

Amorf szenek Raman szórása

PhD téziszfüzet

Veres Miklós

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

Témavezetők: **Pócsik István, Koós Margit**

**Budapest
2005**

1. Bevezetés

Az amorf anyagok különböző formáinak tanulmányozása az utóbbi két évtized anyagtudományi kutatásainak egyik fő irányává vált. A tudományos érdeklődésre leginkább számot tartó nemkristályos anyagok között előkelő helyet foglal el az amorf szén, úgy az alap, mint az alkalmazott kutatások szempontjából. Ennek legfőbb oka az amorf szén szerkezetének és tulajdonságainak sokszínűségében rejlik, ami számos, az amorf anyagokkal kapcsolatos tudományos probléma tanulmányozását teszi lehetővé. A gyémántszerű amorf szén vékonyrétegeket kivételesen jó mechanikai tulajdonságaiknak – a gyémánttól alig különböző keménységnek és kis súrlódási együtthatónak – köszönhetően széleskörűen alkalmazzák különböző, nagyfokú igénybevételnek kitett eszközök felületének bevonatolására.

Az amorf szén vékonyrétegek tulajdonságaira a szerkezetükben található sp^3 , sp^2 és sp hibridizációjú szénatomok mennyisége mellett jelentős hatása van azok térbeli elrendeződésének is. A szerkezetvizsgálatok azt mutatták, hogy az sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomok eloszlása a szerkezetben nem egyenletes. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok számára energetikailag kedvezőbb, ha klaszterekbe rendeződve egymással alakítanak ki kötések. Az sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó klaszterek mérete és a bennük található atomok kötési konfigurációja (láncok, gyűrűs szerkezetek, stb.) határozza meg a réteg optikai és elektromos tulajdonságait. Éppen ezért az amorf szén különböző formáinak a kutatásában, így azok szerkezetének a meghatározásában alapvető az atomi kötésszerkezet és az sp^2 hibridizációjú szénatomok által kialakított középtávú rendeződés felderítése.

A Raman spektroszkópia különösen alkalmasnak bizonyult az amorf szén különböző formáinak a vizsgálatára, mivel segítségével úgy a kötésszerkezet, mint a középtávú rend egyszerre vizsgálható. Számos kutatási eredmény igazolta, hogy az amorf szén Raman szórás spektrumában található, az sp^2 szénatomok rezgéseire rendelhető D és G szórás csúcsok paramétereiből következtetni lehet a klaszterméretre, továbbá arra, hogy milyen jellegű klasztereket – aromás kondenzált gyűrűket, más típusú gyűrűs szerkezetet, vagy olefin láncokat – alkotnak az sp^2 kötésű szénatomok. A szórás sávok

félértékszélessége és integrális intenzitásaik aránya további információkat adnak a szerkezet rendezettségére vonatkozóan.

A Raman spektroszkópia, mint az amorf szén vizsgálatára használt módszer széleskörű elterjedésének több oka is van. A nagyfokú érzékenység mellett a módszer előnyei közé sorolható, hogy nem roncsolja a mintát, a mérés és a kapott adatok kiértékelése első közelítésben könnyen automatizálható. Ennek köszönhetően vált a Raman spektroszkópia a merevlemezek gyártásában az egyik legfontosabb minőségbiztosítási módszerré: a lemez felületére növesztett gyémántszerű amorf szén vékonyrétegek minőségét a gyártószalagra telepített Raman spektrométer segítségével ellenőrzik.

Az amorf szén Raman szórásának eddigi intenzív vizsgálata jelentős eredményeket hozott a kötés szerkezeti tulajdonságok meghatározásában, azonban több kérdés is megválaszolatlan maradt, illetve az egyes értelmezések ellentmondásosak. Az amorf szén látható tartományban gerjesztett Raman szórásának értelmezése szinte teljes mértékben a D és G sávokra történő felbontáson alapul. Több amorf szén spektrumában ugyanakkor a D és G sávok hullámszám tartományában más szórási sávokat is megfigyeltek a mikrokristályos grafitra jellemző D és G sávokon kívül, melyek eredete magyarázatra szorul. A kérdés megválaszolására eddig végzett vizsgálatok egymásnak ellentmondó eredményeket szolgáltatottak, emiatt az extra sávokat nem vették figyelembe a Raman szórási spektrumok kiértékelésekor. A Raman sávok helyének változását a gerjesztő fotonenergiával, vagyis a szórás diszperzióját ezekben az anyagokban csak néhány esetben vizsgálták, főleg a látható és ultraibolya tartományban. A kisszámú infravörös gerjesztéssel mért Raman szórási spektrum elemzése azonban azt mutatta, hogy az amorf szén kis gerjesztő energiákkal mért Raman spektrumában a mikrokristályos grafitra jellemző D és G sávok mellett több szórási csúcs is megfigyelhető. Ez arra utal, hogy az infravörös gerjesztésű spektrumok sokkal több információval rendelkeznek a szerkezetet illetően, mint a látható fényel gerjesztett Raman szórási spektrumok.

2. Célkitűzések

A munkám célja, hogy a különböző szerkezetű hidrogénezett amorf szén (a-C:H) vékonyrétegek infravörös gerjesztéssel mért Raman szórásának szisztematikus vizsgálatával meghatározzam a spektrumban a D és G sávok mellett megfigyelhető új sávokat, megadjam ezek hozzárendelését valamilyen szerkezeti egység rezgésihez és kimutassam e szerkezeti egységek változását a vékonyrétegek előállítási paramétereinek széles tartományában. A speciális plazma körülmények között képződött nanorészecskék és a párhuzamosan leválasztott vékonyrétegek infravörös gerjesztéssel mért Raman szórásának összehasonlításából a rétegeképződés folyamatára próbáltam következtetni. A szilíciumot, valamint szilíciumot és oxigént tartalmazó amorf szén vékonyrétegek Raman szórásának vizsgálatából az idegen atomok kötési helyeinek a meghatározása volt a célom.

3. Kísérleti módszerek

A hidrogénezett amorf szén vékonyrétegeket rádiófrekvenciás (2,54 MHz) kémiai gőzfázisú leválasztással állítottam elő Si hordozóra az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében, a kutatócsoportunk által épített plazmareaktorban. A leválasztási körülmények változtatásával az a-C:H rétegek szerkezete és tulajdonságai széles tartományban változtathatók a leválasztási körülmények változtatásával. A képződő réteg tulajdonságait befolyásoló legfontosabb paraméterek az önfeltöltődési feszültség, a plazmanyomás és a kiindulási szénhidrogén fajtája. A a-C:H vékonyrétegeket benzolból és metánból állítottam elő, 8 Pa és 50 Pa közötti plazmanyomások mellett. Egy adott nyomásnál a munkaelektroda önfeltöltődési feszültségét -10 V és -700 V között változtattam betáplált rádiófrekvenciás teljesítmény szabályozásával.

A Raman spektrumokat egy Renishaw 1000 típusú mikro-Raman spektrométeren vettem fel. A Raman szórás gerjesztéséhez egy Ar ion lézer 488 nm-es vonalát, valamint egy 785 nm-en működő félvezető lézert használtam. A gerjesztő nyaláb átmérője mindkét esetben 1 μm volt.

Az infravörös transzmissziós spektrumokat egy mikroszkóppal ellátott Bruker IFS-28 Fourier-transzformációs infravörös spektrométeren mértem. Háttérként a hordozóként használt szilícium lapka spektrumát használtam, amit minden méréssorozat előtt újra felvettem.

4. Új tudományos eredmények

A kutatásaim során a következő új eredményeket értem el:

1. A benzolgőz rádiófrekvenciás plazmabontásával, kis önfeltöltődési feszültségek ($|U_{SB}| < 200$ V) mellett előállított amorf szén vékonyrétegek Raman szórását 488 nm és 785 nm gerjesztő hullámhosszknál megmérve, kísérletileg igazoltam a D Raman szórási sáv anomális viselkedését ezekben a mintákban. Az anomáliát az sp^2 hibridizációjú szénatomok π kötéseikhez tartozó elektronállapotok lokalizációjával magyaráztam [5].
2. Benzolból és metánból rádiófrekvenciás plazmabontással készült amorf szén vékonyrétegek 488 nm hullámhosszal gerjesztett Raman szórási spektrumait összehasonlítva megmutattam, hogy a $|U_{SB}| < 300$ V előfeszültségeknél növesztett mintasorokban az általánosan G sávnak nevezett Raman szórási csúcs eltérően viselkedik az előfeszültség csökkenésével. Ezt a kétféle mintasorban a G szórási csúcs különböző szerkezeti eredetével magyaráztam [1,5].
3. 488 nm és 785 nm gerjesztő hullámhosszakkal megmérve a benzolból és metánból széles önfeltöltődési feszültség tartományban előállított amorf szén vékonyréteg sorozatok Raman szórási spektrumát megállapítottam, hogy az 1500-1600 cm^{-1} hullámszám tartományban megfigyelhető, az irodalomban G sávnak nevezett széles szórási sáv összetett. A gerjesztő hullámhossz növekedésével az egyik összetevő maximumhelye diszperziót mutat, míg a másik szórási sáv pozíciója nem változik. A diszperziót nem mutató szórási járulékot azok az sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó láncok és gyűrűk adják, amelyekben belül kicsi a π elektronállapotok delokalizációs hossza [5].

4. A 785 nm hullámhosszú lézeres gerjesztéssel mért Raman szórási spektrum segítségével kísérletileg igazoltam, hogy a benzol plazmában keletkező nanoklaszterek még -200 V önfeltöltődési feszültségnél is tartalmaznak benzolgyűrűket. A nanoklaszterek képződésével párhuzamosan leválasztott vékonyrétegeknek a 785 nm gerjesztéssel mért Raman spektrumából megállapítottam, hogy a rétegbe beépült nanoklaszterek szerkezete jelentősen módosult, a benzolgyűrűk felszakadtak és nőtt a rendezetlenség mértéke [2,3].
5. A szilícium tartalmú gyémántszerű amorf szén vékonyrétegek 488 nm és 785 nm gerjesztésekkel mért Raman szórási spektrumai alapján kimutattam, hogy a szilícium egyrészt helyettesíti a szénatomokat az sp^2 kötésekkel tartalmazó klaszterekben, másrészt elősegíti a szilíciumot nem tartalmazó, kondenzált aromás gyűrűk keletkezését. Az oxigént és szilíciumot is tartalmazó gyémántszerű szén vékonyrétegek Raman szórási spektrumainak vizsgálatával igazoltam, hogy a szerkezetbe beépült oxigén ugyancsak a kondenzált aromás gyűrűk kialakulásához járul hozzá [4].

5. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] M. Veres, M. Koós and I. Pócsik, *IR Study of the Formation Process of Hydrogenated Amorphous Carbon Film*, Diamond and Related Materials **11** (2002) 1110.
- [2] I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, S. Tóth, M. Koós, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy, *Carbon Nano-Particles Prepared by Ion-clustering in Plasma*, Vacuum **71** (2003) 171.
- [3] M. Veres, M. Füle, S. Tóth, M. Koós, I. Pócsik, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy, *Simultaneous preparation of amorphous solid carbon films, and their cluster building blocks*, Journal of Non-Crystalline Solids (közlésre elfogadva, elektronikusan elérhető) (2005).

- [4] M. Veres, M. Koós, S. Tóth, M. Füle, I. Pócsik, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, *Characterization of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS*, *Diamond and Related Materials* (közlésre elfogadva, elektronikusan elérhető) (2005).
- [5] M. Veres, S. Tóth, M. Füle, M. Koós, *Systematic study of hydrogenated amorphous carbon films by Raman spectroscopy excited in the infrared region*, (előkészületben).

6. További tudományos közlemények

- [6] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, *Composite Character of the Photoluminescence in Hydrogenated Amorphous Carbon Films*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302** (2002) 852.
- [7] M. Koós, M. Veres, M. Füle and I. Pócsik, *Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon*, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 53.
- [8] L. Nánai, M. Füle, K. Bali, M. Veres, M. Koós and I. Pócsik, *Optical Strength in UV Region of Amorphous Carbon*, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1106.
- [9] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, *Multi – Band Structure of Amorphous Carbon Luminescence*, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1115.
- [10] S. Tóth, A.P. Caricato, M. Füle, M. Veres, M. Koós and I. Pócsik, *Electronic structure of pulsed laser deposited carbon thin films monitored by photoluminescence*, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 911.

- [11] Pócsik, M. Veres, M. Füle, S. Tóth, M. Koós, *Specific Statistical Features of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectra of Graphite*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340** (2004) 496.
- [12] M. Veres, M. Füle, S. Tóth, M. Koós, I. Pócsik, *Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon*, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1412.
- [13] S. Tóth, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, J.R. Selman and D. Arcon, *Influence of amorphous carbon nano-clusters on the capacity of carbon black electrodes*, *Thin Solid Films* (közlésre elfogadva)
- [14] S. Tóth, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, A. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, *Photoluminescence of ultra-high molecular weight polyethylene modified by fast atom bombardment*, *Thin Solid Films* (közlésre elfogadva)
- [15] M. Veres, I. Pócsik, M. Koós, M. Füle, S. Tóth, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, *Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma immersion ion implantation*, *Thin Solid Films* (közlésre elfogadva)

