

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

Aušrinė Jurkevičiūtė

**NANOPORĖTŲ IR NANOKOMPOZITINIŲ DANGŲ
ANALIZĖ SPEKTROSKOPINIŲ ELIPSOMETRŲ**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Lekt. dr. T. Tamulevičius

Kaunas, 2015

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

TVIRTINU

Fizikos katedros vedėjas
Prof. dr. Giedrius Laukaitis
2015-06-

**NANOPORĖTŲ IR NANOKOMPOZITINIŲ DANGŲ
ANALIZĖ SPEKTROSKOPINIŲ ELIPSOMETRU**

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

Vadovas

Lekt. dr. Tomas Tamulevičius
2015-05-29

Recenzentė

Doc. dr. Živilė Rutkūnienė
2015-06-

Projektą atliko

Aušrinė Jurkevičiūtė
2015-05-29

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Aušrinė Jurkevičiūtė
Medžiagų mokslas (621J50005)

Baigiamojo projekto „Nanoporėtų ir nanokompozitinių dangų analizė
spektroskopiniu elipsometru“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės 28 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Aušrinės Jurkevičiūtės**, baigiamasis projektas tema „Nanoporėtų ir nanokompozitinių dangų analizė spektroskopiniu elipsometru“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o 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 mokėjusi.

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

Turinys

Iliustracijų sąrašas	5
Lentelių sąrašas	6
Summary	8
Santrumpos	9
Ižanga	10
1 Literatūros apžvalga	11
1.1 Nanoporėtos ir nanokompozitinės dangos	11
1.1.1 Nanoporėtos anoduoto aliuminio oksido dangos	11
1.1.2 Nanokompozitinės metalu legiruotos deimanto tipo anglies dangos	12
1.2 Spektroskopinė elipsometrija	13
2 Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1 Bandinių aprašas	22
2.2 Tyrimas spektroskopiniu elipsometru	22
2.3 Modeliavimas	24
2.3.1 Optinio modelio atitikimas eksperimentiniams rezultatams	27
2.4 Efektyviųjų dydžių apskaičiavimas	28
2.4.1 Efektyvusis lūžio rodiklis	28
2.4.2 Efektyvioji vario koncentracija tūryje	29
3 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	30
3.1 Tinkamiausio optinio modelio paieška	30
3.2 Nanoporėtų bandinių elipsometrijos tyrimų rezultatai	30
3.3 Nanokompozitinių bandinių elipsometrijos tyrimų rezultatai	33
3.4 Lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento dispersinių kreivių nustatymo rezultatai	33
Išvados	47
Mokslinių rezultatų sklaida	47
Padėka	48
Literatūra	49

Iliustracijų sąrašas

1.1	Porėtų AAO dangų paviršiaus ir skrespjūvio elektroninės mikroskopijos vaizdai: a) Oksalo rūgštyje formuoto AAO bandinio vaizdas iš viršaus, gautas SEM. Žymė – 100 nm [8]. b) Fosforo rūgštyje formuoto AAO bandinio skerspjūvis, gautas TEM. Žymė – 100 nm [7]	11
1.2	Didelės galios impulsinio magnetroninio nusodinimo būdu gautos DTA:Cu SEM mikrofotografija. Žymė – 500 nm [11]	13
1.3	Schematinis elipsometrijos principas (pagal [17]). E_{pk} , E_{sk} – krintančios šviesos elektrinio lauko vektorius atitinkamai p ir s poliarizacijoms, θ – šviesos kritimo kampas, E_{pa} , E_{sa} – atspindėtos šviesos elektrinio lauko vektorius atitinkamai p ir s poliarizacijoms	14
1.4	Schema elipsometrinio parametro Δ prasmei iliustruoti (pagal [29])	15
1.5	Matavimų paklaidos tam tikruose $\cos \Delta$ (a) ir $\sin \Psi$ (b) diapazonuose (pagal [27])	20
2.1	Tyrimams naudoto spektroskopinio elipsometro nuotrauka. 1 – šviesos šaltinis, 2 – poliarizatoriaus petys, 3 – goniometras, 4 – vaizdo stebėjimo kamera, 5 – mikroobjektyvai, 6 – bandinio stalelis, 7 – analizatoriaus petys, 8 – spektrometrai, 9 – elipsometro valdymo kompiuteris	23
2.2	Anoduoto aliuminio oksido struktūra: a) tipiška, b) pagal ją sukurtas optinis modelis. Punktyrinė linija atskiria porose nusėdusį metalą, kuris būdingas tik AAO4 bandiniui. Me – užgarintas metalas (sidabras arba auksas)	26
2.3	Vario nanodalelėmis legiruotos deimanto tipo anglies struktūra: a) galima tipiška, b) pagal ją sukurtas optinis modelis	26
3.1	DTA4 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės, naudojant skirtingo sluoksnių skaičiaus optinius modelius: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. Tamsiai mėlyna linija vaizduoja 3 sluoksnių modelį (Bruggeman ETA, Drude dispersijos dėsnis, $R^2=0,89$; RMSE=3,85), šviesiai mėlyna – 7 sluoksnių modelis (Maxwell-Garnett ETA, Tauc-Lorentz dispersijos dėsnis, $R^2=0,95$; RMSE=1,55), žydra – 10 sluoksnių modelis (Lorentz-Lorenz ETA, Cody-Lorentz dispersijos dėsnis, $R^2=0,94$; RMSE=2,06). Šviesos kritimo kampas – 75°	35
3.2	AAO1 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,88$; RMSE=5,22. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	36
3.3	AAO2 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,85$; RMSE=9,00. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	37

3.4	AAO3 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,90$; RMSE=5,35. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	38
3.5	AAO4 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,77$; RMSE=4,31. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	39
3.6	DTA1 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,99$; RMSE=0,64. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	40
3.7	DTA2 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,98$; RMSE=0,47. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	41
3.8	DTA3 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,96$; RMSE=0,75. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	42
3.9	DTA4 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,98$; RMSE=0,84. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	43
3.10	DTA5 bandinio elipsometrinių parametrų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,97$; RMSE=0,73. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus	44
3.11	Lūžio rodiklio n priklausomybė nuo tūrinės koncentracijos: a) porėto AAO dangos nuo oro, b) DTA:Cu dangos nuo efektyviosios vario. Tamsūs taškai vaizduoja n vertes prie 632,8 nm bangos ilgio, šviesūs – 589,4 nm. Vertės atitinka vidurkius iš visų bandinio taškų rezultatų su standartiniais nuokrypiais	45
3.12	DTA:Cu bandinių efektyviųjų lūžio rodiklio ir absorbcijos koeficiento priklausomybės nuo šviesos bangos ilgio: a) DTA1, b) DTA2, c) DTA3, d) DTA4, e) DTA5. Tamsi linija žymi $n_{ef}(\lambda)$, šviesi – $\alpha_{ef}(\lambda)$	46

Lentelių sąrašas

2.1	Nanoporėtų AAO bandinių pradiniai parametrai	22
2.2	Nanokompozitinių DLC:Cu bandinių pradiniai parametrai	23
2.3	Bandinių tyrimų spektroskopiniu elipsometru sąlygos. θ – naudoti šviesos kritimo kampai (skliausteliuose nurodytas žingsnis)	24
3.1	Sudarytų optinių modelių parametrai ir modeliavimo rezultatų atitikimas eksperimentiniams. Sluoksnių skaičius apima tik dangos sluoksnius, esančius tarp pagrindo ir aplinkos. R^2 ir RMSE vertės pateikiamos suvidurkintos iš kiekvieno tirta bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais	31

- 3.2 AAO bandinių parametrai gauti po elipsometrinių kreivių modeliavimo. Čia d_1 – AAO+Al sluoksnio, apibūdinančio sferinį porų dugną, storis, d_2 – storis sluoksnio, kuriame yra nusėdę aukso, d_3 – porėto aliuminio oksido sluoksnio storis, d_4 – metalo membranos storis, n – porėto AAO lūžio rodiklis prie 632,8 nm bangos ilgio, C_t – tuštumos (porų) koncentracija AAO dangoje. Pateikiamos suvidurkintos reikšmės iš kiekvieno bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais. 32
- 3.3 DTA:Cu bandinių parametrai gauti po elipsometrinių kreivių modeliavimo. Čia d – bendras DTA:Cu dangos storis, $C_{Cu_{ef}}$ – efektyvioji vario koncentracija dangoje, n_{ef} – efektyvusis DTA:Cu dangos lūžio rodiklis prie 632,8 nm bangos ilgio. Pateikiamos suvidurkintos reikšmės iš kiekvieno bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais. 33

Jurkevičiūtė, A. Investigation of nanoporous and nanocomposite thin films by spectroscopic ellipsometry. Final Master Project in *Materials Science* / supervisor dr. Tomas Tamulevičius; Kaunas University of Technology, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Physics.

Kaunas, 2015. 53 psl.

Summary

A lot of novel materials are created everyday. It is desired to measure their parameters in fast, accurate and non-destructive way. Some of the materials are expensive, complicated or time consuming to make. Thus destruction of sample only for measurement of its characteristics is unacceptable. In this case, new non-destructive optical measurement techniques are highly preferable. Ellipsometry technique has developed rapidly over the last few decades. At first it was very limited, giving the results only for two unknown variables, e.g. refractive index of material at one chosen wavelength and the thickness of film, and requiring educated guess. After developing it further to variable angle and spectroscopic ellipsometry, it became very flexible technique. In this project, spectroscopic ellipsometry technique is applied for investigation of nanoporous and nanocomposite materials. The first type of samples is porous anodized alumina and the second type is copper nanoparticles embedded in diamond like carbon matrix. The samples were investigated at 3-9 microspots and at 10 different angles of incidence. In order to extract characteristic parameters of the samples, theoretical curves of ellipsometric parameters Ψ and Δ were fitted to experimental ones using optical model describing the samples. Various effective medium approximations and dispersion laws for description of corresponding materials were tested to obtain the best fit. The derived thickness values are in good agreement with the ones measured with scanning and transmission electron microscopes. The obtained volume concentrations of pores in anodized alumina samples or copper filler in diamond like carbon nanocomposite films have the same tendencies as pore diameter and mass density for corresponding samples obtained using alternative analytical methods. The optical properties, such as dispersion curves of refractive index and absorption coefficient, were also derived and investigated.

Santrumpos

- AAO – anoduotas aliuminio oksidas.
- AJM – atominės jėgos mikroskopas.
- DTA – deimanto tipo anglis.
- DTA:Cu – deimanto tipo anglis, legiruota variu.
- DUV-VIS – gili ultravioletinė-regimoji šviesa, 190-900 nm.
- EDS – energijos dispersijos Rentgeno spindulių spektroskopija.
- ETA – efektyviosios terpės artinys.
- KTU MMI – Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institutas.
- NIR – artimoji infraraudonoji šviesa, 750-2000 nm.
- R^2 – determinacijos koeficientas.
- RMSE – angl. *Root Mean Square Error*, šaknis iš vidutinės kvadratinės paklaidos.
- SE – spektroskopinė elipsometrija.
- SEA – angl. *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer*, spektroskopinės elipsometrijos rezultatų modeliavimo programa.
- SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas.
- TEM – angl. *Transmission Electron Microscope*, pralaidumo elektronų mikroskopas.
- XRR – angl. *X-Ray Reflectivity* Rentgeno spindulių atspindys.

Ižanga

Spektroskopinės elipsometrijos metodas yra žinomas jau kelis dešimtmečius. Jis pakeičia lazerinę elipsometriją, kurios taikymai buvo riboti ir tinkami tik gana paprastų struktūrų tyrimui dėl mažo galimų nustatyti kintamųjų skaičiaus ir būtinumo atsirinkti iš kelių to paties parametro verčių. Spektroskopinėje elipsometrijoje naudojama daugiau šviesos bangos ilgių, kas leidžia nustatyti daugiau parametru. Jei pačioje technologijos atsiradimo pradžioje rezultatų modeliavimas trukdavo labai ilgai, tai spartėjant kompiuterinėms technologijoms šiuo metu metodo galimybės yra beveik neribotos [1].

Vokiečių fizikas Paul Karl Ludwig Drude daugiau nei prieš 100 metų pirmasis atliko elipsometrijos eksperimentą ir nustatė pagrindines lygtis. Nuo to laiko elipsometrija labai išstobulėjo kaip metodas, pritaikomas daugumoje medžiagų tyrimo sričių. Tyrimo metu prietaisas nekontaktuoja su bandiniu ir jo nepažeidžia, todėl plačiai pritaikomas tiksliam optinių ir netgi fizikinių savybių tyrimui nanometriniame mastelyje [2].

Magistro baigiamojo projekto tikslas: spektroskopinės elipsometrijos metodu ištirti nanoporėto anoduoto aliuminio oksido ir deimanto tipo anglies, legiruotos vario nanodalelėmis, bandinius ir, sudarius optinius modelius, nustatyti dangų būdingus matmenis bei optines konstantas. Tikslui pasiekti iškelti šie uždaviniai:

1. Naudojant besisukančio kompensatoriaus kintamo kampo spektroskopinį elipsometrą keliuose skirtinguose mikrotaškuose ir prie kelių šviesos kritimo kampų ištirti nanostruktūrinius bandinius;
2. Kiekvienam bandinio tipui sudaryti optinį modelį parenkant sluoksnių skaičių, dispersijos dėsnį ir medžiagų mišinio artinį;
3. Nustatyti tuštumos (nanoporėtiems bandiniams) ir vario (nanokompozitiniams bandiniams) tūrinės koncentracijas;
4. Nustatyti bandinių lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento dispersines kreives.

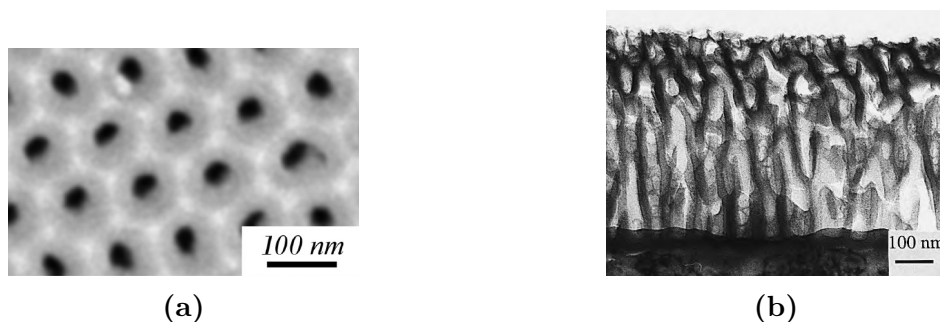
1 Literatūros apžvalga

1.1 Nanoporėtos ir nanokompozitinės dangos

Nanoporėtos medžiagos ir nanokompozitai yra ganėtinai nauja medžiagų rūšis, kuriose bent viena medžiagos dedamoji (pavyzdžiui, porų ar dalelių skersmuo) yra mažesnė nei 100 nm [3]. Vienas iš seniausiai žinomų nanokompozitų – spalvotas stiklas, kurį gaminant į dielektrinę medžiagą (stiklą) įterpiama metalo dalelių ar jo oksidų [4].

1.1.1 Nanoporėtos anoduoto aliuminio oksido dangos

Įvairūs aliuminio paviršiaus apdirbimo būdai (šiurkštinimas, poliravimas, anodavimas ir t.t.) yra reikalingi skirtingiems šios medžiagos taikymams. Pastaruoju metu plačiai tiriama aliuminio anodavimo technologija. Tai kontroliuojamas elektrocheminis aliuminio oksido dangos auginimas anodiškai poliarizuojant aliuminio pagrindą elektrolito tirpale [5]. Ši danga yra vadinama anoduotu aliuminio oksidu (AAO) [6]. Nuo pasirinkto elektrolito priklauso, kokia AAO struktūra bus gauta. Jei oksidas yra tirpus elektrolite, pavyzdžiui rūgštyse, tai susidaro porėta struktūra, kuri nuo metalo pagrindo yra atskirta plonu barjeriniu sluoksniu (1.1 pav.) [5, 7].



1.1 pav. Porėtų AAO dangų paviršiaus ir skerspjūvio elektroninės mikroskopijos vaizdai: a) Oksalo rūgštyje formuoto AAO bandinio vaizdas iš viršaus, gautas SEM. Žymė – 100 nm [8]. b) Fosforo rūgštyje formuoto AAO bandinio skerspjūvis, gautas TEM. Žymė – 100 nm [7]

Dėl savo būdingų matmenų, AAO morfologija dažnai yra tiriama pralaidumo elektronų mikroskopu (TEM). Nustatyta, kad porėtos dangos yra sudarytos iš santykinai storo, tolygaus oksido sluoksnio su daug porų ar kapiliarų, kurie išsidėstę statmenai metalo-dangos skiriamajam paviršiui ir turi būdingą šešiakampę simetriją [7].

Porėtų AAO dangų formavimui tinka sieros, fosforo, oksalo ar chromo rūgštiniai tirpalai [7]. AAO matmenys (porų gylis, skersmuo, tankis) priklauso ne tik nuo formavimo metu naudoto elektrolito, bet ir nuo elektrolito koncentracijos ir anodavimo įtampos [7, 8, 9]. Papildomai tirpinant oksidą rūgštiniuose tirpaluose galima padidinti porų skersmenį [9]. Jei AAO danga formuojama prie mažesnių įtampų, gali nesusidaryti šešiakampė porų struktūra arba ji gali atsikartoti tik nedideliame nuotolyje (artimoji tvarka). Tas iš dalies gali būti

ištaisoma anoduojant pakartotinai [8].

AAO dangos naudojamos padidinti aliuminio pagrindo atsparumą korozijai ir dilimui, siekiant paviršiui suteikti dekoratyvumą [7]. Porėtos dangos gali būti pritaikomos kaip nanodalelių filtrai, nanostruktūriniai šablonai ar membranos tolimesniems procesams, kaukės garinimui ir išdininimui [7, 8, 9]. Jos pritaikomos nanovamzdeliams, nanodalelių masyvams, nanovielų formavimui pasitelkiant polimerizacijos, cheminio nusodinimo iš garų fazės, vakuuminio lydymo ar slėginio įpurškimo procesus [8, 9]. Kai nanodalelių masyvams formuoti naudojamos labai plonos AAO membranos, kurių porų skersmuo mažesnis nei 20 nm, gautos nanodalelės pritaikomos kvantiniams taškams. O jei šios nanodalelės yra iš sidabro ar aukso – plazmonikoje [8]. AAO taip pat gali būti naudojamas jutikliams, katalizatoriams, optiniams prietaisams, tokiems kaip poliarizatoriai ar jungikliai [7, 8]. Artimąja tvarka pasižymintys nanodalelių masyvai, kuriuos galima suformuoti kaip garinimo kaukę naudojant AAO, turi įdomių optinių savybių ir galėtų būti taikomi efektyvumo didinimui saulės elementuose [8].

1.1.2 Nanokompozitinės metalu legiruotos deimanto tipo anglies dangos

Deimanto tipo anglies (DTA) dangos gali būti formuojamos įvairiais metodais: cheminiu nusodinimu iš garų fazės, magnetroniniu nusodinimu, jonų implantacija ir kt. [10, 11]. Nusodinimo būdas ir sąlygos lemia dangos savybes. Pavyzdžiui, nusodinus dangą iš garų fazės cheminiu būdu, jos tankis bus mažesnis nei ją suformavus arkinio išlydžio vakuume metodu. Nustatyta, kad didžiausią įtaką mechaninėms dangos savybėms turi jos tankis: didėjant tankiui, didėja kietumas ir tamprumo modulis. Dažniausiai išskiriami keturi DTA tipai, priklausomai nuo vyraujančių ryšių ir vandenilio koncentracijos [10]:

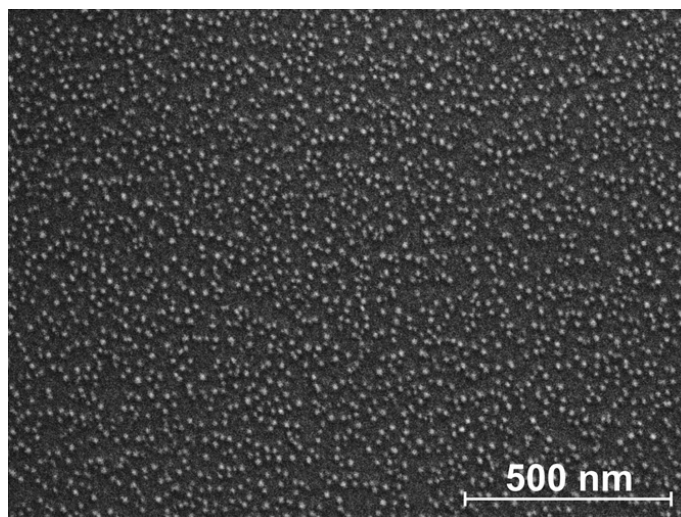
- ta-C – amorfinė, tetraedrinė anglis be vandenilio;
- a-C – amorfinė, mažiau tetraedrinė anglis be vandenilio;
- ta-C:H – hidrogenizuota ta-C;
- a-C:H – hidrogenizuota a-C.

DTA dangos pasižymi išskirtinėmis savybėmis: mažu trinties koeficientu, dideliu atsparumu nusidėvėjimui ir korozijai, kietumu, patvarumu, cheminiu inertiškumu, didele savitąja varža, valdomu lūžio rodikliu, skaidrumu infraraudonojoje srityje [10, 12]. DTA kietumas gali pasiekti 80 % deimanto kietumo, o optinis pralaidumas sulyginamas su nanokristalinio deimanto optiniu pralaidumu [11].

Šios dangos taikomos mechaniniuose elementuose, optiniuose komponentuose, biomedžiagoms kurti [12]. Tai daug žadanti medžiaga šaltiesiems katodo spinduoliams dėl savo unikalių privalumų: mažas ar neigiamas elektrinis giminiškumas, cheminis inertiškumas, didelis mechaninis stabilumas, terminis laidumas, gamybos lengvumas ir santykinai žema kaina. Tokių katodų kūrimas ypač reikalingas plokštiesiems ekranams, nes šiuo metu plačiausiai

naudojami aktyviosios matricos skystųjų kristalų ekranai pasižymi mažu naudingumo koeficientu, ribotu apžiūros kampu ir blogu vaizdo kontrastu [13].

Dideli vidiniai DTA dangų įtempiai ir nepakankamas sukibimas su pagrindu apriboja jų panaudojimo galimybes [14]. Vario, sidabro ir aukso nanodalelės sulaukia daug dėmesio dėl savo plazmoninio rezonanso [11, 12]. Vario yra pigesnis nei kiti taurieji metalai ir labiau tinkamas puslaidininkiniams prietaisams, tačiau lengvai oksiduoja [11]. Siekiant apjungti geriausias DTA ir metalų nanodalelių savybes, DTA yra legiruojama metalo dalelėmis (t.y. metalo dalelės patalpinamos į DTA matricą, 1.2 pav.) [11, 14]. Tokiu būdu yra pagerinamos mechaninės, optinės, elektrinės, cheminės ir magnetinės savybės. Pavyzdžiui, į DTA įterpiant molibdeno, dangos lūžio rodiklis, didėjant metalo koncentracijai, mažėja [14]. O variu legiruotos deimanto tipo anglies (DTA:Cu) dangos pasižymi gana dideliu šviesos atspindžiu, todėl į tai reikia atsižvelgti formuojant nanokompozitus konkrečiam taikymui, pavyzdžiui saulės elementams [11].



1.2 pav. Didelės galios impulsinio magnetroninio nusodinimo būdu gautos DTA:Cu SEM mikrofotografija. Žymė – 500 nm [11]

Legiruotos DTA dangos yra daug žadančios medžiagos lazerių fizikoje, opto- ir mikroelektroniniuose prietaisuose [12]. Deimanto tipo anglies su sidabro nanodalelėmis danga tinka medicininiams, ypač dantų, implantams, nes DTA suteikia mechaninį tvirtumą ir yra suderinama su ląstelėmis, o sidabras pasižymi antibakterinėmis savybėmis [15].

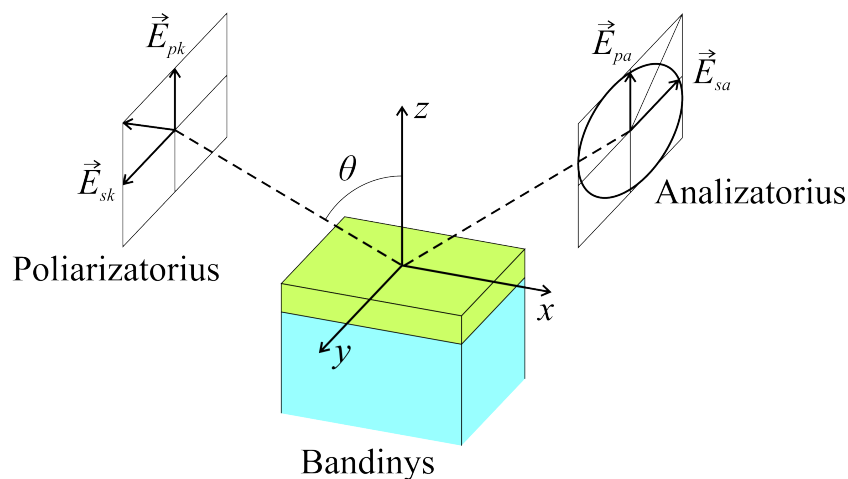
1.2 Spektroskopinė elipsometrija

Spektroskopinė elipsometrija (SE) suteikia galimybę bandinius tirti greitai ir jų near-dant. Tai yra labai didelis privalumas lyginant su kitais metodais, pavyzdžiui pralaidumo (TEM), tunelinio, skenuojančiu (SEM) elektronų, atominės jėgos (AJM) mikroskopais, kuriems dažnai reikia specialaus bandinių paruošimo arba galima tirti tik ribotame plote. Tokių matavimų pasirinkimas dažnai sąlygoja informacijos praradimą, nes paviršinė struktūra paruošimo metu yra pažeidžiama arba pakinta paties matavimo metu [5, 6]. Pavyzdžiui AJM

metodu tiriant paviršiaus šiurkštumą, jis priklauso nuo skenuojamo bandinio ploto, kuris daugeliu atvejų negali viršyti $100 \mu\text{m}^2$ [16]. Todėl optiniai tyrimo metodai, šiuo atveju, pasižymi keletu privalumų bei galimybe tirti *in situ*, t.y. įvairiose aplinkose (ore, vakuume, elektrolituose ar plazmoje ir pan.) [5, 6].

Spektroskopinės elipsometrijos metodu daugi sluoksnių struktūrų būdingi matmenys yra nustatomi su angstromų skyra [6]. Tai jautrus metodas pavienių dangų, sluoksnių sistemų, pagrindo medžiagų, sandūrų, medžiagų gradientų ir jų mišinių analizei. Priklausomai nuo tyrimams pasirinkto bangos ilgio ir dangų tolygumo, galima tirti dangų storius nuo 0,1 nm iki $200 \mu\text{m}$ [17]. Galima įvertinti ir bandinių šiurkštumą, jei jis nėra didesnis nei šviesos bangos ilgis [7]. Išsklaidytos šviesos elipsometrijos būdu galima nustatyti periodinių struktūrų geometrinius parametrus [18]. Tiriant AAO dangas, SE tinka nustatyti jų storį, porėtumą, taip pat barjerinio sluoksnio storį [7]. Tiriant amorfinės anglies su metalo dalelėmis kompozitus, galima nustatyti metalo turinę koncentraciją ir dalelių dydį, bei jų įtaką optinėms kompozito savybėms [19]. SE yra naudojama tiriant polimerų brinkimą tirpikliuose [20], jų storio netolygumus [21], plonų dangų tranzistoriais paremtų skystųjų kristalų ekranus [22], paviršiaus cheminį pakitimą formuojant korozijai atsparias dangas [23], indžio alavo oksido elektronines savybes [24], epitaksinių sluoksnių augimą realiuoju laiku [25], konkrečius deimanto tipo anglies tipus [26] ir kt.

Elipsometrijos metodu yra matuojama ir analizuojama elipsinė šviesos poliarizacija. Tiesiškai poliarizuota šviesa krinta į bandinio paviršių. Dėl dangos savybių, nuo paviršiaus atsispindėjusi šviesa yra eliptiškai poliarizuota (1.3 pav.). Yra matuojami du dydžiai: $\tan \Psi$ – amplitudžių santykis ir $\cos \Delta$ – fazių skirtumas [17].



1.3 pav. Schematinis elipsometrijos principas (pagal [17]). E_{pk} , E_{sk} – krintančios šviesos elektrinio lauko vektorius atitinkamai p ir s poliarizacijoms, θ – šviesos kritimo kampas, E_{pa} , E_{sa} – atspindėtos šviesos elektrinio lauko vektorius atitinkamai p ir s poliarizacijoms

Rekomenduojama, kad bandinio paviršiaus šiurkštumas neviršytų 30 % matavimams naudojamo šviesos bangos ilgio. Kai jis didesnis, atspindėtos šviesos intensyvumas ryškiai sumažėja. Kadangi elipsometrijoje poliarizacija nustatoma iš šviesos intensyvumo, padidė-

jus sklaidai padidėja ir paklaidos. Tačiau tai dar priklauso ir nuo matavimams pasirinkto prietaiso [27].

Atspindėtos šviesos p (pluoštas poliarizuotas šviesos kritimo plokštumoje) ir s (pluoštas poliarizuotas statmenai šviesos kritimo plokštumai) poliarizacijų elektrinio lauko komponentės E_{pa} ir E_{sa} [28]:

$$\begin{aligned} E_{pa} &= r_p E_{pk}, \\ E_{sa} &= r_s E_{sk}. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Čia r_p ir r_s yra kompleksinės amplitudės atspindžio koeficientai atitinkamai p ir s poliarizacijoms [17].

Elipsometrija nustato kompleksinių atspindžio amplitudžių santykį p ir s poliarizacijų šviesai. Amplitudžių santykis yra paverčiamas fazių skirtumu [29]:

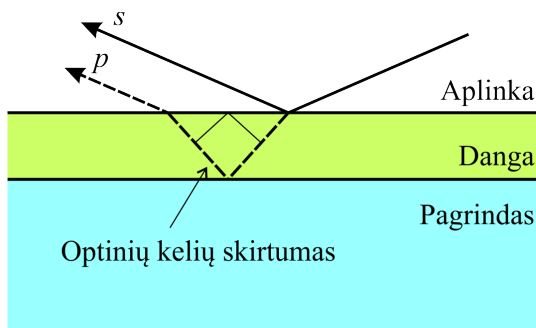
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(i(\delta_p - \delta_s)), \quad (1.2)$$

kur $r_p = |r_p| \exp(i\delta_p)$ ir $r_s = |r_s| \exp(i\delta_s)$. 1.2 formulė yra laikoma pagrindine elipsometrijos lygtimi. Ją analitiškai išspręsti galima tik tokiems bandiniams, kurie sudaryti iš grynos medžiagos pagrindo be jokios dangos. Sudėtingesnių bandinių analizė reikalauja modeliavimo – apskaičiuotų verčių sutapdinimo su išmatuotomis [17].

Laikykime, kad pagrindas yra beveik visiškai atspindintis, aplinkos-dangos atspindys p poliarizacijai lygus nuliui, o s – arti vieneto. Tuomet p šviesos komponentė yra atspindima nuo dangos dugno, kai tuo tarpu s – nuo jos viršaus (1.4 pav.). Dviejų spindulių santykinis fazių skirtumas [29]:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \approx \frac{4\pi}{\lambda} n_d d_d \cos \theta_i. \quad (1.3)$$

Čia d_d – dangos storis, n_d – jos lūžio rodiklis, θ_i – šviesos kritimo kampas, apskaičiuotas dangos viduje, λ – šviesos bangos ilgis.



1.4 pav. Schema elipsometrinio parametro Δ prasmei iliustruoti (pagal [29])

Iš 1.3 išraiškos matyti, kad Δ parametras yra labai svarbus elipsometrinuose matavimuose ir yra susijęs su dangos storiu. Tačiau vien jo nepakanka nustatyti tiek storiui, tiek lūžio rodikliui vienu metu. Kitas elipsometrinis parametras, Ψ , yra lygus kompleksinių

amplitudžių modulių santykiui ($|r_p|/|r_s|$) ir įvertina dangos šiurkštumą [29].

1.4 pav. pateiktu paprastu atveju atspindžio koeficientai apskaičiuojami remiantis Fresnel išraiškomis [30]:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{N_d \cos \theta_i - n_a \cos \theta_l}{N_d \cos \theta_i + n_a \cos \theta_l}, \\ r_s &= \frac{n_a \cos \theta_i - N_d \cos \theta_l}{n_a \cos \theta_i + N_d \cos \theta_l}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Čia $N_d = n_d - ik_d$ yra dangos kompleksinis lūžio rodiklis, kur n_d – realusis dangos lūžio rodiklis, k_d – dangos ekstinkcijos koeficientas, n_a – realusis aplinkos lūžio rodiklis, θ_i – šviesos kritimo kampas, θ_l – kompleksinis šviesos lūžio kampas. Per kompleksinį lūžio rodiklį N_d galima išreikšti dangos dielektrinę funkciją: $\varepsilon_d = N_d^2$ [30].

Dielektrinė funkcija ir elipsometriniai parametrai susiję tokia lygtimi [30]:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_a \sin^2 \theta_k \left[1 + \tan^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right], \quad (1.5)$$

kur aplinkos dielektrinė funkcija, kai aplinka yra oras, $\varepsilon_a = n_a^2$.

Šviesos sklidimas skaidriose medžiagose yra pilnai apibūdinamas vien tik lūžio rodikliu n . Kai medžiaga dar ir sugeria šviesą, reiškiniai apibūdinti reikia atsižvelgti ir į ekstinkcijos koeficientą k . Šviesos intensyvumas sugeriančioje, atitinkamo storio medžiagoje [27]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d). \quad (1.6)$$

Čia I_0 – į bandinį krintančios šviesos intensyvumas, α – bandinio medžiagos sugerties koeficientas, d – atstumas nuo paviršiaus. Sugerties koeficientas apskaičiuojamas pagal formulę [14]:

$$\alpha = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}, \quad (1.7)$$

kur λ – šviesos bangos ilgis.

Išmatavus Ψ ir Δ prie vieno bangos ilgio ir vieno šviesos kritimo kampo, galima apskaičiuoti tik du nežinomus bandinio parametrus. Didinant matavimo kampų kiekį bei lazerinę elipsometriją keičiant spektroskopine, atsiranda galimybė nustatyti daugiau parametrų [17].

Optiniai matavimai matematiškai apibūdinami naudojant Jones matricą. Elipsometrijoje ši matrica šviesos atspindžiui nuo bandinio aprašoma taip [27]:

$$S = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix}. \quad (1.8)$$

Pavyzdžiui, į bandinį 45° kampu krintančiai tiesiškai poliarizuotai šviesai atspindys

išreiškiamas [27]:

$$\begin{bmatrix} E_{ap} \\ E_{as} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{kp} \\ E_{ks} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p \\ r_s \end{bmatrix}. \quad (1.9)$$

Čia laikoma, kad krintančių šviesos bangų elektrinio lauko stipris $E_{kp} = E_{ks} = 1$. 1.9 išraiška tiesiogiai parodo, kad E_{kp} ir E_{ks} bangos yra atspindimos atitinkamai su r_p ir r_s koeficientais.

Jones matrica tinka tik poliarizuotai šviesai. Kai nagrinėjama nepoliarizuota šviesa, reikia naudoti Stokes parametrus. Jie gali būti įvairiai išreikšti, pavyzdžiui per šviesos intensyvumą [27]:

$$\begin{aligned} S_0 &= I_x + I_y; \\ S_1 &= I_x - I_y; \\ S_2 &= I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ}; \\ S_3 &= I_K + I_D. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Stokes parametrų reikšmės: S_0 – suminis šviesos intensyvumas; S_1 – šviesos intensyvumas, gaunamas iš tiesiškai poliarizuotos šviesos x kryptimi intensyvumo atėmus intensyvumą y kryptimi; S_2 – suminis $+45^\circ$ ir -45° poliarizacijų intensyvumas; S_3 – intensyvumų skirtumas tarp kairinės ir dešinės apskritiminių poliarizacijų.

Stokes parametrus išreiškus per elektrinius laukus, juos galima susieti su elipsometriniais parametrais [27]:

$$\begin{aligned} S_0 &= E_x E_x^* + E_y E_y^*; \\ S_1 &= E_x E_x^* - E_y E_y^*; \\ S_2 &= 2E_{x0} E_{y0} \cos \Delta; \\ S_3 &= -2E_{x0} E_{y0} \sin \Delta. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Dar viena matrica, naudojama apibūdinanti šviesos poliarizaciją – Mueller. Ji apskaičiuojama panašiai kaip Jones matrica ir tinka iš Stokes parametrų sudarytam vektoriui transformuoti. Į 1.8 įstačius 1.2 formulę, gaunama Mueller matrica [27]:

$$S = r_s \begin{bmatrix} r_p/r_s & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = r_s \begin{bmatrix} \tan \Psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{r_s}{\cos \Psi} \begin{bmatrix} \sin \Psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix}. \quad (1.12)$$

Atsižvelgiant į 1.8, 1.10 ir 1.12 formules, elipsometriniai parametrai Ψ ir Δ išreiškia-

mi [27]:

$$\Psi = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left(\frac{-S_1}{S_0} \right);$$

$$\Delta = \begin{cases} \tan^{-1}(-S_3/S_2), & \text{kai } \cos \Delta > 0, \\ \tan^{-1}(-S_3/S_2) + 180^\circ, & \text{kai } \cos \Delta < 0 \text{ ir } \sin \Delta \geq 0, \\ \tan^{-1}(-S_3/S_2) - 180^\circ, & \text{kai } \cos \Delta < 0 \text{ ir } \sin \Delta < 0. \end{cases} \quad (1.13)$$

SE duomenų analizei reikalingi netiesiniai regresiniai metodai, kur išmatuotas ir sumodeliuotas spektrai yra sutapdinami tarpusavyje keičiant modelio parametrus [2]. Optinis modelis imituoja struktūros optinį atsaką ir iš galutinio, eksperimentinės Δ ir Ψ vertės atitinkančio, modelio yra nustatomos bandinį sudarančių sluoksnių savybės [5]. Kritinis žingsnis rezultatų interpretavime yra optinio modelio pasirinkimas. Neteisingai parinktas modelis gali duoti fizikinės prasmės neturinčius rezultatus (pavyzdžiui storis mažesnis už nulį ar koncentracija didesnė už vieneta) [31].

Optiniame modelyje dangoms parinkti dispersijos dėsniai turi tenkinti Kramers-Kronig sąryšį [27, 31]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (1.14)$$

Čia dielektrinė funkcija $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, jos realioji dalis $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, menamoji $-\varepsilon_2 = 2nk$, ω – kampinis dažnis. P nustatoma iš [27]:

$$P \int_0^\infty d\omega' \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^\infty d\omega' \right). \quad (1.15)$$

Kramers-Kronig sąryšis susieja ε_1 ir ε_2 ir yra naudojamas patikrinti, ar iš modeliavimo gautos jų vertės yra logiškos fizikiniu požiūriu: šviesos sugertis turi prasidėti tik tada, kai šviesa patenka į medžiagą [27].

Dangos sudedamųjų dalių su tūrinėmis koncentracijomis (porėtoms, kompozitinėms ir pan. medžiagoms) vidutinė dielektrinė funkcija optiniame modelyje yra aprašoma efektyviosios terpės artiniu (ETA) [6]. Pavyzdžiui, AAO modelyje porėtas anoduoto aliuminio oksido sluoksnis yra aprašomas kaip amorfinio aliuminio oksido ir tuštumos mišinys. Barjerinis sluoksnis gali būti aprašomas vienu sluoksniu optiniame modelyje, arba, pagal poreikį, keliais plonesniais sluoksniais, kuriuose metalo koncentracija kinta nuo 0 viršutinėje dalyje iki 1 pagrinde [7]. ETA taikyti yra sudėtinga, kai bandinys yra puslaidininkių lydinys, norint nustatyti skaidrių, mažo lūžio rodiklio bandinių paviršiaus šiurkštumą ir apibūdinant dvi- mačių salelių augimą ant pagrindų. Norint tikslingai naudoti ETA, bandinys turi tenkinti

atitinkamas sąlygas [27]:

- Kompozitinę medžiagą sudarančių fazių matmenys turi būti didesni už atomų matmenis ir mažesni nei $1/10$ šviesos bangos ilgio;
- Fazių didelektrinės funkcijos turi nepriklausyti nuo jų dydžio ir formos.

Elipsometrijoje matuojama tik poliarizacija, nenaudojant absoliutinio šviesos intensyvumo ar fazės. 1.2 išraiškoje ρ priklauso ne tik nuo bandinio savybių, bet ir nuo šviesos kritimo kampo θ ir bangos ilgio λ . Kintamo kampo elipsometrija tiria ρ priklausomybę nuo θ , spektroskopinė elipsometrija – nuo λ , o kintamo kampo spektroskopinė elipsometrija – nuo abiejų šių parametrų [28].

Poliarizacijai nustatyti tinka įvairūs optiniai elementai. Elipsometrijoje naudojami šie [27]:

- Poliarizatoriai (analizatoriai) – nepoliarizuotą šviesą paverčia tiesiškai poliarizuota. Poliarizatoriai dedami iš karto po šviesos šaltinio. Analizatoriai būna priešais detektorių ir, pagal pro analizatorių praėjusios šviesos intensyvumą, yra nustatoma šviesos poliarizacija.
- Kompensatoriai – tiesinę šviesos poliarizaciją paverčia apskritimine arba atvirkščiai. Dedami už poliarizatoriaus arba prieš analizatorių.
- Depoliarizatoriai – poliarizuotą šviesą paverčia nepoliarizuota. Naudojami tada, kai reikia užtikrinti šaltinio skleidžiamos šviesos nepoliarizuotumą.

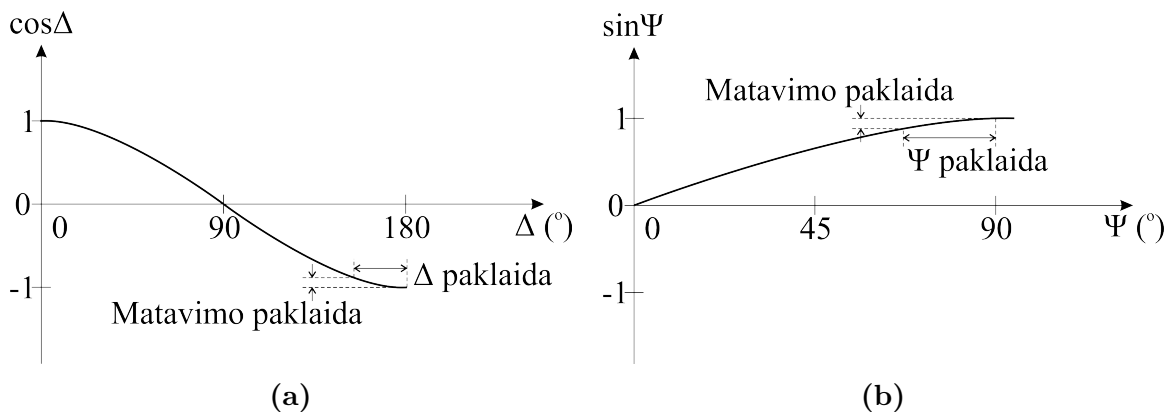
Priklausomai nuo naudojamų optinių elementų, jų stacionarumo ar gebėjimo sukurti bei išdėstymo, elipsometrai yra skirstomi į keletą tipų [27]:

- Nulinis – poliarizatorius, kompensatorius ir analizatorius išdėstomi taip, kad ties detektoriumi šviesa būtų visiškai nuslopinta. Ψ ir Δ vertės nustatomos pagal poliarizatoriaus ir analizatoriaus pasukimo kampus.
- Besisukančio poliarizatoriaus ar analizatoriaus – šaltinis privalo spinduliuoti visiškai nepoliarizuotą šviesą. Išmatuojami Stokes parametrai: S_0 , S_1 ir S_2 . Diapazonas: $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$.
- Faze moduluotas – naudoja fotoelastinį moduliatorių, nuo kurio padėties (tarp bandinio ir analizatoriaus ar tarp poliarizatoriaus ir bandinio) priklauso matavimų tikslumas. Išmatuojami Stokes parametrai: S_0 , S_1 ir S_3 arba S_0 , S_2 ir S_3 . Diapazonas: $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$ arba $0^\circ \leq \Psi \leq 45^\circ$, $-180^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$.
- Besisukančio kompensatoriaus – jautrus visame Δ diapazone, todėl tikslesnis nei kiti elipsometrai. Išmatuojami Stokes parametrai: S_0 , S_1 , S_2 ir S_3 . Diapazonas: $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$, $-180^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$.

Minimalų matavimo laiką besisukančio poliarizatoriaus, analizatoriaus ar kompensatoriaus elipsometruose nulemia optinių elementų sukimasis. Paprastai jie yra sukami elektriniais varikliais 10-100 Hz dažniu, todėl matavimo laikas yra apie 10 ms. Faze moduluoto elipsometro minimalus matavimo laikas yra apie 20 μ s, jis priklauso nuo pjezokeitiklio rezonansinio dažnio (50 kHz) [27].

Skirtingų tipų elipsometrai yra skirtingai jautrūs įvairiose matavimo ribose. Pavyzdžiui besisukančio poliarizatoriaus elipsometras jautriausias, kai $\Delta \cong 90^\circ$, o mažiausiai jautrus, kai $\Delta \cong 180^\circ$. Todėl triukšmai eksperimentiniuose spektruose gali atsirasti ir dėl paties elipsometro konstrukcijos specifikos [32].

Paklaidas į matavimus įneša ir netiesinė priklausomybė tarp $\cos \Delta$ ir Δ . Vieną dydį perskaičiuojant į kitą, kai $|\cos \Delta| = 1$ ir turi nedidelę matavimo paklaidą, gaunama didesnė Δ paklaida (1.5a pav.). Tačiau, kai $\cos \Delta = 0$, paklaidos tarp šių dydžių viena nuo kitos priklauso tiesiškai. Nepaisant to, SE yra labai tikslus metodas, elipsometriniai parametrai išmatuojami su mažesnėmis nei $0,02^\circ$ paklaidomis [27].



1.5 pav. Matavimų paklaidos tam tikruose $\cos \Delta$ (a) ir $\sin \Psi$ (b) diapazonuose (pagal [27])

Skaidrių medžiagų SE spektro Δ vertės kinta plačiame diapazone. Tokiu atveju tyrimui geriausiai tinka besisukančio kompensatoriaus elipsometras, nes sumažina klaidų tikimybę Δ vertėms artėjant prie 0° ar 180° [6]. Norint išmatuoti labai plonas dangas, matavimai turi būti atlikti prie šviesos kritimo kampo, artimo Brewster kampui, ties kuriuo atsispindėjusi šviesa yra visiškai poliarizuota ir atspindyje turi tik s poliarizacijos dedamąją [17].

Tobulinant SE metodą, elipsometrija yra apjungiamą su kitais metodais ir reiškiniiais: vaizdų gavimu, spektroskopija, elektrochemija, netiesine optika, akustika, paviršiaus plazmonų rezonansu ir kt. [29, 33].

Apjungiant paviršiaus plazmonų rezonanso ir įprastinės elipsometrijos savybes, gaunamas naujas, jautresnis tyrimo metodas – visiškojo vidaus atspindžio elipsometrija. Tai leidžia detaliai ištirti plonų organinių sluoksnių struktūrą ir savybes [33]. Metodas taip pat tinka tiksliai struktūrų proteinų pagrindu analizei ir proteinų ryšių su paviršiumi kinetikos parametrų kontrolei [34], proteino-proteino sąveikai įvertinti realiuoju laiku, *in situ* proteinų įgerties procesui kontroliuoti [32], tirti saviorganizuojančių sluoksnių kinetikos savybes [35].

Infraraudonųjų spindulių spektroskopinė elipsometrija praplečia SE galimybes ir leidžia nustatyti ne tik dangų morfologiją, bet ir cheminę sudėtį analizuojant būdingas sugerties linijas [1, 36]. O ypač trumpo bangos ilgio ultravioletinės šviesos elipsometrija pasižymi itin dideliu jautrumu tiriant labai plonas dangas [37].

Spektroskopinės elipsometrijos privalumai [27, 38]:

- Didelis tikslumas (jautrumas storiui apie 0,1 Å);
- Nedestruktyvus, bekontaktis matavimas;
- Greitas matavimas;
- Plačios pritaikymo galimybės;
- Įvairiapusiškas bandinių apibūdinimas: nuo storio iki optinių konstantų;
- Galimybė tirti realiuoju laiku;
- Tyrimams atlikti nereikia vakuumo;
- Nereikia atlikti etaloninio matavimo.

Spektroskopinės elipsometrijos trūkumai [27]:

- Netiesioginė analizė (reikia kurti optinį modelį);
- Duomenų analizė dažnai yra sudėtinga;
- Sunku nustatyti mažus sugerties koeficientus ($<100 \text{ cm}^{-1}$).

2 Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1 Bandinių aprašas

Baigiamajame projekte buvo naudoti dviejų tipų bandiniai: nanoporėti anoduoto aliuminio oksido (AAO) ir nanokompozitiniai deimanto tipo anglies, legiruotos variu (DTA:Cu).

AAO bandiniai buvo pagaminti Cheminės fizikos institute, Latvijos universitete. Didelio grynumo aliuminio folija atkaitinta vakuume 450 °C temperatūroje vieną valandą ir lėtai aušinta iki kambario temperatūros. Atkaitinta folija elektropoliruota chloro perrūgštis ir etanolio tirpale. AAO sluoksnis suformuotas dviejų žingsnių anodavimo metu sieros ar oksalo rūgštyje. Po pirmojo anodavimo oksido sluoksnis pašalintas. Vienai suformuotai AAO dangai papildomai buvo atliktas nanoporų praplėtimas fosforo rūgštyje. Ant visų bandinių viršaus buvo suformuotas metalo (sidabro arba aukso) sluoksnis [39].

Tyrimė naudotų AAO bandinių parametrai pateikti 2.1 lentelėje. AAO dangos storis ir porų skersmuo buvo nustatyti iš skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) mikrofotografijų. Metalo (Me) dangos storio paklaida yra ribojama dangos nusodinimo prietaiso tikslumo. Metalas visais atvejais yra auksas, išskyrus AAO1 bandiniui, ant kurio yra užneštas sidabro sluoksnis. AAO4 bandinys buvo formuojamas oksalo rūgštyje, jam buvo papildomai atliktas nanoporų praplėtimas. Kiti bandiniai formuoti sieros rūgštyje.

2.1 lentelė Nanoporėtų AAO bandinių pradiniai parametrai

Band. Nr.	AAO storis, nm	Me storis, nm	Porų skersmuo, nm
AAO1	126±14	20±1(Ag)	25±5
AAO2	126±14	20±1(Au)	25±5
AAO3	184±3	20±1(Au)	16±3
AAO4	180	20±1(Au)	30±5

DTA:Cu bandiniai buvo pagaminti Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute. Pagrindams naudotas lydytas kvarcas, ant kurio reaktyviojo magnetroninio nusodinimo būdu formuotos variu legiruotos DTA dangos. Tam naudotas acetileno ir argono dujų mišinys, 99,99 % grynumo vario taikinys [12]. Naudojant acetileno dujas dangų nusodinimui, gaunama tokia struktūra, kurią galima vadinti deimanto tipo anglimi [40].

Tyrimė naudotų DTA:Cu bandinių parametrai pateikti 2.2 lentelėje. DTA:Cu dangos storis buvo nustatytas iš pralaidumo elektronų mikroskopo (TEM) mikrofotografijų. Vario masės koncentracija nustatyta energijos dispersijos Rentgeno spindulių spektroskopijos (EDS) metodu, o tankis – Rentgeno spindulių atspindžio (XRR) analizės būdu.

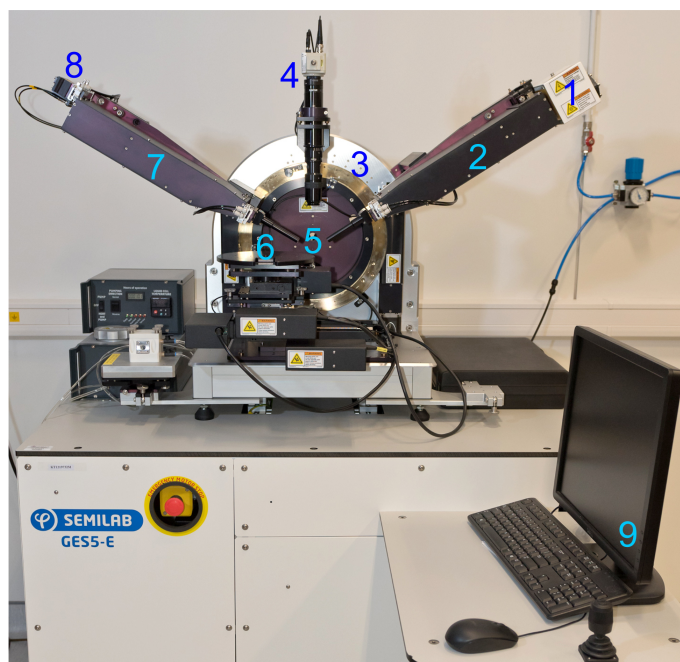
2.2 Tyrimas spektroskopiniu elipsometru

Tyrimams buvo naudojamas besisukančio kompensatoriaus kintamo kampo spektroskopinis elipsometras GES5-E (Semilab, pav. 2.1), esantis Kauno technologijos universiteto

2.2 lentelė Nanokompozitinių DLC:Cu bandinių pradiniai parametrai

Band. Nr.	DTA:Cu storis, nm	Cu koncentracija, wt%	Dangos tankis, kg/m ³
DTA1	68,1	45,0	2617
DTA2	45,5	66,0	3360
DTA3	30,2	75,0	3744
DTA4	27,2	79,6	4057
DTA5	38,0	82,8	4241

Medžiagų mokslo institute (KTU MMI).



2.1 pav. Tyrimams naudoto spektroskopinio elipsometro nuotrauka. 1 – šviesos šaltinis, 2 – poliarizatoriaus petys, 3 – goniometras, 4 – vaizdo stebėjimo kamera, 5 – mikroobjektyvai, 6 – bandinio stalelis, 7 – analizatoriaus petys, 8 – spektrometrai, 9 – elipsometro valdymo kompiuteris

Elipsometre yra įmontuota arkinio išlydžio 75 W ksenono lempa, kurios bangos ilgių spektras 185-2000 nm. Automatiniu goniometru galima keisti šviesos kritimo kampą 20-90° ribose (teorinė skyra 0,01°, padėties atkartojamumas $\pm 0,01^\circ$). Šviesos spindulio skersmuo gali būti rankiniu būdu pasirenkamas nuo 1 mm iki 5 mm. Apšviestas bandinio plotas prie 75° laipsnių šviesos kritimo kampo yra 3 mm x 12 mm, o pasirinkus mikrotiško režimą – 365 μm x 470 μm . Šviesos spektro detektavimui naudojami du spektrometrai: ultravioletinės-regimosios šviesos (DUV-VIS, 190-900 nm) ir infraraudonosios šviesos (NIR, 750-2000 nm). Jais galima detektuoti maksimaliai 1024 bangos ilgius su 0,8 nm skiriamąja geba per 2 sekundes. Šiuo elipsometru galima nustatyti Δ ženklą (teigiama ar neigiama vertė) ir išmatuoti nuo 0° iki 360° [41].

Bandinių matavimo sąlygos, t.y. keliuose taškuose ir prie kokių kampų buvo tiriami bandiniai, pateikta 2.3 lentelėje. Matavimo taškų kiekis buvo pasirenkamas atsižvelgiant į bandinio dydį ir vizualiai matomų dangos defektų kiekį. Matavimas lygiagrečiu spinduliu –

tai matavimas be papildomos mikrooptikos didesniame (šiuo atveju beveik visame) bandinio plote. Prieš pradėdant matuoti elipsometrinius parametrus, šviesos atspindys kiekviename taške buvo kalibruojamas motorizuotu staleliu keičiant bandinio aukštį tol, kol buvo gautas maksimalus intensyvumas. Detektavimui buvo pasirinktas DUV-VIS šviesos spektrą registruojantis spektrometras.

2.3 lentelė Bandinių tyrimų spektroskopiniu elipsometru sąlygos. θ – naudoti šviesos kritimo kampai (skliausteliuose nurodytas žingsnis)

Band. Nr.	Mikrotaškų skaičius	Ar tirta lygiagrečiu pluoštu	θ , °
AAO1	4	Ne	30-75 (5)
AAO2	5	Ne	30-75 (5)
AAO3	5	Ne	30-75 (5)
AAO4	9	Ne	30-75 (5)
DTA1	5	Taip	30-75 (5)
DTA2	4	Ne	30-75 (5)
DTA3	5	Ne	30-75 (5)
DTA4	5	Taip	30-75 (5)
DTA5	3	Ne	30-75 (5)

2.3 Modeliavimas

Bandinių optinio modelio sudarymui ir rezultatų teoriniam modeliavimui buvo naudojama Spectroscopic Ellipsometry Analyzer (SEA, Semilab) programinė įranga.

Programoje sudarant optinį bandinio modelį galima iš duomenų bazės pasirinkti žinomų medžiagų dispersijos kreives (n&k rinkmenas), nežinomoms – priskirti dispersijos dėsnius, kurie apibūdinami konstantomis. Medžiagų mišiniams (porėtoms dangoms, kompozitams) apibūdinti yra skirtas Efektyviosios terpės artinys (ETA, angl. *Effective Medium Approximation*). Programoje yra galimybė glotninti eksperimentines kreives, taip pašalinant nedidelius triukšmus. Modeliavimas gali būti atliekamas prie kiekvieno kampo atskirai arba prie visų kampų vienu metu. Eksperimentinių ir teorinių kreivių sutapdinimo metu keičiami tik tie parametrai ir tik tokiose ribose, kurias parenka operatorius [42].

Ieškant geriausiai ekperimentinius rezultatus apibūdinančio optinio modelio, buvo išbandyti šie ETA iš 4 galimų (skliausteliuose esantys taikymai parengti pagal [42]):

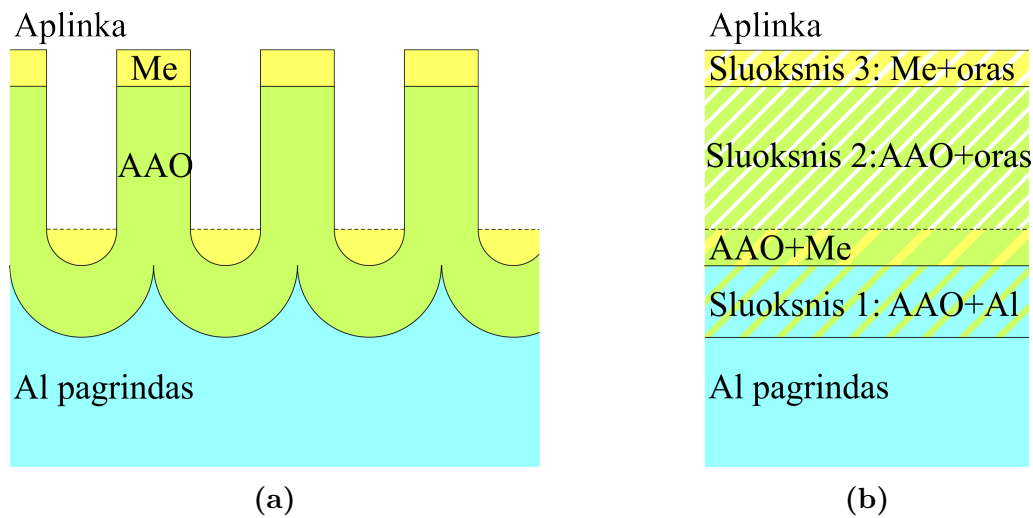
- Bruggeman (plonoms dangoms ir paviršiniam šiurkštumui);
- Maxwell-Garnett (kietiesiems nanokristalams įterptiems didesnės koncentracijos medžiagoje);
- Lorentz-Lorenz (heterogeninėms medžiagoms).

Bei šie dispersijos dėsniai AAO ir DTA medžiagoms iš 16 galimų (skliausteliuose esantys taikymai ir dėsnį apibūdinančių konstantų reikšmės parengtos pagal [42]):

- Sellmeier (skaidrių medžiagų optinėms savybėms nustatyti; B – osciliatoriaus amplitudė, λ_0 [μm] – efektyvusis rezonansinis bangos ilgis);
- Drude (apibūdinti kvazilaisvų elektronų metaluose ar krūvio nešėjų puslaidininkiuose elektrinį laidumą; E_P [eV] – plazmos energija, E_G [eV] – išplitimas, susijęs su sklaidos dažniu);
- Lorentz (taikomas puslaidininkiams ir izoliatoriams, kai dispersija vyksta daugiausiai dėl rezonansinės poliarizacijos; f – osciliatoriaus stipris, E_0 [eV] – osciliatoriaus padėtis, Γ [eV] – osciliatoriaus plotis);
- Tauc-Lorentz (amorfinių puslaidininkių ir izoliatorių bei skaidrių laidžių oksidų dielektrinės funkcijos parametrizavimui; A [eV] – osciliatoriaus amplitudė, E_0 [eV] – osciliatoriaus maksimumo padėtis, C – maksimumo plotis, E_g [eV] – draustinė juosta);
- Gauss (amorfinėms medžiagoms ir stiklams; Amp – osciliatoriaus amplitudė, E_0 [eV] – osciliatoriaus maksimumo padėtis, Br [eV] – osciliatoriaus išplitimas);
- Cody-Lorentz (amorfinių medžiagų optinėms savybėms modeliuoti; A [eV] – osciliatoriaus amplitudė, E_0 [eV] – osciliatoriaus maksimumo padėtis, Γ [eV] – išplitimo energija, E_g [eV] – draustinė juosta, E_P [eV] – šuolio energija, E_u [eV] – Urbach uodegos nuolydis, E_t [eV] – aktyvacijos energija);
- Adachi 3D M0 (puslaidininkių kristalų dielektrinėms konstantoms nustatyti; A_0 [$\text{eV}^{1.5}$] – šuolio amplitudė, E_0 [eV] – šuolio padėtis, Γ_0 [eV] – šuolio išplitimas, A_0x [eV] – 3D diskrečiojo eksitono stipris, G_0 [eV] – 3D eksitono Rydberg energija, A_0 [eV^2] – 3D kontinuumo eksitono stipris, E_0 [eV] – pagrindinės būsenos eksitono energija);
- Cauchy (izoliatoriams ir puslaidininkiams ar skaidrioms medžiagoms UV-VIS spektriniame diapazone apibūdinti; naudojami B [μm^2], C [μm^4], D , E [μm^2], F [μm^4] parametrai);
- Forouhi-Bloomer (kristalinių, amorfinių puslaidininkių ir dielektrikų optinės savybėms apibūdinti; A , B [eV] ir C [eV^2] – teigiamos, nelygios nuliui konstantos, E_g [eV] – optinė draustinė energijų juosta).

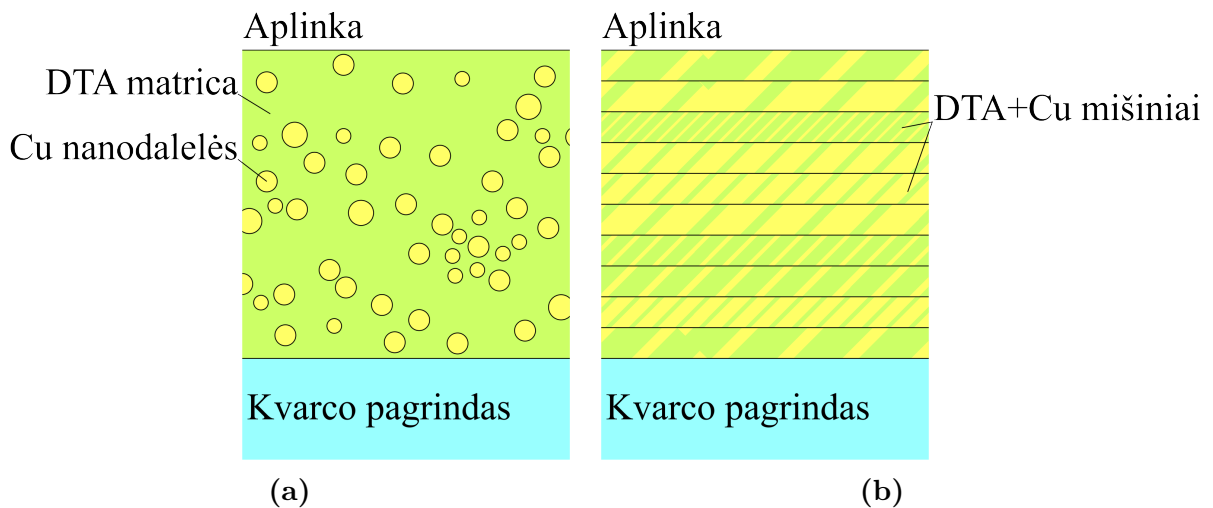
Atsižvelgiant į SEM mikrofotografijas ir literatūroje rastus aprašymus [5, 6, 7, 9], nanoporėtiems bandiniams buvo sukurtas optinis modelis (2.2b pav.), kurį tarp pagrindo ir aplinkos sudaro 3 sluoksniai: apibūdinantis sferinį porų dugną tarp aliuminio pagrindo ir AAO sluoksnio (sluoksnis 1), AAO mišinys su oru (sluoksnis 2) ir metalo membrana (sluoksnis 3). Šis modelis tinka tuo atveju, kai poros yra gilos ir siauros, o į jas nepatenka metalo. Kai bandinio poros buvo praplėstos, jų dugne galėjo nusėsti metalo, todėl optiniame AAO4 bandinio modelyje tarp 1 ir 2 sluoksnių pradiniam modelyje buvo įterptas dar vienas sluoksnis (AAO mišinys su auksu). Orui ir aliuminiui buvo parinktos n&k rinkmenos iš duomenų

bazės. AAO medžiagai buvo išbandomi įvairūs dispersijos dėsniai, o mišiniams – įvairūs ETA.



2.2 pav. Anoduoto aliuminio oksido struktūra: a) tipiška, b) pagal ją sukurtas optinis modelis. Punktyrinė linija atskiria porose nusėdusį metalą, kuris būdingas tik AAO4 bandiniui. Me – užgarintas metalas (sidabras arba auksas)

Remiantis TEM vaizdais ir XRR analize, nanokompozitinių bandinių optiniame modelyje tarp pagrindo ir aplinkos buvo sukurti 10 sluoksnių (2.3b pav.). Kiekvienas sluoksnis buvo DTA ir vario mišinys, apibūdinamas pasirinktu ETA. Kvarcui (SiO_2), variui ir aplinkai (orui) buvo parinktos n&k rinkmenos iš duomenų bazės, o DTA apibūdinama įvairiais dispersijos dėsniais.



2.3 pav. Vario nanodalelėmis legiruotos deimanto tipo anglies struktūra: a) galima tipiška, b) pagal ją sukurtas optinis modelis

Sutapdinant eksperimentines ir teorines kreives, SEA programoje variavimui buvo pažymėti visi kiekvieną sluoksnį apibūdinantys parametrai, o jų ribos parinktos pagal žinomus duomenis iš SEM, TEM (dangų storiui) ir XRR (vario tūrinei koncentracijai) matavimų duomenų. Kadangi optiniame modelyje naudojama tūrinė, o ne masės, koncentracija, EDS rezultatai nebuvo naudojami. Koncentracijos C ribos buvo išskaičiuotos iš XRR tankio rezultatų,

naudojant didžiausius ir mažiausius literatūroje rastus DTA (ρ_{DTA} , 1300-3500 kg/m³ [43]) bei Cu (ρ_{Cu} , 8930-8960 kg/m³ [44, 45]) tankius, pagal formulę [46]:

$$\begin{aligned} C_{\text{DTA}} &= \frac{\rho_{\text{dangos}} - \rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{DTA}} - \rho_{\text{Cu}}}, \\ C_{\text{Cu}} &= 1 - C_{\text{DTA}}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Optiniame modelyje taip pat buvo nurodoma, kad matavimai atlikti besisukančio kompensatoriaus elipsometru. Prieš modeliavimą eksperimentinės kreivės buvo glotninamos SEA programoje automatiškai naudojant antrojo laipsnio funkciją (angl. *spline*). Kadangi bandinių apibūdinantys parametrai (storis, lūžio rodiklis, koncentracija) nepriklauso nuo šviesos kritimo kampo, tai modeliavimas buvo atliekamas vienu metu prie visų išmatuotų kampų nagrinėjamame taške. Pasirinktas imituoto atkaitinimo (angl. *Simulated Annealing*) modeliavimo algoritmas iš 6 galimų. Naudojant šį algoritmą gaunamas tikslesnis kreivių sutapimas, tačiau modeliavimas ilgiau užtrunka.

2.3.1 Optinio modelio atitikimas eksperimentiniams rezultatams

Paklaidos, determinacijos koeficientas, standartinis nuokrypis ir pan. apibūdina atitikimą tarp eksperimentinių ir sumodeliuotų rezultatų. SEA programoje atitikimas yra automatiškai apibūdinamas dviem dydžiais: determinacijos koeficientu R^2 ir šaknimi iš vidutinės kvadratinės paklaidos RMSE (angl. *Root Mean Square Error*) [42].

Determinacijos koeficientas išreiškiamas taip [42]:

$$R^2 = 1 - \frac{1}{2} \frac{SS_{r,f_1}}{SS_{t,f_1}} - \frac{1}{2} \frac{SS_{r,f_2}}{SS_{t,f_2}}, \quad (2.2)$$

kur

$$\begin{aligned} SS_{r,f_1} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{1,mat}^i - f_{1,mod}^i}{\sigma_{1,mat}^i} \right)^2 w_1; \\ SS_{r,f_2} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{2,mat}^i - f_{2,mod}^i}{\sigma_{2,mat}^i} \right)^2 w_2; \\ SS_{t,f_1} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{1,mat}^i - \bar{f}_{1,mat}}{\sigma_{1,mat}^i} \right)^2 w_1; \\ SS_{t,f_2} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{2,mat}^i - \bar{f}_{2,mat}}{\sigma_{2,mat}^i} \right)^2 w_2, \end{aligned} \quad (2.3)$$

o RMSE:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - m} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{f_{1,mat}^i - f_{1,mod}^i}{\sigma_{1,mat}^i} \right)^2 w_1 + \left(\frac{f_{2,mat}^i - f_{2,mod}^i}{\sigma_{2,mat}^i} \right)^2 w_2 \right]}. \quad (2.4)$$

2.2-2.4 formulėse N yra matavimo taškų skaičius, m – modelio parametrų skaičius, f_{mat}^i ir f_{mod}^i – i -ieji išmatuoti ir nustatyti elipsometriniai dydžiai, σ_1^i ir σ_2^i – eksperimentinės paklaidos, priklausančios i -ajam f_1 ir f_2 matavimams, w_1 ir w_2 – vartotojo nustatyti svorio koeficientai.

Modeliavimo kreivė maksimaliai atitinka eksperimentinę, kai $R^2=1$, o $\text{RMSE}=0$.

2.4 Efektyviųjų dydžių apskaičiavimas

DTA:Cu bandinių optinis modelis yra sluoksniuotas, o modeliavimo metu dispersinės kreivės yra gaunamos kiekvienam sluoksniui atskirai. Tačiau svarbiau yra žinoti ne kiekvieno sluoksnio, bet bendras dangos savybes. Todėl buvo apskaičiuojamas efektyvusis nanokompozitinės dangos lūžio rodiklis ir efektyvioji tūrinė vario koncentracija dangoje.

2.4.1 Efektyvusis lūžio rodiklis

Efektyvusis lūžio rodiklis buvo randamas iš šviesos optinio kelio bandinyje. Optinis kelias l kiekviename sluoksnyje, kai žinomas sluoksnio storis d ir lūžio rodiklis n :

$$\begin{aligned} l_1 &= d_1 \cdot n_1(\lambda), \\ l_2 &= d_2 \cdot n_2(\lambda), \\ &\dots \\ l_n &= d_n \cdot n_n(\lambda). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Šviesa, praėjusi per visą bandinį, nusklis optinį kelią, kuris lygus visų optinių kelių sluoksniuose sumai:

$$l = d \cdot n_{ef}(\lambda) = l_1 + l_2 + \dots + l_n, \quad (2.6)$$

kur $d = d_1 + d_2 + \dots + d_n$. Tuomet efektyvusis visos dangos lūžio rodiklis n_{ef} :

$$n_{ef}(\lambda) = \frac{d_1 \cdot n_1(\lambda) + d_2 \cdot n_2(\lambda) + \dots + d_n \cdot n_n(\lambda)}{d}. \quad (2.7)$$

Analogiškai randami efektyvieji ekstinkcijos k_{ef} ir sugerties α_{ef} koeficientai. Sugerties koeficiento α vertės kiekvienam sluoksniui nėra gaunamos tiesiogiai iš elipsometrinių duomenų modeliavimo, bet yra apskaičiuojamos pagal 1.7 išraišką.

2.4.2 Efektyvioji vario koncentracija tūryje

Žinant kiekvieno sluoksnio storį d ir nagrinėjant tam tikrą plotą S , kuris visiems sluoksniams pasirenkamas vienodas, galima rasti sutartinius sluoksnių tūrius V :

$$\begin{aligned}V_1 &= d_1 \cdot S, \\V_2 &= d_2 \cdot S, \\&\dots \\V_n &= d_n \cdot S.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Visas nagrinėjamas bandinio tūris yra lygus atskirų sluoksnių storių sumai:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = d \cdot S,\tag{2.9}$$

kur $d = d_1 + d_2 + \dots + d_n$. Analogiškai randamas vario tūris bandinyje, kai žinoma jo koncentracija C atskiruose sluoksniuose:

$$V_{\text{Cu}} = V_{1\text{Cu}} + V_{2\text{Cu}} + \dots + V_{n\text{Cu}} = V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2 + \dots + V_n \cdot C_n = V \cdot C_{ef}.\tag{2.10}$$

Iš 2.10 formulę įstačius atitinkamus dydžius iš 2.8 formulės ir atlikus reikiamus aritmetinius veiksmus, gaunama efektyvioji tūrinė vario koncentracija C_{ef} visame dangos storyje:

$$C_{ef} = \frac{d_1 \cdot C_1 + d_2 \cdot C_2 + \dots + d_n \cdot C_n}{d}.\tag{2.11}$$

3 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Tinkamiausio optinio modelio paieška

Kaip buvo minėta 2.3 skyriuje, AAO bandiniams buvo sudaryti 3 (AAO1, AAO2 ir AAO3) ir 4 (AAO4) sluoksnių modeliai. Pirmiausiai buvo pasirenkamas ETA: Bruggeman, Maxwell-Garnett arba Lorentz-Lorenz. Tada su kiekvienu ETA išbandomi skirtingi dispersijos dėsniai: Sellmeier, Tauc-Lorentz ir Cauchy. Paskui buvo pasirenkamas kitas ETA ir su juo vėl išbandomi visi dispersijos dėsniai. Iš viso buvo sudaryti 9 optiniai modeliai. SEA programoje sutapdinus teorines ir eksperimentines kreives, buvo atmetami tie modeliai, kurių determinacijos koeficiento R^2 vertė buvo mažesnė nei 0,5 ar nei prieš tai skaičiuoto modelio, ir tie, iš kurių buvo gauti fizikinės prasmės neturintys sprendiniai.

DTA:Cu bandinių optinio atsako modeliavimui reikėjo rinktis ne tik ETA ir dispersijos dėsnį, bet ir sluoksnių skaičių, kadangi plonų dangų savybės labai priklauso nuo jų formavimo metodo [47] ir literatūroje nėra plačiai aprašyti šių, sąlyginai naujų, nanokompozitinių medžiagų optiniai modeliai. Buvo pradėta nuo vieno sluoksnio, paskui jų skaičius didinamas iki 3, 7 ir galiausiai 10, atsižvelgiant į TEM vaizduose galimus identifikuoti sluoksnius. Buvo pasirenkamas vienas iš trijų anksčiau jau minėtų ETA ir su juo išbandomi dispersijos dėsniai: Drude, Lorentz, Tauc-Lorentz, Gauss, Cody-Lorentz, Adachi 3D M0, Cauchy ir Forouhi-Bloomer. Iš viso 24 medžiagos savybių aprašymo galimybės. Kaip ir AAO bandinių atveju, buvo atmetami tie modeliai, kurių determinacijos koeficiento R^2 vertė buvo mažesnė nei 0,5 ar nei prieš tai skaičiuoto modelio, ir tie, iš kurių buvo gauti fizikinės prasmės neturintys sprendiniai. Iliustracijai (3.1 pav) pateikti rezultatai, gauti naudojant skirtingus optinius modelius, sudarytus iš skirtingo skaičiaus sluoksnių.

Didžiausią eksperimentinių Ψ ir Δ kreivių atitikimą užtikrinusių AAO ir DTA:Cu bandinių optinių modelių parametrai ir skaitinės atitikimą aprašančios vertės pateiktos 3.1 lentelėje. Tiek AAO, tiek DLC:Cu dangoms geriausiai tiko Bruggeman ETA. Šis artinys yra minimas kitų autorių atliktuose darbuose, kaip taip pat naudojamas tokio tipo struktūrų mišiniam apibūdinti [7, 6, 48]. AAO bandiniams dar tiko Lorentz-Lorenz ETA. Geriausias atitikimas buvo gautas porėtai AAO medžiagai priskiriant Tauc-Lorentz ar Sellmeier dispersijos dėsnius, o DTA – Cody-Lorentz.

3.2 Nanoporėtų bandinių elipsometrijos tyrimų rezultatai

Eksperimentinės ir sumodeliuotos elipsometrinių parametrų Ψ ir Δ priklausomybės nuo bangos ilgio anoduoto aliuminio oksido bandiniams pateiktos 3.2-3.5 pav. Kreivės vaizduojamos tiems bandinių taškams, kuriuos modeliuojant buvo gautas geriausias atitikimas.

AAO1 Δ (3.2a pav.) vertės mažėja, didėjant šviesos kritimo kampui, charakteringųjų smailių intensyvumas taip pat mažėja ir jų padėtis slenkasi į mažesnių bangos ilgių pusę.

3.1 lentelė Sudarytų optinių modelių parametrai ir modeliavimo rezultatų atitikimas eksperimentiniams. Sluoksnių skaičius apima tik dangos sluoksnius, esančius tarp pagrindo ir aplinkos. R^2 ir RMSE vertės pateikiamos suvidurkintos iš kiekvieno tirtu bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais

Band. Nr.	Sluoksnių sk.	Dispersijos dėsnis	ETA	R^2	RMSE
AAO1	3	Tauc-Lorentz	Bruggeman	$0,81 \pm 0,06$	$6,53 \pm 2,42$
AAO2	3	Tauc-Lorentz	Lorentz-Lorenz	$0,80 \pm 0,05$	$8,17 \pm 3,31$
AAO3	3	Sellmeier	Bruggeman	$0,87 \pm 0,06$	$5,89 \pm 0,34$
AAO4	4	Tauc-Lorentz	Lorentz-Lorenz	$0,68 \pm 0,13$	$4,84 \pm 0,97$
DTA1	10	Cody-Lorentz	Bruggeman	$0,98 \pm 0,00$	$0,72 \pm 0,05$
DTA2	10	Cody-Lorentz	Bruggeman	$0,98 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,09$
DTA3	10	Cody-Lorentz	Bruggeman	$0,94 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,09$
DTA4	10	Cody-Lorentz	Bruggeman	$0,96 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,16$
DTA5	10	Cody-Lorentz	Bruggeman	$0,94 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,32$

Tokia pati tendencija pastebima AAO2 (3.3a pav.) ir AAO3 (3.4a pav.) bandiniams. Ψ (3.2b pav.) smailės iš pradžių didėja, didėjant kampui, paskui ima mažėti ir taip pat slenkasi į mažesnių bangos ilgių pusę. Prie didesnių bangos ilgių, visų šviesos kritimo kampų Ψ vertės susilygina. Tas pats matoma ir AAO2 (3.3b pav.) bandinio kreivėse. Teorinės kreivės eksperimentines labai gerai atitinka mažai kintančiose, nuo smailių nutolusiose dalyse. Tačiau teorinės smailės labiau pasislinkusios į mažesnių bangos ilgių pusę ir yra mažesnio intensyvumo.

AAO2 bandinio elipsometrinių parametro Δ (3.3a pav.) teorinės kreivės ties smailėmis prasčiau atitinka eksperimentines – atstumai tarp minimumo ir maksimumo yra mažesni, o vertės didesnės. Ψ (3.3b pav.) teorinės kreivės yra pasislinkusios į didesnių bangos ilgių pusę. Jų vertės ties maksimumu yra mažesnės, o ties minimumu – didesnės lyginant su eksperimentinių kreivių smailėmis. Kitose kreivės dalyse atitikimas yra geras.

Pagal determinacijos koeficientą R^2 , AAO3 bandiniui teorinės kreivės geriausiai atitinka eksperimentines iš visų AAO bandinių. Tačiau $\Delta(\lambda)$ (3.4a pav.) matomas aiškus, gana didelis neatitikimas ties kreivių smailėmis. $\Psi(\lambda)$ (3.4b pav.) atitikimas yra geresnis, tik su nedideliais nukrypimais smailių padėtyje ir aukštyje (pasislinkusios į mažesnių bangos ilgių pusę ir žemesnės).

AAO4 bandinio elipsometrinių parametrų kreivės (3.5 pav.) skiriasi nuo visų kitų AAO bandinių. Tai paaiškinama tuo, kad ir pats bandinys šiek tiek skyrėsi – jam buvo atliktas porų praplėtimas ir dėl to į poras galėjo nusėsti aukso. Bendra teorinių elipsometrinių kreivių tendencija, lyginant su eksperimentinėmis, yra gera, tačiau nesutampa parametrų vertės ir yra papildomų maksimumų ar minimumų. Tą parodo ir žema R^2 vertė. Tačiau RMSE vertė yra mažiausia iš visų AAO bandinių ir tai rodo, kad absoliutinės teorinių kreivių vertės yra artimesnės eksperimentinėms nei kitų bandinių atveju.

Neatitikimai tarp eksperimentinės ir sumodeliuotos kreivių reiškia, kad optinis struktūros modelis įvertina nepakankamai informacijos apie struktūrą. Struktūros vertės, paimtos

iš duomenų bazės, gali skirtis nuo realių verčių, be to, mišiniai aprašomi tik artiniaus, kurie gali skirtis nuo realios bandinio sandaros. Rezultatai taip pat priklauso nuo paviršinio šiurkštumo ir šiurkštumo tarp sluoksnių, galimos aliuminio oksido hidratacijos ar kitokio dangų užterštumo, dangos storio netolygumo.

Norint gauti geresnius porėtų AAO dangų eksperimentinių ir modeliavimo rezultatų atitikimus, reiktų sudaryti patikslintą sudėtingesnę optinį modelį. Pagrindiniai neatitikimai galėjo atsirasti dėl netinkamai įvertinto barjerinio sluoksnio [5]. Sudarytame optiniame modelyje jis buvo apibūdinamas vienu sluoksniu. Naujame modelyje būtų tikslinga pusrutulio formos barjerinį sluoksnį apibūdinti daugiau nei vienu sluoksniu. Tą patį galima išbandyti ir AAO4 bandiniui, kurio porose yra nusėdę aukso, – porų dugne aukso koncentracija gali būti didesnė, bet yra tikimybė, kad jo šiek tiek nusėdę ir ant porų sienelių. Kita galimybė – net ir žinomoms medžiagoms priskirti dispersijos dėsnius, o ne vertes iš duomenų bazės.

Elipsometrinių parametrų priklausomybėse nuo bangos ilgio galima pastebėti tik bendrąsias tendencijas, tačiau tiesiogiai iš jų negalima nieko pasakyti apie bandinio struktūrą. Porėto anoduoto aliuminio oksido bandinių išskaičiuoti parametrai po teorinių ir eksperimentinių kreivių sutapdinimo yra pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė AAO bandinių parametrai gauti po elipsometrinių kreivių modeliavimo. Čia d_1 – AAO+Al sluoksnio, apibūdinančio sferinį porų dugną, storis, d_2 – storis sluoksnio, kuriame yra nusėdę aukso, d_3 – porėto aliuminio oksido sluoksnio storis, d_4 – metalo membranos storis, n – porėto AAO lūžio rodiklis prie 632,8 nm bangos ilgio, C_t – tuštumos (porų) koncentracija AAO dangoje. Pateikiamos suvidurkintos reikšmės iš kiekvieno bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais.

Band. Nr.	d_1 , nm	d_2 , nm	d_3 , nm	d_4 , nm	n	C_t
AAO1	6,3±2,2	–	116,6±6,2	29,3±1,7	1,65±0,05	0,07±0,03
AAO2	7,0±2,3	–	119,9±6,5	20,1±1,7	1,69±0,08	0,21±0,16
AAO3	26,5±10,7	–	182,1±1,3	20,4±0,7	1,50±0,01	0,22±0,07
AAO4	7,4±2,3	6,9±4,7	175,1±2,5	20,0±0,8	1,43±0,03	0,41±0,19

Lyginant 2.1 ir 3.2 lenteles galima teigti, kad elipsometriniu būdu nustatyti dangų storiai gerai atitinka gautus iš SEM mikrofotografijų. Tik AAO1 bandiniui metalo sluoksnis elipsometrijos metodu buvo nustatytas didesnis. Kadangi AAO1 ir AAO2 bandinių porų skersmuo kinta plačiame diapazone, tai elipsometriniu tyrimu gauta tūrinė porų koncentracija šiek tiek skiriasi, nors dangų storiai vienodi, ir turi didelę rezultatų sklaidą. AAO3 bandinio poros mažesnės, bet sluoksnis storesnis, todėl tūrinė oro koncentracija yra šiek tiek didesnė nei AAO1 ir AAO2 bandinių. AAO4 bandinio storis yra panašus į AAO3, bet jame porų skersmuo žymiai didesnis ir todėl gaunama didesnė oro koncentracija dangos tūryje. Barjerinis sluoksnis šiuose bandiniuose yra nedidelis, bet išsiskiria AAO3 bandinys, kuriame šis sluoksnis žymiai storesnis.

3.3 Nanokompozitinių bandinių elipsometrijos tyrimų rezultatai

Eksperimentinės ir sumodeliuotos elipsometrinių parametrų Ψ ir Δ priklausomybės nuo bangos ilgio deimanto tipo anglies, legiruotos variu, bandiniams pateiktos 3.6-3.10 pav. Kreivės vaizduojamos tiems bandinių taškams, kuriuos modeliuojant buvo gautas geriausias atitikimas.

DTA:Cu bandiniams galioja panašios elipsometrinių kreivių tendencijos kaip ir AAO bandiniams – didėjant kampui, vertės mažėja. Tik $\Psi(\lambda)$ (3.6b, 3.7b, 3.8b, 3.9b, 3.10b pav.) vertės prie mažų bangos ilgių ima didėti, kai šviesos kritimo kampas yra didelis. Daugumai kampų visų bandinių Δ (3.6a, 3.7a, 3.8a, 3.9a, 3.10a pav.) vertės prie didelių bangos ilgių artėja prie 180° . Visų bandinių visos teorinės kreivės labai gerai atitinka eksperimentines. Tą patvirtina R^2 ir RMSE vertės, kurios yra geresnės nei AAO bandiniams. Todėl galima teigti, kad parinktas optinis modelis yra tinkamas tirtų nanokompozitinių dangų apibūdinimui.

Variu legiruotų deimanto tipo anglies dangų modeliavimo metu išskaičiuoti parametrai pateikti 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė DTA:Cu bandinių parametrai gauti po elipsometrinių kreivių modeliavimo. Čia d – bendras DTA:Cu dangos storis, C_{Cuef} – efektyvioji vario koncentracija dangoje, n_{ef} – efektyvusis DTA:Cu dangos lūžio rodiklis prie 632,8 nm bangos ilgio. Pateikiamos suvidurkintos reikšmės iš kiekvieno bandinio taško rezultatų su standartiniais nuokrypiais.

Band. Nr.	d , nm	C_{Cuef}	n_{ef}
DTA1	$50,7 \pm 7,0$	$0,10 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,05$
DTA2	$43,4 \pm 1,1$	$0,16 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,15$
DTA3	$32,3 \pm 2,5$	$0,24 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,08$
DTA4	$27,6 \pm 2,2$	$0,25 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,18$
DTA5	$36,5 \pm 4,3$	$0,30 \pm 0,05$	$1,89 \pm 0,18$

Lyginant 2.2 ir 3.3 lenteles galima teigti, kad elipsometrijos metodu nustatyti dangų storiai labai gerai atitinka gautus iš TEM mikrofotografijų. Tik DTA1 bandinys iš elipsometrijos rezultatų buvo gautas 15 % plonesnis. Prie didesnių vario masės koncentracijų ir dangų tankio bandiniuose buvo gautos ir didesnės tūrinės koncentracijos.

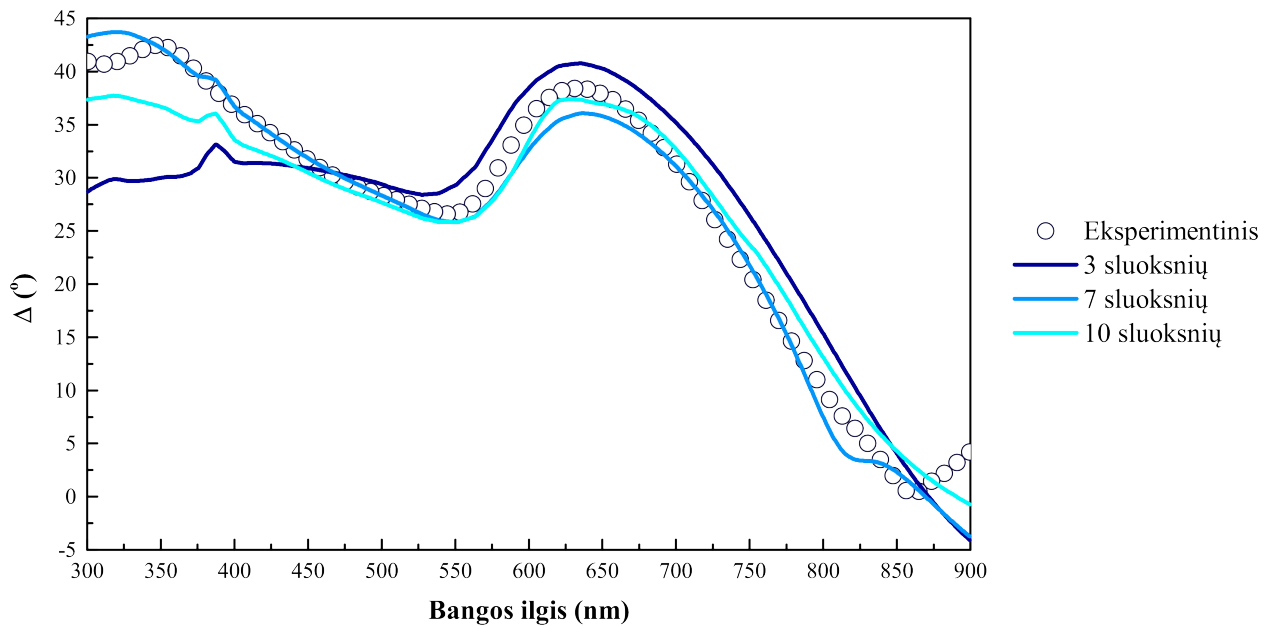
3.4 Lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento dispersinių kreivių nustatymo rezultatai

Nanoporėtuose bandiniuose skyrėsi porų koncentracija, o nanokompozitiniuose – vario, todėl buvo gauti skirtingi lūžio rodikliai kiekvienam bandiniui. Jų priklausomybės nuo tūrinių koncentracijų pateiktos 3.11 pav. DTA:Cu bandinių atveju pateikiama efektyviojo lūžio rodiklio n_{ef} , apskaičiuoto pagal 2.7 išraišką, priklausomybė nuo efektyviosios tūrinės vario koncentracijos, apskaičiuotos pagal 2.11 išraišką.

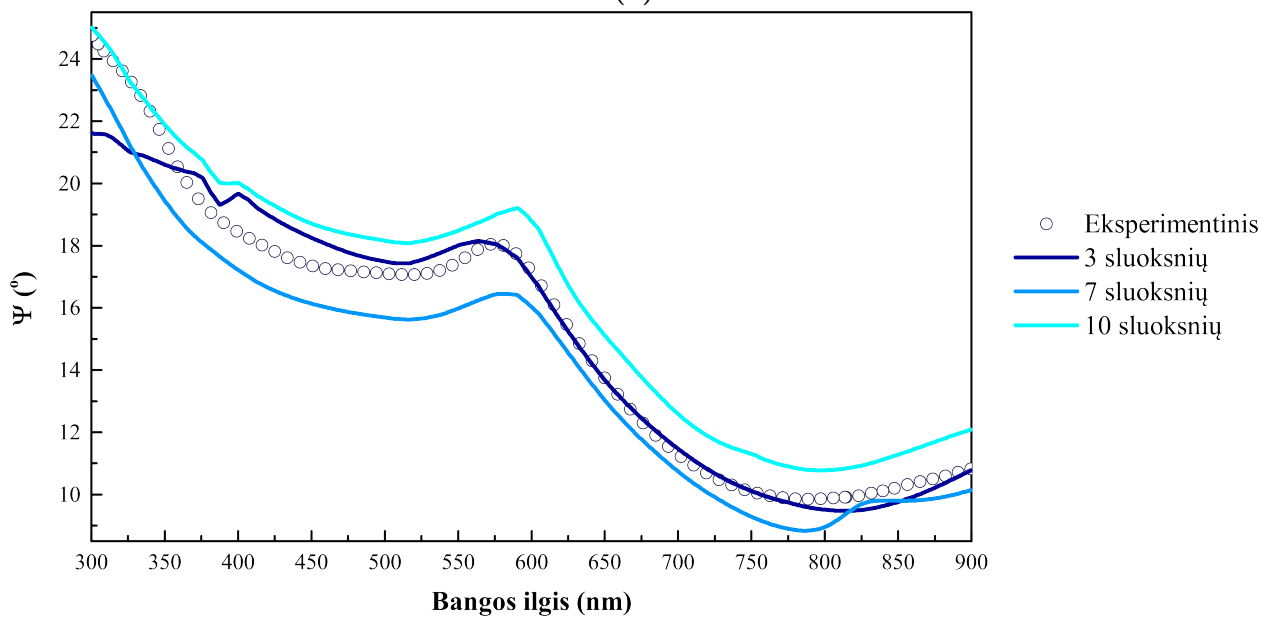
Kaip matoma iš 3.11a pav., didėjant oro koncentracijai AAO dangos tūryje, lūžio rodiklis mažėja. Kadangi rezultatų paklaidos gana didelės, negalima nustatyti tikslaus dėsnio,

kuriuo kinta n priklausomai nuo koncentracijos, tačiau tai atitinka bendruosius porėtų medžiagų lūžio rodiklio dėsninumus [49]. Didėjant vario tūrinei koncentracijai DTA:Cu bandiniuose (3.11b pav.), efektyvusis lūžio rodiklis mažėja, tačiau DTA1 bandinio lūžio rodiklio vertė tokio dėsninumo neatitinka.

Visų tirtų DTA:Cu bandinių efektyviosios dispersijos kreivės (lūžio rodiklio n_{ef} ir sugerties koeficiento α_{ef} priklausomybės nuo bangos ilgio) pateiktos 3.12 pav. DTA2-DTA5 bandinių tendencijos yra panašios, išsiskiria DTA1 bandinys, kuriame vario koncentracija buvo mažiausia. Maždaug ties 600 nm sugerties koeficiento dispersijos kreivėje yra smailė, kuri ryškėja didėjant vario koncentracijai bandinyje. Spektrometru tiriant nanokompozitų su variu sugertį, ties šiuo bangos ilgiu yra stebimas sugerties padidėjimas [11]. 600 nm bangos ilgis atitinka 2,07 eV, o tai yra siejama su vario plazmoniniu rezonansu. Kaip teigiama [50] straipsnyje, plazmoninio rezonanso savybės priklauso nuo vario kiekio nanokompozitive dangoje. Tai atitinka ir šio baigiamojo projekto rezultatus. DTA1 bandinys neturi plazmoninės smailės $\alpha(\lambda)$ kreivėje greičiausiai dėl to, kad jame vario koncentracija yra per maža tokioms savybėms išryškėti. Gali būti, kad dėl to ir 3.11b pav. šis bandinys neatitinka bendrosios tendencijos, nes pasirinkti bangos ilgiai yra plazmoninės smailės aplinkoje.

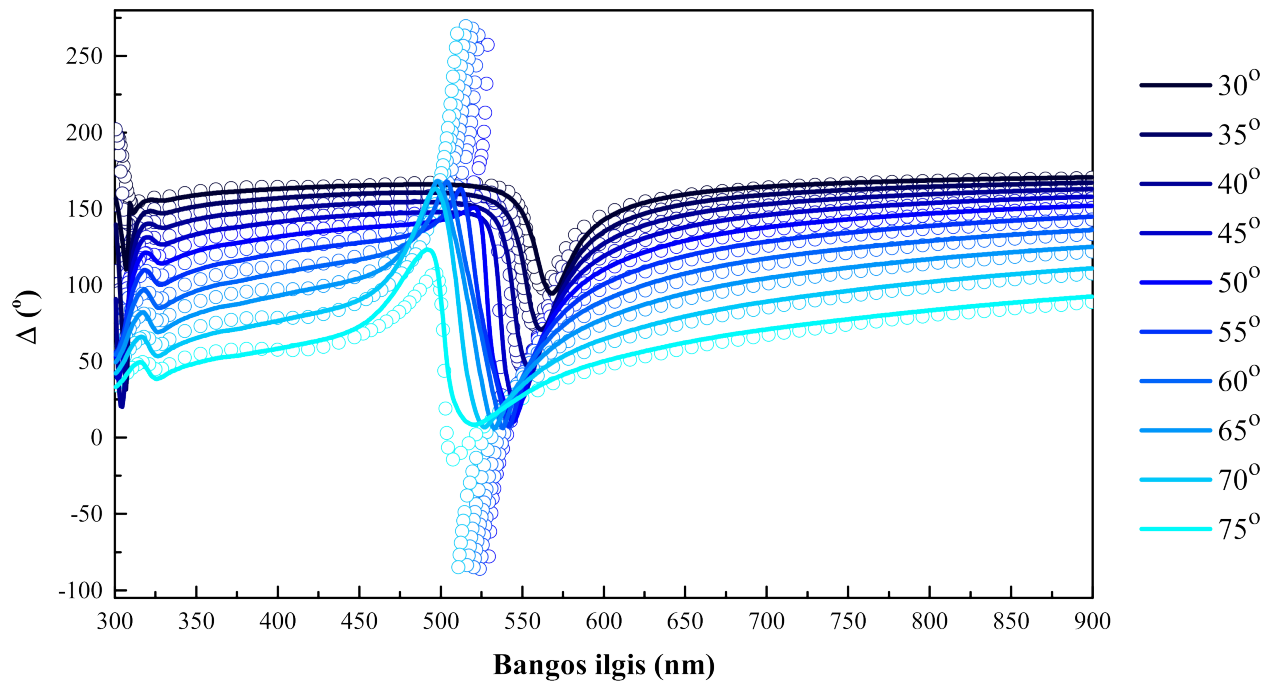


(a)

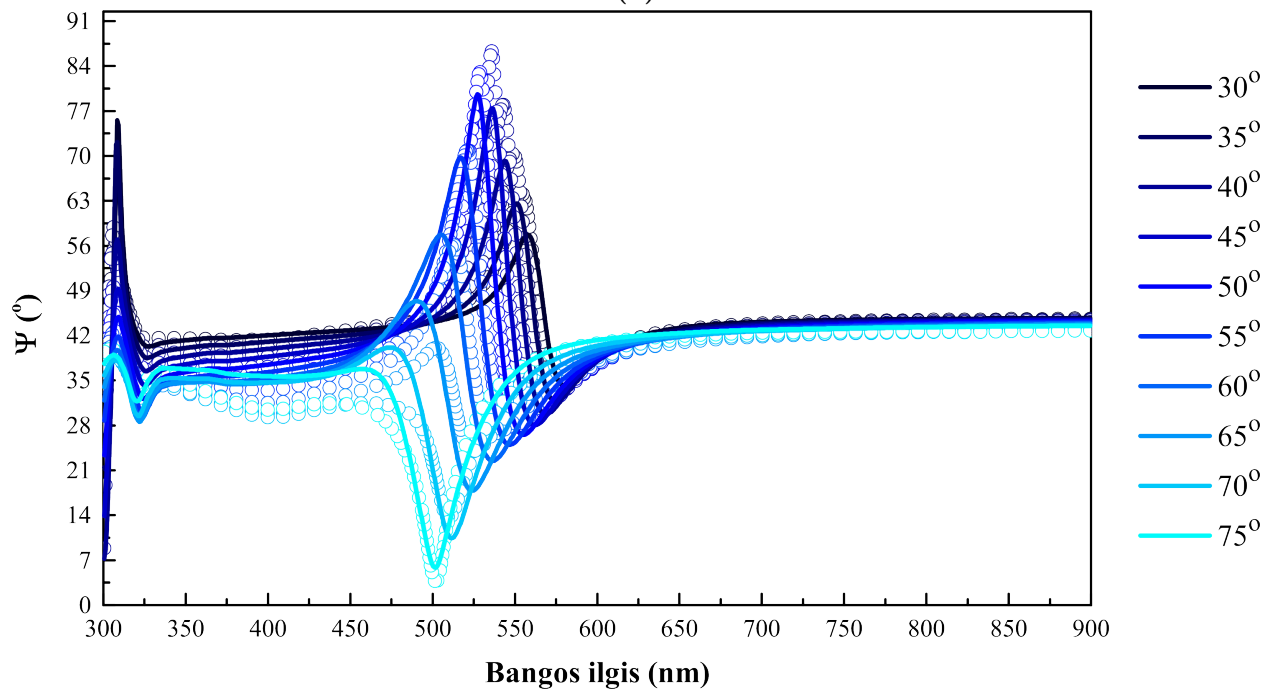


(b)

3.1 pav. DTA4 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės, naudojant skirtingo sluoksnių skaičiaus optinius modelius: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. Tamsiai mėlyna linija vaizduoja 3 sluoksnių modelį (Bruggeman ETA, Drude dispersijos dėsnis, $R^2=0,89$; $RMSE=3,85$), šviesiai mėlyna – 7 sluoksnių modelis (Maxwell-Garnett ETA, Tauc-Lorentz dispersijos dėsnis, $R^2=0,95$; $RMSE=1,55$), žydra – 10 sluoksnių modelis (Lorentz-Lorenz ETA, Cody-Lorentz dispersijos dėsnis, $R^2=0,94$; $RMSE=2,06$). Šviesos kritimo kampas – 75°

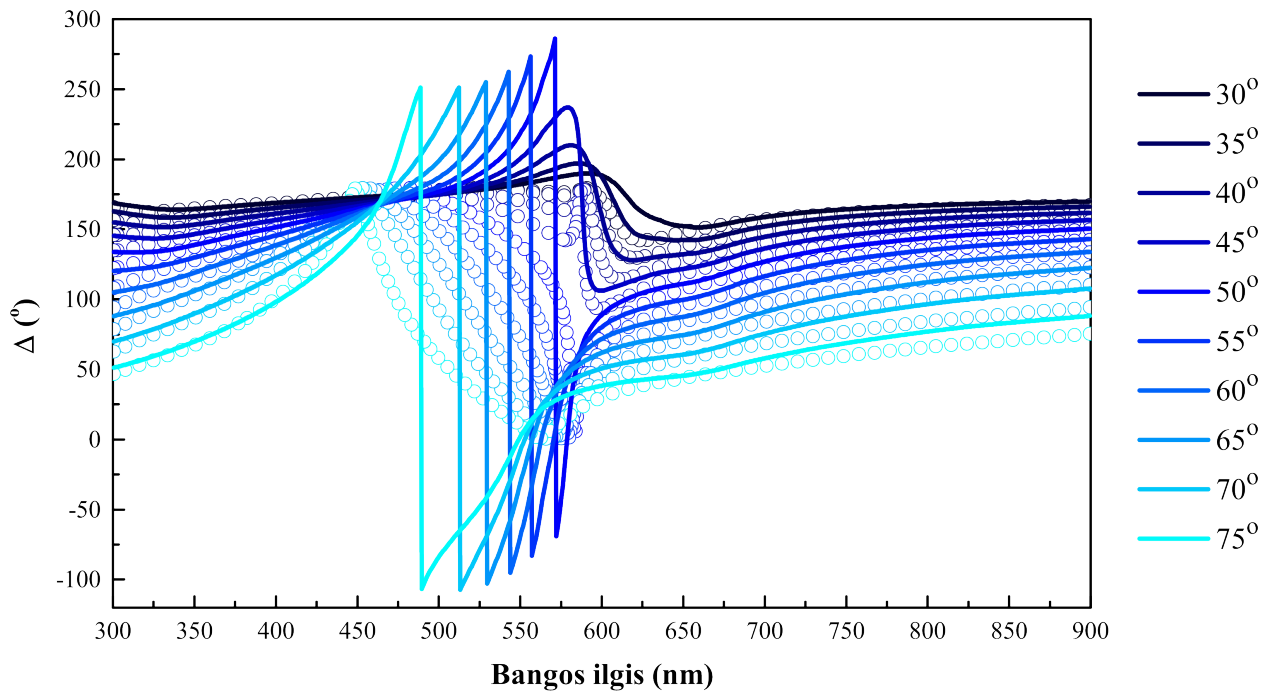


(a)

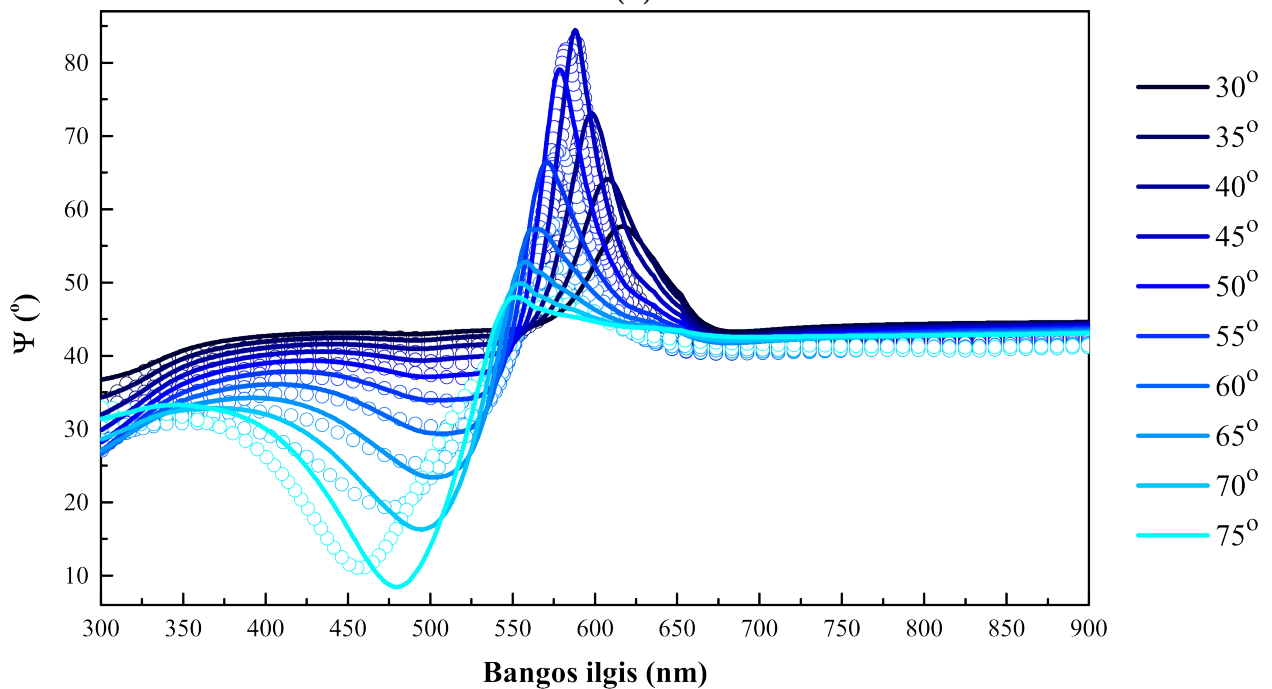


(b)

3.2 pav. AAO1 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,88$; $RMSE=5,22$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

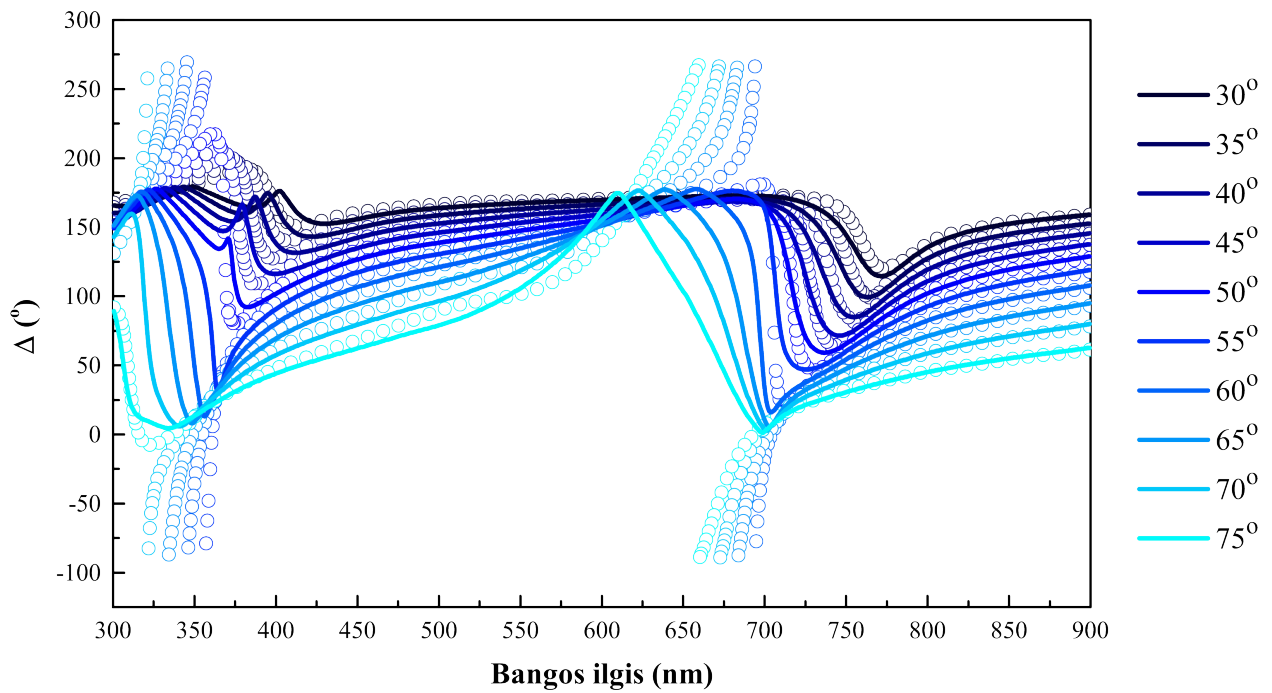


(a)

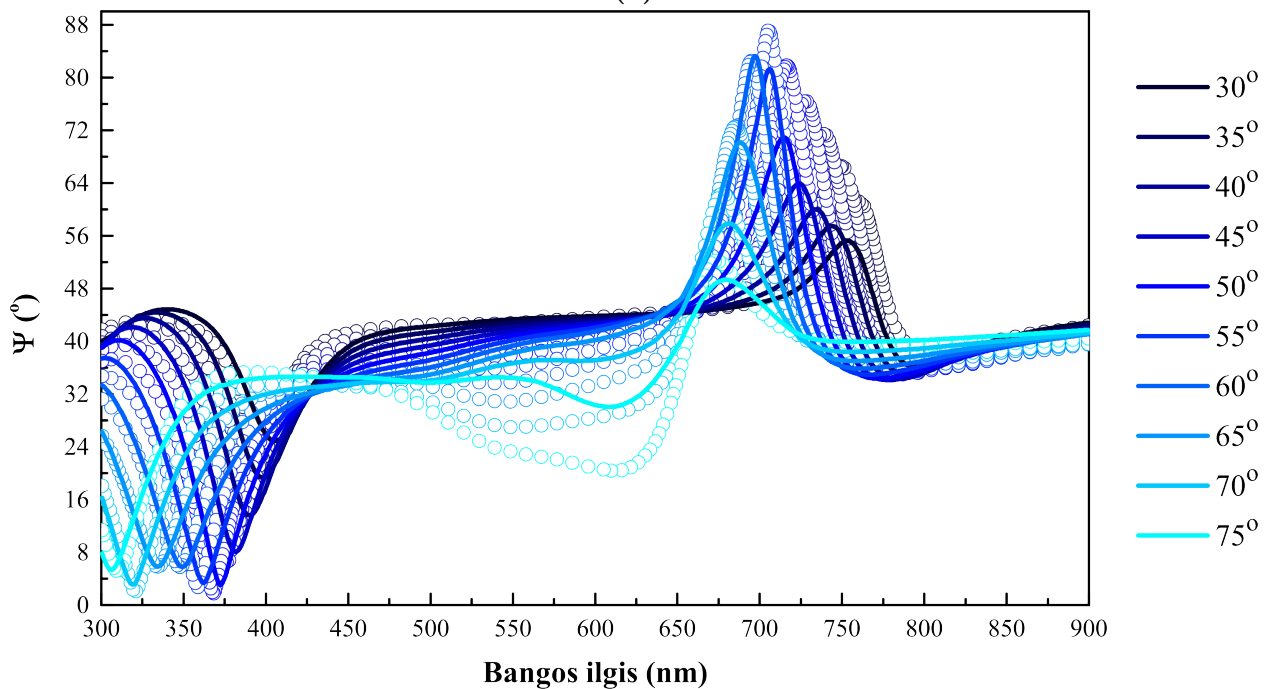


(b)

3.3 pav. AAO2 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,85$; $RMSE=9,00$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

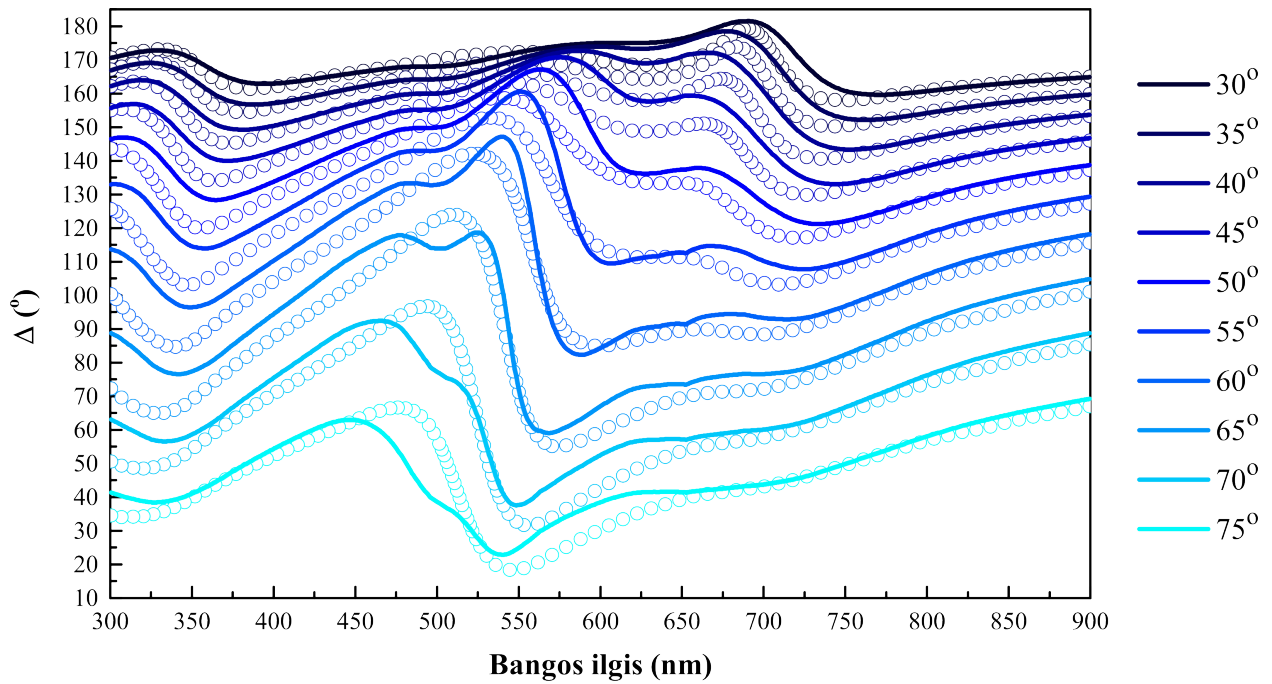


(a)

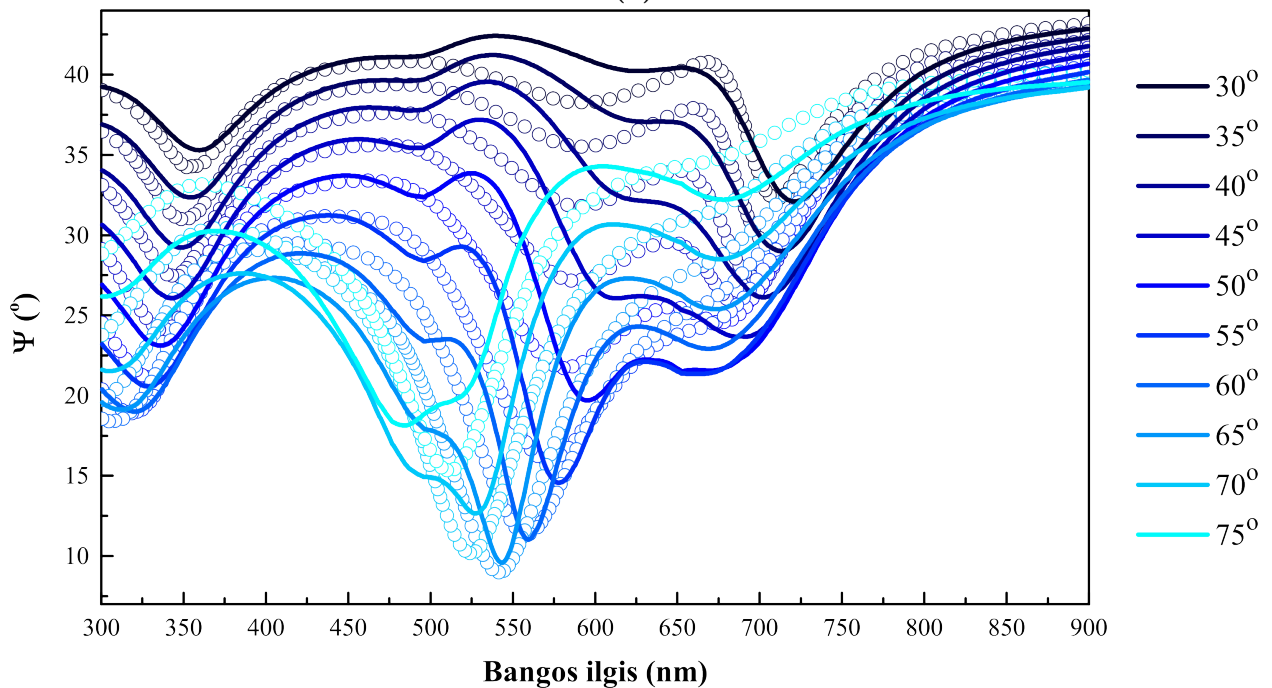


(b)

3.4 pav. AAO3 bandinio elipsometrinių parametru eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,90$; $RMSE=5,35$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

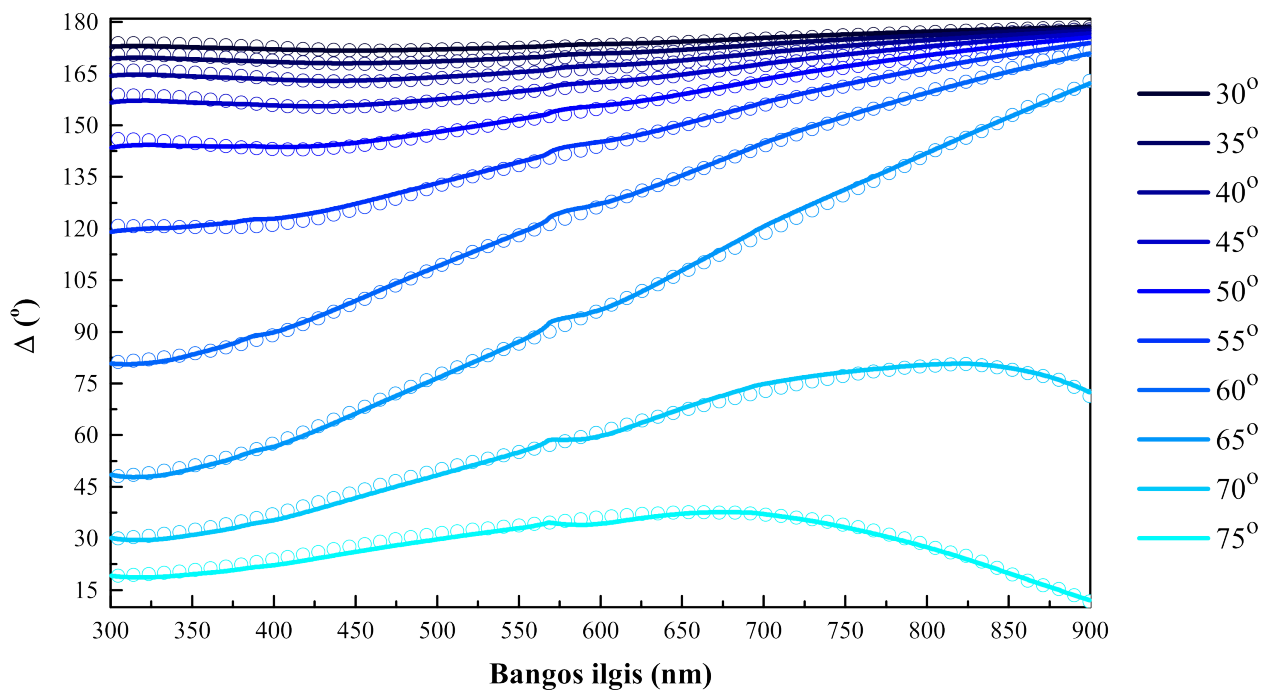


(a)

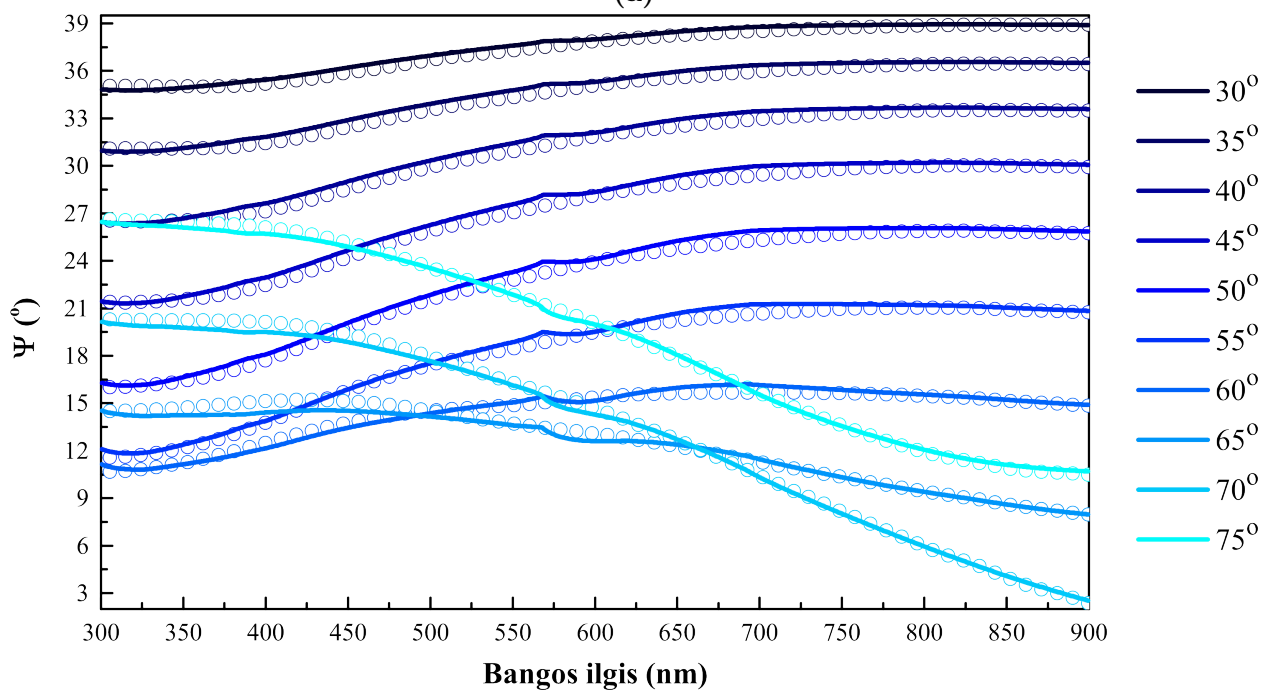


(b)

3.5 pav. AAO4 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,77$; $RMSE=4,31$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

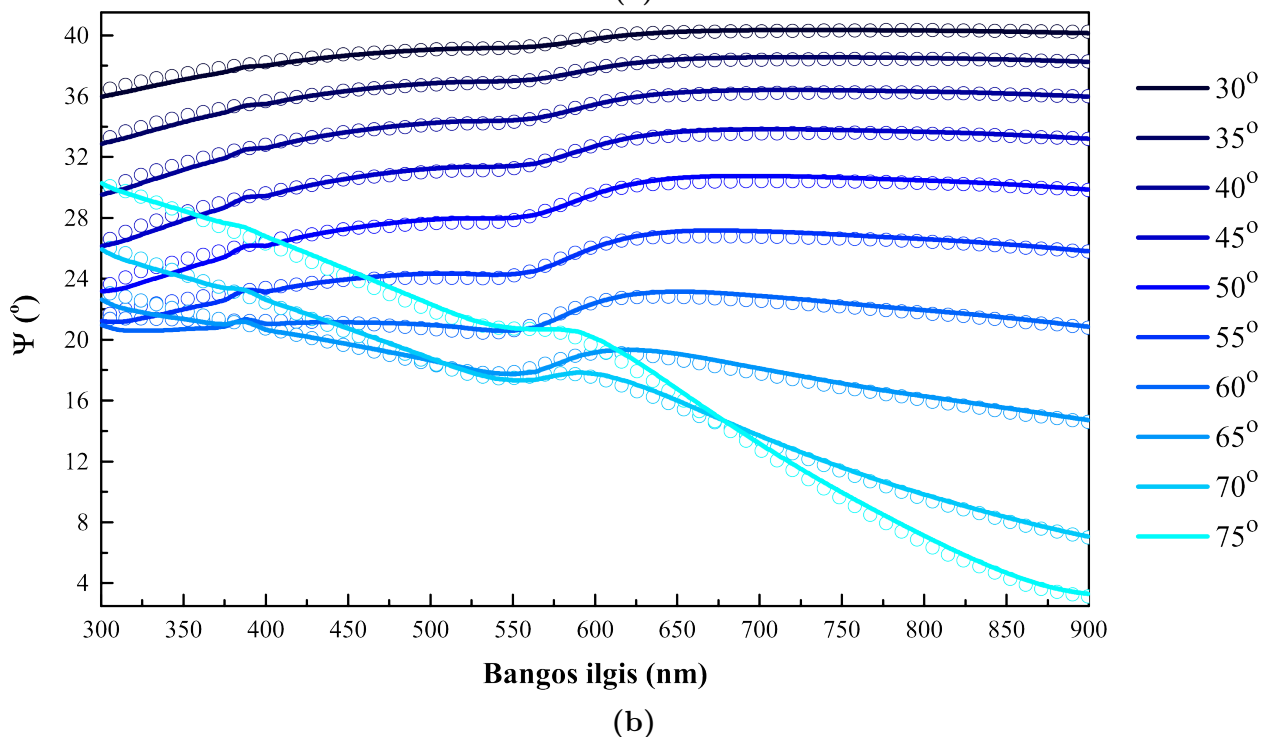
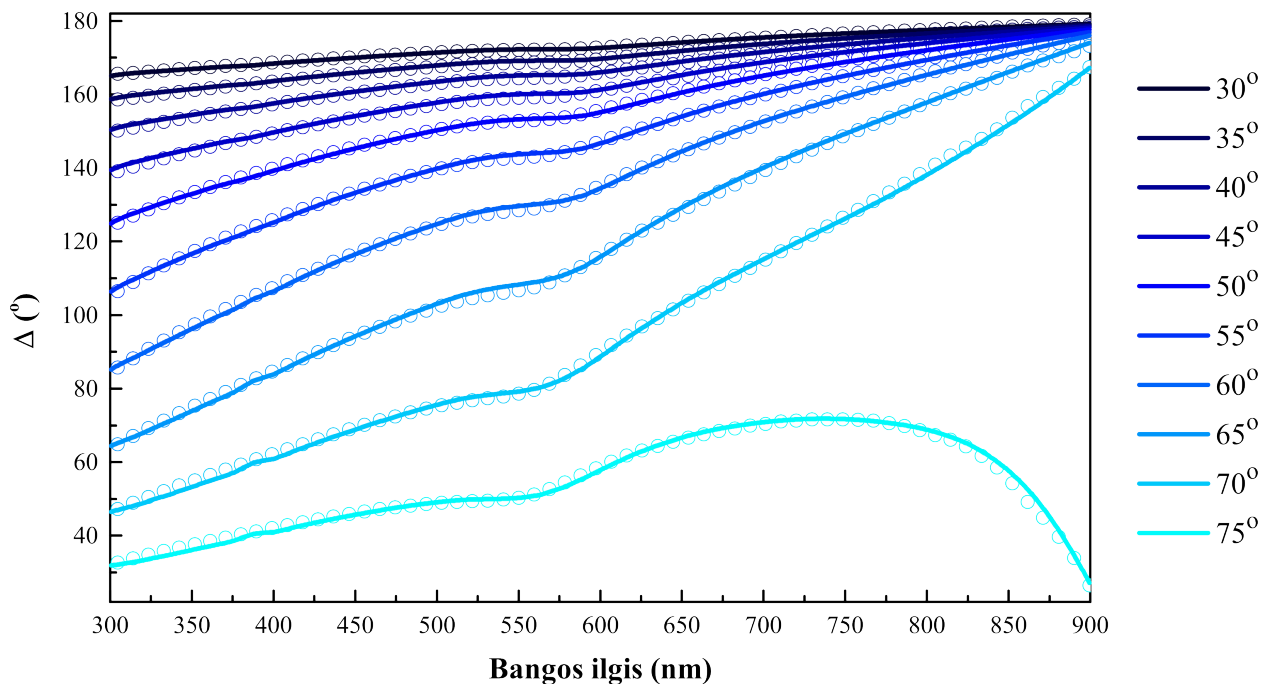


(a)

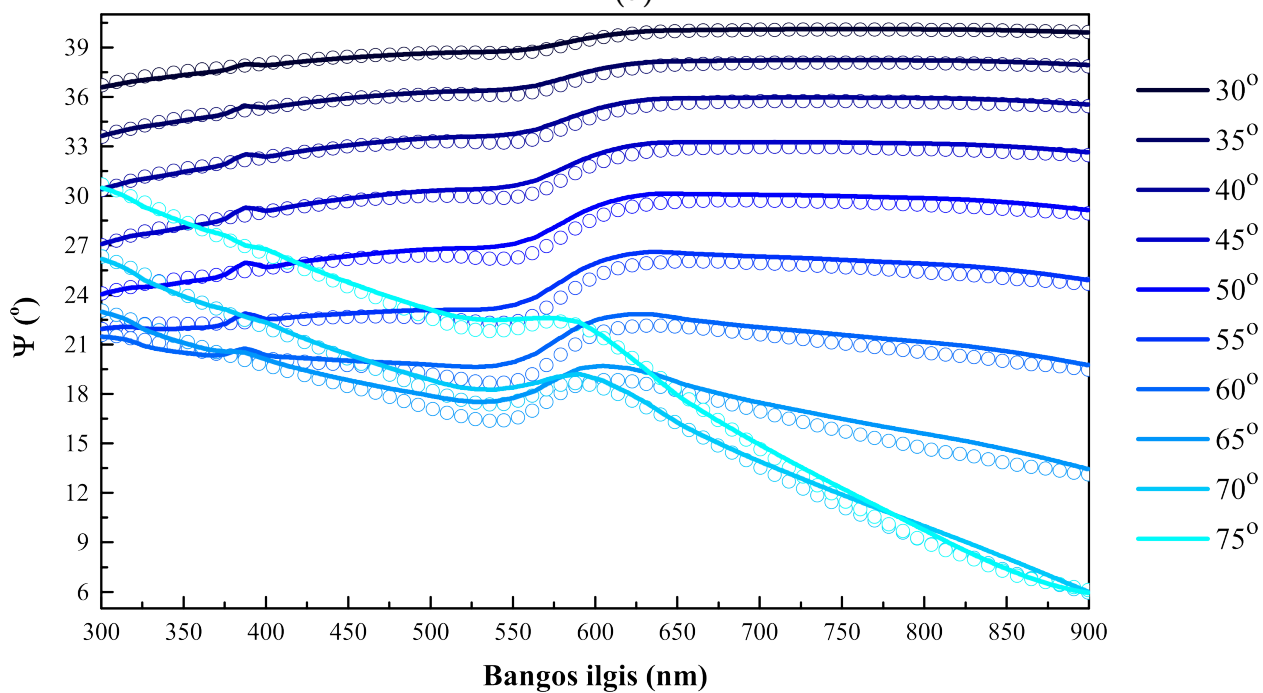
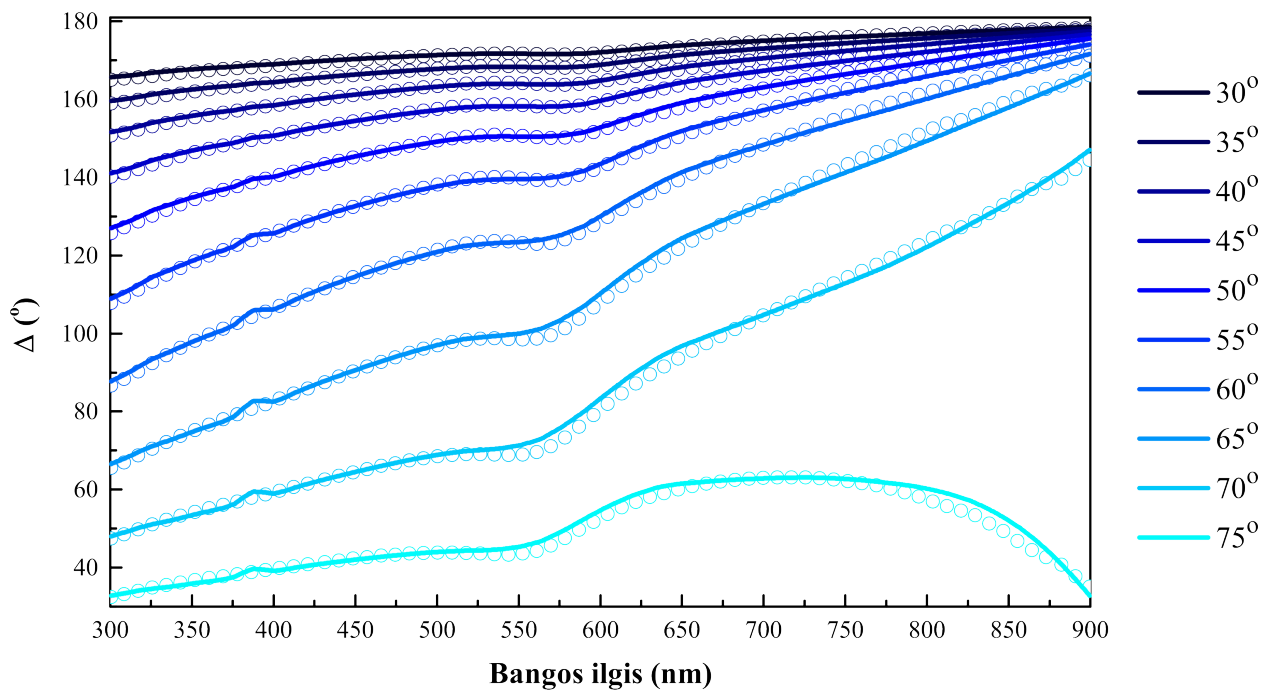


(b)

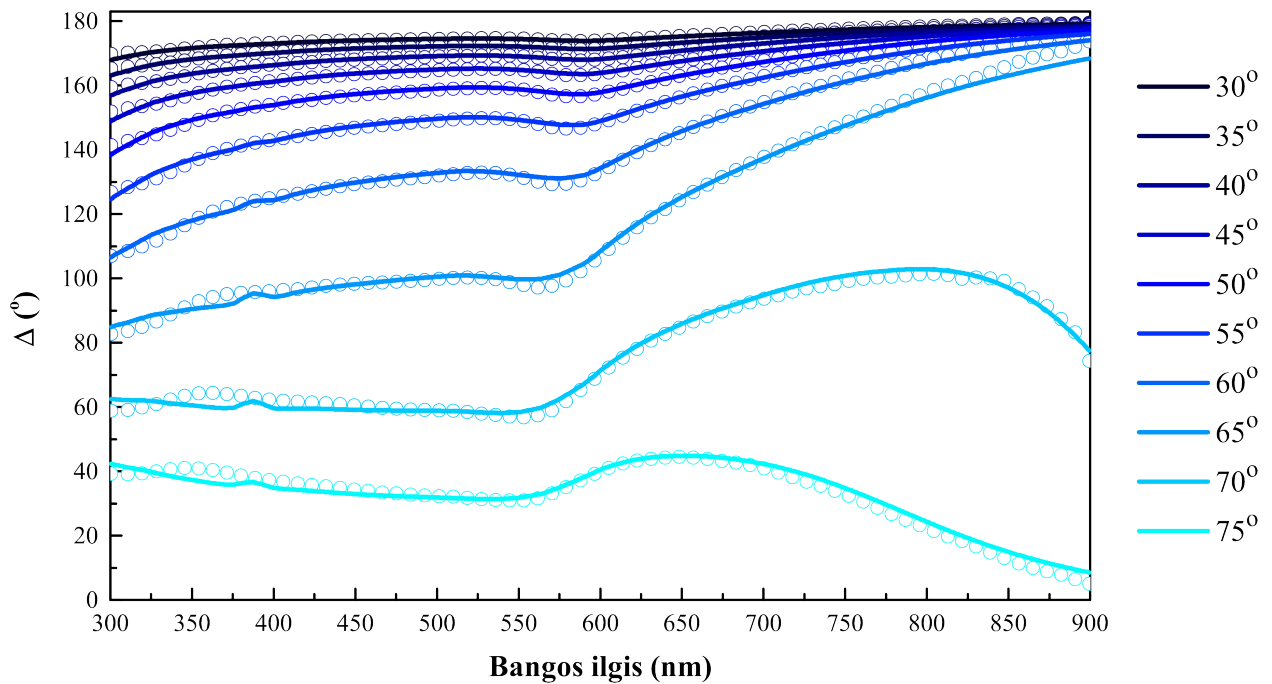
3.6 pav. DTA1 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,99$; $RMSE=0,64$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus



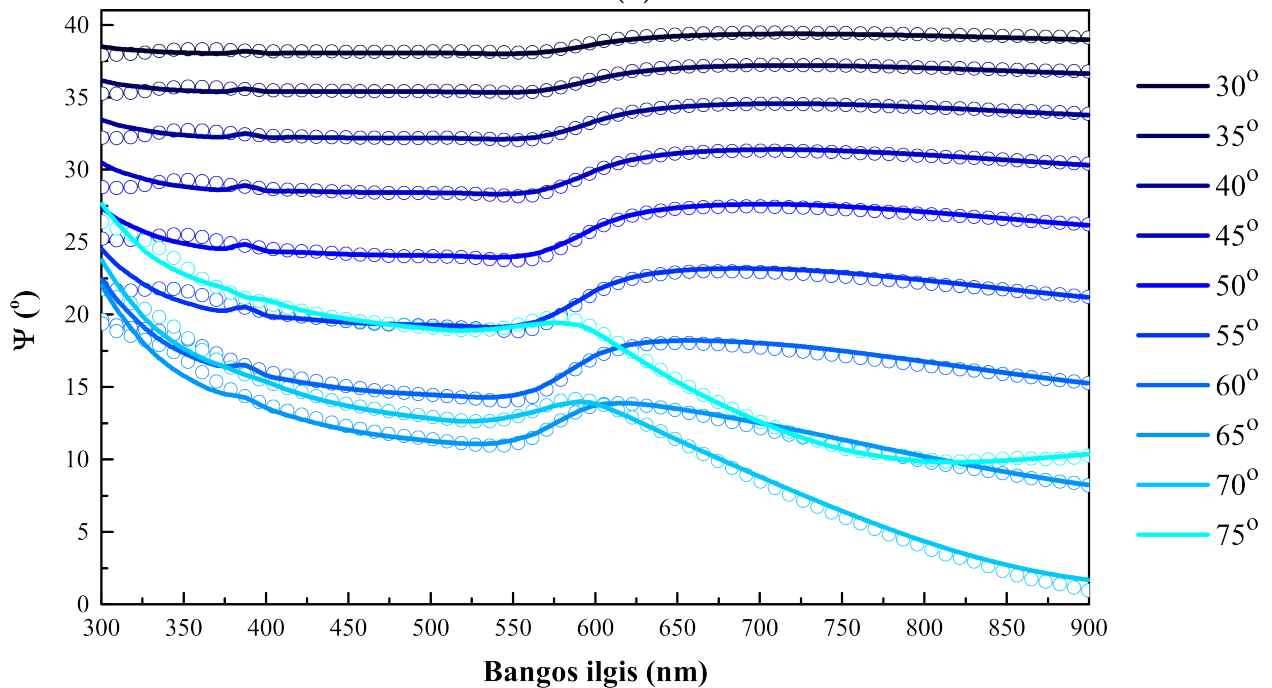
3.7 pav. DTA2 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,98$; $RMSE=0,47$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus



3.8 pav. DTA3 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,96$; $RMSE=0,75$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

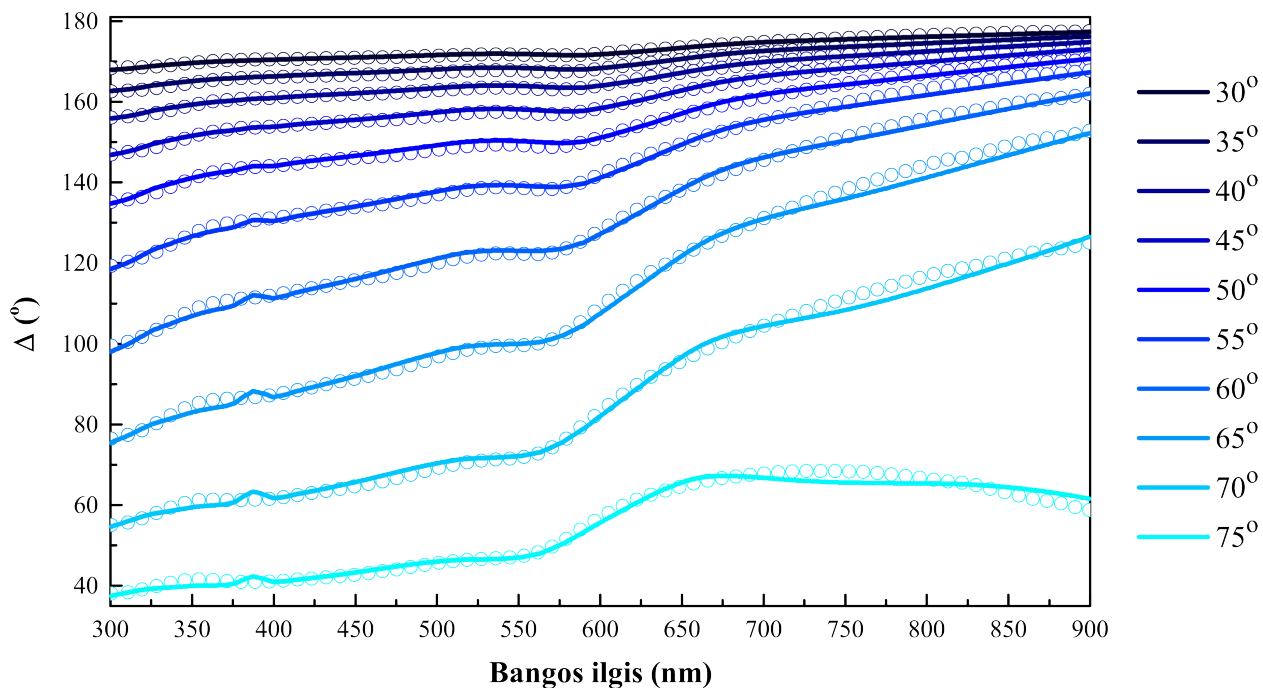


(a)

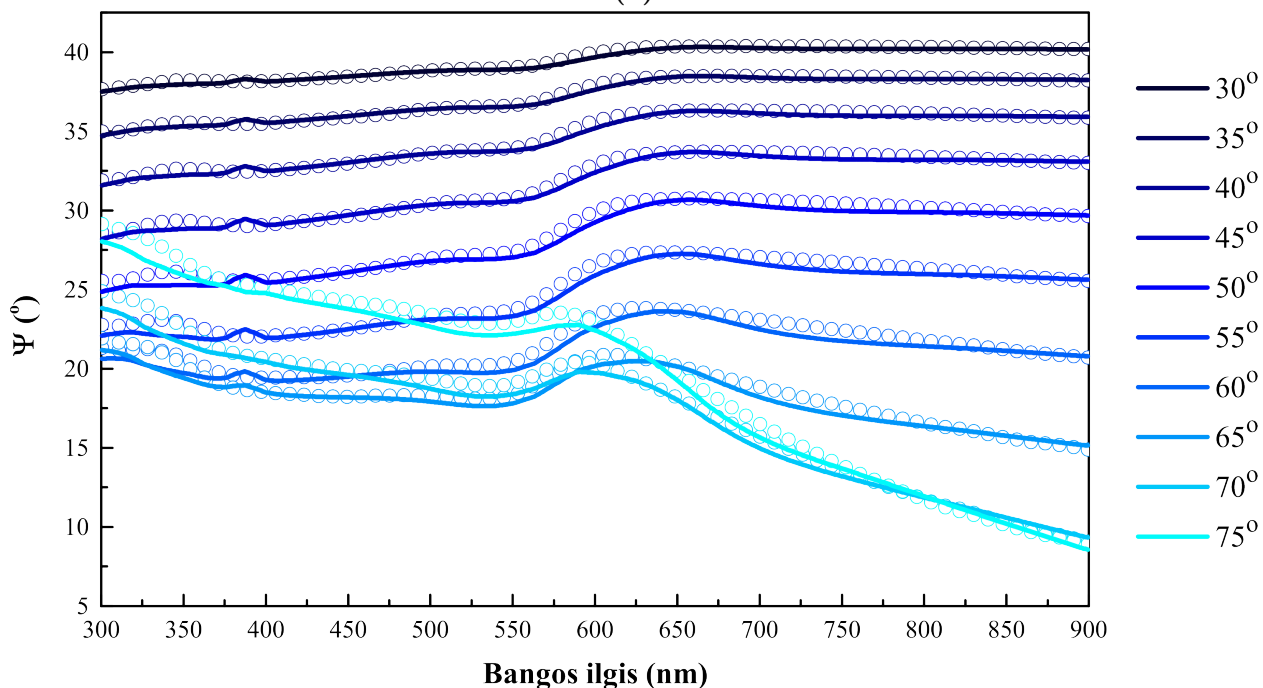


(b)

3.9 pav. DTA4 bandinio elipsometrinių parametų eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,98$; $RMSE=0,84$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

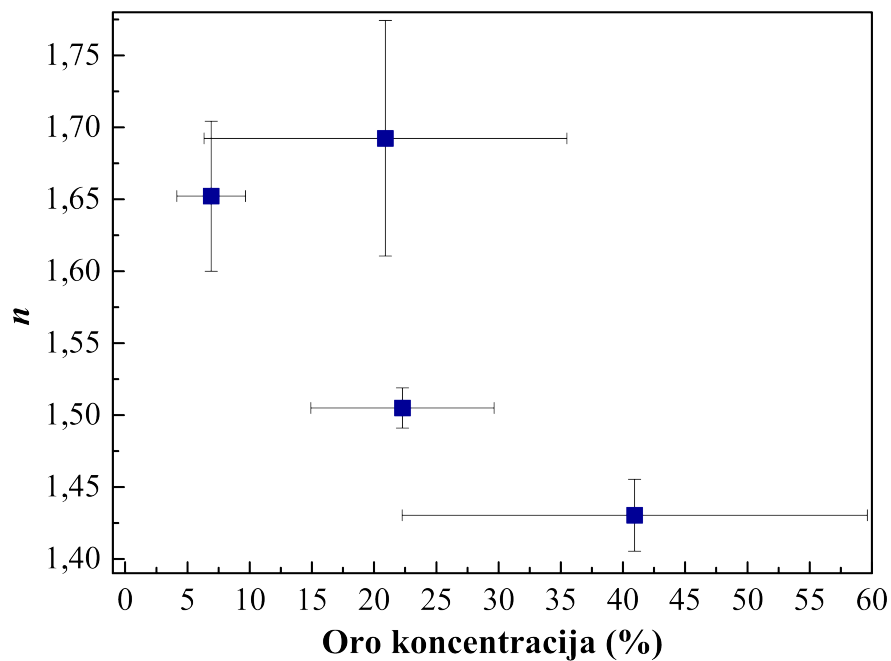


(a)

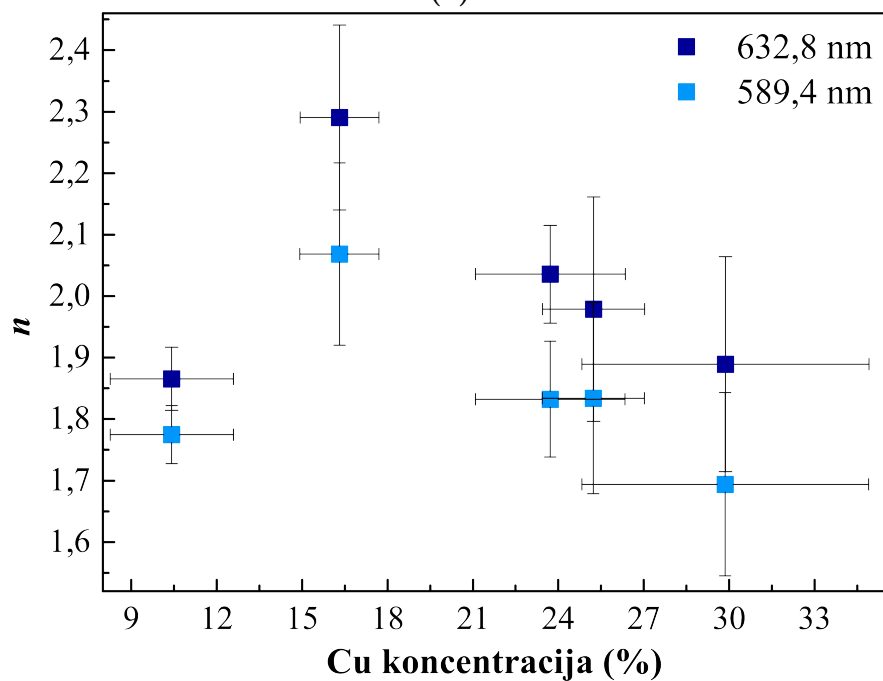


(b)

3.10 pav. DTA5 bandinio elipsometrinių parametru eksperimentinės (sudaryta iš apskritimų) ir sumodeliuotos (ištisinė linija) kreivės: a) $\Delta(\lambda)$, b) $\Psi(\lambda)$. $R^2=0,97$; $RMSE=0,73$. Skirtingi mėlyni atspalviai žymi skirtingus šviesos kritimo kampus

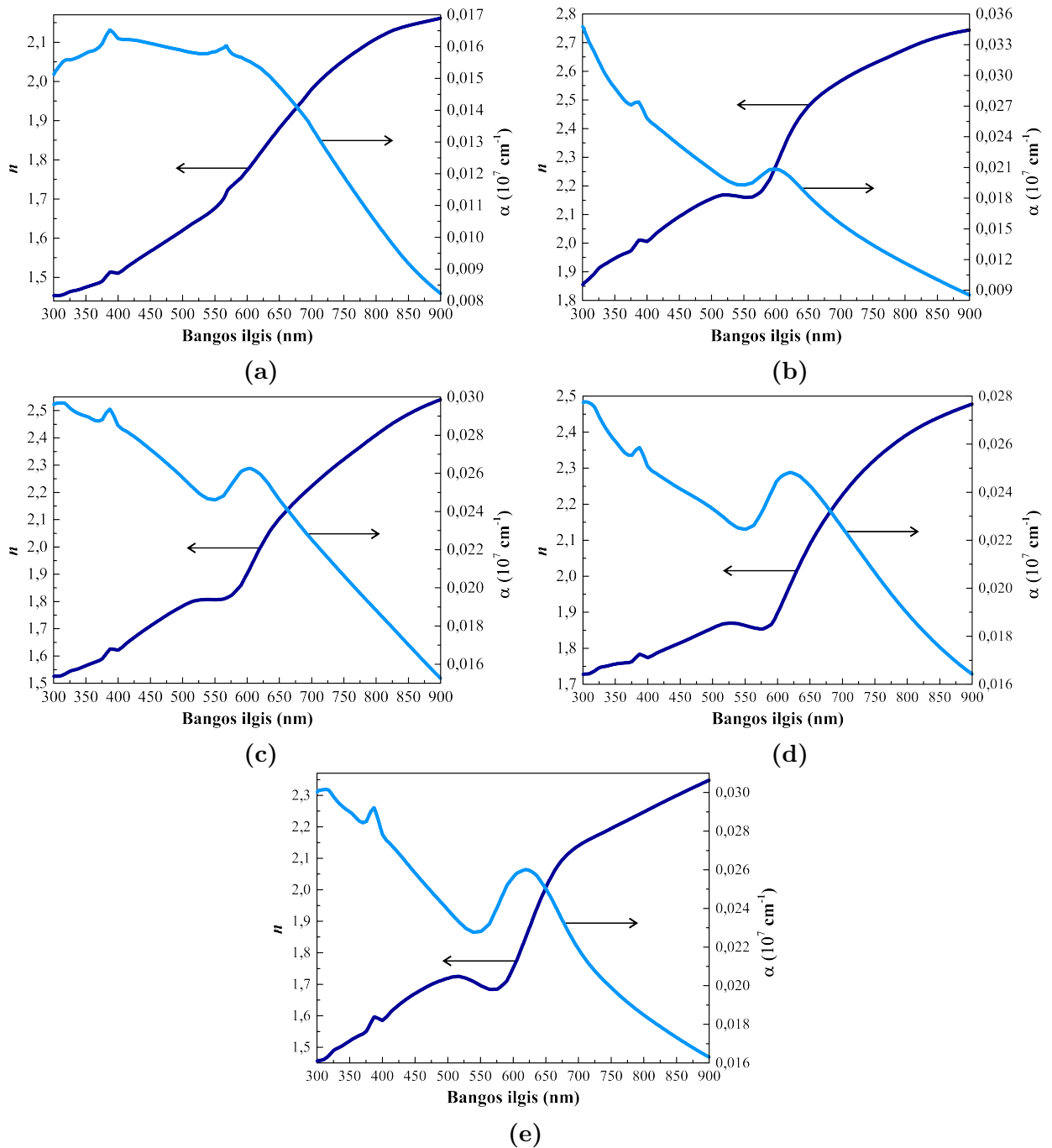


(a)



(b)

3.11 pav. Lūžio rodiklio n priklausomybė nuo tūrinės koncentracijos: a) porėto AAO dangos nuo oro, b) DTA:Cu dangos nuo efektyviosios vario. Tamsūs taškai vaizduoja n vertes prie 632,8 nm bangos ilgio, šviesūs – 589,4 nm. Vertės atitinka vidurkius iš visų bandinio taškų rezultatų su standartiniais nuokrypiais



3.12 pav. DTA:Cu bandinių efektyviųjų lūžio rodiklio ir absorbcijos koeficiento priklausomybės nuo šviesos bangos ilgio: a) DTA1, b) DTA2, c) DTA3, d) DTA4, e) DTA5. Tamsi linija žymi $n_{ef}(\lambda)$, šviesi – $\alpha_{ef}(\lambda)$

Išvados

1. Spektroskopiniu elipsometru tirtų nanoporėtų anoduoto aliuminio oksido dangų eksperimentinėms Ψ ir Δ priklausomybėms apibūdinti geriausiai tiko Bruggeman efektyviosios terpės artinys ir Tauc-Lorentz dispersijos dėsnis: determinacijos koeficientas yra 0,81-0,87, šaknis iš vidutinės kvadratinės paklaidos – 5,89-6,53. Amorfinės deimanto tipo anglies, legiruotos variu, nanokompozitines dangas geriausiai aprašė Bruggeman efektyviosios terpės artinys, kai deimanto tipo angliai buvo priskirtas Cody-Lorentz dispersijos dėsnis: determinacijos koeficientas – 0,94-0,98, šaknis iš vidutinės kvadratinės paklaidos – 0,53-0,96. Naudojantis šiais modeliais nustatytos dangų storių vertės buvo artimos nustatytoms elektroninės mikroskopijos metodais, o vidutinis skirtumas siekia 7,6 %.
2. Spektroskopiniu elipsometru buvo nustatyta, kad anoduoto aliuminio oksido dangose didinant porų skersmenį nuo 16 nm iki 30 nm, o dangos storis išlieka tas pats, tūrinė oro koncentracija padidėja nuo 22 % iki 41 %. Nanokompozitinėse dangose efektyvioji vario tūrinė koncentracija padidėja nuo 10 % iki 30 %, kai vario masės koncentracija pakinta nuo 45,0 % iki 82,8 %.
3. Porėtos anoduoto aliuminio oksido dangos lūžio rodiklis ties 632,8 nm bangos ilgiu mažėja nuo 1,65 iki 1,43, kai oro tūrinė koncentracija dangoje didėja nuo 7 % iki 41 %. Nanokompozitinės dangos lūžio rodiklis mažėja nuo 2,29 iki 1,89, kai vario efektyvioji tūrinė koncentracija didėja nuo 16 % iki 30 %. Tik dangos su 10 % koncentracija lūžio rodiklis yra mažesnis už kitus – 1,87. Dėl vario įtakos nanokompozitinių dangų savybėms, sugerties spektruose ties 600 nm bangos ilgiu išryškėja plazmoninio rezonanso smailė. Šia smaile nepasižymi mažiausios (10 %) tūrinės vario koncentracijos danga.

Mokslinių rezultatų sklaida

Tarpiniai baigiamojo magistro projekto rezultatai buvo pristatyti 58-ojoje fizikos ir gamtos mokslų studentų mokslinėje konferencijoje „Open Readings 2015” (kovo 24-27 d., Vilnius, Lietuva) ir XIII studentų konferencijoje „Matematika ir gamtos mokslai: teorija ir taikymai” (balandžio 30 d., Kaunas, Lietuva). Taip pat dalis galutinių rezultatų bus pristatyti 7-ojoje tarptautinėje konferencijoje „EuroNanoForum 2015” (birželio 9-12 d., Ryga, Latvija), 41-ojoje Lietuvos nacionalinėje konferencijoje (birželio 17-19 d., Vilnius, Lietuva) ir 17-ojoje tarptautinėje konferencijoje-mokykloje „Advanced Materials and Technologies 2015” (rugpjūčio 27-31 d., Palanga, Lietuva).

Padėka

Dėkoju dr. Juris Prikulis iš Latvijos universiteto Cheminės fizikos instituto už suteiktą galimybę tirti anoduoto aliuminio oksido bandinius ir pateiktus jų pradinius parametrus, dr. Algirdui Selskiui iš Fizinių ir technologijos mokslų tyrimo centro Medžiagų struktūrinės analizės skyriaus už variu legiruotų deimanto tipo anglies dangų tyrimą pralaidumo elektronų mikroskopu ir dr. Algirdui Lazauskui iš Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo instituto už šių bandinių tankio nustatymą Rentgeno spindulių atspindžio metodu.

Literatūra

- [1] SCHRAM, Tom, Alexis FRANQUET, Herman TERRYIN ir Jean VEREECKEN. Spectroscopic Ellipsometry: a Non-destructive Technique for Surface Analysis. *Advanced Engineering Materials*. 1999, vol. 1, no. 1, p. 63-66. ISSN 1527-2648.
- [2] SCHUBERT, Mathias. Another century of ellipsometry. *Annalen der Physik*. 2006, vol. 15, no. 7-8, p. 480–497. ISSN 1521-3889.
- [3] MITTAL, Vikas. Characterization of Nanocomposite Materials: An Overview. In: V. MITTAL, ed. *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012. ISBN 978-3-527-33148-2.
- [4] CHO, Sunghun, H. LIM, K. S. LEE, T. S. LEE, B. CHEONG, W. M. KIM ir Soonil LEE. Spectro-ellipsometric studies of Au/SiO₂ nanocomposite films. *Thin Solid Films*. 2005, vol. 475, p. 133-138. ISSN 0040-6090.
- [5] DE LAET, J., J. VANHELLEMONT, H. TERRYIN ir J. VEREECKEN. Characterization of Various Aluminium Oxide Layers by Means of Spectroscopic Ellipsometry. *Applied Physics A*. 1992, vol. 54, p. 72-78. ISSN 0947-8396.
- [6] JUNG, Y. W., J. S. BYUN, D. H. WOO ir Y. D. KIM. Ellipsometric analysis of porous anodized aluminum oxide films. *Thin Solid Films*. 2009, vol. 517, p. 3726–3730. ISSN 0040-6090.
- [7] DE LAET, J., H. TERRYIN ir J. VEREECKEN. Development of an optical model for steady state porous anodic films on aluminium formed in phosphoric acid. *Thin Solid Films*. 1998, vol. 320, p. 241–252. ISSN 0040-6090.
- [8] MALINOVSKIS, U., R. POPLAUSKS, I. APSITE, R. MEIJA, J. PRIKULIS, F. LOMBARDI ir D. ERTS. Ultrathin Anodic Aluminum Oxide Membranes for Production of Dense Sub-20 nm Nanoparticle Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014, vol. 118, p. 8685-8690. ISSN 1932-7447.
- [9] STEIN, N., M. ROMMELFANGEN, V. HODY, L. JOHANN ir J. M. LECUIRE. In situ spectroscopic ellipsometric study of porous alumina film dissolution. *Electrochimica Acta*. 2002, vol. 47, p. 1811–1817. ISSN 0013-4686.
- [10] KANEKO, Satoru, Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Satomi TANAKA, Chihiro KATO, Makoto KANO, Masao KUMAGAI, Hideto TANOUE, Masao KAMIYA ir Hirofumi TAKIKAWA. Mass Density as Basis Parameter on Mechanical Properties under Diamond-Like Carbon Prepared in Wide Range of Conditions Using Variety of Methods. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 50, p. 01AF11. ISSN 1347-4065.
- [11] MEŠKINIS, Š., A. ČIEGIS, A. VASILIAUSKAS, K. ŠLAPIKAS, T. TAMULEVIČIUS, A. TAMULEVIČIENĖ ir S. TAMULEVIČIUS. Optical properties of diamond like carbon films containing copper, grown by high power pulsed magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering: Structure and composition effects. *Thin Solid Films*. 2015, vol. 581, p. 48-53. ISSN 0040-6090.

- [12] YAREMCHUK, Iryna, Asta TAMULEVIČIENĖ, Tomas TAMULEVIČIUS, Kęstutis ŠLAPIKAS, Zigmas BALEVIČIUS ir Sigitas TAMULEVIČIUS. Modeling of the plasmonic properties of DLC-Ag nanocomposite films. *Physica Status Solidi A*. 2013, vol. 211, no. 2, p. 329-335. ISSN 1862-6319.
- [13] DING, Xing-zhao, Dong-sheng MAO, B. K. TAY, S. P. LAU, J. R. SHI, Y. J. LI, Z. SUN, X. SHI, H. S. TAN, Fu-min ZHANG ir Xiang-huai LIU. Annealing effect on electron field-emission properties of diamond-like nanocomposite films. *Journal of Applied Physics*. 2000, vol. 88, no. 9, p. 5087-5092. ISSN 0021-8979.
- [14] BUTT, M. Z., M. KHALEEQ-UR-RAHMAN, Dilawar ALI, Amna AKMAL ir S. NASEEM. Deposition and characterization of multilayer DLC:Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser deposition technique. *Applied Surface Science*. 2015, vol. 331, p. 407-414. ISSN 0169-4332.
- [15] SCHWARZ, Florian P., Irmgard HAUSER-GERSPACH, Tuomas WALTIMO ir Bernd STRITZKER. Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification. *Surface and Coatings Technology*. 2011, vol. 205, p. 4850-4854. ISSN 0257-8972.
- [16] MYKHAYLYK, T. A., N. L. DMITRUK, S. D. EVANS, I. W. HAMLEY ir J. R. HENDERSON. Comparative characterisation by atomic force microscopy and ellipsometry of soft and solid thin films. *Surface and Interface Analysis*. 2007, vol. 39, p. 575-581. ISSN 1096-9918.
- [17] GRUSKA, Bernd ir Karsten HINRICHS. UV-VIS-IR Ellipsometry (ELL). In: G. FRIEDBACHER ir H. BUBERT, ed. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011. ISBN 978-3-527-32047-9.
- [18] TAMULEVIČIUS, Tomas, Ieva GRAŽULEVIČIŪTĖ, Aušrinė JURKEVIČIŪTĖ ir Sigitas TAMULEVIČIUS. The calculation, fabrication and verification of diffraction grating based on laser beam splitters employing a white light scatterometry technique. *Optics and Lasers in Engineering*. 2013, VOL. 51, P. 1185-1191. ISSN 0143-8166.
- [19] MONTIEL-GONZÁLEZ, Z. S. E. RODIL, S. MUHL, A. MENDOZA-GALVÁN ir L. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ. Amorphous Carbon Gold Nanocomposite Thin Films: Structural and Spectro-ellipsometric Analysis. *Thin Solid Films*. 2011, vol. 519, p. 5924-5932. ISSN 0040-6090.
- [20] HABICHT, Jörg, Markus SCHMIDT, Jürgen RÜHE ir Diethelm JOHANNSMANN. Swelling of Thick Polymer Brushes Investigated with Ellipsometry. *Langmuir*. 1999, vol. 15, p. 2460-2465. ISSN 0743-7463.
- [21] FRANQUET, A., J. DE LAET, T. SCHRAM, H. TERRYN, V. SUBRAMANIAN, W. J. VAN OOIJ ir J. VEREECKEN. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2001, vol. 384, p. 37-45. ISSN 0040-6090.
- [22] TKACHENKO, Volodymyr, Antigone MARINO ir Giancarlo ABBATE. Studying nematic liquid crystals by spectroscopic ellipsometry. *Journal of the Society for Information Display*. 2010, vol. 18, no. 11, p. 896-903. ISSN 1938-3657.

- [23] SCHRAM, T., J. DE LAET, H. TERRY. Non-destructive optical characterisation of chromium conversion layers on aluminium. *Thin Solid Films*. 1998, vol. 313-314, p. 727-731. ISSN 0040-6090.
- [24] D'ELIA, Stefano, Nicola SCARAMUZZA, Frederica CIUCHI, Carlo VERSACE, Giuseppe STRANGI ir Roberto BARTOLINO. Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude–Lorentz model. *Applied Surface Science*. 2009, vol. 255, p. 7203–7211. ISSN 0169-4332.
- [25] PICKERING, C. Spectroscopic ellipsometry for monitoring and control of surfaces, thin layers and interfaces. *Surface and Interface Analysis*. 2001, vol. 31, p. 927-937. ISSN 1096-9918.
- [26] GRIGONIS, A., Ž. RUTKŪNIENĖ, V. KOPUSTINSKAS, G. J. BABONAS ir A. RĖZA. Investigation of optical properties of a-C:H films deposited from acetylene using direct ion beam deposition method. *Vacuum*. 2005, vol. 78, p. 593-597. ISSN 0042-207X.
- [27] *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Redaktorius Hiroyuki Fujiwara. Chichester: John Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [28] AZZAM, Rasheed M. A. Ellipsometry. In: M. BASS, ed. *Handbook of Optics: Volume I – Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments*. New York: McGraw-Hill Professional, 2010. ISBN 978-0-07-149889-0.
- [29] JOHANNSMANN, Diethelm. Investigations of Soft Organic Films with Ellipsometry. In: W. KNOLL ir R. C. ADVINCULA, ed. *Functional Polymer Films: Volume 1 – Preparation and Patterning*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011. ISBN 978-3-527-32190-2.
- [30] MARSILLAC, Sylvain, Michelle N. SESTAK, Jian LI ir Robert W. COLLINS. Spectroscopic Ellipsometry. In: D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ ir U. RAU, ed. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011. ISBN 978-3-527-41003-3.
- [31] *Handbook of Ellipsometry*. Redaktoriai Harland G. Tompkins ir Eugene A. Irene. Norwich: William Andrew, 2005. ISBN 0-8155-1499-9.
- [32] BALEVICIUTE, Ieva, Zigmas BALEVICIUS, Asta MAKARAVICIUTE, Almira RAMANAVICIENE ir Arunas RAMANAVICIUS. Study of antibody/antigen binding kinetics by total internal reflection ellipsometry. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013, vol. 39, p. 170-176. ISSN 0956-5663.
- [33] BALEVICIUS, Z., A. MAKARAVICIUTE, G.-J. BABONAS, S. TUMENAS, V. BUKAUSKAS, A. RAMANAVICIENE ir A. RAMANAVICIUS. Study of optical anisotropy in thin molecular layers by total internal reflection ellipsometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 181, p. 119-124. ISSN 0925-4005.
- [34] BALEVICIUS, Zigmas, Almira RAMANAVICIENE, Ieva BALEVICIUTE, Asta MAKARAVICIUTE, Lina MIKOLIUNAITE ir Arunas RAMANAVICIUS. Evaluation of intact- and fragmented-antibody based immunosensors by total internal reflection ellipsometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 160, p. 555-562. ISSN 0925-4005.

- [35] SASTRY, Murali. A note on the use of ellipsometry for studying the kinetics of formation of self-assembled monolayers. *Bulletin of Materials Science*. 2000, vol. 23, no. 3, p. 159-163. ISSN 0250-4707.
- [36] LAHA, P., T. SCHRAM ir H. TERRY. Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis*. 2002, vol. 34, p. 677-680. ISSN 1096-9918.
- [37] TSURU, T. ir M. YAMAMOTO. Precise determination of layer structure with EUV ellipsometry data obtained by multilayer polarizing elements. *Physica Status Solidi C*. 2008, vol. 5, no. 5, p. 1129-1132. ISSN 1610-1642.
- [38] WOOLLAM, John A., James N. HILFIKER, Thomas E. TIWALD, Corey L. BUN-GAY, Ron A. SYNOWICKI, Duane E. MEYER, Craig M. HERZINGER, Galen L. PFEIFFER, Gerald T. COONEY ir Steven E. GREEN. Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry in the Vacuum Ultraviolet. *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical, and Data Storage Industries: proceedings of SPIE*. 2000, vol. 4099.
- [39] PRIKULIS, Juris, et al. Optical properties of nanohole arrays in thin metal films on porous anodized aluminum oxide-aluminum multilayer structure. *Ruošiamas spaudai*.
- [40] MEŠKINIS, Š., A. VASILIAUSKAS, K. ŠLAPIKAS, G. NIAURA, R. JUŠKĖNAS, M. ANDRULIČIUS ir S. TAMULEVIČIUS. Structure of the silver containing diamond like carbon films: Study by multiwavelength Raman spectroscopy and XRD. *Diamond and Related Materials*. 2013, vol. 40, p. 32-37. ISSN 0925-9635.
- [41] SEMILAB SEMICONDUCTOR PHYSICS LABORATORY. *GES5-E User Manual*. 2011.
- [42] *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer: User's Reference Manual*. Budapest: Semilab, 2012.
- [43] LIBASSI, A., A. C. FERRARI, V. STOLOJAN, B. K. TANNER, J. ROBERTSON ir L. M. BROWN. Density, sp^3 content and internal layering of DLC films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy. *Diamond and Related Materials*. 2000, vol. 9, p. 771-776. ISSN 0925-9635.
- [44] Density of Metals. *SiMetric* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2015 m. kovo 6 d.]. Prieiga per internetą: http://www.simetric.co.uk/si_metals.htm
- [45] Periodic Table: Copper. *Chemical Elements* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2015 m. kovo 6 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.chemicalelements.com/elements/cu.html>
- [46] Field Applications and Brine Maintenance. *TETRA Technologies* [interaktyvus]. 2007 [žiūrėta 2015 m. kovo 6 d.]. Prieiga per internetą: http://solutionsguide.tetratec.com/index.asp?Page_ID=730&AQ_Magazine_Date=Current&AQ_Magazine_ID=2195
- [47] TOMPKINS, Harland G., Sonja TASIC, Jeff BAKER ir Diana CONVEY. Spectroscopic ellipsometry measurements of thin metal films. *Surface and Interface Analysis*. 2000, vol. 29, p. 179-187. ISSN 1096-9918.
- [48] GUPTA, S., B. R. WEINER ir G. MORELL. Ex situ spectroscopic ellipsometry investigations of chemical vapor deposited nanocomposite carbon thin films. *Thin Solid Films*. 2004, vol. 455-456, p. 422-428. ISSN 0040-6090.

- [49] RICHARDS, Bryce Sydney. *Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells*: daktaro disertacija. Centre for Photovoltaic Engineering and the School of Electrical Engineering University of New South Wales. Sydney: 2002. 262 p.
- [50] ZIASHAHABI, A., T. GHODSELAHI ir M. HEIDARI SAANI. Localized Surface Plasmon Resonance properties of copper nano-clusters: A theoretical study of size dependence. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013, vol. 74, p. 929-933. ISSN 0022-3697.