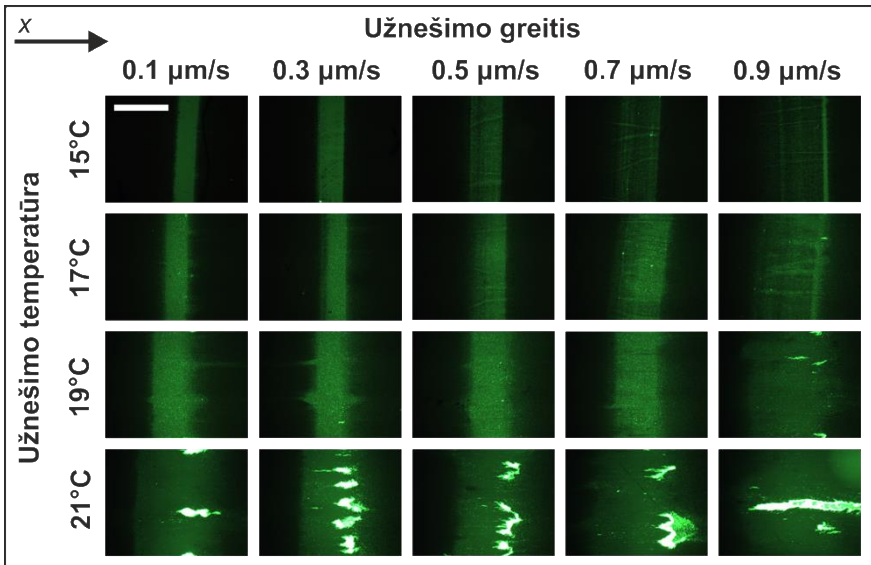
Kapiliarinio dalelių užnešimo technologija suteikia galimybę išdėlioti daleles į tvarkias, pagrindo paviršiaus reljefo apibrėžtas struktūras. Ji leidžia tiksliai kontroliuoti atskirų dalelių padėtį. Kapiliarinio dalelių užnešimo metu pagrindo paviršiaus reljefo raštas ir paviršiaus vilgumas nulemia dalelių išsidėstymą. 12 pav. matomos lygiašonio oktaedro formos sidabro dalelės (kraštinių ilgis 300 nm), išdėliotos į skirtingo dydžio stačiakampio formos duobutes. Dalelių užnešimas atliktas originaliu, doktorantūros studijų metu

sukonstruotu prietaisu. Užnešimo vaizdai, užfiksuoti skenuojamuoju elektronų mikroskopu, atskleidžia, kad dalelės išsidėsto pagal pagrindo paviršiuje suformuotų struktūrų apribojimus. Duobutėse susirenka tiek dalelių, kiek leidžia išilginiai matmenys. Šiuo atveju, kadangi dalelės nėra simetriškos visomis kryptimis, išsidėstymą lemia ir jų orientacija. Struktūrų išdėliojimo tankis neturi įtakos užpildymo efektyvumui, jei tik užtikrinamas pakankamas dalelių srautas iš lašo gilumos link fazių skiriamosios ribos.



12 pav. Lygiašonio oktaedro formos sidabro dalelės (300 nm) kapiliarinio užnešimo būdu išdėliotos ant struktūrizuoto pagrindo: a) dalelės išdėliotos skirtingo dydžio kvadratinėse duobutėse; b) dalelės išdėliotos skirtingo dydžio stačiakampėse duobutėse; c) dalelės išdėliotos to paties dydžio, bet skirtingo tankio kvadratinėse duobutėse. Mastelio žymė visais atvejais atitinka 1 μm atstumą

Pagrindiniai užnešimo proceso efektyvumui įtaką darantys veiksniai yra dalelių suspensijos temperatūra ir užnešimo greitis, kuriuo lašas slysta pagrindo paviršiumi. Jų įtaka išsamiai aptariama kitų autorių darbuose [29]. Didelio efektyvumo užnešimas, t. y. toks užnešimas, kai dalelėmis užpildoma arti 100 % visų dalelėms pagauti skirtų pagrindo paviršiuje suformuotų struktūrų, vyksta tik tada, kai skirtingų fazių riboje susidaro pakankamai dalelių turinti zona, kuri palaiko procesą.

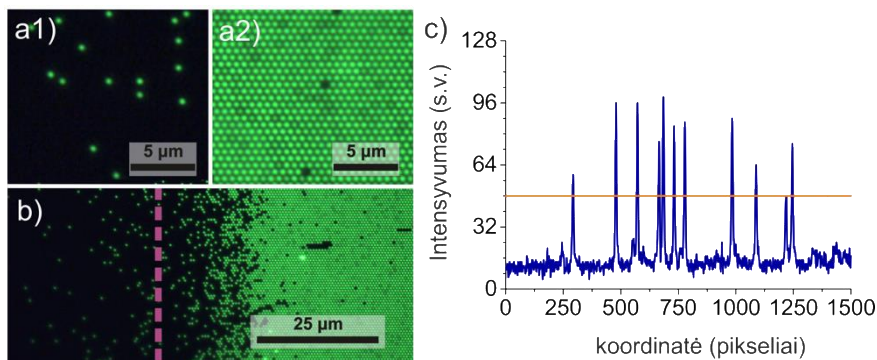


13 pav. 270 nm skersmens žaliai fluorescuojančios dalelės, skirtingomis sąlygomis kapiliarinio nusodinimo būdu užneštos ant paviršiaus, struktūrizuoto 300 nm skersmens duobutėmis, išdėstytomis šešiakampiu raštu. Mastelio žymė visais atvejais atitinka 200 μm atstumą

13 pav. vaizduojamos makroskopinės skirtingomis sąlygomis užneštų žalios spalvos spektro dalyje fluorescuojančių dalelių zonos. Užnešimui naudotos 270 nm skersmens polistireno dalelės, papildytos fluorescuojančiais dažais. Dalelės užneštos ant paviršiaus, struktūrizuoto 300 nm skersmens duobutėmis, išdėstytomis šešiakampiu raštu. Užnešimas atliktas skirtingais temperatūros ir greičio režimais. Apie užnešimo efektyvumą galima spręsti iš fluorescencijos emisijos intensyvumo ir tolygumo. Šiuo atveju matyti, kad didėjant užnešimo greičiui efektyvumas mažėja. Esant 15 °C temperatūrai ir didesniai nei 0,5 μm/s greičiui, užnešimo efektyvumas jau nebesiekia 100 %, nes dalelių išėiga yra didelė ir stabili dalelėmis papildyta zona fazių riboje nesugeba susiformuoti. Kita vertus, matyti, kad temperatūros padidinimas skatina konvekciją, dėl to iš lašo gelmių link paviršiaus yra atplukdoma daugiau dalelių. Esant 19 °C temperatūrai,

100 % užnešimo efektyvumas pasiekiamas visame tirtame greičio intervale. Dar labiau padidinus temperatūrą prasideda netaisyklingas dalelių užnešimas – jos išskirta į didelius netaisyklingos formos aglomeratus.

Prieš kiekvieną atskirą užnešimą, siekiant visiškai išsklaidyti lašo menisko priekyje susikaupusias daleles, buvo atliekamas lašo tempimas santykinai dideliu 50 $\mu\text{m/s}$ užnešimo greičiu. Tokiu būdu sukuriamos mažo užnešimo efektyvumo (mažai dalelių turinčios) zonos.

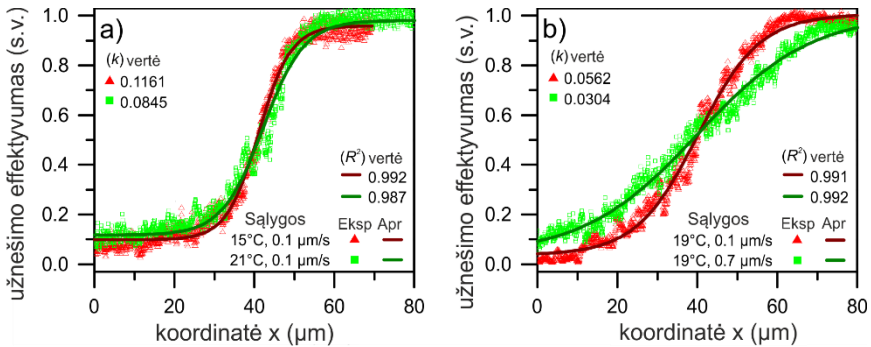


14 pav. Fluorescencinis 270 nm skersmens dalelių vaizdas, atitinkantis mažo (*a1*) ir didelio (*a2*) užnešimo efektyvumo sritis; *b*) pereinamosios zonos fluorescencinis vaizdas esant 0,5 $\mu\text{m/s}$ užnešimo greičiui ir 15 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai; *c*) brūkšnine linija pereinamojoje zonoje pažymėtos srities fluorescencijos intensyvumo kreivė

Siekiant kiekybiškai apibūdinti dalelių užnešimo procesą pereinant iš mažai dalelių turinčios (nuskurdintos) zonos į efektyvaus užnešimo zoną, suformuotos dalelių kompozicijos buvo analizuojamos fiksuojant fluorescencinį struktūrų vaizdą optiniu mikroskopu su $\times 100$ didinimo objektyvu. 14 pav. pateikti charakteringi mažo bei didelio užnešimo efektyvumo zonų vaizdai (14 pav., *a1*–*a2*), kur matomas dalelių išsidėstymas. Visos pereinamosios zonos fluorescencinis vaizdas, užfiksuotas mažesnio didinimo režimu, pateiktas 14 pav. *b* dalyje. Dalelių skaičiaus kitimas pereinamojoje zonoje buvo vertinamas taikant fluorescencinius vaizdus skenuojantį algoritmą. Užfiksuoti vaizdai buvo konvertuojami į dalelių dydį atitinkančių pilkų atspalvių intensyvumo matricią ir pagal tai buvo nustatoma, ar atitinkamoje srityje yra dalelė, ar ne. Vienas pikselių intensyvumo matricos stulpelis skersai dalelių užnešimo krypties kaip kreivė atvaizduotas 14 pav. *c* dalyje. Vaizduojamas intensyvumo pasiskirstymas atitinka 14 pav. *b* dalyje brūkšnine linija pažymėtą sritį.

Suminis tokios analizės rezultatas pateiktas 15 pav., kur užnešimo efektyvumas pereinamojoje zonoje atvaizduojamas kaip koordinatės funkcija. Nustatyta, kad paviršiaus struktūrų užpildymas dalelėmis (užnešimo efektyvumas) kinta tolygiai pereinant iš nuskurdintos zonos į užnešimo zoną. Šis kitimas gali

būti sėkmingai aproksimuojamas logistine funkcija su determinacijos koeficiento (R^2) reikšmėmis $>0,95$. Logistinės funkcijos išraiškoje esantis koeficientas k apibūdina funkcijos statumą ir kartu lemia pereinamosios zonos plotį. 15 pav. *a* dalyje pavaizduota pereinamoji zona kartu su aproksimuojančia funkcija esant tam pačiam užnešimo greičiui ($0,1 \mu\text{m/s}$) ir skirtingai temperatūrai: 15°C ir 21°C . Matoma, kad dispersija tarp kreivių statumo minimali. 15 pav. *b* dalyje pavaizduota pereinamoji zona kartu su aproksimuojančia funkcija esant tai pačiai 19°C temperatūrai, bet skirtingam užnešimo greičiui: $0,1 \mu\text{m/s}$ ir $0,7 \mu\text{m/s}$. Šiuo atveju dispersija tarp kreivių statumo kur kas ryškesnė [30].

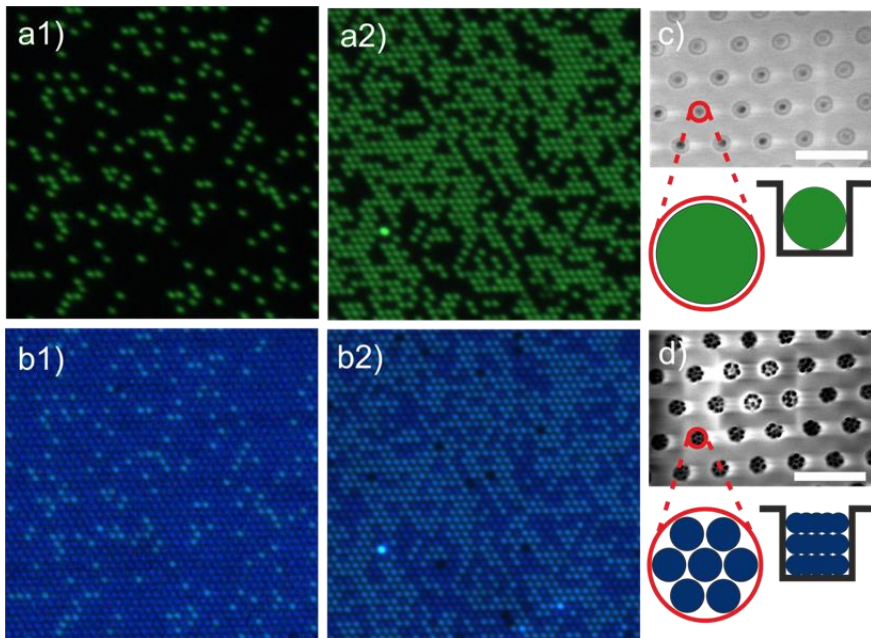


15 pav. Dalelių užnešimo efektyvumas pereinamojoje zonoje, gautas skirtingais užnešimo režimais

Atliekant keletą dalelių užnešimų ant to paties bandinio, kai naudojami skirtingos dalelės ir taikomi skirtingo efektyvumo režimai, galima gauti sudėtingas dalelių kompozicijas. 16 pav. pateiktas tokio užnešimo pavyzdys. Ant bandinio su 300 nm skersmens ir 300 nm gylio duobutėmis kartu išdėliotos 270 nm skersmens žaliai fluorescuojančios ir 90 nm skersmens mėlynai fluorescuojančios dalelės. Pirmas užnešimas atliktas naudojant žalias daleles atitinkamu režimu, lemiančiu $\sim 13\%$ (*a1*) bei $\sim 60\%$ (*a2*) užnešimo efektyvumą. Antrojo užnešimo metu naudojamos mėlynos dalelės didelio efektyvumo režimu užpildo po pirmojo užnešimo likusias laisvas duobutes (16 pav., *b1–b2*). Tinkamai parinkus pagrindo struktūrą bei dalelių matmenis galima pasiekti, kad skirtingo dydžio dalelės nesimaišytų, t. y. užimtų atskiras duobutes. Kaip matyti iš skenuojamuoju elektronų mikroskopu gautų suformuotų struktūrų vaizdų, pateiktų 16 pav. *c* ir *d* dalyse, viena 270 nm skersmens dalelė visiškai užpildo duobutę nepalikdama laisvos vietos kitoms dalelėms. O 90 nm dalelės, kad visiškai užpildytų duobutę, išsidėsto keliais iš 7 dalelių sudarytais sluoksniais.

Šiuo atveju dalelių išsidėstymas yra atsitiktinis, tačiau galima kontroliuoti skirtingų dalelių kieki. Tokias struktūras galima integruoti į optinio saugumo priemonės autentiškumui nustatyti, nes kiekvieno užnešimo metu gaunamas

unikalus raštas. Apytiksliai $23 \times 23 \mu\text{m}^2$ plote, vaizduojamame 15 pav. *a–b* dalyse, galima realizuoti 2^{1547} skirtingų išsidėstymo variantų. Papildomo saugumo suteikia ir tai, kad dalelės ne tik skirtingų spalvų, bet ir dydžių. Tai nepasiekama atliekant užnešimą įprastu būdu, kai tiesiog sumaišomos skirtinga spalva fluorescuojančių dalelių suspensijos [31].



16 pav. Struktūros, suformuotos naudojant skirtingų spalvų ir dydžių fluorescuojančias daleles: a) žalios 270 nm skersmens dalelės, užneštos taikant ~13 % (*a1*) ir ~60 % (*a2*) užnešimo efektyvumą lemiančius režimus; b) mėlynos 90 nm skersmens dalelės, kitu žingsniu užneštos tose pačiose vietose, užpildo likusias laisvas duobutes. c) ir d) atvaizduoti skenuojamuoju elektronų mikroskopu užfiksuoti dalelių išsidėstymo vaizdai. Mastelio žymė abiem atvejais atitinka 1 μm atstumą. Grafiniai tarpai iliustruoja skirtingas dalelių išsidėstymo duobutėse konfigūracijas

IŠVADOS

1. Pademonstruotas sėkmingas siliciu papildyto termoplastinio rezisto SiPol panaudojimas deimanto tipo anglies dangoms struktūrizuoti. SiPol rezisto kaukė užtikrina 1:4 ėsdinimo selektyvumą nelegiruotų ir 1:2,5 selektyvumą sidabru legiruotų deimanto tipo dangų atžvilgiu. Formuojant raštą pasireiškiančios adhezijos problemos pašalinamos taikant nevisišką spaudo ermių užpildymą rezistu ir atliekant išpaudimą santykinai žemoje temperatūroje. Tai leidžia perkelti norimą piešinį su nykstamai mažu (praktiniu požūriui lygiu nuliui) liekamuoju sluoksniu, dėl to galima iškart ėsdinti dangas, praleidžiant tarpinius „langų atidarymo“ kaukėje procesus.

2. Deimanto tipo anglies dangos ir iš dalies sidabru legiruotos deimanto tipo anglies dangos gali būti sėkmingai ėsdinamos naudojant deguonies plazmą. Ėsdinimas, atliekamas naudojant reaktyviojo joninio ėsdinimo sistemą su indukcinė plazmos generacija, užtikrina norimo rašto perkėlimą su vertikaliais ir lygiais struktūrų sienelių kraštais. Pademonstruotas sėkmingas struktūrų, kurių matmenys yra kelių šimtų nanometrų eilės, o gylis siekia 500 nm, perkėlimas į DTAD dangas $20 \times 20 \text{ mm}^2$ plotuose. Galima pagrįstai manyti, kad minėtieji matmenys nėra proceso galimybių riba.

3. DTAD dangose, taikant sukurtą nanoišpaudimo litografija ir reaktyviuoju joniniu ėsdinimu paremtą procesą, suformuotos subbanginio periodo difrakcinės gardelės, kuriose pasireiškia nukreiptųjų bangolaidinių modų rezonanso reiškinys. Šios gardelės pasižymi dideliu jautrumu lūžio rodiklio pokyčiams artimoje aplinkoje ir gali būti panaudojamos kaip optiniai jutikliai. Suformuotų gardelių optinis atsakas gerai sutampa su modeliuotais stačiakampio profilio gardelių rezultatais, o jautrumas siekia 319 nm/LRV. Tai atitinka 450 % jautrumo padidėjimą, palyginti su ankstesniais kitų autorių rezultatais, gautais panašaus tipo dangose, struktūrizuotose taikant kitą metodiką.

4. Sidabru legiruotų deimanto tipo anglies dangų paviršiaus modifikavimas, kai anglies matrica selektyviai šalinama ėsdinimo deguonies plazma būdu, leidžia kontroliuoti dangų paviršiuje esančių sidabro dalelių dydį bei koncentraciją ir kartu keisti dangų optines savybes. Sidabro dalelių dydžio pasiskirstymą dangose galima aproksimuoti lognormaliuoju skirstiniu. Dangos, turinčios mažą sidabro koncentraciją, pasižymi siauru dalelių dydžio išsibarstymu, kuris nuo poveikio plazma trukmės mažai priklauso. O dangose, kuriose sidabro koncentracija didesnė ($>5\%$), pasireiškia dalelių stambėjimas, proporcingas veikimo plazma trukmei, nulemtas Ostvaldo koaguliacijos ir koalescencijos reiškinų.

5. Kapiliarinio dalelių užnešimo būdu ant bandinio, turinčio tik vieno tipo dalelėms pagauti skirtas reljefo struktūras, nuosekliai atliekant keletą užnešimų

skirtingo efektyvumo režimais galima gauti atsitiktinio rašto dalelių kompozicijas, kur skirtingų dydžių dalelės išsidėsto nesimaišydamos tarpusavyje. Tokios kompozicijos, skirtingo dydžio dalelėms priskyrus skirtingas savybes, pvz., fluorescencijos spalvą, gali būti panaudojamos didesnio saugumo optiniams saugos ženklams gaminti.

6. Loido veidrodžio geometrija paremtas originalios konstrukcijos interferencinės litografijos stendas ir kapiliarinio dalelių užnešimo prietaisas buvo sėkmingai sukonstruoti ir ištestuoti. Šie prietaisai sėkmingai pritaikyti didelės raiškos tvarkioms dvimatėms struktūroms formuoti.

LITERATŪRA

1. Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*. 1960, 23 (5), 22–36.
2. Whatmore, R. W. Nanotechnology – what is it? Should we be worried? *Occupational Medicine*. 2006, 56 (5), 295–299.
3. Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*. 1965, 38 (8), 114–117.
4. Baller, S., Dutta, S., Lanvin, B. *The Global Information Technology Report 2016*. World Economic Forum. 2016, ISBN: 978-1-944835-03-3.
5. Taniguchi, J., Tokano, Y., Miyamoto, I., Komuro, M., Hiroshima, H. Diamond nanoimprint technology. *Nanotechnology*. 2002, 13, 592–596.
6. Nöhhammer, B., Hoszowska, J., Freund, A. K., David, C. Diamond planar refractive lenses for third- and fourth-generation X-ray sources. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2003, 10 (2), 168–171.
7. Forsberg, P., Karlsson, M. High aspect ratio optical gratings in diamond. *Diamond and Related Materials*. 2013, 34, 19–24.
8. Tamulevičius, T., Šeperys, R., Andrulevičius, M., Kopustinskas, V., Meškiniš, Š., Tamulevičius, S., Mikalayeva, V., Daugelavičius, R. Application of holographic sub-wavelength diffraction gratings for monitoring of kinetics of bioprocesses. *Applied Surface Science*. 2012, 258 (23), 9292–9296.
9. Hussain, S., Roy, R. K., Pal, A. K. Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 99, 375–381.
10. Meškiniš, Š., Gudaitis, R., Kopustinskas, V., Tamulevičius, S. Electrical and piezoresistive properties of ion beam deposited DLC films. *Applied Surface Science*. 2008, 254, 5252–5256.
11. Nie, X., Jiang, J. C., Tung, L. D., Spinu, L., Meletis, E. I. Multifunctional Co–C nanocomposite thin films. *Thin Solid Films*. 2002, 415, 211–218.
12. Juknius, T., Ružauskas, M., Tamulevičius, T., Šiugždinienė, R., Juknienė, I., Vasiliauskas, A., Jurkevičiūtė, A., Tamulevičius, S. Antimicrobial

Properties of Diamond-Like Carbon/Silver Nanocomposite Thin Films Deposited on Textiles: Towards Smart Bandages. *Materials*. 2016, 9 (5), 371.

13. Wang, Y. F., Wang, J., Zhang, G. A., Wang, L. P., Yan, P. X. Microstructure and tribology of TiC(Ag)/a-C:H nanocomposite coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2012, 206, 3299–3308.
14. Soares, L. L., Lima, C. R. A, Cescato, L., Alves, M. A. R., Braga, E. S. Recording of relief structures in amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films for infrared diffractive optics. *Journal of Modern Optics*. 1998, 45 (7), 1479–1486.
15. Lee, H. J., Kwon, B. S., Park, Y. R., et al. Inductively coupled plasma etching of chemical-vapor-deposited amorphous carbon in N₂/H₂/Ar chemistries. *Journal of Korean Physical Society*. 2010, 56, 1441–1445.
16. Kim, J. K., Cho, S. I., Kim, N. G., Jhon, M. S., Min, K. S., Kim, C. K., et al. Study on the etching characteristics of amorphous carbon layer in oxygen plasma with carbonyl sulfide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2013, 31, 021301.
17. Pears, K. A. A new etching chemistry for carbon hard mask structures. *Microelectronic Engineering*. 2005, 77, 255–262.
18. Pears, K. A., Stolze, J. Carbon etching with a high density plasma etcher. *Microelectronic Engineering*. 2005, 81, 7–14.
19. Kakuchi, M., Hikita, M., Tamamura, T. Amorphous carbon films as resist masks with high reactive ion etching resistance for nanometer lithography. *Applied Physics Letters*. 1986, 48, 835–837.
20. Ramachandran, S., Tao, L., Lee, T. H., Sant, S., Overzet, L. J., Goeckner, M. J., Kim, M. J., Lee, G. S., Hu, W. Deposition and patterning of diamond like carbon as antiwear nanoimprint templates. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2006, 24, 2993–2997.
21. Sau, T. K., Rogach, A. L. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*. 2010, 22 (16), 1781–1804.
22. Donega, C. M. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-662-44822-9.
23. Forsberg, P., Karlsson, M. High aspect ratio optical gratings in diamond. *Diamond and Related Materials*. 2013, 34, 19–24.
24. Virganavičius, D., Cadarso, V.J., Kirchner, R., Stankevičius, L., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., Schiff, H. Patterning of diamond like carbon films for sensor applications using silicon containing thermoplastic resist (SiPol) as a hard mask. *Applied Surface Science*. 2016, 385, 145–152.
25. Aleman, J., et al. Definitions of terms relating to the structure and

- processing of sols, gels, networks, and inorganic–organic hybrid materials. *Pure and Applied Chemistry*. 2007, 79, 1801–1827.
26. Thogersen, A., Bonsak, J., Fosli, C. H., Muntingh, G. Size distributions of chemically synthesized Ag nanocrystals. *Journal of Applied Physics*. 2011, 110 (4), 044306.
 27. Tamulevičius, T., Tamulevičienė, A., Virganavičius, D., Vasiliauskas, A., Kopustinskas, V., Meškinis, Š., Tamulevičius, S. Structuring of DLC:Ag nanocomposite thin films employing plasma chemical etching and ion sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2016, 341, 1–6.
 28. Juknius, T., Tamulevičius, T., Gražulevičiūtė, I., Klimienė, I., Matusėvičius, A. P., Tamulevičius, S. In-situ measurements of bacteria resistance to antimicrobial agents employing leaky mode sub-wavelength diffraction grating. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, 204, 799–806.
 29. Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamarque, E., Wolf, H. Controlled particle placement through convective and capillary assembly. *Langmuir*. 2007, 23, 11513–11521.
 30. Virganavičius, D., Juodėnas, M., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., Schiff, H. Investigation of transient dynamics of capillary assisted particle assembly yield. *Applied Surface Science*. 2017, 406, 136–143.
 31. Ni, S., Klein, M. J. K., Spencer, N. D., Wolf, H. Capillary assembly of cross-gradient particle arrays using a microfluidic chip. *Microelectronic Engineering*. 2015, 141, 12–16.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Publikacijos *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. **Virganavičius, D.**, Juodėnas, M., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., Schiff, H., // Investigation of transient dynamics of capillary assisted particle assembly yield // *Applied Surface Science*, Vol. 406, p. 136–143, 2017 [IF: 3.150].
2. **Virganavičius, D.**, Cadarso, V.J., Kirchner, R., Stankevičius, L., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., Schiff, H., // Patterning of diamond like carbon films for sensor applications using silicon containing thermoplastic resist (SiPol) as a hard mask // *Applied Surface Science*, Vol. 385, p. 145–152, 2016 [IF: 3.150].
3. Tamulevičius, T., Tamulevičienė, A., **Virganavičius, D.**, Vasiliauskas, A., Kopustinskas, V., Meškiniš, Š., Tamulevičius, S., // Structuring of DLC:Ag nanocomposite thin films employing plasma chemical etching and ion sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Vol. 341, p. 1–6, 2014 [IF: 1.389].

Publikacijos kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. **Virganavičius, D.**, Šimatonis, L., Jurkevičiūtė, A., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., // Formation of sub-wavelength pitch regular structures employing a motorized multiple exposure Lloyd's mirror holographic lithography setup // *Proc. SPIE 9170, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XI*, 91701I.

KITOS PUBLIKACIJOS

Publikacijos *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Abakevičienė, B., Grigaliūnas, V., Sakaliūnienė, J., **Virganavičius, D.**, Šlapikas, K., Mikolajūnas, M., Tamulevičius, S., // Modelling and Fabrication of Micro-SOFC Membrane Structure // *Materials science*, Vol. 20, No. 2. p. 223–227, 2014 [IF: 0.428].

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

<i>Vardas, pavardė</i>	Dainius Virganavičius
<i>Gimimo data</i>	1987 m. birželio 20 d.
<i>Išsilavinimas</i>	2006 m. baigė Kauno Petrašiūnų vidurinę mokyklą 2006–2010 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Fundamentaliųjų mokslų fakultete. Įgijo taikomosios fizikos bakalauro laipsnį. 2010–2012 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Fundamentaliųjų mokslų fakultete. Įgijo taikomosios fizikos magistro laipsnį. 2012–2017 m. medžiagų inžinerijos mokslo krypties doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute. 2014 m. rugsėjo mėn. – 2015 m. spalio mėn. stažotė Polo Šererio institute (<i>Paul Scherrer Institut</i>) Šveicarijoje pagal <i>Sciex-NMS^{Ch}</i> programą.
<i>Profesinė patirtis</i>	2013–2014 m. projekto inžinierius Kauno technologijos universitete. 2015–2017 m. projekto jaunesnysis mokslo darbuotojas Kauno technologijos universitete.
<i>Mokslinių interesų sritis</i>	Mikro- ir nanotechnologijos, optiniai jutikliai, plonųjų dangų technologijos
<i>Kontaktai</i>	dainius.virganavicius@ktu.lt; +370 60048344

SUMMARY

There's Plenty of Room at the Bottom was the title of the speech that renowned physicist Richard P. Feynman delivered to the American Physical Society back in 1959 [1]. In that speech, he shared his vision for design and engineering at the miniscule scale. The ideas he put forward at the time were truly remarkable and visionary. Among other things, he foresaw the use of focused electron beam for writing massive amounts of information in very small areas, the fabrication of large-scale integrated circuits, and the revolutionary effects that the use of such circuits would have on computing, machines for sequencing and repairing genes by reading DNA molecules as well as the use of mechanical machines for making other machines with increasing precision [2]. All of this took place years before the word 'chip' became part of the lexicon. Although pristine ideas regarding miniaturization of things had been around for a while, Feynman was among the first who realized the enormous potential which can be unleashed if the bizarre properties of matter and phenomena that are only manifested at the atomic and molecular scale would be harnessed and put to use. Therefore, he urged to take action.

The semiconductor industry was the first to follow this path towards miniaturization. Downscaling driven by technical advances allowed more and more transistors to be packed on chips of the same size thus allowing computer chips of 2017 to have several billion of them compared to the several thousand of the initial chips of the early 1970s [3]. This rapid increase in the computing power fuelled the information technology revolution which by some measures nowadays accounts for up to a third of the world's economic output [4]. The trend that was started by the semiconductor industry is now spreading into many other areas of science and technology. The ability to control structure of matter at the nano (10^{-9} m) scale provides possibilities to engineer materials with tailored behavior and properties. This achievement has profound implications in a wide array of areas ranging from medicine to textile and thus could potentially impact economy and society to an even greater extent than the information technology development has done.

The unique properties of nanomaterials for the most part appear only in well-ordered arrangements of submicron and nanodimensional objects, and are based upon their collective response (e.g. surface superhydrophobicity) or stem from coupling between regularly spaced entities (e.g. plasmon resonance). Therefore, the realization of functional devices that can take advantage of those features requires placement and integration of such objects on the surface with a precise control of the shape, size and position. Hence, all the developments making practical use of all that 'room at the bottom' rely on the feasible methods that allow different materials to be structured at the precision of submicron and nanodimensional features. This can be achieved either by sculpting macroscopic

entities until the desired dimensions have been reached (the top-down approach), or by assembly of nanoobjects into orderly compositions due to their own interactions or the influence of an external force (the bottom-up approach).

The work presented in this dissertation aims to explore and advance such combined fabrication strategies in two distinct areas: structuring nanocomposite thin films and the formation of particle arrays. In particular, diamond-like carbon (DLC) thin films are of interest in this work. DLC is an amorphous material composed of randomly ordered sp^3 and sp^2 hybridized carbon atoms with some properties that are similar to those of diamond. Although much less hyped than other carbon allotropies, e.g., graphene or carbon nanotubes, DLC possesses an amazing set of properties including: outstanding hardness, optical transparency, chemical inertness which, combined with deposition-ability at the room temperature, makes them extremely attractive as a structural material for a variety of applications. In particular, well-defined diamond-like micro- and nanostructures are of interest for such applications as: stamps in nanoimprint lithography [5], hard X-ray [6] or infrared optics [7] as well as label-free optical sensing [8]. In addition, DLC films can be doped with metals, e.g., silver, forming nanocomposites with metal nanoparticles embedded in the carbon matrix. Metal-doped DLC films possess interesting optical [9], electrical [10], magnetic [11], antimicrobial [12] and tribological [13] properties which are filler size and distribution dependent. Therefore, effective post-processing with the ability to tailor the filler content after film deposition is of high practical interest.

Despite the great potential of such materials, their patterning is challenging and usually depends on complex processing involving multilayer masks [14] and elaborate etching schemes [15–18]; it relies on costly low throughput patterning [19] or has very limited feasibility [20]. In this work, novel strategies based on nanoimprint lithography, imprintable hard masks and plasma techniques enabling straightforward, high throughput patterning of both DLC and DLC films doped with silver (DLC:Ag) are developed. The feasibility of developed patterning process is evaluated by the fabrication of DLC-based subwavelength diffraction gratings which exhibit guided mode resonance (GMR) and can be utilized as optical refractive index sensors. Plasma-based processing of DLC:Ag films is carried out with the intention to reveal embedded silver distribution in the carbon matrix and to impose control on the amount and the size distribution of silver particles on the surface.

Surface structuring pursued by top-down strategies alone is not always capable to produce structural quality, shape accuracy, position control and functionality which is required for highly sophisticated applications. In contrast, bottom-up production based on colloidal synthesis methods offers tremendous capabilities and enables to produce a variety of nanoparticles that are different in size, shape and composition [21]. A major advantage of using bottom-up strategies produced colloidal particles instead of top-down fabricated counterparts is their

crystalline nature and smooth surface. This is very important for applications e.g., plasmonics. The near absence of crystal defects reduces electron scattering and minimizes the additional damping of the plasmon oscillation. This can result in higher field enhancements compared to lithographically fabricated structures which are typically polycrystalline or amorphous [22]. Moreover, colloidal particles can be easily functionalized by doping with, e.g., fluorescent dye or by the attachment of functional molecules on a surface. Therefore, it is rather tempting to use such particles as nanoscale building blocks. However, for all practical purposes, they have to be integrated on the surface in arbitrarily distributed arrangements with accurate spatial placement over large areas. Among various strategies, the assembly of colloids via dewetting on a topographically structured template mediated by capillary forces seems to be particularly suitable for this task. Capillary assembly combines the advantages of both approaches and can provide precise topological definition together with tailored shape and functionalization control. One area in particular where such particle arrays could be employed is enhanced security features for document protection. Fluorescent particles dyed with different colors can form unique and unclonable color patterns created by the local distribution of different particles within the orderly compositions. Controllable particle deposition requires dedicated equipment which can guide the assembly process. Therefore, this study aims to develop a custom particle deposition setup and evaluate its performance with the intent to explore the possibilities of applying such particle arrays as a security feature.

The Aim of the Doctoral Dissertation

The aim of the dissertation is the development of novel production methods of ordered regular nanostructures with tailored properties which can be utilized for optical sensing and security applications. The aim includes processing and patterning of diamond like carbon (DLC) and diamond like carbon nanocomposite films doped with silver nanoparticles (DLC:Ag), as well as the development of capillary force assisted particle deposition setup and the assessment of the assembly process.

In pursuit to achieve the set goal, the following tasks have been outlined:

The Tasks of the Doctoral Dissertation

1. To develop a DLC patterning process based on lithographic techniques and plasma processing capable of patterning DLC films in an effective and highly reproducible way with the feature resolution of several hundred nanometers and below.
2. To evaluate the feasibility of the developed process by fabricating DLC based refractive index sensor chips that could be fitted into the custom measurement setup where their performance in terms of sensitivity and usability could be assessed.

3. To examine the composition and properties of DLC:Ag nanocomposite films deposited at different conditions and to investigate the effects of plasma processing on their surface morphology and composition.
4. To design and construct a custom capillary force assisted particle deposition setup capable of assembling micro- and nanodimensional particles dispersed in colloidal solution into predefined positions on structured templates which could also be capable to provide a high degree of the assembly process control together with the ability to directly observe and record the course of the procedure.
5. To assess the capillary assisted particle assembly process in terms of template properties and process driving parameters (the temperature of colloidal solution as well as the deposition velocity).

Scientific Novelty and Practical Value of the Doctoral Dissertation

1. A novel and original patterning method for DLC coatings was developed. The method is based on the use of imprintable hard mask and on the shaping imposed by the thermal nanoimprint lithography in combination with plasma etching which cumulatively enable efficient high quality pattern transfer into DLC with moderate aspect ratios.
2. Highly sensitive DLC-based refractive index sensor chips whose operation is based on the guided mode resonance effect were fabricated. Sensitivity improvement of up to 450% was observed compared to the recently reported results obtained by other authors/producers of sensors based on similar material(s) but fabricated by employing different means.
3. The effective use of plasma processing with the objective to selectively etch a carbon matrix of DLC:Ag nanocomposite films thus providing possibility to control the silver content and the particle size distribution on the film surface was demonstrated.
4. Custom laser interference lithography and capillary-force assisted particle deposition setups were designed, constructed and tested. These tools provide a necessary technical framework needed to pursue research in the field of colloidal particles manipulation, in which, the first steps were taken during the course of these doctoral studies thus laying down the foundation upon which future work will be based. As part of the instrumental base, these tools will support future developments in many different areas of scientific inquiry, such as optical sensors, plasmonics, enhanced optical security elements, Raman and pump-probe spectroscopy, etc.
5. The initial stage of the capillary-force assisted particle deposition process in the transition from low yield to high yield deposition regimes was investigated. The relationship between the spatial distribution of particles

in the transition zone and the ambient conditions was evaluated and quantified.

6. Assembly of particles of different sizes (which may as well be attributed with different functionalities) in a non-mixing fashion, i.e., where particles of different sizes settle in separate locations on a template that has only one type of trapping sites was demonstrated by exploiting sequential deposition at different yield regimes.

Statements of the Doctoral Thesis

1. Silicon containing thermoplastic resist SiPol can be used as an effective imprintable hard mask to pattern DLC films by the thermal NIL process in combination with plasma etching. SiPol can serve as an efficient hard mask for etching DLC coatings ensuring 1:4 selectivity for non-doped and 1:2.5 for silver-doped DLC coatings.
2. Adhesion issues arising during pattern transfer when SiPol is directly applied on DLC can be successfully addressed by using incomplete filling of stamp cavities in combination with low imprint temperature. This approach not only allows a virtually zero residual layer imprint but also facilitates the original SiPol process involving organic transfer layer by removing intermediate etchings and resulting in the minimal number of processing steps.
3. The fabricated GMR optical sensors based on DLC gratings show optical response which is in high agreement with simulations of ideally rectangular gratings and has high sensitivity of 319 nm/RIU to refractive index changes in the analyte.
4. The processing of DLC:Ag nanocomposite films by selective plasma etching of carbon matrix reveals embedded silver filler size distribution and allows to modify surface morphology. Films with the higher silver content (>5%) processed under plasma demonstrate pronounced coarsening of the silver filler induced by Ostwald ripening and coalescence.
5. Capillary-force assisted deposition of particles of different sizes in the non-mixing fashion on a template having only one type of traps can be realized by sequential deposition at different yield regimes.

Approbation of the Research Results

The original scientific findings of this thesis were published in 4 papers, mainly in high impact factor scientific journals, and presented in 14 international conferences including 2 oral presentations and 12 poster presentations.

The Structure and Extent of the Dissertation

The dissertation text consists of five major chapters: Introduction, Literature Review, Methods and Experimental Procedures, Results, and Conclusions. The Introduction provides information regarding the motivation, the aim and the goals of this work. The Literature review gives general understanding about the underlying principles, materials and techniques involved in the thesis research and also outlines the progress and challenges in the field of interest. The Methodology part lists and contains a brief description of the processing and analytical techniques that were used in this work. Detailed information about the originally designed and constructed custom tools is also provided in this chapter. The results summarize information about all the experiments and achievements of the thesis research. The Conclusions chapter states the main findings of this investigation. Beside the main chapters, the complementary content such as the list of abbreviations, the list of contents, the list of references, the list of publications and the résumé of the author are also part of this thesis.

The full extent of dissertation is 120 pages of text including 47 figures, 7 tables and 204 entries in the list of references.

CONCLUSIONS

1. Successful use of the new thermoplastic resist SiPol as a hard mask to pattern DLC films by thermal NIL process was demonstrated. SiPol can serve as an efficient hard mask for etching DLC coatings ensuring 1:4 selectivity for non-doped and 1:2.5 for silver doped DLC coatings. Adhesion issues can be addressed by using a low temperature imprint in combination with the incomplete filling of stamp cavities. The low temperature imprint approach combined with the incomplete filling of stamp cavities not only allows a virtually zero residual layer imprint but also facilitates the original SiPol process involving an organic transfer layer by removing the intermediate etchings and resulting in the most efficient processing strategy.
2. DLC coatings and, to some extent, DLC coatings doped with silver can be effectively etched by oxygen with inductively coupled plasma systems. Such processing enables homogeneous high precision transfer of the desired patterns with the depth measuring at least up to 500 nm into DLC over the areas of $20 \times 20 \text{ mm}^2$. The current applications have a moderate aspect ratio and resolutions down to several hundred nanometers, which does not seem to be the ultimate limit.
3. High quality DLC based subwavelength period gratings were fabricated by the developed T-NIL with the imprintable hard mask method. They have demonstrated guided-mode resonance spectral response and were characterized as refractive index sensors. The optical response showed a

high agreement with the simulations of ideally rectangular gratings resulting in measured high sensitivity (319 nm/RIU) to the refractive index changes in the analyte and representing an improvement of almost 450% compared to previous works.

4. Oxygen based plasma etching of the DLC:Ag nanocomposite films by selectively removing carbon matrix reveals an embedded silver filler to the surface. Such processing enables to control the amount and the size of the silver nanoparticles on the surface of the film thus providing a possibility to tailor their properties. Films with the lower silver concentration demonstrated narrow particle size dispersion, which fitted well log-normal distribution, and over extended processing duration, showed only a slight tendency to coarsen. Films with the higher silver content demonstrated Ostwald ripening and coalescence induced particle coarsening, which, under extended processing duration, resulted in the formation of large silver clusters producing silver enriched and depleted zones on the surface.
5. By using different yield sequential deposition regimes, it is possible to produce randomly ordered particle arrays where particles of different sizes and attributed with dissimilar functionalities (e.g., fluorescence color) can be assembled in a non-mixing fashion on a template with only one type of trapping sites. This enables the creation of enched security features where not only the color but also the size of the particles is different.
6. Custom capillary assisted particle assembly and laser interference lithography setups were designed, constructed and tested. These tools were shown to be capable to produce ordered arrangements of matter approaching nanoscale dimensions. They will continue to be used as part of the instrumental base in the future research.

UDK 539.23-044.96(043.3)

SL344. 2017-11-28, 2,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas