



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Amorfinių anglies dangų ant paviršių su aukso dalelėmis formavimas ir tyrimas

Baigiamasis magistro studijų projektas

Greta Milišauskienė
Projekto autorė

Doc. dr. Živilė Rutkūnienė
Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Amorfinių anglies dangų ant paviršių su aukso dalelėmis formavimas ir tyrimas

Baigiamasis magistro studijų projektas
Medžiagų mokslas (6211FX009)

Greta Milišauskienė

Projekto autorė

Doc. dr. Živilė Rutkūnienė

Vadovė

Doc. dr. Aleksandras Iljinas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Greta Milišauskienė

Amorfinių anglies dangų ant paviršių su aukso dalelėmis formavimas ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Greta Milišauskienė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Milišauskienė Greta. Amorfinių anglies dangų ant paviršių su aukso dalelėmis formavimas ir tyrimas. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Živilė Rutkūnienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Technologijų mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: anglis, PECVD, auksas, nanodariny.

Kaunas, 2021. 53 p.

Santrauka

Susidomėjimas sp^2 tipo anglies dangomis ir anglies nanodariniams išaugo pastebėjus, kad šie gali pagerinti padėklo savybes ir pagerinti pritaikomumą įvairiose srityse: elektronikos pramonėje, saulės elementų gamyboje, baterijų gamyboje ir k.t. Titano dioksido ir grafito tipo anglies dangos naudojamos gaminant saulės elementus, kadangi suformuotas kompozitas pasižymi platesniu šviesos spektro diapazonu dėl elektroninio laidumo grafito tipo anglies dangos ir titano dioksido laidumo juostos, rodo kur kas stabilesnę struktūrą, atsparesnę mechaniniams pažeidimams (sluoksniavimuisi, lupimuisi). Plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės yra populiarus anglies dangų formavimo metodas, dangos formavimo greitis yra didelis, gaunamos tolygios dangos, kontroliuojamos sp^2/sp^3 ryšių santykis, nesunkiai keičiant formavimo sąlygas (dujų tipas, dujų srauto dydis, padėklas, galia, nusodinimo laikas ir kitos sąlygos). Pastebėjus, kad metalinės priemonės keičia nusodinamos dangos savybes, pastarosios imtos įterpti į padėklą ir veikia kaip katalitiniai centrai. Šio darbo metu, anglies dangos formuotos plazma aktyvuotu cheminiu nusodiniu iš garų fazės metodu, keičiant generatoriaus galią ir dujų srautą vakuuminėje sistemoje. Dangos formuotos ant skirtingų padėklų: silicio, stiklo ir stiklo/titano dioksido su aukso dalelėmis. Anglies dangų formavimas tirtas naudojant elipsometrijos, Ramano spektroskopijos ir ultravioletinių spindulių-regimosios šviesos spektroskopiją. Tyrimas parodė, kad ant paviršių formuojasi tipinės amorfinės anglies dangos. Aukso dalelės sąlygojo sp^2 kiekio dangoje padidėjimą.

Milišauskienė Greta. Formation and Analysis of Amorphous Carbon Films on the Surface with Gold particles. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Živilė Rutkūnienė; Faculty of mathematics and natural sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology sciences (F), Technology of materials (F03).

Keywords: carbon, PECVD, gold, nanostructure.

Kaunas, 2021. 53 p.

Summary

Interest in sp^2 -type carbon coatings and carbon nanostructures has grown with the observation that these can improve substrate properties and improve applicability in a variety of fields: the electronics industry, solar cell manufacturing, battery manufacturing, and more. Titanium dioxide and graphite-type carbon coatings are used in the production of solar cells, as the formed composite has a wider light spectrum range due to the electronically conductive graphite-type carbon coating and titanium dioxide permeability band, showing a much more stable structure resistant to mechanical damage (delamination, peeling). Plasma-activated chemical vapor deposition is a popular method for forming carbon coatings, the coating formation rate is high, uniform coatings are obtained, and the sp^2/sp^3 ratio is controlled by easily changing the formation conditions (gas type, gas flow rate, substrate, power, deposition time, and other conditions). When it was noticed that metallic impurities change the properties of the abrasive coating, the latter were introduced into the substrate and act as catalytic centers. In this work, carbon coatings were formed by plasma-activated chemical vapor deposition by varying generator power and gas flow in a vacuum system. Coatings are formed on different substrates: silicon, glass and titanium dioxide with gold particles. The formation of carbon coatings was studied using ellipsometry, Raman spectroscopy, and ultraviolet-visible light spectroscopy. The study showed that typical amorphous carbon coatings are formed on surfaces. The gold particles caused an increase in the amount of sp^2 in the coating.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Anglies medžiagos, jų klasifikacija ir charakteristikos	12
1.2. Anglies nanodariniai ir jų charakteristikos, formavimo ir tyrimo metodai, taikymas.....	14
1.2.1. Anglies nanodomenai, nanojuostelės, nanoplokštelės.....	15
1.2.2. Anglies nanovamzdeliai ir nanopluoštai	16
1.2.3. Fulerenai	20
1.2.4. Anglies nanosvogūnai	22
1.2.5. Anglies nanokūgiai.....	22
1.2.6. Anglies nanoragai.....	24
1.3. Anglies dangų tyrimo metodai	25
1.4. Titano dioksido ir anglies kompozitai	27
1.5. Aukso dalelių įtaka anglies darinių sintezei	29
2. Tyrimo objektas ir metodai	31
2.1. Anglies dangų formavimas.....	31
2.1.1. Tyrimams naudotos medžiagos	31
2.1.2. Anglies dangų formavimas plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės	32
2.2. Anglies darinių tyrimo metodai.....	33
2.2.1. Ramano spektroskopija	33
2.2.2. Elipsometrija.....	35
2.2.3. UV-VIS Spektroskopija.....	36
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	38
3.1. Dangų suformuotų ant silicio padėklų analizė	38
3.2. Dangų formuotų ant Stiklo/TiO ₂ /Au padėklų analizė	44
Išvados	50
Literatūros sąrašas	51

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Skirtingo tipo ryšių tarp anglies atomų energija ir ilgis [2]	13
2 lentelė. Deimanto, grafito ir amorfinių anglies dangų charakteristikos [3]	13
3 lentelė. Anglies dangų formuotų ant silicio ir stiklo padėklų formavimo sąlygos.....	31
4 lentelė. Anglies dangų formuotų ant stiklo su TiO ₂ danga bei Au dalelėmis padėklų formavimo sąlygos	32
5 lentelė. RF-PECVD vakuuminės sistemos parametrai.....	33
6 lentelė. Silicio padėklo optinės konstantos [40].....	36
7 lentelė. Ramano spektroskopijos matavimų rezultatai ant Si padėklo.....	38
8 lentelė. Stiklas/TiO ₂ /Au padėklo Ramano smailės ir jų kilmė.....	44
9 lentelė. Ramano spektroskopijos matavimų rezultatai ant TiO ₂ /Au padėklo	46

Paveikslų sąrašas

1 pav. Anglies medžiagų tipai pagal sp^2/sp^3 ryšių santykį, vandenilio kiekį ir netvarkos laipsnį [1]	12
2 pav. Anglies atomo hibridizacijos [2]	12
3 pav. Grafenas ir skirtingai orientuotą grafeno monosluoksnį turinčios anglies struktūros: fulerenas, anglies nanovamzdelis, grafitas [8]	14
4 pav. Korio formos gardelės vienetiniai vektoriai a_1 ir a_2 [9].....	15
5 pav. Zigzago ir krėslo formos nanojuostelių kraštai [9]	15
6 pav. Anglies nanoplokštelės SEM nuotrauka [11].....	16
7 pav. 1D anglies nanovamzdelių pavyzdžiai, kurių skersmuo svyruoja nuo 1 nm iki šimtų nanometrų: a) fotelio, zigzago ir chiralinių vienasienių anglies nanovamzdelių schema (iš kairės į dešinę), b) vienasienis anglies nanovamzdelis, (c – d) daugiasienis anglies nanovamzdelis (MWCNT) be katalizatoriaus, e) MWCNT su katalizatoriaus dalele, f) didelis cilindrinis MWCNT, g) 1D grafito kristalas su nanogonaliu skerspjuviu, h) anglies kūgis, i) grafito daugiakampis kristalas su keliais antgaliais (rodyklė rodo suformuotą galiuką, tikriausiai dėl penkiakampio defekto), j) didelis mikrovamzdelis su nikelio katalizatoriaus dalele antgalyje ir (k) plonas MWCNT didesnio nanosiūlo šerdyje. (b – e ir h) TEM nuotraukos; kiti – SEM vaizdai [13].....	17
8 pav. Struktūriniai anglies nanovamzdelio ir anglies nanopluošto skirtumai, formuojant juos PECVD įranga. Anglies nanovamzdelis laikomas idealiu, kai $a=0$ [15].....	19
9 pav. C60 fulereno struktūra [1]	20
10 pav. 2 nm anglies svogūno susidarymas 2073 K temperatūroje. Pilka spalva yra sp^2 , raudona spalva yra sp^3 , o mėlyna spalva yra sp anglies atomo hibridizacijos [23]	22
11 pav. Anglies nanoragai, kūgiai ir svogūnai: a) TEM nanoragų nuotrauka, b) SEM kūginio grafito kristalo nuotrauka, c) TEM anglies svogūnų nuotrauka, d) nanoragų klasterio modelis, e) kūginių struktūrų formavimas įterpiant vieną arba daugiau penkiakampių į grafeno sluoksnį, f) kūginis augimas grafeno sluoksnyje, g) anglies svogūnas [13]	23
12 pav. Grafito tipo anglies dangų Ramano spektrai (514 nm) [17].....	25
13 pav. Tipinis anglies nanovamzdelio Ramano spektras (514 nm) [17].....	26
14 pav. Tipinis anglies nanokūgio Ramano spektras (514 nm) [17].....	27
15 pav. Titano dioksido ir grafito tipo anglies kompozitas [37].....	28
16 pav. Au dalelių suformuotų ant Si plokštelės SEM nuotraukos: vaizdas iš viršaus (apačioje) ir iš šono (viršuje) [39]	29
17 pav. a) SEM Au dalelių nuotrauka, b) anglies nanovamzdeliai ant Au dalelių [41].....	30
18 pav. RF-PECVD vakuuminė sistema [43]	33
19 pav. Šviesos bangų sklaidos atvejai: Relėjaus sklaida, Ramano sklaida: Stokso linijos ir anti-Stokso linijos, kur m – mažiausios energijos vibracinis lygmuo	34
20 pav. Tipiniai anglies dangų spektrai [2].....	34
21 pav. Tikriniai vektoriai Ramano G ir D modose [2]	35
22 pav. Elipsometro schema [43].....	36
23 pav. Spektoskopo Ocean USB4000 principinė schema [39]	37
24 pav. Anglies dangos ant 1-Si padėklo Ramano spektras 1900-3400 cm^{-1} intervale (64,5 cm^3/min , 50 W)	39
25 pav. Anglies dangos ant Si padėklo Ramano spektrai (64,5 cm^3/min): a – 100 W, b – 200 W, c – 400 W, d – 500 W, e – 600 W	40
26 pav. Stiklo ir anglies dangų pralaidumo spektrai (64,5 cm^3/min , 50-600W).....	42

27 pav. Anglies dangų ant Si padėklo Ramano spektrai ($7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$): a – 400 W, b – 500 W, c – 600 W, d – 800 W.....	42
28 pav. Stiklo ir anglies dangos pralaidumo spektras ($7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	43
29 pav. Anglies dangų ant Stiklas/TiO ₂ /Au padėklo Ramano spektrai ($64,5 \text{ cm}^3/\text{min}$): a – 50 W, b – 100 W, c – 600 W.....	47
30 pav. Anglies dangų ant Stiklas/TiO ₂ /Au padėklo Ramano spektrai ($7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$): a – 100 W, b – 200 W, c – 600 W, d – 800 W.....	48
31 pav. Pralaidumo spektrai Stiklas/TiO ₂ /Au padėklų ir suformuotų dangų prie 600 W esant skirtingiems acetileno dujų srautams: kairėje – $64,5 \text{ cm}^3/\text{min}$, dešinėje – $7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$	49

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

a-C - amorfinė anglis;

a-C:H - hidrogenizuota amorfinė anglis;

CNC - anglies nanokūgis;

CNH - anglies nanoragas;

CNO - anglies nanosvogūnas;

CNT - anglies nanovamzdelis;

DLC - deimanto tipo anglis;

GLC - grafito tipo anglis;

MWCNT - daugiasienis anglies nanovamzdelis;

PECVD - plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazes;

PLC - polimero tipo anglis;

RF - radijo dažnio;

SEM - skenuojantis elektronų mikroskopas;

SWCNT - vienasienis anglies nanovamzdelis;

TEM - transmisijos elektronų mikroskopas;

Įvadas

Anglies medžiagos sulaukė didelio susidomėjimo ypač tada, kai pastebėta, kad nanoskopinių matmenų anglies dariniai turi ypatingų savybių, kurios apima ir molekules ir nanodarinių savybes. Ieškoma būdų, kaip suformuoti kuo didesnio grynumo nanodarinius, kuriuos nesunkiai būtų galima pritaikyti įvairiose srityse. Anglies dangos vis dar išlieka aktualios ir įdomios, stengiamasi suformuoti naujų struktūrų, kaip tai buvo atrastas grafinas 2010 metais. Anglies medžiagos taikomos įvairiems paviršiams dengti siekiant apsaugoti nuo mechaninio poveikio, cheminio, padaryti katalitiškai aktyvius ar funkcionalius paviršius. Grafito tipo anglies dangos (GLC) naudojamos saulės elementų gamyboje kaip gerai sugeriantis ir elektronų rekombinaciją optimizuojantis sluoksnis. Titano dioksido ir anglies kompozitai naudojami vandens filtravimo įrenginiuose ir yra skirti skaidyti įvairius organinius junginius, suskaidant juos iki vandens ir anglies dvideginio molekulių. Deimanto tipo anglis dengiamos ant įvairių paviršių kaip apsauginiai mechaniškai nepažeidžiami sluoksniai. Plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės (PECVD) yra populiarus anglies dangų formavimo metodas, dangos formavimo greitis yra didelis, gaunamos tolygios dangos, kontroliuojamas jų sp^2/sp^3 ryšių santykis.

Kad pagerinti anglies medžiagų formavimo galimybes ir suformuoti norimas struktūras yra naudojami metalo pasluoksniai, kurie katalizuoja anglies nanostruktūrų augimą. Aukso nanodalelės disperguotos ant kieto paviršiaus veikia kaip katalitinis centras anglies struktūrai formotis. Aukso nanodalelės, disperguotos ant kietų paviršių, pastaraisiais metais sulaukė didelio dėmesio dėl daugybės pritaikymo sričių: katalizės, cheminių jutiklių ir saulės energijos prietaisuose. Aukso nanostruktūros formuojamos ant kietų paviršių, tokių kaip silicio dioksidas, stiklo padėklai. Aukso nanodalelės esančios ant kietų paviršių padeda išvengti dalelių sujungimo ir aglomeracijos, taip pat stabilizuoja nanostruktūras.

Darbo tikslas – ištirti technologinių nusodinimo parametrų įtaką anglies dangų suformuotų ant paviršių su aukso dalelėmis savybes

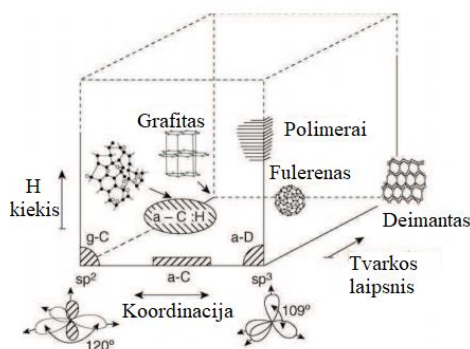
Darbo uždaviniai:

1. Atlikus literatūros analizę, įvertinti dangų nusodinimo sąlygas, kurios yra palankiausios formotis anglies nanodariniams ant padėklų su aukso dalelėmis.
2. Įvertinti kaip išlydžio galia ir dujų srautas įtakoja anglies dangų struktūrą ir jų savybes formuojant jas PECVD metodu iš acetileno dujų ant silicio padėklo ir parinkti optimalias grafito tipo dangų nusodinimo sąlygas.
3. Suformuoti atrinktomis nusodinimo sąlygomis amorfinės anglies dangas ant stiklo/titano oksido/aukso dalelės struktūros ir ištirti jų savybes.
4. Palyginti kaip suformuotos dangos keičia stiklo ir stiklo/titano oksido/aukso dalelės struktūros optinį pralaidumą UV-VIS metodu.

1. Literatūros apžvalga

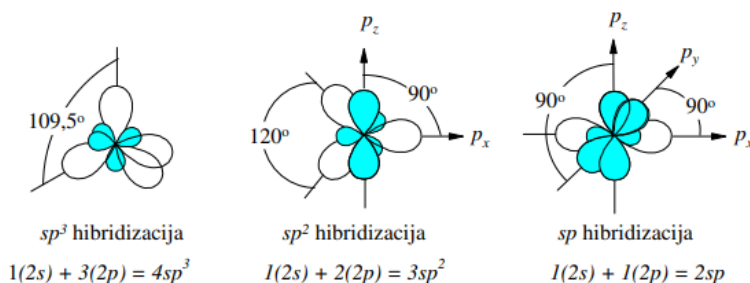
1.1. Anglies medžiagos, jų klasifikacija ir charakteristikos

Anglies medžiagų yra randama gamtoje ir jos gali būti sintezuojamos dirbtiniu būdu. Priklausomai nuo struktūrinių ypatybių, anglies medžiagos gali egzistuoti įvairiomis formomis: anglies nanostruktūros, stikliškoji anglis, aukšto tvarkos laipsnio pirolitinis grafitas (*angl.* highly ordered pyrolytic graphite (HOPG)), aktyvioji anglis, juodoji anglis, amorfinė anglis, deimantas, grafitas (žr. 1 pav.).



1 pav. Anglies medžiagų tipai pagal sp^2/sp^3 ryšių santykį, vandenilio kiekį ir netvarkos laipsnį [1]

Pagal hibridizacijoje dalyvaujančių orbitalių skaičių yra skiriamos trys anglies atomo hibridizacijos: sp^3 , sp^2 ir sp^1 (žr. 2 pav.). Deimantui yra būdinga sp^3 konfigūracija, kurioje keturios lygiavertės sp^3 hibridinės orbitalės yra išsidėsčiusios erdvėje taip, kad jas visas skiria $109,5^\circ$ kampas ir jos visos yra nukreiptos į tetraedro viršūnes. sp^3 hibridizacijai yra būdingi viengubi sigma (σ) ryšiai tarp šalia esančių atomų. sp^2 hibridizacijos atveju, pavyzdžiui grafito, trys iš keturių valentinių elektronų patenka į trigoniškai nukreiptas sp^2 orbitales, kurios formuoja σ ryšius. Šie ryšiai yra labai stiprūs ir išlaiko tvirtą daugiasluoksnę planarinę heksagonalę arba aromatinį žiedų struktūrą (grafenas) išilgai plokštumos (bazinė plokštuma). Orbitalės išsidėsto plokštumoje 120° kampu viena kitos atžvilgiu. Ketvirtas elektronas sp^2 atome yra $p\pi$ orbitaleje, kuri yra statmena σ ryšių plokštumai. Ši π orbitalė formuoja silpnesnius dvigubus π ryšius su vienu ar daugiau gretimų atomų. sp^1 konfigūracijoje du iš keturių valentinių elektronų patenka į σ orbitales, iš kurių kiekvienas formuoja σ ryšį nukreiptą išilgai x ašies. Kiti likę du elektronai patenka į $p\pi$ orbitales y ir z ašių kryptimis. Susidaro trigubi ryšiai tarp anglies atomų [1-3].



2 pav. Anglies atomo hibridizacijos [2]

Priklausomai nuo anglies atomo hibridizacijos tipo ir pagal ryšio energiją tarp anglies atomų, galime spręsti apie ryšio, vyraujančio anglies struktūroje, stiprumą (žr. 1 lentelę). Stiprūs ir orientuoti σ ryšiai lemia deimanto fizikines savybes: platų draustinės juostos plotį ($5,5$ eV), didelį atomų tankį, didelį

šiluminį laidumą kambario temperatūroje, mažą šiluminio plėtimosi koeficientą ir didžiausią elektrono ir skylės greitį, lyginant su bet kokių kitų puslaidininkiu. Tuo tarpu grafitas pasižymi stipriais σ ryšiais plokštumoje ir silpnais Van de Valso π ryšiais jungiančiais šias plokštumas [1,3].

1 lentelė. Skirtingo tipo ryšių tarp anglies atomų energija ir ilgis [2]

Ryšio tipas			Ryšio energija, kJ·mol ⁻¹	Ryšio ilgis, nm
σ	sp ³	C-C	347	0,154
$\sigma + \pi$	sp ²	C=C	606	0,133
$\sigma + 2\pi$	sp ¹	C≡C	828	0,120

Anglis gali egzistuoti įvairiomis formomis dėl anglies atomo hibridizacijos tipo ir gali būti tiek kristalinės tvarkingos struktūros, tiek netvarkingos, amorfinės struktūros (žr. 2 pav.). Netvarkingos, amorfinės struktūros anglis skirstomos pagal sp² ir sp³ ryšių santykį ir vandenilio kiekį medžiagoje: nehidrogenizuota amorfinė anglis (a-C), minkšta hidrogenizuota amorfinė anglis (a-C:H, gali būti polimero tipo anglis (PLC) arba grafito tipo anglis (GLC)), kieta hidrogenizuota amorfinė anglis (a-C:H, gali būti deimanto tipo anglis (DLC)), tetraedrinė hidrogenizuota arba nehidrogenizuota amorfinė anglis (ta-C:H arba ta-C). sp³ ryšių kiekis ir vandenio procentinė dalis skirtinguose anglies medžiagų tipuose pateikta 2 lentelėje. Anglies medžiagos panašios į deimantą yra elektros izoliatoriai ir yra permatomos, anglies atomai susieti ryšiais ir sudaro tetraedrinį išsidėstymą. Tuo tarpu anglies medžiagos panašios į grafitą yra elektros laidininkai, juodos spalvos, nepermatomos, o anglies atomai išsidėstę korio formos gardelėje [3].

2 lentelė. Deimanto, grafito ir amorfinių anglies dangų charakteristikos [3]

Anglies tipo medžiaga	sp ³ ryšių kiekis (%)	Vandenilio (H) kiekis (%)
Deimantas	100	0
Grafitas	0	0
ta-C	80–88	0
ta-C:H	70	30
a-C:H kieta	40	30–40
a-C:H minkšta	60	40–50

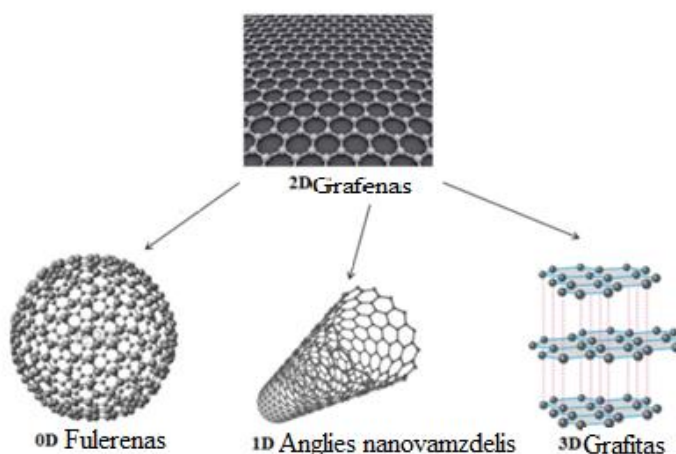
DLC pasižymi dideliu sp³ ryšių kiekiu (40–60 %), kuris ir lemia savybes panašias į deimanto: mechaninis kietumas (20–40 GPa), cheminis ir elektrocheminis inertiškumas, plati draustinė juosta, tankis 1,8–3,0 g/cm³ [3], optinis pralaidumas [1]. Priklausomai nuo dangos formavimo metodo ir sąlygų, vandenilio kiekis gali svyruoti nuo 20 iki 40 % DLC tipo dangose [3]. Medžiagos turinčios dar didesnį sp³ ryšių kiekį (70–90 %), ta-C (gali būti ir hidrogenizuota ta-C:H), pasižymi dar didesniu kietumu lyginant su DLC (40–60 GPa), didesniu medžiagos tankiu 2,5–3,5 g/cm³, vandenilio kiekis gali būti tarp 0–30 %. Minkštos amorfinės anglis, tokios kaip GLC ir PLC yra porėtos, kurių tankis mažas 0,6–2,0 g/cm³, paprastai vandenilio kiekis jose yra didesnis, o porėtumą ir elastingumą lemia C-H ryšiai [4].

Vandenilis a-C:H dangose įsiterpia modifikuodamas C-C tinklą. Didesnis sp³ ryšių kiekis yra gaunamas, kai vandeniliu prisotinamos C=C jungtys, kaip ≡CH_x grupės, arba retesnis atvejis, kai padidėja C-C ryšių kiekis. Dauguma sp³ jungčių yra prisijungusios vandenilį, todėl daug sp³ ryšių

turinčios a-C:H dangos yra minkštos, mažo tankio, PLC tipo dangos. Didėjantis H kiekis mažina sp^2 klasterių dydį ir padidina draustinės juostos plotį. Kai H kiekis nedidelis, sp^2 ryšiai dominuoja ir draustinės juostos plotis yra <1 eV. Esant kiek daugiau vandenilio – C-C sp^3 ryšiai pasiekia kiekio maksimumą, danga turi didžiausią tankį ir pasižymi DLC savybėmis, draustinės juostos plotis yra 1–1,8 eV. Esant didžiausiam H kiekiui, sp^3 kiekis yra didžiausias, ryšiai yra labiau polimeriniai, ir draustinės juostos plotis yra >1.8 eV. ta-C:H skiriasi tuo, kad didesnė sp^3 dalis atsiranda ties tam tikra, mažesne H kiekio verte 25–30 %. ta-C:H dangos turi kur kas daugiau C-C sp^3 ryšių nei a-C:H dangos, todėl yra didesnio tankio ir kietesnės [5, 6].

1.2. Anglies nanodariniai ir jų charakteristikos, formavimo ir tyrimo metodai, taikymas

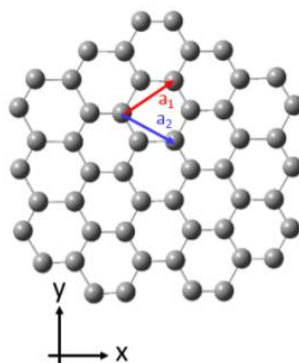
Anglies nanodariniai – tai anglies dariniai, turintys nanoskopinius matmenis. Laikoma, kad pirmasis iš nanomedžiagų buvo atrastas fulerenas (C_{60}) 1985 metais. C_{60} yra sudarytas iš penkiakampių ir šešiakampių anglies žiedų sudarytų iš sp^2 hibridizuotų anglies atomų. C_{60} susilaukė didžiausio dėmesio iš visų C_n fulerenų, kadangi jis turi savybių būdingų ir molekulei ir nanomedžiagai. Sekantys (1991) atrasti anglies nanovamzdeliai (*angl.* Carbon nanotubes (CNTs)). CNT sudarytas iš vieno ar daugiau (n) grafeno susuktų lakštų vienas ant kito į cilindrą formuojamą sp^2 hibridizuotais anglies atomais. Anglies nanovamzdelių skersmuo yra nuo kelių iki 100 nm, ilgis gali būti iki kelių milimetrų. Tokia sp^2 atomų hibridizacija susukta į cilindrą ir formuojanti CNT, pasižymi dideliu laidumu, stiprumu ir standumu. Nanodeimantai tapo populiarūs dar 90-taisiais, kai 1960 metais jie buvo netyčia atrasti rusų mokslininko. Tai daugiakampės (daugiasienės) dalelės, kurių dydis 2–10 nm. Jų struktūrą sudaro deimanto šerdis, sudaryta iš hibridizuotų sp^3 anglies atomų, kurie gali būti iš dalies padengti grafito apvalkalu arba amorfinė anglimi su kabančiomis jungtimis, kurias užbaigia funkcinės grupės. Vėliau (2004) išskirtas ir charakterizuotas grafenas. Grafenas yra vieno atominio sluoksnio sp^2 hibridizuotų anglies atomų išsidėsčiusių korio gardelėje, darinys. Dažnai tai pamatas formuoti grafitui arba CNT (žr. 3 pav.). Grafeno sluoksnis efektyviai praleidžia šilumą ir elektrą dėl neįprastos elektroninės struktūros. Naujų anglies nanodarinių ieškota ir toliau, dar 2010 metais pirmą kartą susintezuoti grafinai. Grafinai yra sudaryti iš sp ir sp^3 hibridizuotų anglies atomų, būtent dėl sp ryšių medžiaga skiriasi savybėmis nuo CNT ar grafeno [7].



3 pav. Grafenas ir skirtingai orientuotą grafeno monosluoksnį turinčios anglies struktūros: fulerenas, anglies nanovamzdelis, grafitas [8]

Grafenas yra plonas kristalo monosluoksnis, kurio hibridizacija tarp vienos s orbitalės ir dviejų p orbitalių sudaro trigonalinę planarinę struktūrą su trimis plokštumoje esančiais sp^2 sigma ryšiais ir vienu π ryšiu esančiu ne plokštumoje [3]. Sigma ryšiai yra atsakingi už gardelės tvirtumą, o π ryšiai

sujungti kovalentiškai su gretimais π ryšiais ir yra atsakingi už elektroninį laidumą. Du atomai turi sudaryti gardelę, kad būtų formuojamas kristalas, kurio gardelės vektoriai yra a_1 ir a_2 (žr. 4 pav.).



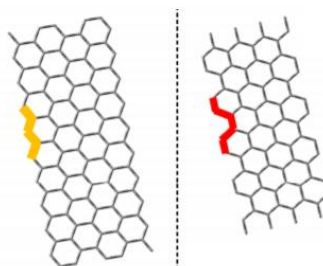
4 pav. Korio formos gardelės vienetiniai vektoriai a_1 ir a_2 [9]

sp^2 anglių savybės gali būti modifikuojamos vandenilio chemine absorbcija ant anglies atomo ir taip pakeičiamas sp^2/sp^3 santykis [9].

Yra žinomos ir kitos įvairios anglies nanoformos, tokios kaip vienasieniai arba daugiasieniai anglies nanovamzdeliai, bambuko nanovamzdeliai, nanovamzdelių miškai, nano-svogūnai, nanokūgiai, nanopluoštas, nanosienos, nanolapai, nanoplokštelės ir kitos. Grafenas yra šių nanodarinių statybinis blokas, nes jį transformuojant: sluoksniuojant, pjaunant, susukant, gali būti gaunamos visos šios išvardintos anglies formos. sp^2 hibridizaciją turinčias anglies medžiagas galima suskirstyti į tris grupes: (0D) molekulinės formos, (1D) cilindrinės nanoformos, (2D) sluoksniuotos nanoformos. Merlen ir kiti išskyrė dar ir ketvirtą grafeninių medžiagų grupę, kurią sudaro anglies pluoštai, grafitas, amorfinė anglis [9].

1.2.1. Anglies nanodomenai, nanojuostelės, nanoplokštelės

Nanodomenai (*angl.* nanodomains) - tai grafeno kraštai, pavadinti kaip 1D defektai, gali būti zigzago formos ir krėslo formos, priklausomai nuo šešiakampės grafeno krašto ribos formos (žr. 5 pav.). Nanojuostelės yra atribotos šiais kraštais, todėl turi savitas elektronines savybes [8].

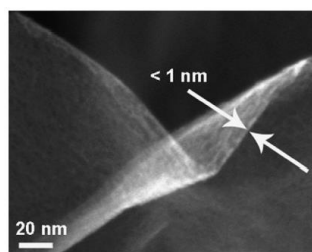


5 pav. Zigzago ir krėslo formos nanojuostelių kraštai [9]

Grafeno nanojuostelės (*angl.* graphene nanoribbons (GNRs)) – tai siauros grafeno juostelės, kurių vienmatė struktūra suteikia papildomų pranašumų, palyginti su grafeno lakštais. Didelis GNR matmenų santykis sumažina laidumą plėvelėse ir polimerų kompozituose. GNR struktūra ir fizinės savybės labai skiriasi priklausomai nuo sintezės metodo. Skiriami trys pagrindiniai GNR gamybos būdai: grafeno pjaustymas naudojant litografiją, iš apačios į viršų (*angl.* Bottom up) sintezė iš policiklinių molekulių ir anglies nanovamzdelių (CNT) atsegimas (*angl.* unzipping). Litografijos

metodu yra formuojami vienasluoksniai GNR ant pagrindo paviršiaus. Litografijos būdu pagaminti GNR yra plokščios formos. GNR litografija yra netinkama pramonei gamybai, be to, dėl būdingų šoninės litografijos raiškos apribojimo, pagaminti GNR turi nelygius kraštus. Iš apačios į viršų GNR gamyba apima daugiapakopę organinę sintezę, pagrįstą iš anksto susintetintų polimerų grandinių ciklizavimu. Šis metodas leidžia sukurti labai siauras juosteles su atomiškai tikslia kraštų konfigūracija. Nors didelis tikslumas ir siauras dydžių pasiskirstymas, atsirandantis dėl GNR sintezės iš apačios į viršų, gali duoti naudos ateityje, šiuo metu nėra jokių paruoštų naudoti metodų, kaip toliau apdoroti šias mažas struktūras. Ši technika dar nėra iki galo išnaudota, todėl artimiausiu metu sunku numatyti jos realų pritaikymą. Atsegimo metodas GNR gamyboje grindžiamas išilginiu MWCNTs atidarymu arba atsegimu. Pagrindinis šios sintezės pranašumas yra tas, kad palyginti su pirmaisiais dviem, yra daug našesnis ir pigesnis. Šiuo metu perspektyviausios GNR medžiagos yra polimerų kompozitai ir elektrodinės medžiagos energijai kaupti. Tikimasi, kad šios mažiųjų struktūrų sulauks didesnio susidomėjimo, nes jos bus lengviau prieinamos tyrėjams ir išsamiau suprantamos jų unikalios savybės [10].

Anglies nanoplokštelės (*angl.* carbon nanoplates) susideda iš daugiau kaip 80 % sp^2 hibridizuotos anglies atomų ir šių plokštelių storį galima nesunkiai kontroliuoti. Tai itin plona (< 1 nm) struktūra (žr. 6 pav.), kuri leidžia efektyviai organizuoti beveik idealiai lygiagrečiai orientuotų grafitinių domenų augimą ir selektyviai sukurti vienodo dydžio mikroporas struktūroje. Anglies nanoplokštelės pasižymi didele adsorbcija, dideliu selektyvumu ir greita sorbcijos kinetika atskiriant dujas [9, 11].

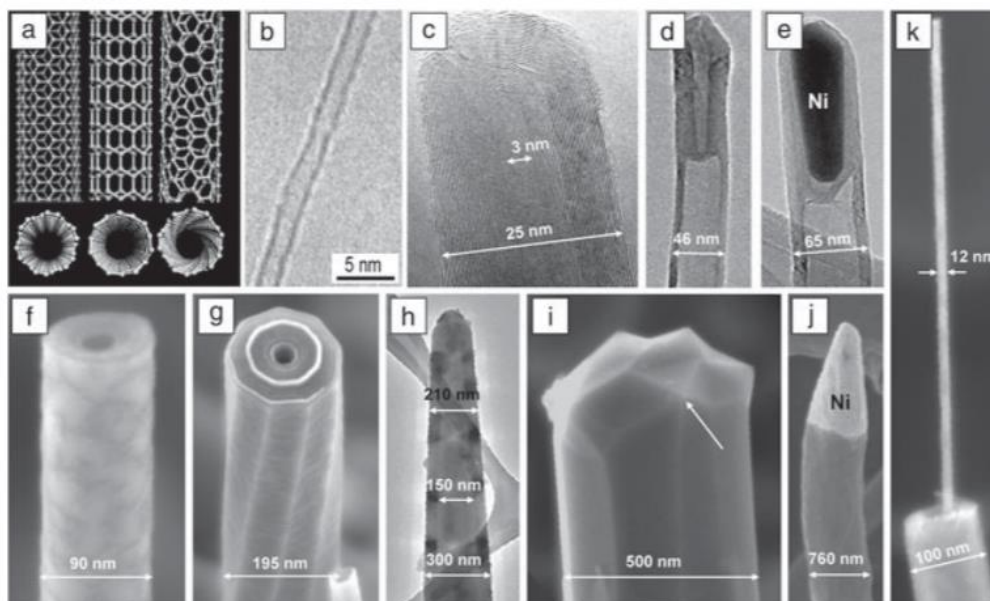


6 pav. Anglies nanoplokštelės SEM nuotrauka [11]

1.2.2. Anglies nanovamzdeliai ir nanopluoštai

Anglies nanovamzdeliai (*angl.* carbon nanotubes (CNTs)) yra cilindrinės molekulės, susidedančios iš suvyniotų vieno sluoksnio anglies atomų (grafeno) lakštų. CNTs atradimas siejamas su Sumio Iijima (1991) išleista publikacija leidinyje „Gamta“ (*angl.* „Nature“) („Sraigtiniai grafito anglies mikrovamzdeliai“), kurioje pranešama apie daugiasienių anglies nanovamzdelių atradimą. CNTs gali būti vienasienių (*angl.* single walled carbon nanotube (SWCNTs)), kurių skersmuo yra mažesnis nei 1 nm, arba daugiasienių (*angl.* multi walled carbon nanotube (MWCNTs)), susidedantys iš kelių nanovamzdelių, kurių centras yra vienas ir tas pats ir kurių skersmuo gali siekti daugiau nei 100 nm (žr. 7 pav.). CNT ilgis gali siekti kelis mikrometrus ar net milimetrus. CNT – tai susuktas grafeno lakštas, dėl šios priežasties CNT turi savybių panašių į grafeną. Kaip ir grafenas, CNTs esantys anglies atomai yra chemiškai sujungti sp^2 jungtimis, todėl pasižymi molekulinės sąveika. Dėl van der Valso ryšių tai yra ypač didelio stiprumo, mažo svorio medžiagos, pasižyminčios dideliu elektriniu ir šiluminiu laidumu. Grafeno sluoksnių susisukimo kryptis (sulisukimo arba chiralinis vektorius) lemia nanovamzdelių elektrines savybes. Chiralumas apibūdina nanovamzdelio šešiakampio anglies-atomo gardelės kampą. Fotelio nanovamzdeliai (*angl.* armchair) – taip vadinami dėl fotelio formos kraštų, nes turi identiškus chiralinius indeksus ir pasižymi kaip geri laidininkai. Jie nepanašūs į

zigzaginius (*angl.* zig-zag) nanovamzdelius, kurie gali būti puslaidininkiai. Pasukus grafeno lakštą 30 laipsnių kampu, formuojamas nanovamzdelis gali iš fotelio tipo vamzdelio susiformuoti į zigzago tipo vamzdelį arba atvirkščiai [9, 12].



7 pav. 1D anglies nanovamzdelių pavyzdžiai, kurių skersmuo svyruoja nuo 1 nm iki šimtų nanometrų: a) fotelio, zigzago ir chiralinių vienasienių anglies nanovamzdelių schema (iš kairės į dešinę), b) vienasienis anglies nanovamzdelis, (c – d) daugiasienis anglies nanovamzdelis (MWCNT) be katalizatoriaus, e) MWCNT su katalizatoriaus dalele, f) didelis cilindrinis MWCNT, g) 1D grafito kristalas su nanogonaliu skerspjuviu, h) anglies kūgis, i) grafito daugiakampis kristalas su keliais antgaliais (rodyklė rodo suformuotą galiuką, tikriausiai dėl penkiakampio defekto), j) didelis mikrovamzdelis su nikelio katalizatoriaus dalele antgalyje ir (k) plonas MWCNT didesnio nanosiūlo šerdyje. (b – e ir h) TEM nuotraukos; kiti – SEM vaizdai [13]

MWCNTs pasižymi dideliu laidumu, tuo jie yra panašūs į metalus. Tuo tarpu SWCNTs laidumas priklauso nuo jų chiralinio vektoriaus: vamzdelis gali elgtis kaip metalas ir būti laidus elektros srovei, gali veikti kaip puslaidininkis arba dielektrikas. Pavyzdžiui, pakeitus chiralinio vektoriaus kampą, taip kad grafeno struktūrinių vienetų vizulus sraigto aukštis taptų aukštesnis, SWCNT gali iš laidininko virsti į plačią laidumo juostą turintį puslaidininkį. CNTs be elektrinių savybių, kurias parėmė iš grafeno, jie taip pat turi unikalių šiluminių ir mechaninių savybių, dėl kurių jie pageidaujami kuriant naujas medžiagas: mechaninė tempimo jėga gali būti 400 kartų didesnė lyginant su plienu, tai itin lengvos medžiagos, kurių tankis sudaro šeštadalį plieno tankio, šiluminis laidumas yra geresnis nei deimanto, kraštinių (ilgio ir pločio) santykis yra didelis (didesnis nei 1000 kartų), todėl atsižvelgiant į jų ilgį, CNTs yra ypač ploni, vamzdelio užapvalinto galiuko paviršiaus plotas yra sąlyginai mažas, dėl to CNTs pasižymi koncentruotu elektrinis laukas ir didesniu elektrinio lauko stipriumi. Kaip ir grafitas, CNTs yra chemiškai stabilūs ir praktiškai atsparūs bet kokiam cheminiam poveikiui, nebent yra tuo pačiu metu veikiami ir aukštos temperatūros, ir deguonies - ši savybė daro juos ypač atsparius korozijos poveikiui. Dėl tuščiavidurės vamzdelio struktūros, į jų vidų gali būti įterptos įvairios nanomedžiagos, tokiu atveju vamzdelis veikia kaip šiuos įterptinius atskiriantis ir apsaugantis barjeras nuo supančios aplinkos – tai itin naudinga savybė, kuri yra plačiai taikoma nanomedicinoje vaistų pramonėje. CNTs yra taikomi elektroninių prietaisų, cheminių/elektrocheminių ir biosensorių, tranzistorių, elektronų lauko spinduolių, ličio jonų akumuliatorių, baltos šviesos šaltinių, vandenilio kaupimo elementų, katodinių spinduolių vamzdžių (*angl.* cathode

ray tubes (CRT)), elektrostatinės iškrovos (*angl.* electrostatic discharge (ESD)) ir elektros ekranavimo (*angl.* electrical-shielding) sistemose. Skiriami trys pagrindiniai CNTs gamybos būdai: lankinis išlydis (*angl.* arc discharge), grafito abliacija lazeriu ir cheminis nusodinimas iš garų fazės (*angl.* chemical vapor deposition (CVD)). Pirmuosiuose dviejuose procesuose grafitas yra deginamas elektra arba lazeriu, o CNTs, besivystantys dujinėje fazėje, yra atskiriami. Formuojant visais trimis metodais paprastai yra naudojami metalai kaip katalizatoriai (Fe, Co, Ni ir kiti). CVD metodas itin populiarus, nes leidžia gaminti didesnius CNT kiekius lengviau kontroliuojamomis sąlygomis ir mažesnėmis sąnaudomis. CVD procese galima sujungti metalinį katalizatorių (pvz., Fe) su anglies turinčiomis darbinėmis dujomis (tokiomis kaip vandenilis arba anglies monoksidas), kad susidarytų anglies nanovamzdeliai aukštos temperatūros krosnyje. CVD procesas gali būti grynai katalizinis arba palaikomas plazma. Pastarajam reikia šiek tiek žemesnės temperatūros (200–500 °C) nei kataliziniui procesui (iki 750 °C), ir juo siekiama sukurti „į vėją panašų“ CNTs augimą. Nors sintetiniai metodai buvo patobulinti, norint gauti labai grynus anglies nanovamzdelius, šalutinių produktų, turinčių priemaišų, tokių kaip metalinės kapsulės nanodalelės, metalinės dalelės anglies nanovamzdelio gale ar amorfinė anglies susidarymas yra neišvengiamas reiškinys, nes metalinės nanodalelės yra būtinos nanovamzdelių augimui. Šios pašalinės nanodalelės, taip pat struktūriniai defektai, atsiradę sintezės metu yra nepageidaujami, nes jie modifikuoja pagamintų anglies nanovamzdelių fizikines-chemines savybes. Dėl šios priežasties suformuotų anglies nanovamzdelių sluoksniai yra papildomai apdorojami rūgštimi ar ultragarsu gamybos proceso pabaigoje [12].

CNTs naudojami ten, kur reikalingas didelis atsparumas, ilgaamžiškumas, elektrinis laidumas, šiluminis laidumas ar svarbus svoris. Šiuo metu CNTs daugiausia naudojami kaip sintetinių medžiagų priedai. CNTs yra komerciškai prieinami kaip milteliai, t.y. labai susipainiojusios ir aglomeruotos formos, kurias reikia išpainioti ir tolygiai paskleisti substrate. Anglies nanovamzdeliai taip pat gali būti suverti į pluoštus, kurie ne tik žada įdomių galimybių specializuotiems tekstilės gaminiams, bet ir gali padėti įgyvendinti utopinį projektą – kosminį liftą [9].

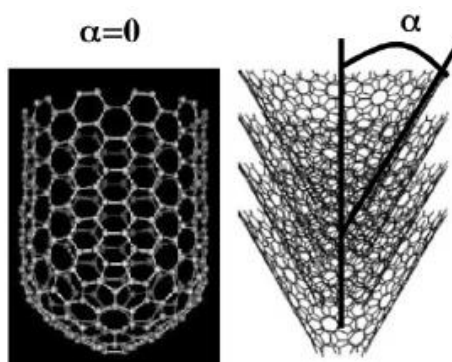
Anglies nanovamzdeliai sudarantys nanokompozitus pasižymi dideliu atsparumu dilimui ir atsparumu lūžiams, pasižymi antistatinėmis savybėmis ir lengvumu. Siekiama įgyvendinti idėją, kuria pažangūs CNTs kompozitai sumažins orlaivių ir erdvėlaivių svorį iki 30 %. Šios kompozicinės medžiagos jau yra naudojamos sporto prekių gamybai (dviračių rėmai, teniso raketės, ledo ritulio lazdos, golfo lazdos ir kamuoliukai, slidės, baidarės; sportinės rodyklės), buriavimo atributikai gaminti (stiebai, korpusai ir kitos burlaivių dalys), tekstilės gaminiams (antistatiniai ir elektrai laidūs tekstilės gaminiai, „išmaniosios tekstilės“, neperšaunamos liemenės, vandeniui atsparios ir antipireninės medžiagos), automobilių pramonėje, aeronautikoje ir net kosmose (lengvi, labai tvirti konstrukciniai kompozitai), pramonės inžinerijoje (vėjo turbinos menčių, pramoninių robotų ginklų dangos), apsaugai nuo elektrostatinio krūvio (elektrai laidai ir lanksti CNT plėvelė, specialiai pritaikyta kosmosui) ir radiacijos ekranavimui CNTs pagrindu pagamintomis nanoputomis (*angl.* nanofoams) ir aerogeliais. Nepaisant grafeno ir kitų dvimačių (2D) medžiagų populiarumo augimo, puslaidininkiai vienasieniai anglies nanovamzdeliai vis dar laikomi stipriais kandidatais į naujos kartos didelio našumo, itin didelio masto plonasluoksnius tranzistorius, taip pat į opto-elektroninius prietaisus silicio elektronikai pakeisti. Vienas iš svarbiausių klausimų yra tai, ar CNT tranzistoriai turi veikimo pranašumą, palyginti su siliciu, esant 10 nm ilgio ilgiui. Manoma, kad labai maža efektyvi nešiklių masė prisidėtų prie tunelinių reiškinų, dėl kurių prietaisai suges ties 15 nm – tai nuomonė, paremta keletu teorinių tyrimų, kuriuose buvo tyrinėjami nanovamzdelių įtaisai tokiais matmenimis. Tuo tarpu kiti yra įsitikinę, kad itin plonas vienasienių anglies nanovamzdelių korpusas

(1 nm skersmens) leis pasiekti sklandų tranzistoriaus veikimą net iki 10 nm ilgio diapazone. Dauguma CNTs pagrindu veikiančių jutiklių yra lauko tranzistoriai (FET) – nors CNTs yra tvirtos ir inertinės struktūros, jų elektrinės savybės yra ypač jautrios įvairių molekulių krūvio pernešimui. CNT-FET plačiai naudojami tokioms dujoms, kaip šiltnamio efektą sukeliančios dujoms, aptikti, kur CNT funkcionalizacija yra svarbi, kad jie būtų selektyvūs tikslinei analizei. Mokslininkai sukūrė lanksčius vandenilio jutiklius, naudodami SWCNTs, dekoruotus paladžio nanodalelėmis [9, 14].

Lauko emisijos rodymo (FED) technologija leidžia sukurti naują didelio ploto, didelės skiriamosios gebos, pigių plokščiųjų ekranų klasę. Tačiau norint gaminti FED, reikia tiksliai auginti CNT dydžius ir tankį. Aukštis, skersmuo ir antgalio aštrumas veikia įtampą, o tankis - srovę. Nors atskiri nanovamzdeliai sukuria atskiras smulkias optines absorbcijos ir emisijos smailes, makroskopinės struktūros, susidedančios iš daug CNT, taip pat rodo įdomų optinį elgesį. Pavyzdžiui, milimetro ilgio lygiuotų MWCNT pluoštas skleidžia poliarizuotą šviesą, o SWCNT pluoštai suteikia didesnį ryškumą, esant žemesnei įtampai, palyginti su įprastais volframo siūlais [9].

Anglies nanovamzdeliai taip pat naudojami gaminant apsaugines tekstilės medžiagas su kvėpuojančiomis membranomis. Šios membranos užtikrina vandens garų transportavimo greitį, kuris viršija komercinių kvėpuojančių audinių, tokių kaip „GoreTex“, normas, nors CNT poros yra tik kelių nanometrų pločio. Svarbiausia, kad jie taip pat apsaugo nuo biologinių veiksnių dėl labai mažo porų dydžio, mažesnio nei 5 nanometrų pločio. Biologinės dalelės, tokios kaip bakterijos ar virusai, yra daug didesnės už šias poras (paprastai yra didesnės nei 10 nm). Siekdami, kad šios membranos taip pat apsaugotų nuo cheminių veiksnių, kurių dydis yra daug mažesnis, tyrėjai modifikavo CNT paviršius funkcinėmis grupėmis, reaguojančiomis į chemikalus. Šios funkcinės grupės turėtų eliminuoti chemikalus jiems dar neprasikverbus pro tekstilės poras [9].

Anglies nanopluoštai (angl. carbon nanofibers (CNFs)) jų skersmuo paprastai yra nuo 10 iki 500 nm, o ilgis – nuo 0,5 iki 200 μm . CNF struktūra nėra tokia tvirta kaip CNT. Jie susideda iš kelių anglies formų ir (arba) kelių grafito sluoksnių, kurie yra suformuoti įvairiais (a) kampais ant amorfinės anglies (žr. 8 pav.). CNF turi panašias savybes kaip CNT, tačiau jų atsparumas tempimui yra mažesnis dėl amorfinės ir pilnavidurės struktūros [9].



8 pav. Struktūriniai anglies nanovamzdelio ir anglies nanopluošto skirtumai, formuojant juos PECVD įranga. Anglies nanovamzdelis laikomas idealiu, kai $\alpha=0$ [15]

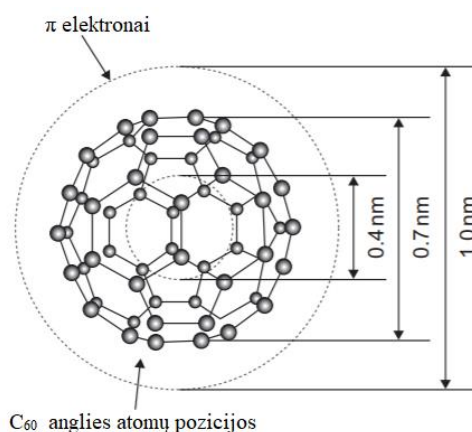
Anglies nanopluoštai gali būti sintetinami naudojant įvairius metalus miltelių pavidalu kaip katalizės elementus [16]. Be metalų miltelių pavidalu, anglies nanopluoštams augti yra veiksmingi ir kiti katalizatorių tipai: marlės, folijos, vielos metalų dalelės. Medžiagos pobūdis turi tiesioginės įtakos morfologijai ir savybėms. Ruošiant katalizatorių, siekiama vienodo metalų dalelių pasiskirstymo.

Tam tikro metalo metalinės dalelės gali būti įvedamos ant pagrindo paviršiaus įvairiais metodais, ir jos yra pagrįstos arba vandeniniu, arba nevandeniu impregnavimu metalų druskų tirpalais arba garinant organinius junginius, kuriuose yra metalų dalelių [16]. CVD būdu pagamintas anglies nanopluoštas pasižymi mažu tankiu, dideliu stiprumu, laidumą ir šiluminiu stabilumu, taip pat turi privalumų, tokių kaip nedidelis defektų skaičius, didelis paviršiaus plotas ir kompaktiška konstrukcija [17].

PECVD sistemose dažniausiai auginamas anglies nanopluoštas esant Ni arba Pd katalizei. Tokiu būdu gaunami perorientuoti daugiasieniai anglies nanovamzdeliai, kurie katalizatorius dėka tvirčiau laikosi ant nusodinamo padėklo [18]. PECVD metodas leidžia auginti anglies nanovamzdelius ir nanopluošta esant žemai temperatūrai. Boskovičius ir kt. įrodė, kad galima pasiekti RF-PECVD anglies nanodalelių sintezę kambario temperatūroje. Vėliau Minea ir kiti įrodė, kad naudojant PECVD anglies nanodalelės gali augti kambario temperatūroje. Nors MWCNT ir nano pluoštų sintezė pasiekta naudojant PECVD žemoje temperatūroje, SWCNT sintezė vis dar išlieka aukšto temperatūros procesas (800–1200°C) [19].

1.2.3. Fulerenai

Fulerenas C_{60} susideda iš 20 šešiakampių ir 12 penkiakampių žiedų, kurie sudaro ikozohedrinę simetriją uždaro narvelio struktūroje (žr. 9 pav.). Fulerene kiekvienas anglies atomas yra sujungtas su trimis kitais anglies atomais ir yra hibridizuotas sp^2 . C_{60} molekulė turi du ryšių ilgius – 6:6 žiedinės jungtys laikomos dvigubomis jungtimis ir yra trumpesnės nei 6:5 jungtys. C_{60} nėra „superaromatinė“ struktūra, nes ji linkusi neformuoti dvigubų ryšių penkiakampiuose žieduose, dėl to prastėja elektronų delokalizacija. Dėl šios priežasties C_{60} elgiasi kaip elektrono neturintis alkenas ir noriai reaguoja su elektronais praturtintomis struktūromis. Teoriškai gali egzistuoti begalinis skaičius fulerenų, jų visų struktūra pagrįsta penkiakampiais ir šešiakampiais žiedais ir sukonstruota pagal ikozaedrų formavimo taisyklės [20].



9 pav. C_{60} fulereno struktūra [1]

Pagrindinės fulerenų savybės: tankis $1,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lūžio rodiklis 2,2 (600 nm), virimo temperatūra didesnė nei 800 K, varža $1014 \Omega\cdot\text{m}^{-1}$. Fulerenų sluoksnis panašus į smaragdinės spalvos suodžius, kurie yra labai smulkūs juodi milteliai. Tuo tarpu fuleritai yra rudi ar juodi milteliai, o C_{60} pasižymi kietumu ir juoda spalva. Taip pat nustatyta, kad fulerenai tirpsta paprastuose tirpikliuose, tokiuose kaip benzenas, toluenas arba chloroformas. C_{60} fulerenas pasižymi šiomis charakteristikomis (žr. 9 pav.): vidutinis išorinis skersmuo 1 nm, vidinis skersmuo – 0,4 nm, vidutinis C-C atstumas $1,44 \text{ \AA}$, FCC (*angl.* face centered cubic) gardelės konstanta $14,17 \text{ \AA}$. Masės tankis $1,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, šilumos

laidumas (esant 300 K) $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$. Dauguma fulerenų buvo aptikti anglies suodžiuose elektronų mikroskopu. Taip pat buvo atrasti anglies, kurie susideda iš anglies „narvų“ vienas kito viduje, panašiai kaip rusiškos lėlės. Hipotetinės struktūros anglies narvams buvo sudarytos ne iš penkiakampių ir šešiakampių žiedų (pvz., C_{60}), bet iš šešiakampių (7 narių) žiedų [12].

C_{60} fullerenams gaminti paprastai naudojami trys metodai: Hufmann'o-Kratschmer'io procedūra, apimanti lanko išlydį tarp grafito strypų helio atmosferoje, deginant benzina bedeguoje aplinkoje arba policiklinių aromatinių angliavandenilių kondensavimas pirolizės dehidrinimo ar dehidrohalogenavimo būdu. Pirmuoju fulerenų gamybos metodu garinta anglis lazeriu inertiškoje atmosferoje. Tokiu būdu gaunami tik mikroskopinių matmenų fulerenai. Kratschmer'is ir Hufmann'as (1990) sukūrė naujo tipo aparatą, kuriame lankinis išlydis naudojamas grafitui garinti. Tokioje sistemoje naudojamos helio dujų, maždaug 100 torų slėgio. Gaunami juoda, į suodžius panaši medžiaga, kuri surenkama nuo stiklinių paviršių surenkant visą medžiagą. Iki 10 % suodžių dalies sudaro C_{60} . Tada suodžiuose esantys fulerenai ekstrahuojami tirpinant toluene, tirpiklis (toluenas) pašalinamas rotaciniu garintuvu, paliekant kietą daugiausia C_{60} mišinį su nedideliais kiekiais didesnių fulerenų. Grynasis C_{60} gaunamas skysčių chromatografijos būdu. Mišinys ištirpinamas toluene ir pumpuojamas per aktyvintos anglies kolonėlę, sumaišytą su silikageliu. Pirmiausia pasirodo purpurinė C_{60} , paskui raudona C_{70} . Skirtingų spalvų tirpalai surenkami atskirai, o toluenas pašalinamas rotaciniu garintuvu. Jei penkiakampio formos struktūros iš tikrųjų yra mažiausios bet kokio atviro anglies tinklo energijos formos, tuomet galima lengvai įsivaizduoti, kad gali būti įmanoma gauti didelio našumo C_{60} sintezę. Tokiu atveju reikia pakoreguoti anglies klasterio augimą taip, kad kiekvienas atviras klasteris turėtų pakankamai laiko įsitaisyti į penkiakampio žiedo struktūrą ir toliau augti. Šis kinetikos kelias vadinamas Pentagono keliu (*angl.* Pentagon road). Formuojant fulerenus yra reikalinga, kad klasterio augimo temperatūra būtų pakankamai aukšta, kad užaugtų atvira struktūra, kad jos sektų penkiakampę struktūrą, tačiau kad temperatūra nebūtų per aukšta, kad būtų galima plačiai pertvarkyti ir sumontuoti aukštus aktyvinimo barjerus, būtinus konvertuoti konstrukciją iš atviro penkiakampio kelio konstrukcija į uždarą fulereną. Atliekant K-H eksperimentą, anglies radikalai susidaro lėtai išgarinant įkaitinto grafito strypo paviršių. Čia anglies garų tankis yra daug mažesnis nei pulsuojančio lazerio garavimo metu, taigi ir klasterizacijos greitis yra mažesnis. Nors anglies lanko garinimo mechanizmas žymiai skiriasi nuo atspariai šildomo anglies strypo (nes jis susijęs su plazma), nustatoma, kad optimalus helio slėgis C_{60} susidarymui kiekvienu atveju yra labai panašus. Svarbus ne tiek garinimo būdas, kiek sąlygos, vyraujančios kondensuojantis anglies garams. Reguluojant helio dujų slėgį, galima reguliuoti anglies garų migracijos greitį nuo karšto grafito strypo ir taip kontroliuoti efektyvią temperatūrą ir anglies radikalų tankį regione, kur grupių dydis yra netoli C_{60} susidarymo [12, 20, 21].

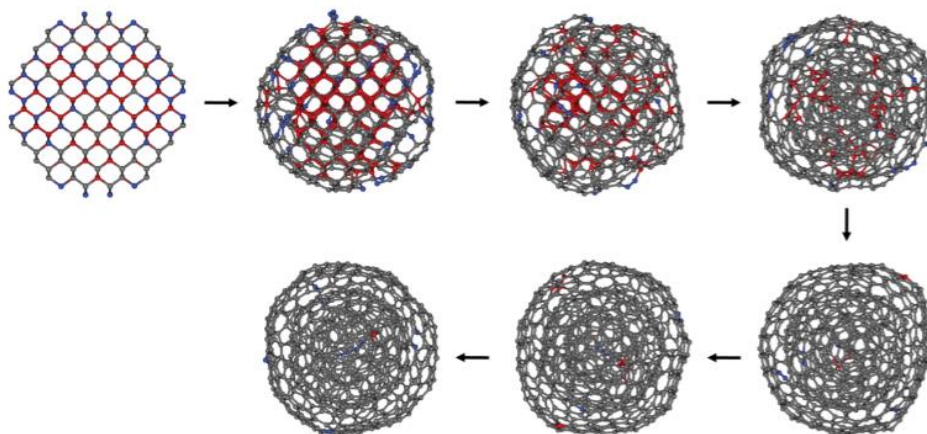
C_{60} ir C_{70} pasižymi panašiomis savybėmis, pastebėta turi akceptorinių savybių, tuo tarpu C_{76} pasižymi abiem elektronų donoro ir akceptoriaus savybėmis [21].

Fulerenų junginiai gali būti klasifikuojami pagal dvi skirtingas kategorijas: eksohedrą (narvo viduje) ir endohedrą (už narvelio). Pirmųjų pavyzdžiai apima metalus, uždarytus C_{82} narve, o antrųjų pavyzdžiai apima pereinamųjų metalų kompleksus, pvz., su Ir, taip pat grynai organinius fragmentus, sujungtus su fulerenu narve. Fulerenai elgiasi kaip elektronų stokojantys alkenai ir reaguoja su elektronais turtingomis rūšimis, tokiomis kaip halogenai. Kadangi C_{60} struktūra yra tuščiavidurė, joje yra vietos vienam ar daugiau kitų atomų, todėl bandoma įterpti ir metalinį atomą [21].

1.2.4. Anglies nanosvogūnai

Anglies nanosvogūnai (*angl.* carbon nano-onions (CNOs)) yra 0D anglies nanodalelės, kurios sudarytos iš daugiasluoksnių uždarytų apvalkalų, kurie apgaubia vienas kitą taip kaip svogūne. CNOs skersmuo paprastai būna nuo 1,4 iki 50 nm, vidinis tarp sluoksnių skersmuo siekia 3,4 Å, o jų šerdyje paprastai yra C₆₀ arba C₈₀ fulerenas. CNOs matmenys ir struktūra gali kisti priklausomai nuo formavimo metodo [22].

Šiuo metu yra daugybė įvairių formų ir dydžių CNOs sintetinimo metodų. Grafitinių dalelių nusėdimas nuolatine lanko iškrova ant neigiamo elektrodo formuoja ne sferines, briaunuotas, įvairaus dydžio grafitines daleles, turinčias 3–10 nm tuščiavidurę erdvę centre. Banguota struktūra ir grafitinių tinklų uždarymas apšvitinant elektronų spinduliais lemia, kad CNOs yra 47 nm (70 apvalkalų) iki kelių mikrometrų skersmens, kur sferiškumas mažėja didėjant skersmens dydžiui. Povandeninis lankinis išlydis tarp dviejų grafito elektrodų formuoja 4–36 nm skersmens CNOs; kitos anglies nanomedžiagos yra šalutiniai šio metodo produktai. Terminis nanodeimantų atkaitinimas 1500°C temperatūroje esant dideliame vakuumui lemia beveik sferines ir daugiakampes 3–10 nm skersmens CNOs struktūras (žr. 10 pav.). Terminis nanodeimantų atkaitinimas 1650°C temperatūroje esant He atmosferai lemia 5–6 nm (6–8 apvalkalai) CNOs. Sintezė be katalizatorių, termolizuojant NaN₃ – C₆Cl₆ po Ar ar oru, formuoja 50–100 nm skersmens CNOs su dideliais 20–25 nm skersmens šerdimi. Termiškai kaitinant gliceriną su magnio milteliais 650 °C temperatūroje per 12 valandų, gaunamas didelis 60–90 nm skersmens CNO darinys [22, 23].



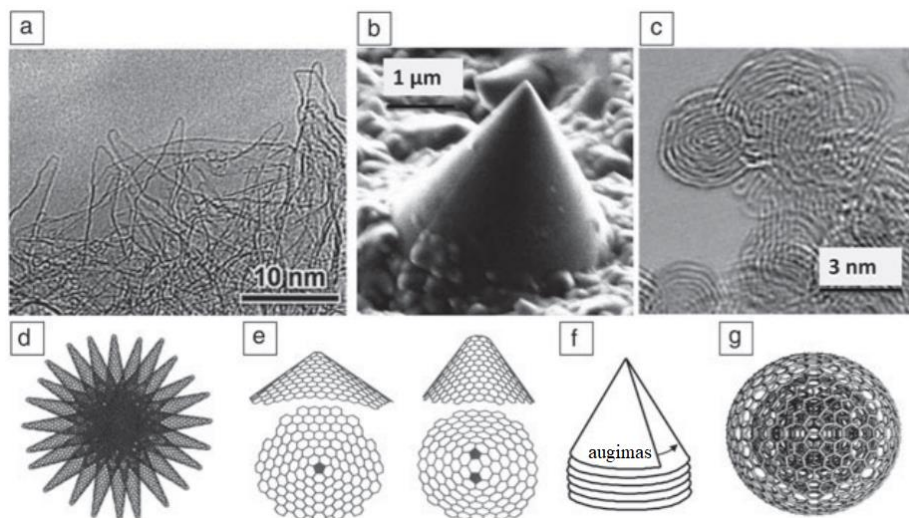
10 pav. 2 nm anglies svogūno susidarymas 2073 K temperatūroje. Pilka spalva yra sp², raudona spalva yra sp³, o mėlyna spalva yra sp anglies atomo hibridizacijos [23]

Kaip ir daugelis kitų anglies nanomedžiagų, CNOs (p-CNO) yra hidrofobiškos, p-CNO tirpumas yra mažas. Šį tirpumo stygių galima sumažinti modifikuojant pačią nanomedžiagą, pavyzdžiui oksiduojant. Įprastos struktūros sutrikdymas turi įtakos būdingoms CNO savybėms, tokioms kaip jų reaktyvumas, mechaninis tvirtumas ir laidumas [22, 24].

1.2.5. Anglies nanokūgiai

Anglies nanokūgiai (*angl.* carbon nanocones) – tai skirtingos grafito kristalų formos. Šios dalelės egzistuoja su penkiais skirtingais viršūnės kampais ir turi tiksliai apibrėžtą simetriją, kurią nulemia tik kūgio galiuko topologija.

Anglies kūgiai gali būti sudaryti iš išlenktų grafito lakštų, suformuotų kaip atviri kūgiai. Kūgių konstrukcija gali būti vizualizuojama kaip iškirptas lakštas iš plokščio grafeno ir sujungus jo kraštus. Tokiu būdu yra formuojamos jungtys be dislokacijos. Kūgio viršūnėje sukuriama n penkiakampių ir susiformuoja skirtingi kūgio viršūnės kampai $\alpha=2 \cdot \arcsin [(6-n)/6]$, $112,9^\circ$, $83,6^\circ$, $60,0^\circ$, $38,9^\circ$, $19,2^\circ$ atitinka įterptus 1, 2, 3, 4 ar 5 penkiakampius. Reiktų atkreipti dėmesį, kad šie dariniai skiriasi nuo anglies nanoragų (*angl.* carbon nanohorns), kurie natūraliai pasitaiko formuojant kūgines anglies struktūras. Nanoragai turi į ploną pluoštą panašias morfologijas, kurios dažnai atrodo kaip labai susipainiojusios siūlų grandinės (žr. 11 pav.). Anglies nanoragų konstrukcijos mechanizmas yra labai kitoks nei čia aprašytų anglies nanokūgių, čia gali atsirasti bet koks viršūnės kampas, maždaug iki 150° [25, 26, 27].



11 pav. Anglies nanoragai, kūgiai ir svogūnai: a) TEM nanoragų nuotrauka, b) SEM kūginio grafito kristalo nuotrauka, c) TEM anglies svogūnų nuotrauka, d) nanoragų klasterio modelis, e) kūginių struktūrų formavimas įterpiant vieną arba daugiau penkiakampių į grafeno sluoksnį, f) kūginis augimas grafeno sluoksnyje, g) anglies svogūnas [13]

Simetriški anglies nanokūgiai, kurie dažniausiai yra gaminami Kvaerner'io anglies ir vandenilio procese, susideda iš grafitinės šerdies, esančios nekristalinės anglies apvalkale. Pirmiausia suformuojama grafitinė šerdis, po to nusodinami amorfinės anglies sluoksniai. Šerdis yra atsakinga už tolimesnes sąveikas atominiame lygyje. Taip suformuoti kūgiai yra struktūriškai panašūs į plokščius anglies diskus, kuriuos galima laikyti anglies kūgiais ir kurių viršūnės kampas lygus 180° , arba kitaip – viršūnėje nėra penkiakampių anglies žiedų. Kūgio forma, jų ne centro simetrijos nebuvimas, taip pat elektroninių savybių prognozės, kurios aiškiai skiriasi nuo kitų anglies rūšių – įskaitant galimybę egzistuoti kaip nuolatinis dipolis arba formuoti stabilius kūginius anijonus ir katijonus – dėl to šios anglies nanodalelės gali būti svarbios suprantant anglies polimorfinę struktūrą ir savybes [27, 28].

Anglies lanku ir kitomis technologijomis buvo sukurtos įvairių tipų neplaninės grafitinės struktūros, įskaitant ir nanokūgius. Zhangas pranešė apie vamzdinio grafito kūgių, susidedančių iš žiedinių žiedinių grafeno plokštumų, koncentrinų su tuščiaaviduriu interjeru, sintezę garais (CVD). Kūginę struktūrą lemia laipsniškai trumpesni kraštai, einantys iš vidaus į išorę, atsirandantys nuosekliai augant trumpesniems antriniams sluoksniams vidiniuose sluoksniuose, kai centrinis vamzdis auga aukšty. Khrisnan'as panaudojo lanko iškrovos metodus, kad sintetintų geometriškai tikslus tuščiaavidurius nanokūgius, susidedančius iš sulankstytų kūginių grafeno plokštumų. Melechko

pagamino aštirus anglies nanopluoštus, kuriuos jie pavadino nanopipetėmis skirtus skysčių transportavimui. Tačiau visi šie procesai sukūrė atsitiktinai sureguliuotus kūgius, kurie neturi jokio geometrinio ryšio su pagrindu. Kataliziškai modeliuojant pagrindą galima kontroliuoti atskiro anglies nanokūgio augimo vietą. Merkulovas tiksliai sureguliuo amoniako ir acetileno pusiausvyrą, kad būtų sudarytos palankesnės sąlygos nanovamzdelių šoniniam ir vertikaliajam augimui, todėl ant litografiškai suformuoto padėklo katalizuojant metalui susidarė nanokūgis [28].

1.2.6. Anglies nanoragai

Anglies nanoragai (*angl.* carbon nanohorns), dar kitaip vadinami vienasieniai anglies nanoragai (single walled carbon nanohorns (SWCHNs), tai tam tikros nano anglies medžiagos, panašios į anglies nanovamzdelius, tačiau SWCNH nuo SWCNT skiriasi tuo, kad turi ilgus kūgio formos antgalius, kurių kūgio viršūnės kampai yra apie 20° , o vamzdelių skersmuo siekia 2–5 nm. Tūkstančiai SWCNH gali formuoti sferinius agregatus, kurių skersmuo yra 80–100 nm. SWCNH pasižymi dideliu disperguotumas, laidumas, ir dideliu santykinu paviršiaus plotas. dėl šių savybių SWCNHs gali būti naudojami dujų adsorbacijai, kondensatoriuose, kompozicinėse medžiagose [29].

Itin gryni SWCNHs gali būti pagaminti naudojant grafito be katalizatoriaus lazerinę abliaciją naudojant CO₂ lazerį. Grafito taikinio CO₂ lazerio abliacija neseniai buvo atlikta didelio našumo SWCNH sintezei, naudojant grafito taikinio CO₂ lazerio abliaciją be katalizatoriaus. Buvo suformuoti didelio grynumo (apie 95 %) vienasieniai anglies nanoragai. Katalizatoriaus nebuvimas sintezės metu yra svarbus SWCNH masinės gamybos pranašumas ir leidžia susidaryti grynus darinius be jokių kitų grafitinių struktūrų. CO₂ lazerio abliacijos sistemą sudaro trys kameros, mainų kamera (kur yra grafito strypai), sintezės kamera ir surinkimo kamera. Vidutinis SWCNH dalelių dydis yra didesnis nei tų, kurie paruošti lanko išlydžio metodu. Įrodyta, kad naudojamų buferinių dujų pobūdis ir slėgis daro didelę įtaką sintetintų SWCNH grynumo lygiui ir morfologijai. SWCNH agregatams būdinga „pumpurų“ morfologija, kai buvo naudojamas He arba N₂, o „jurginų tipo“ morfologija Ar panaudojimo atveju [29].

Lankinis išlydis – vienas iš universaliausių SWCNH sintetinių metodų, kuris susideda iš impulsinės lankinės iškrovos tarp gryno anglies lazdelių oro atmosferos slėgyje ir He ir Ar, kurių lanko trukmė yra 30 s. Naudojant šią sintezę, susidariusių SWCNH grynumas yra didesnis nei 90 % [29, 30].

H. Wang'as ir kiti išrado naują ir ekonomišką vienasienių anglies nanoragų paruošimo metodą, pagrįstą lanko išlydžiu tarp dviejų grafito elektrodų, panardintų į skystą azotą. Taip suformuotų sferinių agregatų dydis yra nuo 50 iki 100 nm ir susideda iš „į jurginą panašių“ ir „į pumpurą panašių“ nanoragų mišinio. Šiai sintetinio procedūrai reikia tik skysto azoto, grafito elektrodų kaip anglies šaltinio ir nuolatinės srovės maitinimo šaltinio. Nanosvogūnams sintetinti galima naudoti identišką paruošimo metodą (šiuo atveju naudojamas dejonizuotas vanduo) [30].

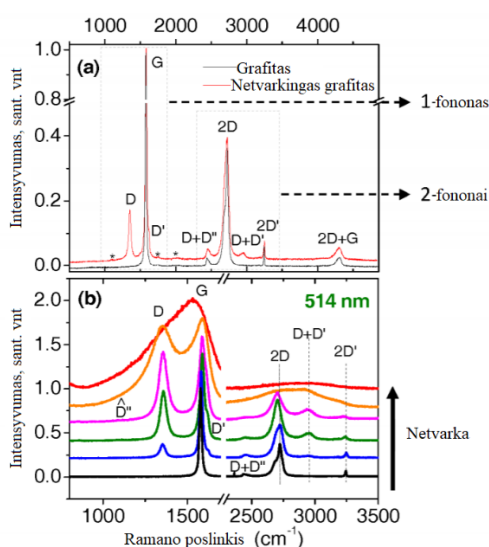
Išskirtinė kūginė SWCNH struktūra sąlygoja savybes. Vienasienių anglies nanoragų magnetinės savybės buvo tiriamos atliekant statinius magnetinio jautrumo matavimus ir elektronų sukimosi rezonansą (ESR). Bandovas ir kiti įrodė, kad pavieniai SWNH turėjo bent vieną neporinį elektronų sukinių. Be to, tyrimas nurodo, kad diamagnetinio jautrumo vertė yra tokia pati, kaip ir skirtingų fulerenų, tokių kaip C₆₀ ir C₇₀, mažesnė vertė jei lygintume su grafitu. Elektroninės „jurginų-SWCNH“ ir oksiduotų SWCNH charakteristikos taip pat buvo tiriamos absorbuojant O₂ (elektronų akceptorius) ir CO₂ (elektronų donorus). Padidėjęs elektroninis laidumas su CO₂ absorbcija rodo, kad

„jurginiai-SWCNH“ elgiasi kaip n tipo puslaidininkiai. Oksiduoti SWCNH pasižymi žymiu elektrinio laidumo sumažėjimu dėl CO₂ adsorbcijos ir beveik nepasikeičia O₂ adsorbcija. Ramano SWCNH spektras pabrėžia skirtingas savybes nuo deimanto tipo amorfinės anglies, nano suodžių, grafito, stiklinės anglies. Dvi beveik vienodo sklaidos stiprumo juostos stebimos ties 1341 cm⁻¹ (D juosta ir 1593 cm⁻¹ (G juosta). XRD (rentgeno spindulių difrakcija) buvo įrodyta kaip naudinga priemonė SWCNH struktūrinėms charakteristikoms tirti. Atskiri SWCNH yra uždari, todėl SWCNH adsorbcijos vietos yra tik ant išorinio darinio paviršiaus. Kai SWCNH yra oksiduojamas, nanoragu apvalkalas yra atidaromas ir vidinės dalis tampa prieinama (skylėti SWCNH). Skirtingo tipo molekulės, tokios kaip metalo junginiai, dujos, fulerenas ir kt., gali būti įterpiami vidinėje SWCNH erdvėje ir gali būti vėl pašalinami. SWCNHs yra lengviau išsklaidyti etanolyje ir kituose organiniuose tirpikliuose nei juodą anglį (*angl.* black carbon) arba anglies nanovamzdelius. Dėl savo hidrofobiškumo SWCNH negali būti disperguojami vandenyje. Skylėti SWCNH gali būti disperguojami vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip etanolis ir izopropilo alkoholis [30, 31].

1.3. Anglies dangų tyrimo metodai

Ramano spektroskopija skirtingoms aromatinėms anglims yra vienas pagrindinių anglis charakterizuojančių metodų. 12 paveikslėlyje pavaizduoti pagrindinės anglies dangų smailių kitimo tendencijos Ramano spektruose, kurie gauti tiriant aukštos tvarkos laipsnio pirolitinį grafitą, nanografitą ir amorfinę anglį.

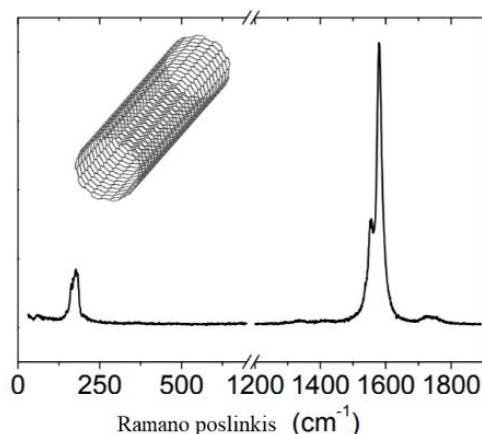
Grafito G juosta yra ties 1582 cm⁻¹, o jos pusplotis yra apie 15 cm⁻¹ dėl elektrono-fotono poros sąveikos. Grynai grafitui būdinga smailė ties 2720 cm⁻¹, kuri paprastai sudaro vieną trečiąją G smailės intensyvumo. Kai netvarka struktūroje didėja, D juosta plėtėja, todėl sutampa su kitomis juostomis ir beveik išnyksta. Amorfinėms anglims G juostos intensyvumas yra bent 6 % mažesnis nei kitų anglies medžiagų. Taip pat yra kelios silpnesnės juostos (pažymėtos žvaigždute) (0,4 procentai G juostos intensyvumo ties 1750 cm⁻¹). Šios juostos atsiranda dėl dvigubo rezonanso. Defektuotas grafitas turi papildomas juostas, kurios gali būti tokios intensyvios kaip ir G juosta: ties 1350 cm⁻¹ ir 1615 cm⁻¹ [17, 32].



12 pav. Grafito tipo anglies dangų Ramano spektrai (514 nm) [17]

Šios juostos yra matomos Ramano spektruose dėl defektų, kai išardoma simetrija: D ir D' juostos. D juosta yra dėl defektų ir neturi nieko bendro su deimanto juosta, kuri yra ties 1332 cm^{-1} . Intensyvi juosta esanti ties 1640 cm^{-1} yra dėl pirmos eilės fotonų. $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ diapazone yra juostos dėl dviejų fotonų procesų: 2D, D+D', 2D'. Turint omeny mažiau intensyvias juostas, D'' juosta atsiranda labai defektuotiems bandiniams. Ties 2450 cm^{-1} yra juosta, kuri neseniai buvo priskirta D+D'' juostai. Paveikslėlyje (žr. 12 pav.) matyti, kad didėjant netvarkai, juosta plėtėja ir santykinis juostos intensyvumas kinta: D juostos pusplotis didėja su netvarka ir mažėja amorfinėms dangoms. Juostos parametrai gali varijuoti dėl kai kurių juostų dispersijos, kuri paprastai neatsiranda pagal nekintančias tikrinės energijos vertes gautas iš kvantinės mechanikos. D juostos dispersija yra naudinga diferencijuojant aromatinų ryšių turinčius bandinius nuo deimanto pagrindu esančius bandinius dėl 1332 cm^{-1} juostos. D' juosta taip pat disperguoja, tačiau tai nėra taip svarbu kaip D juostai. G juostos pozicija gali keistis dėl netvarkos medžiagoje, diapazone $1590\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (nanokristaliniam grafitui) arba žemiau 1520 cm^{-1} amorfinėms anglims. G juostos pozicija yra jautri sp^2 fazės klasterizacijai, ryšio netvarkai, atsiradimo sp^2 žiedams ir/ar grandinėms, sp^3 hibridizuotiems anglies atomams ir kaip jie yra susieti aromatiniais žiedais [17, 32, 33, 34].

Grafenas turi kelias stebinančias savybes, kurių viena yra egzistuojantys Dirako kūgiai einantys per Fermi lygis ties K tašku Briliano zona. Taip kaip elektronas juda, interferuoja ir sąveikauja – įtakoja Ramano spektrą. Grafenas yra „statybinis blokas“ nanoanglis: dedant grafeno sluoksnius vieną ant kito gauname daugiasluoksnį grafeną ir galiausiai grafitą [17]. Jonų implantacija ar kristalo augimas kaitinant amorfinės anglis, gali įtakoti taškinius arba linijinius grafeno defektus [33]. Susukta grafeno struktūra formuoja anglies nanovamdelį (vienasienį), keli susiukti grafeno lakštai – daugiasienę struktūrą. Tipinis anglies nanovamzdelio Ramano spektras (žr. 13 pav.) rodo stipriai išreikštą, didelio intensyvumo ir siaurą G juostą, kuri stebima diapazone $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$, taip pat nestipriai išreikštą juostą ties 1720 cm^{-1} .

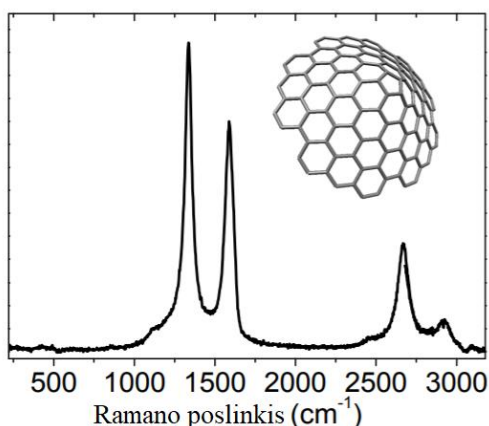


13 pav. Tipinis anglies nanovamzdelio Ramano spektras (514 nm) [17]

Pagrindas ant kurio nusodinama anglis, įtakoja 2D ir G juostų pozicijas (slinkimąsi į žemesnių verčių sritį, išplitimą). Įtempiams taip pat gali daryti įtaką. G juostos pusplotio padidėjimas ir intensyvumo išaugimas buvo atrastas daugiasluoksniame grafene, kuris kontaktuoja su Au ar Ag. Vienasluoksniui grafenui pusplotis dar labiau išaugo. 2D juostos intensyvumas sumažėja dėl Ag nusodinimo, stebimas n-tipo dopingo efektas, o p-tipo dopingo efektas priskiriamas Au [34].

D juosta paprastai atsiranda defektuotame grafite ir indukuoja nanokristalinę dangos struktūrą. Siauros ir išreikštos D ir G smailės rodo, kad medžiagoje egzistuoja didesnių matmenų kristalinės

struktūros. D ir G smailės susilieja viena su kita ir išplatėja, kai danga sudaryta iš smulkesnių amorfinės kilmės kristalų. Anglies nanokūgiams yra būdinga stipriai išreikšta D smailė, kuri paprastai būna intensyvesnė už G juostą (žr. 14 pav.).



14 pav. Tipinis anglies nanokūgio Ramano spektras (514 nm) [17]

Kita amorfinių anglies dangų charakteristika: I_D/I_G intensyvumų santykis padidėja medžiagoms, kurios susideda daugiausiai iš kristalinio grafito, didėjant defektų skaičiui, kai I_D rodo Ramano spektrą su vibruojančia anglies žiedų moda, atsirandančią dėl dvigubo rezonanso proceso įtraukiant gardelės su defektais išsklaidymą. Kita vertus, iki tam tikro taško kai defektų tankis tampa toks didelis, kad anglies žiedai yra išardomi, D smailės intensyvumas ima vėl mažėti. Vadinasi, kristaliniui grafitui su keliais defektais G smailė yra intensyvesnė nei D smailė. Stikliškoji anglis, kuri turi daug kristalinio grafito domenu, bet didelį defektų tankį, D smailė dominuoja. Kita vertus amorfinei angliai, kur grafitiniai klasteriai yra labai maži ir defektai yra dažni, G smailė gali vėl dominuoti lyginant su D smaile. I_D/I_G santykis turi būti interpretuojamas itin atsargiai ir remiantis tyrinėjamų medžiagų mikrostruktūra. Grafitinė amorfinė anglis susideda iš sp^2 hibridizuotų atomų su nedidele dalimi sp^3 anglimi. Todėl turi gauti signalą iš vibracinių modų susijusių su šiais ryšiais, ties 1060 cm^{-1} ir 1332 cm^{-1} . Tačiau, šių modų sužadavimo skerspjūvis su regimają šviesa yra apie 55 kartus mažesnis nei modų, kurios susijusios su sp^2 hibridizuota anglimi ir jos nėra tokios ryškios, nebent medžiaga turi didelį kiekį deimanto tipo anglies. Dar prie sp^3 būdingų smailių, dažnai randama smailė ties 1500 cm^{-1} [17, 32, 34].

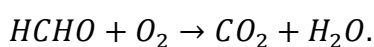
1.4. Titano dioksido ir anglies kompozitai

Titano dioksido (TiO_2) plėvelės pasižymi geromis optinėmis, fotokatalitinėmis, antikorozinėmis ir antimikrobinėmis savybėmis, dėl šios priežasties jos plačiai naudojamos kaip funkciniai sluoksniai [6]. TiO_2 plačiai naudojamas ličio jonų baterijų gamyboje gamybai kaip anodo medžiaga, kadangi turi santykinai iš dalies didelę talpą ($335\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ir iš dalies turi santykinai mažą tūrio plėtimosi koeficientą. TiO_2 sluoksniai, pasižymintys dideliu joniniu laidumu, gali būti formuojami ant įvairių anodinių medžiagų paviršių, tam kad pagerintų elektrochemines savybes. TiO_2 plėvelės, formuotos ant anglies medžiagų (grafeno, grafito, anglies nanovamzdelių) rodo kur kas stabilesnę struktūrą, atsparesnę mechaniniams pažeidimams (sluoksniavimuisi, lupimuisi) nei ant kitų medžiagų [35, 36].

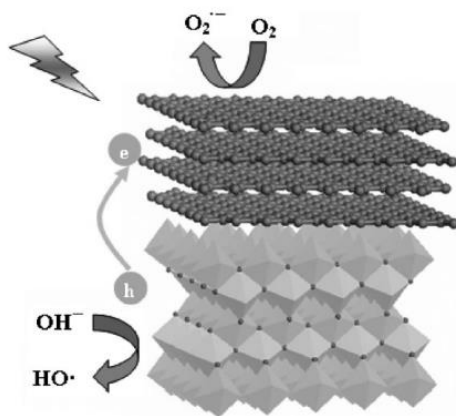
TiO_2 dangos pasižymi puikiomis fotokatalitinėmis savybėmis. Tam dar labiau susistiprinti fotokatalitinį TiO_2 aktyvumą, dažniausiai į TiO_2 gardelę yra įterpiami metalų ar nemetalų jonai, kurie padidina absorbciją regimosios šviesos diapazone. Dažniausiai į TiO_2 gardelę yra įterpiami tokie anijonai kaip S, C ar N, arba pereinamųjų metalų katijonai, tačiau pastarieji kelia abejonių dėl

terminio nestabilumo. Kitas būdas susitiprinti TiO₂ fotokatalitinį aktyvumą yra padengimas tauriaisiais metalais, puslaidininkiais ar kitais metalais. Suformuota metalo danga padidina krūvio perdavimo greitį formuojant Šotkio barjerą tarp metalo ir TiO₂ dangos, puslaidininkio atveju – pagerinamas krūvių atskyrimas krūvininkų generavimo metu [35, 37].

Tuo tarpu grafito ir GLC medžiagų sluoksniai suformuoti ant TiO₂ lemia efektyvų elektrono-skylės porų atskyrimą, kuris mažina elektrono-skylės rekombinaciją ir lemia didesnę fotokatalitinį aktyvumą UV spinduliavimo diapazone. Taip pat tokia danga pasižymi platesniu šviesos spektro diapazonu dėl elektroninio laidumo tarp p-GLC dangos ir TiO₂ laidumo juostos [35]. Šviesa generuojami elektronai ir skylės TiO₂ dalelėse arba vykdo redukcijos reakcijas paviršiuje, arba rekombinuoja. Rekombinacijos procesas turi kur kas didesnę kinetiką nei redukcijos reakcijos, todėl fotokatalitinio proceso efektyvumas yra padidinamas. Esant GLC dangai, tikimybė įvykti rekombinacijai elektronų-skylių porose mažėja. Tuo tarpu, deguonies molekulė (O₂) absorbuota ant GLC paviršiaus gali prisijungti elektroną ir formuoti anglies dioksidą (CO₂) [37]:



CO₂ oksiduosi tiesiai ant paviršiaus, sustiprindamas kompozito fotokatalitinį aktyvumą taip, kaip parodyta 1 pav. Elektroninė sąveika tarp GLC ir TiO₂ gali sukelti anodinės TiO₂ valentinės juostos krašto poslinkį, dėl kurio paspartėja oksidacinės elektronų perdavimo reakcijos. Į grafitą panaši anglis sugeria regimąją šviesą, o sužadintos būsenos elektronai dėl d-p sąveikos vėliau patenka į TiO₂ laidumo juostą (d-orbitale). Tada sužadinti elektronai perduodami į paviršių, kur jie reaguoja su deguonimi, susiformuoja radikalai, kurie vėliau oksiduoja paviršiuje esantį organinį teršalą (pvz., formaldehidą) [35, 37].



15 pav. Titano dioksido ir grafito tipo anglies kompozitas [37]

Tuo tarpu grafitas ir grafito tipo anglies medžiagų sluoksnis suformuotos ant titano dioksido lemia efektyvų elektrono-skylės porų atskyrimą, kuris mažina elektrono-skylės rekombinaciją ir sąlygoja didesnę fotokatalitinį aktyvumą UV spinduliavimo diapazone. Taip pat tokia danga pasižymi platesniu šviesos spektro diapazonu dėl elektroninio laidumo tarp p grafito tipo dangos ir laidumo juostos titano dioksido [37].

Elektroninė sąveika tarp grafito tipo anglies ir TiO₂ gali sukelti anodinį TiO₂ valentinės juostos krašto poslinkį, dėl kurio paspartėja oksidacinės elektronų perdavimo reakcijos. Be to, nustatyta, kad anglies dangos gali būti naudingos titano dioksido fotokatalitiniam aktyvumui, mažinant draustinės juostos plotį [37].

Tokie TiO₂/GLC kompozitai yra plačiai taikomi vandens valymo sistemose šviesa katalizuojant organinių junginių irimą. Heterogeniniai fotokatalizatoriai turi didelį potencialą paverčiant fotonų energiją chemine ir tokiu būdu skaido organinius junginius. Vis dar susiduriama su ekonominiais ribojimais, sunkumais efektyviai konvertuojant saulės energiją ir šviesos generuojamų elektronų-skylių rekombinacijos slopinimu [38].

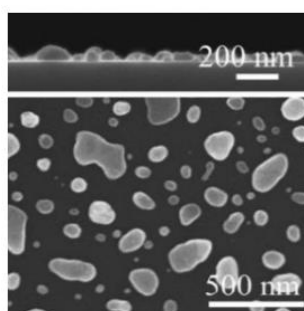
Titano dioksido kvantinis efektyvumas saulės elementų energijos taikyme yra ribojamas šviesos absorbcijos tik UV regione ir greitos šviesos generuojamos elektrono-skylių rekombinacijos [38].

Du reikalavimai turi būti įvykdyti, kad saulės energija būtų efektyviai transformuota. Didesnė šviesos sugertis ir efektyvus šviesos generuojamų krūvininkų atskyrimas be rekombinacijos. Pirmas procesas reikalauja storesnių dangų, kad sugertų daugiau šviesos, o antras procesas – plonesnių, kad vyktų kuo mažesnė rekombinacija. Nanokompozitai optimizuoja šias sąlygas nepakenkiant titano dioksido storiui. Vienas iš būdų yra titano dioksidą padengti plona anglies – grafitu, grafenu arba amorfine anglimi. Anglis skirtingose formose turi didelę įtaką heterogeninės katalizės procesuose veikdama kaip sugerianti medžiaga, papildoma katalizatorių ar net veikia pati kaip katalizatorius [37].

Anglies nanovamzdeliai susilaukė didelio dėmesio kaip titano dioksido danga, dėl gero elektroninio laidumo, didelio paviršiaus ploto ir didelės absorbcijos, todėl imti formuoti ant titano dioksido fotokatalitiniams tikslams. Tuo tarpu grafenas kaip nesusukta anglies nanovamzdelio struktūra (2D) ir kaip grafitas su atskirtais dvimačiais aromatiniais lakštais, gali būti naudojami kaip puikūs jutikliai puslaidininkio fotokatalizėje. Gaminant grafeno-titano dioksido nanokompozitą išskiriami du pagrindiniai privalumai: kontroliuojama grafeno oksido redukcija naudojant UV spinduliavimą ir dar jautresnių titano dioksido fotokatalitinių savybių efektyvesnis panaudojimas apšviečiant saulės spinduliais [38].

1.5. Aukso dalelių įtaka anglies darinių sintezei

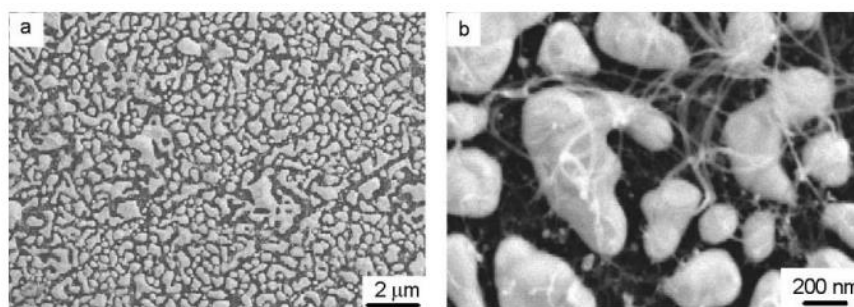
Aukso dalelės yra naudojamos kaip katalizatoriai plonų anglies dangų nusodinimui. Paprastai aukso dalelės yra įvairių dydžių (priklauso nuo formavimo sąlygų) ir sukuria papildomą paviršiaus reljefą (žr. 16 pav.).



16 pav. Au dalelių suformuotų ant Si plokštelės SEM nuotraukos: vaizdas iš viršaus (apačioje) ir iš šono (viršuje) [39]

Katalitinės Au metalo charakteristikos gali būti paaiškinamos d-juostos vakancijomis. Šiuo atveju, tokių metalų kaip Au, Cu, Ag d-juosta yra užpildyta. Au pasižymi aukštu jonizacijos laipsniu ir turi mažą molekulinę trauką. Tyrimai parodė, kad Au atveju, esant žemesnei formavimo temperatūrai nei 473 K, disocijuojanti H₂ ir O₂ absorbcija nevyksta, todėl Au neturėtų katalizuoti hidrinimo ir oksidacijos reakcijų. Pastebėta, kad Au dalelių klasterio elgesys daugiausia susijęs su Au-Au ryšių nutraukimu ir susidarymu, tuo tarpu stipresnės Au-CO jungtys yra santykinai stabilios [40].

Aukso sluoksnis (45 nm) buvo nusodintas ant kvarco plokštelės ir ant jo auginami anglies vamzdeliai (žr. 17 pav.).



17 pav. a) SEM Au dalelių nuotrauka, b) anglies nanovamzdeliai ant Au dalelių [41]

Aukso nanodalelės (AuNP), disperguotos ant kietų paviršių, pastaraisiais metais sulaukė didelio dėmesio dėl daugybės pritaikymo sričių: katalizės, cheminių jutiklių ir saulės energijos prietaisuose. AuNP esančios ant kietų paviršių padeda išvengti dalelių sujungimo ir aglomeracijos, taip pat stabilizuoja nanostruktūras. Aukso nanostruktūros formuojamos ant kietų paviršių, tokių kaip silicio dioksidas, stiklo padėklai, anglies medžiagos. Stiklo paviršius yra termiškai izoliuotas, dėl to judrumas paviršiuje yra mažas. Ant stiklo nusėdusios AuNP yra nedidelės dėl migracijos slopinimo ir sujungimo proceso [42].

AuNP plėvelė pasižymi puikiu cheminiu stabilumu ir biologiniu suderinamumu, o įvairios Ag-Au hibridinės sistemos buvo sukurtos siekiant sustiprinti adsorbuotų molekulių Ramano signalą ant aktyvių substratų [42].

Santrauka

sp^2 anglies dangos yra plačiai naudojamos įvairiose srityse: elektronikos pramonėje, saulės elementų gamyboje, baterijų gamyboje ir k.t. TiO_2 ir GLC dangos naudojamos gaminant saulės elementus, kur toks kompozitas pasižymi platesniu šviesos spektro diapazonu dėl elektroninio laidumo tarp p-GLC dangos ir TiO_2 laidumo juostos, rodo kur kas stabilesnę struktūrą, atsparesnę mechaniniams pažeidimams (sluoksniavimuisi, lupimuisi). PECVD yra populiarus anglies dangų formavimo metodas, dangos formavimo greitis yra didelis, gaunamos tolygios dangos, kontroliuojamos sp^2/sp^3 ryšių santykis. Dangos formavimas priklauso nuo išlydžio galios, kuri lemia sąveikos pobūdį su padėklu. Mažą energiją turintys anglies jonai prisijungia prie paviršiaus sudarydami sp^2 ryšius, kadangi šis procesas reikalauja mažiausiai energijos. Esant didesnei jonų energijai galimi anglies dangos struktūriniai pokyčiai gilesniuose sluoksniuose. Prisijungus prie paviršiaus vis daugiau C atomų, šie ima jungtis sp^3 ryšiais. Jeigu jonų energija yra pernelyg didelė – susidaro sp^2 grafitą atitinkantys ryšiai. sp^2 ryšiai sukuria minkštesnes dangas tribologiniu atžvilgiu. O sp^3 ryšiais sukurta danga turi deimanto kietumo savybių, todėl taip nusodintos dangos tribologiniu atžvilgiu yra kietesnės. Pagrindinis anglies medžiagų charakterizavimo įrankis - Ramano spektroskopija – nedestruktyvus metodas sp^2 ryšiams ir jų kiekiui charakterizuoti. Metalinės nanodalelės yra naudojamos kaip katalizatoriai plonų anglies dangų nusodinimui. Aukso nanodalelės, disperguotos ant kietų paviršių, pastaraisiais metais sulaukė didelio dėmesio dėl daugybės pritaikymo sričių: katalizės, cheminių jutiklių ir saulės energijos prietaisuose. Aukso nanostruktūros formuojamos ant kietų paviršių, tokių kaip silicio dioksidas, stiklo padėklai. Aukso nanodalelės esančios ant kietų paviršių padeda išvengti dalelių sujungimo ir aglomeracijos, taip pat stabilizuoja nanostruktūras.

2. Tyrimo objektas ir metodai

2.1. Anglies dangų formavimas

2.1.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Anglies dangos formuotos ant trijų skirtingų padėklų: n tipo silicio plokštelių (100), stiklo (objektiniai stikleliai *labbox SLIB-F10-050 „Premium line“*) ir stiklo su titano dioksido (TiO_2) danga bei aukso dalelėmis. Aukso dalelių plotis varijuoja nuo 200 nm iki 5 μm dydžio.

Titano dioksido danga ant stiklo formuota naudojant reaktyvų magnetroninį nusodinimą (2x250 W), Au sluoksnis užneštas magnetronu ir bandiniai atkaitinti aukštoje temperatūroje (500°C) (dr. Mantas Sriubas, KTU MGMF Fizikos katedra).

Prieš formuojant anglies dangą, padėklai yra paruošiami – supjaustomos silicio (100) ir stiklo plokštelės, nupučiamos oru, merkiamos į spiritą ir džiovinamos. TiO_2/Au bandiniai papildomai neapdorjami.

Pirmiausia anglies dangos buvo suformuotos plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės (PECVD) ant silicio ir stiklo padėklų esant 7,3 cm^3/min ir 64,5 cm^3/min acetileno dujų srautams, keičiant išlydžio galios vertes 50–800 W ir 50–600 W atitinkamai duotoms srauto vertėms. Nusodinimo laikas yra 3 sekundės. Pradinis slėgis 2 Pa, darbiniai slėgiai 6 Pa ir 13,3 Pa. Sąrašas bandinių ir anglies dangų formavimo sąlygos pateiktos 3 lentelėje.

3 lentelė. Anglies dangų formuotų ant silicio ir stiklo padėklų formavimo sąlygos

Bandinio nr.	Laikas, s	Pradinis slėgis, Pa	Darbinis slėgis, Pa	Dujų srautas, cm^3/min	Galia, W
1-Si	3	2	13,3	64,5	50
1-Stiklas					100
2-Si					
2-Stiklas					
3-Si					
3-Stiklas					
4-Si			400		
4-Stiklas					
5-Si					
5-Stiklas					
6-Si					
6-Stiklas					
7-Si	50				
7-Stiklas					
8-Si		100			
8-Stiklas					
9-Si	200				

9-Stiklas					
10-Si					400
10-Stiklas					
11-Si					500
11-Stiklas					
12-Si					600
12-Stiklas					
13-Si					800
13-Stiklas					

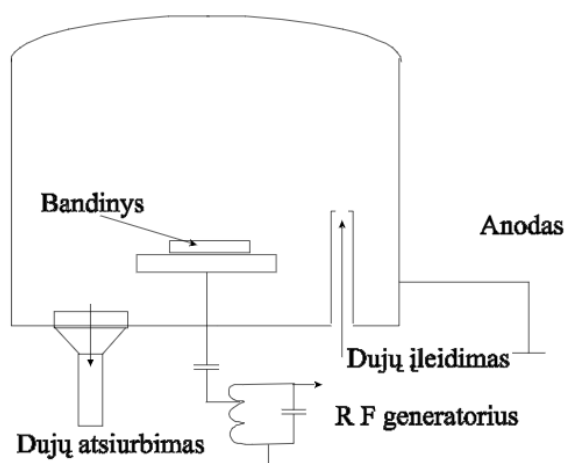
Išanalizavus anglies dangas ant Si padėklo elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais, ant stiklo – spektrometrijos metodu, anglies dangos ant TiO₂/Au padėklo formuotos prie tų pačių srauto verčių (7,3 cm³/min ir 64,5 cm³/min) esant 50 W, 100 W, 200 W, 600 W, 800 W ir 50 W, 100 W ir 600 W galios vertėms atitinkamai duotiems acetileno dujų srautams. Nusodinimo laikas (3 s), pradinis slėgis kameroje (2 Pa) ir darbiniai slėgiai (6 Pa ir 13,3 Pa) tokie patys kaip ir formuojant dangas ant Si padėklų (žr. 4 lentelę).

4 lentelė. Anglies dangų formuotų ant stiklo su TiO₂ danga bei Au dalelėmis padėklų formavimo sąlygos

Bandinio nr.	Laikas, s	Pradinis slėgis, Pa	Galinis slėgis, Pa	Dujų srautas, cm ³ /min	Galia, W
1-TiO ₂ /Au	3	2	13,3	64,5	50
2-TiO ₂ /Au					100
3-TiO ₂ /Au					600
4-TiO ₂ /Au			6	7,3	50
5-TiO ₂ /Au					100
6-TiO ₂ /Au					200
7-TiO ₂ /Au					600
8-TiO ₂ /Au					800

2.1.2. Anglies dangų formavimas plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės

Anglies dangos formuotos plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės (PECVD) asimetriniame aukšto dažnio reaktoriuje. Principinė diodinė vakuuminė sistema pavaizduota 18 paveiksle. Asimetrinėje vakuuminėje sistemoje anodas – darbinės kameros gaubtas, o katodas 10 cm skersmens plokštelė, ant kurios yra dedami bandiniai.



18 pav. RF-PECVD vakuuminė sistema [43]

Plazmos generatoriaus (RF) dažnis 13,6 MHz. Vakuumo atsiurbimui iki darbinio slėgio naudotas alyvinis mechaninis – rotacinis siurblys, kuriuo kamera atsiurbiamą iki 2 Pa. Atsiurbus iki reikiamo slėgio, į darbinę kamerą leidžiamos acetileno dujos, kurių srautas kontroliuojamas srauto reguliatoriumi. Nusistovėjus darbinio slėgio verčiai, įjungiamas radijo dažnio generatorius nustačius reikiamą galią. Tyrime naudotos PECVD vakuuminės sistemos parametrai pateikti 5 lentelėje.

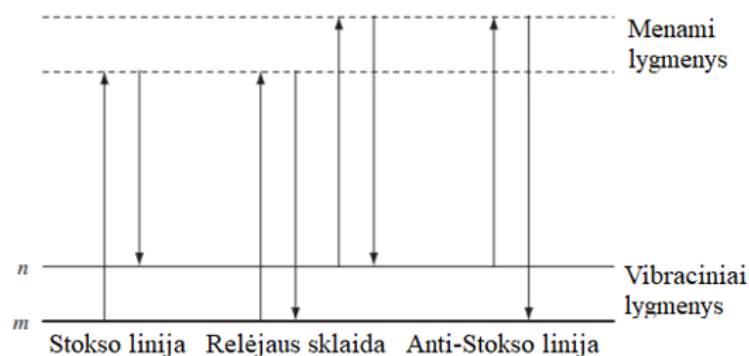
5 lentelė. RF-PECVD vakuuminės sistemos parametrai

Parametras	Vertė/intervalas
Generatoriaus dažnis	13,6 MHz
Generatoriaus galia	0–1000 W
Maksimalus slėgis kameroje	26,6 Pa

2.2. Anglies darinių tyrimo metodai

2.2.1. Ramano spektroskopija

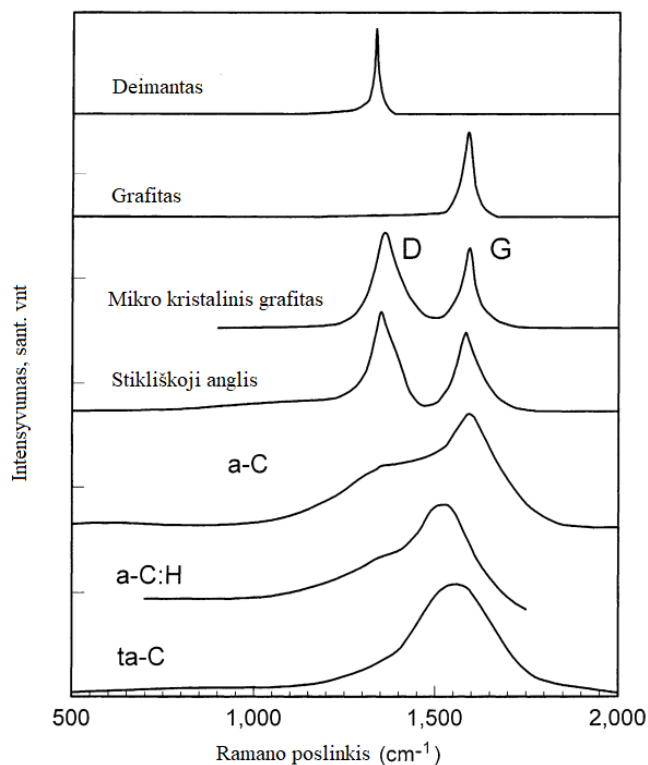
Ramano spektroskopija yra optinis medžiagų tyrimo metodas, kuris remiasi Ramano efektu: medžiagos vibracinėmis, rotacinėmis būsenomis. Ramano sklaida (efektas) – tai monochromatinės šviesos išsklaidymas medžiagoje, kurio metu pakinta išsklaidytos šviesos dažnis. Remiantis spinduliuotės teorija yra žinoma, kad šviesos kvantai sąveikauja su įvairių virpesių energijos būsenų molekulėmis esančiomis medžiagoje. Skiriama tampri arba netampri šviesos kvanto ir molekulės sąveika. Tampriosios sklaidos atveju, kritusios bangos dažnis praktiškai nepakinta (tik 1 % bangų dalies pakeičia dažnį) jai išsisklaidžius. Tokią sklaidą vadiname Relėjaus sklaida (žr. 19 pav.). Tuo tarpu netamprioji sąveika sudaro tik 10^{-5} – 10^{-6} krentančios šviesos. Gaunama Stokso linija, kai susidūrimo atveju kvantas dalį savo energijos atiduoda molekulei ir pereina į aukštesnį vibracinį energijos lygmenį arba antistoksinė linija, kai įvyksta susidūrimas su jau sužadinta molekule, esančia aukštesniame vibraciniame lygmenyje ir ši pereina į žemesnį energijos lygmenį.



19 pav. Šviesos bangų sklaidos atvejai: Relėjaus sklaida, Ramano sklaida: Stokso linijos ir anti-Stokso linijos, kur m – mažiausios energijos vibracinis lygmuo

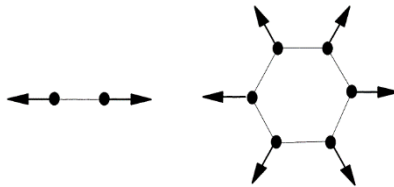
Tyrimui naudota Ramano spektroskopijos matavimo įranga susideda iš Nd:YAG Spectra-Physics monochromatinės šviesos šaltinio (lazerio), Ramano kameros ir spektrometro TRIAX 320. Lazeris yra 150 mW galios, 532,3 nm bangos ilgio (žalios spalvos), kurio spindulio diametras yra 0,15 mm. Skiriamoji geba yra 1 cm. Ramano kamera sudaryta iš formavimo, bandinio ir Ramano signalo fokusavimo kamerų. Optinė Ramano spektroskopijos įranga yra sujungta su spektrų analizavimo įrengimu, kuomet krūvio sąsajos įtaisas (*angl.* CCD, charge-coupled device) yra šaldomas skystu azotu siekiant išvengti triukšmų. Įranga yra kalibruojama įstačius silicį į bandinio kamerą ir nustatomas charakteringosios Si smailės poslinkis šviesos bangų ilgių skalėje ties 520 cm^{-1} . Spektrai matuoti intervale $200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ parinkus išlaikymo laiką 240 s.

Anglies medžiagoms būdingosioms D ir G smailėms (žr. 20 pav.), kitoms smailėms ir jų savybėms analizuoti naudotas *Microcal Origin* programinis paketas, o spektrai sintezuoti pagal Gauso skirstinį.



20 pav. Tipiniai anglies dangų spektrai [2]

Deimantas turi vieną išreikštą Ramano modą ties 1332 cm^{-1} , tuo tarpu netvarkingas grafitas – modą ties 1350 cm^{-1} , kuri yra priskiriama D modai ir reiškia netvarką (*angl.* disorder). Ši smailė yra stebima dėl deformacinių virpesių žiediniuose ryšiuose (žr. 21 pav.). G smailė siejama su sp^2 ryšių vibracijomis: C=C ryšių vibracijomis arba aromatiniuose žieduose. G moda žymi grafitinę struktūrą, o kristaliniam grafitui egzistuoja viena moda ties 1580 cm^{-1} .



21 pav. Tikriniai vektoriai Ramano G ir D modose [2]

D ir G modų santykis $I(D)/I(G)$ gali varijuoti priklausomai nuo šių smailių intensyvumo. Tuinstra ir Koenig'as (1970) pirmieji parodė, kad $I(D)/I(G)$ santykis atvirkščiai priklauso nuo koreliacijos ilgio plokštumoje L_a arba nuo grafito dydžio. Šis santykis yra proporcingas žiedų skaičiui grafito struktūrų ribose [2]:

$$I(D)/I(G) = c \cdot L_a.$$

Ferrari (2002) sukūrė 3 anglies stadijų sistemą klasifikuoti Ramano spektrams. Pirmoje stadijoje ideali grafito struktūra pereina į nanokristalinę grafito struktūrą: mažėja grafito struktūros dydis, tačiau išlieka aromatinių žiedų struktūra. Stebime G smailės poslinkį į didesnių verčių sritį, o $I(D)/I(G)$ santykis išauga. Ima ryškėti D juosta, kurios intensyvumas didėja mažėjant L_a . Antroje stadijoje išardomas aromatinis žiedynas, silpnėja ryšiai, todėl G smailė slenkasi į mažesnių verčių sritį, o $I(D)/I(G)$ santykis pasiekia vertę artimą nuliui, pasiekiamą a-C struktūra, kurioje vyrauja sp^2 ryšiai. Trečioje stadijoje sp^3 ryšių kiekis didėja, ir tampa didesnis nei sp^2 , todėl žiedinius ryšius keičia grandininiai ryšiai. Grandininiai ryšiai yra trumpesnis nei žiediniai, jų vibravimo dažnis yra didesnis, todėl stebime G smailės poslinkį į didesnių verčių sritį. PECVD sistemoje didėjantis sp^3 kiekis koreliuoja su H kiekiu dangoje. H prisotina C=C ryšius, juos konvertuodamas iš sp^2 -C į sp^3 =CH₂ ir ≡CH ryšius arba C-C ryšius, kurie susidaro kietose ta-C dangose.

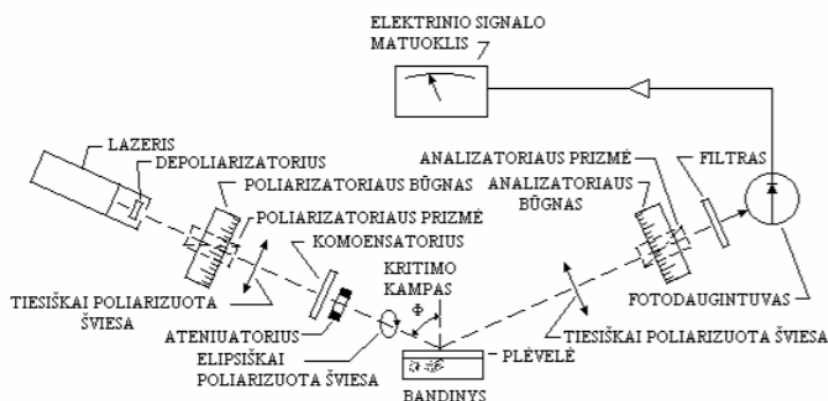
Olefininių grupių susidarymas taip pat G smailę stumia į mažesnių reikšmių sritį. Bendru atveju, G smailė slenkasi į mažesnių verčių sritį dėl išaugusio sp^3 kiekio dangoje.

2.2.2. Elipsometrija

Anglies dangų optinėms konstantoms (lūžio rodikliui ir ekstincijos koeficientui) ir storiui išmatuoti naudotas nulinis elipsometras Gaertner L117. Elipsometro šviesos šaltinis yra HeNe lazeris, kurio bangos ilgis $632,8\text{ nm}$. Matavimo tikslumas $0,01^\circ$, $\Delta d = 1\text{ nm}$, $\Delta n = 0,01$, $\Delta k = 0,01$.

Gaertner L117 elipsometro principinė schema pavaizduota 22 pav. HeNe lazerio išspinduliuotas šviesos pluoštelis keliauja į depoliarizatorių ir poliarizatorių tampa tiesiškai poliarizuotas. Į kompensatorių nukreipiama tiesiškai poliarizuota šviesa, kuri čia yra eliptiškai poliarizuojama. Ši šviesa krenta ant norimo bandinio paviršiaus tam tikru rankiniu būdu nustatytu kritimo kampų (30° , 50° ar 70°). Suregulius bandinio padėtį (aukštį), į analizatorių krenta šviesos spindulys atspindėtas nuo padėklo-dangos sandūros. Dangos savybės lemia dėl sąveikos su bandiniu atsiradęs poliarizacijos pokytis. Toliau šviesa iš analizatoriaus eina į filtrą ir vėliau į fotodaugintuvą, kur yra išfiltruojama

nepageidaujama fono šviesa ir galiausiai išfiltruota šviesa yra paverčiama elektriniu impulsu. Sustiprinto elektrinio signalo rodmenis matome elektrinio signalo matuoklio lange.



22 pav. Elipsometro schema [43]

Į bandinį kritusi ir atsispindėjusi elipsiškai poliarizuota šviesa pakeičia savo optines charakteristikas: pakinta jos fazė ir amplitudė. Rankiniu būdu nustačius optimaliuosius poliarizatoriaus ir analizatoriaus būgno skalės parodymus, šie pagrindiniai elipsometriniai parametrai Δ ir ψ nusakantys šiuos pokyčius yra apskaičiuojami. Parametras Δ nusako fazių pokytį (δ) tarp tiesiškai poliarizuotos šviesos, kuri lygiagrečiai krintančiai šviesai (p) ir statmena jai (s), o dydis ψ nusako amplitudės pasikeitimą r [43].

Anglies dangos yra matuojamas trimis kampais: 30° , 50° ir 70° . Poliarizatoriaus ir analizatoriaus būgnų skalių pagalba yra skaičiuojamos verčių Δ ir ψ reikšmės, kurios vėliau suvedamos *FilmEllipse* programoje kartu su kitais elipsometrinių parametrų: duomenys apie padėklo lūžio rodiklį, ekstinkcijos koeficientą, storį (žr. 6 lentelę). Padėklo storis matuojamas elektroniniu mikrometru.

6 lentelė. Silicio padėklo optinės konstantos [40]

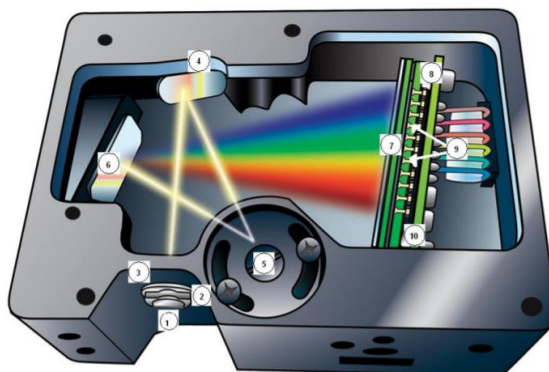
Padėklas	Lūžio rodiklis (n)	Ekstinkcijos koeficientas (k)	Storis (d), mm
Si	3,882	0,019	0,3

2.2.3. UV-VIS Spektroskopija

Anglies dangoms, formuotoms ant skaidraus pagrindo – stiklo ir stiklo su titano dioksido danga bei aukso nanodalelėmis, analizuoti naudotas OCEAN OPTICS spektroskopas ir *SpectraSuite* programinė įranga. Išmatuoti pralaidumo (T) spektrai apdoroti *Microsoft Excel* programa.

23 paveiksle pavaizduota kaip juda šviesa optiniame spektrometro Ocean USB4000 stende. Spektrometras susideda iš [39]: 1 – jungties, užtikrinančios šviesos pluošto įvedimą į optinį stendą, 2 – plyšio, kuris sudarytas iš tamsaus medžiagos gabalo su stačiakampe anga, montuojamas tiesiai už (1) jungties. Diafragmos dydis (nuo $5 \mu\text{m}$ iki $200 \mu\text{m}$) reguliuoja šviesos kiekį, patenkančią į optinį stendą, ir kontroliuoja spektrinę skiriamąją gebą. 3 – Filtras, kuris apriboja optinę spinduliuotę pagal iš anksto nustatytą bangos ilgio diapazoną. Šviesa praeina per filtrą prieš patekdamą į optinį stendą. Tiek juostos, tiek ilgojo filtro filtrai yra skirti spinduliuotei riboti iki tam tikrų bangų ilgio regionų. 4 - Kolimuojantis veidrodis, kuriuo šviesa yra nukreipiama į optinį stendą link spektrometro grotelių. Šviesa patenka į spektrometrą, praeina per (1) jungtį, (2) plyšį ir (3) filtrą ir tada atsispindi nuo

kolimuojančio veidrodžio ant grotelių. 5 – Grotelės, kurios kleidžia šviesą iš kolimuojančio veidrodžio ir nukreipia difrazuotą šviesą į fokusavimo veidrodį. 6 - Fokusuojantis veidrodis, kuris priima nuo grotelių atspindėtą šviesą ir sufokusuoja pirmos eilės spektrus į detektorius. 7 – detektoriaus objektyvas, kuris kaip papildomas komponentas, pritvirtinamas prie detektoriaus, siekiant padidinti šviesos surinkimo efektyvumą.



23 pav. Spektroskopo Ocean USB4000 principinė schema [39]

8 – UV-VIS Detektorius, surenka gaunamą šviesą ir paverčia optinį signalą skaitmeniniu. Kiekvienas detektoriaus taškas reaguoja į jį trenkiančios šviesos bangos ilgį, sukurdamas skaitmeninį atsaką. Tada spektrometras perduoda skaitmeninį signalą į programinę įrangą. 9 – šviesą filtruojantys filtrai. 10 - Detektoriaus standartinis langas pakeičiamas kvarciniu langu, siekiant pagerinti spektrometro veikimą (<340 nm). Spektrometro matavimo diapazonas yra nuo 200 iki 1100 nm.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Dangų suformuotų ant silicio padėklų analizė

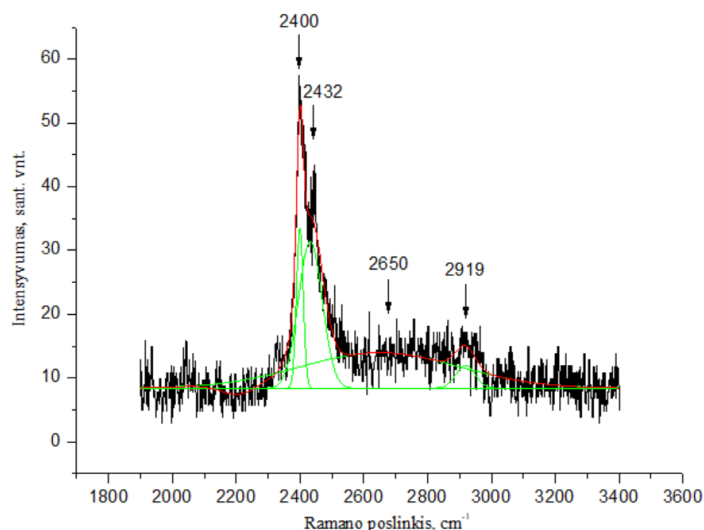
Anglies dangos formuotos RF-PECVD vakuuminėje sistemoje 3 s ant Si ir stiklo padėklų esant 7,3 cm³/min ir 64,5 cm³/min C₂H₂ dujų srautams, keičiant RF generatoriaus galios vertes 50–800 W ir 50–600 W atitinkamai duotoms C₂H₂ dujų srauto vertėms. Pradinis slėgis kameroje nustatytas 2 Pa, darbiniai slėgiai 6 Pa ir 13,3 Pa. Sąrašas bandinių ir anglies dangų formavimo sąlygos pateiktos 3 lentelėje.

Suformuotų anglies dangų ant silicio padėklo Ramano spektrai analizuoti 1000–1800 cm⁻¹ ir 1800–3400 cm⁻¹ intervaluose. Ramano spektroskopijos matavimai (D smailės centras ir pusplotis, G smailės centras ir pusplotis, D ir G smaيليų intensyvumo santykis ir kitos identifikuotos smailės) ant Si padėklo pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Ramano spektroskopijos matavimų rezultatai ant Si padėklo

Bandinio nr.	D, cm ⁻¹	ΔD, cm ⁻¹	G, cm ⁻¹	ΔG, cm ⁻¹	I(D)/I(G)	Kitos smailės	
						1000–1800 cm ⁻¹	1800–3400 cm ⁻¹
1-Si	-	-	1548	261	-	1784	2400, 2432, 2650, 2919
2-Si	1344	14	1540	18	0,63	1133, 1190, 1284, 1404, 1483, 1582	2321, 2908
3-Si	1367	60	1535	104	0,32	1196, 1263, 1426, 1479, 1616, 1656	2139, 2479, 2901
4-Si	1356	97	1545	57	0,31	1092, 1237, 1435, 1469, 1576, 1620	2206, 2600, 2956
5-Si	1349	30	1547	129	0,27	1158, 1289, 1399, 1468	2310, 2941
6-Si	1371	57	1515	125	0,43	1085, 1224, 1302, 1436, 1618	2916
9-Si	-	-	1545	18	-	1479	2329, 2785
10-Si	1381	58	1537	108	0,46	1258, 1326, 1456, 1647	-
11-Si	1344	148	1529	140	0,45	1191, 1449, 1612	-
12-Si	1356	31	1538	179	0,35	1198, 1624, 1744	2320, 2932, 3196
13-Si	1328	31	1527	90	0,51	1284, 1430, 1473, 1603, 1658	-

Formuojant anglies dangą esant 64,5 cm³/min C₂H₂ dujų slėgiui ir 50 W išlydžio galiai (1-Si) D smailė nestebima, o plati (ΔG = 261 cm⁻¹) ir mažo intensyvumo G smailė yra ties 1548 cm⁻¹. G smailės puspločio vertė rodo, kad formuojasi danga, kurioje yra didelis netvarkos laipsnis [29]. Didesnių Ramano verčių srityje (1800–3400 cm⁻¹) stebimos dvi sąlyginai didelio intensyvumo, susiliejusios smailės ties 2400 cm⁻¹ ir 2432 cm⁻¹, kurių puspločiai atitinkamai 18 cm⁻¹ ir 19 cm⁻¹ ir mažo intensyvumo smailės ties 2650 cm⁻¹ ir 2919 cm⁻¹ (žr. 24 pav.). Juosta ties 2400 cm⁻¹ ir 2432 cm⁻¹ gali būti priskirtos D+D'' juostai (literatūroje 2450 cm⁻¹) [45, 46] arba G' juostai [29, 30]. Šių juostų kilmė siejama su išorientuoto grafito struktūra, tačiau vieningos nuomonės nėra. Juostos ties 2650 cm⁻¹ ir 2919 cm⁻¹ gali indukuoti grafeno monosluoksnių susidarymą [30]. G juostos padėtis (1548 cm⁻¹) rodo, kad formuojasi amorfinei angliai būdingas spektras su sp³ ir sp² ryšiais, pastarųjų tikėtina yra kiek daugiau dėl G smailės poslinkio į didesnių verčių sritį turint omeny, kad grafitui būdinga smailė yra ties 1580 cm⁻¹. Danga dar tik pradeda formotis - D smailės nestebime.



24 pav. Anglies dangos ant 1-Si padėklo Ramano spektras 1900-3400 cm^{-1} intervale (64,5 cm^3/min , 50 W)

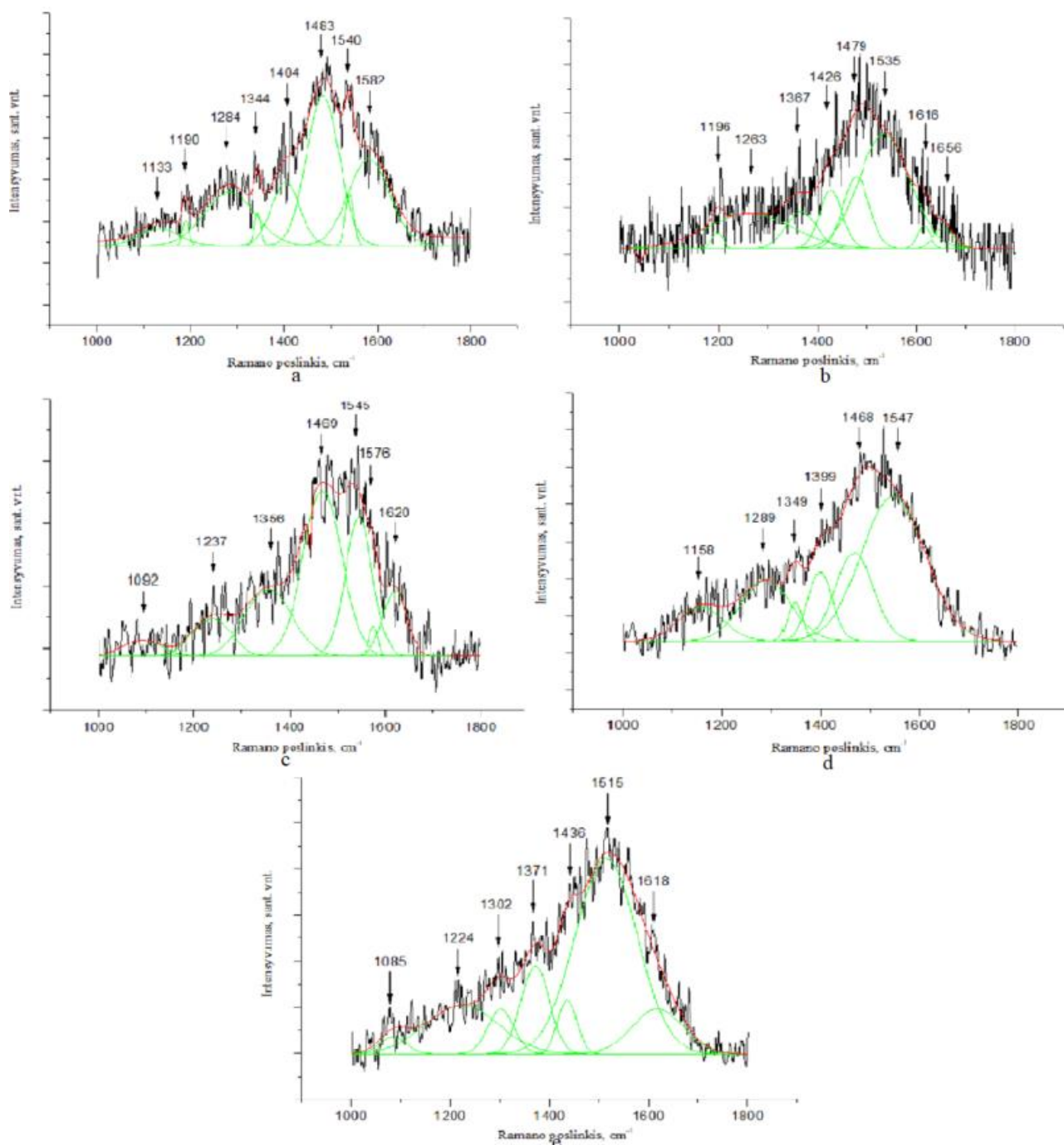
Elipsometrijos matavimai patvirtino (žr. 8 lentelę), kad anglies danga 1-Si yra pradinėje formavimosi stadijoje, kurios storis yra 19 nm. Ekstinkcijos koeficientas 1-Si dangai yra didžiausias jas formuojant prie 64,5 srauto (1-Si – 6-Si bandiniai), jo vertė yra 0,048, tikėtina, kad dangoje vandenilio junginių yra mažai. Lūžio rodiklio vertė (2,05) rodo, kad formuojasi amorfinė anglies danga, kurioje sp^2 ryšių kiekis yra kiek didesnis, ką rodo ir G smailės poslinkis į didesnių verčių sritį.

8 lentelė. Elipsometrinių matavimų rezultatai

Bandinio nr.	Lūžio rodiklis (n)	Ekstinkcijos koeficientas (k)	Storis (d), mm
1-Si	2,05	0,048	19
2-Si	2,08	0,028	47
3-Si	2,09	0,027	59
4-Si	2,34	0,024	75
5-Si	2,43	0,029	79
6-Si	1,82	0,043	76
9-Si	2,08	0,092	17
10-Si	2,25	0,034	39
11-Si	2,27	0,024	35
12-Si	2,41	0,091	35
13-Si	2,21	0,030	36

Padidinus išlydžio galią (64,5 cm^3/min , 100 W) ant 2-Si padėklo stebima neryški mažo intensyvumo D smailė (žr. 25 pav. a) ties 1344 cm^{-1} , kurios pusplotis 14 cm^{-1} . G smailė pasislinko į mažesnių verčių sritį ir yra ties 1540 cm^{-1} , pastarosios intensyvumas išaugo, o pusplotis ($\Delta G = 18 \text{ cm}^{-1}$) sumažėjo (lyginant su danga ant formuota esant mažesnei (50 W) galiai) - formuojasi kur kas tvarkingesnė struktūra. I(D)/I(G) santykis (0,63) rodo, kad formuojasi danga, kurioje sp^2 ryšių kiekis dar labiau išauga padidinus galią, o G smailės poslinkį į mažesnių verčių sritį galima sieti su didesnių sp^2 klasterių formavimusi [29, 43]. Amorfinei anglies dangai būdingas savybes taip pat rodo ir elipsometriniai matavimai: lūžio rodiklis pasikeitė nežymiai (2,08), o sumažėjusi ekstinkcija gali rodyti vandenilio kiekio dangoje sumažėjimą. Suformuota 47 nm storio anglies danga. Papildomos

smailės 1000-1800 cm^{-1} diapazone yra ties 1133 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} , 1483 cm^{-1} ir 1582 cm^{-1} . 1190 smailė yra susijusi su silicio padėklu ir kyla dėl Si-O-Si vibracijų [44]. Stipriai persislinkusi smailė ties 1284 cm^{-1} gali būti priskirta C-O-C valentiniais virpesiams arba C-C žiedo valentiniais virpesiams [45]. Smailė ties 1483 cm^{-1} galėtų būti dėl transpoliacetileno susidarymo, kadangi stebime papildomą smailę 1100-1200 cm^{-1} srityje ties 1133 cm^{-1} [42]. Kiti autoriai juostą ties 1133 cm^{-1} priskiria HCCH žiediniams plokštuminiams asimetriniams virpesiams [41].



25 pav. Anglies dangos ant Si padėklo Ramano spektrai ($64,5 \text{ cm}^3/\text{min}$): a – 100 W, b – 200 W, c – 400 W, d – 500 W, e – 600 W

Taip pat ši smailė dažnai priskiriama fullereno tipo struktūroms (C_{60} fulerenas), kuri atsiranda dėl plokštuminių tangentinių dislokacijų penkių anglies atomų esančių 12-oje penkiakampiu, dar kitaip

vardinama penkiampio suspaudimo (*angl.* pentagonal pinch) moda [18]. Pastaroji moda taip pat galima, kadangi stebima fulerenams būdinga smailė ties 1582 cm^{-1} . Smailė ties 1404 cm^{-1} gali būti dėl anglies atomo virpesių anglies benzene ar benzeno klasteriuose [45]. Didesnių verčių srityje $1800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ant 2-Si padėklo stebimos neryškios smailės ties 2321 cm^{-1} ir 2908 cm^{-1} . Šių smailių buvimas gali būti siejamas su grafeno monosluoksnio struktūros formavimusi [46].

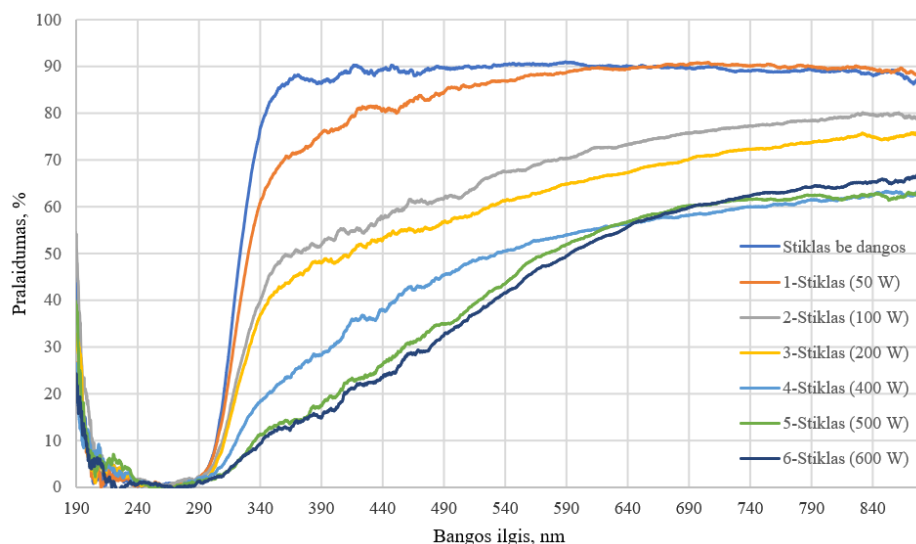
Formuojant dangą ant 3-Si padėklo ($64,5\text{ cm}^3/\text{min}$, 200 W) stebima papildoma smailė ties 1616 cm^{-1} , kuri gali būti priskirta D' modai [18]. Taip pat atsiranda smailė ties 1656 cm^{-1} , kuri taip pat gali būti priskirta D juostai [30]. Padidėjusi galia nuo 100 W iki 200 W lūžio rodiklį pakeitė nežymiai ($2,08$ ir $2,09$ atitinkamai), taip kaip ir ekstincijos koeficientą ($0,028$ ir $0,027$). Galios pokytis neturėjo įtakos dangos optinėms konstantoms, tačiau keitė D ir G smailių padėtis (žr. 25 pav. b): D smailė pasislinko į didesnių verčių sritį (1367 cm^{-1}), o G smailė dar labiau slinkosi į mažesnių verčių sritį (1535 cm^{-1}).

Galią padidinus iki 400 W ir nekeičiant srauto (4-Si) stebima D juosta šiek tiek pasislinkusi į mažesnių verčių sritį (1356 cm^{-1}) ir jos pusplotis išaugo (97 cm^{-1}), kai tuo tarpu G juosta elgiasi priešingai – slenkasi į didesnių verčių sritį (1545 cm^{-1}) ir pastarosios pusplotis sumažėjo (57 cm^{-1}) (žr. 25 pav. c). Formuojasi kur kas tvarkingesnės struktūros anglies danga, kurioje sp^2 klasterių dydis mažėja, lyginant su danga formuota prie 200 W galios. Stebimos papildoma juostos didesnių verčių srityje ties 2206 cm^{-1} ir 2600 cm^{-1} , kurios gali būti susijusios su vienasienių nanovamzdelių augimu [45] arba 2D juosta būdinga sp^2 anglies medžiagoms, kuri yra dėl 6 anglies atomų esančių šešiakampėje grafeno gardelėje virpesių [30]. Lūžio rodiklis išaugo iki $2,34$, kai tuo tarpu ekstincijos koeficientas keitėsi nežymiai ($0,024$) – formuojasi sp^2/sp^3 tinklas, kuriame tikėtina, kad sp^2 klasterių dydis mažėja nepriklausomai nuo sp^3 ryšių kiekio dangoje [43].

Atliekant 5-Si bandymą ($64,5\text{ cm}^3/\text{min}$, 500 W) stebima panaši situacija - lūžio rodiklis dar labiau išaugo, čia jis pasiekia didžiausią vertę – $2,43$, lyginant su kitomis dangomis ant silicio, kas rodo DLC tipo anglies dangos charakteristikas, o ekstincijos pokytis lyginant su 2-Si, 3-Si, 4-Si bandiniais yra nežymus ($0,028$, $0,027$, $0,024$ atitinkamai ir $0,029$ 5-Si bandiniui). Ramano spektroskopijos matavimai rodo štai tokius pokyčius: čia D smailė yra ties 1349 cm^{-1} , kurios pusplotis sumažėjo (30 cm^{-1}), kai tuo tarpu G smailė nežymiai pasislinko į didesnių verčių sritį (1547 cm^{-1}), jos pusplotis išaugo daugiau nei dvigubai (129 cm^{-1}). Papildomas smailės ties 1158 cm^{-1} ir 1468 cm^{-1} esančias kartu galima priskirti anksčiau jau aptartam transpoliacetilenui [43]. Smailė ties 1399 cm^{-1} gali būti dėl anglies atomo virpesių anglies benzene ar benzeno klasteriuose [45].

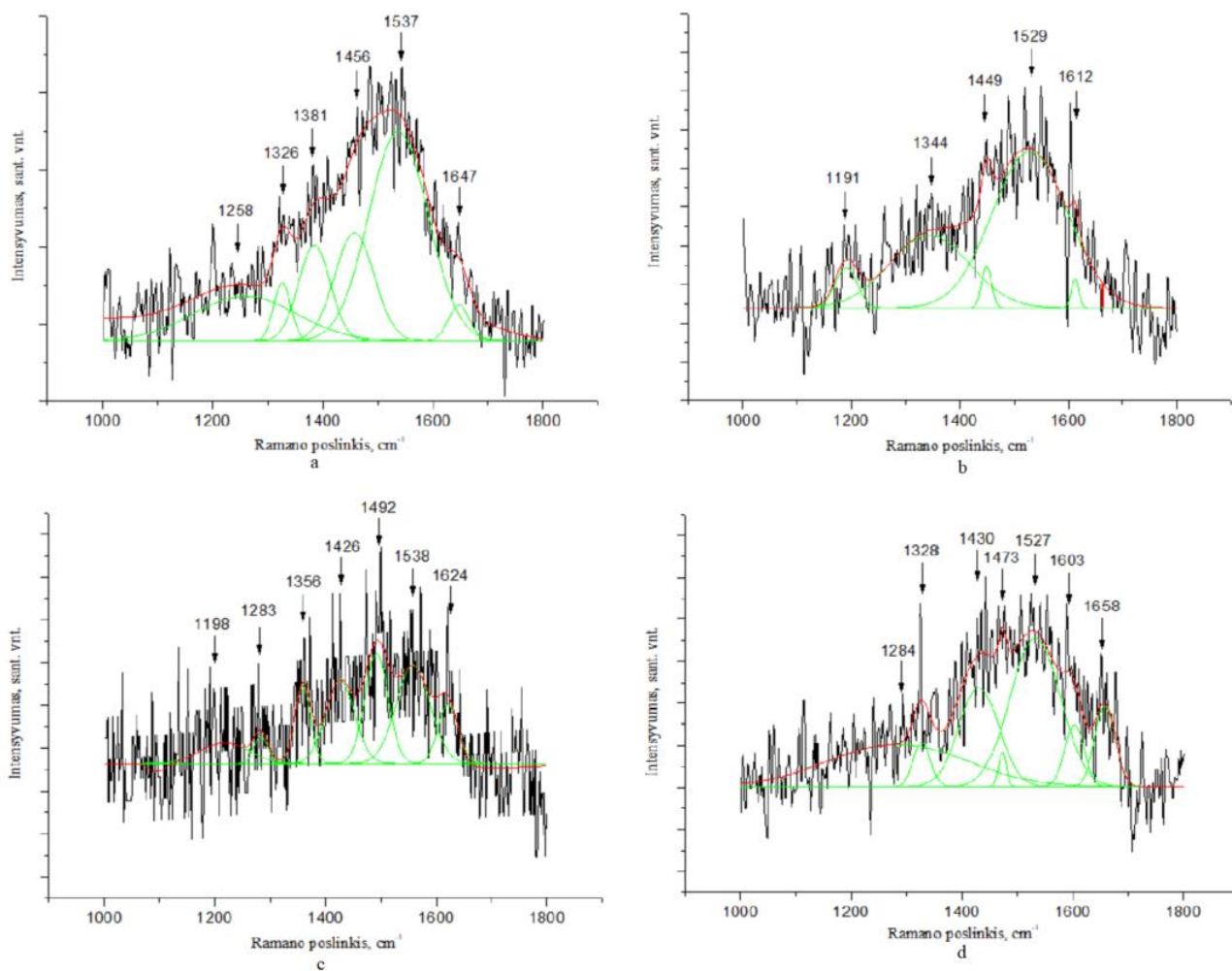
Išaugus išlydžio galiai iki 600 W (6-Si) formuojasi tipinė amorfinės anglis, kurioje vyrauja sp^3 ryšiai – stebima pasislinkusi į mažesnių verčių sritį G smailė ties 1515 cm^{-1} , D smailė pasislinkusi į didesnių verčių sritį ir yra ties 1371 cm^{-1} (žr. 25 pav. d). Vėl stebima išryškėjusi D' juosta ties 1618 cm^{-1} . Elipsometrinių matavimų prieštaringi – čia lūžio rodiklis rodo GLC tipo dangai būdingą reikšmę ($1,82$). Anglies dangos augimo greitis yra pristabdomas – dangos storis ima mažėti (76 nm), kai tuo tarpu anglies dangos augimo greitis buvo didžiausias esant 500 W galiai (5-Si) ir danga siekė 79 nm .

Anglies dangos ant stiklo padėklo formuotos lygiagrečiai su dangomis ant silicio padėklų. Pralaidumo spektrai (žr. 26 pav.) išmatuoti UV ir regimosios šviesios diapazone ($190\text{--}880\text{ nm}$). Jeigu palygintume anglies dangų storius ant silicio padėklų, su pralaidumo spektro kveivėmis – matoma koreliacija ir tiesioginė bandinio pralaidumo priklausomybė nuo dangos storio. Regimosios šviesios diapazone stiklo su anglies danga pralaidumas yra sumažinamas.



26 pav. Stiklo ir anglies dangų pralaidumo spektrai ($64,5 \text{ cm}^3/\text{min}$, 50-600W)

Anglies dangos formuotos sumažinus acetileno dujų srautą iki $7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ (žr. 27 pav.). Prie mažiausių galių – 50 W (7-Si) ir 100 W (8-Si) anglies dangos nei Ramano spektroskopija, nei elipsometrijos matavimai neužfiksavo.



27 pav. Anglies dangų ant Si padėklo Ramano spektrai ($7,3 \text{ cm}^3/\text{min}$): a – 400 W, b – 500 W, c – 600 W, d – 800 W

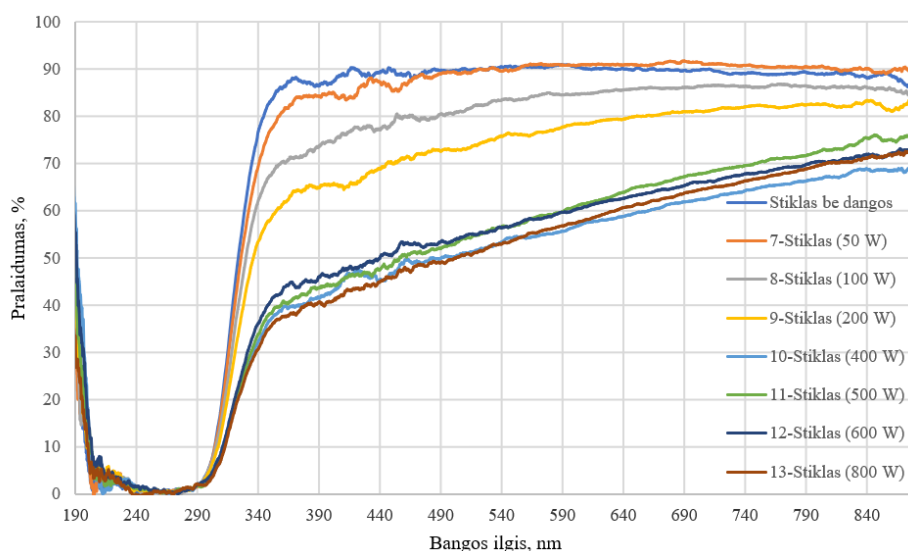
Tuo tarpu esant 200 W galiai (9-Si) stebimos dvi neintensyvios smailės ties 1479 cm^{-1} ir 1545 cm^{-1} . Pastaroji gali būti priskirta G smailei. Smailę ties 1483 cm^{-1} galima priskirti anksčiau aptarties anglies atomo virpesiams benzene ar benzeno klasteriuose – kartu ši ir G smailė rodo žiedinių ryšių formavimosi pradžią [45]. Taip pat esanti smailė ties 2785 cm^{-1} būti susijusios su vienasienių nanovamzdelių augimu arba 2D juosta būdinga sp^2 tipo anglies dangoms [18].

Padidinus galią iki 400 W (10-Si) ir nekeičiant dujų srauto ($7,3\text{ cm}^3/\text{min}$) formuojasi D juosta (žr. 27 pav. c), kuri yra persislinkusi į didesnių verčių sritį (1381 cm^{-1}), o G smailė pasislinko į mažesnių verčių sritį (1537 cm^{-1}). Formuojant anglies dangas prie 500 W galios (11-Si) – stebima G (1529 cm^{-1}) ir D (1344 cm^{-1}) smailių poslinkis į mažesnių verčių sritį – vienodas šių smailių elgesys rodo, kad danga relaksuoja [30]. Šiuo atveju išlydžio galia neturėjo įtakos I(D)/I(G) santykiui, kurie yra panašūs (0,46 ir 0,45 atitinkamai 10-Si ir 11-Si dangoms). Optinių konstantų verčių dydžiams galia taip pat turėjo minimalius pokyčius: lūžio rodikliai yra 2,25 ir 2,27, tuo tarpu ekstincijos koeficientas kito taip pat nežymiai nuo 0,034 iki 0,024.

12-Si bandinio (600 W, $7,3\text{ cm}^3/\text{min}$) Ramano spektroskopijos matavimai rodo D ir G smailių priešingą elgesį: G smailė slenkasi į didesnių verčių sritį (1538 cm^{-1}), taip kaip ir D smailė persilenka į didesnių verčių sritį (1356 cm^{-1}). Stebima smailė ties 1744, kuri Nusodinant dangą (13-Si) prie didžiausios galios (800 W) stebimas D smailės poslinkis į mažesnių verčių sritį (1328 cm^{-1}), o G smailės padėtis yra ties 1532 cm^{-1} . I(D)/I(G) santykį didžiausia galia (800 W) įtakojo labiausiai – šis yra didžiausias – 0,30.

Prie $7,3\text{ cm}^3/\text{min}$ srauto keičiant galią (400 W, 500 W, 600 W ir 800 W) dangos storiui įtaką turėjo labai nežymią (39, 35, 35 ir 36 nm atitinkamai), tačiau turėjo įtakos ekstincijai ir lūžio rodikliui. Ekstincijos koeficientas 12-Si bandiniui ($7,3\text{ cm}^3/\text{min}$, 600 W) yra didžiausias ($k = 0,091$), o I(D)/I(G) koeficientas sumažėja iki 0,35. I(D)/I(G) santykio sumažėjimas gali būti susijęs su vandenilio procentinės dalies sumažėjimu dangoje arba sp^3 ryšių padidėjimą.

Anglies dangų suformuotų ant stiklo padėklo prie identiškų sąlygų ($7,3\text{ cm}^3/\text{min}$) analizuoti pralaidumo spektrai (žr. 28 pav.).



28 pav. Stiklo ir anglies dangos pralaidumo spektras ($7,3\text{ cm}^3/\text{min}$)

7-stiklas ir 8-stiklas bandiniai rodo pralaidumo sumažėjimą regimojoje šviesoje, kai tuo tarpu ant 7-Si ir 8-Si neužfiksuota danga nei Ramano spektroskopija, nei elipsometrija. Gali būti, kad susiformavo itin plona (< 10 nm) danga, kurios užfiksuoti minėta aparatūra buvo nepajėgi.

Kaip ir formuojant dangas prie didesnio dujų srauto (64,5 cm³/min), matoma koreliacija ir tiesioginė bandinio pralaidumo priklausomybė nuo dangos storio. Regimosios šviesios diapazone stiklo su anglies danga pralaidumas yra sumažinamas. 10–13-Stiklas bandinių pralaidumo spektrai panašūs – tą patvirtina ir elipsometrijos dangų storio matavimai, kurie atitinkamai yra 39 nm, 35 nm, 35 nm ir 36 nm. Nuo 400 W išlydžio galioms dangos augimo greitis yra pristabdomas.

Išanalizavus anglies dangas suformuotas ant silicio padėklų stebima tendencija, kad daugiau sp² ryšių turinčios dangos yra linkusios formotis esant mažiausioms (50 W, 100 W, 200 W) ir didžiausioms (600 W, 800 W) išlydžio galioms, nepriklausomai nuo srauto dydžio. Šių dangų lūžio rodikliai yra mažesni, o I(D)/I(G) santykiai – didesni.

3.2. Dangų formuotų ant Stiklo/TiO₂/Au padėklų analizė

Anglies dangos formuotos ant stiklo padėklo su titano dioksido danga ir aukso nanodalelėmis. Ramano spektroskopija parodė, kad padėklui būdingos smailės yra ties 320 cm⁻¹, 380 cm⁻¹, 468 cm⁻¹, 568 cm⁻¹, 614 cm⁻¹, 717 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹, 1094 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹ ir 1755 cm⁻¹ intervale 200–1800 cm⁻¹ ir ties 2403 cm⁻¹ didesnių reikšmių intervale 1800–3400 cm⁻¹. Šių stiklo/TiO₂/Au padėklo smailių sąrašas ir jų galimos reikšmės yra pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. Stiklas/TiO₂/Au padėklo Ramano smailės ir jų kilmė

Padėklas	Smailės padėtis, cm ⁻¹	Paaiškinimas	Publikuotos vertės, cm ⁻¹	Literatūros šaltinis
Stiklas/TiO ₂ /Au	320	Titano rutilo fazei priklausanti juosta arba antrinė sklaida	300-380	[48]
	380	Titano rutilo fazei priklausanti juosta	300-380	[48]
	468	Katijono-deguonies vibracinės modos arba Si-O-Si asimetrinių virpesių moda SiO ₄ tetraedre 6 anglies atomų žiede	412–494, 464	[44, 48]
	568	Si-O vibracijos	568	[44]
	614	Titano rutilo fazei priklausanti juosta arba silikatinių tinklų charakteristika	612, 608–679	[44, 48]
	717	Si-O-Si vibracijos	700	[44]
	800	Titano anastazės fazė arba Si-O-Si virpesiai	796, 799, 807	[44–8]
	1045	Disilikato vibracijos stikle	1050–1100	[44]
	1094	Metasilikato vibracijos esančios stikle arba SiO ₄ asimetrinės vibracijos	1050–1100, 1083	[44]
	1165	Si-O-Si vibracijų moda	1160	[10, 44, 48]
	1755	M juosta suprantama dėl dvigubo rezonanso mechanizmo	1750	[10, 48]
2403	Si-OH grupės	2400	[44]	

Smailės ties 320 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 614 cm^{-1} gali būti priskirtos titano rutilo fazei [48]. Taip pat titano rutilo fazei priskiriama smailė ties 320 cm^{-1} gali būti ir dėl antrinės sklaidos [10, 48]. Smailė ties 800 cm^{-1} gali būti priskiriama anastazei [48]. 1045 cm^{-1} ir 1094 cm^{-1} yra dėl disilikato ir metasilikato vibracijų esančių stikle [44]. Taip pat smailės 800 cm^{-1} ir 1094 cm^{-1} gali būti priskiriamos Si-O-Si virpesiams ar SiO_4 asimetrinėms vibracijoms [44].

Smailės esančios intervaluose $608\text{--}679\text{ cm}^{-1}$ ir $1110\text{--}1167\text{ cm}^{-1}$ yra silikatinių tinklų charakteristikos, kai yra smailė intervale $412\text{--}494\text{ cm}^{-1}$, kuri rodo katijono-deguonies vibracines modas [44]. Smailės ties 568 cm^{-1} ir 717 cm^{-1} gali būti priskirtos Si-O ir Si-O-Si vibracijoms atitinkamai. Intervale $1800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ yra nestipriai išreikšta smailė ties 2405 cm^{-1} , kuri gali būti priskirta Si-OH grupėms, kurios rodo signalą iš stiklo padėklo [44].

Anglies dangos ant stiklo padėklo su titano dioksido danga ir aukso nanodalelėmis formuotos 3 s esant skirtingoms galios vertėms 50 W, 100 W, 200 W, 600 W ir 800 W, ir esant $7,3\text{ cm}^3/\text{min}$ ir $64,5\text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno dujų srautams (žr. 4 lentelę) – palankiausiomis sąlygomis sp^2 tipo anglies dangoms formotis pagal anglies dangu ant silicio formavimosi tendencijas. Ramano spektroskopijos matavimų rezultatai pateikti 9 lentelėje.

Esant 50 W išlydzio galiai ir $64,5\text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno dujų srautui suformuotos dangos (žr. 29 pav.) ant 1-Stiklas/ TiO_2 /Au padėklo D smailė yra ties 1353 cm^{-1} , o G smailė pasislinkusi į mažesnių verčių sritį ir yra ties 1509 cm^{-1} lyginant su danga ant Si. $1800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ diapazone 1- Stiklas/ TiO_2 /Au rodo smailės signalą ties 2408 cm^{-1} , tačiau ši smailė priklauso padėklui (signalas iš padėklo ties 2403 cm^{-1}), o smailių ties 2650 cm^{-1} ar 2919 cm^{-1} nenustatyta taip kai tai buvo ant Si padėklo. Anglies dangoms būdingame diapazone ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) identifikuota papildoma smailė ties 1619 cm^{-1} . Smailė ties 1619 cm^{-1} gali būti atsiskyrusi D' moda, kuri galėtų būti defektuoto grafito charakteristika, tačiau nestebime G' smailės ties 2700 cm^{-1} [4]. D' siejama su kristaline struktūra, arba C-C vibracijomis (kaip ir G smailė), tačiau D' atsiranda iš anglies atomų ant išorinių kristalo paviršių ir rodo, kad vyrauja sp^3 ryšiai [4]. Taip pat ši smailė galėtų būti susijusi su fullereno tipo struktūromis, tačiau dėl G smailės poslinkio į mažesnių verčių sritį, labiau būdingą amorfinėms anglims, smailės 1614 cm^{-1} fullereno tipo struktūroms priskirti negalime [5].

Padidinus galią iki 100 W ($64,5\text{ cm}^3/\text{min}$) 2-Stiklas/ TiO_2 /Au bandinyje išauga I(D)/I(G) santykis (0,66). Šio santykio išaugimas rodo, kad dangoje didėja sp^2 ryšių arba didėja vandenilio kiekis dangoje, tikėtina, kad susidarė šiluminiai įtempiai, kurie taip pat įtakoja nežymų santykio išaugimą. G smailės poslinkis į mažesnių verčių sritį gali būti susijęs sumažėjančiu sp^2 klasterių dydžiu, danga tampa tvarkingesnės kristalinės struktūros. Ant 2-Stiklas/ TiO_2 /Au formuota danga, esant tokioms pačioms sąlygoms kaip ir ant 2-Si, kurioje D smailė stipriai pasislinkusi į didesnių verčių sritį (1377 cm^{-1}), o G smailė yra mažesnių verčių srityje (1520 cm^{-1}) lyginant su danga ant Si. D smailės poslinkis į didesnių verčių sritį ir išplatėjimas (pusplotis 235 cm^{-1}) rodo, kad didėja defektų tankis grafitinėje struktūroje, kai tuo tarpu G smailės pokytis nežymus. Ant Stiklas/ TiO_2 /Au taip pat stebima smailė ties 1269 cm^{-1} , kaip ir ant Si padėklo, kurią galima analogiškai priskirti anksčiau aptartiems C-O-C valentiniams virpesiams arba C-C žiedo valentiniams virpesiams [45]. Smailės ties 1552 cm^{-1} ir 1584 cm^{-1} gali būti atsiskyrusios G juostos stebimos išardytoje grafitinėje struktūroje [4].

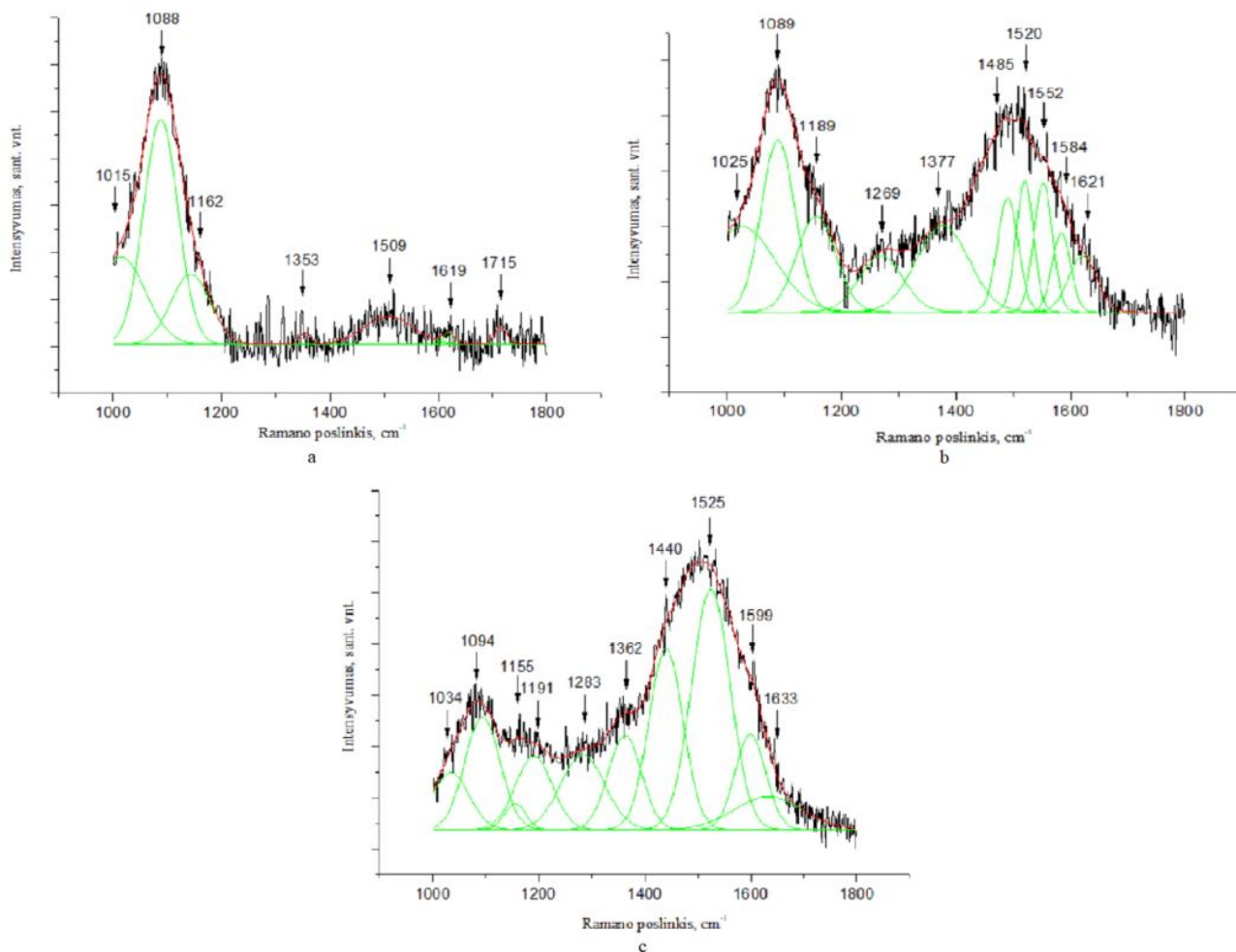
Anglies dangos formuotos ant 3-Stiklas/ TiO_2 /Au padėklo ($64,5\text{ cm}^3/\text{min}$, 600 W) Ramano spektrų charakteringosios smailės skiriasi lyginant su smailių padėtimi ant 6-Si bandinio: ant 3-Stiklas/ TiO_2 /Au yra D smailė pasislinkusi į mažesnių verčių sritį (1362 cm^{-1}), o G smailė pasislinkusi

į didesnių verčių sritį (1525 cm^{-1}). $I(D)/I(G)$ santykiai ant skirtingų padėklų yra panašūs: 0,43 ir 0,45 atitinkamai ant 6-Si ir 3-Stiklas/ TiO_2/Au padėklams.

9 lentelė. Ramano spektroskopijos matavimų rezultatai ant TiO_2/Au padėklo

Bandinio nr.	D, cm^{-1}	ΔD , cm^{-1}	G, cm^{-1}	ΔG , cm^{-1}	I(D)/ I(G)	Kitos smailės		
						200–1000 cm^{-1}	1000–1800 cm^{-1}	1800–3400 cm^{-1}
1-Stiklas/ TiO_2/Au	1353	18	1509	91	0,42	336, 408, 482, 557, 593, 783	1015, 1088, 1162, 1619, 1715	2408
2- Stiklas/ TiO_2/Au	1377	92	1520	30	0,66	419, 448, 559, 632, 791, 983	1025, 1089, 1189, 1269, 1485, 1552, 1584, 1621	2410
3- Stiklas/ TiO_2/Au	1362	63	1525	73	0,45	325, 391, 470, 589, 610, 797	1034, 1094, 1155, 1191, 1283, 1440, 1599, 1633	2419
4- Stiklas/ TiO_2/Au	-	-	-	-	-	311, 340, 388, 462, 553, 614, 747, 793, 902, 998	1032, 1094, 1130, 1172, 1739	2408
5- Stiklas/ TiO_2/Au	1369	49	1505	49	0,54	342, 412, 478, 564, 636, 790	1005, 1091, 1143, 1176, 1267, 1445, 1480, 1567	2402
6- Stiklas/ TiO_2/Au	1387	123	1519	87	0,55	344, 434, 491, 553, 633, 728 792	1014, 1089, 1132, 1167, 1459, 1570	2410
7- Stiklas/ TiO_2/Au	1364	67	1543	80	0,57	333, 392, 467, 577, 629, 731, 797	1028, 1089, 1127, 1163, 1439, 1490, 1594	2408
8- Stiklas/ TiO_2/Au	1383	17	1532	70	0,39	341, 389, 470, 566, 631, 768, 993	1005, 1088, 1177, 1463, 1587	2404

Ant abiejų bandinių formuojasi tipinės amorfinės anglies dangos su sp^2 ir sp^3 ryšiais. 1000–1800 cm^{-1} diapazone, ant Si yra papildomos smailės ties 1302 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} ir 1618 cm^{-1} , o ant TiO_2/Au smailės ties 1283 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} , ir 1633 cm^{-1} . Ant Stiklas/ TiO_2/Au juosta ties 1440 cm^{-1} yra smarkiai pasislinkus į mažesnių verčių sritį ir gali būti dėl C virpesių anglies benzene ar benzeno klasteriuose, kai tuo tarpu ant Si ši smailė yra ties 1436 cm^{-1} . Galime manyti, kad šios smailės slinktis yra įtakota mažesnių benzeno klasterių matmenų. Ant Si stebima smailė ties 1618 cm^{-1} gali būti anksčiau aptarta D' moda. Tuo tarpu ant TiO_2/Au ši smailė atsiranda ties 1633 cm^{-1} . Kartu esančios smailės ties 1440 cm^{-1} ir 1599 cm^{-1} gali būti priskirtos fullereno tipo struktūroms [45]. 1900–3400 cm^{-1} diapazone ant Si stebima neryški plati smailė ties 2912 cm^{-1} , kai tuo tarpu ant TiO_2 tik padėklui būdinga smailė ties 2419 cm^{-1} . Tikėtina, kad $I(D)/I(G)$ santykio išaugimą ant abiejų padėklų įtakojo išaugęs sp^2 ryšių kiekis, ką paaikšintų ir GLC dangoms būdingas mažas lūžio rodiklis (1,84) ant Si. Ant Stiklas/ TiO_2/Au padėklo susiformavavo tvarkingesnės struktūros, mažiau struktūrinių defektų turinti (D ir G pusplėčiai mažesni) amorfinė anglies danga.

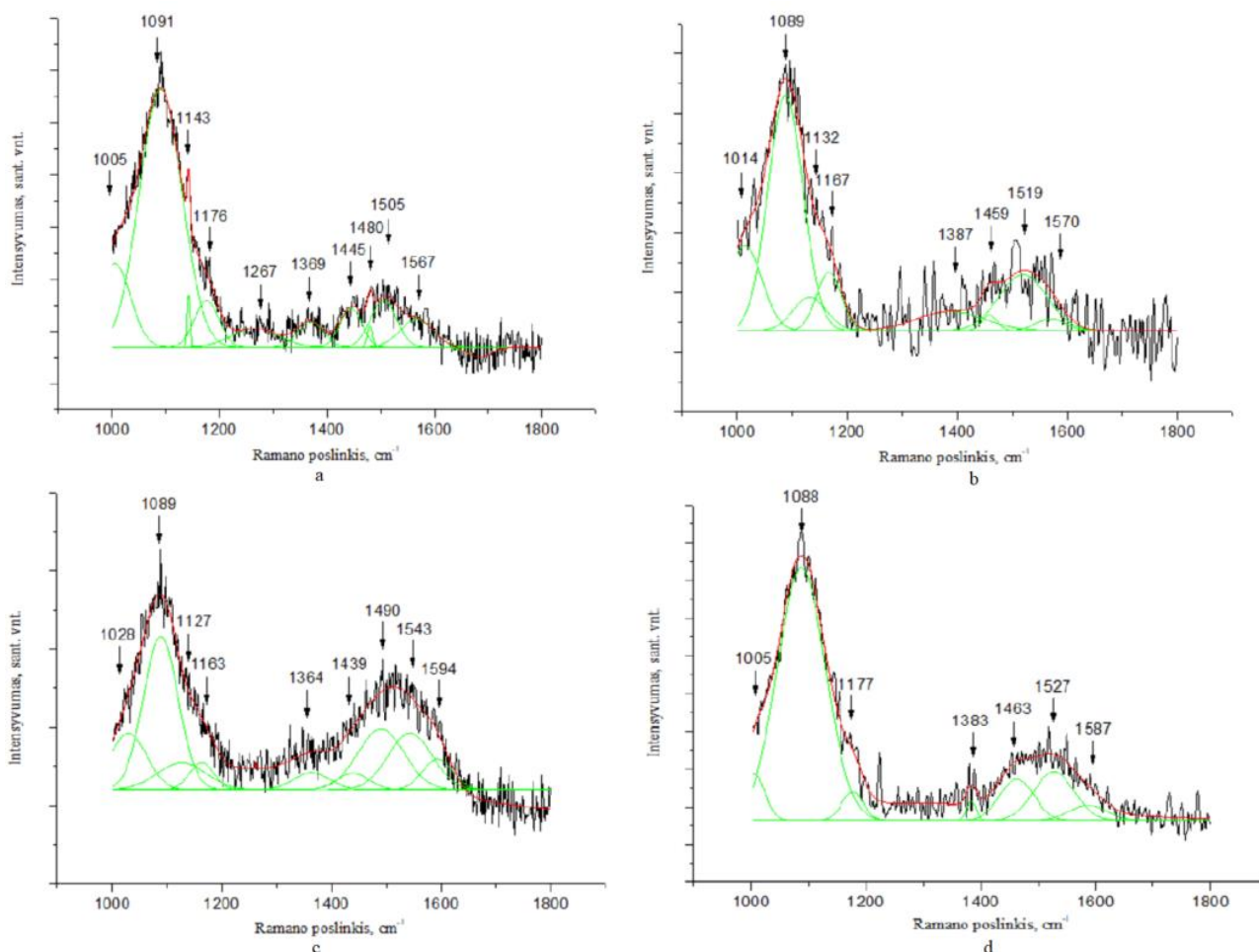


29 pav. Anglies dangų ant Stiklas/TiO₂/Au padėklo Ramano spektrai (64,5 cm³/min): a – 50 W, b – 100 W, c – 600 W

Jeigu stebėtume kas vyksta ant to pačio padėklo nekeičiant srauto (64,5 cm³/min), bet esant skirtingoms išlydžio galioms (50 W, 100 W, 600 W), ant Stiklas/TiO₂/Au besiformuojančios dangos G smailės padėtį didėjanti galia keitė nuo 1509 cm⁻¹ iki 1525 cm⁻¹, kai tuo tarpu D smailė kito 1331 cm⁻¹ iki 1384 cm⁻¹ (50 W, 100 W) ir vėl pasislinko į mažesnių verčių sritį 1352 cm⁻¹ padidinus galią iki 600 W. Šiuos pokyčius galėjo lempiti sp²/sp³ ryšių kiekiai dangose.

Formuojant anglies dangas prie sumažinto acetileno dujų srauto iki 7,3 cm³/min (žr. 30 pav.) ir esant 50 W galiui, tiek ant 7-Si, tiek ant 4-Stiklas/TiO₂/Au padėklų D ir G smailių nestebime. 4-Stiklas/TiO₂/Au Ramano spektras 200-3400 cm⁻¹ rodo padėklui būdingas juostas: 311 cm⁻¹, 614 cm⁻¹, 2408 cm⁻¹ – iš Stiklas/TiO₂/Au padėklo, 340 cm⁻¹, 388 cm⁻¹, 462 cm⁻¹, 553 cm⁻¹, 747 cm⁻¹, 793 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹, 1173 cm⁻¹, 1746 cm⁻¹ signalai iš stiklo padėklo. Gali būti, kad šios dvi juostos 902 cm⁻¹ ir 998 cm⁻¹ yra stipriai persislinkusios 940 cm⁻¹ ir 1016 cm⁻¹ juostos stebimos stiklo padėkle, kas parodytų, kad įvyko relaksacija juostoms slenkantis į mažesnių verčių sritį. Elipsometriniai matavimai dangos neužfiksavo. Vadinasi anglies dangos grafitizacijai 50 W galia buvo per maža 7,3 cm³/min srautui.

Padidinus galią iki 100 W ant 8-Si padėklo stebima tokia pati situacija - Ramano spektras parodė, kad D ir G smailių nėra. Tuo tarpu 5-Stiklas/TiO₂/Au stebimos tiek D, tiek G smailės ties 1369 cm⁻¹ ir 1505 cm⁻¹ atitinkamai. D juosta atsiskyrusi nuo G juostos ir pasislinkusi į mažesnių verčių sritį - susidaro sp² ryšių netvarkingas ir daug defektų turintis tinklas, vyksta klasterizacija kurioje susidaro maži klasteriai. I(D)/I(G) santykis išauga iki 0,54.



30 pav. Anglies dangų ant Stiklas/TiO₂/Au padėklo Ramano spektrai (7,3 cm³/min): a – 100 W, b – 200 W, c – 600 W, d – 800 W

Esant 200 W galiai ant 9-Si išryškėja dvi neintensyvios, siauros smailės, kai tuo tarpu 6-Stiklas/TiO₂/Au padėklas lemia D ir G smailių susiformavimą ties 1387 cm⁻¹ ir 1519 cm⁻¹ atitinkamai (I(D)/I(G) = 0,26). Čia D smailė stipriai pasislinkusi į didesnių verčių sritį ir G smailė elgiasi atvirkščiai nei ant Si padėklo - slenkasi į mažesnių verčių sritį.

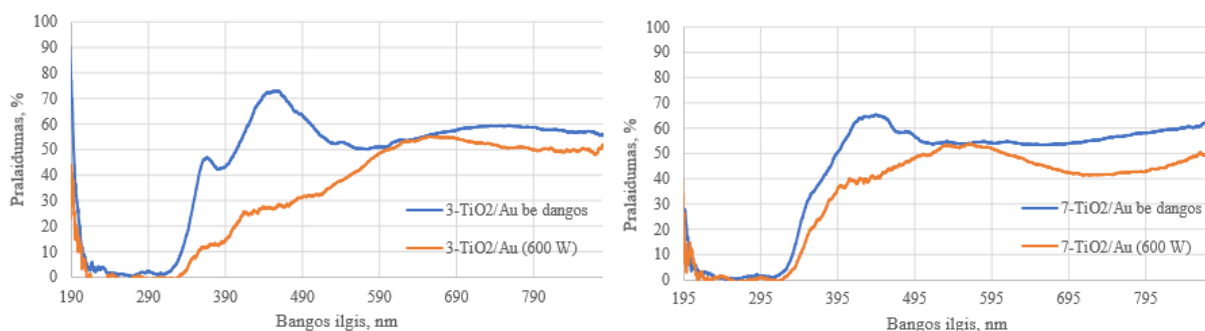
Formuojant anglies dangas esant 600 W galiai (7,3 cm³/min) ant 12-Si padėklo stebima D smailė ties 1356 cm⁻¹ (pusplotis 31 cm⁻¹) – stebimi deformaciniai virpesiai žiediniuose ryšiuose, kurių koncentracija nėra didelė, ir G smailė ties 1538 cm⁻¹ (pusplotis 179 cm⁻¹) yra stipriai pasislinkusi į mažesnių verčių sritį – tai vyksta didėjant defektų skaičiui, įskaitant ryšių ilgį ir kampų išsardymą atominiame lygmenyje. Ramano spektras panašus į amorfinėms anglims būdingą spektrą. 1000–1800 diapazone yra smailės ties 1198 cm⁻¹, 1624 cm⁻¹, 1744 cm⁻¹. 1624 cm⁻¹ tai anksčiau aptarta D' juosta, kuri labai mažuose arba netvarkinguose kristaluose susilieja su G juosta. 1744 cm⁻¹ gali būti siejama su C=O valentinėmis vibracijomis. Smailė ties 1746 cm⁻¹ gali būti siejama su persilinkusia smaile, kuri buvo Stiklo/TiO₂/Au padėkle (1755 cm⁻¹), tačiau dėl mažo intensyvumo ši smailė dėl

suformuotos anglies dangos nebestebima, o vietoj jos atsiradusi smailė (1746 cm^{-1}) gali būti siejama su $\text{C}=\text{O}$ valentinėmis vibracijomis, kurios paaikšintų vandenilio kiekio dangoje padidėjimą dėl Si-COH grupių formavimosi. Taip pat 1746 cm^{-1} esant juostai ties 1906 cm^{-1} gali būti traktuojamos kaip dviejų skirtingų fononų juostos, kurios randasi $1650\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ ir indikuoja vienasienių nanovamzdelių augimą, tačiau pastaroji nestebima. Taip pat ši smailė gali būti dėl metališkųjų nanostruktūrų formavimosi, tačiau Ramano spektras yra būdingas amorfiniai angliai, kurioje D ir G smailės susilieja, nei anglies nanostruktūroms būdingos atsiskyrusios didelio intensyvumo ir mažo pusplotio smailės, taip pat didesnių verčių srityje nestebime nanodariniams būdingų smailių.

$1800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ diapazone stebimos neryškios ir išplitusios smailės ties 2320 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 3196 cm^{-1} . 3196 cm^{-1} gali būti stipriai persilinkusi simetriniai O-H virpesių smailė. Tuo tarpu ant 7-Stiklas/ TiO_2 /Au padėklo formuojasi anglies danga, kurios D smailė pasislinkusi į didesnių verčių sritį (1364 cm^{-1}), o G smailė – taip pat į didesnių (1543 cm^{-1}), jei lyginsime su danga ant 12-Si. Taip pat D smailės poslinkis į didesniųjų verčių pusę rodo sp^3 ryšių kiekio padidėjimą, t.y. danga ant silicio deimantiškesnė. Skirtumas tarp a-C:H yra tai, kad $\text{C}=\text{C}$ vibraciniai dažniai yra linkę atsirasti kiek žemiau 1500 cm^{-1} taip kaip stebimas poliacetilenas, kai tuo tarpu ta-C $\text{C}=\text{C}$ vibracinis dažnis atsiranda ties 1630 cm^{-1} integruotam dimeriui.

Formuojant anglies dangą prie didžiausios išlydžio galios (800 W) ant 8-Stiklas/ TiO_2 /Au padėklo situacija yra panaši kaip ir formuojant ant 7-Stiklas/ TiO_2 /Au padėklo, tačiau šiuo atveju D smailės pusplotis sumažėja (17 cm^{-1}) – tai gali būti mažėjančių defektų charakteristika.

Stiklas/ TiO_2 /Au padėklų ir padėklų su dangomis pralaidumo spektrai (žr. 31 pav.) išmatuoti UV ir regimosios šviesios diapazone (190–880 nm). Stiklas/ TiO_2 /Au padėklų pralaidumo spektrai skiriasi, kadangi skiriasi aukso dalelių skaičius, jų dydžiai ir pasiskirstymas ant TiO_2 paviršiaus. Regimosios šviesios diapazone anglies danga sumažina bandinio pralaidumą, tačiau stebima, kad anglies danga 3-Stiklas/ TiO_2 /Au ir 7-Stiklas/ TiO_2 /Au pralaidumui intervaluose 600–670 nm ir 520–575 nm atitinkamai įtakos neturėjo.



31 pav. Pralaidumo spektrai Stiklas/ TiO_2 /Au padėklų ir suformuotų dangų prie 600 W esant skirtingiems acetileno dujų srautams: kairėje – $64,5\text{ cm}^3/\text{min}$, dešinėje – $7,3\text{ cm}^3/\text{min}$

Išvados

1. Suformavus anglies dangas PECVD metodu ant silicio padėklų nustatyta, kad grafito tipo anglies dangoms formuotis palankesnės sąlygos yra esant mažiausioms (50 W, 100 W, 200 W) ir didžiausioms (600 W, 800 W) išlydžio galios vertėms, nepriklausomai nuo srauto dydžio. Šių dangų lūžio rodikliai yra mažesni, o $I(D)/I(G)$ santykiai – didesni.
2. Suformuotų anglies dangų ant padėklų su aukso dalelėmis (Stiklas/ TiO_2 /Au) dangų augimo greitis yra didesnis nei ant Si, kai nusodinimo sąlygos yra tos pačios: ant Si formuojasi išorientuotas grafitas (G smailės padėtis 1548 cm^{-1}) – D smailė šiuo atveju nestebima. Tuo tarpu ant padėklo su Au dalelėmis – D juosta yra ties 1353 cm^{-1} . Sumažinus srautą ($7,3\text{ cm}^3/\text{min}$) stebima tokia pati situacija formuojant dangas prie 100 W galios: ant Si D smailė nestebima, kai tuo tarpu ant TiO_2 /Au 1369 cm^{-1} – formuojasi tipinė amorfinė anglis su sp^2/sp^3 ryšiais.
3. Ant padėklų su aukso dalelėmis (Stiklas/ TiO_2 /Au) nusodintose anglies dangose stebima didesni $I(D)/I(G)$ santykiai yra nei ant padėklų ant silicio. Taip pat stebima, kad G smailės puspločiai yra mažesni nei dangų ant Si – formuojasi tvarkingesnė struktūra.
4. Formuojant dangas ant stiklo padėklų stebima optinio pralaidumo priklausomybė nuo dangos storio, didėjant dangos storiui – optinis pralaidumas sumažėja regimosios šviesos diapazone. Tuo tarpu Stiklas/ TiO_2 /Au bandiniai formuoti prie 600 W galios nepriklausomai nuo dujų srauto dydžio nekeitė pralaidumo intervaluose 600–670 nm ir 520–575 nm.
5. Norint užauginti sp^2 tipo anglies nanodarinius, paskatinant sp^2 ryšių formavimąsi, reiktų padėklą kaitinti arba apšvitinti lazeriu.

Literatūros sąrašas

1. MARTINU L., O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings (2010) Chapter 9, Department of Engineering Physics, 392-465
2. JAKUBKIENĖ V. Organinė chemija, Mokomoji knyga (2009) ISBN 978-9955-33-399-9
3. ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon, Material Science and Engineering R 37 (2002) 129-281 PII: S0927-796X(02)00005-0
4. FERRARI A. C. ir J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2477-2512 doi: 0.1098/rsta.2004.1452
5. FERRARI A. C. ir J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, The American Physical Society (2002) vol 61 0163-1829/2000/61(20)/14095
6. NEUVILLE S. New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings, QScience Connect (2014) doi:10.5339/connect.2014.8
7. XINMING L., L. Tao, Zefeng C., H. Fang, X. Li, X. Wang, J. B. Xu ir H. Zhu, Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics, Applied Physics Reviews 4, 021306 (2017) doi: 10.1063/1.4983646
8. HAMZAH A. A., R. S. Selvarajan ir B. Y. Majlis, Graphene for Biomedical Applications: A Review, 46(7) (2017): 1125-1139 doi: 10.17576/jsm-2017-4607-16
9. MERLEN A., J. G. Buijnsters ir C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons, Coatings (2017), 7, 153; doi: 10.3390/coatings7100153
10. DIMIEV A. M., J. M. Tour, Graphene Nanoribbons: Production and Applications, Nanoscale Science and Technology (2014) preiga per <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/single-walled-carbon-nanohorns.html> (žiūrėta 2021-05-28)
11. ZHU M., J. Wang, B. C. Holloway, R.A. Outlaw, A mechanism for carbon nanosheet formation, Carbon 45 (2007) 2229-2234, doi: 10.1016/j.carbon.2007.06.017
12. BELL M. S., R. G. Lacerda, K. B. K. Teo, W. I. Milne, Characterisation of the Growth Mechanism during PECVD of Multiwalled Carbon Nanotubes, Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications, Topics Appl. Phys. 100, 77-93 (2006)
13. GOGOTSI Y., Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials, (2015), vol 40 doi: 10.1557/mrs.2015.272
14. YAHYA N., Carbon and Oxide Nanostructures (2011) *Carbon and Oxide Nanostructures. Advanced Structured Materials*. doi: 10.1007/978-3-642-14673-2
15. NGO Q., T. Yamada, M. Suzuki, Structural and Electrical Characterization of Carbon Nanofibers for Interconnect Via Applications, (2007) 6(6)(6):688-695 doi: 10.1109/TNANO.2007.907400

16. BESSEL C. A., K. Laubernds, N. M. Rodriguez ir R. T. K. Baker, Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications, *Phys. Chem. B* (2001), 105, 6, 1115–1118 doi: 10.1021/jp003280d
17. NAESS S. N., A. Elgsaeter, G. Helgesen and K. D. Knudsen, Carbon nanocones: wall structure and morphology (2009) doi: 10.1088/1468-6996/10/6/065002
18. HODKIEWICZ J., Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy, *WI, AN51901_E 03/10M* (2011)
19. GULDI D. M., G. M. A. Rahman, V. Sgobbaa ir C. Ehliia, Multifunctional molecular carbon materials—from fullerenes to carbon nanotubes, *Chem. Soc. Rev.*, (2006) 35, 471–487
20. GANESH P., P. R. C. Kent, V. Mochalin, Formation, characterization, and dynamics of onion-like carbon structures for electrical energy storage from nanodiamonds using reactive force fields, *Journal of Applied Physics* 110, 073506 (2011) doi: 10.1063/1.3641984
21. BARTKOWSKI M., Surface Characterization of Titanium Implants Treated in Hydrofluoric Acid, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 073506 (2011) doi: 10.1063/1.3641984
22. ZHANG L. W., H. B. Fu, Y.F. Zhu, Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon, *Adv Funct Mater*, 18 (2008) 2180–2189
23. LI X., L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, H. Zhu, Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics, *Applied Physics Reviews* 4, 021306 (2017) doi: 10.1063/1.4983646
24. BARRY J. C., J. M. Hill, Carbon Nanocones with Curvature Effects Close to the Vertex (2018) doi: 10.3390/nano8080624
25. ANSARI R., A. Momen, S. Rouhi, S. Ajori, On the Vibration of Single-Walled Carbon Nanocones: Molecular Mechanics Approach versus Molecular Dynamics Simulations (2014) Volume 2014, Article ID 410783, doi: 10.1155/2014/410783
26. TAN C. K., Plasma synthesis of well-aligned carbon nanocones, *Diamond and Related Materials* Volume 14, Issues 3–7, p 902–906 (2005) doi :10.1016/j.diamond.2004.12.026
27. YUGE R., Single-Walled Carbon Nanohorn Properties & Applications, *Smart Energy Research Laboratories* (2020)
28. JORIO A., Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology (2012) Volume 2012 , Article ID 234216 , doi: 10.5402/2012/234216
29. FERRARI A.C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri ir k.t., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *physical review letters*, PRL 97, 187401 (2006)
30. LIANGBING H., D. S. Hecht, G. Gru"ner, Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* (2010), 110, 5790–5844 doi: 10.1021/cr9002962
31. MCCREERY R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* (2008), 108, 2646–2687 doi: 10.1021/cr068076m
32. JALAUKHAN A. H. A., Optical Investigation of TiO₂/Graphene Oxide Thinfilm Prepared by Spin Coating Technique (2020) *Materials Science and Engineering* 871 (2020) 012087 doi: 10.1088/1757-899X/871/1/012087

33. TRINO L. D., Surface Physicochemical and Structural Analysis of Functionalized Titanium Dioxide Films, (2018), PII: S0927-7757(18)30189-4 doi: doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.019
34. MOKHTAR M., Gold Loaded Titanium Dioxides-Carbon Nanotubes Composites as Active Photocatalysts for Cyclohexane Oxidation at Ambient Conditions, (2015), doi: 10.1039/C5RA05253J
35. ALSHAMMARI A., V. N. Kalevaru, Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts. Published: August 31st (2016) doi: 10.5772/64394
36. HE Y., J.-C. Liu, L. Luo, Y.-G. Wang, J. Zhu, Y. Du, J. Li, S. X. Mao, C. Wang. Size-dependent dynamic structures of supported gold nanoparticles in CO oxidation reaction condition. PNAS July 24, (2018) 115 (30) 7700-7705
37. FENG T., L. Ding, L. Chen, J. Di, Deposition of gold nanoparticles upon bare and indium tin oxide film coated glass based on annealing process. Journal of experimental nano science (2019), VOL. 14, NO. 1, 13–22 doi: 10.1080/17458080.2018.1520399
38. ANYUAN C., X. Zhang, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, Synthesis of well-aligned carbon nanotube network on a gold-patterned quartz substrate, Applied Surface Science, 181 (2001) 234-238 PII: S0169-4332(01)00396-8
39. USB4000 Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual, Document Number 211-00000-000-02-201604
40. PALIK E. D. Academic Press, Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press, Boston, 1985. 1096 p. ISBN: 9780125444224
41. KOCHAROVA N., T. Ritalo, J. Leiro, J. Kankare, J. Lukkari, Aqueous Dispersion, Surface Thiolation, and Direct Self-Assembly of Carbon Nanotubes on Gold, Langmuir, American Chemical Society (2007), 23, 3363-3371 doi: 10.1021/la0631522
42. OSHIRO T., M. Yamazato, A. Higa, M. Toguchi, Raman Analysis of trans-Polyacetylene Chains in Hydrogenated Amorphous Carbon Films, (2007) *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 756 doi: 10.1143/JJAP.46.756
43. RUTKŪNIENĖ Ž., A. GRIGONIS. Plazminiai ir plazmocheminiai procesai. Laboratoriniai darbai. Kaunas, 2002. 60p.
44. YADAV A. K., P. Singh, A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy, The Royal Society of Chemistry, RSC Adv., (2015) doi: 10.1039/C5RA13043C
45. KAWASHIMA Y., Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite, The American Physical Societ, (1995) doi: 10.1103/PhysRevB.52.10053
46. WANG Y., D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra, Chem. Mater. (1990) 557-563
47. FILIK J. Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials, Article Spectroscopyeurope, (2020) vol. 17 No.5
48. BALACHANDRAN U., N. G. Eror, Raman Spectra of Titanium Dioxide, Journal of solid state chemistry (1982) 42, 276-282