



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Plazmoninių šviesą sugeriančių antirefleksinių dangų sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro studijų projektas

Paulius Dolmantas
Projekto autorius

Prof. dr. Tomas Tamulevičius
Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Plazmoninių šviesą sugeriančių antirefleksinių dangų sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro studijų projektas
Medžiagų mokslas (6211FX009)

Paulius Dolmantas

Projekto autorius

Prof. dr. Tomas Tamulevičius

Vadovas

Lekt. dr. Mantas Sriubas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Paulius Dolmantas

Plazmoninių šviesą sugeriančių antirefleksinių dangų sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdamas kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasis 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;
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalintas iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Paulius Dolmantas

Patvirtinta elektroniniu būdu

Dolmantas Paulius. Plazmoninių šviesą sugeriančių antirefleksinių dangų sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Tomas Tamulevičius; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: plazmonų rezonansas, sugeriančios antirefleksinės dangos, nanokompozitai, deimanto tipo anglis, sidabras, nanodalelės.

Kaunas, 2021. 80 p.

Santrauka

Plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų nanokompozitų dangos yra plačiai tyrinėjama metamedžiagų rūšis. Tokios dangos išsiskiria dideliu ekstinkcijos skerspjūviu esant tam tikram žadinančios elektromagnetinės bangos ilgiui, t. y. pasižymi lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonanso reiškiniu. Yra žinoma, kad šviesos slopinimas tokiuose kompozituose stipriai priklauso nuo komponentų dielektrinių funkcijų bei morfologijos. Nanokompozitų matricos paprastai yra pasirenkamos siekiant keisti plazmonų rezonanso padėtį ekstinkcijos koeficiento spektre bei apsaugoti nanodaleles nuo išorės poveikio. Deimanto tipo anglis (DTA) yra perspektyvi medžiaga plazmoninių nanokompozitų matricoms dėl didelio mechaninio atsparumo, cheminio inertiškumo bei biosuderinamumo. Optimizuojant deimanto tipo anglies ir plazmoninio metalo (pvz., sidabro) nanokompozito dangos auginimo sąlygas, galima pasiekti, kad šviesa, kritusi į tokią struktūrą, yra sugerama plačiame bangos ilgių ir kritimo kampų diapazone – gaunama šviesą sugerianti antirefleksinė danga. Tokios dangos galėtų būti naudingos saulės elementuose, optiniuose sugėrikliuose bei fotolitografijoje. Šiame darbe buvo eksperimentiškai ir teoriškai tiriamos deimanto tipo anglies ir sidabro nanokompozitinių dangų optinės ir mechaninės savybės, siekiant nustatyti optimalias magnetroninio dulkinimo sąlygas plačiajuostei sugerčiai ir žemiems atspindžiams gauti. Remiantis modifikuota Maksvelo – Garneto Mi efektinės terpės teorija nustatyta, kad didinant dangos užpildymą iki 30%, ekstinkcijos koeficiento smailė plėtėja ir auga, tačiau dėl sidabro katalitinių savybių, norint išlaikyti didelį sp^3 ryšių kiekį deimanto tipo anglies dangoje, negalima viršyti 7% sidabro užpildymo. Nustatyta, kad mažėjant acetileno dujų srautui nuo 22,5 sccm iki 7,5 sccm, vidutinis nanodalelių dydis auga nuo 8,0 nm iki 10,6 nm, spindulių skirstinio pločio parametras didėja nuo 0,18 iki 0,42, o paviršinė dalelių koncentracija mažėja nuo $801 \mu\text{m}^{-2}$ iki $411 \mu\text{m}^{-2}$. Ekstinkcijos koeficiento spektruose stebimos dipolinio plazmonų rezonanso modos ties 350 – 450 nm bei kvadrupolinio plazmonų rezonanso modos ties ~ 365 nm. Kartu su plazmoninėmis smailėmis, spektruose matomi ir deimanto tipo anglies $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektroniniai šuoliai 540 – 640 nm bangos ilgių intervale bei sidabro tarpjuostiniai šuoliai ties maždaug 300 nm bangos ilgiu. Žemiausiais atspindžiais ir didžiausia sugertimi pasižymėjo DTA:Ag dangos su 1% Ag užpildymu, kurių storiai 79 nm ir 95 nm. Pirmajam bandiniui mažesnis kaip 8% atspindys nustatytas $\lambda = 350 - 800$ nm bangos ilgių diapazone esant $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampui. Antrajam bandiniui mažesnis kaip 8% atspindys nustatytas nuo $\lambda = 509$ nm iki $\lambda \geq 880$ nm, $\theta = 10^\circ$ kritimo kampui. Abiem atvejais didėjant kritimo kampui iki $\Theta = 50^\circ$ atspindžio koeficiento didėjimas buvo neįžymus.

Dolmantas Paulius. Synthesis and investigation of plasmonic light-absorbing antireflective thin films. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Tomas Tamulevičius; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: plasmon resonance, absorbing anti-reflective films, nanocomposites, diamond-like carbon, silver, nanoparticles.

Kaunas, 2021. 80 p.

Summary

Plasmonic metal nanocomposite films are widely investigated metamaterial class, which exhibits localized surface plasmon resonance effect. Such films show large extinction cross-section at certain excitation wavelengths. It is known that light extinction in such nanocomposites strongly depends on dielectric functions and morphology of the components. Nanocomposite matrices usually are chosen to change plasmon resonance position in the optical spectra and to protect them from external effects. Diamond-like carbon is promising material as a plasmonic nanocomposite matrix due to its large mechanical resistance, chemical inertness, and biocompatibility. Optimizing diamond-like carbon and plasmonic metal (for instance, silver) nanocomposite film deposition parameters, it is possible to achieve broadband high absorbance and low reflectance for wide range of angles of incidence – absorbing anti-reflective coating is obtained. Such films could be useful in solar cells, optical absorbers, and photolithography. In present work, experimental and theoretical investigation of diamond-like carbon and silver nanocomposite (DLC:Ag) thin film optical and mechanical properties was carried out to determine optimal growth conditions for magnetron sputtered nanocomposite films which exhibit broadband high absorbance and low reflectance. According to modified Maxwell-Garnett Mie effective medium theory it was obtained, that increase of filling factor up to 30% leads to increase of width and height of extinction peak. However, to maintain high sp^3 bond content in diamond-like carbon, silver content cannot exceed 7% filling factor due to its catalytic properties. It was shown, that decrease of acetylene gas flux from 22.5 sccm to 7.5 sccm increases average nanoparticle radius from 8.0 nm to 10.6 nm, radius distribution width parameter increases from 0.18 to 0.42 and particle surface concentration decreases from $801 \mu\text{m}^{-2}$ to $411 \mu\text{m}^{-2}$. Dipole as well as quadrupole plasmon resonance modes were observed in extinction spectra. Dipolar mode position was ranging from 350 nm – 450 nm, whereas quadrupole modes were visible as small peaks at around ~ 365 nm wavelength. Furthermore, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ electron transitions for diamond-like carbon were also observed in 540 nm – 640 nm range as well as silver interband transitions at around 300 nm wavelengths. Lowest reflectance and highest absorbance were obtained for DLC:Ag films with 1% Ag filling factor, whose thickness were 79 nm and 95 nm, respectively. The first sample exhibited lower than 8% reflectance in the $\lambda = 350 - 800$ nm range for $\Theta = 10^\circ$. Reflectance of the second sample did not exceed 8% threshold for wavelengths from 509 nm up to 880 nm for $\Theta = 10^\circ$. The increase of reflectance with increase of angle of incidence up to $\Theta = 50^\circ$ was relatively low.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Plazmonika	14
1.2. Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas	14
1.2.1. Sklaidos ir sugerties skerspjūviai	15
1.2.2. Dalelių klasteriai.....	16
1.2.3. Oksidacijos įtaka	16
1.2.4. Metalų juostiniai ir tarpjuostiniai šuoliai.....	17
1.3. Paviršiaus plazmonų modeliavimas	18
1.3.1. Kraštinių elementų metodas	18
1.3.2. Efektyvios terpės aproksimacijos	20
1.3.3. Pernašos matricos metodas.....	24
1.4. Deimanto tipo anglis.....	26
1.5. Antirefleksinės dangos	28
1.5.1. Vieno sluoksnio antirefleksinės dangos	28
1.5.2. Dviejų sluoksnių antirefleksinės dangos	28
1.5.3. Daugiasluoksnės antirefleksinės dangos	29
1.5.4. Gradientinio lūžio rodiklio antirefleksinės dangos.....	29
1.5.5. Struktūrizuotos antirefleksinės dangos.....	30
1.5.6. Šviesą sugeriančios antirefleksinės dangos	30
1.6. Temos ir uždavinių pagrindimas	33
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	34
2.1. Eksperimentiniai metodai	34
2.1.1. Reaktyvusis magnetroninis dulkinimas.....	34
2.1.2. Elektronų mikroskopijos ir energijos dispersinė Rentgeno spindulių spektroskopija.....	35
2.1.3. Ramano sklaidos spektroskopija	37
2.1.4. Mikrokietumo matavimai	39
2.1.5. Spektroskopinė elipsometrija	39
2.1.6. UV-VIS-NIR spektroskopija	40
2.2. Teoriniai modeliai ir programinė įranga.....	41
2.2.1. Modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija.....	41
2.2.2. Kraštinių elementų metodas	41
2.2.3. Sklaidos matricų metodas.....	42
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	43
3.1. Modifikuotos Maksvelo – Garneto Mi teorijos skaičiavimų rezultatai.....	43
3.2. Sąveika tarp plazmoninių dalelių	44
3.3. Ramano sklaidos spektrų analizė.....	47
3.4. Morfologijos analizė ir cheminė sudėtis.....	49
3.5. Mikrokietumo matavimai	54
3.6. Optinės savybės	54
3.6.1. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo bangos ilgio	54

3.6.2. Optinio atspindžio ir sugerties matavimai	57
3.6.3. Sklaidos matricių skaičiavimų rezultatai	60
Išvados	64
Literatūros sąrašas	65
Priedai.....	68
1 priedas. Gryno DLC bandinio elipsometrinė kompleksinio lūžio rodiklio dispersija	68
2 priedas. Papildomi MNPBEM skaičiavimai.....	68
3 priedas. Bandinių Nr. 6 ir Nr. 8 nanodalelių spindulių skirstiniai, nustatyti iš HRTEM nuotraukų	69
4 priedas. MGM ir MMGM efektinės terpės teorijų palyginimas.....	69
5 priedas. Bandinių atspindžio bei sugerties kampiniai spektrai s ir p poliarizacijoms	69
6 priedas. Kitų bandinių atspindžio ir sugerties kampiniai spektrai.....	73
7 priedas. Ramano sklaidos spektrų smailių parametrai	76
8 priedas. MMGM funkcija (MATLAB)	77
9 priedas. MNPBEM nanodalelių dimerų skaičiavimas (MATLAB).....	78

Lentelių sąrašas

1 lentelė. DLC:Ag dangų auginimo parametrai	35
2 lentelė. DLC:Ag dangų elementinė sudėtis, užpildymo faktoriai ir storiai.....	49
3 lentelė. Spektroskopinės elipsometrijos būdu nustatyti dangų parametrai	57

Paveikslų sąrašas

1 pav. DLC:Ag dangos paviršiaus tamsaus lauko nuotrauka padaryta optiniu mikroskopu (objektyvo didinimas 100x). Skirtingos spalvos matomos dėl nevienodų dalelių spindulių	16
2 pav. Šerdies-apvalkalo modelis oksiduotai Ag nanodalelei. Tik pusė dalelės padengta oksido plėvele dėl vizualumo	17
3 pav. Ag kompleksinio lūžio rodiklio a) realios (n') ir b) menamos (n'') dalių priklausomybė nuo energijos. Vertikali trūki linija žymi tarpjuostinių perėjimų energiją. Adaptuota iš [12]	18
4 pav. Metalinė nanodalelė (ϵ_1) dielektrinėje aplinkoje (ϵ_2) naudojant BEM diskretizaciją paviršiu. Mėlynos rodyklės rodo paviršiaus normalės vektoriaus kryptį	19
5 pav. Efektyvios terpės aproksimacijos vizualizacija.....	21
6 pav. Deimanto tipo anglies elektroninė struktūra: elektroninių būsenų tankio priklausomybė nuo energijos. E_F žymi Fermi lygmenį. Adaptuota iš [31]	27
7 pav. a) Vieno sluoksnio, b) dviejų sluoksnių ir c) trijų sluoksnių 532 nm bangos ilgio AR dangų atspindžio spektrai. Adaptuota iš [36]	29
8 pav. Struktūrizuoto ir nestrutūrizuoto Si atspindžio priklausomybė nuo a) kritimo kampo ir b) bangos ilgio s ir p poliarizacijoms. Adaptuota iš [39]	30
9 pav. a) Al_2O_3 :Ag nanokompozitinės dangos schema, b) tipinės užaugintos dangos SEM, c) AFM vaizdai, d) šviesos suvaržymas dielektrinėje terpėje dėl nanodalelių sklaidos. Adaptuota iš [7]	31
10 pav. a) Au/SiO ₂ /SiO ₂ :Au antirefleksinės sugeriančios dangos struktūra, b) sugerties (ištinė linija) ir atspindžio (brūkšniuota linija) spektrai apšvietus struktūrą 6° kampu nepoliarizuota šviesa. Adaptuota iš [43]	31
11 pav. Au/SiO ₂ /SiO ₂ :Au antirefleksinės sugeriančios dangos sugerties spektrai esant skirtingiems šviesos kritimo kampams ir poliarizacijoms: a) s poliarizacija, b) p poliarizacija. Adaptuota iš [43]	32
12 pav. a) Au nanokūgių SEM mikrofotografija, b) nc-Au/Tf struktūros atspindžio spektrai esant skirtingiems nepoliarizuotos šviesos kritimo kampams. Adaptuota iš [44]	32
13 pav. Magnetroninio dulkinimo sistema ir magnetronų tipai. Adaptuota iš [45]	34
14 pav. Tipinės geromis antirefleksinėmis savybėmis pasižyminčios DLC:Ag dangos nuotrauka ...	35
15 pav. a) Skenuojantis elektroninis mikroskopas Quanta200FEG, b) Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras „Quantax“	36
16 pav. Kodo fragmentas, apskaičiuojantis artimiausių kaimynų skirstinį. D – atstumų matrica, kurioje kaupiami visų dalelių atstumai, NN – artimiausių kaimynų nuotoliai, NPcoords – dalelių centrų koordinatės, d – mastelis	37
17 pav. Renishaw in Via Ramano sklaidos spektrometras	38
18 pav. Nanoindentacijos sistema HM 2000S	39
19 pav. Spektroskopinis elipsometras GES5-E (Semilab).....	40
20 pav. UV-VIS kampinių matavimų įrenginio principinė schema. 1 – šviesos šaltinis, 2 – kolimuojanti optika, 3 – Gleno-Teilorio poliarizatorius ant motorizuoto goniometrinio staliuko (MS ₁), 4 – žingsninio variklio valdiklis, skirtas MS ₁₋₃ , 5 – 45° pakreiptas lydyto silicio dioksido (FS) langas, 6(7) – bandinys ant MS ₂ , 8 – termoelektrinis elementas su valdikliu, 9 – radiatorius, 10 – ventiliatorius, 11 – FS lęšis ant MS ₃ , jungiantis kampinio atspindžio spektrą su spektrometro šviesolaidžiu (12), 13 – spektrometras. Brūkšninė linija žymi keičiamą sąranką, kai matuojama statmenai atsispindėjusi šviesa [51].....	40
21 pav. MNPBEM programos algoritmas.....	41

22 pav. Sklaidos matricų metodo (TMM) skaičiavimo algoritmas. Adaptuota iš [22].....	42
23 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių tūrio koncentracijos f DLC:Ag dangoje. Žalia linija žymi maksimalias ekstinkcijos koeficiento vertes.....	43
24 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių vidutinio spindulio R_{avg} (lognormaliniame skirstinyje keičiamas koeficientas μ) DLC:Ag dangoje, $f = 0,05$	44
25 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių spindulių skirstinio pločio parametro σ DLC:Ag dangoje.....	44
26 pav. Sąveika tarp dviejų Ag nanodalelių susidarant plazmoniniam dimerui. Kairėje pusėje matomi elektrinio lauko stiprio pasiskirstymai erdvėje, dešinėje – atitinkami sugerties skerspjūvių spektrai, atstumui tarp dalelių centrų kintant nuo 30 nm iki 10,2 nm. Dalelės skersmuo – 10 nm... 46	
27 pav. Tipiniai DLC:Ag dangų Ramano sklaidos spektrai: a) Nr. 9 C $n(Ag) = 2,9$ at. % ($f = 0,01$), b) Nr. 4 $n(Ag) = 44$ at. % ($f = 0,32$).	47
28 pav. DLC:Ag Ramano sklaidos spektrų smailių parametrai, suskirstyti pagal Ferrari trijų stadijų modelį [33]. Skirtingi spalvų taškai atitinka skirtingų fazių bandinių taškus: mėlynas – tarp grafito ir n-c grafito, žalias – tarp nc-grafito ir a-C, violetinis – tarp a-C ir ta-C.....	48
29 pav. Plokštuminės koreliacijos ilgio priklausomybė nuo Ag koncentracijos	48
30 pav. Bandinių SEM mikrofotografijos ir iš jų nustatyti nanodalelių dydžių bei artimiausių kaimynų atstumų skirstiniai (keičiamas C ₂ H ₂ dujų srautas, kvarcinio rezonatoriaus storis $d_{kv} = 100$ nm).....	50
31 pav. DLC:Ag bandinių, užaugintų esant skirtingiems C ₂ H ₂ dujų srautams SEM mikrofotografijos (a) Nr. 5 $\Phi(C_2H_2) = 13$ sccm, (b) Nr. 6 $\Phi(C_2H_2) = 18$ sccm, (c) Nr. 7 $\Phi(C_2H_2) = 23$ sccm (kvarcinio rezonatoriaus storis $d_{kv} = 65$ nm).....	51
32 pav. DLC:Ag bandinių skerspjūvio HRTEM mikrofotografijos: (a) Nr. 6 $n(Ag) = 4,3\%$, $f = 0,03$, $d_{DLC} = 321$ nm (b) Nr. 8 $n(Ag) = 3,8\%$, $f = 0,02$, $d_{DLC} = 51$ nm	51
33 pav. DLC:Ag bandinių SEM mikrofotografijos (keičiamas dangos augimo greitis nuo 0,74 Ås ⁻¹ iki 1,10 Ås ⁻¹) ir iš jų nustatyti nanodalelių dydžių bei artimiausių kaimynų atstumų skirstiniai	53
34 pav. Vidutinio Ag nanodalelių a) spindulio ir b) pločio parametro priklausomybė nuo Ag koncentracijos DLC:Ag dangose. Žalios brūkšniuotos linijos žymi gautas tendencijas.....	53
35 pav. Ag nanodalelių (a) artimiausių kaimynių vidutinio nuotolio, (b) skirstinio pločio parametro ir (c) paviršinės dalelių koncentracijos priklausomybė nuo Ag koncentracijos. Mėlynos brūkšniuotos linijos žymi gautas tendencijas	54
36 pav. Vikerso mikrokiečio priklausomybė nuo Ag kiekio dangose. Mėlyna linija žymi pritaikytą eksponentinį kietumo mažėjimą, kurio parametrai pateikti grafiko lentelėje	54
37 pav. Bandinio Nr. 6 ($n(Ag) = 4,3$ at. %, $f = 0,03$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru keliuose taškuose ant paviršiaus (žymima skaičiais 1-4).....	55
38 pav. Bandinio Nr. 8 ($n(Ag) = 3,8$ at. %, $f = 0,02$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru	55
39 pav. Bandinių Nr. 9 C ir Nr. 9 K ($n(Ag) = 4,3$ at. %, $f = 0,01$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru.....	56
40 pav. Bandinio Nr. 11 ($n(Ag) = 18,5$ at. %, $f = 0,14$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru.....	56

41 pav. DLC:Ag dangos Nr. 6 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 4,3$ at.%, $f = 0,03$, $d(\text{DLC}) = 321$ nm).....	58
42 pav. DLC:Ag dangos Nr. 7 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 1,3$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 305$ nm).....	59
43 pav. DLC:Ag dangos Nr. 8 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 3,8$ at.%, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51$ nm).....	59
44 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 C eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm).....	60
45 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 K eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm).....	60
46 pav. Bandinio Nr. 6 Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 1 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 4,3$ at.%, $f = 0,03$, $d(\text{DLC}) = 321$ nm)	61
47 pav. Bandinio Nr. 8 Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 3,8$ at.%, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51$ nm).....	62
48 pav. Bandinio Nr. 9 C Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm).....	62
49 pav. Bandinio Nr. 9 K Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm).....	63
50 pav. Tipinės gryno DLC lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru.....	68
51 pav. a) Vienos Ag nanodalelės DLC matricoje sugerties skerspjūvio spektras, b) dviejų Ag nanodalelių, kurių atstumas tarp centrų – $\Delta x = 10,2$ nm sugerties skerspjūvio spektras (šviesa poliarizuota statmenai dimero ašiai). Visų nanodalelių skersmuo $d = 10$ nm.....	68
52 pav. a) Bandinio Nr. 6 nanodalelių spindulių skirstinys ($f = 0,03$) ir b) bandinio Nr. 8 nanodalelių spindulių skirstinys ($f = 0,02$)	69
53 pav. 6 ir 8 bandinių a) lūžio rodiklio ir b) ekstinkcijos koeficiento spektrai, apskaičiuoti pagal MGM ir MMGM teorijas, remiantis 32 pav. spindulių skirstiniais	69
54 pav. DLC:Ag dangos Nr. 7 eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai s ir p poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 1,3$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 305$ nm)	70
55 pav. DLC:Ag dangos Nr. 8 eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai s ir p poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 3,8$ at.%, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51$ nm)	71
56 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 C eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai s ir p poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm)	72
57 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 K eksperimentiniai atspindžio ir sugerties spektrai s ir p poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm)	73
58 pav. DLC:Ag dangos Nr. 12 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai s ir p poliarizacijoms bei nepoliarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 4,5$ at.%, $f = 0,04$, $d(\text{DLC}) = 53$ nm).....	74
59 pav. DLC:Ag dangos Nr. 13 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai s ir p poliarizacijoms bei nepoliarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 7,0$ at.%, $f = 0,05$, $d(\text{DLC}) = 90$ nm).....	75
60 pav. DLC:Ag dangos Nr. 14 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai s ir p poliarizacijoms bei nepoliarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 6,8$ at.%, $f = 0,05$, $d(\text{DLC}) = 86$ nm).....	76

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

Ag IT – sidabro tarpjuostiniai šuoliai (angl. *silver intraband transitions*);

AR – antirefleksinė (danga) (angl. *anti-reflective coating*);

BEM – kraštinių elementų metodas (angl. *boundary element method*);

DLC – deimanto tipo anglis (angl. *diamond-like carbon*);

DPR – dipolinis plazmonų rezonansas (angl. *dipole plasmon resonance*);

EM – elektromagnetinė (banga) (angl. *electromagnetic wave*);

FWHM – plotis pusiniame aukštyje (angl. *full width at half maximum*);

HRTEM – aukštos rezoliucijos peršviečiantis elektronų mikroskopas (angl. *high-resolution transmission electron microscope*);

LSPR – lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas (angl. *localized surface plasmon resonance*);

MMGM teorija – modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija (angl. *modified Maxwell-Garnett Mie theory*);

TMM – pernašos (sklaidos) matricos metodas (angl. *transfer matrix method*);

QPR – kvadrupolinis plazmonų rezonansas (angl. *quadrupole plasmon resonance*);

Terminai:

Vėlinimo efektas (angl. *Retardation effect*) – didėjant nanodalelės spinduliui, stebimas ekstinkcijos skerspjūvio spektro smailės raudonasis poslinkis, kadangi nanodalelėje indukuoti krūviai yra atskirti vienas nuo kito pakankamai toli, kad sukeltų uždelstą reakciją į vienoje pusėje esančio krūvio pokytį dėl baigtinio šviesos greičio nanodalelėje.

Spinduliniai nuostoliai (angl. *Radiation loss*) – lokalizuoto plazmonų rezonanso smailės platėjimas didėjant nanodalelės spinduliui dėl indukuoto dipolio spinduliavimo.

Vidinio suvaržymo efektas (angl. *Intrinsic confinement effect*) – metalo nanodelės dielektrinės funkcijos pakitimas dėl laidumo elektronų sklaidos nuo nanodalelės paviršiaus. Šis suvaržymas pasireiškia, kai vidutinis laisvųjų laidumo elektronų kelias yra didesnis už nanodalelės skersmenį. Sklaidos skerspjūvis pasislenka link mėlynesnių bangų pusės, didėjant nanodalelės skersmeniui.

Įvadas

Antirefleksinės dangos yra plačiai naudojamos siekiant pašalinti nepageidautinus atspindžius nuo įvairių lęšių, ekranų, saulės elementų, fotolitografinių plokštelių. Šios dangos taip pat yra svarbi šviesos diodų, lazerinių sistemų, termofotovoltaikos prietaisų sudedamoji dalis. Pastaruoju metu susidomėjimą kelia nauja antirefleksinių dangų rūšis – sugeriančios antirefleksinės dangos, kuriose atspindžių mažinimui taikomas ne tik destruktuvios interferencijos reiškinys, bet ir elektrinio lauko slopimas dėl didelio medžiagos ekstinkcijos koeficiento. Yra žinoma, kad į dielektrikų ar puslaidininkių dangas įterpus metalinių nanodalelių (Au, Ag, Cu, Al ir kt.), galima stipriai padidinti tokio kompozito sugertį tam tikro bangos ilgio aplinkoje dėl lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinio. Tiksliai lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso padėtis ir (arba) plotis ekstinkcijos koeficiento spektruose priklauso nuo keleto veiksnių: matricos ir nanodalelės dielektrinių funkcijų, dalelių koncentracijos, dalelių oksido (ar kitų medžiagų) apvalkalo storio, spindulio, formos, atstumo tarp nanodalelių. Taip pat svarbios metalo ir dielektriko elektroninės struktūros: pastarosios lemia papildomas smailes sugerties spektruose. Sugerties ir atspindžio spektrams ne mažiau svarbus yra dangos storis. Optimizuojant minėtus parametrus galima pasiekti, kad net kelių dešimčių nanometrų storio danga pasižymėtų plačiajuosčiu žemu atspindžiu ir didele sugertimi, kurie mažai priklausytų nuo šviesos kritimo kampo. Nors plazmoninėms šviesą sugeriančioms dangoms tinka bet kokia dielektrinė ar puslaidininkinė matrica, itin patraukli medžiaga – deimanto tipo anglis. Dėl aukšto sp^3 ryšių kiekio, tokia matrica nuo kitų medžiagų išsiskiria aukštu mechaniniu stabilumu: dideliu kiečiu bei atsparumu įbrėžimas. Kombinuojant matricos ir plazmoninių dalelių savybes galima sintezuoti stipriai šviesą sugeriančias antirefleksines itin plonas dangas, kurios nesidėvėtų aplinkose, kur įprastos antirefleksinės dangos greitai prarastų savo optines savybes.

Šio projekto tikslas yra magnetroninio dulkinimo būdu susintetinti nanokompozitines amorfinės deimanto tipo anglies su sidabru dangas, kurios pasižymėtų mechaniniu atsparumu, didele optine sugertimi ir žemu atspindžiu kuo platesniame bangos ilgių ir kritimo kampų diapazone.

Tikslui pasiekti iškelti tokie uždaviniai:

- 1) Atlikti teorinius skaičiavimus, kurie atskleistų, kokie nanodalelių parametrai (užpildymas, vidutinis dalelės spindulys, dydžių skirstinys, atstumas tarp dalelių) lemia plačiajuostę ekstinkciją optiniame diapazone;
- 2) Nustatyti, kokią įtaką nanokompozitinių dangų morfologijai turi auginimo parametrai (acetileno srautas, augimo greitis);
- 3) Ištirti Ag kiekio įtaką deimanto tipo anglies fazei ir dangų mechaninėms savybėms;
- 4) Paaikškinti eksperimentines deimanto tipo anglies ir sidabro nanokompozitinių dangų optines savybes (kompleksinio lūžio rodiklio bei atspindžio ir sugerties koeficientų spektrus) jas lyginant su teoriniais sklaidos matricos skaičiavimais;
- 5) Rasti optimalų nanokompozitinių dangų užpildymą ir storį, kuris užtikrina plačiajuostę sugertį ir žemesnę nei 8% atspindį $\Delta\lambda = 350$ nm spektriniame plotyje ir $\theta = 0 - 50^\circ$ kritimo kampų intervale.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Plazmonika

Plazmonika yra reikšminga nanofotonikos mokslo dalis, kuri tiria, kaip elektromagnetiniai laukai gali būti suvaržyti dimensijose, kurių būdingi matmenys yra mažesni už optinės bangos ilgį. Plazmonikos pagrindas yra spinduliuotės sąveika su metalo laidumo elektronais, kuri lemia milžinišką optinio artimojo lauko stiprinimą, mažesniuose kaip bangos ilgis matmenyse [1].

Yra du pagrindiniai plazmonų tipai: paviršiaus plazmonai poliaritonai (angl. *surface plasmon polaritons*, SPP) – elektromagnetiniai sužadainimai, sklindantys ties laidininko ir dielektriko sąlyčiu ir lokalizuoti paviršiaus plazmonai (angl. *localized surface plasmons*, LSP) – atsirandantys ties dielektriko ir laidininko nanodalelės sąlyčiu. Pagrindinis skirtumas tarp šių kvazidalelių yra tai, kad SPP sužadainimas yra sklindančios elektromagnetinės bangos, surištos su elektronų plazma, esančia arti dielektriko, o LSP yra nesklindantis metalinių nanostruktūrų laidumo elektronų sužadainimas, surištas su EM banga. SPP sužadainimai daugiausiai taikomi keitikliuose biochemijos srityje [2]. LSP sužadainimai gali būti taikomi fotovoltaikoje [3], nanojukliuose [4], vaistų nešikliuose [5], kvantinėje optikoje [6], bei metamedžiagų inžinerijoje [7]. Šiame darbe nagrinėjami lokalizuotų paviršiaus plazmonų sužadainimo reiškinių nanokompozitinėse dangose.

1.2. Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas

Kai žadinančios plokščiosios bangos dažnis sutampa su sferinės nanodalelės laidumo elektronų tikriniu dažniu, įvyksta staigus poliarizuojamumo α išaugimas. Jei nanodalelės medžiagos dielektrinė funkcija yra ε_{np} , o terpės - ε_m , tai plazmoninio dipolio rezonanso (Frohlichio) sąlyga yra tokia [1]:

$$\varepsilon_{np}(\lambda) = -2\varepsilon_m(\lambda) \quad (1.2.1)$$

Sferiškomis dalelėmis įmanoma įvertinti ir multipolinį poliarizuojamumą α_l , kuris išreiškiamas [8]:

$$\alpha_l = 3V\varepsilon_{np} \frac{l(\varepsilon_{np} - \varepsilon_m)}{l\varepsilon_{np} + (l+1)\varepsilon_m} \quad (1.2.2)$$

čia V – dalelės tūris, l – orbitinis judesio kiekio skaičius ($l = 1,2,3 \dots$) atitinkamai dipoliui, kvadrupoliui, oktopoliui ir t.t. Iš čia gaunama visų multipolinių plazmonų rezonansų susidarymo sąlyga:

$$l\varepsilon_{np} + (l+1)\varepsilon_m = 0 \quad (1.2.3)$$

Neatsižvelgiant į vėlinimo efektus, analitinės išraiškos poliarizuojamumui galimos ir nesferinėms dalelėms. Mažam elipsoidui, dipolinis poliarizuojamumas yra [1]:

$$\alpha_j = V\varepsilon_m \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_j(\varepsilon_{np} - \varepsilon_m)} \quad (1.2.4)$$

čia $j = 1,2,3$ žymi tikrines elipsoido ašis, o L_j – depolarizacijos faktorius:

$$L_j = \frac{R_1 R_2 R_3}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + R_j^2) \sqrt{(s + R_1^2)(s + R_2^2)(s + R_3^2)}} \quad (1.2.5)$$

$L_1 + L_2 + L_3 = 1$, o R_j žymi elipsoido pusašes. Šiuo atveju plazmonų rezonanso sąlyga yra α_j išraiškos (1.2.4) vardiklio nuliai. Iš to matyti, kad jei elipsoido viena pusašė yra daug ilgesnė nei kitos pusašės, tada atitinkamas depoliarizatoriaus faktorius yra mažas ir rezonanso sąlygai tenkinti reikalingas didesnis $-\varepsilon_{np}$. Tai lemia plazmonų modos rezonansą ties didesniais bangos ilgiais [8].

Sudėtingesnės geometrijos nanodalelėms nėra analitinių poliarizuojamumo išraiškų, tačiau naudojantis skaitiniais metodais ir bendrais plazmonų rezonanso poslinkio principais analitiškai išsprendžiamoms sistemoms, galima prognozuoti jų svarbių savybių – tokių kaip sklaidos ir sugerties skerspjūvių spektrus.

1.2.1. Sklaidos ir sugerties skerspjūviai

Nanodalelės sąveikauja su krintančiais fotonais dviem mechanizmais: sklaida ir/arba sugertimi. Šiuos procesus kiekybiškai apibūdina sklaidos ir sugerties skerspjūviai. Tai yra dydžiai, parodantys kiek tikėtinas yra sklaidos ar sugerties procesas, fotonams krintant į nanodalelę. Šių dydžių matavimo vienetai yra $[m^2]$. Sklaidos skerspjūvis gali būti apskaičiuotas taip [9]:

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.2.6)$$

čia R – dalelės spindulys, k – banginis vektoriaus ilgis.

Tuo tarpu sklaidos skerspjūvis:

$$\sigma_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_m} \right] \quad (1.2.7)$$

Bendra nanodalelės ekstinkcija σ_{ext} yra tiesiog lygi sklaidos ir sugerties skerspjūvių sumai:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \quad (1.2.8)$$

Kaip matyti iš σ_{sca} ir σ_{abs} išraiškų, sklaidos skerspjūvis priklauso nuo R^6 , o sugerties skerspjūvis – nuo R^3 . Tai reiškia, kad didelėms dalelėms dominuoja sklaida, o mažoms – sugertis. Dalelių sukeltą ekstinkciją galima stebėti optiniu tamsaus lauko mikroskopu. Nors dalelės paprastai yra mažesnės nei prietaiso skiriamoji geba, dėl didelių ekstinkcijos skerspjūvių galima jas „matyti“ (žr. 1 pav.).



1 pav. DLC:Ag dangos paviršiaus tamsaus lauko nuotrauka padaryta optiniu mikroskopu (objektyvo didinimas 100x). Skirtingos spalvos matomos dėl nevienodų dalelių spindulių

1.2.2. Dalelių klasteriai

Dėl sintezės proceso sąlygų fluktuacijų, nanodalelės dažnai pasižymi nevienodais spinduliais R . Tada tampa svarbus ne konkrečios dalelės spindulys R_i , o jų spindulių pasiskirstymo funkcija $N(R)$ ir jos savybės: vidutinis spindulys R_{avg} bei standartinis nuokrypis σ . Tokio nanodalelių rinkinio, patalpinto į dielektrinę matricą, optiniai spektrai bus nusakomi efektiniu sugerties ir sklaidos skerspjūviu, kuris priklausys nuo pasiskirstymo funkcijos $N(R)$. Verta paminėti, kad sintezuotoms nanodalelėms yra būdingas lognormalusis skirstinys [10].

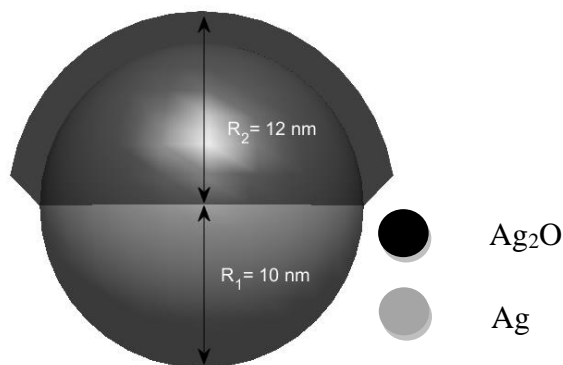
Mažos koncentracijos silpnai sąveikaujančius nanodalelių klasterius gerai aprašo Mi teorija, tačiau ji tampa nebetaikytina didesnės koncentracijos atsitiktinai išsidėsčiusių nanodalelių rinkiniams. Pastarąsias sistemas gerai aprašo efektinių terpių teorijos, kai tūrinis dielektrinės matricos užpildymas nanodalelėmis f yra mažesnis nei 30%. Vis dėlto, jei dalelių klasteryje atstumas d tarp artimiausių kaimynių dalelių sumažėja iki dalelės skersmens eilės, multipolinės modos tampa svarbios ir įprastos efektinės terpės teorijos nebegali paaiškinti ekstinkcijos smailių, atsirandančių dėl multipolinių plazmonų modų [8].

1.2.3. Oksidacijos įtaka

Nanodalelių sintezės metu gali vykti cheminės reakcijos tarp metalo ir aplinkos (oro, tirpiklio ar cheminių piktakų). Bene dažniausiai pasitaikanti reakcija – oksidacija. Oksido plėvelė tolygiai dengia gryno metalo nanodalelės branduolį, o tai turi įtakos nanodalelės optiniam atsakui: sugerties ir sklaidos skerspjūviams. Tokią fizikinę situaciją gerai aprašo šerdies – apvalkalo modelis (2 pav.). Pagal šį modelį šerdies – apvalkalo struktūros nanodalelės poliarizuojamumas yra [9]:

$$\alpha = 4\pi R_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (1.2.9)$$

čia ε_1 ir ε_2 yra atitinkamai šerdies ir apvalkalo dielektrinės funkcijos, $f = R_1^3/R_2^3$, R_1 – branduolio spindulys, R_2 – apvalkalo spindulys.

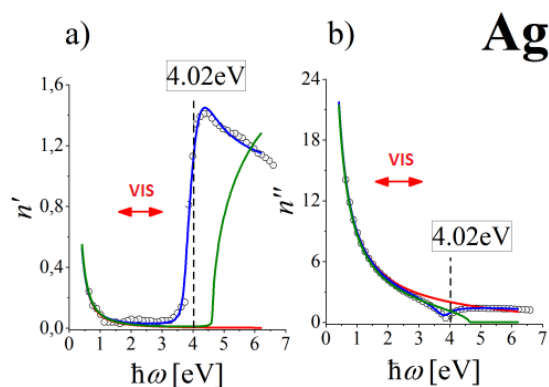


2 pav. Šerdies-apvaskalo modelis oksiduotai Ag nanodalelei. Tik pusė dalelės padengta oksido plėvele dėl vizualumo

Nagrinėjant Cu nanodalelių su 2 nm storio Cu_2O apvaskalu optines savybes deimanto tipo anglies dangose nustatyta, kad didinant branduolio spindulį R_1 nuo 10 nm iki 50 nm, sugerties skerspjūvis pasislenka nuo 613 nm iki 589 nm. Sklaidos skerspjūvis pasislenka mažiau: nuo 600 nm iki 588 nm atitinkamiems branduolio spinduliams. Keičiant Cu_2O storį nuo 1 iki 5 nm ir laikant pastovų branduolio spindulį $R_1 = 10$ nm nustatyta, kad sklaidos skerspjūvio smailė pasislenka nuo 590 iki 619 nm, o sugerties skerspjūvio – nuo 592 iki 620 nm. Tiek sklaidos, tiek sugerties skerspjūvių intensyvumas didėja, didėjant apvaskalo storiui, tačiau pilnas plotis ties puse maksimumo nekinta [11].

1.2.4. Metalų juostiniai ir tarpjuostiniai šuoliai

Metalų optinėms savybėms aprašyti dažnai naudojamas Drudė modelis. Vis dėlto šis modelis gerai tinka tik tada, kai krintančių fotonų energija yra žemiau ribinės energijos, kurią pasiekus vyksta elektronų šuoliai iš užimtos būsenos žemiau Fermi lygmens, į neužimtą būseną aukštesnėje energijos juostoje. Tokie šuoliai yra grynai kvantinės mechanikos reiškinys ir priklauso ne tik nuo fotonų energijos, bet ir konkretaus metalo juostinės struktūros. Jei nagrinėjami metalai pasižymi tokiais tarpjuostiniais šuoliais nagrinėjamame optiniame diapazone, Drudė modelis netiksliai aprašo realią fizikinę situaciją. Tokiu atveju reikia naudoti modifikuotus modelius, arba interpoliuotas eksperimentines vertes. Sidabro atveju tarpjuostiniai šuoliai (Ag IT) vyksta pasiekus apie 4,02 eV fotonų energijas ($\lambda = 308$ nm). Tarpjuostinius šuolius galima eksperimentiškai iširti nagrinėjant kompleksinio lūžio rodiklio priklausomybes nuo bangos ilgio (ar energijos) (žr. 3 pav.).



3 pav. Ag kompleksinio lūžio rodiklio a) realios (n') ir b) menamos (n'') dalių priklausomybė nuo energijos. Vertikali trūki linija žymi tarpjuostinių perėjimų energiją. Adaptuota iš [12]

Kito tipo elektronų sužadėjimai – juostiniai šuoliai. Pastarieji yra būdingi laisviesiems elektronams, kai jie pereina iš vieno laidumo juostos lygmens į kitą, tačiau procesas vyksta tik toje pačioje energijos juostoje. Juostiniai šuoliai paprastai yra žemos energijos ir turi įtakos IR bangų sugerčiai. Atsižvelgiant į metalinėje nanodalelėje vykstančius tarpjuostinius ir juostinius šuolius, galima įvesti tūrinio metalo dielektrinės funkcijos ϵ_V korekciją, kuri tinka nanodalelei aprašyti [13]:

$$\epsilon_{np}(R) = \epsilon_V - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} + \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega + i\left(\Gamma_0 + A\frac{v_f}{R}\right)\right)} \quad (1.2.10)$$

čia ω_p – sidabro plazmos dažnis (8,4 eV), Γ_0 – elektronų slopinimo koeficientas (0,08 eV), $A = 1$ – konstanta, v_f – Fermi greitis ($1,39 \times 10^6 m/s$).

Pirmi du (1.2.10) išraiškos nariai aprašo tarpjuostinę dielektrinę funkciją, o trečiasis – juostinę dielektrinę funkciją. Pastarasis narys aprašo vidinio suvaržymo efektą – dėl riboto elektronų vidutinio laisvo kelio nuotolio, laisvieji elektronai sklaidomi nuo nanodalelės paviršiaus [13].

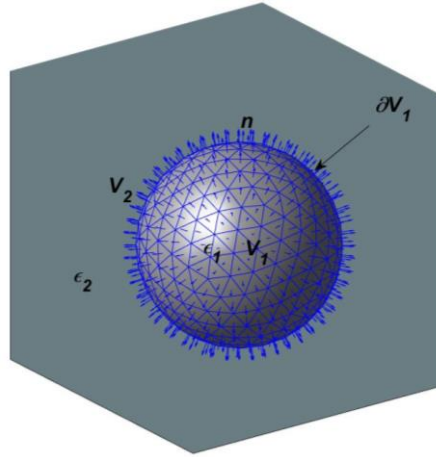
1.3. Paviršiaus plazmonų modeliavimas

Matematinio požiūriu paviršiaus plazmonų modeliavimas yra Maksvelo lygčių sistemos sprendimas sistemai, kuri sudaryta iš dielektrinėje aplinkoje tam tikru būdu pasiskirsčiusių metalinių dalelių. Pagal modeliavimo tipą, galima išskirti dvi modeliavimo metodų rūšis: metodai, kurie sprendžia Maksvelo lygtis realiai geometrijai ir kompozito (ar koloido) komponentes traktuoja kaip atskiras medžiagas (kraštinių elementų, baigtinių elementų ir kt.) ir metodai, kurie homogenizuoja terpę ir sprendžia Maksvelo lygtis, tarsi kompozitinė (ar koloidinė) medžiaga būtų homogeniška, tačiau turėtų savitą efektingą dielektrinę funkciją (pernašos matricos metodas).

1.3.1. Kraštinių elementų metodas

Kraštinių elementų metodas (angl. *Boundary Element Method, BEM*) gerai tinka dielektrinėms aplinkoms, sudarytoms iš objektų, kurie gali būti aprašyti homogeniškomis ir izotropinėmis dielektrinėmis funkcijomis. Dielektriniai kūnai turi būti atskirti aštriomis kraštinėmis. Pagrindiniai BEM metodo elementai yra šie [14] (4 pav.):

- dielektriniai kūnai V ;
- kraštinės tarp dielektrinių kūnų ∂V ;
- išorinės paviršiaus normalės \mathbf{n} dalelės kraštinei, kurios apibūdina dalelės vidų ir išorę;
- dielektrinės funkcijos ϵ_1 ir ϵ_2 dalelėje ir dalelės išorėje.



4 pav. Metalinė nanodalelė (ϵ_1) dielektrinėje aplinkoje (ϵ_2) naudojant BEM diskretizaciją paviršiumi. Mėlynos rodyklės rodo paviršiaus normalės vektorius kryptį.

1.3.1.1. Kvazistatinė aproksimacija

Kai dalelės matmenys yra daug mažesni nei žadinančios šviesos bangos ilgis λ , galima naudoti kvazistatinę aproksimaciją. Tai reiškia, kad elektriniai laukai gali būti išreikšti skaliarinio potencialu, bet skirtingai nuo statinės aproksimacijos, paliekama dažninė dielektrinės funkcijos priklausomybė. Statinės aproksimacijos atveju dielektrinė funkcija imama $\epsilon = \epsilon(\omega \rightarrow 0)$.

Pagrindinė BEM idėja yra ta, kad kai kvazistatinė aproksimacija yra pakankamai tiksli, Puasono lygčių sprendiniai gali būti lengvai užrašyti neaprežtai sričiai. Aprežtai sričiai (tarkime, nanodalelei), šie sprendiniai taip pat tinka, tačiau nebetenkina kraštinių sąlygų. Siekiant įvesti korekciją, paviršiuje pridedamas „dirbtinis“ paviršinis krūvininkų tankis ir nustatomas toks jų pasiskirstymas, kuriam esant paviršiniai krūvai tenkina Puasono lygtis ir kraštines sąlygas. Galima įrodyti, kad sprendinys tampa teisingas ir unikalus, o paviršiniai krūviai atitinka realią modeliuojamą sistemą. Kraštines sąlygas apibrėžiamos kaip elektrostatinio lauko potencialo normalinė išvestinė $\frac{\partial \phi}{\partial n_i} = f(x, y, z)$ (Noimano kraštinė sąlyga) arba pati potencialo funkcija $\phi = g(x, y, z)$ (Dirichlė kraštinė sąlyga) ties objektų kraštinėmis [15].

Nagrinėjant metalinės nanodalelės optinį atsaką ją sužadinant išoriniu elektriniu lauku Gryno funkcijų $G(\vec{r}, \vec{r}')$ metodu, elektrinio lauko lygiagrečių komponentių ties metalo-dielektriko riba tolydumo sąlyga reikalauja, kad paviršinis krūvininkų tankis σ būtų vienodas iš vidinio ir išorinio paviršiaus pusių. Iš dielektrinės slinkties normalinių komponentių tolydumo sąlygos gaunama integralinė lygtis [14]:

$$\Lambda \sigma(\vec{r}) + \oint \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n} \sigma(\vec{r}') da' = -\frac{\partial \phi_{ext}(\vec{r})}{\partial n} \quad (1.3.1)$$

Kurią išsprendus gaunami paviršiaus krūvio pasiskirstymai σ . Čia $\Lambda = 2\pi \frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \frac{\partial}{\partial n}$ – išvestinė pagal paviršiaus normalės kryptį, ϵ_1 ir ϵ_2 yra dielektrinės funkcijos dalelės vidinėje ir išorinėje pusėse, $\phi_{ext}(\vec{r}) = F(\vec{r}, \vec{r}')/4\pi\epsilon_0\epsilon$ (F – Gryno funkcijos laisvai pasirenkama dalis, kurios

Laplasianas lygus nuliui). Paviršinis krūvininkų tankis susijęs su pilnutiniu potencialu $\phi(\vec{r})$ taip: $\sigma = \epsilon_0 \epsilon \partial \Phi / \partial n'$.

Pagrindinė kraštinių elementų lygtis gaunama aproksimuojant (1.3.1) lygtyje esantį integralą suma pagal paviršiaus elementus:

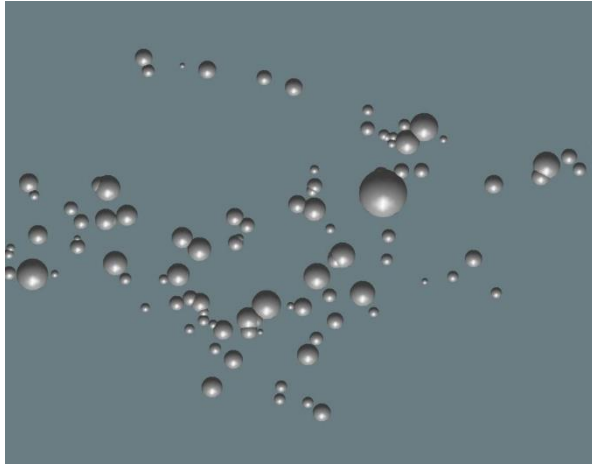
$$\Lambda \sigma_i + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{ij} \sigma_j = - \left(\frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \right)_i \quad (1.3.2)$$

čia σ_i – paviršinis krūvis diskrečiame paviršiaus elemente. Iš (1.3.2) lygties matyti, kad įmanoma apskaičiuoti indukuotus paviršinius krūvius σ_i naudojant atvirkštinės matricos metodą. Metodui pritaikyti pakanka apskaičiuoti Λ , Gryno funkcijos paviršines išvestines $\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{ij}$, jungiančias paviršiaus elementus i ir j bei išorinio potencialo normalines išvestines $\left(\frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \right)_i$.

BEM yra pranašus tuo, kad modeliuojant nanodalelių sistemas atliekama mažiau tarpinių skaičiavimų, t. y. gaunami atsakymai yra fizikiniai dydžiai, kuriuos patogiu matuoti ir jie yra aiškiai apibrėžti, pvz. krūvių pasiskirstymas, maksimalūs įtempiai ir kt. BEM yra ekonomišką tiek skaičiavimo laiko, tiek kompiuterio atminties atžvilgiu, lyginant su kitais metodais. Kitas BEM privalumas yra tai, kad gauti rezultatai yra palyginti didelės raiškos, o tai leidžia išvengti singularumų, atsirandančių dėl per mažos diskretizacijos. Kita vertus, BEM metodo pagrindai kyla iš Gryno funkcijų ir integralinių lygčių, kurie plačiai auditorijai nėra gerai žinomi, todėl metodas vangiau taikomas, nei kiti (pvz., baigtinių elementų arba baigtinių skirtumų metodai). Taip pat BEM netinka problemoms, kuriose norima sužinoti tam tikrą fizikinį dydį, kuris yra pasiskirstęs modeliuojamo kūno viduje (daug vidinių taškų). Be to, šis metodas yra mažiau tikslus sprendžiant netiesines problemas [16].

1.3.2. Efektyvios terpės aproksimacijos

Efektyvios terpės aproksimacijos prasidėjo nuo Maksvelo – Garneto išvystytos iš dalies paprastos, bet galingos homogenizacijos teorijos (taip pat vadinamos efektyvios terpės aproksimacija). Šios teorijos pagrindinė idėja yra paprasta: kompleksinės geometrijos ir dielektrinių funkcijų terpę (pvz., aukso mikrodalelių koloidinis vandens tirpalas) pakeisti tam tikra homogeniška terpe, kurios efektinė dielektrinė funkcija būtų tokia, kad visos makroskopinės tokios medžiagos optinės savybės būtų tapačios su tikrosios geometrijos (koloido) optinėmis savybėmis (žr. 5 pav.) [17]. Ši efektinė dielektrinė funkcija dažnai neatitinka jokios „natūraliai“ gamtoje aptinkamos medžiagos dielektrinės funkcijos, todėl gali pasižymėti egzotinėmis savybėmis, o tai suteikia galimybę kurti naujas metamedžiagas, iš pirmo žvilgsnio apeinant gamtos dėsnį. Žinoma, iš tikrųjų jokia nauja medžiaga nėra sukuriama, tačiau sistema, aprašyta efektine dielektrine funkcija pasižymi optinėmis savybėmis, tarsi būtų pagaminta iš neįprastos kilmės medžiagos. Tokia aproksimacija yra naudinga, nes ji supaprastina modeliavimo uždavinio geometriją ir leidžia skaičiuoti sistemas, kuriose dalelės yra išsidėsčiusios chaotiškai. Tokios sistemos itin dažnai aptinkamos plazmonikoje.



Reali problemos geometrija



Efektivos terpės aproksimacija

5 pav. Efektivos terpės aproksimacijos vizualizacija

1.3.2.1. Maksvelo – Garneto teorija

Originali Maksvelo – Garneto maišymo teorija yra glaudžiai susijusi su Lorencio molekulinės poliarizacijos teorija. Pastaroji nagrinėja taškinių poliarizuojamų atomų sistemą vakuume. Abiejų teorijų tikslas yra toks pat: apskaičiuoti makroskopinę dielektrinę skvarbą.

Vidutinis dipolio sukurtas laukas \vec{E}_d yra (Gauso vienetais) [17]:

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{d})}{r^5} - \frac{\vec{d}}{r^3} - \frac{4\pi}{3} \delta(\vec{r})\vec{d} \quad (1.3.3)$$

čia \vec{r} , \vec{d} ir $\delta(\vec{r})$ yra atitinkamai spindulys vektorius, dipolinis momentas ir trimatė Dirako delta funkcija. (1.3.13) lygties trečiasis narys aprašo lauką srityje, esančioje tarp dipolio krūvių.

Jei tūryje V yra $N \gg 1$ skaičius dalelių, kurių kiekvienos poliarizuojamumas yra α ir ji veikiama išoriniu elektriniu lauku \vec{E}_{ext} , kiekvienoje dalelėje atsiranda dipolinis momentas $\vec{d} = \alpha \vec{E}_{ext}$. Tada pilnutinis dipolinis momentas \vec{d}_{tot} :

$$\vec{d}_{tot} = N\vec{d} = N\alpha \vec{E}_{ext} \quad (1.3.4)$$

Kita vertus, jei tokiai dalelių sistemai priskirtume tam tikrą dielektrinę skvarbą ϵ ir poliarizaciją $\vec{P} = \left[\frac{\epsilon-1}{4\pi} \right] \vec{E}$, tada pilnutinis dipolinis momentas bus:

$$\vec{d}_{tot} = V\vec{P} = V \frac{\epsilon-1}{4\pi} \vec{E} \quad (1.3.5)$$

Kur \vec{E} yra elektrinis laukas terpės viduje (skiriasi nuo \vec{E}_{ext}).

Pagal laukų superpozicijos principą galima rasti \vec{E} išraišką:

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \frac{1}{V} \int_V \vec{E}_d(\vec{r} - \vec{r}_n) d^3r \approx \vec{E}_{ext} - \frac{4\pi}{3} \frac{\vec{d}}{V}, r \in V \quad (1.3.6)$$

čia po pirmąją lygybę esantis antrasis narys aprašo dipolių lauką, suvidurkintą per visą bandinio tūrį.

Įstačius (1.3.6) į (1.3.4) ir prisiminus, kad $\vec{d} = \alpha \vec{E}_{ext}$ bei sulyginus (1.3.4) – (1.3.5) lygčių dešiniąsias puses, gaunama:

$$\frac{\alpha}{v} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \left(1 - \frac{4\pi\alpha}{3v} \right) \quad (1.3.7)$$

čia $v = V/N$ (specifinis nanodalelės tūris).

Iš (1.3.7) išreiškus ε :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi \left(\frac{\alpha}{v} \right)}{1 - \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{\alpha}{v} \right)} \quad (1.3.8)$$

(1.3.8) formulė vadinama Lorencio formule nepolinių molekulių dujų santykinei dielektrinei skvarbai skaičiuoti.

Nagrinėjant sferines daleles, kurių spindulys yra R , o dielektrinė skvarba ε , kurios yra pasiskirsčiusios vakuume tam tikroje gardelėje arba atsitiktinai, bet vidutiniškai tolydžiai iš (1.3.8) formulės galima gauti Maksvelo – Garneto maišymo formulę. Jei vienos dalelės specifinis tūris yra v , tai visų inkluzijų (dalelių) tūrinis užpildymas f yra [17]:

$$f = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{R^3}{v} \right) \quad (1.3.9)$$

Sprendžiant Laplaso lygtį sferinei dalelei vakuume, randama poliarizuojamumo išraiška yra tokia:

$$\alpha = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (1.3.10)$$

Įstačius (1.3.10) į (1.3.8) ir išreiškus per (1.3.9) lygtį R , gaunama Maksvelo – Garneto maišymo formulė (dalelėms vakuume) [17]:

$$\varepsilon_{MG} = \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}}{1 - f \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}} \quad (1.3.11)$$

Arba bendru atveju bet kokiai matricai:

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_h \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}}{1 - f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}} \quad (1.3.12)$$

čia ε_i – inkluzijų dielektrinė skvarba, ε_h - terpės (matricos) dielektrinė skvarba.

(1.3.12) formulė yra sėkmingai taikoma skaičiuojant dvifazių kompozitinių medžiagų efektingas dielektrines savybes [18]. Svarbu paminėti kelis ribojančius faktorius išraiškos (1.3.12) naudojimui [17]:

- 1) Išraiška tinka sferinėms arba beveik sferinėms nanodalelėms;
- 2) Klasikinė Maksvelo – Garneto išraiška prognozuoja, kad nanodalelių dielektrinė skvarba nepriklauso nuo dalelių matmenų (spindulio). Tai akivaizdžiai yra netiesa, kaip rodo daugelis eksperimentų ir tikslesnių skaičiavimų. Pagrindinė to priežastis yra ta, kad (1.3.9) išraiškoje R^3 priklausomybę pilnai išsiprastina su poliarizuojamumo (1.3.10) išraiškos nariu R^3 . Taip pat svarbus aspektas yra tai, kad metalinių nanodalelių dielektrinė funkcija ϵ_i taip pat priklauso nuo R (vidiniai suvaržymo reiškiniai). Taip yra dėl to, kad esant mažiems R laisvųjų elektronų vidutinis kelias sumažėja, todėl norint tiksliai aprašyti nanokompozitinę medžiagą, reikia įvesti papildomą korekciją.
- 3) Maksvelo – Garneto maišymo formulė nepaiso dipolių – dipolių sąveikos. Tai yra priimtina tik tada, kai dalelės yra pakankamai nutolusios viena nuo kitos ir „nejaučia“ viena kitos lauko (mažos nanodalelių koncentracijos).

1.3.2.2. Modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija

Vidiniai suvaržymo reiškiniai gali būti įtraukti į klasikinę Maksvelo – Garneto teoriją modifikuojant nanodalelės dielektrinę funkciją. Vis dėlto pasirodo, kad plazmoninėse dalelėse pasireiškia ir išoriniai dinaminiai reiškiniai: vėlinimo efektas (angl. *Retardation effect*) bei spinduliniai nuostoliai (angl. *Radiative loss*) [19]. Minėti reiškiniai yra gerai aprašomi Mi teorijoje, tačiau ši gerai tinka tik labai mažos koncentracijos kompozitams (arba koloidams) [13]. Iš čia atsiranda hibridinė teorija, vadinama Maksvelo – Garneto Mi (MGM) teorija, kurioje atsižvelgiama į dipolių sąveiką tarp nanodalelių. Teorijos esmė yra ta, kad klasikinis Maksvelo – Garneto poliarizuojamumas α_{MG} :

$$\alpha_{MG}(R) = R^3 \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} \quad (1.3.13)$$

(čia R – nanodalelės spindulys, ϵ_{np} , ϵ_m – atitinkamai nanodalelės ir matricos dielektrinės funkcijos) pakeičiamas Mi teorijos poliarizuojamumu [13]:

$$\alpha_{MGM}(R) = \frac{3i\lambda^3}{16\pi^3 \epsilon_m^2} a_1(R) \quad (1.3.14)$$

čia i – menamasis vienetas, a_1 – pirmasis Mi elektrinis koeficientas, kuris apskaičiuojamas [9]:

$$a_1 = \frac{m\psi_1(mx)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_1'(mx)}{m\psi_1(mx)\xi_1'(x) - \xi_1(x)\psi_1'(mx)} \quad (1.3.15)$$

čia $x = 2\pi\sqrt{\epsilon_m}R/\lambda$ yra dydžio parametras, $\psi_1(x)$ ir $\xi_1(x)$ yra Rikati – Beselio funkcijos, $m = \sqrt{\frac{\epsilon_{np}}{\epsilon_m}}$.

Galutinė Maksvelo – Garneto Mi teorijos maišymo formulė gaunama (1.3.14) išraišką įstačius į Klauzijaus – Mosoti lygtį, kuri gaunama kaip tarpinis Maksvelo – Garneto teorijos išvedimo rezultatas:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{f}{R^3} \alpha(R) \quad (1.3.16)$$

Realuose kompozituose dažniausiai yra įvairaus dydžio dalelių. Dėl šios priežasties, kiekviena dalelė turi savitą poliarizuojamumą. Naudojantis vidutinio lauko teorija, galima apskaičiuoti vidutinį dalelių poliarizuojamumą įvedant į (1.3.14) lygtį svertinius koeficientus, kurie aprašo santykinę R_i spindulio dalelių kiekį $P(R)$ [13]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{3i\lambda^3}{16\pi^3 \varepsilon_m^{3/2} R_{avg}^3} \int_{R_{min}}^{R_{max}} P(R) a_1(R) dR \quad (1.3.17)$$

čia $P(R)$ yra nanodalelių dydžio skirstinys, R_{min} ir R_{max} yra atitinkamai mažiausias ir didžiausias nanodalelių spindulys, R_{avg} – vidutinis nanodalelių spindulys.

Išraiška (1.3.17) yra pagrindinė modifikuotos Maksvelo – Garneto Mi teorijos maišymo lygtis. Ji atsižvelgia į išorinius dinامينius reiškinius, dalelių tarpusavio sąveiką bei dalelių dydžio dispersiją. Taip pat nesunkiai galima įvesti vidinius suvaržymo reiškinius. Kita vertus, efektinė dielektrinė funkcija turi prasmę tik tada, kai sklaidos skerspjuviai yra mažesni už sugerties skerspjuvį. Tai reiškia, kad ši teorija taikytina dalelėms, kurių spindulys yra mažesnis nei 25 nm [20].

Kutawa ir kt. [19] analizėje pateikiami paaiškinimai, kodėl Mi poliarizuojamumo išraiškoje svarbu atsižvelgti į suvaržymo reiškinius, kai $2Rk|n_{np} - 1| \ll 1$ (čia k – banginio vektoriaus ilgis, n_{np} – nanodalelės kompleksinis lūžio rodiklis). Pasirodo, išskleidus pirmosios TM modos Mi poliarizuojamumą Teilorio eilute, gaunama išraiška, kurios vardiklyje yra trys nariai. Vienas jų yra realus, kai $Re[\varepsilon_{np}] \gg Im[\varepsilon_{np}]$, dėl kurio SPR patiria raudonąjį poslinkį (vėlinimo reiškinys). Kitas narys yra grynai menamas, todėl aprašo spindulinius nuostolius ir praplatina plazmonų rezonanso juostą, didėjant nanodalelės spinduliui. Vis dėlto, spinduliniai nuostoliai yra labai silpni dalelėms, kurių $1 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$, todėl pasireiškia tik vėlinimo reiškinys [21].

1.3.3. Pernašos matricos metodas

Pernašos matricos metodas puikiai tinka skaičiuoti struktūrų, sudarytų iš (plonų) dangų pralaidumui T , atspindžiui R ir sugerčiai A . Šio metodo formuluotė remiasi Maksvelo lygčių sistema diferencialinėje formoje. Nesant laisvų krūvininkų tankio $\rho_v = 0$ ir struktūra netekant srovei $\vec{J} = 0$, Maksvelo lygčių sistema atrodo taip:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.3.18)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.3.19)$$

$$\nabla \times \vec{H} = i\omega \vec{D} \quad (1.3.20)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -i\omega \vec{B} \quad (1.3.21)$$

čia \vec{B} , \vec{D} , \vec{H} , \vec{E} , ω yra atitinkamai magnetinė indukcija, elektrinė slinktis, magnetinio lauko stipris, elektrinio lauko stipris ir ciklinis dažnis.

Tarp elektrinės slinkties bei elektrinio lauko stiprio galioja sąryšis:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.3.22)$$

o tarp magnetinės indukcijos ir magnetinio lauko stiprio:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.3.23)$$

čia ε ir μ atitinkamai yra absoliutinė dielektrinė skvarba ir magnetinė skvarba.

Išskleidus rotorius (1.3.20) ir (1.3.21) bei žinant, kad homogeniškoje aplinkoje EM bangos yra plokščiosios galima šias lygtis suvesti į matricinę \vec{E} ir \vec{H} laukų diferencialinę lygtį. Tam eliminuojamos minėtų laukų z komponentės [22]:

$$\frac{d}{dz'} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = P \begin{bmatrix} \widetilde{H}_x \\ \widetilde{H}_y \end{bmatrix} \quad (1.3.24)$$

$$\frac{d}{dz'} \begin{bmatrix} \widetilde{H}_x \\ \widetilde{H}_y \end{bmatrix} = Q \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (1.3.25)$$

čia

$$P = \frac{1}{\varepsilon_r} \begin{bmatrix} \widetilde{k}_x \widetilde{k}_y & \mu_r \varepsilon_r - \widetilde{k}_x^2 \\ \widetilde{k}_y^2 - \mu_r \varepsilon_r & -\widetilde{k}_x \widetilde{k}_y \end{bmatrix} \quad (1.3.26)$$

$$Q = \frac{1}{\mu_r} \begin{bmatrix} \widetilde{k}_x \widetilde{k}_y & \mu_r \varepsilon_r - \widetilde{k}_x^2 \\ \widetilde{k}_y^2 - \mu_r \varepsilon_r & -\widetilde{k}_x \widetilde{k}_y \end{bmatrix} \quad (1.3.27)$$

Bangelė virš kintamojo žymi normalizuotą dydį (k normalizuotas į vakuumo banginį vektoriaus ilgį, o H į vakuumo impedansą). z' yra normalizuota koordinatė (padauginta iš vakuumo banginio vektoriaus ilgio).

Matricinė banginė lygtis tada atrodo taip:

$$\frac{d^2}{dz'^2} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} - \Omega^2 \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = 0 \quad (1.3.28)$$

čia $\Omega^2 = PQ$. Tada elektriniams laukams sprendinys gali būti užrašytas taip:

$$\begin{bmatrix} E_x(z') \\ E_y(z') \end{bmatrix} = W e^{\lambda z'} c^+ + W e^{\lambda z'} c^- \quad (1.3.29)$$

čia c^+ ir c^- yra proporcingumo koeficientai atitinkamai pirmyn ir atgal sklindančioms bangoms, λ – tikrinių verčių diagonali matrica, W – tikrinių vektorių matrica. Magnetiniams laukams atitinkama lygtis yra tokia:

$$\begin{bmatrix} \widetilde{H}_x(z') \\ \widetilde{H}_y(z') \end{bmatrix} = V e^{\lambda z'} c^+ + V e^{\lambda z'} c^- \quad (1.3.30)$$

čia V – kvadratinė matrica, kurios stulpelių vektoriai aprašo magnetinių laukų modas, kurios gali egzistuoti medžiagoje. V ir W yra susiję pagal:

$$V = QW\lambda^{-1} \quad (1.3.31)$$

sklaidos matrica S_i i -ajam sluoksniui yra apibrėžta taip:

$$\begin{bmatrix} c_1'^- \\ c_2'^+ \end{bmatrix} = S^{(i)} \begin{bmatrix} c_1'^+ \\ c_2'^- \end{bmatrix} \quad (1.3.32)$$

$S^{(i)}$ yra 2x2 sklaidos matrica, kurios elementai taip pat yra matricos:

$$S^{(i)} = \begin{bmatrix} S_{11}^{(i)} & S_{12}^{(i)} \\ S_{21}^{(i)} & S_{22}^{(i)} \end{bmatrix} \quad (1.3.33)$$

$S^{(i)}$ komponentų matricos apskaičiuojamos taip:

$$S_{11}^i = ((A_i - X_i B_i A_i^{-1} X_i B_i)^{-1}) (X_i B_i A_i^{-1} X_i A_i - B_i) \quad (1.3.34)$$

$$S_{12}^i = ((A_i - X_i B_i A_i^{-1} X_i B_i)^{-1}) X_i (A_i - B_i A_i^{-1} B_i) \quad (1.3.35)$$

$$S_{21}^i = S_{12}^i \quad (1.3.36)$$

$$S_{22}^i = S_{11}^i \quad (1.3.37)$$

$$X_i = e^{\lambda_i k_0 L_i} \quad (1.3.38)$$

čia L_i – dangos storis.

$$A_i = W_i^{-1} W_g + V_i^{-1} V_g \quad (1.3.39)$$

$$B_i = W_i^{-1} W_g - V_i^{-1} V_g \quad (1.3.40)$$

$$W_g = I \text{ (vienetinė matrica)} \quad (1.3.41)$$

$$V_g = -iQ_g \quad (1.3.42)$$

$$Q_g = \begin{bmatrix} \widetilde{k}_x \widetilde{k}_y & (1 + \widetilde{k}_x^2) \\ -(1 + \widetilde{k}_x^2) & -\widetilde{k}_x \widetilde{k}_y \end{bmatrix} \quad (1.3.43)$$

$$\lambda_g = i\widetilde{k}_{z,g}I \quad (1.3.44)$$

Indeksas i gali būti lygus ref (žymi atspindžio regioną, nuo kurio bangos atsispindi) arba trn (žymi skaidrumo regioną, pro kurį bangos praeina).

Daugiasluoksnės struktūros efektinė sklaidos matrica $S^{(global)}$ apskaičiuojama naudojant Redheferio žvaigždės sandaugą [23]:

$$S^{(global)} = S^{(ref)} \otimes [S^{(1)} \otimes S^{(2)} \otimes S^{(3)} \dots \otimes S^{(N)}] \otimes S^{(trn)} \quad (1.3.45)$$

c_{ref} , c_{trn} (atitinkamai atspindėtų ir praleistų bangų amplitudžių koeficientai) apskaičiuojami iš $S^{(global)}$ žinant c_{inc} [24]:

$$\begin{bmatrix} c_{ref} \\ c_{trn} \end{bmatrix} = S^{(global)} \begin{bmatrix} c_{inc} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.3.46)$$

$$c_{inc} = W_{ref}^{-1} \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \end{bmatrix} \quad (1.3.47)$$

čia P_x ir P_y yra krintančios šviesos poliarizacijos dedamosios. Paprastai priimama, kad poliarizacijos vektoriaus \vec{P} modulis lygus 1. E_{trn} bei E_{ref} x ir y projekcijos randamos:

$$\begin{bmatrix} E_x^{ref} \\ E_y^{ref} \end{bmatrix} = W_{ref} c_{ref} \quad (1.3.48)$$

$$\begin{bmatrix} E_x^{trn} \\ E_y^{trn} \end{bmatrix} = W_{trn} c_{trn} \quad (1.3.49)$$

\vec{E} z komponentės apskaičiuojamos iš divergencijos lygčių:

$$E_z^i = -\frac{\widetilde{k}_x E_x^i + \widetilde{k}_y E_y^i}{\widetilde{k}_z^i}; i = ref \text{ arba } trn \quad (1.3.50)$$

Atspindžio koeficientas R ir pralaidumas T apskaičiuojami taip:

$$R = \frac{|\vec{E}_{ref}|^2}{|\vec{E}_{inc}|^2} \quad (1.3.51)$$

$$T = \frac{|\vec{E}_{trn}|^2 \operatorname{Re}[k_z^{trn}/\mu_{r,trn}]}{|\vec{E}_{inc}|^2 \operatorname{Re}[k_z^{inc}/\mu_{r,inc}]} \quad (1.3.52)$$

Sugertis A randama iš energijos tvermės $A = 1 - R - T$.

Šis metodas pranašus tuo, kad yra labai greitas ir efektyvus modeliuoti daugiasluoksnės struktūras. Be to, TMM yra griežtas (naudoja tiksliai Maksvelo lygčių sprendinius), stabilus, nereikalauja skaičiavimo tinklelio sudarymo, tinka bet kokio storio dangoms, atsižvelgia į šviesos poliarizaciją. Taip pat nesunku įvesti medžiagų lūžio rodiklių dispersijas.

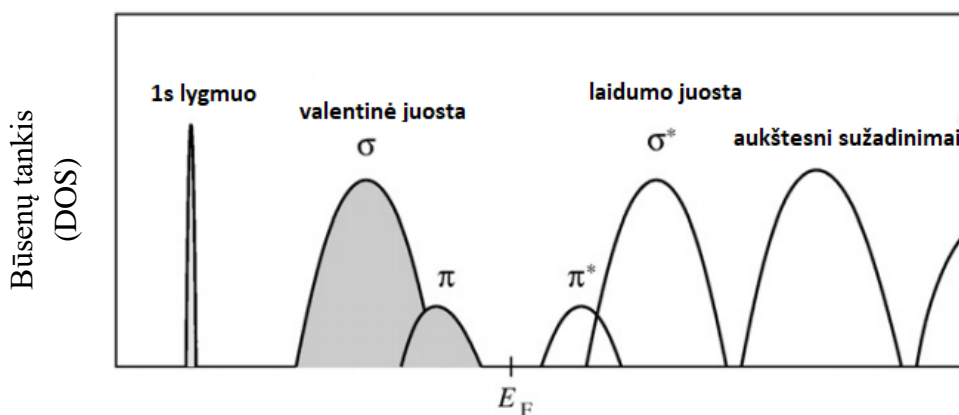
Pagrindiniai metodo trūkumai yra šie: netinka skaičiuoti dvimačių ir trimačių struktūrų optinius spektrus, tinkamas tik struktūroms, sudarytoms iš tiesinių, homogeninių medžiagų, neatsižvelgiama į šviesos difrakciją ir netinka nagrinėti pereinamiesiems procesams [24].

1.4. Deimanto tipo anglis

Deimanto tipo anglis (angl. *Diamond-like carbon*, DLC) yra plačios draustinės juostos dielektrikas, kuriame yra didelis kiekis sp^3 hibridizuotų ryšių tarp anglies atomų. Ši medžiaga yra plačiai

naudojama dėl patrauklių savybių: cheminio inertiškumo, mechaninio atsparumo, plačios draustinės juostos bei biosuderinamumo [25]. Pagrindinės taikymo sritys: apsauginės dangos optiniams langams, mašinų, įrankių detalėms [26], magnetinės atminties diskams [27], mikroelektromechaniniams prietaisams [28]. DLC dangos naudojamos plonų sluoksnių jutikliuose [29] ir kaip barjerinės dangos pakavimo technologijose [30].

Siekiant suprasti DLC optines savybes, naudinga panagrinėti tokios sistemos elektroninę struktūrą. Nors deimanto tipo anglis iš prigimties yra amorfinė medžiaga, tačiau vis tiek pasižymi artimąją atominio išsidėstymo tvarka, todėl jai galima taikyti energijos juostų formuluotę, tik reikia turėti omenyje, kad esant silpnai didelio nuotolio tvarkai, kai kurios simetrijos taisyklės tampa tik apytiksliai teisingos. Dėl šios priežasties ir medžiagos juostinė struktūra tampa „blankesnė“, t. y. juostų energetinės padėtys nėra griežtai apibrėžtos. Nepaisant to, kokybiškai suprasti optinius perėjimus, galima remtis elektroninės struktūros schema, pateikta 6 pav. Kadangi DLC yra sudaryta iš anglies, kuri yra susijungusi sp^3 arba sp^2 tipo ryšiais, tai optiniuose procesuose (UV-VIS diapazone), dominuoja σ ir π juostos. Pagrindiniai sužadainimai vyksta elektronams pereinant iš σ į σ^* būseną arba iš π į π^* būseną (atitinkamai žymimi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ arba $\pi \rightarrow \pi^*$). $\sigma \rightarrow \pi^*$ arba $\pi \rightarrow \sigma^*$ šuolių galima nepaisyti, kadangi tokių šuolių tikimybė yra maža dėl aukštos π elektronų lokalizacijos [31].



6 pav. Deimanto tipo anglies elektroninė struktūra: elektroninių būsenų tankio priklausomybė nuo energijos. E_F žymi Fermi lygmenį. Adaptuota iš [31]

$\pi \rightarrow \pi^*$ draustinės juostos plotis yra apie 1 eV (atitinka $\lambda = 1240$ nm), o $\sigma \rightarrow \sigma^*$ perėjimų juostos plotis yra apie 1,7 eV (atitinka $\lambda = 730$ nm) [32].

DLC:Ag Ramano sklaidos spektrai gali būti interpretuoti gana nevienareikšmiškai, tačiau žinant kelis smailių parametrus ($\frac{I_D}{I_G}$, $pos(G)$, $FWHM(G)$), galima įvertinti anglies fazę. Ferrari ir kt. atrado, kad visų netvarkingų anglies struktūrų Ramano sklaidos spektrus galima suskirstyti pagal trijų stadijų amorfizacijos modelį. Šios stadijos yra tokios [33]:

- 1) Idealus grafitas – nano-kristalinis grafitas;
- 2) Nano-kristalinis grafitas – sp^2 a-C;
- 3) sp^2 a-C – sp^3 a-C;

Pereinant iš 1) į 3) stadiją, tvarka sistemoje auga.

1.5. Antirefleksinės dangos

Antirefleksinės (AR) dangos yra plačiai naudojamos dengiant akinius, lęšius, ekranus. Kiti svarbūs taikymai yra šviesos diodų, saulės elementų, lazerinių sistemų gamybos procesuose. Tokios dangos taikomos ir termofotovoltaikoje, astronomijoje bei fotolitografijoje siekiant pašalinti nepageidautinus atspindžius.

Antirefleksines dangas galima gauti keliais būdais: 1) nusodinant tam tikro lūžio rodiklio dangą, 2) nusodinant dvi skirtingo lūžio rodiklio dangas, 3) nusodinant kelias skirtingo lūžio rodiklio dangas, 4) užauginti gradientinio lūžio rodiklio dangą, 5) išnaudojant medžiagos porėtumą, 6) sudaryti tekstūrą medžiagos paviršiuje, 7) naudoti stipriai šviesą sugeriančias (meta)medžiagas [34]. Visais atvejais ne mažiau svarbus parametras – dangos storis.

1.5.1. Vieno sluoksnio antirefleksinės dangos

Pirmuoju metodu antirefleksinės dangos dizainas yra gana paprastas: užauginamas vienas homogeniškos dielektrinės dangos sluoksnis, kurio lūžio rodiklis n_{arc} kuo platesniame bangos ilgių intervale tenkintų tokias sąlygas [35]:

$$n_{arc} = \sqrt{n_s \cdot n_{oro}} \quad (1.5.1)$$

$$d_{arc} = \frac{\lambda}{4n_{arc}} \quad (1.5.2)$$

čia n_s - padėklo lūžio rodiklis, n_{oro} – oro lūžio rodiklis, d_{arc} – antirefleksinės dangos storis.

Pagrindinis tokių dangų trūkumas yra tai, kad jos sumažina atspindį ribotame bangos ilgių diapazone (dažnai kone vieno bangos ilgio), o atspindys sparčiai išauga keičiant šviesos kritimo kampą nuo statmenos dangai krypties. Kita problema – ribotas medžiagų prieinamumas, kurių lūžio rodiklis būtų žemas, žemo lūžio rodiklio pagrindams.

1.5.2. Dviejų sluoksnių antirefleksinės dangos

Dviejų sluoksnių struktūros antirefleksinės dangos dažnai naudojamos stipresniam atspindžių sumažinimui tam tikram bangos ilgiui. Minimalaus atspindžio sąlygos yra tokios [35]:

$$n_1 n_2 = n_{oro} n_s \quad (1.5.3)$$

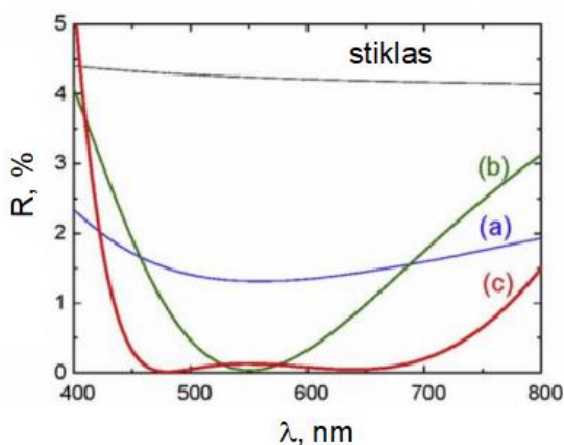
$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \frac{\lambda}{4} \quad (1.5.4)$$

čia indeksai 1 ir 2 žymi atitinkamai pirmos ir antros medžiagos lūžio rodiklį arba storį.

Dviejų sluoksnių AR dangos dar vadinamos V tipo AR dangomis dėl V formos atspindžio spektro. Šios dangos yra ypač naudingos lazerių taikymams dėl žemo atspindžio specifiniam bangos ilgiui. Vis dėlto nors V tipo dangos efektyviai sumažina atspindžius tam tikram bangos ilgiui, keičiantis bangos ilgiui atspindys gali padidėti iki verčių, didesnių net už atspindžio vertes atitinkamoms vieno sluoksnio AR dangoms [36].

1.5.3. Daugiasluoksnės antirefleksinės dangos

Siekiant sumažinti atspindį plačiame bangos ilgių diapazone, naudojamos daugiasluoksnės skirtingų lūžio rodiklių antirefleksinės dangos. Tokių dangų atspindys stipriai priklauso nuo kiekvieno sluoksnio lūžio rodiklio ir storio. Iš principo, šiems parametrams rasti reikia spręsti optimizacijos uždavinį, todėl dažnai naudojami evoliuciniai algoritmai, tačiau dėl plačios parametų erdvės ir daugybės lokalių minimumų, absoliutus optimizavimas yra labai sunkus uždavinys. Silpna atspindžio priklausomybė nuo bangos ilgio ir žemas atspindys dažnai yra konkuruojančios AR dangų savybės. Be to, didelis sluoksnių skaičius (dažnai daugiau kaip trys sluoksniai) AR dangoje gali sukelti adhezijos problemų, o auginimo procesas yra pakankamai brangus [37]. 7 pav. pateiktas vieno, dviejų ir trijų sluoksnių AR dangų atspindžio spektrų palyginimas [36].



7 pav. a) Vieno sluoksnio, b) dviejų sluoksnių ir c) trijų sluoksnių 532 nm bangos ilgio AR dangų atspindžio spektrai. Adaptuota iš [36]

1.5.4. Gradientinio lūžio rodiklio antirefleksinės dangos

Gradientinio lūžio rodiklio AR dangos yra perspektyvios tuo, kad gali eliminuoti dvi pagrindines vieno/kelių sluoksnių AR dangų problemas: siaurą žemo atspindžio juostą ir veiksmingumo esant tik tam tikram šviesos kritimo kampui. Tokios dangos gaunamos užauginant nehomogenišką sluoksnį, kurio lūžio rodiklis palaipsniui kinta nuo pagrindo iki išorinės terpės (oro). Gali būti naudojami skirtingi lūžio rodiklio kitimo profiliai: tiesinis, parabolinis, kvintinis, Gauso, eksponentinis, eksponentinis – sinuso ir Klopfensteino. Nustatyta, kad penktojo laipsnio lūžio rodiklio profilio gradientinės dangos yra efektyviausios, lyginant su kitomis gradientinėmis dangomis. Pagrindinės tokio tipo AR dangų problemos yra lūžio rodiklių suderinimas su oro ir pagrindo lūžio rodikliais. Be to, kadangi dažnai lūžio rodiklis keičiamas, keičiant dangos tankį, tokių dangų mechaninis atsparumas yra gana nedidelis [34].

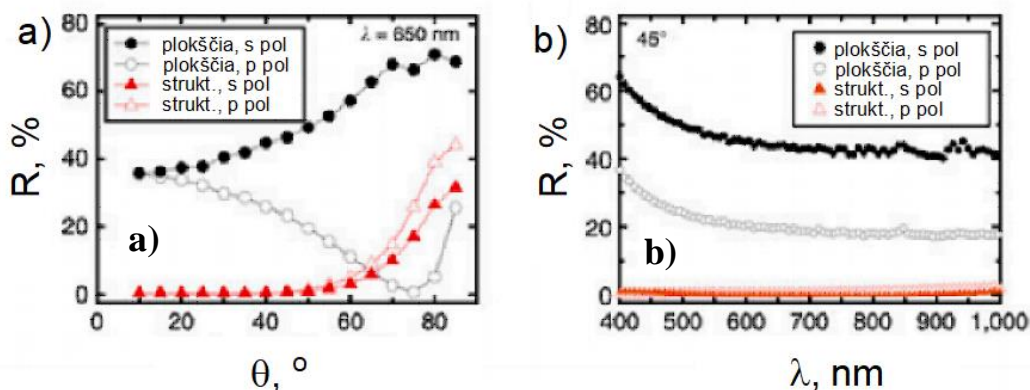
Porėtos AR dangos leidžia išgauti tokius lūžio rodiklius, kurie įprastoms tūrinėms medžiagoms nėra būdingos. Sąryšis tarp lūžio rodiklio ir porėtumo gali būti aprašytas taip [37]:

$$n_{pc} = [(1 - P)(n_{dc}^2 - 1) + 1]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5.5)$$

čia n_{pc} ir n_{dc} yra atitinkamai porėtos ir tankios terpės lūžio rodikliai, P - porėtumas ($0 < P < 1$). Pagrindinis porėtų dangų reikalavimas – porų dydis turėtų būti daug kartų mažesnis už bangos ilgį. Tokios dangos pasižymi žemais atspindžiais plačiame kritimo kampų intervale [38].

1.5.5. Struktūrizuotos antirefleksinės dangos

Struktūrizuotos AR dangos yra glaudžiai susijusios su porėtomis AR dangomis. Tokios dangos pasižymi paviršiaus tekstūra, kurių matmenys yra mažesni už krintančios bangos ilgį. Dažniausiai saulės elementų konstrukcijoje naudojamos piramidine forma struktūrizuotos Si dangos (8 pav.). Dėl anizotropinio ėsdinimo silicio plokštelės paviršiuje susidaro piramidės. Tokių struktūrų atspindžio spektras didelės įtakos turi struktūrų geometrija ir dydis [37]. Remiantis efektinės terpės aproksimacija, tekstūrą galima traktuoti kaip gradientinio lūžio rodiklio dangą. Struktūrizuojant AR dangas, galima gauti žemą atspindį plačiame bangos ilgių ir kritimo kampų diapazone.



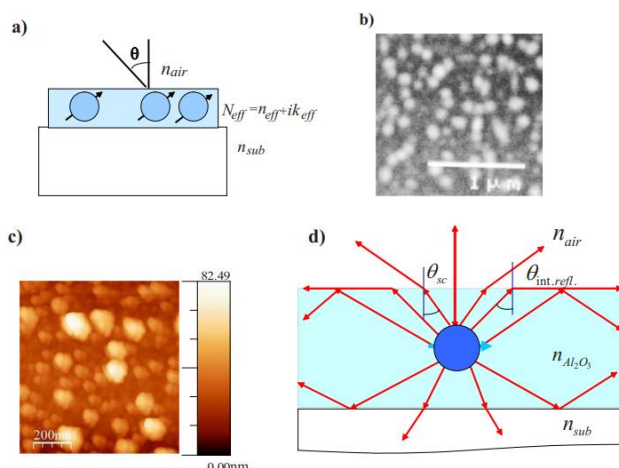
8 pav. Struktūrizuoto ir nestruktūrizuoto Si atspindžio priklausomybė nuo a) kritimo kampo ir b) bangos ilgio s ir p poliarizacijoms. Adaptuota iš [39]

1.5.6. Šviesą sugeriančios antirefleksinės dangos

Kitaip nei vieno, dviejų ar daugelio sluoksnių AR dangų atveju, kai naudojamos dielektrinės medžiagos, kurių ekstinkcija yra nykstantai maža dominančiame bangos ilgių diapazone, sugeriančių antirefleksinių dangų dizaine yra pasitelkiama optinė sugertis. Šiuo atveju atspindys sumažėja ne tik dėl kritusių ir atspindėtų bangų fazių skirtumo bei destruktivios interferencijos, bet ir dėl elektromagnetinės bangos slopimo, bangai sklindant AR dangos terpėje [37]. Dažnai toks elektromagnetinis slopimas yra susijęs su tam tikru rezonansu medžiagoje. Sukūrus metamedžiagą, pvz. deimanto tipo anglies ir sidabro nanodalelių nanokompozitą, galima dirbtiniu būdu „įterpti“ rezonansą (šiuo atveju, lokalizuotą paviršiaus plazmonų rezonansą (angl. *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR) tarp matricos kitų rezonansų juostų ir tokiu būdu išplėsti sugerties ir žemo atspindžio spektrų juostas. Jei įterptos nanodalelės pasižymi atsitiktiniu išsidėstymu matricoje ir yra skirtingų dydžių, žemo atspindžio juostos plotis bus dar didesnis, kadangi individualių dalelių rezonansinės juostos bus persidengusios. Tokios antirefleksinės dangos galėtų būti ypač plonos ir būtų naudingos terminėje fotovoltaikoje [40], termokolektoriuose [41] ir optiniuose sugėrikliuose [42].

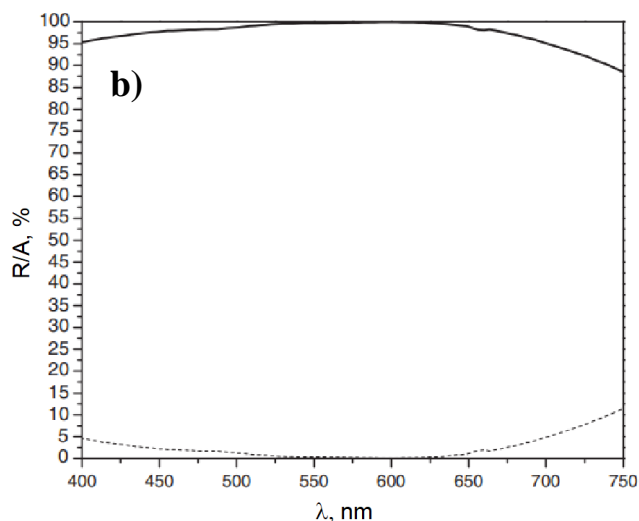
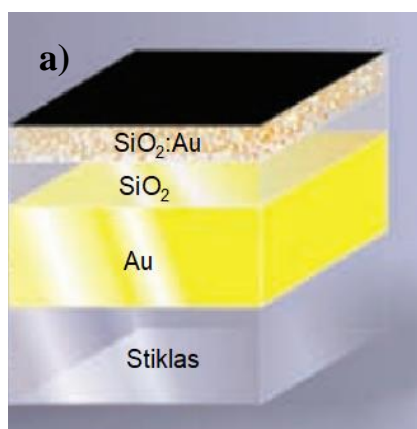
Panašios plazmoninės šviesą sugeriančios dangos buvo nagrinėtos kitų autorių darbuose. Kravets ir kt. tyrė 150 – 160 nm storio amorfinės Al_2O_3 ir Ag nanokompozitines dangas, užaugintas elektronų pluošto garinimo metodu ant stiklo padėklų [7]. Iš SEM nuotraukų (žr. 9 pav.) nustatyta, kad vidutinis dalelių skersmuo buvo nuo 100 iki 120 nm. Ag užpildymas reguliuotas nuo 0,08 iki 0,3 keičiant auginimo greičių santykį. Optimali plazmoninės sugeriančios dangos struktūra buvo gauta su tokiais parametrais: Ag užpildymas $f \approx 0,15$, nanodalelių vidutinis skersmuo $D \approx 100 - 120$ nm, dangos storis ≈ 160 nm. Ši danga pasižymėjo didesne nei 95% optine sugertimi

$\lambda = 240 - 850$ nm bangos ilgių ir $\theta = 0^\circ - 70^\circ$ kritimo kampų diapazone p poliarizuotai šviesai. Nepoliarizuotai šviesai sugertis siekė 90% $\theta = 0^\circ - 45^\circ$ šviesos kritimo kampų diapazone [7].



9 pav. a) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ag}$ nanokompozitinės dangos schema, b) tipinės užaugintos dangos SEM, c) AFM vaizdai, d) šviesos suvaržymas dielektrinėje terpėje dėl nanodalelių sklaidos. Adaptuota iš [7]

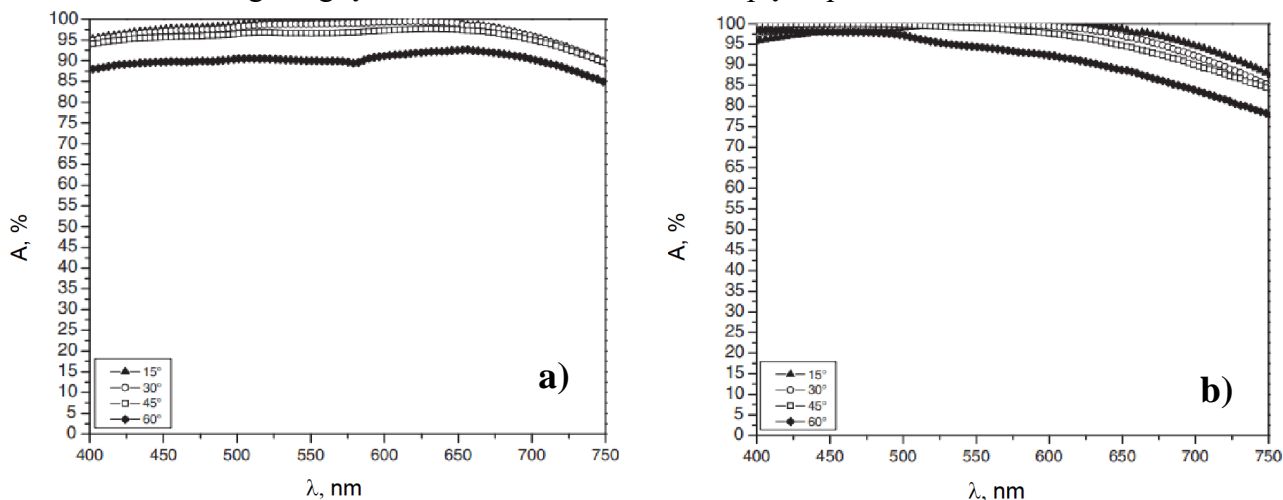
M. Hedyati ir kt. pasiekė arti 100% sugertį regimosios spinduliuotės diapazone ant stiklo padėklo [43]. Šiuo atveju buvo naudota daugiasluoksnė struktūra, sudaryta iš 100 nm storio Au dangos, 25 nm SiO_2 ir 20 nm $\text{SiO}_2:\text{Au}$ nanokompozito (žr. 10 pav. a). Iš optinių atspindžio ir sugerties spektrų (10 pav. b) matyti, kad esant beveik statmenam nepoliarizuotos šviesos kritimui, pasiektas žemesnis nei 5% atspindys $\lambda = 400 - 700$ nm bangos ilgių diapazone. SiO_2 sluoksnis šioje struktūroje veikia kaip atskiriančioji terpė, kurioje EM laukas yra suvaržomas, o tai lemia didesnę sugertį. Šiuo atveju naudotas aukštas Au užpildymas $f \approx 0,4$, dėl kurio nanokompozitas yra arti perkoliacijos ribos ir pasireiškia lokalizuotas ir delokalizuotas plazmonų rezonansai [43]. Vidutinis Au nanodalelių skersmuo buvo apie 5 nm.



10 pav. a) $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_2:\text{Au}$ antirefleksinės sugeriančios dangos struktūra, b) sugerties (ištininė linija) ir atspindžio (brūkšniuota linija) spektrai apšvietus struktūrą 6° kampu nepoliarizuota šviesa. Adaptuota iš [43]

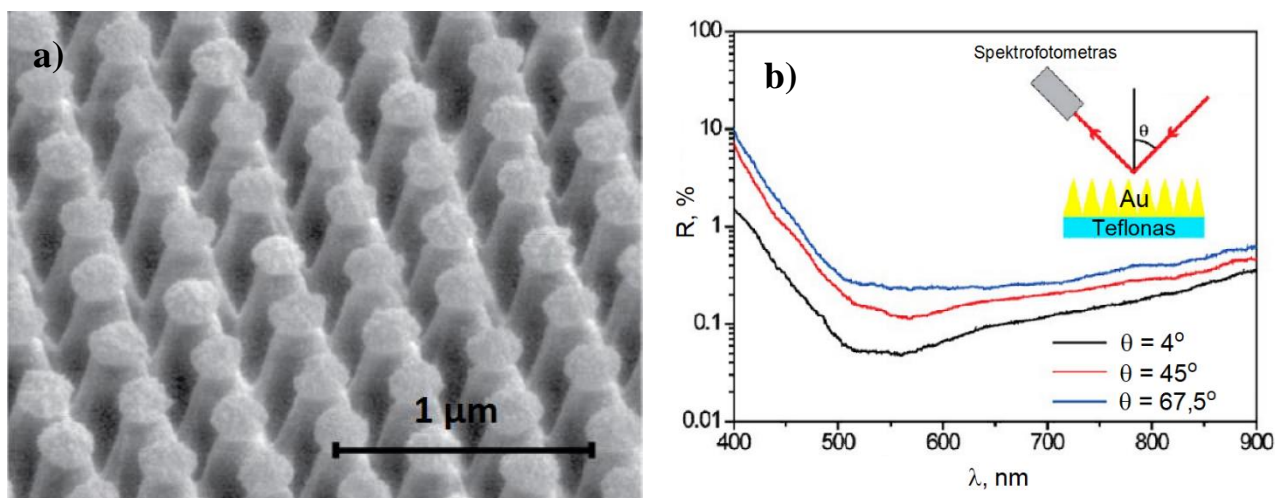
Plačiajuostė sugertis s ir p poliarizacijoms (žr. 11 pav.) atsiranda dėl dviejų reiškinių: plačiajuosčio paviršiaus plazmonų rezonanso (platus nanodalelių spindulių pasiskirstymas) ir ties $\text{Au} - \text{SiO}_2$ sandūra susidariusių paviršiaus plazmonų – poliaritonų [43]. Pasitelkus šiuos du reiškinius, gauta sugertis silpnai priklauso nuo kritimo kampo, bangos ilgio ir poliarizacijos. Pasiekta sugertis s

poliarizuotai šviesai buvo ne mažesnė nei 85%, o p poliarizuotai šviesai – ne mažesnė nei 77% $\lambda = 400 - 750$ nm bangos ilgių ir $\theta = 15 - 60^\circ$ kritimo kampų diapazone.



11 pav. Au/SiO₂/SiO₂:Au antirefleksinės sugeriančios dangos sugerties spektrai esant skirtingiems šviesos kritimo kampams ir poliarizacijoms: a) s poliarizacija, b) p poliarizacija. Adaptuota iš [43]

Yra atlikta tyrimų formuojant hibridines šviesą sugeriančias struktūrizuotas dangas. Šiuo atveju atspindėta šviesa slopinama ne tik dėl paviršinės struktūros, bet ir dėl plazmonų rezonanso reiškinio. M. Toma ir kt. sukūrė plačiąjuostę antirefleksinę plazmoninę aukso nanokūgių struktūrą ant lankstaus teflono polimero [44]. Danga buvo susintetinta taikant polistireno mikrosferų nanolitografiją (sferų skersmuo $\approx 0,75 \mu\text{m}$). Po tirpiklio išdžiovinimo, sferos išsidėsto tvarkinga heksagonine gardele, kurios periodas – $0,70 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Polistireno nanokūgiai suformuoti O₂ plazminiu išdžiovinimu, kurių geometriją galima keisti, keičiant išdžiovinimo laiką. Galiausiai, ant gauto šablono užauginamas plonas ≈ 50 nm storio aukso sluoksnis (žr. 12 pav. a). nc-Au/Tf antirefleksinės dangos pasižymėjo mažesniu nei 1% atspindžiu nuo $\lambda > 480$ nm bangos ilgio (žr. 12 pav. b). Žemas plačiąjuostis atspindys išlieka dideliame kritimo kampų diapazone: $\theta = 0 - 70^\circ$ ir yra aiškinamas difrakciniais sklaidos nuostoliais nuo periodinės struktūros paviršiaus bei lokalizuotos plazmoninės sugerties aukso nanokūgiuose [44].



12 pav. a) Au nanokūgių SEM mikrofotografija, b) nc-Au/Tf struktūros atspindžio spektrai esant skirtingiems nepoliarizuotos šviesos kritimo kampams. Adaptuota iš [44]

1.6. Temos ir uždavinių pagrindimas

Atsižvelgiant į aptartas unikalias amorfinės deimanto tipo anglies dangu mechanines bei optines savybes (žr. 1.4 poskyrį) ir sidabro nanodalelėse pasireiškiantį lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinių (žr. 1.2 poskyrį), šiame darbe vystoma nanokompozitinių DLC:Ag dangu magnetroninio dulkinimo nusodinimo technologija, kuri užtikrina žemais atspindžiais, aukšta sugertimi plačiame bangos ilgių ir kritimo kampų intervale bei geromis mechaninėmis savybėmis pasižymintis dangas. Siekiant paaiškinti tokių dangu optinį atsaką, buvo pasitelkta efektyvios terpės (modifikuota Maksvelo – Garneto Mi) teorija, kraštinių elementų bei sklaidos matricių metodai. Šio projekto metu atlikti tokie darbai:

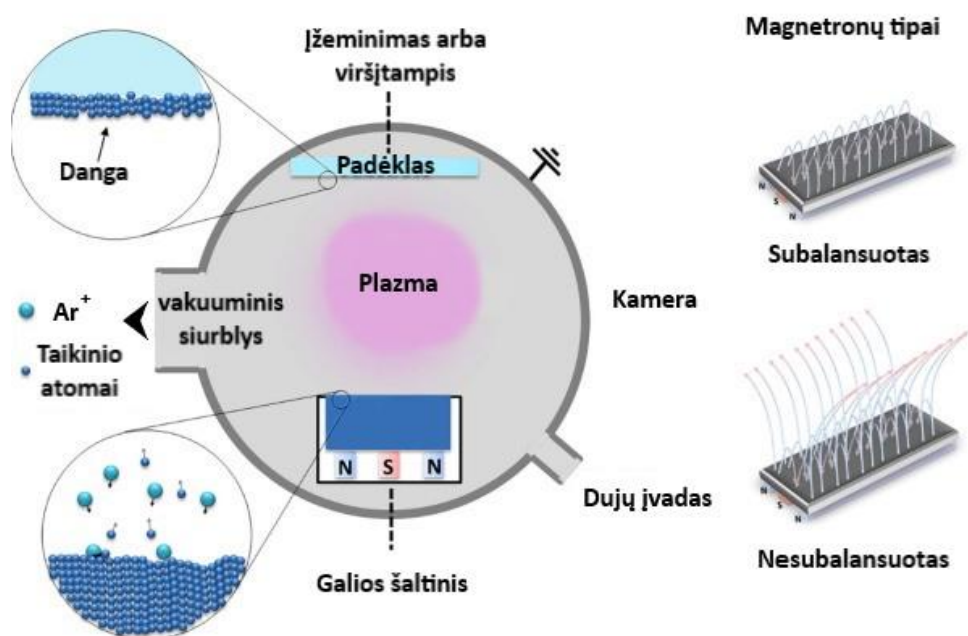
- 1) Remiantis modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija, išnagrinėta nanodalelių tūrio užpildymo, vidutinio dydžio ir skirstinio pločio įtaka lūžio rodikliui ir ekstinkcijos koeficientui;
- 2) Išnagrinėta atstumo įtaka nanodalelių sklaidos skerspjūviams, kai dalelės yra arti viena kitos;
- 3) Ištirta auginimo parametrų (acetileno dujų srauto, augimo greičio) įtaka nanodalelių pasiskirstymams (dangos morfologijai);
- 4) Ištirti sąryšiai tarp DLC:Ag dangos matricos mechaninių savybių bei Ag kiekio dangoje;
- 5) Išnagrinėti optiniai sužadinimai DLC:Ag dangose;
- 6) Paaiškinti eksperimentiniai DLC:Ag nanokompozitų optinio atspindžio ir sugerties spektrai juos lyginant su sklaidos matricių skaičiavimais.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Eksperimentiniai metodai

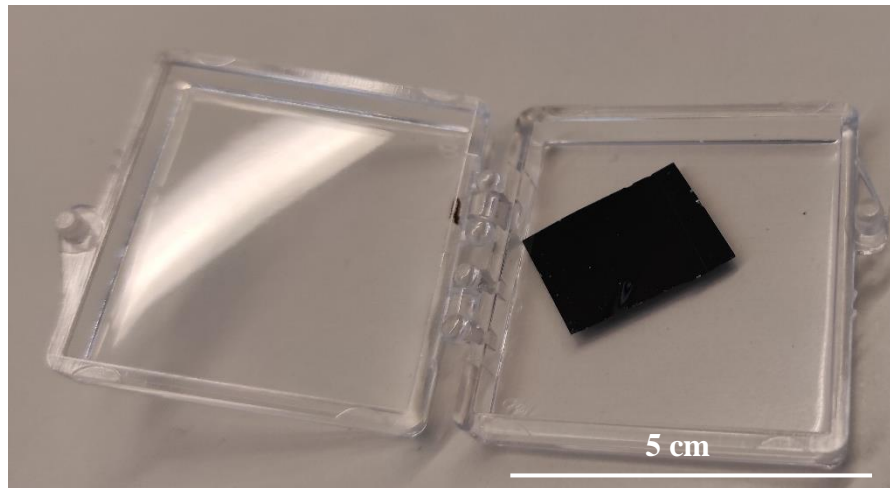
2.1.1. Reaktyvusis magnetroninis dulkinimas

Prieš dangų nusodinimo procedūrą, kristalinės Si plokštelės (n-tipo, (110) kristalinės plokštumos) paruoštos jas valant verdančiame N,N-dimetilformamide (C_3H_7NO , 99,5%) 15 minučių, po to 2 minutes virinant acetone (C_3H_6O). Galimai likę nešvarumai pašalinti padėklus laikant indelyje su izopropilo alkoholiu, kuris 3 minutėms buvo patalpintas į ultragarsinę vonelę „SONO SWISS“ su vandeniu. Po to dangos nuplautos dejonizuotu vandeniu. Likusi drėgmė po valymo procedūros pašalinta sauso oro srautu. DLC:Ag nanokompozitinės dangos buvo užaugintos nuolatinės srovės reaktyvaus magnetroninio dulkinimo būdu, naudojant II tipo nesubalansuotą magnetrono sistemą, kurioje magnetinis laukas yra nukreiptas link padėklo. Šio fizinio nusodinimo iš garų fazės proceso metu, įgreitinti jonai bombarduoja taikinį, kuris yra vakuuminėje kameroje. Išmušti taikinio atomai sėda ant padėklo ir tokiu būdu suformuojama danga. Į kamerą įvedus reaktyvių dujų, galima formuoti dujų ir taikinio atomų reakcijos produktų dangas (žr. 13 pav.).



13 pav. Magnetroninio dulkinimo sistema ir magnetronų tipai. Adaptuota iš [45]

Šiame eksperimente DLC matricos anglies šaltinis – acetileno C_2H_2 dujų srautas (grynumas 99,6%), Ag nanodalelės formuotos bombarduojant Ag katodą (AJA International, Inc., grynumas 99,99+%) Ar^+ jonais (dujų grynumas 99,99%). Taikinio skersmuo – 7,62 cm, atstumas nuo pagrindo iki katodo – 9 cm, atstumas nuo katodo iki kvarcinio rezonatoriaus – 10 cm. Bazinis slėgis – $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, darbinis slėgis – $(7 \pm 1) \cdot 10^{-1}$ Pa. 14 pav. paveiksle pavaizduota tipinės žemo atspindžio dangos nuotrauka.



14 pav. Tipinės geromis antireflesinėmis savybėmis pasižymintios DLC:Ag dangos nuotrauka

1 lentelė. DLC:Ag dangų auginimo parametrai

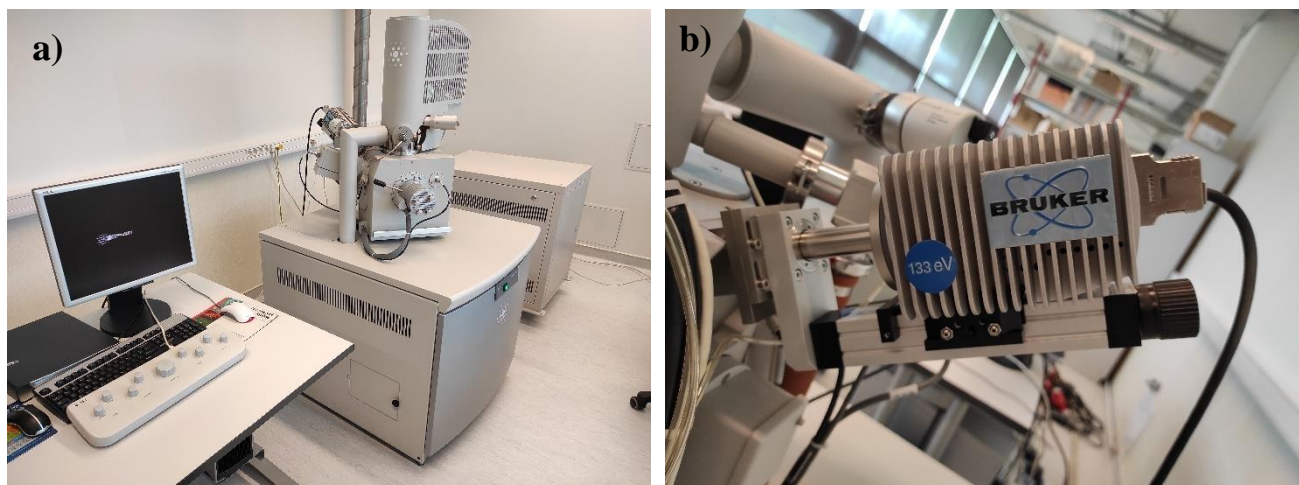
Bandinio Nr.	I, A	U, V	$p, 10^{-3} \text{ mbar}$	$\Phi_{Ar}, \text{ sccm}$	$\Phi_{C_2H_2}, \text{ sccm}$	$v_{augimo}, \text{ \AA s}^{-1}$	τ_{augimo}, S
1	0,10	395	6,5	80	22,5	5,25	215
2	0,10	393	7,3	80	7,5	1,50	681
3	0,10	397	7,3	80	7,5	1,95	512
4	0,10	401	7,3	80	12,5	2,7	370
5	0,13	392	7,8	80	12,5	0,7	701
6	0,10	366	7,8	80	17,5	0,5	1132
7	0,11	466	7,8	80	22,5	0,5	1151
8	0,10	389	7,5	80	16	0,65	216
9 C, 9 K	0,10	390	7,5	80	16	0,57	316
10	0,12	416	7,5	80	7,25	0,76	847
11	0,10	418	7,5	80	7,25	1,10	593
12	0,10	395	7,5	80	16	0,77	259
13	0,10	400	6,9	80	13,75	0,74	542
14	0,10	392	6,9	80	13,75	0,89	501
15	0,10	410	6,9	80	7,25	0,93	536
16	0,10	420	7,6	80	10	0,95	476

* I – srovės stipris, U – įtampa, p – proceso slėgis, Φ – dujų srautas (Ar arba C_2H_2), v_{augimo} – augimo greitis, τ_{augimo} – augimo laikas.

2.1.2. Elektronų mikroskopijos ir energijos dispersinė Rentgeno spindulių spektroskopija

Užaugintų bandinių paviršiaus ir skerspjūvio morfologija buvo tirta naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją (SEM) (Quanta200FEG) (15 pav.). Antrinių elektronų modos raiška – iki 1,2 nm esant 30 kV greitinančiajai įtampai.

Kartu su SEM sistema, įdiegtas ir Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (EDS) „Quantax“ (Bruker) su Hypermap parinktimi. Galima aptikti elementus nuo Boro (at. sk. 5) iki Americio (at. sk. 95). Energijos skyra 133 eV ($Mn K_{\alpha}$). Erdvinė skyra $< 1 \mu m^3$. Sistema aušinama termoelektriniu būdu.



15 pav. a) Skenuojantis elektroninis mikroskopas Quanta200FEG, b) Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras „Quantax“

Kadangi užaugintos dangos buvo plonos (storis ≤ 300 nm) buvo registruojamas ir Si padėklo signalas kuris skaičiuojant atominės koncentracijas buvo eliminuotas nes dangose nėra silicio.

Dalies bandinių morfologijai tirti buvo naudojamas aukštos raiškos peršviečiantis elektronų mikroskopas (angl. *High Resolution Transmission Electron Microscope*, HRTEM) Tecnai G2 F20 X-TWIN su Šotkio tipo lauko emisijos elektronų šaltiniu (Fizinių ir technologijos mokslų centras, Medžiagų struktūrinės analizės skyrius). Prietaise galimas greitinančios įtampos keitimas nuo 20 iki 200 kV. Sistemoje yra didelio kampo žiedinis tamsaus lauko detektorius (HAADF), energijos dispersijos spektrometras EDAX, 11 MPix ORIUS SC1000B CCD fotokamera (Gatan), goniometriniai laikikliai, bandinių valymo plazma sistema. Mikroskopo skyra: 0,25 nm (taškinė) - 0,10 nm (linijinė) [46]. Plonų dangų bandiniai HRTEM matavimams buvo paruošti naudojant SEM (Helios NanoLab 650) ir fokusuotą Ga jonų pluoštelį išpjaunant dalį dangos. Pjovimo metu bandinio dalis padengta apsauginiu Pt sluoksniu. Pt taip pat naudota priklijuoti bandiniams prie TEM laikiklių.

SEM mikrofotografijose nanodalelių spindulių ir artimiausių kaimynų skirstiniai gauti naudojant MathWorks® MATLAB programinę įrangą. Pasitelktas Vienerio filtro algoritmas padidinti dalelių kontrastui. Dalelių plotai ir centrų koordinatės nustatytos programai randant 5 ir daugiau teigiamų pikselių binarinėje SEM nuotraukoje. Efectiniai dalelių spinduliai apskaičiuoti iš ploto, laikant kad dalelės yra idealios sferos. Atsižvelgus į SEM raišką, iš gautų rezultatų buvo atmesti dalelių spinduliai, kurie buvo mažesni kaip 0,6 nm. MATLAB® kodo fragmentas, nustatantis artimiausių kaimynų nuotolius pateiktas 16 pav.

```

%% Compute NN distance between NP's
D = ones(cc.NumObjects, cc.NumObjects)*10^6;
NN = zeros(cc.NumObjects,1);
NPcoords = [nanoparticledata.Centroid];
for i = 1:cc.NumObjects
    for j = 1:cc.NumObjects
        refx = NPcoords(2*i-1);
        refy = NPcoords(2*i);
        if i ~= j
            D(i,j) = sqrt((NPcoords(j) - refx)^2 + (NPcoords(2*j) - refy)^2);
        end
    end
    NN(i) = d*min(D(i,:));
end

```

16 pav. Kodo fragmentas, apskaičiuojantis artimiausių kaimynų skirstinį. D – atstumų matrica, kurioje kaupiami visų dalelių atstumai, NN – artimiausių kaimynų nuotoliai, $NPcoords$ – dalelių centrų koordinatės, d – mastelis

Yra žinoma, kad fizikiniu ir cheminiu nusodinimo ir garų fazės būdu sintezuotos nanodalelės pasižymi lognormaliniu spindulio R skirstiniu (spindulys normuotas į 1 nm) [47]:

$$N(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\{\log(R) - \mu\}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

čia σ – spindulio logaritmo standartinis nuokrypis, μ – spindulio logaritmo vidurkis. Šie dydžiai yra svarbūs kiekybiniai skirstinio parametrai. Lognormalinio skirstinio vidurkis (vidutinis dalelės dydis R_{avg}) ir dispersija v gali būti apskaičiuoti žinant σ ir μ [48]:

$$R_{avg} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2.2)$$

$$v = \exp(2\mu + \sigma^2) (\exp(\sigma^2) - 1) \quad (2.3)$$

Jei dalelės greičio komponentės plokštumoje yra du nepriklausomi atsitiktiniai dydžiai su vidurkiais, lygiais nuliui ir vienodais standartiniais nuokrypiais, tai nanodalelių artimiausių kaimynių atstumų d pasiskirstymo $N(d)$ aprašymui gerai tinka Relėjaus skirstinys [49]:

$$N(d) = 2\pi nd \cdot \exp(-\pi d^2) \quad (2.4)$$

čia n – paviršinė dalelių koncentracija. Skirstinio $N(d)$ parametrai, tokie kaip dažniausiai pasikartojantis nuotolis d_{max} , vidutinis nuotolis $d_{NN,avg}$, standartinis nuokrypis $\sigma_{NN}(d)$ gali būti apskaičiuoti nustatius paviršinę koncentraciją n , tačiau šiame darbe jie buvo apskaičiuoti, remiantis eksperimentiniu skirstiniu, siekiant padidinti tikslumą.

2.1.3. Ramano sklaidos spektroskopija

DLC:Ag dangų fazė tirta Ramano sklaidos spektroskopijos būdu (Renishaw in Via) (17 pav.). Žadinančio lazerio bangos ilgis: 532 nm, maksimali spinduliuotės galia – 35 mW (x50 objektyvui). Matavime naudota galia – 3,5 mW, integravimo laikas 10 s, signalas matuotas po vieną kartą.

Ramano sklaidos Stokso signalas išsklaidomas difrakcine gardele (2400 linijų/mm). Spinduliuotė registruojama krūvių sąsajos įtaisu (CCD) (1024x256 pikselių plotu). Tokia sistema gali pasiekti apie 1 cm^{-1} spektrinę raišką. Kalibravimui prieš matavimus naudotas komercinio silicio standarto $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ signalas.



17 pav. Renishaw in Via Ramano sklaidos spektrometras

Pagrindinės DLC smailės Ramano sklaidos spektre yra vadinamos D ir G . G smailė atsiranda dėl sp^2 hibridizuotų ryšių tempimosi vibracijų bet kurioje sp^2 hibridizuotoje poroje (C-C grandinėse arba žieduose), o D smailė atsiranda dėl sp^2 hibridizuotų žiedų „kvėpavimo“ k erdvėje. Prieš pateikiant Ramano sklaidos spektroskopijos rezultatus, būtina nurodyti, kaip buvo nagrinėtos smailės, kadangi smailių pritaikymo funkcijų pobūdis gali turėti įtakos galutine rezultatų interpretacijai. D smailei pritaikyti buvo naudota Lorencio funkcija, kurią galima aprašyti taip [50]:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (2.5)$$

Čia w – pilnas plotis ties puse intensyvumo (angl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM), x_c – smailės padėtis, A – plotas, y_0 – poslinkis išilgai intensyvumo ašies. D smailė yra labai silpnai dispersiška, todėl čia nereikalinga korekcija pagal žadinančio lazerio bangos ilgį.

G linijai pritaikyti naudota iškreipta Lorencio funkcija, dar žinoma kaip Breit-Vaignerio-Fano (angl. *Breit-Weigner-Fano*, BWF) funkcija [50]:

$$y = y_0 + \frac{H \left(1 + \frac{x - x_c}{qw}\right)^2}{1 + \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2} \quad (2.6)$$

Čia H – smailės aukštis, q – asimetriškumas. Kitų parametų apibrėžimas toks pat kaip ir neiškreiptos Lorencio funkcijos.

Įvedus G smailės iškreiptumo, BWF funkcijos maksimumas bus ne ties x_c , o ties:

$$x_{max} = x_c + \frac{w}{q} \quad (2.7)$$

Todėl rezultatuose naudojamas ne x_c , o x_{max} .

G smailė yra dispersiška bangos ilgio atžvilgiu. Taip yra todėl, kad žadinantis bangos ilgis rezonuoja su specifinio anglies klasterio draustine juosta ir šis rezonansas savo ruožtu „parenka“ tinkamą vibracinę modą. Trumpesnis bangos ilgis žadina mažesnius klasterius su platesne draustine juosta. Automatinė G modos dispersijos korekcija buvo įvesta MathWorks® MATLAB programinėje įrangoje, remiantis publikacijos [50] 49 grafiku pagal šią lygtį:

$$pos(G(\lambda = 515 \text{ nm})) = 1663,2 - 0,2548 \cdot pos(G(\lambda_0 = 532 \text{ nm})) \quad (2.8)$$

čia $pos(G(\lambda))$ – G smailės pozicija prie tam tikro bangos ilgio cm^{-1} , λ – bangos ilgis nm . G smailių pozicijos buvo perskaičiuotos 515 nm bangos ilgiui tam, kad būtų galima tiksliau lyginti rezultatus. Vis dėlto, kadangi 515 ir 532 nm lazerio bangos ilgiai yra pakankamai arti, G smailių padėčių skirtumas taip pat yra nedidelis.

2.1.4. Mikrokietumo matavimai

Bandinių kietumui įvertinti buvo naudojama HM 2000S (FISCHERSCOPE) nanoindentacijos sistema (18 pav.). Ja galima nustatyti Martineso ir Vikerso kietumą, elastingumą ir valkšnumą remiantis DIN EN ISO 14577 ir ASTM E 2546 standartais. Tyrimams pasirinktos dangos, kurios pasižymėjo žemais atspindžiais ir skirtingomis sidabro koncentracijomis.

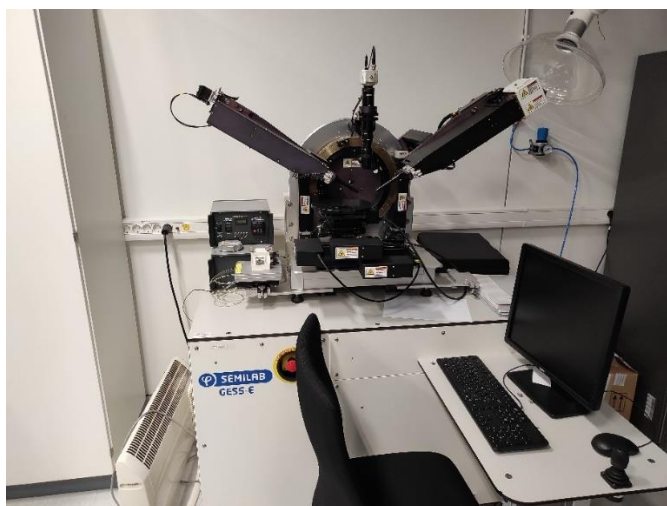


18 pav. Nanoindentacijos sistema HM 2000S

2.1.5. Spektroskopinė elipsometrija

Nanokompozitų elipsometriniai parametrai Δ ir Ψ nustatyti naudojant spektroskopinį elipsometrą (GES5-E (Semilab)) atspindžio režime (19 pav.). Matavimo plotas – $365 \mu m \times 470 \mu m$, kritimo kampas – 75° . Atspindėjusi šviesa registruota krūvio sąsajos įtaisu (CCD) 250 nm – 950 nm bangos ilgių diapazone. Kompleksinio lūžio rodiklio dispersijos gautos modeliuojant dangas *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer* (SEA v1.3.8, Semilab) programine įranga. Pradiniai optinių dangų modelio

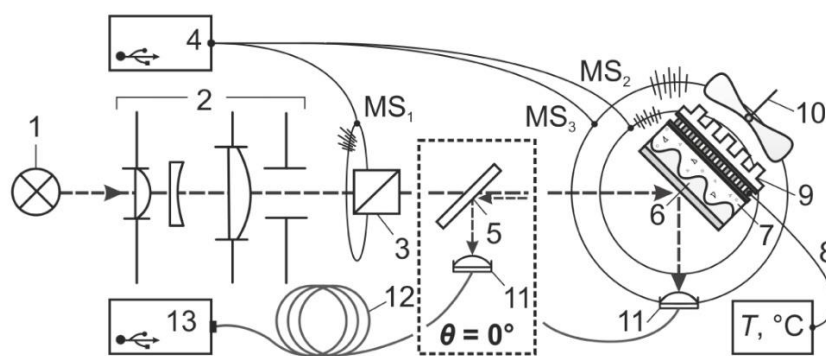
įverčiai pasirinkti remiantis SEM ir EDS matavimais. Kompleksinio lūžio rodiklio modeliavimui Si padėklo ir Ag nanodalelių optinės savybės pasirinktos iš programos duomenų bazės, aplinka – oras. DLC dispersijai gauti naudotas Cody – Lorentz modelis. DLC:Ag dangų lūžio rodiklis aprašytas efektinės terpės (EMA) modeliu (Maksvelo – Garneto). Pritaikymas atliktas taikant simuliuoto atkaitinimo algoritmą. Daugelio sumodeliuotų dispersijų determinacijos koeficientas R^2 buvo geresnis kaip 0,99.



19 pav. Spektroskopinis elipsometras GES5-E (Semilab)

2.1.6. UV-VIS-NIR spektroskopija

Kampiniai poliarizuotos šviesos atspindžio matavimai atlikti naudojant motorizuotą matavimo standą s ir p poliarizacijoms (20 pav.). Spektrai registruoti $\theta = 10 - 60^\circ$ kritimo kampų intervale, 2° žingsniu. Matavimai atlikti naudojant kaitrinės lempos šviesos šaltinį 1, kolimuojančią optiką 2, Gleno-Teilorio poliarizatorių 3, kontroliuojamą motorizuotu bandinio/detektoriaus goniometriniu staleliu MS_1 . Visi motorizuoti staleliai MS prijungti prie kompiuterio. Atspindėjusi šviesa perduota šviesolaidžiu 12 į spektrometrą Avaspec 2048 (Avantes). Spektrometro matavimų intervalas – nuo 350 nm iki 850 nm, skiriamoji geba – 1,2 nm. „Nepoliarizuotos“ šviesos spektras apskaičiuotas imant s ir p poliarizacijų aritmetinį vidurkį.



20 pav. UV-VIS kampinių matavimų įrenginio principinė schema. 1 – šviesos šaltinis, 2 – kolimuojanči optika, 3 – Gleno-Teilorio poliarizatorius ant motorizuoto goniometriniu staleliu (MS_1), 4 – žingsninio variklio valdiklis, skirtas MS_{1-3} , 5 – 45° pakreiptas lydymo silicio dioksido (FS) langas, 6(7) – bandinys ant MS_2 , 8 – termoelektrinis elementas su valdikliu, 9 – radiatorius, 10 – ventiliatorius, 11 – FS lęšis ant MS_3 , jungiantis kampinio atspindžio spektrą su spektrometro šviesolaidžiu (12), 13 – spektrometras. Brūkšninė linija žymi keičiamą sąranką, kai matuojama statmenai atspindėjusi šviesa [51].

5, 7, 9 UV-VIS kampinio matavimo įrangos komponentai matavimams nebuvo naudoti.

2.2. Teoriniai modeliai ir programinė įranga

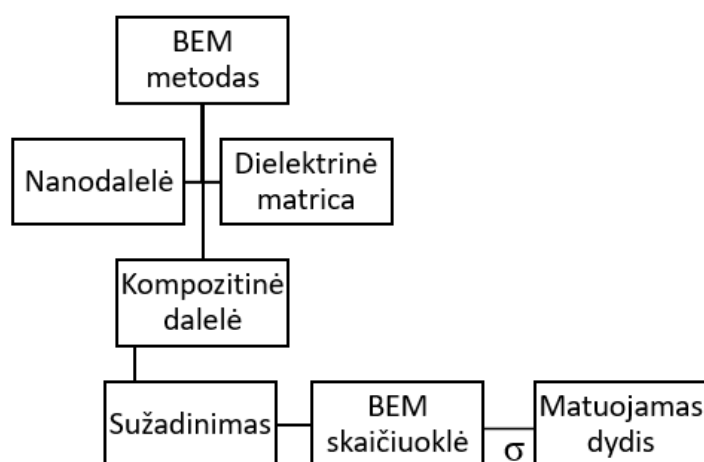
2.2.1. Modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija

DLC:Ag nanokompozitinių dangų kompleksiniam lūžio rodikliui skaičiuoti buvo sukurtas algoritmas, remiantis 1.3.2 poskyryje aprašyta modifikuota Maksvelo – Garneto Mi teorija MATLAB® programinėje įrangoje (žr. 8 priedą). Naudota Ag dispersija paimta iš Palik knygos [52], o dielektrinės funkcijos korekcija dėl dalelių dydžio buvo įvesta remiantis Y. Battie ir kt. [13] publikacija (žr. (1.2.10) lygtį). Naudota DLC matricos dispersija paimta iš anksčiau užaugintų dangų elipsometrinių matavimų rezultatų (žr. 1 priedą).

2.2.2. Kraštinių elementų metodas

Skaidos ir sugerties skerspjūviams skaičiuoti naudotas U. Hohenesterio MNPBEM paketas, parašytas MATLAB® aplinkoje [14]. Šiuo paketu galima simuliuoti metalų nanodalelių optines savybes kraštinių elementų metodu (BEM). Pagrindinis paketo tikslas – išspręsti Maksvelo lygčių sistemą dielektrinėse aplinkose, kuriose esančios dalelės gali būti aprašytos homogeniškomis ir izotropinėmis dielektrinėmis funkcijomis, o ribos tarp objektų yra griežtai apibrėžtos.

Tipinė plazmoninių savybių modeliavimo eiga pavaizduota 21 pav.: pirmiausia aprašoma nanodalelės geometrija bei dielektrinė aplinka bei įkeliamos atitinkamos dielektrinės funkcijos. Po to, dalelė (ar jų sistema) kombinuojama su dielektrine aplinka, aprašant paviršių tipus (persidengiantys ar izoliuoti) bei nurodant normalės vektorių kryptis – sudaroma „kompozitinė“ dalelė (angl. *comparticle*). Sekančiame žingsnyje aprašomas sužadinimo tipas (plokščioji banga, ar elektrinis dipolis), bei BEM skaičiuoklės metodas (atsiliekančio (angl. *retarded*) arba statinis). Atsiliekantis metodas sprendžia pilną Maksvelo lygčių sistemą, o statinis – Maksvelo lygčių sistemą, supaprastintą taikant kvazistatinę aproksimaciją. Galiausiai apskaičiuojama indukuotų paviršiaus krūvių koncentracija σ ir sugerties bei sklaidos skerspjūviai. Plazmoninių dimerų sklaidos skerspjūvių, indukuotų krūvių ir elektrinių laukų pasiskirstymo skaičiavimo kodas naudojant MNPBEM paketą pateiktas 9 priede.

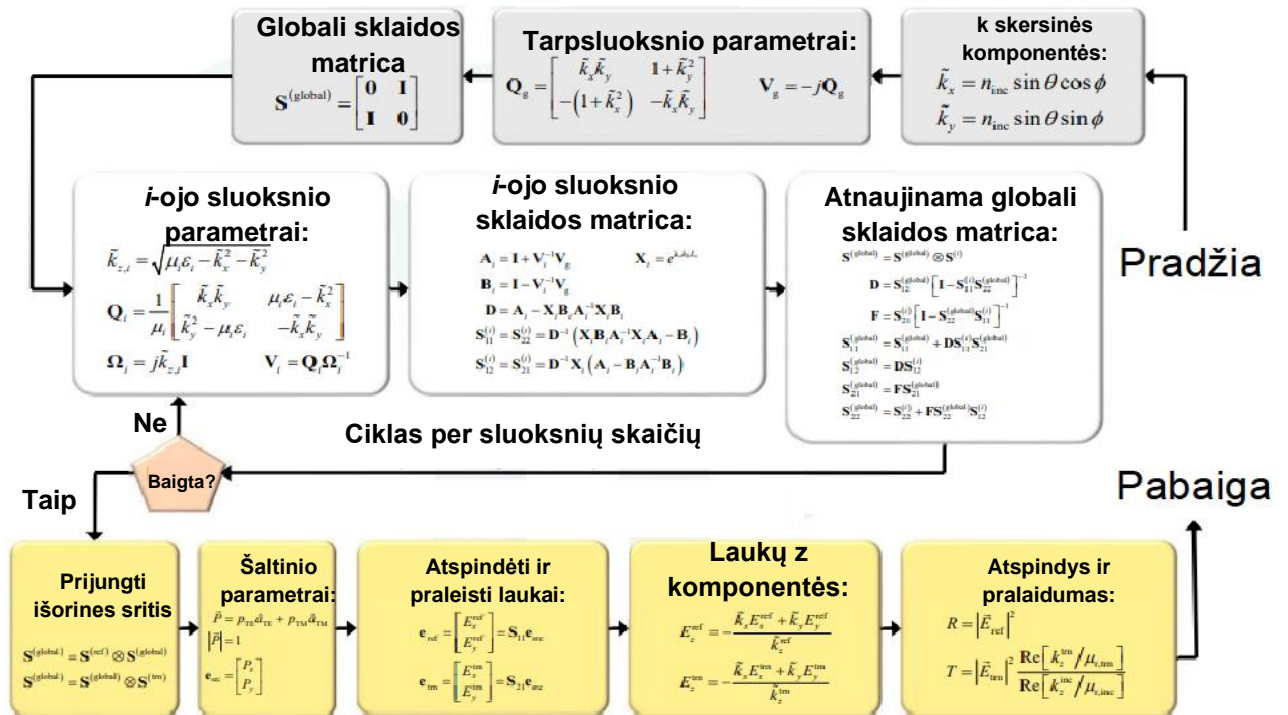


21 pav. MNPBEM programos algoritmas

2.2.3. Sklaidos matricių metodas

Sklaidos matricių metodas (TMM) buvo parašytas MATLAB® programinėje įrangoje remiantis R. C. Rumpf publikacija ir paskaitų medžiaga [22,24] (žr. 1.3.3 poskyrį) ir 22 pav. Metodo tikslumas ištestuotas remiantis energijos tvermės dėsniumi ir lyginant skaičiavimų rezultatus su komercine griežtos suporintų bangų analizės RCWA (angl. *Rigorous Coupled Wave Analysis*) programa GSolver v. 5.2 [53].

TMM blokinė diagrama

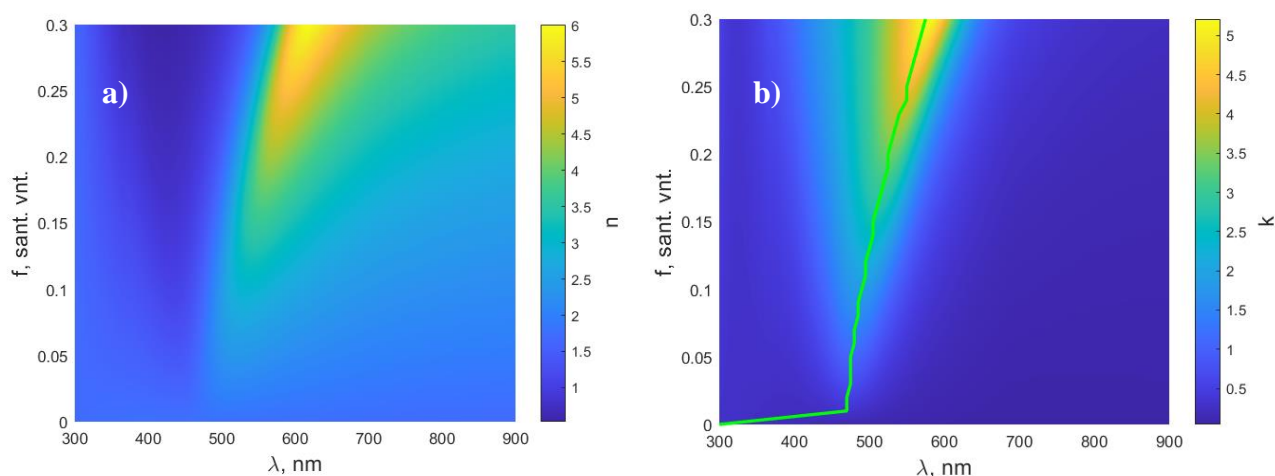


22 pav. Sklaidos matricių metodo (TMM) skaičiavimo algoritmas. Adaptuota iš [22]

3. Rezultatai ir jų aptarimas

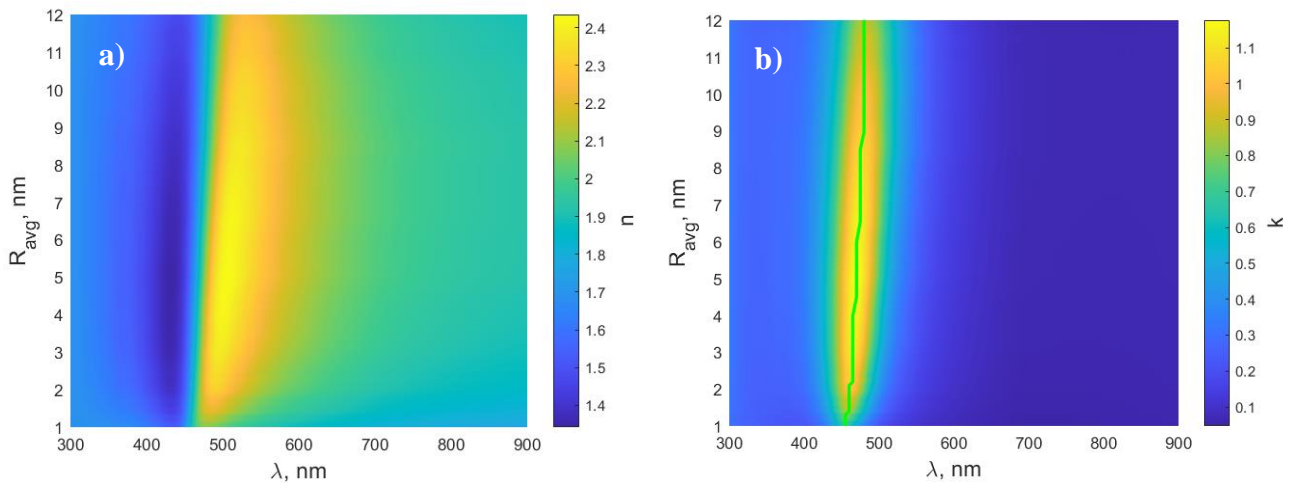
3.1. Modifikuotos Maksvelo – Garneto Mi teorijos skaičiavimų rezultatai

Siekiant geriau suprasti, kokią įtaką efektingam lūžio rodikliui turi inkluzijos (Ag nanodalelės) DLC matricoje, verta panagrinėti MMGM efektingos terpės teorijos skaičiavimus. 23 pav. pateikti DLC:Ag nanokompozitų lūžio rodiklio n bei ekstinkcijos koeficiento k priklausomybių nuo bangos ilgio ir inkluzijų tūrinės koncentracijos f grafikai. Matyti, kad didėjant Ag kiekiui, didėja ekstinkcijos koeficientas ir auga lūžio rodiklio dispersija ties rezonansiniu bangos ilgiu. LSPR smailė slenkasi link ilgesnių bangos ilgių. Tai galima paaiškinti tuo, kad didėjant f , mažėja specifinis nanodalelės tūris, dėl ko išauga pilnutinis indukuotas dipolinis momentas (ekstinkcijos koeficiento didėjimas), o arčiau esančių nanodalelių plazmonų modos ima hibridizuotis (raudonasis poslinkis ir smailės plėtėjimas).



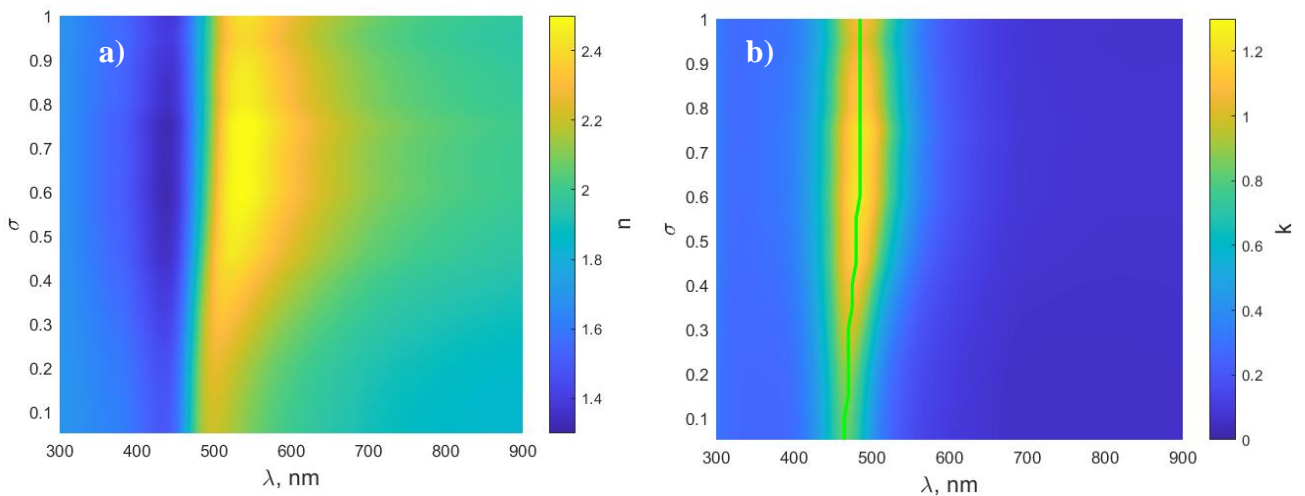
23 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių tūrio koncentracijos f DLC:Ag dangoje. Žalia linija žymi maksimalias ekstinkcijos koeficiento vertes

Ekstinkcijos koeficiento ir lūžio rodiklio priklausomybės nuo bangos ilgio ir vidutinio dalelių dydžio R_{avg} esant $f = 0,05$ ir $\sigma = 0,4$ pateiktos 24 pav. Matyti, kad didėjant nanodalelės spinduliui, plazmonų rezonansas labai nežymiai slenkasi link didesnių bangos ilgių. Tai galima paaiškinti vėlinimo efektu, kuris pasireiškia dėl elektrinio lauko nehomogeniškumo Ag dalelėje. Atidžiau lyginant 23 pav. – 24 pav., galima pamatyti labai nežymų k skirtumą esant vienodiems $R_{avg} = 8,58 \text{ nm}$ ir $f = 0,05$, o $\lambda = 360 \text{ nm} < \lambda_{res}$. Šis skirtumas yra labai nedidelis $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$, kuris galėjo atsirasti dėl silpno suvaržymo reiškinio, kai vidutinis laisvųjų elektronų kelias yra apribotas dalelės dydžio [8]. Tas pats reiškinys atsakingas ir už k smailės nežymų plėtėjimą nanodalelių spinduliui didėjant nuo 1 iki 6,5 nm. Kompleksinio lūžio rodiklio dispersijos, apskaičiuotos naudojant MGM ir MMGM teorijas, pateiktos 4 priede.



24 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių vidutinio spindulio R_{avg} (lognormaliniame skirstinyje keičiamas koeficientas μ) DLC:Ag dangoje, $f = 0,05$

Lognormalinio skirstinio pločio parametro σ įtaka kompozito optinėms savybėms pateikta 25 pav. Skaičiavimai atlikti parinkus $R_{avg} = 8$ nm, $f = 0,05$ ir keičiant σ nuo 0,05 ir 1. Šie σ pokyčiai lemia μ kitimą nuo 2,1 iki 1,6. Iš grafikų matyti, kad didėjant σ , LSPR smailė platėja, o rezonansinis bangos ilgis slenkasi link ilgesnių bangos ilgių. Remiantis Y. Battie ir kt. [13], tokį kitimą galima aiškinti tuo, kad efektinis tūrio užpildymas didėja, didėjant σ vertėms.

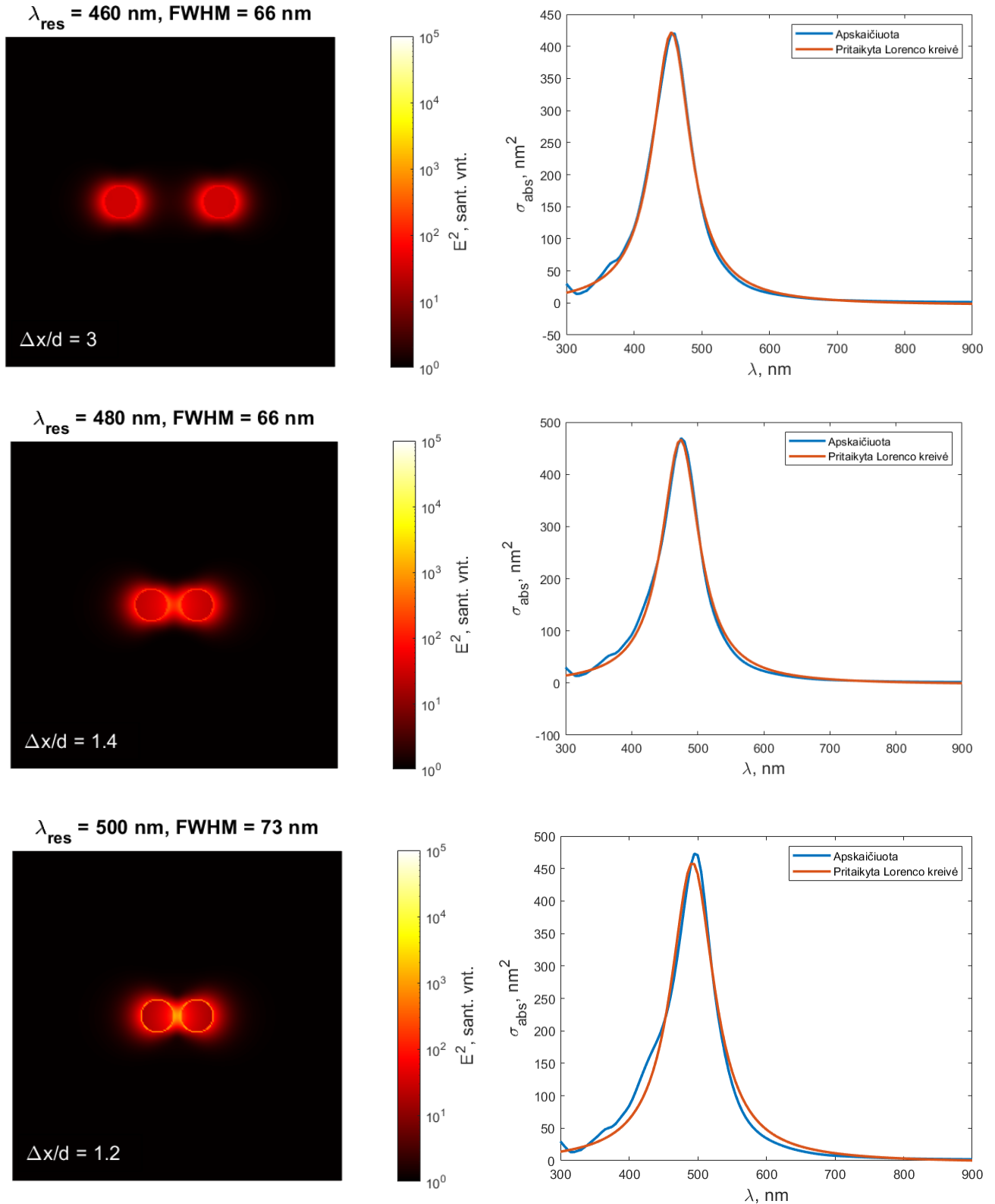


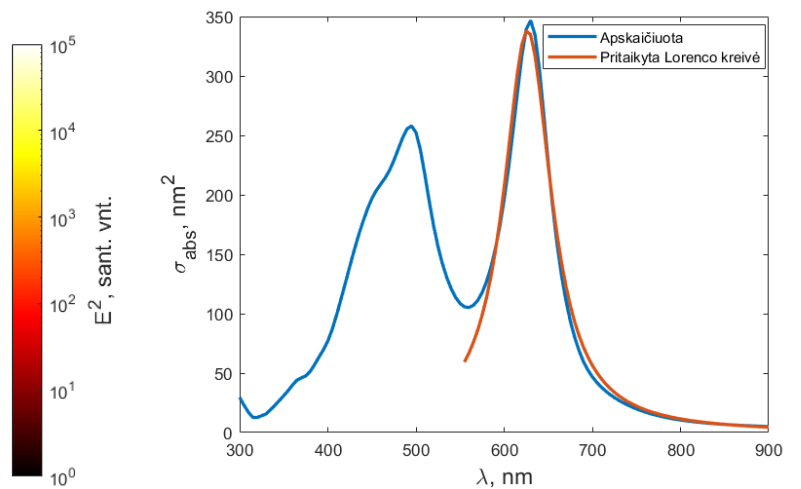
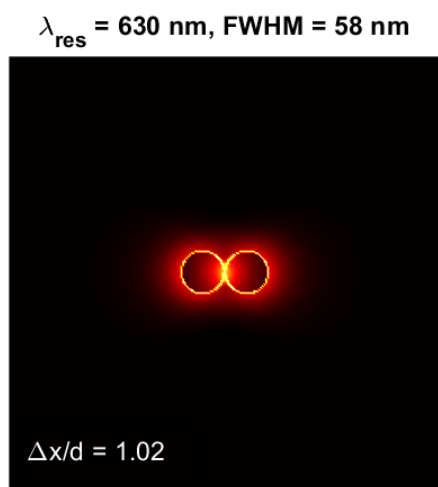
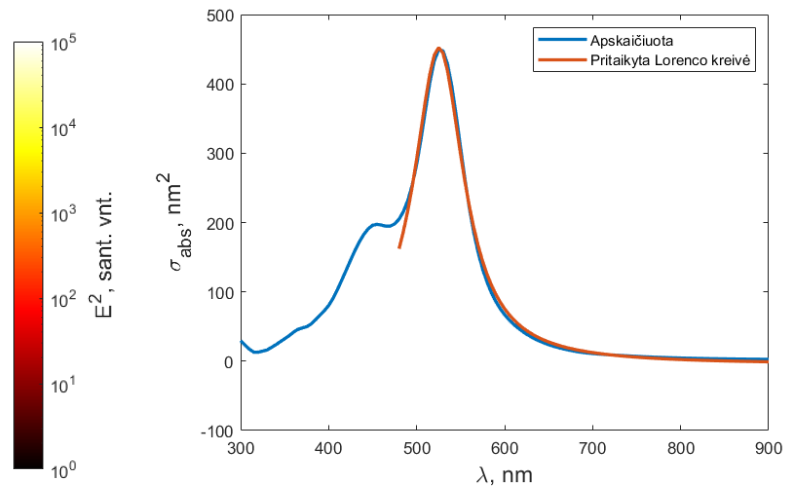
25 pav. Lūžio rodiklio n (a) ir ekstinkcijos koeficiento k (b) priklausomybės nuo bangos ilgio λ ir Ag nanodalelių spindulių skirstinio pločio parametro σ DLC:Ag dangoje

3.2. Sąveika tarp plazmoninių dalelių

Siekiant geriau suprasti dalelių sistemos optinį atsaką, buvo išnagrinėta sugerties skerspjūvių priklausomybė nuo bangos ilgio keičiant atstumą tarp plazmoninių dalelių. Kadangi dalelių, kurių spindulys yra mažesnis kaip 25 nm, sklaidos skerspjūvis yra daug mažesnis už sugerties skerspjūvį, nagrinėjami tik $\sigma_{abs} = f(\lambda)$ grafikai [13]. Skaičiavimai atlikti parinkus žadinančios plokščiosios bangos poliarizaciją išilgai dalelių dimero ašies, Ag dalelių skersmuo $d = 10$ nm, atstumas tarp centrų Δx (keičiamas nuo 30 nm iki 10,2 nm). Terpė – tipinė DLC, užauginta ankstesnių eksperimentų metu (žr. 1 priedą). Rezultatai pateikti 26 pav. Matyti, kad kai dalelės yra pakankamai toli viena nuo kitos ($\frac{\Delta x}{d} \geq 3$), sužadinti lokalizuoti plazmonai nesąveikauja, t. y. indukuotos

plazmonų modos neveikia viena kitos ir sugerties skerspjūvio spektras yra panašus į izoliuotos dalelės sklaidos spektrą (žr. 2 priedą). Artinant daleles, ($\frac{\Delta x}{d} = 1,4$) elektrinio lauko stipris arčiau dalelių ima augti, rezonansinis dažnis λ_{res} slenkasi į raudonųjų bangų pusę, o sugerties skerspjūvis išlaiko nepakitusį smailės plotį pusiniame aukštyje (angl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM).





26 pav. Sąveika tarp dviejų Ag nanodalelių susidarant plazmoniniam dimerui. Kairėje pusėje matomi elektrinio lauko stiprio pasiskirstymai erdvėje, dešinėje – atitinkami sugerties skerspjūvių spektrai, atstumui tarp dalelių centrų kintant nuo 30 nm iki 10,2 nm. Dalelės skersmuo – 10 nm.

Toliau artinant daleles ($\frac{\Delta x}{d} = 1,2$), raudonasis poslinkis tęsiasi, elektrinio lauko stipris ir FWHM auga. FWHM augimą galima susieti su hibridinės plazmonų modos amplitudės augimu, ką galima nesunkiai pastebėti iš σ_{abs} spektro formos nuokrypio nuo idealios Lorencio funkcijos. Tai patvirtina skaičiavimai toliau mažinant atstumą tarp Ag nanodalelių ($\frac{\Delta x}{d} = 1,1$). Šiuo atveju aiškiai matomas pagrindinės intensyviausios smailės petys, pasislinkęs link mėlynujų bangos ilgių. Pagrindinės smailės rezonansinis bangos ilgis toliau slenkasi link IR, tačiau FWHM sumažėja. Kai dalelės beveik liečiasi ($\frac{\Delta x}{d} = 1,02$) hibridinės modos yra aiškiai atsiskyrusios, intensyviausio rezonanso bangos ilgis siekia 630 nm, o taip pat matomas aukštesnio dažnio modų σ_{abs} augimas.

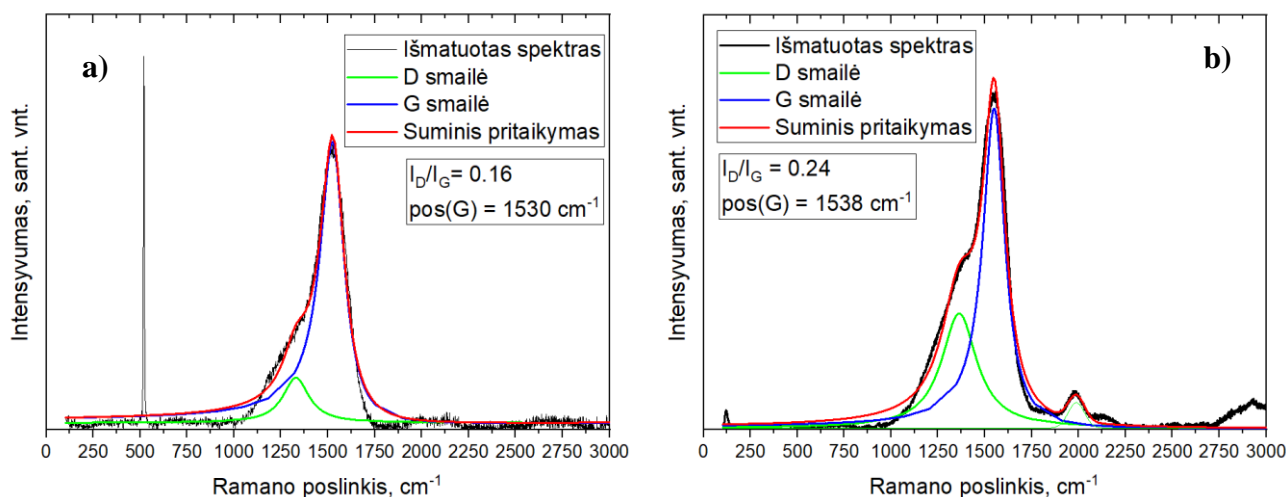
Atlikti skaičiavimai rodo, kad plazmoninių dimerų susidarymas bandiniuose gali būti pageidautinas reiškinys, kadangi atsiradę hibridinių modų rezonansai padengia platesnį regimosios srities bangos ilgių diapazoną, tačiau individualių smailių σ_{abs} intensyvumas krenta. Tai reiškia, kad sugertis gali būti silpnesnė, tačiau labiau plačiaujustė. Remiantis modeliu, hibridinių modų įtaka kompozitinių dangų sugerčiai gali prasidėti kai atstumas tarp dalelių centrų $d \sim 12 \text{ nm}$ ir mažesnis. Svarbu atkreipti dėmesį, kad statmenai dimero ašiai krintanti plokščioji banga nesužadins hibridinių modų, kad ir koks mažas būtų atstumas tarp dalelių (žr. 2 priedą). Kadangi dalelės yra išdėstytos

chaotiškai, tikėtina, kad hibridinių modų įtaka sugerčiai bus silpnesnė, nes tik \vec{E} komponentė išilgai dimero indukuos hibridines plazmonines modas. Daugiau nei dviejų nanodalelių sistemos gali pasižymėti modomis, kurios bus pasislinkusios dar toliau IR srities.

3.3. Ramano sklaidos spektrų analizė

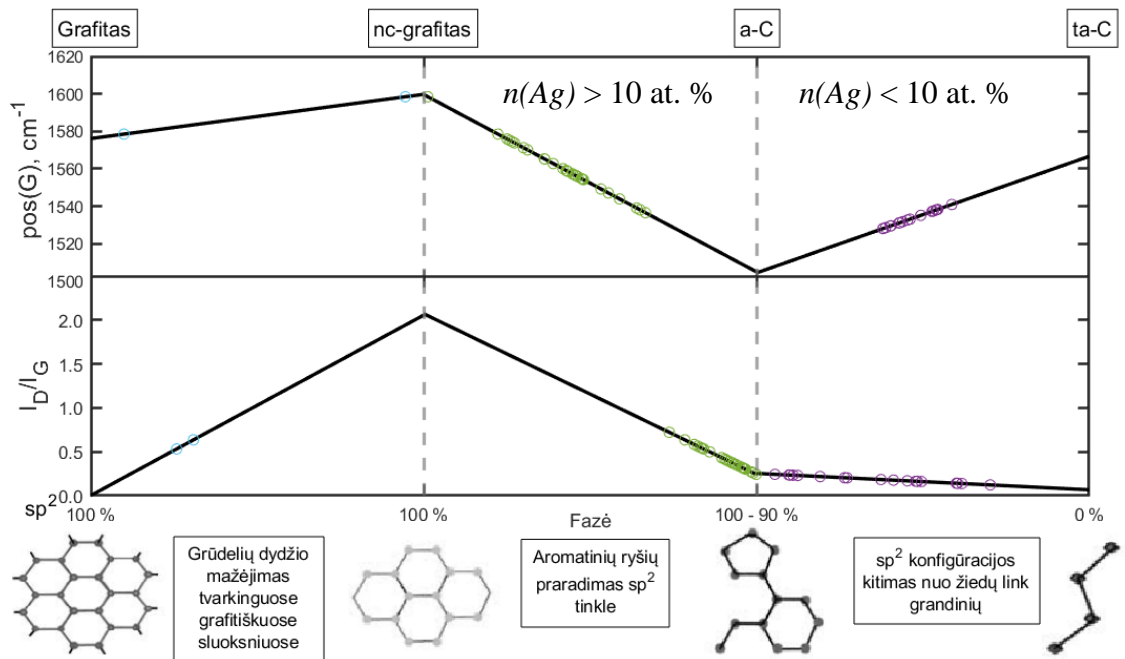
Kadangi kompozitų sugertis didėja, didėjant nanodalelių tūrinei koncentracijai (arba užpildymui f), stiprią sugertį užtikrintų didelė Ag koncentracija dangoje. Vis dėlto, projektuojant stipriai sugeriančias dangas, reikia atsižvelgti ir į dielektrinės matricos (šiuo atveju deimanto tipo anglies) savybių kitimą didinant tūrinę koncentraciją f .

Tipiniai žemos Ag koncentracijos (~ 2,9 at. %) ir aukštos Ag koncentracijos (~44 at. %) DLC:Ag dangų Ramano sklaidos spektrai pateikti 27 pav. atitinkamai a) ir b) dalyse. Iš to matyti, kad didinant Ag koncentraciją, didėja I_D/I_G smaيليų santykis, o G smailei slenkasi link didesnių banginių skaičių.



27 pav. Tipiniai DLC:Ag dangų Ramano sklaidos spektrai: a) Nr. 9 C $n(\text{Ag}) = 2,9$ at. % ($f = 0,01$), b) Nr. 4 $n(\text{Ag}) = 44$ at. % ($f = 0,32$).

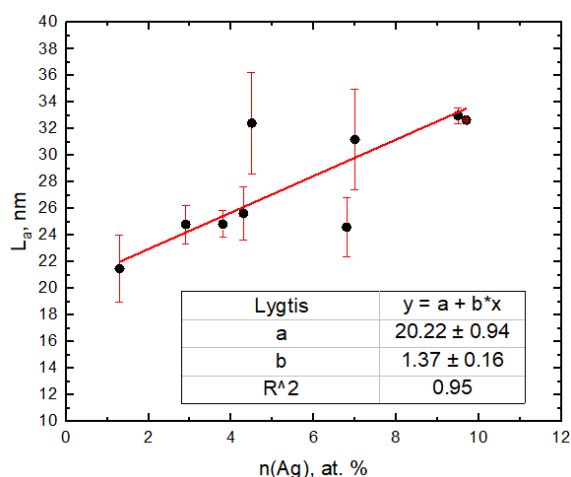
Visų išmatuotų dangų Ramano spektrų D ir G smaيليų parametrų palyginimas su Ferrari trijų stadijų modeliui pateiktas 28 pav. [33]. Iš grafiko matyti, kad dauguma nusodintų dangų fazių yra tarp nanokristalinio grafito (nc-grafitas) bei amorfinės anglies (a-C) (antroji stadija), arba tarp amorfinės anglies ir tetraedrinės amorfinės anglies (trečioji stadija). G smailei slenkant link žemesnių dažnių ir I_D/I_G santykiui mažėjant, antrojoje stadijoje sp^2 ryšių kiekis mažai kinta. Taip yra todėl, kad antrojoje stadijoje trūksta tik aromatiniai ryšiai, tačiau išlaikoma sp^2 hibridizacija. Toks rezultatas reiškia, kad dangos mechaninis atsparumas gali būti žemesnis, lyginant su didesnę sp^3 ryšių kiekį turinčiomis dangomis [50]. Trečiojoje stadijoje G smailei slenkant link didesnių dažnių ir mažėjant I_D/I_G santykiui kinta sp^2 ryšių konfigūracija nuo žiedų sistemos, link grandinių sistemos ir didėja sp^3 ryšių kiekis. Bandiniai, priklausantys šiai sričiai turi pasižymėti mechaniniu atsparumu. Lyginant DLC:Ag kompozitų Ramano sklaidos spektrus su EDS nustatytais Ag atominėmis koncentracijomis (žr. 3.4 poskyrį) nustatyta, kad antrojoje amorfizacijos stadijoje priklausantys bandiniai turi $n(\text{Ag}) > 10\%$, o trečiojoje - $n(\text{Ag}) < 10\%$. Šie rezultatai gerai sutampa su Faruque Ahmed ir kt. rezultatais [54]. Minėta Ag koncentracija atitinka 7% tūrio užpildymą.



28 pav. DLC:Ag Ramano sklaidos spektrų smailių parametrai, suskirstyti pagal Ferrari trijų stadijų modelį [33]. Skirtingi spalvų taškai atitinka skirtingų fazių bandinių taškus: mėlynas – tarp grafito ir n-c grafito, žalias – tarp nc-grafito ir a-C, violetinis – tarp a-C ir ta-C.

Kitų bandinių Ramano sklaidos *D* ir *G* smailių parametrai pateikti 7 priede.

Naudojantis Robertsono ir kt. išvesta plokštuminės koreliacijos ilgio L_a priklausomybe nuo *G* smailės pločio [50], buvo nustatyta šio dydžio priklausomybė nuo sidabro kiekio dangose, esančioje trečioje amorfizacijos srityje. 29 pav. matyti, kad didėjant sidabro kiekiui, didėja ir grafito grūdelių dydis. Šie rezultatai taip pat patvirtina tai, kad didėjant sidabro kiekiui dangoje, DLC matricoje grūdelio dydžiai auga, aromatinių ryšių sistemoje išlaikoma tolimoji tvarka ir grūdelių dydis auga. L_a priklausomybė nuo sidabro koncentracijos yra artima tiesinei. Tiesės koeficientai ir R^2 parametras pateiktas grafike.



29 pav. Plokštuminės koreliacijos ilgio priklausomybė nuo Ag koncentracijos

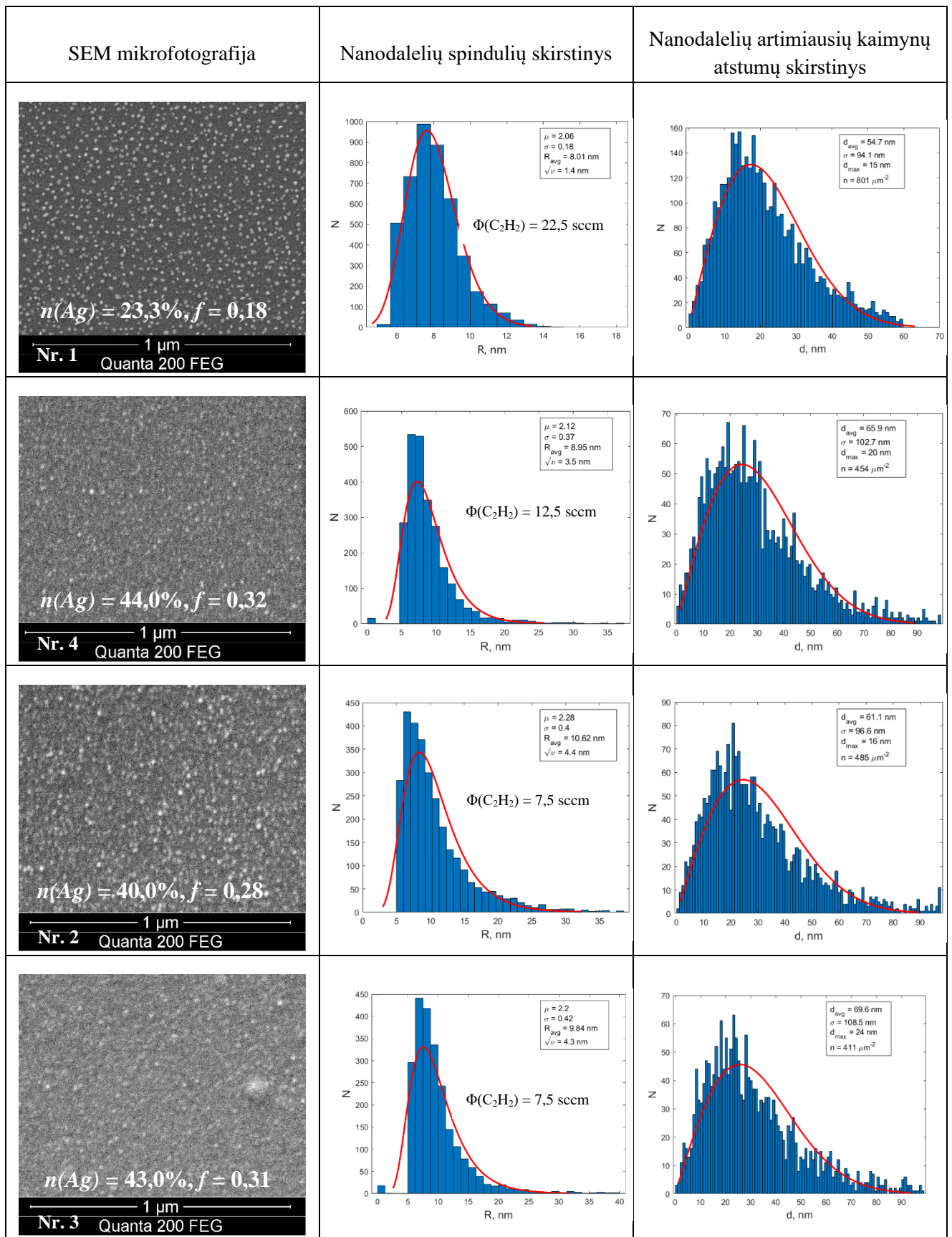
3.4. Morfologijos analizė ir cheminė sudėtis

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrijos būdu nustatytų dangų elementinė sudėtis, iš SEM skerspjūvių nustatyti dangų storiai d_{DLC} ir storių standartiniai nuokrypiai σ_{DLC} apibendrinti 2 lentelėje. Lyginant 2 lentelę su auginimo parametrų 1 lentelėje akivaizdu, kad keičiant nusodinimo sąlygas, keičiasi dangos elementinė sudėtis, užpildymas bei storis.

2 lentelė. DLC:Ag dangų elementinė sudėtis, užpildymo faktoriai ir storiai

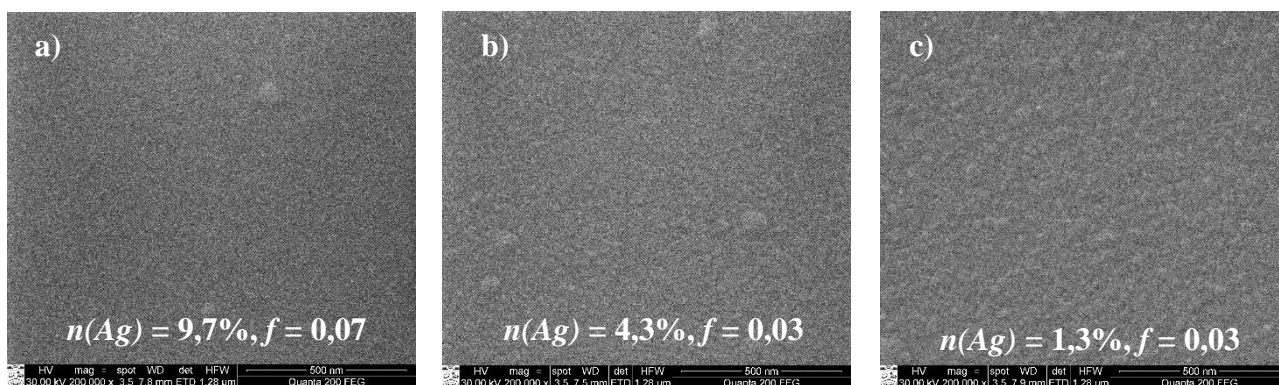
Bandinio Nr.	n(C), at. %	n(Ag), at. %	n(O), at. %	f	d_{DLC} , nm	σ_{DLC} , nm
1	72,0	23,3	4,6	0,18	119	1,4
2	56,0	40,0	4,0	0,28	140	8,1
3	54,0	43,0	3,0	0,31	126	3,7
4	52,0	44,0	4,0	0,32	128	9,6
5	87,9	9,7	2,4	0,07	157	12,3
6	94,5	4,3	1,3	0,03	321	18,2
7	97,6	1,3	1,0	0,01	305	8,9
8	93,7	3,8	2,6	0,02	51	2,3
9 C	94,7	2,9	2,4	0,01	79	2,7
9 K	94,7	2,9	2,4	0,01	95	2,7
10	86,9	9,5	3,6	0,07	136	5,0
11	78,2	18,5	3,3	0,14	106	2,5
12	92,8	4,5	2,6	0,04	53	3,9
13	90,2	7,0	2,8	0,05	90	2,7
14	90,5	6,8	2,7	0,05	86	3,3
15	76,3	19,7	4,0	0,18	89	1,7
16	87,9	9,7	2,4	0,07	98	13,5

Dangų paviršiaus SEM nuotraukos, spindulių bei artimiausių kaimynų atstumų skirstiniai (kur juos buvo įmanoma nustatyti) pateikti 30 pav. Svarbiausi skirstinių parametrai apibendrinti iliustracijose pateiktuose įskiepiuose. R_{avg} ir d_{avg} žymi atitinkamai vidutinį Ag nanodalelės spindulį bei vidutinį artimiausių kaimynų nuotolį. d_{max} yra dažniausiai pasikartojantis artimiausių kaimynų nuotolis, o n – paviršinė koncentracija. Iš 30 pav. esančių grafikų matyti, kad dalelių spindulių skirstiniai gerai atitinka lognormalinio skirstinio, o artimiausių kaimynų – Relėjaus skirstinių formas. Remiantis ankstesnių skaičiavimų rezultatais (žr. 26 pav.) galima teigti, kad plazmonų modų hibridizacija gali vykti daugumoje tirtų bandinių, kadangi reikšminga dalis dalelių yra nutolusios viena nuo kitos mažiau kaip ~12 nm. 30 pav. taip pat pavaizduoti bandinių morfologijos tyrimų rezultatai keičiant dangos auginimo metu naudoto acetileno srautą (nuo 22,5 iki 7,5 sccm). Matyti, kad mažėjant acetileno dujų srautui nuo 22,5 iki 7,5 sccm, vidutinis dalelių dydis R_{avg} didėja nuo 8 nm iki 10,6 nm. Tokia pati didėjimo tendencija išžvelgiama ir σ parametru: mažėjant srautui, σ didėja nuo 0,18 iki 0,42. Iš nanodalelių artimiausių kaimynių skirstinių grafikų, aiškiai matyti paviršinės dalelių koncentracijos mažėjimas, mažėjant dujų srautui. Tokį rezultatą galima paaiškinti tuo, kad nors dalelių skaičius mažėja, mažėjant dujų srautui, kartu auga Ag nanodalelių dydis.



30 pav. Bandinių SEM mikrofotografijos ir iš jų nustatyti nanodalelių dydžių bei artimiausių kaimynų atstumų skirstiniai (keičiamas C_2H_2 dujų srautas, kvarcinio rezonatoriaus storis $d_{\text{kv}} = 100 \text{ nm}$)

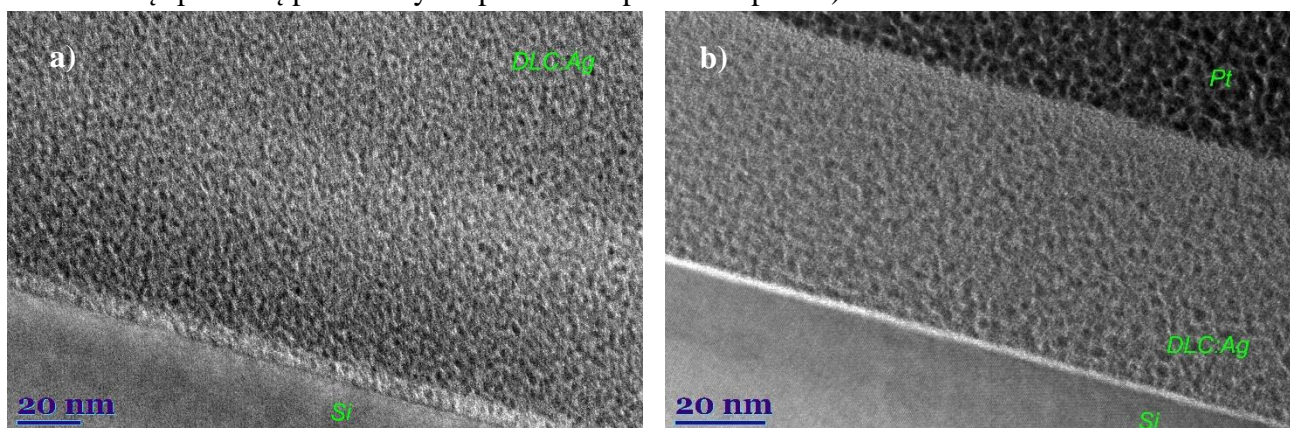
Iš 31 pav. matyti, kad naudojant didesnę nei 12,5 sccm acetileno srautą, paviršiaus morfologijoje Ag nanodalelių nebegalima išvelgti, tačiau tai nereiškia, kad jų nėra, kadangi EDS matavimuose (žr. 2 lentelė), vis tiek aptinkamas tam tikras Ag kiekis.



31 pav. DLC:Ag bandinių, užaugintų esant skirtingiems C_2H_2 dujų srautams SEM mikrofotografijos (a) Nr. 5 $\Phi(C_2H_2) = 13$ sccm, (b) Nr. 6 $\Phi(C_2H_2) = 18$ sccm, (c) Nr. 7 $\Phi(C_2H_2) = 23$ sccm (kvarcinio rezonatoriaus storis $d_{kv} = 65$ nm)

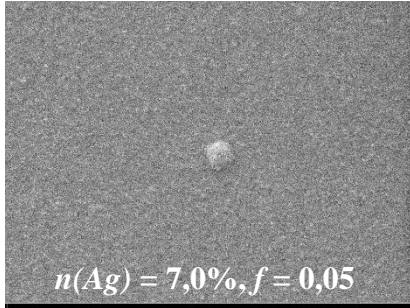
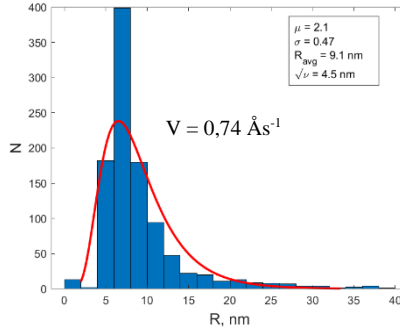
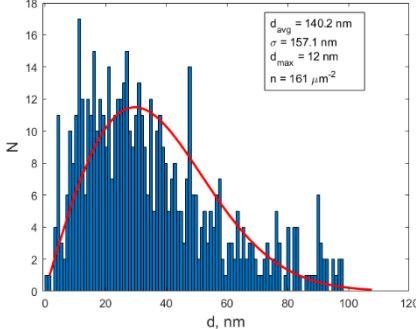
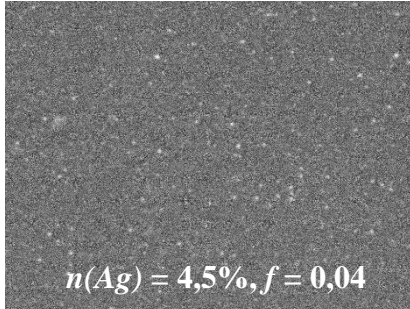
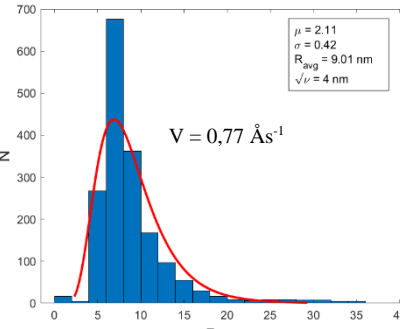
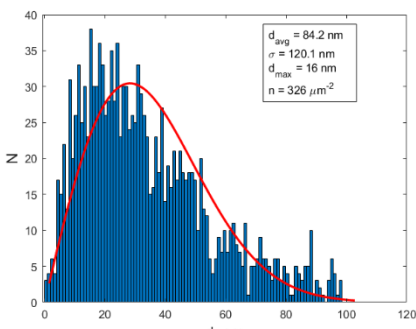
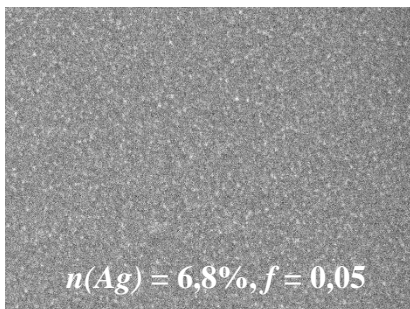
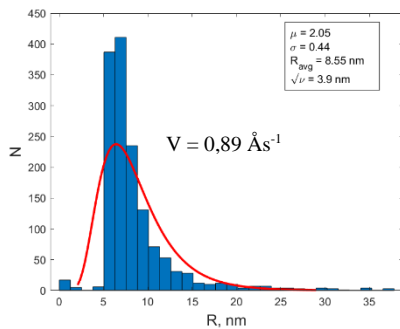
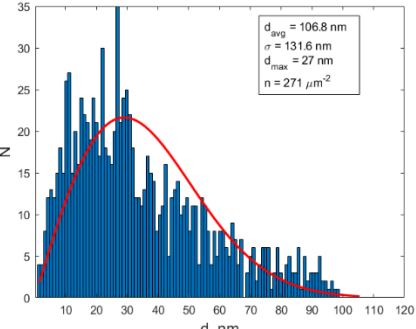
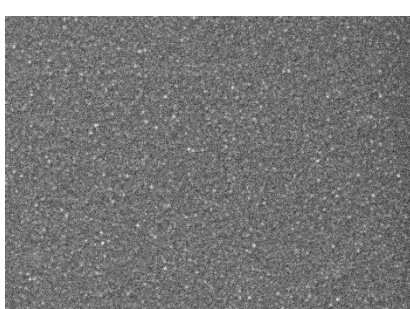
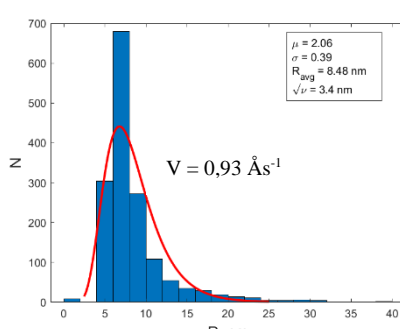
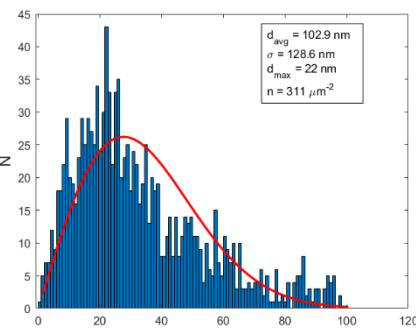
Panašus SEM vaizdas stebimas ir Nr. 8, 9, 10 bandiniuose, todėl darbe jie nepateikti.

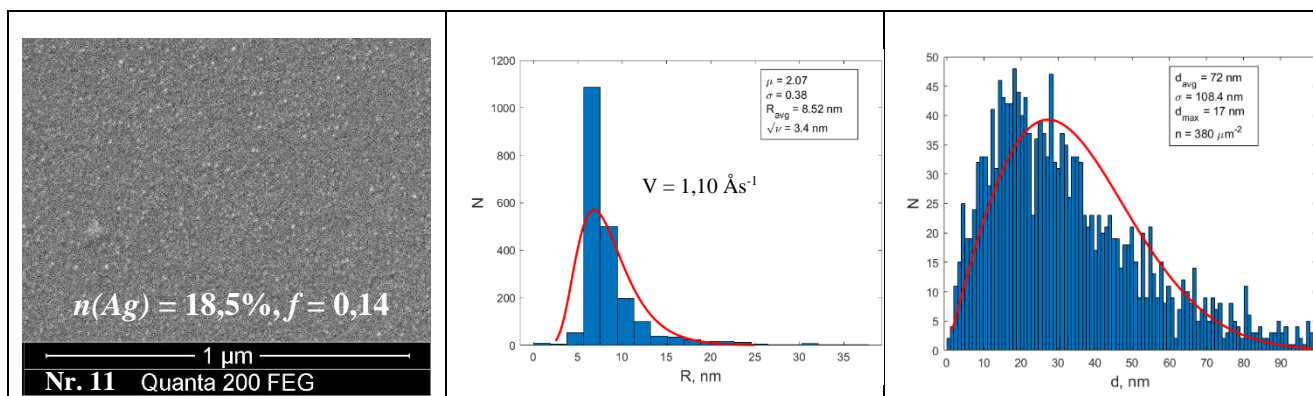
Bandinių Nr. 6 ir Nr. 8 TEM mikrofotografijos pateiktos 32 pav. Iš jų aiškiai matyti nedidelės Ag nanodalelės (tamsios sritys), kurių vidutiniai spinduliai atitinkamai lygūs 0,32 nm ir 0,25 nm (kiti nanodalelių spindulių pasiskirstymo parametrai pateikti 3 priede).



32 pav. DLC:Ag bandinių skerspjūvio HRTEM mikrofotografijos: (a) Nr. 6 $n(Ag) = 4,3\%$, $f = 0,03$ $d_{DLC} = 321$ nm (b) Nr. 8 $n(Ag) = 3,8\%$, $f = 0,02$, $d_{DLC} = 51$ nm

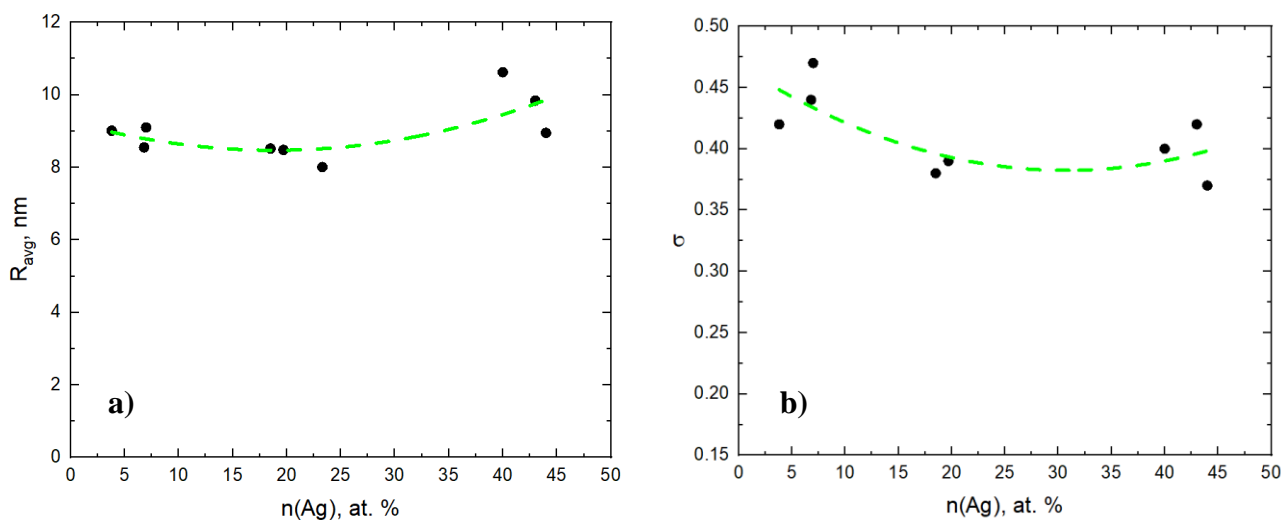
Keičiant auginimo greitį suformuotų DLC:Ag dangų paviršiaus SEM vaizdai, dalelių spindulių bei artimiausių kaimynių nuotolių skirstiniai pateikti 33 pav. Šiuo atveju aiškių skirstinių parametru kitimo tendencijų priklausomai nuo augimo greičio nepastebėta, išskyrus nežymų standartinio nuokrypio \sqrt{v} ir parametro σ mažėjimą, didėjant augimo greičiui.

SEM mikrofotografija	Nanodalelių spindulių skirstinys	Nanodalelių artimiausių kaimynų atstumų skirstinys
 <p>$n(\text{Ag}) = 7,0\%, f = 0,05$</p> <p>1 μm</p> <p>Nr. 13 Quanta 200 FEG</p>	 <p>$\mu = 2,1$ $\sigma = 0,47$ $R_{\text{avg}} = 9,1 \text{ nm}$ $\sqrt{\nu} = 4,5 \text{ nm}$</p> <p>$V = 0,74 \text{ \AA s}^{-1}$</p> <p>Z</p> <p>R, nm</p>	 <p>$d_{\text{avg}} = 140,2 \text{ nm}$ $\sigma = 157,1 \text{ nm}$ $d_{\text{max}} = 12 \text{ nm}$ $n = 161 \mu\text{m}^{-2}$</p> <p>Z</p> <p>d, nm</p>
 <p>$n(\text{Ag}) = 4,5\%, f = 0,04$</p> <p>1 μm</p> <p>Nr. 12 Quanta 200 FEG</p>	 <p>$\mu = 2,11$ $\sigma = 0,42$ $R_{\text{avg}} = 9,01 \text{ nm}$ $\sqrt{\nu} = 4 \text{ nm}$</p> <p>$V = 0,77 \text{ \AA s}^{-1}$</p> <p>Z</p> <p>R, nm</p>	 <p>$d_{\text{avg}} = 84,2 \text{ nm}$ $\sigma = 120,1 \text{ nm}$ $d_{\text{max}} = 16 \text{ nm}$ $n = 326 \mu\text{m}^{-2}$</p> <p>Z</p> <p>d, nm</p>
 <p>$n(\text{Ag}) = 6,8\%, f = 0,05$</p> <p>1 μm</p> <p>Nr. 14 Quanta 200 FEG</p>	 <p>$\mu = 2,05$ $\sigma = 0,44$ $R_{\text{avg}} = 8,55 \text{ nm}$ $\sqrt{\nu} = 3,9 \text{ nm}$</p> <p>$V = 0,89 \text{ \AA s}^{-1}$</p> <p>Z</p> <p>R, nm</p>	 <p>$d_{\text{avg}} = 106,8 \text{ nm}$ $\sigma = 131,6 \text{ nm}$ $d_{\text{max}} = 27 \text{ nm}$ $n = 271 \mu\text{m}^{-2}$</p> <p>Z</p> <p>d, nm</p>
 <p>$n(\text{Ag}) = 19,7\%, f = 0,18$</p> <p>1 μm</p> <p>Nr. 15 Quanta 200 FEG</p>	 <p>$\mu = 2,06$ $\sigma = 0,39$ $R_{\text{avg}} = 8,48 \text{ nm}$ $\sqrt{\nu} = 3,4 \text{ nm}$</p> <p>$V = 0,93 \text{ \AA s}^{-1}$</p> <p>Z</p> <p>R, nm</p>	 <p>$d_{\text{avg}} = 102,9 \text{ nm}$ $\sigma = 128,6 \text{ nm}$ $d_{\text{max}} = 22 \text{ nm}$ $n = 311 \mu\text{m}^{-2}$</p> <p>Z</p> <p>d, nm</p>



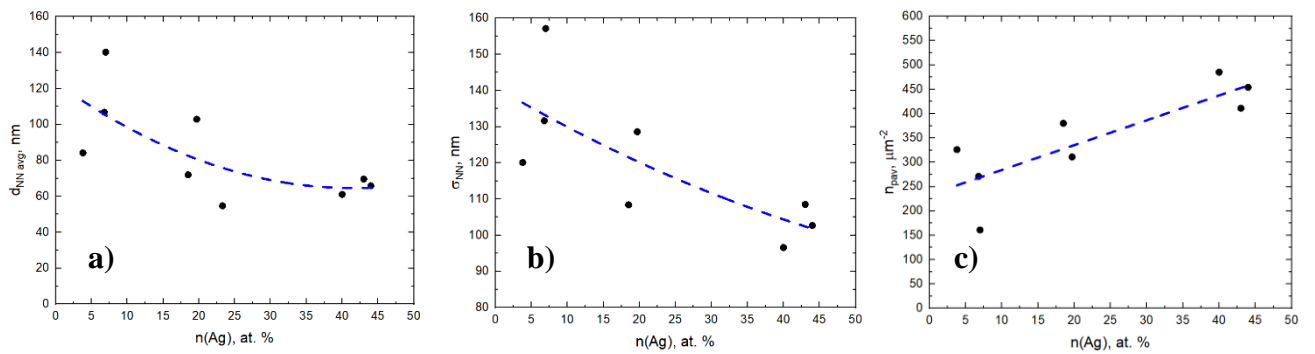
33 pav. DLC:Ag bandinių SEM mikrofotografijos (keičiamas dangos augimo greitis nuo $0,74 \text{ \AA s}^{-1}$ iki $1,10 \text{ \AA s}^{-1}$) ir iš jų nustatyti nanodalelių dydžių bei artimiausių kaimynų atstumų skirstiniai

Nanodalelių spindulių skirstinių parametrų apibendrintos priklausomybės nuo sidabro koncentracijos pateiktos 34 pav. Iš $R_{avg} = f(n(Ag))$ priklausomybės matyti, kad dalelių vidutinis spindulys didėja, didėjant sidabro koncentracijai, o $\sigma = f(n(Ag))$ grafike stebimas pločio parametro mažėjimas, didėjant sidabro kiekiui dangoje. Pirmasis rezultatas lengvai paaiškinamas tuo, kad didėjant $n(Ag)$, didėja atomų kohezija. Antrasis (b) grafikas rodo, kad didėjant $n(Ag)$, nanodalelių polidispersiškumas mažėja, t.y. dalelės tampa labiau monodispersinės.



34 pav. Vidutinio Ag nanodalelių a) spindulio ir b) pločio parametro priklausomybė nuo Ag koncentracijos DLC:Ag dangose. Žalios brūkšniuotos linijos žymi gautas tendencijas

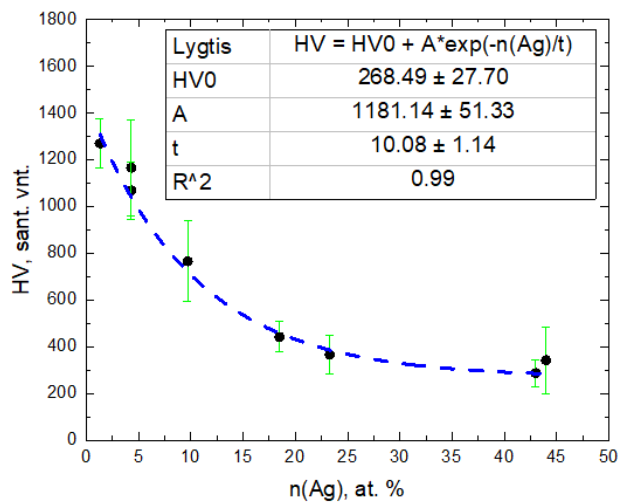
Ag nanodalelių vidutinių artimiausių kaimynių nuotolių $d_{NN,avg}$, pločio parametro σ_{NN} ir paviršinės dalelių koncentracijos n_{pav} priklausomybės nuo $n(Ag)$ pavaizduotos 35 pav. Matyti, kad didėjant sidabro koncentracijai dangoje, vidutinis atstumas tarp artimiausių kaimynių mažėja, o paviršinė dalelių koncentracija – didėja. Paviršiuje išsidėsčiusių dalelių artimiausių kaimynių skirstinio pločio parametras mažėja, o tai reiškia vienodesnę dalelių pasiskirstymą paviršiuje.



35 pav. Ag nanodalelių (a) artimiausių kaimynių vidutinio nuotolio, (b) skirstinio pločio parametro ir (c) paviršinės dalelių koncentracijos priklausomybė nuo Ag koncentracijos. Mėlynos brūkšniuotos linijos žymi gautas tendencijas

3.5. Mikrokietumo matavimai

Mikrokietumų matavimus apibendrinantis grafikas pateiktas 36 pav. Akivaizdu, kad mažėjant sidabro kiekiui dangose, Vikerso kietis HV mažėja. Kietis dangose, kuriuose $n(Ag) < 10\%$ yra nuo 2 – 4 kartų didesnis, nei dangose, kuriuose $n(Ag) > 10\%$. Šie rezultatai tiesiogiai siejasi su Ramano sklaidos spektroskopijos analizės rezultatais: amorfizacijos trajektorijoje viršijus 10% sidabro koncentraciją, dangos pereina iš a-C – ta-C fazinės būsenos į nc-grafito – a-C fazinę būseną (žr. 3.3 poskyrį). Matyti, kad dangų Vikerso kietis didėjant Ag koncentracijai laipsniškai krenta.



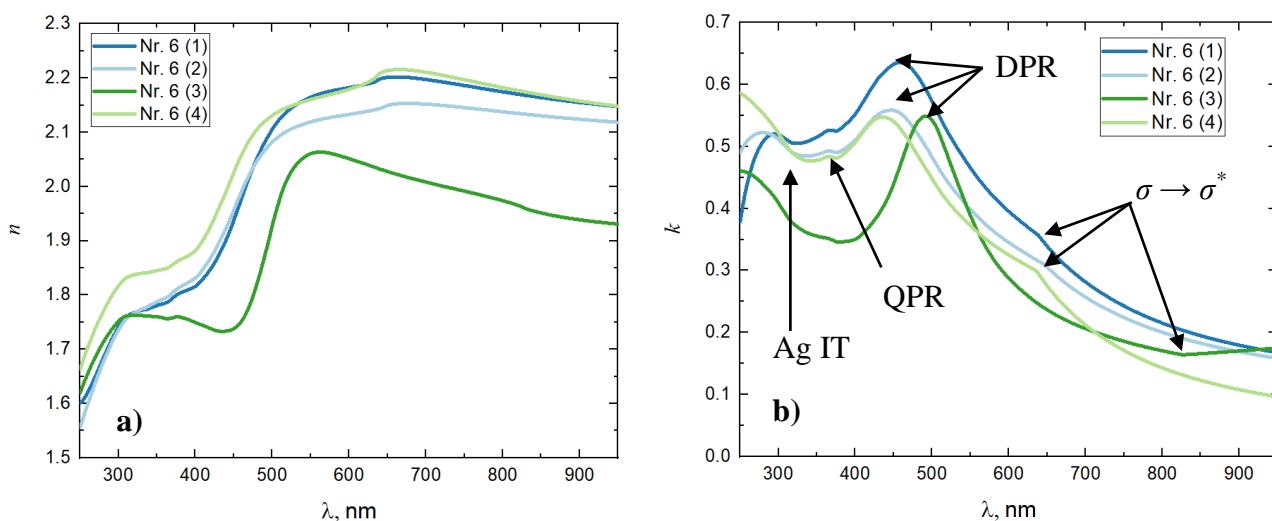
36 pav. Vikerso mikrokiečio priklausomybė nuo Ag kiekio dangose. Mėlyna linija žymi pritaikytą eksponentinį kietumo mažėjimą, kurio parametrai pateikti grafiko lentelėje

3.6. Optinės savybės

3.6.1. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo bangos ilgio

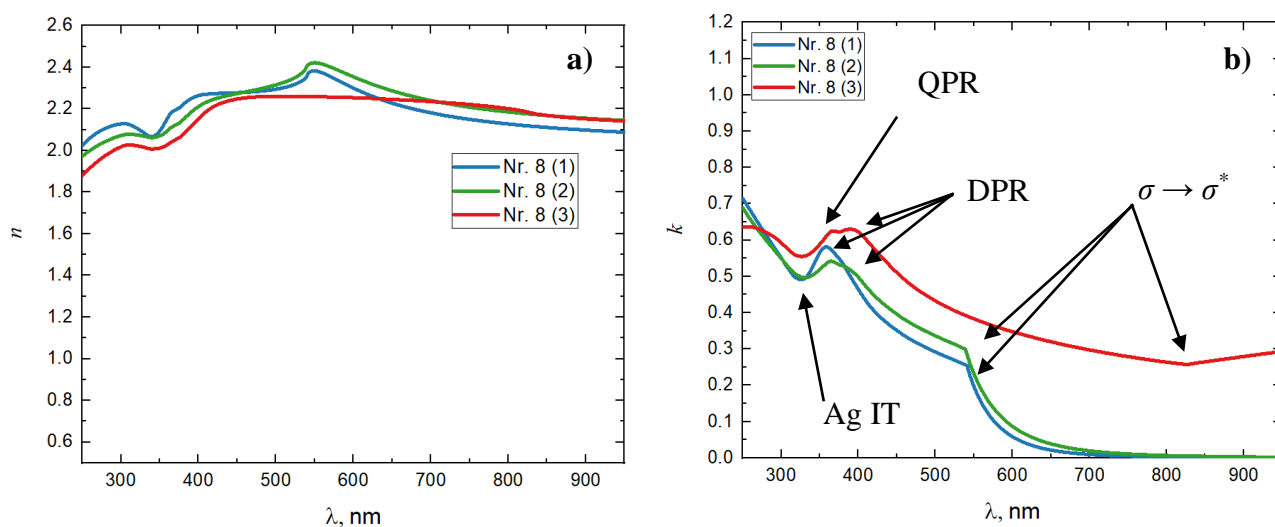
Spektroskopinės elipsometrijos būdu skirtinguose taškuose išmatuotos bandinio Nr. 6 lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos pateiktos 37 pav. Ekstinkcijos dispersijoje matoma smailė ties 494 nm (žalia kreivė) aiškiai rodo lokalizuoto plazmonų rezonanso reiškinį. Kituose taškuose smailės taip pat matomos, tačiau pasislinkusios į raudonųjų bangų pusę. Tai galima suprasti kaip lokalaus lūžio rodiklio santykinį sumažėjimą. Kartu su plazmonine juosta, elipsometrinės dispersijos grafikuose stebimi ir DLC matricioje vykstantys $C \sigma \rightarrow \sigma^*$ šuoliai ties ~ 640 nm [32].

Taip pat galima išvelgti nežymų plazmoninio kvadrupolio signalą ties ~ 365 nm [8]. Arčiausiai UV srities galima išvelgti gana aiškų Ag tarpjuostinį perėjimą ties ~ 308 nm [12].



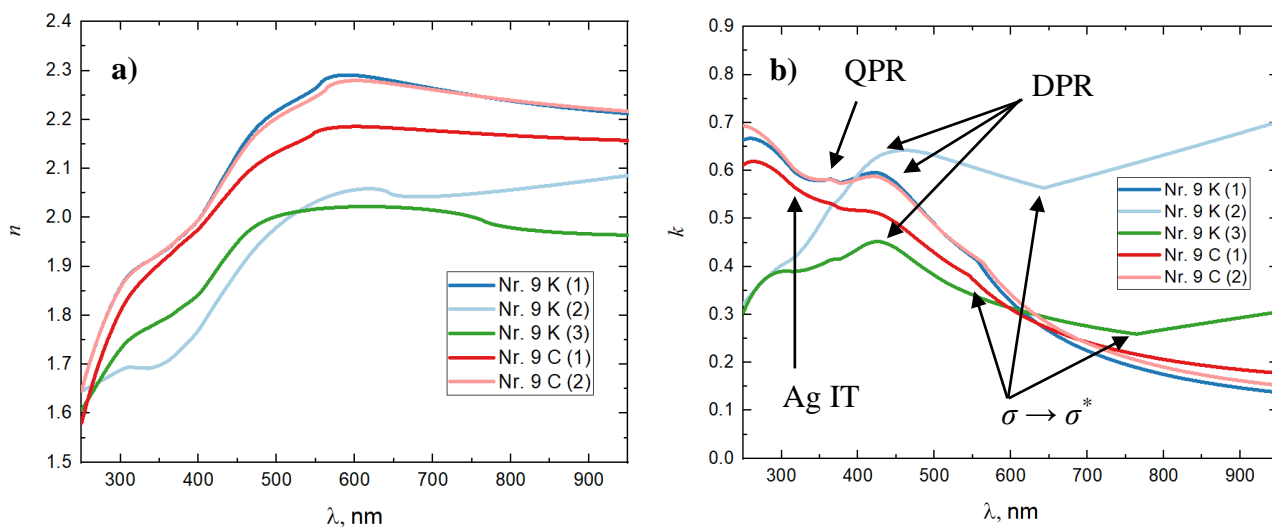
37 pav. Bandinio Nr. 6 ($n(\text{Ag}) = 4,3$ at. %, $f = 0,03$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru keliuose taškuose ant paviršiaus (žymima skaičiais 1-4)

Analogiškų matavimų bandiniui Nr. 8 rezultatai pateikti 38 pav. Šiuo atveju plazmoninės smailės yra silpniau išreikštos, tačiau jas vis tiek galima išvelgti (ties ~ 393 nm (raudona kreivė), ties ~ 358 nm, (mėlyna kreivė), ties ~ 364 nm (žalia kreivė)). Plazmoninės smailės poslinkis rodo, kad lokali dielektrinė funkcija šiek tiek kinta dangoje. Tai gali būti dėl, pvz. lokalių Ag nanodalelių koncentracijos kitimo, acetileno srauto netolygumo bei atsitiktinių fluktuacijų augimo proceso metu. Tuo pat metu galima išvelgti ir Ag tarpjuostinius perėjimus (~ 308 nm), DLC $\sigma \rightarrow \sigma^*$ šuolius (~ 827 nm, raudona kreivė) bei kvadrupolines modas (~ 361 ir 364 nm atitinkamai raudonai ir žaliai kreivei). Verta paminėti, kad mėlynoje ir žalioje kreivėse matyti perėjimai ties ~ 540 nm. Galima tikėtis, kad šis perėjimas priklauso taip pat $\sigma \rightarrow \sigma^*$ šuoliams, kadangi prie didesnių bangos ilgių minėti perėjimai nestebimi, tačiau šių perėjimų energija yra apie 2,3 eV, o tai yra ženkliai daugiau nei $\sigma \rightarrow \sigma^*$ šuoliai, užauginti plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu (1,6 – 1,7 eV) [32].



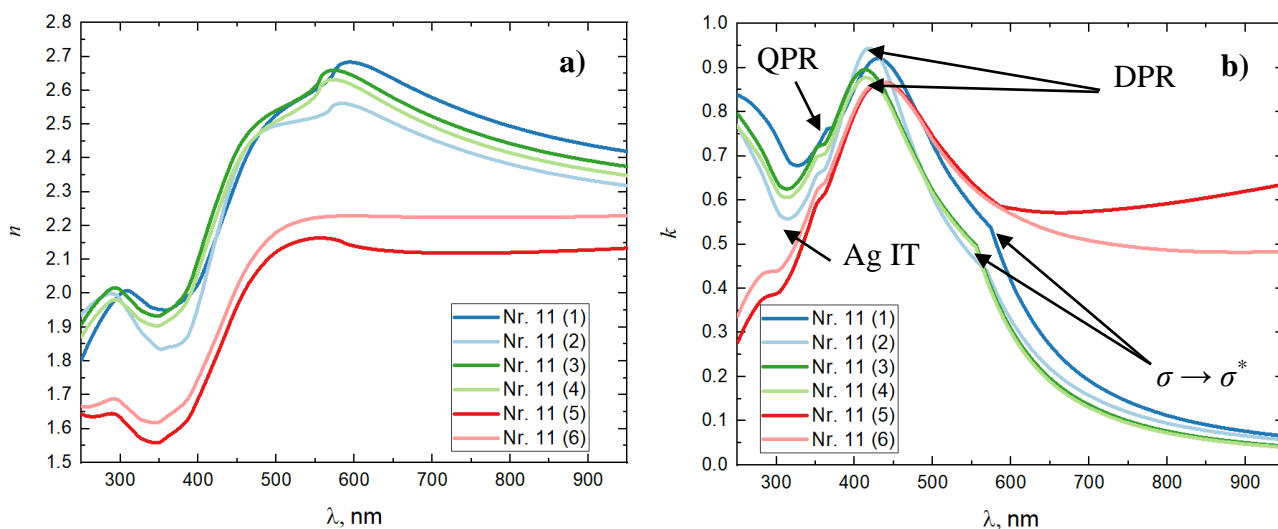
38 pav. Bandinio Nr. 8 ($n(\text{Ag}) = 3,8$ at. %, $f = 0,02$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru

Nr. 9 C ir K bandinių elipsometrinės dispersijos pateiktos 39 pav. Šioje dangoje matyti visi anksčiau minėti perėjimai bei plazmonų dipolio ir kvadrupolio modos.



39 pav. Bandinių Nr. 9 C ir Nr. 9 K ($n(\text{Ag}) = 4,3$ at. %, $f = 0,01$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru

Bandinio Nr. 11 $n(\lambda)$ ir $k(\lambda)$ priklausomybės pateiktos 40 pav. Kaip ir anksčiau nagrinėtais atvejais, spektruose galima pastebėti $\sigma \rightarrow \sigma^*$ šuolius, Ag tarpjuostinius perėjimus arti UV srities (~ 320 nm), plazmoninio dipolio ir kvadrupolio modas.



40 pav. Bandinio Nr. 11 ($n(\text{Ag}) = 18,5$ at. %, $f = 0,14$) lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru

Elipsometrinės analizės rezultatai apibendrinti 3 lentelėje.

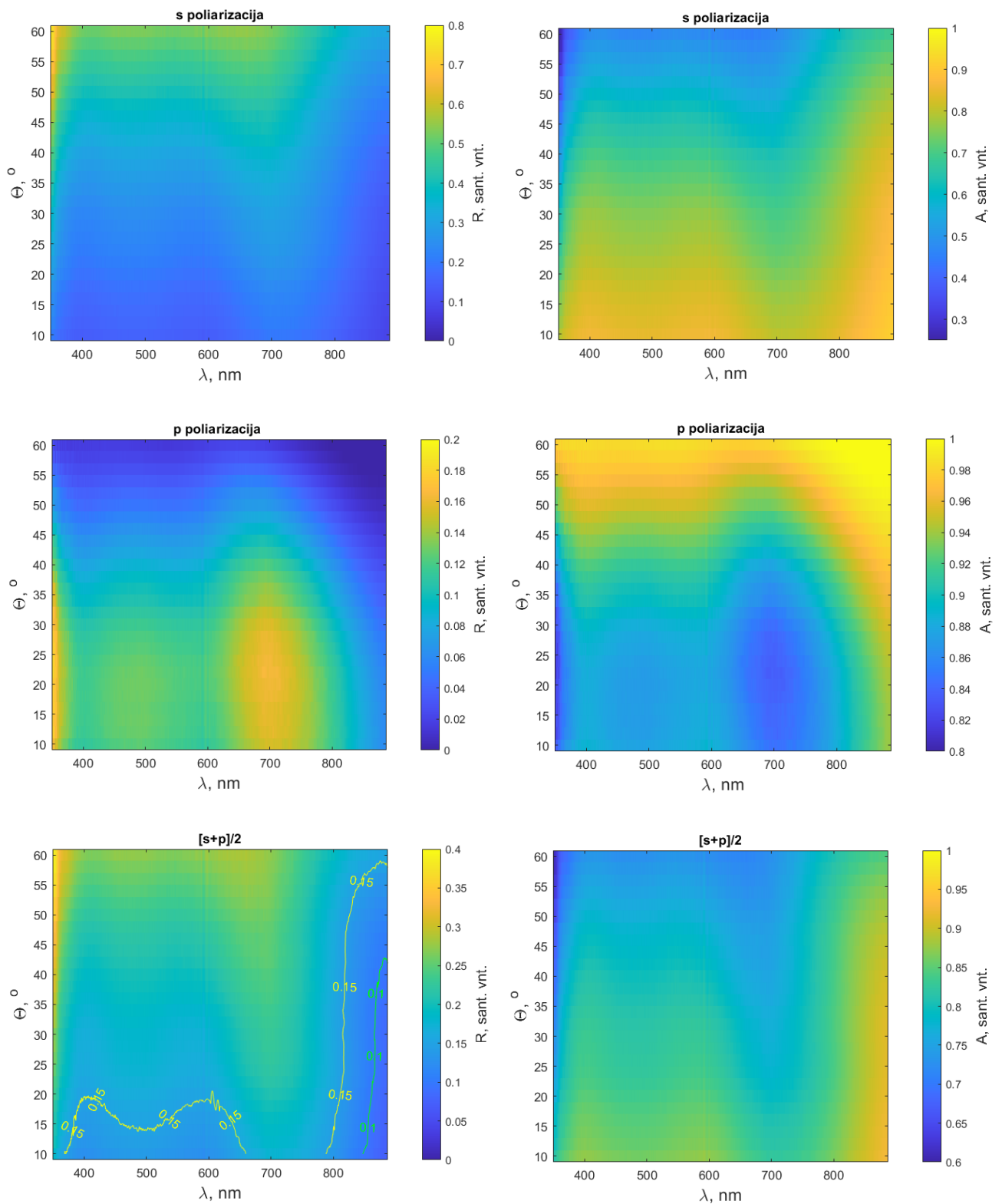
3 lentelė. Spektroskopinės elipsometrijos būdu nustatyti dangų parametrai

Bandinys	Taškas	d, nm	f, %	R ²	RMSE
6	1	321	3,0	0,98	1,49
	2	338	2,3	0,98	1,30
	3	320	2,5	0,96	2,57
	4	329	2,2	0,98	1,74
8	1	41	2,2	0,98	2,06
	2	51	1,5	0,98	2,61
	3	52	2,3	0,96	2,86
9 K	1	78	1,8	0,99	1,52
	2	91	2,0	0,98	1,17
	3	57	2,6	0,97	2,50
9 C	1	95	1,0	1,00	1,52
	2	79	1,7	0,99	1,38
11	1	56	5,4	0,94	1,62
	2	48	6,7	0,96	2,36
	3	53	5,5	0,95	1,92
	4	57	5,4	0,94	2,11
	5	92	6,6	0,95	2,42
	6	91	6,3	0,97	1,48

R² – determinacijos koeficientas, RMSE – vidutinė kvadratinė paklaida.

3.6.2. Optinio atspindžio ir sugerties matavimai

Toliau nagrinėjami žemiausiais atspindžiais pasižymėjusių dangų spektrai. Bandinio Nr. 6 išmatuotos kampinės atspindžio ir sugerties koeficientų priklausomybės nuo bangos ilgio apšvietus *s* ir *p* poliarizuota šviesa pavaizduotos 41 pav. Abscisių ašyje atidėti bangos ilgiai λ , ordinačių – kritimo kampas Θ . Spalva kiekviename grafiko taške atitinka atspindžio *R* arba sugerties *A* vertes (žiūrėti pagal skalę iš dešinės). *s* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 450$ nm bangos ilgiui, atspindys didėja nuo 15% iki 52%, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_s vertės svyruoja nuo 8,5% prie ilgiausių bangos ilgių ($\lambda = 850$ nm) iki beveik 20% arti $\lambda = 700$ nm. Kadangi dangos nepraleidžia spinduliuotės, sugerties spektras pasižymi priešingomis tendencijomis, t. y. ten kur atspindžiai nedideli, pasireiškia aukšta sugertis ir priešingai. Kitokia situacija yra *p* poliarizuotos šviesos atveju. Ties $\lambda = 450$ nm bangos ilgiu, atspindys iš pradžių didėja nuo 12% iki 13%, o pasiekus $\Theta = 20^\circ$ kritimo kampą, ima mažėti iki 2% ties $\Theta = 60^\circ$. Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_p vertės svyruoja nuo 11% ($\lambda = 600$ nm) iki beveik 16,5% arti $\lambda = 350$ nm. Vidutiniame „nepoliarizuotos“ šviesos atspindžio spektre matyti du regionai, kuriuose atspindys yra mažesnis kaip 15%: nuo $\lambda = 350$ nm iki $\lambda = 650$ nm bei nuo $\lambda = 790$ nm iki $\lambda = 890$ nm. Nors tai sąlyginai nedidelis atspindys, tačiau pastarasis paraboliskai priklauso nuo kritimo kampo tarp $\Theta = 14 - 16^\circ$. Mažiau kaip 10% atspindys stebimas siauroje juostoje prie $\lambda \geq 850$ nm, tačiau yra išlaikomas net iki $\Theta = 42^\circ$ kritimo kampo.

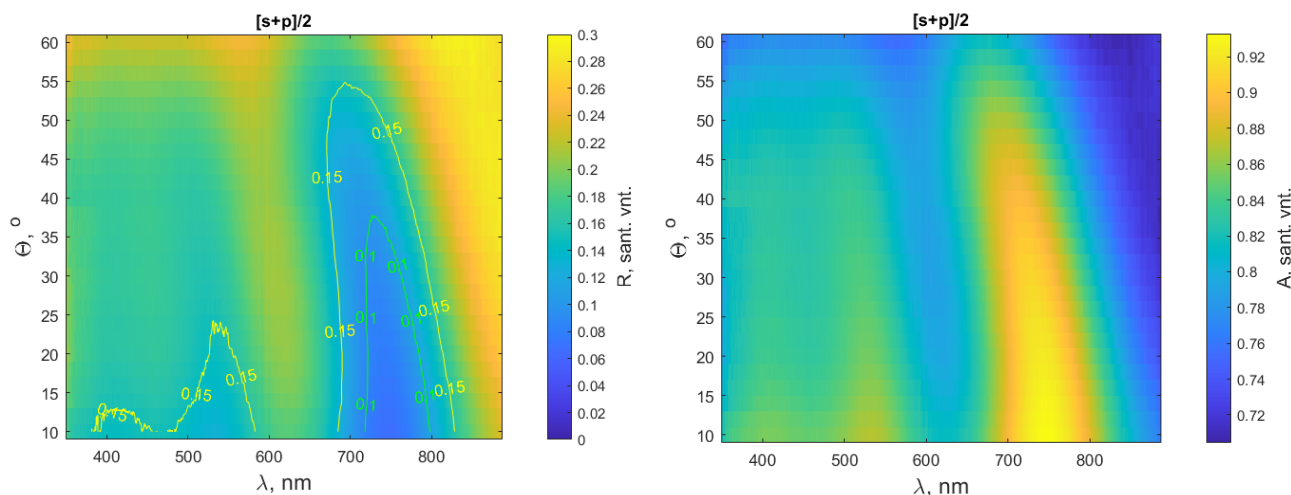


41 pav. DLC:Ag dangos Nr. 6 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 4,3$ at.%, $f = 0,03$, $d(\text{DLC}) = 321$ nm)

Toliau pateiktuose rezultatuose rodomi tik $[s + p]/2$ spektrai, o likę s ir p poliarizacijų spektrai perkelti į darbo priedų sekciją (5 priedas).

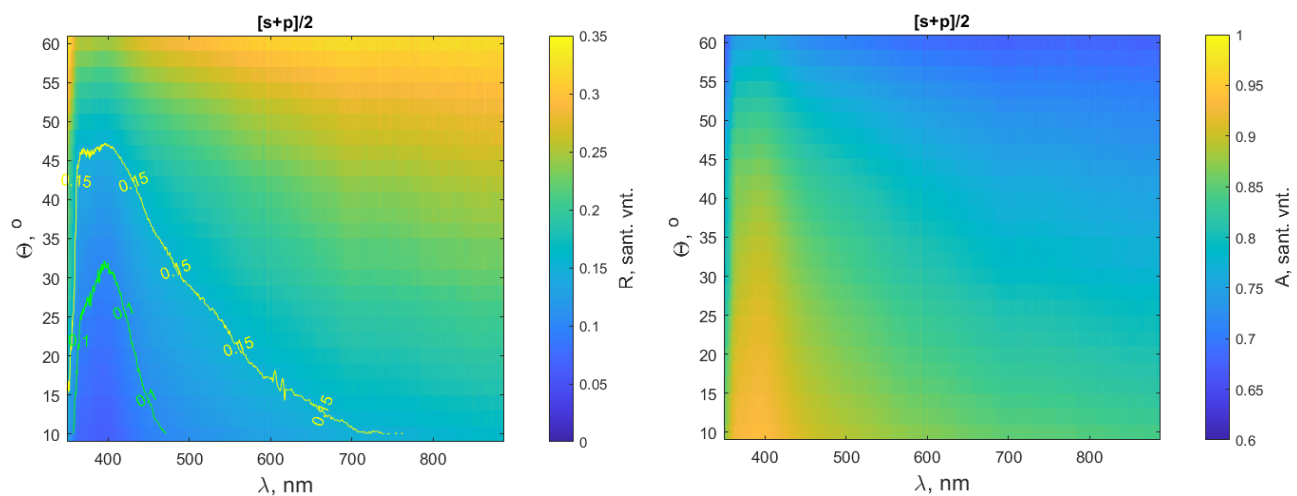
Bandinio Nr. 7 optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 42 pav. Nepoliarizuotos šviesos atspindžio spektre matyti du regionai, kuriuose atspindys yra mažesnis kaip 15%: nuo $\lambda = 380$ nm

iki $\lambda = 580 \text{ nm}$ bei nuo $\lambda = 680 \text{ nm}$ iki $\lambda = 830 \text{ nm}$. Mažiau kaip 10% atspindys stebimas siauroje juostoje $720 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ intervale ir yra išlaikomas iki $\theta = 38^\circ$ kritimo kampo.



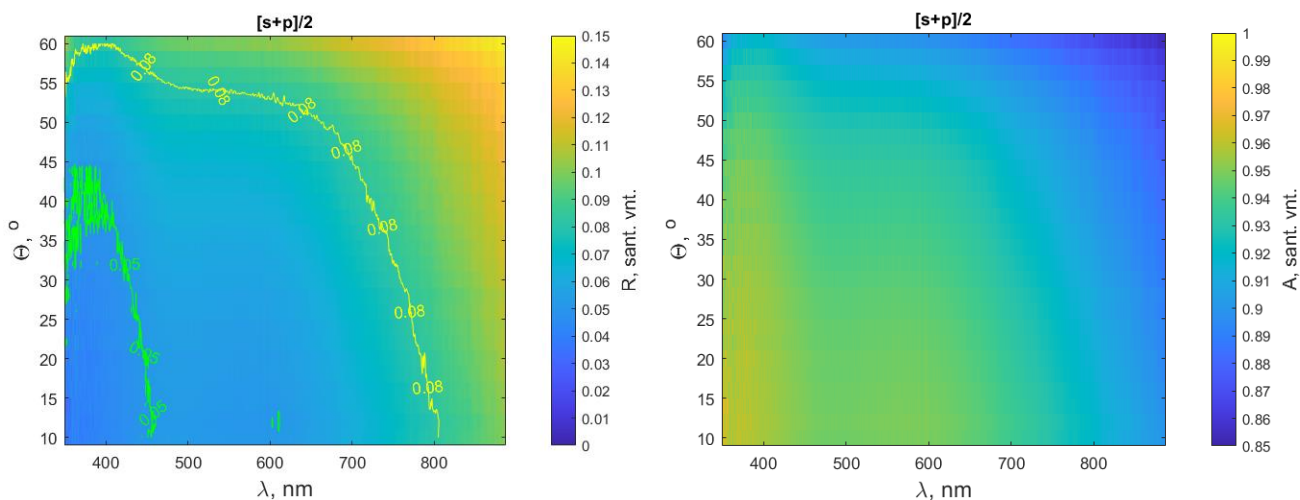
42 pav. DLC:Ag dangos Nr. 7 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 1,3 \text{ at.}\%$, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 305 \text{ nm}$)

Bandinio Nr. 8 optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 43 pav. Nepoliarizuotos šviesos atspindžio spektre matyti vienas regionas, kuriame atspindys yra mažesnis kaip 15%: nuo $\lambda = 350 \text{ nm}$ iki $\lambda = 705 \text{ nm}$. Žemo atspindžio juosta yra tuo platesnė, kuo mažesniu kampu krinta šviesa. Mažiau kaip 10% atspindys stebimas $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 475 \text{ nm}$ intervale ir yra išlaikomas iki maždaug $\theta = 25^\circ$ kritimo kampo.



43 pav. DLC:Ag dangos Nr. 8 eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 3,8 \text{ at.}\%$, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51 \text{ nm}$)

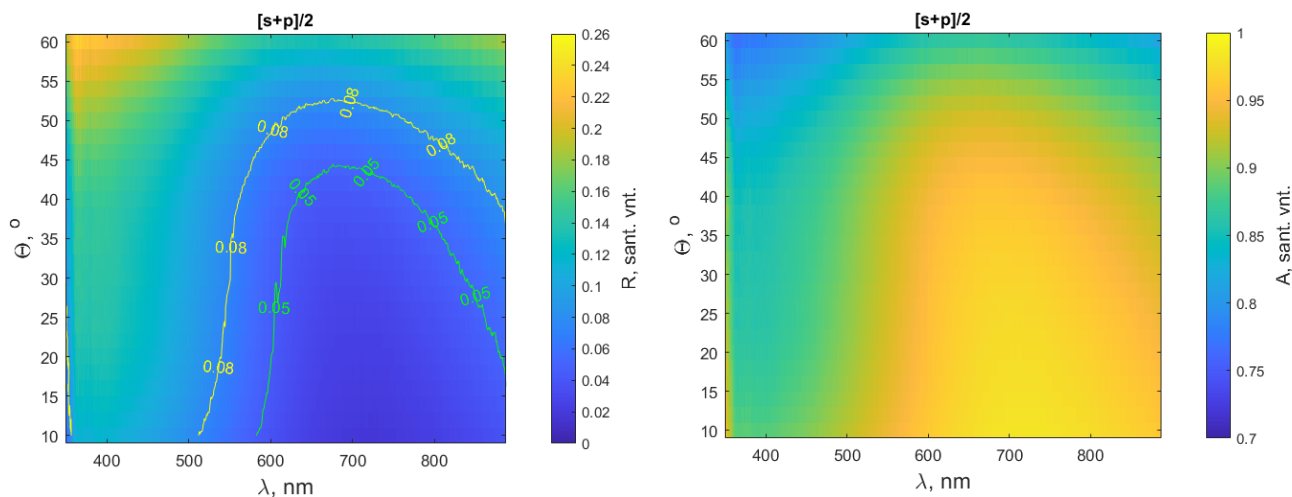
Bandinio Nr. 9 C optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 44 pav. Nepoliarizuotos šviesos atspindžio spektre matyti vienas regionas, kuriame atspindys yra mažesnis kaip 8%: nuo $\lambda = 350 \text{ nm}$ iki $\lambda = 800 \text{ nm}$. Žemo atspindžio juosta yra tuo platesnė, kuo mažesniu kampu krinta šviesa, tačiau priklausomybė nuo kampo nėra stipri. Mažiau kaip 5% atspindys stebimas $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ intervale ir yra išlaikomas iki maždaug $\theta = 40^\circ$ kritimo kampo.



44 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 C eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm)

Panašūs rezultatai buvo gauti Jin You Lu ir kt. publikacijoje [55]. Čia tyrinėtose analogiškos 30 nm storio $\text{SiO}_2:\text{Ag}$ nanokompozitinės dangos su 100 nm Ag pasluoksniu ant Si padėklo. Esant 45° kritimo kampui, pasiektas žemesnis kaip 8% atspindys $\lambda = 350 - 730$ nm bangos ilgių diapazone nepoliarizuotai šviesai. Šiuo atveju optimalus Ag užpildymas – 58%.

Bandinio Nr. 9 K optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 45 pav. Nepoliarizuotos šviesos atspindžio spektre matyti platus regionas, kuriame atspindys yra mažesnis kaip 8%: nuo $\lambda = 509$ nm iki $\lambda \geq 880$ nm. Žemo atspindžio juostos plotis siekia daugiau kaip 360 nm, esant $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampui. Mažiau kaip 5% atspindys stebimas 580 nm $\leq \lambda \leq 880$ nm (ir galimai platesniame) intervale ir yra išlaikomas iki maždaug $\Theta = 40^\circ$ kritimo kampo.

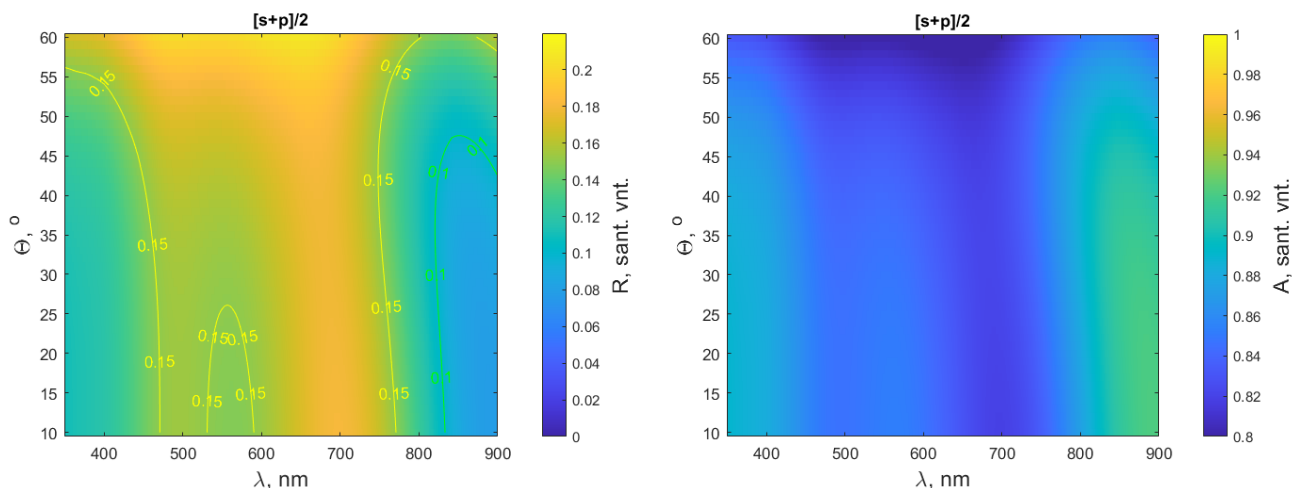


45 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 K eksperimentiniai spektrai ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm)

3.6.3. Sklaidos matricių skaičiavimų rezultatai

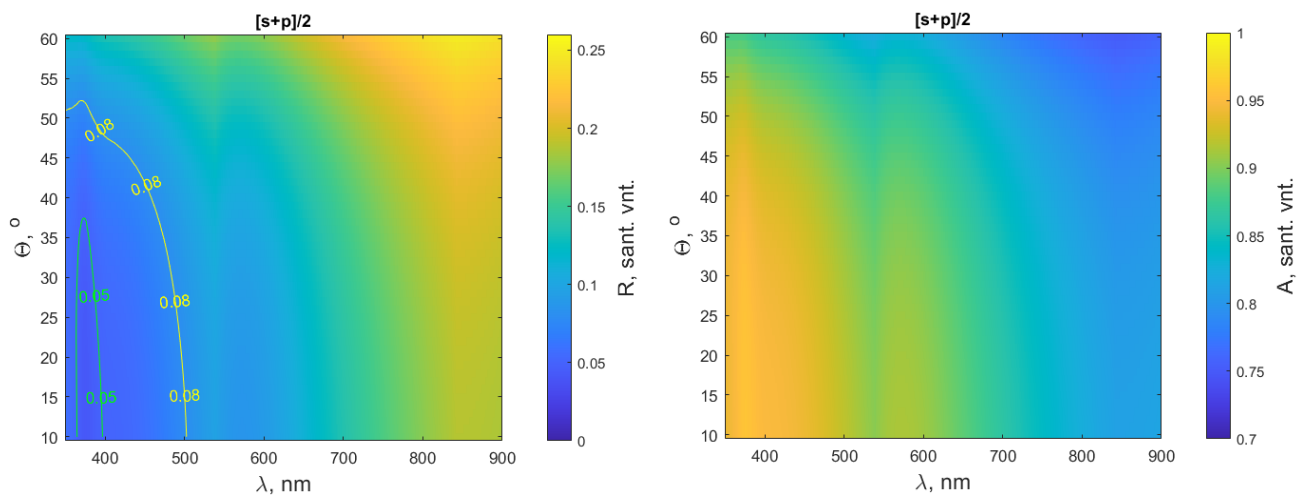
Bandinio Nr. 6 nepoliarizuotos šviesos atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti naudojant sklaidos matricas ir elipsometrines dispersijas, pateikti 46 pav. Lyginant gautą rezultatą su 41 pav. išmatuotu optiniu spektru matyti, kad gaunamas geras sutapimas. Tai rodo, kad sklaidos matricomis galima tinkamai aprašyti šių dangų optines savybes, o dalelių sklaida iš tiesų yra daug mažesnė nei sugertis. Vis dėlto, yra ir skirtumų. Pagrindiniai skirtumai yra šie: žemo atspindžio juostos ($R <$

15 %), esančios prie $\lambda < 600 \text{ nm}$, eksperimentiniame 41 pav. „susijungia“, o apskaičiuotame 46 pav. – ne. Kitas skirtumas – juostos teoriniame grafike išlieka ir prie didesnių kritimo kampų Θ , kai tuo tarpu eksperimentiniame grafike jos stebimos tik iki $\Theta \leq 20^\circ$. Svarbu paminėti, kad nors absoliutinės vertės atspindžio (arba sugerties) koeficiento skiriasi, galima įžvelgti kokybiškai panašias šio dydžio priklausomybes nuo kritimo kampo ir bangos ilgio. Skirtumai tarp 41 pav. ir 46 pav. pavaizduotų spektrų galėjo atsirasti dėl kelių priežasčių: lūžio rodiklio lokalumo (naudota dispersija tik viename taške, o UV-VIS spektrometras užfiksuoja vidutinio lūžio rodiklio lemiamą spektrą), storio nehomogeniškumo, šviesos sklaidos nuo paviršiaus šiurkštumo (TMM modelis šiurkštumo tiesiogiai negali aprašyti) ir kitų faktorių.



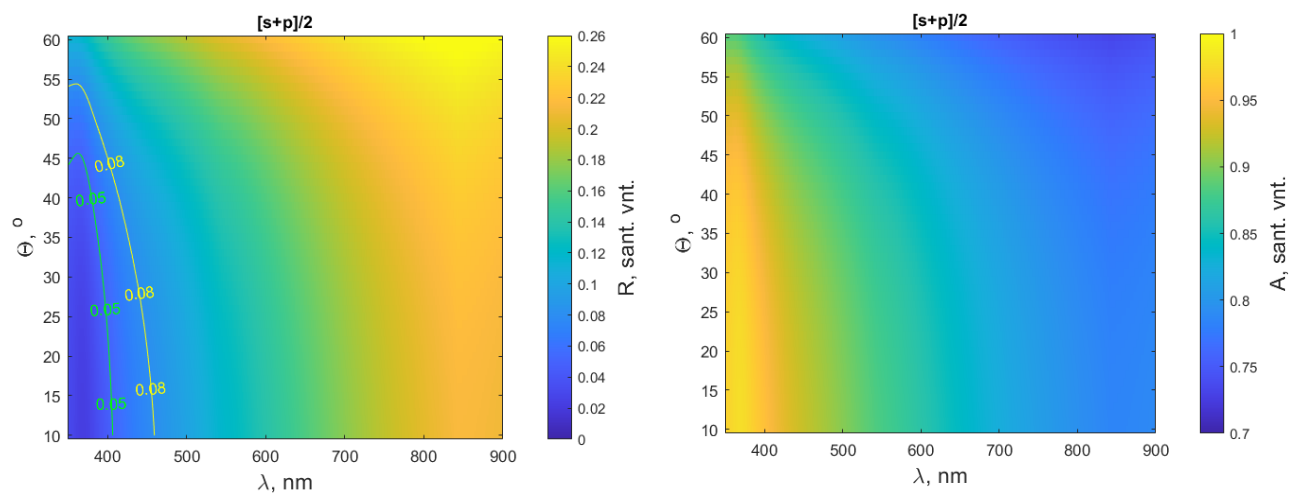
46 pav. Bandinio Nr. 6 Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 1 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 4,3 \text{ at.}\%$, $f = 0,03$, $d(\text{DLC}) = 321 \text{ nm}$)

Bandinio Nr. 8 TMM metodu apskaičiuoti atspindžio ir sugerties spektrai nepoliarizuotai šviesai pateikti 47 pav. Lyginant su 43 pav. eksperimentiniu spektru, taip pat matyti panašumų: žemo atspindžio juostos yra panašiose padėtyse, geltonai pažymėta atspindžio sritis siekia $\sim \Theta = 50^\circ$ kritimo kampą. Tačiau yra ir skirtumų: eksperimentiniame grafike geltonojo mažo atspindžio sritis tęsiasi iki $\sim \lambda = 750 \text{ nm}$ ir yra platesnė. Žalioji žemo atspindžio sritis taip pat yra platesnė. Skiriasi ir absoliutinės atspindžio vertės: teoriniame 47 pav. prognozuojami žemesni atspindžiai nei stebėta eksperimentiškai. Taip galėjo nutikti dėl lūžio rodiklio dispersijos nehomogeniškumo skirtinguose taškuose.



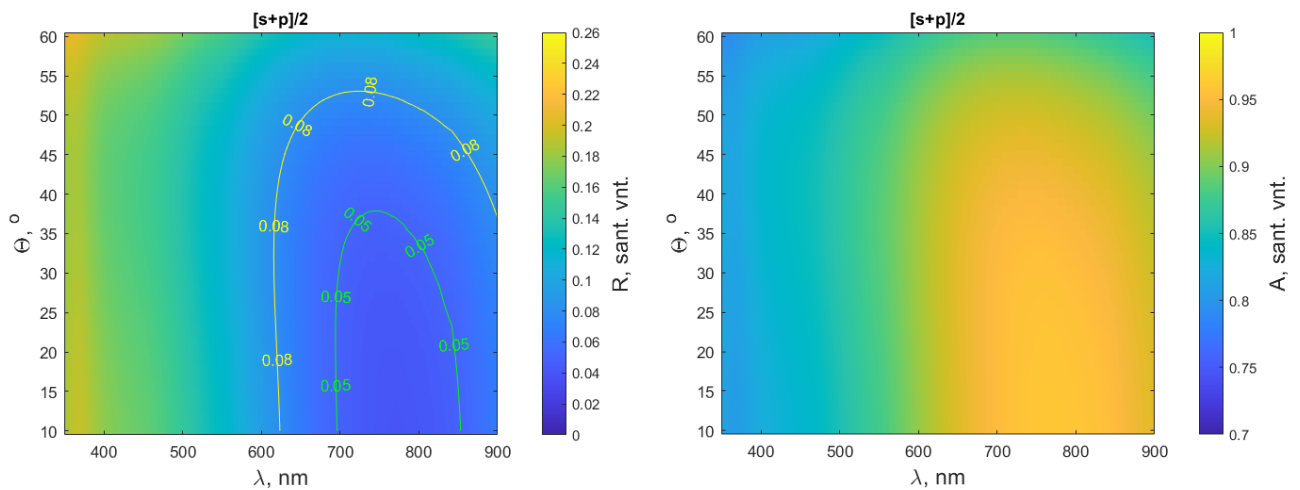
47 pav. Bandinio Nr. 8 Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 3,8$ at.%, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51$ nm)

Lyginant 9 C bandinio teorinius atspindžio spektrus, pateiktus 48 pav. teorinius grafikus su 44 pav. eksperimentiniu grafiku iš karto galima pastebėti, kad eksperimentiniame atspindžio spektre stebimos daug platesnės žemo atspindžio ($R < 5\%$ ir $R < 8\%$) sritys. Nepaisant to, bendros priklausomybės nuo kritimo kampo ir bangos ilgio išlieka panašios (didėjant kritimo kampui ir bangos ilgiui, atspindys didėja).



48 pav. Bandinio Nr. 9 C Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm)

Geriausias modeliavimo rezultatų sutapimas gautas bandiniui Nr. 9 K. Lyginant 45 pav. eksperimentinį spektrą su apskaičiuotu 49 pav. paveiksle matyti, kad šiuo atveju gerai sutampa tiek žemų atspindžių sričių formos, tiek padėtys bangos ilgių ašyje ($\lambda \sim 750$ nm). Gerai sutampa ir absoliutinės vertės. Pagrindinis skirtumas – eksperimentinis atspindžio spektras pasižymi šiek tiek platesnėmis žemo atspindžio sritimis. Toks skaičiavimų rezultatas leidžia iškelti prielaidą, kad ši danga pasižymėjo geru storių homogeniškumu, lūžio rodiklio tolydumas buvo aukštas, o sklaida dėl paviršiaus šiurkštumo – minimali.



49 pav. Bandinio Nr. 9 K Atspindžio ir sugerties spektrai, apskaičiuoti iš elipsometrinės dispersijos 2 taške naudojant TMM ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm)

Taip pat lyginant 48 pav. ir 49 pav. (arba 44 pav. ir 45 pav.) rezultatus, galima išvelgti kokią didelę įtaką galutiniam atspindžio spektrui turi dangos storis, nors dangos buvo užaugintos panašiomis sąlygomis. Bandinys 9 C stipriai sugeria ir mažai atspindi šviesą $\lambda = 350 - 800$ nm bangos ilgių diapazone ($R < 8\%$, $A > 92\%$), o tuo tarpu bandinys 9 K stipriai sugeria ir mažai atspindi šviesą, kai $\lambda > 510$ nm ($R < 8\%$, $A > 92\%$).

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad žemiausio atspindžio stipriai šviesą sugeriančios dangos ant silicio pagrindo yra gaunamos, kai deimanto tipo anglies matricos užpildymas sidabru yra lygus 1% (koncentracija $\sim 2,9$ at.%), o dangos storis – 79 nm arba 95 nm. Kitų bandinių optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 6 priede.

Išvados

1. Remiantis modifikuotos Maksvelo – Garneto Mi teorijos skaičiavimais DLC:Ag dangoje didėjant nanodalelių užpildymui nuo 1 iki 30% lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso ekstinkcijos juostos plotis didėja ir pasireiškia raudonasis poslinkis nuo 470 nm iki 575 nm.
2. Atlikus kraštinių elementų modelio skaičiavimus bei remiantis eksperimentiniu nanodalelių artimiausių kaimynių nuotolio skirstiniu nustatyta, kad DLC:Ag nanokompozituose vyksta plazmonų modų hibridizacija, kai atstumas tarp dalelių centrų yra mažesnis nei 12 nm.
3. Nustatyta, kad DLC:Ag dangų nusodinio metu mažėjant acetileno dujų srautui nuo 22,5 sccm iki 7,5 sccm, vidutinis nanonodalelių spindulys auga nuo 8,0 nm iki 10,6 nm, spindulių skirstinio pločio parametras didėja nuo 0,18 iki 0,42, o paviršinė dalelių koncentracija mažėja nuo $801 \mu\text{m}^{-2}$ iki $411 \mu\text{m}^{-2}$.
4. Iš Ramano sklaidos spektrinės analizinės nustatyta, kad DLC:Ag dangose didinant sidabro kiekį nuo 1 iki 10 at.% (atitinka 7% užpildymą), grafito grūdelių dydis auga nuo 22 nm iki 33 nm, o anglies amorfizacijos kreivėje viršijus 10 at. % sidabro koncentraciją dėl mažėjančio sp^3 ryšių kiekio fazė pereina iš trečios stadijos į antrą. Šį rezultatą netiesiogiai patvirtina mikrokietumo matavimai.
5. Spektroskopinės elipsometrijos metodu nustatytose kompleksinio lūžio rodiklio dispersijose stebimos dipoliniam plazmonų rezonansui būdingos smailės 350 – 450 nm bangos ilgių intervale, bei kvadrupolinio plazmonų rezonanso modos, kurios yra mėlynesnių bangų pusėje (~ 365 nm). Kartu su plazmoninėmis smailėmis, spektruose 540 – 640 nm bangos ilgių intervale stebimi ir amorfinės deimanto tipo anglies $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektroniniai šuoliai bei sidabro tarpjuostiniai šuoliai (~ 308 nm).
6. Buvo parodyta, kad taikant sklaidos matricių metodą, galima gana tiksliai prognozuoti DLC:Ag dangų optinio atspindžio ir sugerties koeficientų spektrus. Pagrindiniai skirtumai tarp teorinių ir eksperimentinių spektrų galimai atsiranda dėl dangų storio nehomogeniškumo, lokalaus lūžio rodiklio kitimo bei modelyje nevertinamos sklaidos nuo dangų paviršiaus šiurkštumų. Bendru atveju sklaidos matricių metodas pervertina eksperimentiškai stebimas atspindžio koeficiento vertes.
7. Mažiausiu atspindžiu pasižymėjo 2,9 at.% Ag koncentracijos nanokompozitinės dangos, kurių užpildymas lygus 1%. Kai dangos storis buvo lygus 79 nm, mažesnio nei 8% atspindžio spektrinė sritis, esant $\theta = 10^\circ$ kritimo kampui, siekė $\lambda = 350 - 800$ nm. Tuo tarpu kai dangos storis buvo lygus 95 nm, mažesnis kaip 8% atspindys buvo stebimas nuo $\lambda = 509$ nm iki $\lambda \geq 880$ nm intervale, esant $\theta = 10^\circ$ kritimo kampui. Abiem atvejais kritimo kampui didėjant iki $\theta = 50^\circ$ atspindys nežymiai didėja.

Literatūros sąrašas

1. MAIER, S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* [interaktyvus]. . New York, NY: Springer US, 2007. ISBN 978-0-387-33150-8.
2. SNOPOK, B.A. Theory and Practical Application of Surface Plasmon Resonance for Analytical Purposes. In *Theoretical and Experimental Chemistry* . 2012. Vol. 48, no. 5, p. 283–306.
3. MATTOX, T.M. et al. Chemical Control of Plasmons in Metal Chalcogenide and Metal Oxide Nanostructures. In *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2015. Vol. 27, no. 38, p. 5830–5837. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201502218>>.
4. ANKER, J.N. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* . 2009. Vol. 7, no. June, p. 308–319. .
5. LOPATYNSKYI, A.M. Smart nanocarriers for drug delivery: controllable LSPR tuning. In *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics* [interaktyvus]. 2016. Vol. 19, no. 4, p. 358–365. Prieiga per internetą: <http://journal-spqeo.org.ua/n4_2016/P358-365abstr.html>.
6. TAME, M.S. et al. Quantum plasmonics. In *Nature Physics* [interaktyvus]. 2013. Vol. 9, no. 6, p. 329–340. Prieiga per internetą: <<http://www.nature.com/articles/nphys2615>>.
7. KRAVETS, V.G. et al. Plasmonic blackbody: Strong absorption of light by metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix. In *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2010. Vol. 81, no. 16, p. 165401.
8. MYROSHNYCHENKO, V. et al. Modelling the optical response of gold nanoparticles. In *Chemical Society Reviews* . 2008. Vol. 37, no. 9, p. 1792–1805. .
9. BOHREN, C.F. - HUFFMAN, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [interaktyvus]. . [s.l.]: Wiley, 1998. ISBN 9780471293408.
10. KISS, L.B. et al. The real origin of lognormal size distributions of nanoparticles in vapor growth processes. In *Nanostructured Materials* [interaktyvus]. 1999. Vol. 12, no. 1–4, p. 327–332. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0965977399001282>>.
11. YAREMCHUK, I. et al. *Core-Shell Nanostructures Under Localized Plasmon Resonance Conditions* [interaktyvus]. [s.l.]: Springer International Publishing, 2020. 391–400 p. ISBN 9783030522681.
12. KOLWAS, K. - DERKACHOVA, A. Impact of the interband transitions in gold and silver on the dynamics of propagating and localized surface plasmons. In *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 7, p. 1–27.
13. BATTIE, Y. et al. Extended Maxwell-Garnett-Mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix. In *Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 140, no. 4.
14. HOHENESTER, U. - TRÜGLER, A. MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. In *Computer Physics Communications*. 2012. Vol. 183, no. 2, p. 370–381.
15. JACKSON, J.D. *Electrodynamics, Classical*. [s.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1999. 808 p. ISBN 978-0-471-30932-1.
16. FENNER, R.T. Boundary Integral Equation (Boundary Element) Method in Engineering Stress Analysis. In *Boundary Integr Equation Method in Stress Anal* . 1983. Vol. 18, no. 4, p. 1–7.
17. MARKEL, V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. In *Journal of the Optical Society of America A* . 2016. Vol. 33, no. 7, p. 1244.
18. GARCÍA DE ABAJO, F.J. Optical excitations in electron microscopy. In *Reviews of Modern Physics* . 2010. Vol. 82, no. 1, p. 209–275.
19. KUWATA, H. et al. Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond rayleigh approximation. In *Applied Physics Letters* . 2003. Vol. 83, no. 22, p. 4625–4627.
20. RUPPIN, R. Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories. In *Optics Communications*. 2000. Vol. 182, no. 4, p. 273–279.
21. KREIBIG, U, VOLLMER, M. *Optical properties of metal clusters*. [s.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1996. 699–699 p. ISBN 3-540-57836-6.
22. RUMPF, R.C. [interaktyvus]. .2019. Prieiga per internetą: <<https://empossible.net/wp>>

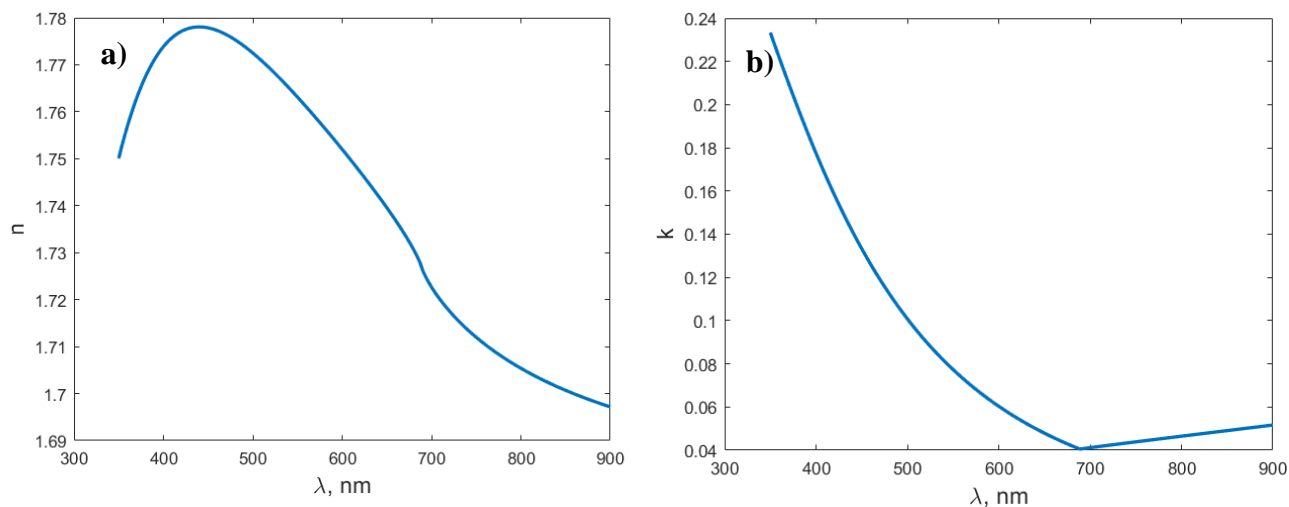
content/uploads/2020/05/Lecture-Transfer-Matrices.pdf>.

23. TERVO, J. et al. Efficient Bragg waveguide-grating analysis by quasi-rigorous approach based on Redheffer's star product. In *Optics Communications* . 2001. Vol. 198, no. 4–6, p. 265–272.
24. RUMPF, R.C. Improved formulation of scattering matrices for semi-analytical methods that is consistent with convention. In *Progress In Electromagnetics Research B*. 2011. Vol. 35, p. 241–261. Prieiga per internetą: <<http://www.jpier.org/PIERB/pier.php?paper=11083107>>.
25. ROBERTSON, J. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. In *physica status solidi (a)*. 2008. Vol. 205, no. 9, p. 2233–2244. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.200879720>>.
26. TAMULEVIČIUS, S. et al. Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles. In *Reports on Progress in Physics* [interaktyvus]. 2018. Vol. 81, no. 2, p. 024501. Prieiga per internetą: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6633/aa966f>>.
27. FERRARI, A.C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. In *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2004. Vol. 180–181, p. 190–206. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203011897>>.
28. LUO, J.K. et al. Diamond and diamond-like carbon MEMS. In *Journal of Micromechanics and Microengineering* [interaktyvus]. 2007. Vol. 17, no. 7, p. S147–S163. Prieiga per internetą: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0960-1317/17/7/S12>>.
29. TRIROJ, N. et al. Diamond-Like Carbon Thin Film Electrodes for Microfluidic Bioelectrochemical Sensing Platforms. In *Analytical Chemistry* [interaktyvus]. 2020. Vol. 92, no. 5, p. 3650–3657. Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.9b04689>>.
30. CASIRAGHI, C. et al. Diamond-like carbon for data and beer storage. In *Materials Today* [interaktyvus]. 2007. Vol. 10, no. 1–2, p. 44–53. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702106717916>>.
31. FRANTA, D. et al. Limitations and possible improvements of DLC dielectric response model based on parameterization of density of states. In *Diamond and Related Materials* . 2009. Vol. 18, no. 2–3, p. 413–418. .
32. FRANTA, D. et al. Modeling of optical constants of diamond-like carbon. In *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2008. Vol. 17, no. 4–5, p. 705–708. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963507005353>>.
33. FERRARI, A.C. - ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. In *Physical Review B* [interaktyvus]. 2000. Vol. 61, no. 20, p. 14095–14107. Prieiga per internetą: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.14095>>.
34. SHANMUGAM, N. et al. Anti-reflective coating materials: A holistic review from PV perspective. In *Energies* . 2020. Vol. 13, no. 10, p. 1–93.
35. FREY, H. - KHAN, H.R.Sud. *Handbook of Thin-Film Technology* [interaktyvus]. . Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN 978-3-642-05429-7.
36. CHATTOPADHYAY, S. et al. Anti-reflecting and photonic nanostructures. In *Materials Science and Engineering: R: Reports* [interaktyvus]. 2010. Vol. 69, no. 1–3, p. 1–35. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X10000513>>.
37. HEDAYATI, M.K. - ELBAHRI, M. Antireflective coatings: Conventional stacking layers and ultrathin plasmonic metasurfaces, a mini-review. In *Materials* . 2016. Vol. 9, no. 6.
38. RAUT, H.K. et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. In *Energy and Environmental Science* . 2011. Vol. 4, no. 10, p. 3779–3804.
39. RAHMAN, A. et al. Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells. In *Nature Communications* [interaktyvus]. 2015. Vol. 6, no. 1, p. 5963. Prieiga per internetą: <<http://www.nature.com/articles/ncomms6963>>.
40. NI, Q. et al. Plasmonic light trapping for enhanced light absorption in film-coupled ultrathin metamaterial thermophotovoltaic cells. In *Frontiers in Energy* [interaktyvus]. 2018. Vol. 12, no. 1, p. 185–194. Prieiga per internetą: <<http://link.springer.com/10.1007/s11708-018-0522-x>>.
41. ASMUSSEN, S. V. - VALLO, C.I. Absorber materials based on polymer nanocomposites containing silver nanoparticles for solar thermal collectors. In *Solar Energy* [interaktyvus]. 2018.

- Vol. 174, p. 640–647. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X18309563>>.
42. LI, Y. et al. Synthesis and optical absorption properties of Au–Ag nanoparticle bimetal dispersed SiO₂ composite films. In *Journal of Materials Research* [interaktyvus]. 2014. Vol. 29, no. 2, p. 221–229. Prieiga per internetą: <<http://link.springer.com/10.1557/jmr.2013.367>>.
43. HEDAYATI, M.K. et al. Design of a perfect black absorber at visible frequencies using plasmonic metamaterials. In *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, no. 45, p. 5410–5414.
44. TOMA, M. et al. Fabrication of broadband antireflective plasmonic gold nanocone arrays on flexible polymer films. In *Nano Letters*. 2013. Vol. 13, no. 12, p. 6164–6169.
45. CALDERON VELASCO, S. et al. Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering. In *Progress in Materials Science* [interaktyvus]. 2016. Vol. 84, p. 158–191. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642516300627>>.
46. VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS Medžiagų struktūrinės analizės skyrius. In [interaktyvus]. Prieiga per internetą: <<https://www.ftmc.lt/medziagu-strukturines-analizes-skyrius>>.
47. NUTTING, J. et al. The effect of particle size distribution on the usage of the ac susceptibility in biosensors. In *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 99, no. 8, p. 2004–2007.
48. MATHWORKS Lognormal Distribution. In [interaktyvus]. Prieiga per internetą: <<https://se.mathworks.com/help/stats/lognormal-distribution.html>>.
49. TOURNUS, F. Random nanoparticle deposition: Inter-particle distances in 2D, 3D, and multilayer samples. In *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. Vol. 13, no. 10, p. 5211–5223.
50. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. In *Materials Science and Engineering: R: Reports* [interaktyvus]. 2002. Vol. 37, no. 4–6, p. 129–281. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X02000050>>.
51. TAMULEVIČIUS, T. et al. Numerical and experimental analysis of optical response of sub-wavelength period structure in carbonaceous film for refractive index sensing. In *Optics Express* [interaktyvus]. 2014. Vol. 22, no. 22, p. 27462. Prieiga per internetą: <<https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-22-22-27462>>.
52. PALIK, E. *Handbook of Optical Constants of Solids* [interaktyvus]. . [s.l.]: Elsevier, 1985. ISBN 9780080547213.
53. DAVID FLUCKIGER [interaktyvus]. .[s.l.]: Grating Solver Development Company Prieiga per internetą: <<https://www.gsolver.com/>>.
54. AHMED, S.F. et al. Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films. In *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 2009. Vol. 517, no. 14, p. 4035–4038. Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009002260>>.
55. LU, J.Y. et al. Near-Perfect Ultrathin Nanocomposite Absorber with Self-Formed Topping Plasmonic Nanoparticles. In *Advanced Optical Materials* [interaktyvus]. 2017. Vol. 5, no. 18, p. 1700222. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201700222>>.

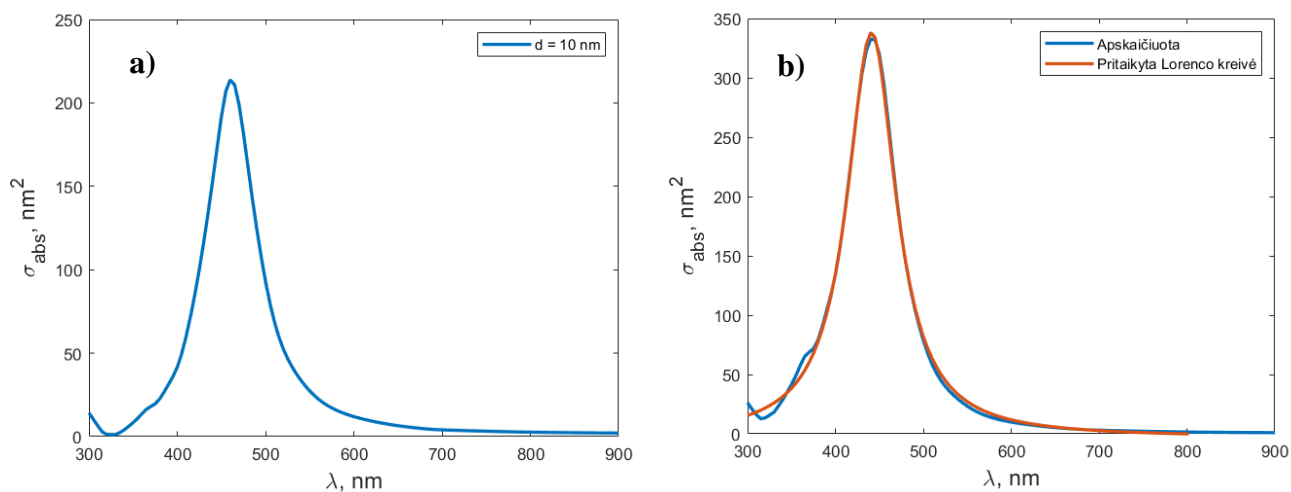
Priedai

1 priedas. Gryno DLC bandinio elipsometrinė kompleksinio lūžio rodiklio dispersija



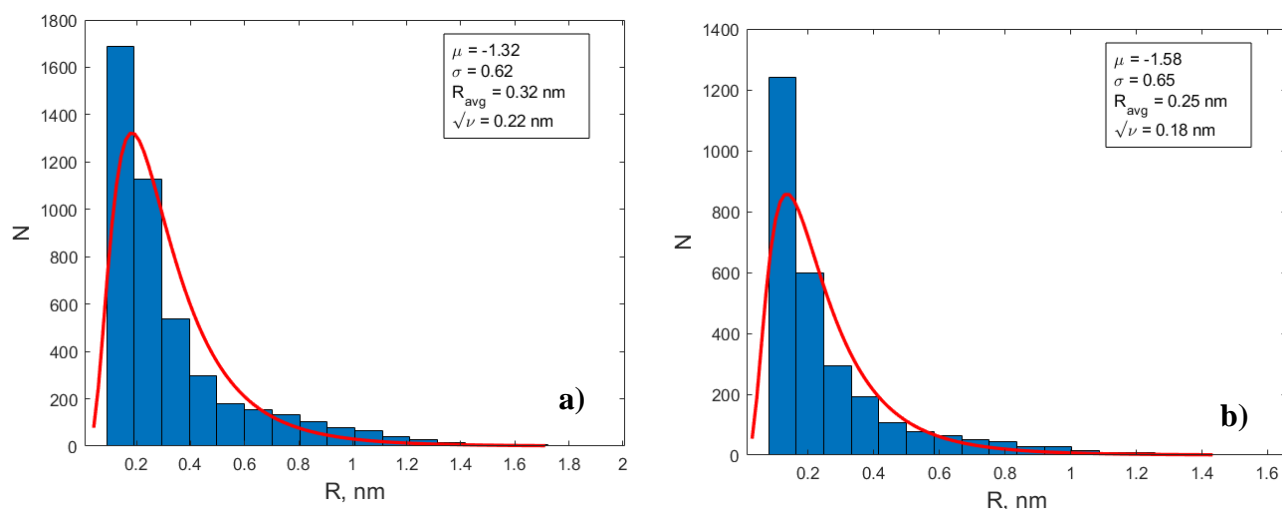
50 pav. Tipinės gryno DLC lūžio rodiklio (a) ir ekstinkcijos koeficiento (b) dispersijos, išmatuotos spektroskopiniu elipsometru

2 priedas. Papildomi MNPBEM skaičiavimai



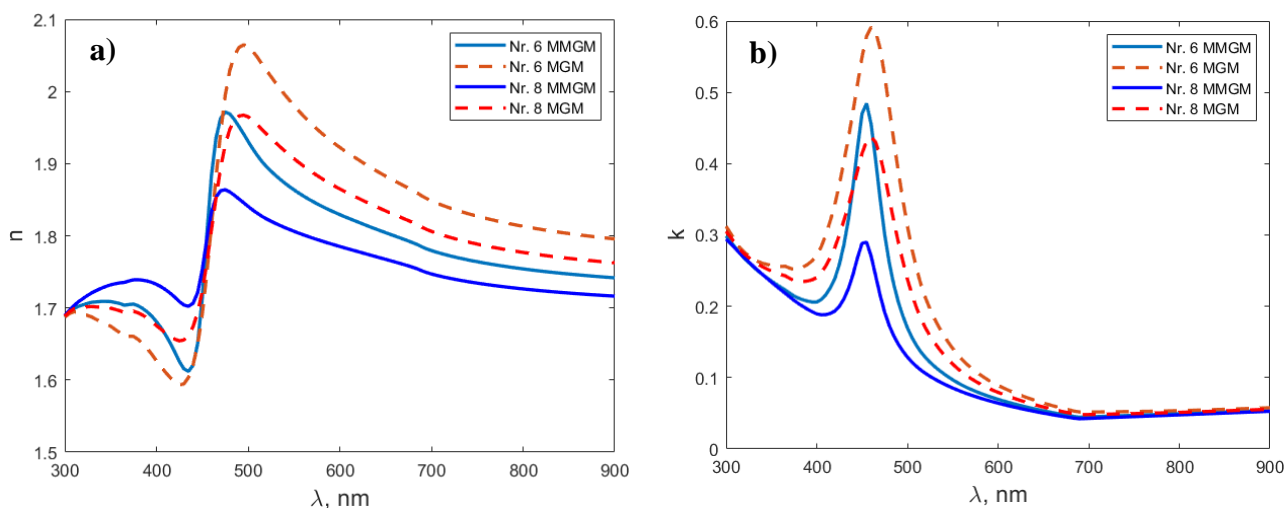
51 pav. a) Vienos Ag nanodalelės DLC matricioje sugerties skerspjūvio spektras, b) dviejų Ag nanodalelių, kurių atstumas tarp centrų – $\Delta x = 10,2 \text{ nm}$ sugerties skerspjūvio spektras (šviesa poliarizuota statmenai dimero ašiai). Visų nanodalelių skersmuo $d = 10 \text{ nm}$.

3 priedas. Bandinių Nr. 6 ir Nr. 8 nanodalelių spindulių skirstiniai, nustatyti iš HRTEM nuotraukų



52 pav. a) Bandinio Nr. 6 nanodalelių spindulių skirstinys ($f = 0,03$) ir b) bandinio Nr. 8 nanodalelių spindulių skirstinys ($f = 0,02$)

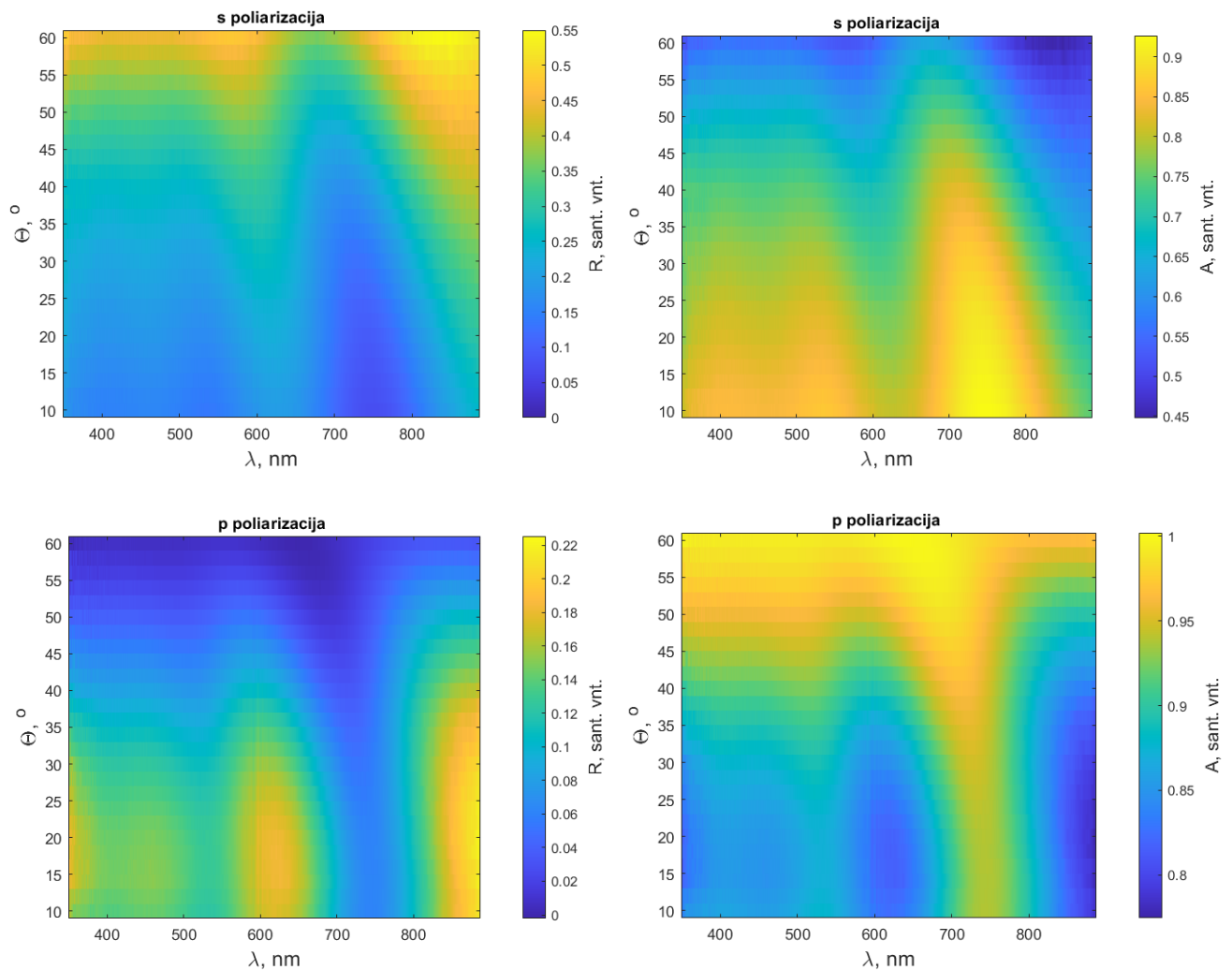
4 priedas. MGM ir MMGM efektinės terpės teorijų palyginimas



53 pav. 6 ir 8 bandinių a) lūžio rodiklio ir b) ekstinkcijos koeficiento spektrai, apskaičiuoti pagal MGM ir MMGM teorijas, remiantis 32 pav. spindulių skirstiniais

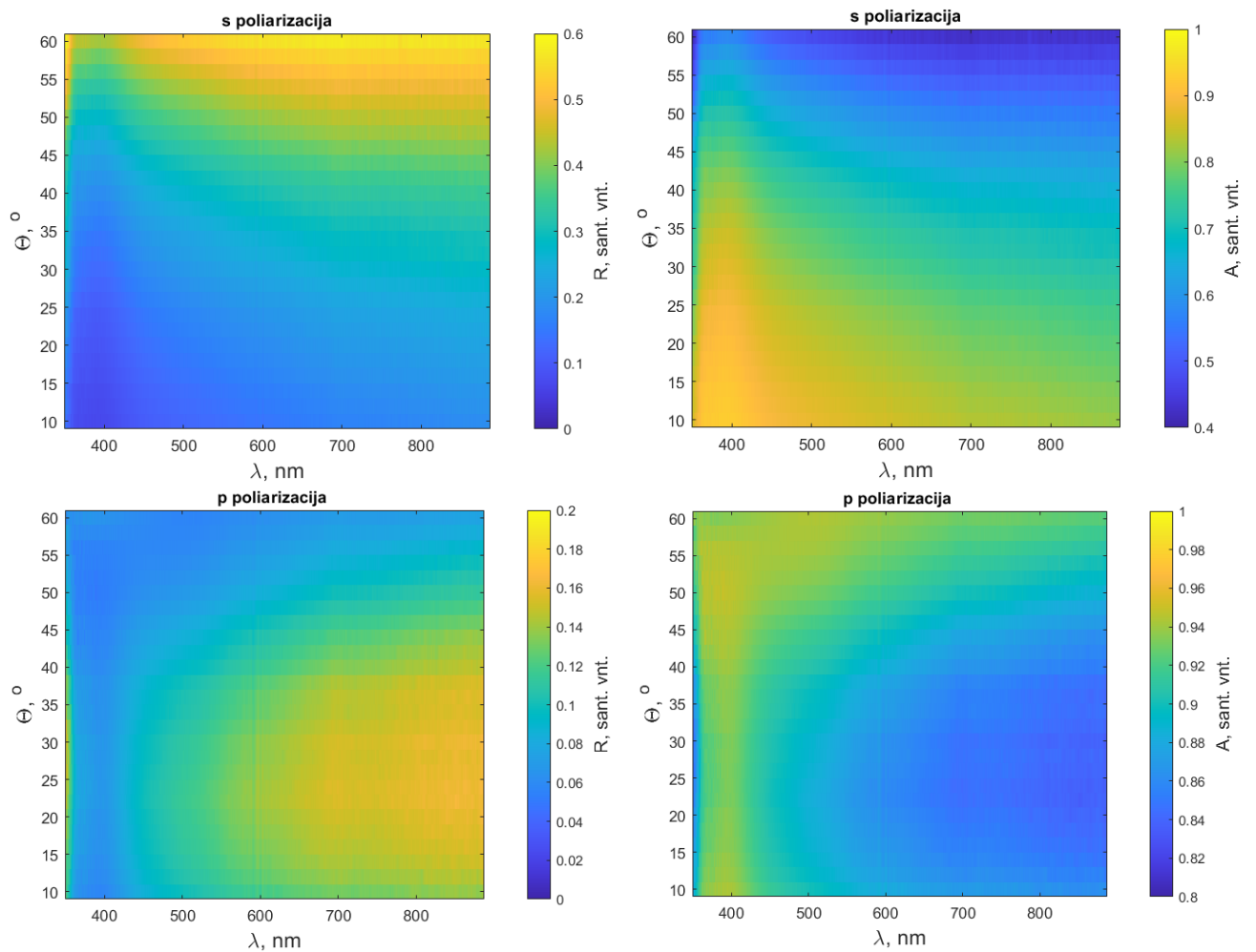
5 priedas. Bandinių atspindžio bei sugerties kampiniai spektrai s ir p poliarizacijoms

Bandinio Nr. 7 spektrai pateikti 54 pav. s poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 450$ nm bangos ilgiui, atspindys didėja nuo 15,7 % iki 44,2 %, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\theta = 10^\circ$ kritimo kampų, R_s vertės nemonotoniškai svyruoja nuo 7,3 % ($\lambda = 746$ nm) iki beveik 25,9 % arti $\lambda = 880$ nm. p poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 450$ nm, atspindys mažėja nuo 14,2 % iki 0,7 %, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\theta = 10^\circ$ kritimo kampų, R_p vertės nemonotoniškai svyruoja nuo 6,4 % ($\lambda = 735$ nm) iki beveik 21,3 % arti $\lambda = 880$ nm.



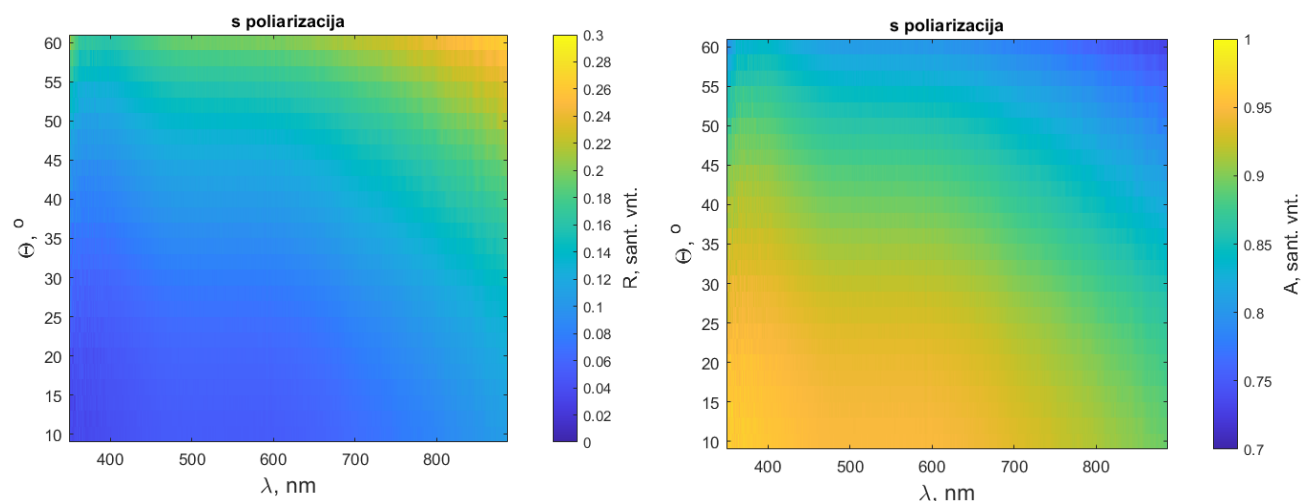
54 pav. DLC:Ag dangos Nr. 7 eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai *s* ir *p* poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 1,3 \text{ at.}\%$, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 305 \text{ nm}$)

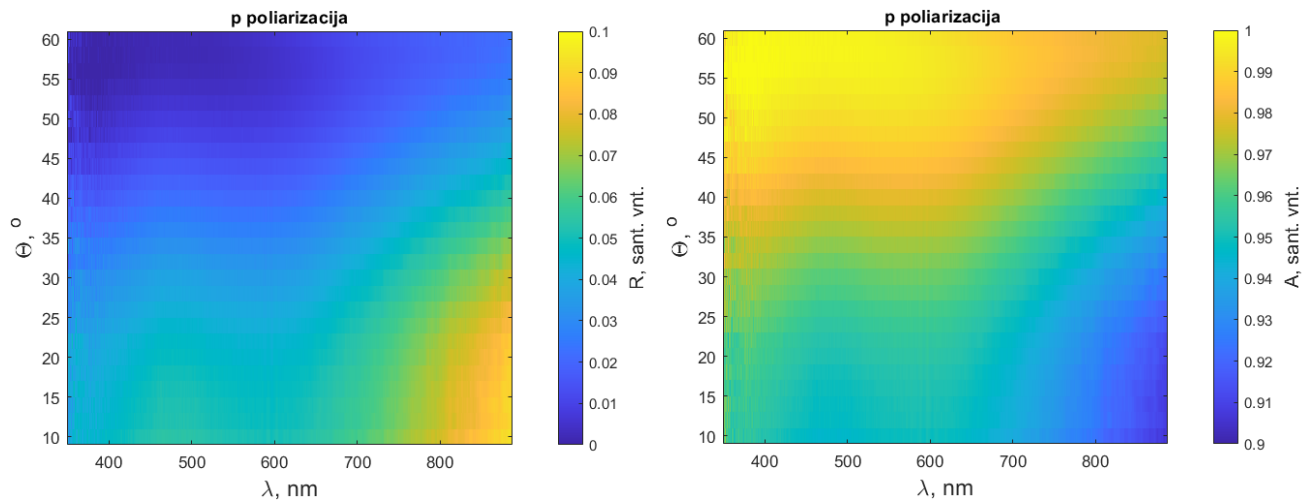
Bandinio Nr. 8 optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 55 pav. *s* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400 \text{ nm}$ bangos ilgiui, atspindys didėja nuo 7,1 % iki 42,4 %, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_s vertės nemonotoniškai svyruoja nuo 6,8 % ($\lambda = 380 \text{ nm}$) iki beveik 18,9 % arti $\lambda = 880 \text{ nm}$. *p* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400 \text{ nm}$, atspindys nemonotoniškai kinta nuo 5,2 % ($\Theta = 52^\circ$) iki 6,5 % ($\Theta = 60^\circ$). Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_p vertės nemonotoniškai svyruoja nuo 5,8 % ($\lambda = 379 \text{ nm}$) iki beveik 14,0 % arti $\lambda = 880 \text{ nm}$.



55 pav. DLC:Ag dangos Nr. 8 eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai *s* ir *p* poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 3,8 \text{ at.}\%$, $f = 0,02$, $d(\text{DLC}) = 51 \text{ nm}$)

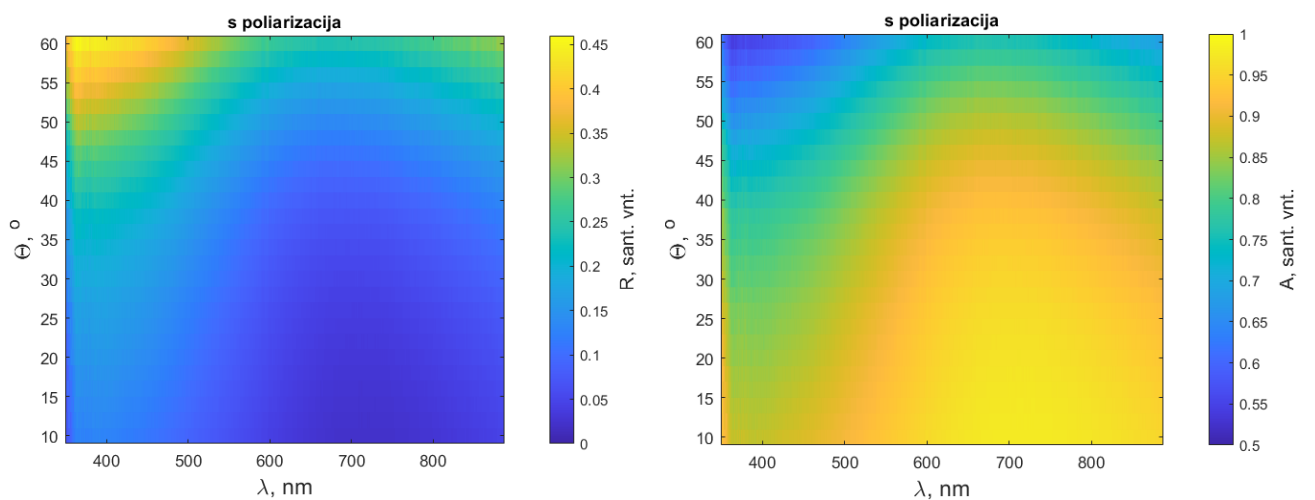
Bandinio Nr. 9 C optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 56 pav. *s* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400 \text{ nm}$ bangos ilgiui, atspindys didėja nuo 4,1 % iki 16,0 %, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_s vertės didėja nuo 2,4 % ($\lambda = 350 \text{ nm}$) iki beveik 11,2 % arti $\lambda = 880 \text{ nm}$, didėjant bangos ilgiui. *p* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400 \text{ nm}$, atspindys mažėja nuo 4,6 % iki 0,1 %, didėjant kritimo kampui Θ nuo 10° iki 60° . Ties $\Theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_p auga nuo 3,8 % iki 9,5 % didėjant bangos ilgiui.

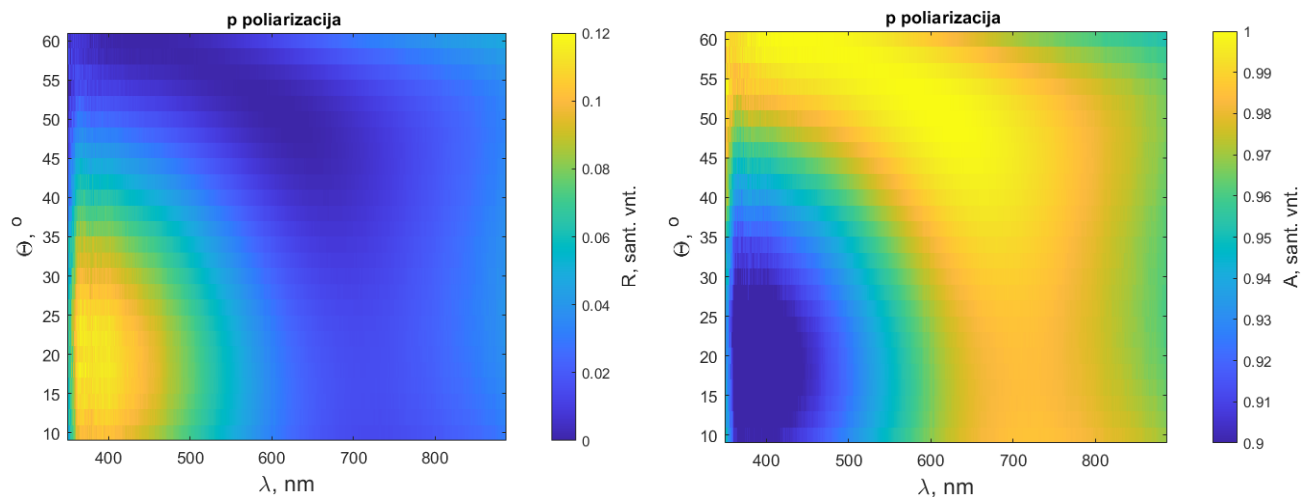




56 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 C eksperimentiniai spektrai atspindžio ir sugerties spektrai *s* ir *p* poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 79$ nm)

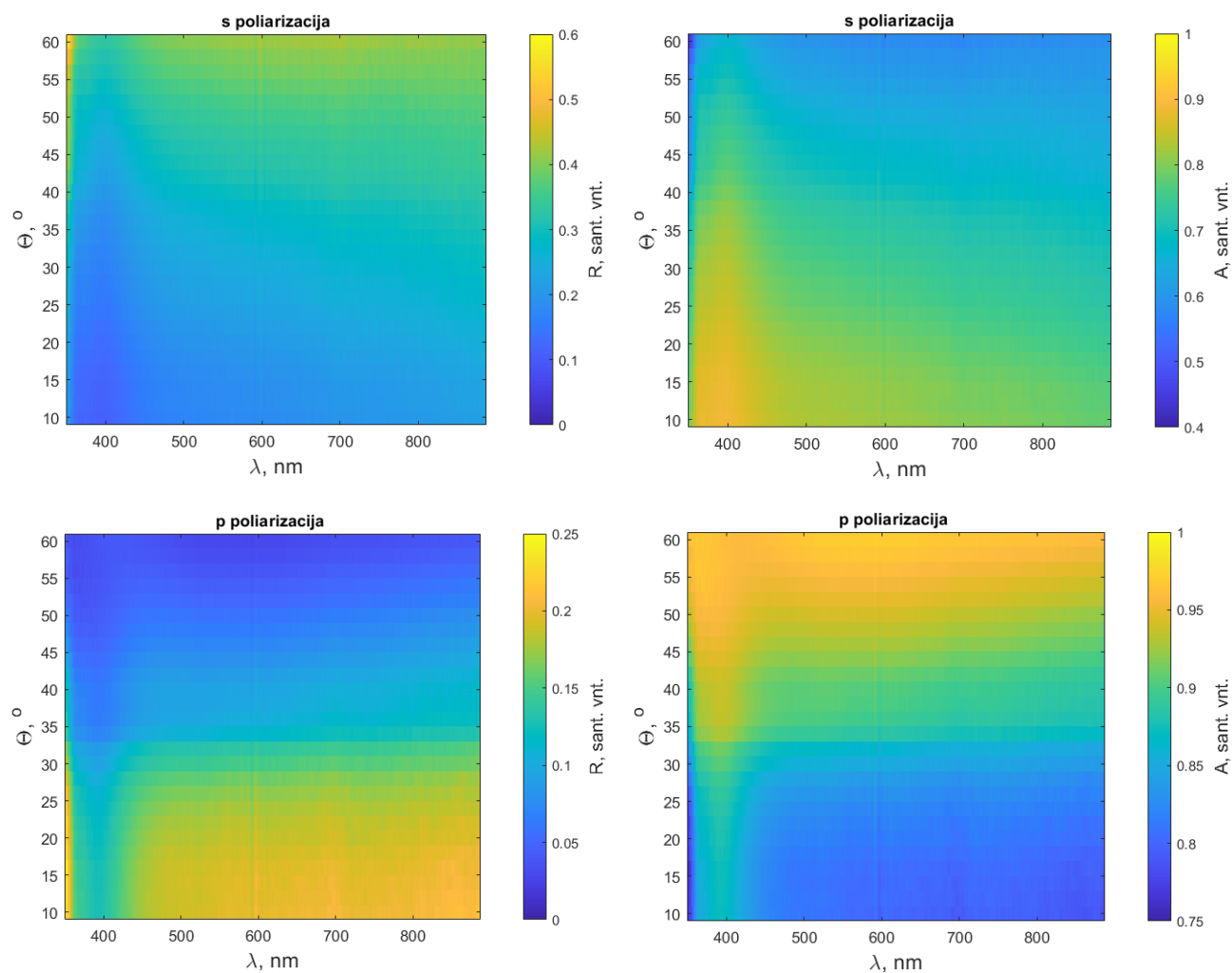
Bandinio Nr. 9 K optiniai atspindžio ir sugerties spektrai pateikti 57 pav. *s* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400$ nm bangos ilgiui, atspindys didėja nuo 12,8 % iki 44,0 %, didėjant kritimo kampams nuo 10° iki 60° . Ties $\theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_s vertės nemonotoniškai svyruoja nuo 2,2 % ($\lambda = 725$ nm) iki beveik 13,5 % arti $\lambda = 370$ nm. *p* poliarizuotai šviesai, esant $\lambda = 400$ nm, atspindys nemonotoniškai kinta nuo 0,06 % ($\theta = 60^\circ$) iki 11,51 % ($\theta = 20^\circ$). Ties $\theta = 10^\circ$ kritimo kampu, R_p nemonotoniškai kinta nuo 1,4 % ($\lambda = 713$ nm) iki 10,3 % ($\lambda = 372$ nm).

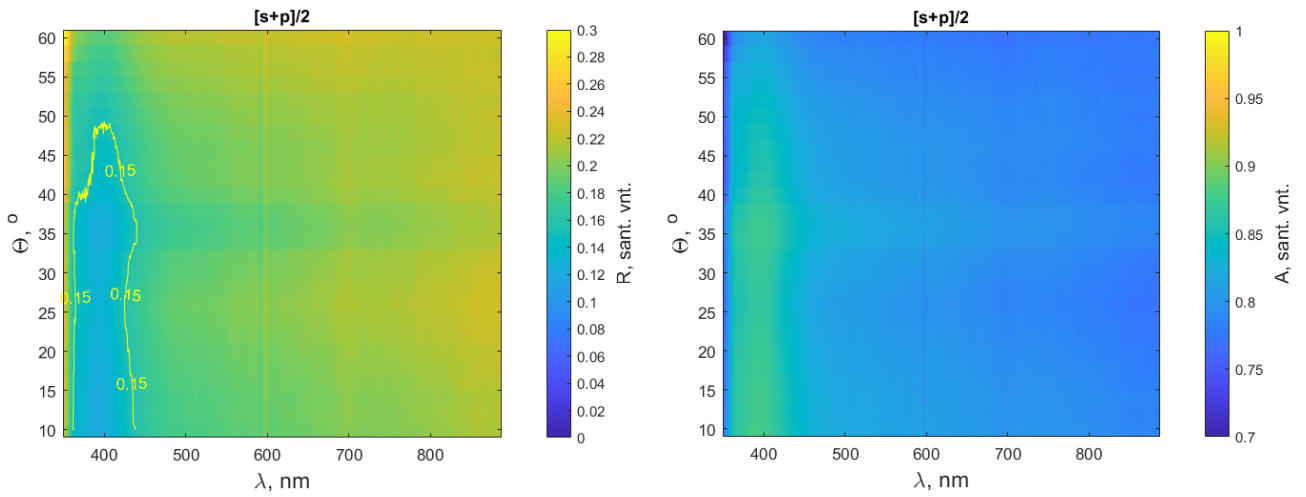




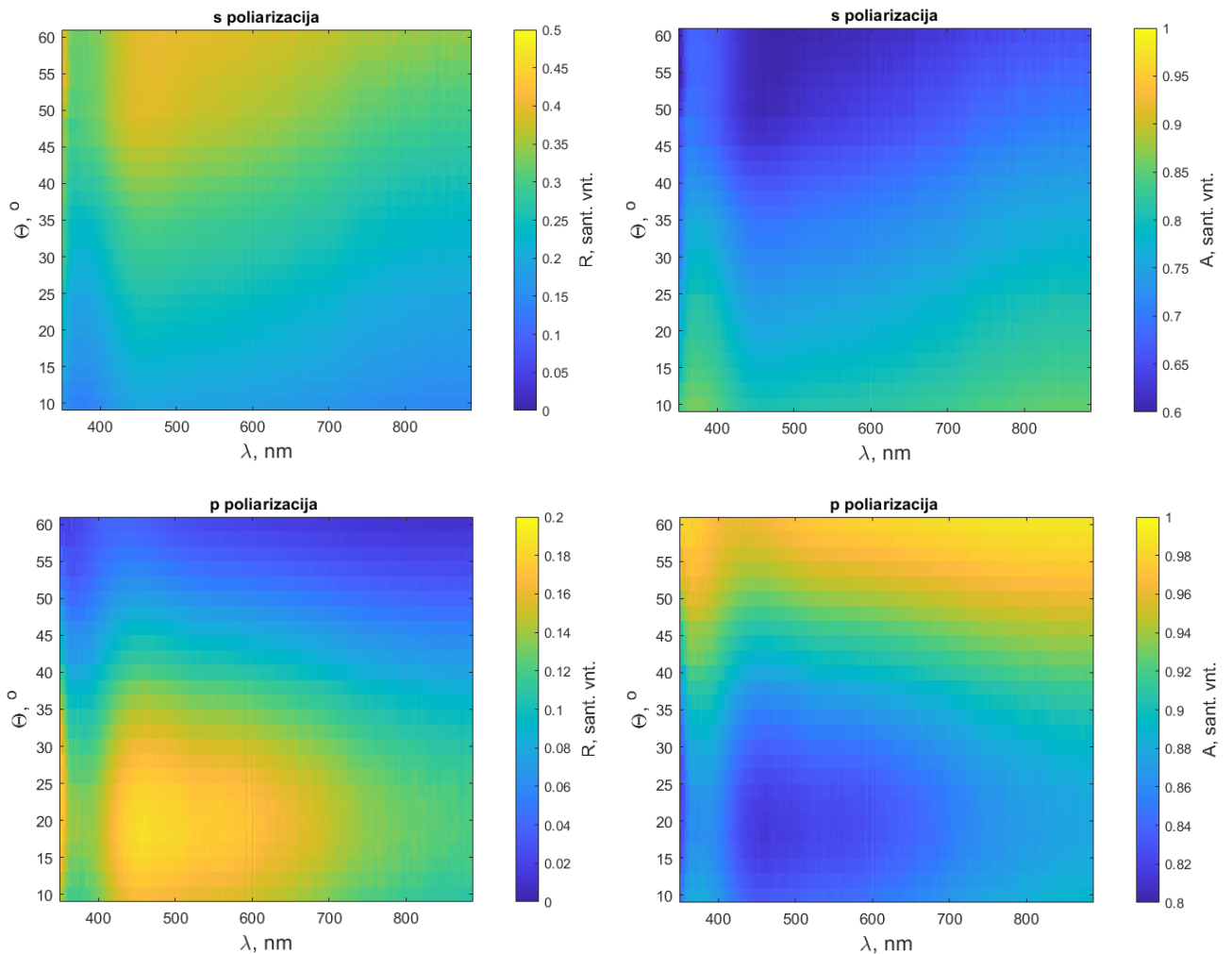
57 pav. DLC:Ag dangos Nr. 9 K eksperimentiniai atspindžio ir sugerties spektrai s ir p poliarizacijoms ($n(\text{Ag}) = 2,9$ at.%, $f = 0,01$, $d(\text{DLC}) = 95$ nm)

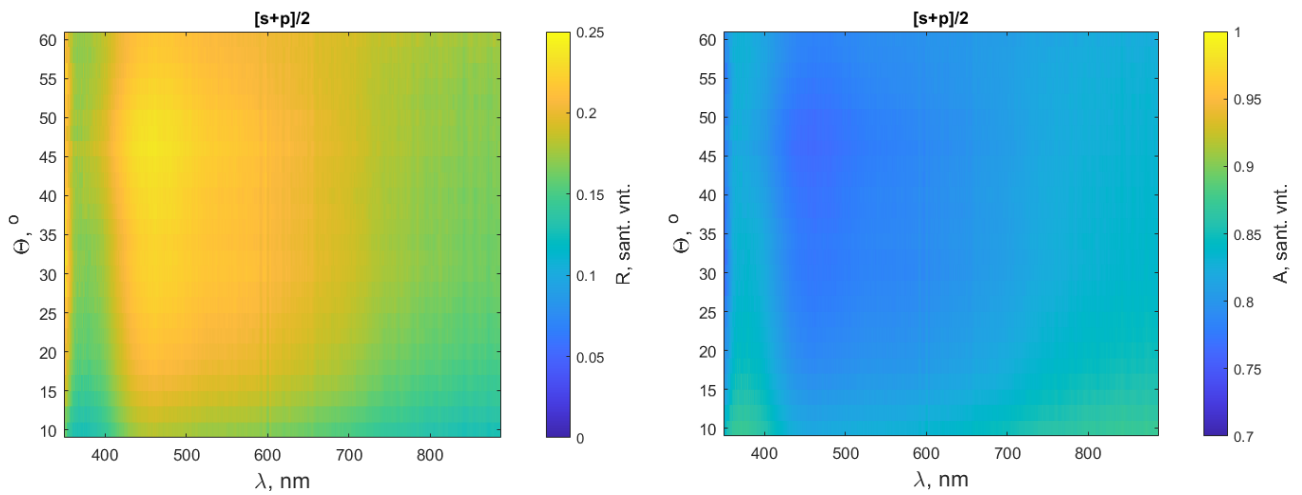
6 priedas. Kitų bandinių atspindžio ir sugerties kampiniai spektrai



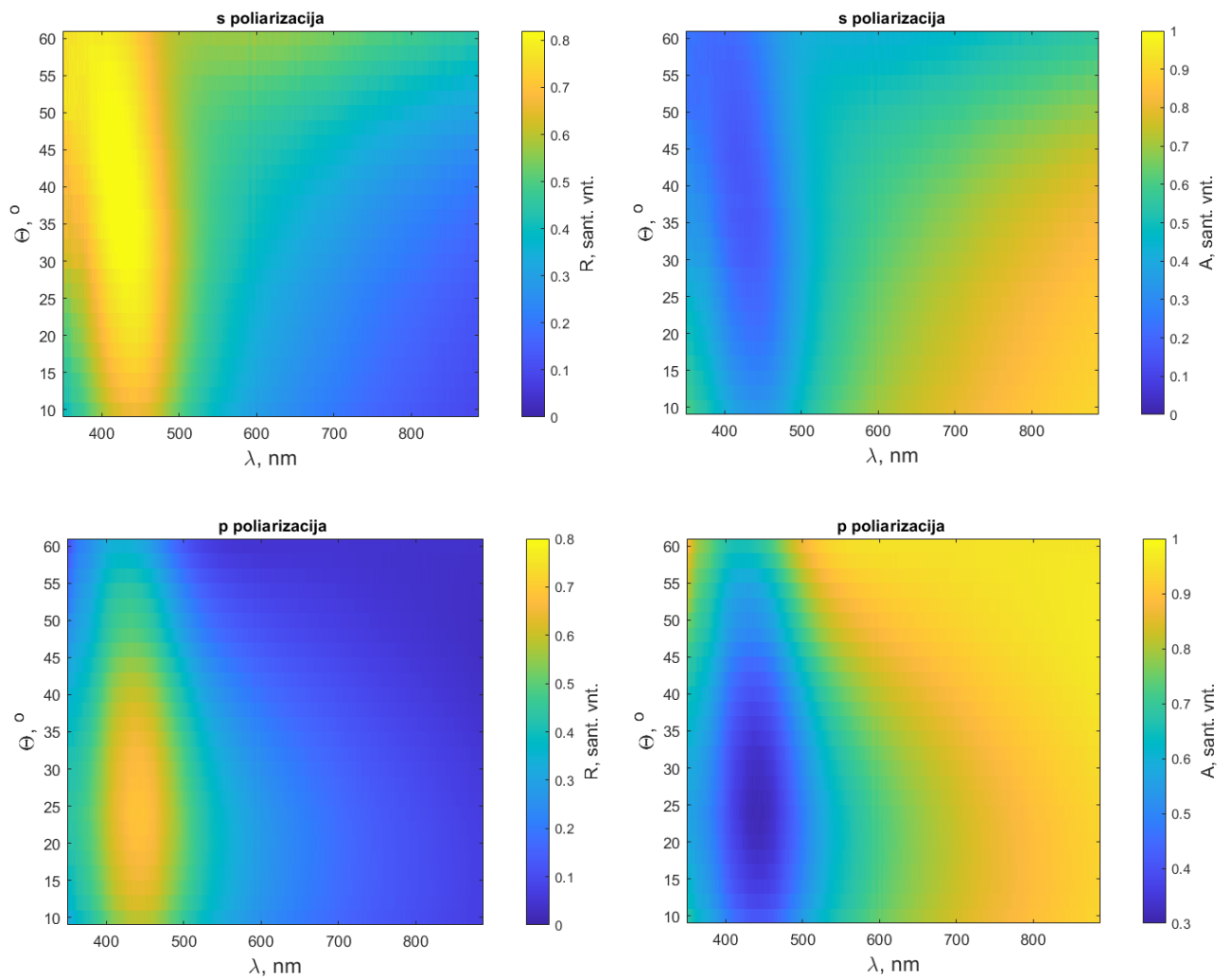


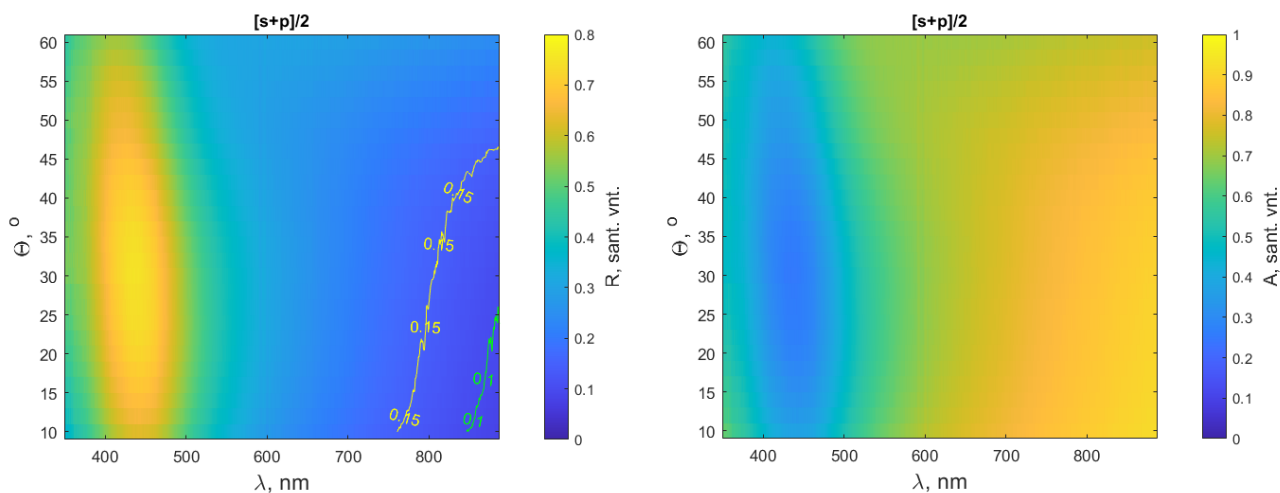
58 pav. DLC:Ag dangos Nr. 12 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai *s* ir *p* poliarizacijoms bei nepoliarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 4,5$ at.%, $f = 0,04$, $d(\text{DLC}) = 53$ nm)





59 pav. DLC:Ag dangos Nr. 13 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai s ir p poliarizacijoms bei nepoliarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 7,0$ at.%, $f = 0,05$, $d(\text{DLC}) = 90$ nm)





60 pav. DLC:Ag dangos Nr. 14 eksperimentiniai atspindžio ir sugerties koeficientų spektrai s ir p polarizacijoms bei nepolarizuotai šviesai ($n(\text{Ag}) = 6,8$ at.%, $f = 0,05$, $d(\text{DLC}) = 86$ nm)

7 priedas. Ramano sklaidos spektrų smailių parametrai

Bandinio Nr./taškas	Dxc	Dw	DA	DH	Gxc	Gw	Gq	GH	I(D)/I(G)	adjR ²
1(1)	1365.68	229	3.76E+06	1.05E+04	1562.63	68.74	-16.63	25064.64	0.42	0.97
1(2)	1366.58	214	2.64E+06	7.85E+03	1555.85	71.63	-19.18	21044.37	0.37	0.97
2(1)	1374.21	225	3.62E+06	1.03E+04	1560.89	67.01	-5233	20549.65	0.50	0.97
2(2)	1373.23	208	3.64E+06	1.11E+04	1563.78	67.49	-24.65	25644.62	0.43	0.97
3(1)	1366.77	229	4.18E+06	1.16E+04	1557.95	69.39	-31.06	28686.37	0.41	0.98
3(2)	1366.40	217	3.59E+06	1.06E+04	1558.16	69.55	-20.67	27628.52	0.38	0.97
4(1)	1363.36	227	2.98E+06	8.33E+03	1553.13	71.87	-22.75	23166.14	0.36	0.98
4(2)	1370.40	234	2.91E+06	7.91E+03	1551.95	68.42	2308	18948.00	0.42	0.95
5(1)	1369.79	154	5.46E+04	2.26E+02	1540.27	72.42	-11.05	1598.33	0.14	0.97
5(2)	1347.44	188	1.79E+05	6.07E+02	1538.56	72.51	-15.97	2631.69	0.23	0.97
5(3)	1343.33	197	1.68E+05	5.43E+02	1537.96	72.50	-15.33	2327.88	0.23	0.97
6(1)	1334.20	194	2.10E+05	6.91E+02	1532.60	76.64	-14.90	3378.04	0.20	0.97
7(1)	1332.64	148	9.61E+04	4.14E+02	1532.18	80.27	-10.19	3360.26	0.12	0.98
7(2)	1326.98	158	9.40E+05	3.79E+03	1536.49	81.32	-8.51	27256.09	0.14	0.98
7(3)	1365.99	224	5.51E+06	1.57E+04	1546.87	77.21	-19.07	44166.51	0.36	0.98
7(4)	1324.57	187	4.52E+05	1.54E+03	1528.51	78.47	-16.57	8346.13	0.18	0.98
7(5)	1323.31	174	3.86E+05	1.41E+03	1529.42	78.89	-14.16	8342.35	0.17	0.98
8(1)	1342.17	196	8.55E+04	2.77E+02	1536.28	77.57	-10.43	1692.84	0.16	0.74
8(2)	1341.24	161	8.42E+04	3.33E+02	1534.28	76.70	-10.23	2344.06	0.14	0.73
9(1)	1339.98	169	1.36E+05	5.12E+02	1530.44	76.52	-14.91	3106.81	0.16	0.94
9(2)	1330.39	169	1.76E+05	6.63E+02	1531.42	77.78	-12.41	4101.77	0.16	0.93
10(1)	1357.38	196	2.26E+05	7.32E+02	1538.44	72.29	-13.17	3106.87	0.24	0.97
10(2)	1351.41	230	2.28E+05	6.33E+02	1535.30	75.61	-25.00	2322.93	0.27	0.98
12(1)	1391.78	56	1.42E+06	1.60E+04	1604.64	12.49	-12612	10263.62	1.56	0.98
12(2)	1381.37	109	2.43E+06	1.42E+04	1607.61	20.43	-50.37	10074.84	1.41	0.99
12(3)	1386.94	73	1.77E+06	1.54E+04	1603.76	16.44	-4104	8720.64	1.77	0.99
12(4)	1397.71	48	2.86E+05	3.83E+03	1605.91	34.45	-144478	1225.90	3.12	0.98
12(5)	1398.27	45	9.03E+05	1.27E+04	1604.90	23.77	-10215	3206.24	3.96	0.97
12(6)	1389.23	84	1.63E+06	1.24E+04	1603.54	13.19	-42.21	10836.94	1.14	0.98
12(7)	1388.59	80	2.72E+06	2.17E+04	1603.89	14.11	-1487	17805.37	1.22	0.99

12(8)	1382.00	200	1.80E+05	5.74E+02	1542.87	72.61	-11.69	2629.48	0.22	0.93
11(1)	1368.41	116	8.07E+04	4.42E+02	1558.54	69.86	-9.83	1370.09	0.32	0.95
11(2)	1379.34	195	2.04E+06	6.66E+03	1566.96	62.61	-1102	11785.25	0.57	0.97
15(1)	1368.52	206	2.06E+06	6.36E+03	1557.17	71.17	-24.78	16185.79	0.39	0.98
15(2)	1362.71	201	1.03E+06	3.27E+03	1550.43	71.89	-13.08	10279.94	0.32	0.98
13(1)	1375.16	198	2.70E+05	8.67E+02	1538.77	71.78	-17.87	3349.39	0.26	0.97
13(2)	1361.51	197	2.37E+05	7.64E+02	1538.16	74.91	-17.91	3251.14	0.23	0.97
14(1)	1350.98	211	2.35E+05	7.11E+02	1538.95	77.28	-15.04	2919.75	0.24	0.97

Dxc – DLC:Ag dangos Ramano sklaidos spektro D smailės padėtis, Dw – plotis, DA – plotas, Gxc – G smailės padėtis, Gw – plotis, Gq – asimetriškumo parametras, GH – aukštis, I(D)/I(G) – D ir G smailių intensyvumo santykis, $\text{adj}R^2$ – smailės pritaikymo tikslumas.

8 priedas. MMGM funkcija (MATLAB)

```
% INITIALIZE MATLAB
clear all
close all
clc

% THIS SCRIPT IS INTENDED FOR CALCULATION OF OPTICAL PROPERTIES OF DLC:AG
% NANOCOMPOSITES

% VARIABLE DESCRIPTION
% epsnp - nanoparticle dielectric function
% epsbulk - bulk metal dielectric function
% wp - plasma frequency of metal (eV)
% vf - Fermi velocity of free electrons (m/s)
% G0 - electron damping (eV)
% A - constant

% VARIABLE VALUES FOR GOLD AND SILVER
% for spherical nanoparticles
% A = 1 or 0.75 (classical approach)
% A = 0.75 or 0.86 (quantum theory)
% A = 1 (Extended MMG paper)
% Universal constants
h = 6.62607004*10^-34; % Planck's constant in Js
c = 299792458; % Speed of light in vacuum m/s
e = 1.60217662*10^-19; % Electron charge
lam0 = [300:5:900]';
R = [1:1:25]; % np radius in nm
A = 1;
% Silver
wpAg = 8.4; % eV
G0Ag = 0.08; % eV
vfAg = 1.39*10^15; % nm/s
%% Import bulk dispersions, initialize epsilon vectors
epsAg = (nmat('AgPalik',lam0)).^2;
%% Calculate nanoparticle dispersions
nr = length(R);
n = length(lam0);
w = 2*pi*c*10^9./lam0; % Photon frequency
hf = h*w/(2*pi*e); % Photon energy in eV
wpAg = 2*pi*wpAg*e/h; % convert to Hz
G0Ag = 2*pi*G0Ag*e/h;
%% Calculate nanoparticle dielectric function
epsnpAg = zeros(n,nr);
for j = 1:n
    for i = 1:nr
        epsnpAg(j,i) = epsAg(j) - wpAg^2/(w(i)*(w(i)+1i*G0Ag)) + ...
            wpAg^2/(w(i)*(w(i)+1i*(G0Ag+A*vfAg/R(i))));
    end
end
% Calculate corresponding refractive indices
nnpAg = sqrt(epsnpAg);
%% Generate nanoparticle distribution
% DISTRIBUTION PARAMETERS
mu = 0.03; %
sigma = 0.18; %
rng('default');
pd = makedist('lognormal', 'mu', mu, 'sigma', sigma);
particles = random(pd, 10000,1);
% Average size of nanoparticles
% Ravg = sum(hfig.Values.*(R(1:end-1)+0.5));
```

```

Ravg = mean(particles);
fig3 = figure('Name', 'Nanoparticle distribution');
hfig = histogram(particles, 'BinEdges', R, 'Normalization', 'pdf');
set(gcf, 'Color', [1, 1, 1]);
xlabel('R, nm', 'FontSize', 14);
ylabel('N', 'FontSize', 14)
% Relative amount of particles with radius R
PR = hfig.Values;
Rc = R(1:end-1);
%% Calculate First electric Mie coefficients, effective permittivity
f = 0.05;
[epseffMMGM, alphaMMGM] = gendispt(lam0, Rc, Ravg, PR, epsnpAg, epsm, f);
%% Local functions are stored here
function [epseffMMGM, alphaMMGM] = gendispt(lam0, R, Ravg, PR, epsnp, epsm, f)
% calculate Mie coefficients
Miecoeff = Mie1c(R, lam0, epsnp, epsm);
epsfactor = zeros(1, length(lam0));
alphaMMGM = zeros(1, length(lam0));
epseffMMGM = epsfactor;
for i = 1:length(lam0)
    epsfactor(i) = 3i*lam0(i)^3/(16*pi^3*(epsm(i))^(3/2))...
        *f/Ravg^3*trapz(R, PR.*Miecoeff(i,:));
    epseffMMGM(i) = epsm(i)*(1+2*epsfactor(i))/(1-epsfactor(i));
    alphaMMGM(i) = 3i*lam0(i)^3/(16*pi^3*(epsm(i))^(3/2))...
        *trapz(R, PR.*Miecoeff(i,:));
end
end

function [Mie] = Mie1c(R, lam0, Epsnp, Epsm)
% Returns first electric Mie coefficient of R radius nanoparticle in a medium
syms x r lambda z chi psi prime chi prime a1 epsnp epsm
sym('psi');
sympref('FloatingPointOutput', true);
x = 2*pi*r/lambda;
psi = sqrt(pi*z/2)*besselj(3/2, z);
chi = sqrt(pi*z/2)*besselh(3/2, z);
psi prime = diff(psi, z);
chi prime = diff(chi, z);
Mie = zeros(length(lam0), length(R));
a1 = (sqrt(epsnp)*subs(psi, z, x*sqrt(epsnp))*subs(psi prime, z, x*sqrt(epsnp))-
sqrt(epsm)*subs(psi, z, x*sqrt(epsm))*subs(psi prime, z, x*sqrt(epsnp)))/...
    (sqrt(epsnp)*subs(psi, z, x*sqrt(epsnp))*subs(chi prime, z, x*sqrt(epsm))-sqrt(epsm)*subs(chi, z,
x*sqrt(epsm))*subs(psi prime, z, x*sqrt(epsnp)));
a1 = subs(a1, z, x);
for j = 1:length(R)
    Mie(1:length(lam0), j) = subs(a1, {epsnp, epsm, r, lambda}, {Epsnp(:,j), Epsm, R(j), lam0})
end
Mie = double(Mie);
end

```

9 priedas. MNPBEM nanodalelių dimerų skaičiavimas (MATLAB)

```

%% INITIALIZE MATLAB
clear all
close all
clc
% THIS SCRIPT IS INTENDED FOR MNPBEM CALCULATIONS OF LSPRS IN DLC:AG FILMS
%% Add MNPBEM toolbox
addpath(genpath('C:\Users\...\MATLAB Projects\MNPBEM17' ));
%% Dashboard
% xshift = [[35:-5:15],[10:-1:6], [6:-0.1:5]]; % Nanoparticle shift from origin (in nm)
xshift = [5.5];
xm = 50; % Maximum extent to which E field meshgrid is calculated (nm)
dx = 0.4; % Meshfield step (nm)
d = 10; % Nanoparticle diameter (nm)
% Wavelength of interest in nm
lam0 = [300:5:900];
op = bemoptions('sim', 'stat', 'nev', 20);
pol = [1, 0, 0];
%% Coupled spheres in DLC matrix
% table of dielectric functions
% epstab = { epstable('DLC728_Si_5_17.dat'), epstable('silverpalik.dat'), epstable('silverpalik.dat') };
epstab = {epsconst(1), epstable('silverpalik.dat'), epstable('silverpalik.dat')};
% sphere boundaries
for j = 1:length(xshift)
    p1 = trisphere(144, d);
    p2 = shift(p1, [xshift(j), 0, 0]);
    p1 = shift(p1, [-xshift(j), 0, 0]);
    % compound of particles in dielectric environment

```

```

p = comparticle( epstab, { p1, p2 }, [ 2, 1; 3, 1 ], 1, 2, op );
% show nanoparticles in direct space
figure(1)
plot(p)
sca = zeros(length(lam0), 2);
abso = sca;
ext = sca;
% Solve Maxwell's equations in this setup using BEM
bem = bemsolver(p, op);
% plane wave excitation
%   exc = planewave( [ 1, 0, 0; 0, 1, 0 ], [ 0, 0, 1; 0, 0, 1 ], op );
exc = planewave(pol, [ 0, 0, 1 ], op);
for i = 1:length(lam0)
    sig = bem\exc(p,lam0(i));
    sca(i,:) = exc.sca(sig);
    abso(i,:) = exc.abs(sig);
    ext(i,:) = exc.ext(sig);
end

figure(2)
plot(lam0, sca(:,1), 'LineWidth', 2)
xlabel('\lambda, nm', 'FontSize', 14);
ylabel('\sigma_{sca}, nm^2', 'FontSize', 14 );
set(gcf, 'Color', [1 1 1]);
box on
legend('Show')

figure(3)
plot(lam0, abso(:,1), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Calculated')
xlabel('\lambda, nm', 'FontSize', 14);
ylabel('\sigma_{abs}, nm^2', 'FontSize', 14 );
set(gcf, 'Color', [1 1 1]);
box on
set(gcf, 'Color', [1 1 1]);
% Obtain peak absorption wavelength
[M, I] = max(real(abso(:,1)));
peaksig = bem\exc(p,lam0(I));
% Perform Lorentz fit
[yprimel, params1, resnorm1, residual1] = lorentzfit(lam0(52:end), real((abso(52:end,1))),[]);
hold on
%   plot(lam0(1:end), yprimel, 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Lorentzian fit')
plot(lam0(52:end), yprimel, 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Pritaikyta Lorencio kreiv?')
legend('Show')
hold off

figure(4)
plot(lam0, ext(:,1), 'LineWidth', 2)
xlabel('\lambda, nm', 'FontSize', 14);
ylabel('\sigma_{ext}, nm^2', 'FontSize', 14 );
set(gcf, 'Color', [1 1 1]);
box on
legend('Show')

% positions where fields are computed
[ x, y ] = meshgrid([-xm:dx:xm]);
% set up MESHFIELD object
emesh = meshfield(p, x, y, 0, op, 'mindist', 0.2, 'nmax', 3000, 'waitbar', 1);
% compute field map
extfield = exc.field(emesh.pt, peaksig.enei);
e = emesh(peaksig) + emesh(exc.field(emesh.pt, peaksig.enei));
% final plot
figure(5)
E2 = dot(e,e,3);
% Correct infinite fields
E2(isnan(E2)) = 1/1.6180*max(max(E2));
%   imagesc(E2);
pcolor(E2)
shading interp
axis equal off
colormap hot( 255 );
c = colorbar;
set(gcf, 'Color', [1 1 1]);
title(['\lambda_{res} = ', num2str(round(lam0(I),0)), ' nm', ', FWHM = ',
num2str(round(2*sqrt(params1(3)),0)), ' nm'], 'FontSize', 14)
%   c.Label.String = 'E^{2}, a. u.';
c.Label.String = 'E^{2}, sant. vnt.';
c.Label.FontSize = 12;
annotation('figure(5)', 'textbox', ...
[0.199318452380952 0.174493283130894 0.196428575686046 0.0809523823147729], ...
'Color',[1 1 1], ...

```

```

        'String',{'\Deltax/d = ', num2str(2*xshift(j)/d)},...
        'FontSize',14,...
        'FitBoxToText','on');
end
%% Compute charge distributions
op = bemoptions('sim', 'ret');
exc = planewave(pol, [0, 0, 1], op);
p = comparticle(epstab, {p1, p2}, [2, 1;3, 1], 1, 2, op);
bem = bemsolver(p, op);
sig = bem \ exc(p, I);
% plot surface charge SIG2 at particle outside
figure
plot(p, sig.sig2);
set(gcf, 'Color', [1 1 1])
colormap redblue
c = colorbar;

```