

**„KARBONITRID RÉTEGEK NÖVESZTÉSE ÉS
POLIETILÉN FELÜLETMÓDOSÍTÁSA HIDEGPLAZMÁS
ÉS ATOMSUGARAS MÓDSZEREKKEL”**

PhD értekezés tézisei

Készítette:

Ujvári Tamás

Témavezetők:

Dr. Bertóti Imre

Dr. Tóth András

MTA Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Nanoréteg-kémiai csoport
Budapest, 2004.

Bevezetés, célok

Bizonyos technológiai problémák megoldása, működő rendszerek tökéletesítése, élettartamának, megbízhatóságának növelése egyre magasabb követelményeket támaszt az adott célra alkalmazott anyagokkal szemben.

Számos eljárás létezik, melyekkel a kezelt alkatrészek élettartama növelhető. Dolgozatom témája ebből a szempontból két területtel foglalkozik: egyrészt bevonatolással, másrészt felületmódosítással. Mindkét módszer környezetbarátnak tekinthető abból a szempontból, hogy viszonylag kis anyag- és energiaráfordítással érhető el olyan felületi változás, mellyel az élettartam kedvező esetben megsokszorozható.

A témaválasztás két rokon területet ölel fel, hiszen mindkét rendszer szén-alapú, és mindkét esetben az anyag külső, felületi régióját tanulmányozom. Gyakorlati okok, hogy CN_x rétegek mikroelektronikai alkalmazása várható, illetve az ultranagy móltömegű polietilén (UHMWPE) orvosi alkalmazásokban elterjedt. További gyakorlati okai a választásnak, hogy a CN_x rétegek előállítása és kutatása, illetve a polietilén felületmódosítása és vizsgálata hasonló technikai felszereltséget és vizsgálati háttérrel igényel.

A karbonitridek kutatása igazán 1989 után került az érdeklődés középpontjába, amikor Liu és Cohen megjelentették elméleti számításaikat a $\beta-C_3N_4$ molekuláról, és tulajdonságait legalább olyan jónak jósolták, mint a gyémánté. A sztöchiometrikus összetételű $\beta-C_3N_4$ szerkezetű anyagot makroszkopikus méretben még valószínűleg senki nem állította elő, azonban a nem sztöchiometrikus CN_x rétegek igen változatos előállítási módszereiről és unikális tulajdonságairól, köztük nagy keménységről és kis súrlódási együtthatóról számos közlemény jelent meg. A karbonitrid (CN_x) rétegek előállítása és kutatása új irányzatot képvisel a nitrid bevonatok családjában.

Polietilén ionsugaras kezelése és vizsgálata, a mechanikai tulajdonságok javulása az utóbbi években vált ismertté, azonban gyorsított atomokkal való kezelésére és vizsgálatára eddig nem találtam utalást. A polietilén töltéssel nem

rendelkező, de viszonylag nagy energiaközlésre képes atomsugárral való kölcsönhatását még nem vizsgálták. Az ionsugaras kezelése során olyan mértékben töltődhet fel a felület, hogy az nagymértékben csökkentheti a kezelés hatásfokát, vagy meg is akadályozhatja a hatékony kölcsönhatást, különösen kisenergiás ionok esetén. Ha gyorsított atomokkal bombázzuk a polietilén felületét akkor az elektrosztatikus taszítás hatása nem érvényesül.

Az UHMWPE az egyik legelterjedtebb alapanyaga pl. a nagyízületi endoprotéziseknek (csípő, térd, könyök). A gyakorlatban fontos lenne olyan, módosított felületű protézisek előállítása, amelyek élettartama olyan hosszú, hogy egy emberöltőt kiszolgálhasson, ezzel megkímélve az ízületi beteget az újraoperálástól. Az élettartam növelése a felület kopásállóságának növelésével érhető el. Ennek egyik ígéretes útja az UHMWPE hidegplazmás, illetve ionsugaras felületmódosítása. Felületkémiai kutatásaimat az MTA Anyag- és Környezetkémiai Intézet Nanoréteg-kémiai csoportjánál végeztem, ahol a rendelkezésre álló technikai háttér nemcsak az új felület kialakítására, hanem elemzésére is lehetőséget nyújt. A rétegnövesztéseket PVD és CVD módszerekkel végeztem, melyek a következők voltak: egyenáramú (DC) plazmás reaktív katódporlasztás, rádiófrekvenciás és egyenáramú reaktív magnetronos porlasztás, plazmával, illetve ionsugárral segített kémiai gőzfázisú leválasztás. Az összetételi és szerkezeti vizsgálatokhoz röntgen-fotoelektron spektroszkópiái és infravörös spektroszkópiái módszereket alkalmaztam. A nanomechanikai tulajdonságokat a kezelési mélységekkel összhangban korszerű NanoTest600 típusú nanotribológiai tesztberendezéssel vizsgáltam.

Célom volt a CN_x rendszereknél összefüggések keresése a növesztési körülmények (plazmasűrűség, hőmérséklet) és a vizsgált kémiai és szerkezeti tulajdonságok között. Tudományos körökben nincs egyetértés abban, hogy karbonitridek röntgen-fotoelektron spektrumának N1s vonala mely kötési energiáknál tartalmazza sp , sp^2 és sp^3 komponenseit, ezért az XPS és infravörös spektrumok együttes tanulmányozásával erre a kérdésre is választ kerestem.

Polietilén felületének atomsugaras kezelésével újszerű kémiai szerkezeti változások voltak várhatók, melyeket XPS módszerrel vizsgáltam. A szerkezeti változások következménye a keménység és kopási tulajdonságok változása, melyek vizsgálata szintén a célok között szerepelt.

Tézisek

Karbonitrid rétegek növesztése területen elért új eredmények:

1. Elsők között állítottam elő kiemelkedően nagy nitrogéntartalmú (47-50%) CN_x rétegeket grafit nitrogénnel történő egyenáramú reaktív porlasztásával. Röntgen-fotoelektron és infravörös spektrumok alapján megállapítottam, hogy ezekben a rétegekben főként sp^2 állapotú C=N kettős kötésű csoportok vannak.
2. Egyenáramú reaktív magnetronos porlasztó forrás Langmuir szondás méréseivel meghatároztam a helyfüggő plazmaparamétereket. A hordozó helyzetének szisztematikus megválasztása eredményeként összefüggést találtam a növesztett CN_x rétegek kémiai tulajdonságai és a plazmajellemzők között. Megállapítottam, hogy a plazmasűrűség növekedésével a beépült összes nitrogén mennyisége csökken, viszont az N-C egyes kötésekhez rendelhető nitrogén aránya növekszik.
3. A röntgen-fotoelektron spektrumok N1s csúcshélessége több kémiai állapotra utal. A csúcsot felbontva az egyes komponenseket a nitrogén különböző kötéseikhez rendeltem. A legkisebb kötésenergia-jú komponens 398,3 eV értéknél főként sp^2 típusú C=N, a 400,2 eV, illetve 400,6 eV kötésenergia értéknél elhelyezkedő komponens pedig sp^3 típusú C-N kötésű szerkezetekhez rendeltem. Az sp^3/sp^2 csúcskomponensek aránya korrelál az 1300 cm^{-1} és 1530 cm^{-1} értékeknél lévő IR csúcsok intenzitásának arányával, mely megerősíti a nitrogén N1s csúcskomponensek hozzárendelésének helyességét.

4. Rádiófrekvenciás (27,13 MHz) plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással nitrogén-metán, és nitrogén-metán-benzol prekursorokból növesztettem karbonitrid rétegeket. Röntgen-fotoelektron és infravörös spektrumok alapján kimutattam, hogy ezekben a rétegekben nagyarányú volt a nitrilképződés; továbbá benzol prekursor esetén C-H illetve N-H csoportok fokozott mértékben jelennek meg.
5. Ionsugárral segített leválasztással különböző hőmérsékleteken (200-600°C) növesztett CN_x rétegek esetén kimutattam, hogy a hőmérséklet növelése hatására az összes nitrogén tartalom lényegesen, mintegy felére csökken. Megállapítottam, hogy a nitrogéntartalom csökkenésének fő oka az, hogy a hőmérséklet emelésével az sp² tartalmú CN komponensek beépülése visszaszorul. Így az sp³ típusú C–N kötésű nitrogének relatív hányada a magasabb hőmérsékleten növesztett mintákban növekszik.

Polietilén gyorsatomsugaras felületmódosítása területén elért új eredmények:

6. Ultranagy molekulatömegű polietilén felületét kisenergiájú (1 keV) Ar, He, H és N gyorsatomsugaras kezelésnek vettem alá. Az XPS módszerrel rögzített vegyértéksáv-tartomány változása alapján megállapítottam, hogy mindegyik kezelés igen jelentős szerkezeti változást okozott a felületi rétegben. A C1s elektronok plazmon-veszteségi energiája a kezeletlen polietilén esetén 19,4 eV, ami a különböző kezeléseket követően 23-26 eV értékre nőtt. Ebből arra következtetünk, hogy a felület szerkezete hidrogént veszítve tömörödik, amorf hidrogénezett szén, vagy grafit-szerű komponensek keletkeznek. Nitrogén atomsugaras kezelésnél szénitrid jellegű szerkezet alakul ki.
7. Megállapítottam, hogy 1keV N atomsugaras kezelés esetén a nitrogén-beépülés mintegy 35 atom%, szemben a hasonló körülmények között végzett nitrogén ionsugaras kezelésnél tapasztalt 11 atom% értékkel. Az

eltérést az ionsugaras kezelésnél fellépő elektrosztatikus feltöltődéssel és Coulomb-taszítással magyarázzuk.

8. TRIM módszerrel számítottam a nitrogén-behatolás mélységi eloszlását polietilénben, mely alapján a nitrogén-koncentrációnak a felület alatti régióban maximuma van. Szögfüggéses XPS mérésekkel kísérletileg igazoltam, hogy az elméleti számítással összhangban a felület közeli rétegben valóban kisebb a nitrogén koncentrációja.
9. A gyorsatomsugarakkal kezelt polietilén felületek nanokeménysége a kezeletlen mintához képest szignifikáns, 2-3-szoros növekedést mutat mindegyik vizsgált kezelés esetén. A keménység növekedése mellett a gyorsatomsugarakkal kezelt minták kopásállósága is nagymértékben növekedett: az általam polietilénre kidolgozott koptatási tesztek szerint a kezelt mintákon a kikoptatott térfogat legalább egy nagyságrenddel kisebb volt, mint a hasonló módon vizsgált kezeletlen mintán.

Az értekezés témakörében született közlemények

- I. I. Bertóti, A. Tóth, M. Mohai, **T. Ujvári**, Comparison of composition and bonding states of constituents in CN_x layers prepared by d.c. plasma and magnetron sputtering, Surf. Interface Anal. 30 (2000) 538.
- II. **T. Ujvári**, A. Kolitsch, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, XPS characterization of the composition and bonding states of elements in CN_x layers prepared by ion beam assisted deposition, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 1149.
- III. **T. Ujvári**, B. Szikora, M. Mohai, A. Tóth, G. Keresztury, I. Bertóti, Effect of plasma-parameters on the structure of CN_x layers deposited by DC magnetron sputtering, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 1200.
- IV. **T. Ujvári**, A. Tóth, I. Bertóti, P. M. Nagy, A. Juhász, Surface treatment of polyethylene by fast atom beams, Solid State Ionics 141-142 (2001) 225.
- V. **T. Ujvári**, A. Tóth, M. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertóti, Composition and chemical structure characteristics of CN_x layers prepared by different plasma assisted techniques, Solid State Ionics 141-142 (2001) 65.

Az értekezés témaköréhez tartozó előadások:

- VI. I. Bertóti, G. Radnóczy, M. Mohai, A. Tóth, **T. Ujvári**: Bonding structure and morphology of CN_x layers grown by DC plasma and RF magnetron sputtering, IV. Multinational Congress on Electron Microscopy Sept. 5-8 (1999) Veszprém/Hungary, Proc. pp. 289-290 (1999) (Ed. K. Kovács University of Veszprém))
- VII. **T. Ujvári**, A. Tóth, I. Bertóti, P.M. Nagy and A. Juhász: Fast Atom Beam Treatment of Polyethylene, XIVTH International Symposium on the Reactivity of Solids, 27-31 August 2000 Budapest/Hungary, Poster presentation 48 (Abstr. p. 156)
- VIII. I. Bertóti, A. Tóth, M. Mohai and **T. Ujvári**: Comparison of composition and bonding states of constituents in CN_x layers prepared by d.c. plasma and magnetron sputtering, 8th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis 4-8 October 1999, Sevilla/Spain, Poster, Abstr. p. 227
- IX. I. Bertóti, A. Tóth, M. Mohai, **T. Ujvári**: Composition and Chemical Structure Characteristics of CN_x Layers Prepared by Different Plasma Assisted Techniques, XIVTH International Symposium on the Reactivity of Solids, 27-31 August 2000 Budapest/Hungary; Oral presentation 12 (Abstr. p. 23)
- X. A. Kolitsch, **T. Ujvári**, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti: XPS characterization of the composition and bonding states of elements in CN_x layers prepared by ion beam assisted deposition 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide; (2-7 september 2001; Budapest Marriott Hotel, Budapest, Hungary) Poster presentation 15.11.03
- XI. **T. Ujvári**, B. Szikora, M. Mohai, Zs. Keresztes, A. Tóth, I. Bertóti; Effect of plasma-parameters on the structure of CN_x layers deposited by DC magnetron sputtering 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide; (2-7 september 2001; Budapest Marriott Hotel, Budapest, Hungary) Poster presentation 15.11.19
- XII. **T. Ujvári**, I. Bertóti, A. Tóth: DC plazmával és magnetron porlasztással előállított CN_x rétegek összehasonlítása, MTA KK AKKL Szeminárium, 1999. Nov. 22.
- XIII. **T. Ujvári**, I. Bertóti, A. Tóth: DC plazmával és magnetron porlasztással előállított CN_x rétegek összehasonlító vizsgálata; 3. Doktori Kémiai Iskola, 2000. Április 10-12, Mátraháza.

- XIV. **T. Ujvári**, I. Bertóti, A. Tóth, M. Mohai: Polietilén felület módosítása gyorsatom-sugárral és CN_x rétegek növesztése különböző technikákkal, MTA KK AKKL Szeminárium, 2000. Nov. 23.
- XV. Tóth András, Bertóti Imre, Mohai Miklós, **Ujvári Tamás**, Nagy Piroska Mária (ELTE), Szikora Béla (BME); Részecskesugárral aktivált felületi folyamatok: polietilén felület módosítása és CN_x rétegek növesztése MTA KK AKKL Szeminárium, 2001. Nov.6.

Az értekezés témaköréhez nem tartozó közlemények

- XVI. P.M. Nagy, A. Juhász, Gy. Vörös, A. Tóth, T. Ujvári; Internal Friction measurement on Polymers by low Frequency Cyclic Vickers Microindentation Test, J. Mater. Sci. (közlésre elfogadva).
- XVII. Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, Structure and Mechanical Property Analysis of DC Sputtered C–Ni and CN_x–Ni Nanocomposite Layers; Surface and Interface Analysis (sajtó alatt).
- XVIII. G. Radnóczy, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, K. Sedlácková, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti, Structure and properties of carbon based nanocomposite films, Proc. NATO ARW, Kiev, 2003. szept- 8-13. Kluwer Publishers, (közlésre elfogadva).
- XIX. A. Tóth, M. Mohai, T. Ujvári, T. Bell, H. Dong, I. Bertóti: Surface Chemical and Nanomechanical Aspects of Air PIII-Treated Ti and Ti-Alloy, Surf. Coat. Technol. (beküldve).
- XX. Mohai, M.; Tóth, A.; Sajó, I.; Ujvári, T.; Bertóti, I., Plasma Surface Modification of Titanium and Ti-alloy, Surf. Interface Anal. (közlésre elfogadva).

Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó előadások

- XXI. Bertóti Imre, Mohai Miklós, Tóth András, Ujvári Tamás: Új típusú felületkezelési módszer: a plazmaimerziós ionimplantáció (PI3), MTA AKKL szeminárium, Budapest, 2002. nov. 21.
- XXII. Tóth András, Ujvári Tamás, Bertóti Imre, Mohai Miklós: PI³ módszerrel módosított anyagok felületkémiái és mechanikai tulajdonságainak jellemzése, MTA AKKL szeminárium, Budapest, 2002. nov. 21.
- XXIII. Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, Structure and Mechanical Property Analysis of DC Sputtered Carbon-nitride-Nickel Nanocomposite Layers, 10th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Berlin, Germany, October 5-10, 2003.

- XXIV. A. Tóth, M. Mohai, T. Ujvári, T. Bell, H. Dong, I. Bertóti, Surface Chemical and Nanomechanical Aspects of Air PIII-Treated Ti and Ti-Alloy, 7th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation (PBII), San Antonio, TX, September 16 - 19, 2003.
- XXV. Mohai, M.; Tóth, A.; Sajó, I.; Ujvári, T.; Bertóti, I., Plasma Surface Modification of Titanium and Ti-alloys, 10th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Berlin, Germany, October 5-10, 2003.