

Szén alapú nanokompozitok előállítása és komplex szerkezeti jellemzése

OTKA T043359 zárójelentés

2003. 04. 01. – 2006. 12. 31.

Bevezetés

A gyorsuló műszaki-technológiai fejlődés egyre növekvő igényeket támaszt az új, különleges tulajdonságú anyagok és összetett anyagi rendszerek iránt. A hagyományos, döntően a mechanikai és korrózióálló tulajdonságokat hasznosító, műszaki területek mellett újak tekinthető pl. az orvos-biológiai és szenzorikai alkalmazások speciális anyagi igénye.

A kompozitok tipikusan különféle, gyakran kifejezetten ellentétes tulajdonságú fázisokból álló új, esetenként extrém, az összetevőktől gyökeresen eltérő tulajdonságú anyagi rendszereket alkotnak. A továbblépés egyik ígéretes iránya lehet a nano-fázisokból álló kompozitok alkalmazása, melyeknél a nanométeres mérettartományú fázisok szerkezete, a felület és a fázishatárok szerepe a tulajdonságok alakításában nemcsak kitüntetett, de alapvetően meghatározó is.

A szén kémiai kötésviszonyaitól függően igen változatos, a gyémánt vagy gyémántszerű szerkezettől, a grafit és fullerén (nanocső)-szerű módosulatokon át, a lágy polimerekig számos szerkezetet hozhat létre, ami a szén alapú anyagok széleskörű alkalmazására ad lehetőséget. Az utóbbi években felhalmozott és napjainkban is egyre bővülő ismeretek alapján állíthatjuk, hogy a különféle szén-alapú rendszerek ideális alapanyagai a kompozitoknak és a jelen kutatás céljával megjelölt új nano-kompozit rendszereknek is.

A kutatómunka során elért eredményeket, éves bontásban, az éves beszámolók tartalmazzák. A zárójelentés ezektől eltérően, az egyes modell-rendszerek előállítása és tulajdonságainak vizsgálata szerint fogja tárgyalni az eredményeket.

A kutatások várható eredményként az ismeretek bővítését tűztük ki szén-alapú nano-kompozitok plazmás-ionsugaras aktivációval való előállítási körülményeinek kidolgozására, a vékonyrétegek összetételi, kémiai és elektronszerkezeti jellemzőinek meghatározására, az előállítás paramétereit és a szerkezet közötti összefüggések megismerésére, az alkotók atomi szintű kölcsönhatásainak feltárására és végül a rétegek nanomechanikai tulajdonságainak meghatározására.

A kutatómunka megkezdésekor már széleskörű nemzetközi szakirodalmi, továbbá saját tapasztalatok is rendelkezésre álltak a **gyémántszerű szerkezettel rendelkező szénrétegek (DLC rétegek)** előállítási módszereit és számos kiváló tulajdonságát illetően. Ezek miatt a rétegek nagy jelentőségre tettek szert több 'Hi-Tech' és néhány hagyományos területen is. Szélesebb körű alkalmazásukat hátráltatja két körülmény, nevezetesen, hogy gyakran feszültséges, valamint a hordozóhoz kevésbé tapadó rétegek keletkeznek. Ez utóbbi problémákat egyik lehetséges megoldása lehet adalékok hozzáadása a rétegekhez. Az adalék elemek kiválasztása többnyire keményfém réteg analógiák alapján történik.

A lehetséges adalékok közül a választásunk a szilíciumra esett, mivel a Si és a szén mátrix között erős kovalens kötés alakul ki, ami biztosítja a rétegek szilárdságát és mechanikai tulajdonságait. A szilícium képes kötést létesíteni számos fém és nem-fém alapú hordozóval is, ami biztosíthatja a rétegek megfelelő tapadását. Továbbá ismert a tény, hogy a szilícium és vegyületei, a kötések kovalens jellege miatt, hajlamosak amorf fázisok kialakítására.

Feltételeztük, hogy ez utóbbi körülmény is elősegíti nanofázisok kialakulását a tervezett anyagi rendszerekben.

A rétegek előállítása és az alkalmazott vizsgálati módszerek

A rétegek előállításához megteremtettük amorf hidrogénezett szén (a-C:H) és szilícium tartalmú, szénelapú nanokompozit rétegek növesztésének feltételeit különféle prekursorokból plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással, ionimplantációval és magnetronos porlasztással.

DLC réteg előállítása RF plazmában (CVD)

Szén alapú, hidrogént tartalmazó vékonyrétegeket metánban illetve benzol gőzben létrehozott RF plazmában állítottunk elő. A kisülési nyomásnak és a hordozó feltöltődési feszültségének változtatásával befolyásolható az sp^3 hibridizációjú szén mátrixba ágyazott sp^2 hibridizációjú szén fázis mennyisége, az sp^2 kötésű klaszterek méreteloszlása és kötésszerkezete (aromás gyűrűk, olefin láncok). A kis feltöltődési feszültségek tartományában (-10 – -100 V) polimerszerű, közepes feszültségeknél (-200 – -400 V) gyémántszerű, míg -600 V felett grafitos amorf szén szerkezetek állíthatók elő. Hordozóként polírozott szilícium szeleteket használtunk.

DLC réteg előállítása polietilén felületén ionbombázással

Az ultranagy molekulású polietilént különböző gyorsított ionokkal, pl. H_2 , He és N_2 , bombáztunk plazmaimmerziós ionimplantációs (PIII) készülékben. Az alkalmazott kezelési paraméterek: gyorsító feszültség: 15 – 30 kV, nyomás: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, ion dózis: 1 – $10 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} . A kezelések hatására az ionenergia és a plazmagáz minőségének függvényében, néhány száz nanométeres DLC típusú réteg alakul ki.

Szilíciummal adalékolt DLC rétegek előállítása

A Si-tartalmú amorf hidrogénezett szén (a-C:H) rétegek leválasztását elektron-ciklotron hullám-rezonancia (ECWR) típusú plazmasugaras kémiai gőzfázisú leválasztási (CVD) módszerrel tetrametil-szilán (TMS) prekurból, SiO_x - és SiN_x -tartalmú a-C:H:Si rétegek leválasztását pedig, rendre hexametil-disziloxán (HMDSO) és hexametil-diszilazán (HMDSA) prekursorokból végeztük. A folyékony prekursorokat szabályozott hőmérsékletű telítőből adagoltuk. Hordozóként Si-szeleteket, Al fóliát és ultra-nagy molekulatömegű polietilén mintákat használtunk.

Szilíciummal és fémekkel adalékolt DLC rétegek előállítása

A rétegeket egy DC és egy RF magnetronnal felszerelt vákuumporlasztó berendezésben állítottuk elő. A szén, szilícium és fém targetek mérete 30 – 50 mm volt. Az alkalmazott porlasztó energia 50 – 150 W, a porlasztó gáz argon volt, melynek nyomása 1 – $5 \cdot 10^{-3}$ mbar között változott. A szilíciumot esetenként TMS gáztérbe történő adagolásával vittük a rendszerbe. Hordozóként polírozott szilícium szeleteket használtunk.

Az alkalmazott vizsgálati módszerek

A kémiai összetétel és kötésszerkezet meghatározását röntgen-fotoelektron (XPS) spektroszkópiával (Kratos XSAM 800, $MgK\alpha$ gerjesztés), Raman (Renishaw 1000, 488 és 785 nm gerjesztés) és infravörös spektroszkópiával valamint fotolumineszcenciás mérésekkel (Hitachi F4500) végeztük. A nanomechanikai vizsgálatokhoz NanoTest 600 (Micro Materials) készüléket használtunk.

Analóg rendszereken kapott eredmények

DLC típusú szénrétegek [3,6,12,13,18]

Az előállított szén alapú vékonyrétegek komplex szerkezeti jellemzése céljából tanulmányoztuk e minták Raman szórási spektrumát különböző tesztelő lézer hullámhosszánál és infravörös spektroszkópiai méréseket is végeztünk. A fényt kibocsátó filmekben meghatároztuk a fotolumineszcencia emissziós és gerjesztési spektrumokat, amelyek a kötésszerkezet által meghatározott elektron állapotsűrűséggel, pontosabban ennek a sávhatárok közelében kialakult eloszlásával vannak szoros kapcsolatban.

Az elért kutatási eredmények bemutatásánál először a nanokompozitokban a mátrix szerepét betöltő amorf szén kötésszerkezetével, valamint annak változásával foglalkozunk, majd ezután kerül sor a nanokompozit rendszerek vizsgálata során nyert új ismeretek prezentálására.

A szén alapú amorf vékonyrétegek Raman szórásának vizsgálata értékes információt ad a rétegek kötésszerkezetére vonatkozóan. Nevezetesen a szórási spektrumból következtetni lehet, hogy vannak-e a szerkezetben a gyémánt kristálystruktúráját alkotó, sp^3 hibridizációjú szén-szén kötések, továbbá, hogy kialakultak-e sp^2 szén-szén kötések és ezek láncokba, gyűrűkbe, vagy más térbeli felépítést alkotva rendeződtek. A Raman szórási spektrumból az sp^1 hibridizációjú szén-szén kötések jelenlétére is következtethetünk. Tekintettel arra, hogy az sp^2 konfigurációjú szerkezetnek jóval nagyobb a Raman szórási hatáskeresztmetszete a többi konfigurációhoz viszonyítva, ezért a mért szórási spektrumokat azok a szerkezeti részek fogják dominálni, amelyek sp^2 hibridizációjú szén-szén kötéseket tartalmaznak. Ez utóbbi az oka annak, hogy az amorf szén Raman szórási spektrumát a mikrokristályos grafit Raman szórása alapján értelmezzük. Az amorf szénen mért Raman szórás diszperziójának a felismerése azonban rámutatott arra, hogy kizárólag a mikrokristályos grafit Raman szórása alapján az amorf szén spektruma nehezen magyarázható. A kutatási téma kidolgozása során a Raman szórás fontos vizsgálati módszer a kompozit anyag kötésszerkezetének a meghatározásában, így a vizsgálatok eredményessége szorosan kapcsolódik az amorf szén vékonyrétegek Raman spektrumának az értelmezéséhez, ami még ma is vita tárgyát képezi a szakirodalomban.

Az egyik izgalmas kérdés a szén alapú amorf vékonyrétegek Raman szórási sávjainak kiszélesedése és annak szerkezeti háttere. E kérdés megválaszolásában jelentős előrelépést hoztak azok a kísérleteink, amelyekkel kimutattuk, hogy ezüst kolloidot használva aktív közegként, felület erősített Raman szórást (SERS) lehet megfigyelni mind a szén alapú amorf vékonyrétegeken, mind pedig a pirolitikus grafiton. E módszer jelentősen megnövelte a szórási intenzitást, ugyanakkor a Raman mikroszkópban megfigyelhető ún. blinking jelenség révén a mérés feloldóképessége is javult.

SERS vizsgálatokat végeztünk hidrogénezett és hidrogén mentes gyémántszerű (DLC) vékonyrétegeken és az irodalomban először kísérletileg igazoltuk, hogy a G és D szórási csúcsok összetettek, több keskeny sávból állnak. A G szórási csúcsnak megfelelő hullámszám tartományban 1550, 1580 és 1620 cm^{-1} hullámszámoknál található összetevő sávok, amelyek az sp^2 szénatomok különböző térbeli szerkezetéhez rendelhetők. A D szórási csúcs ennél is több komponensből épül fel, különösen így van ez a hidrogénezett minták esetén. Itt meg kell jegyezni, hogy az amorf szén Raman szórásának több komponensre bontása nem új az irodalomban, azonban az összetevő sávok tényleges meglétét nekünk sikerült először igazolnunk. A SERS vizsgálatok emellett a D sáv sokkal összetettebb voltát mutatják és lehetővé teszik a különböző modellszerkezetekre elvégzett molekuladinamikai számolások eredményeivel való összevetést is. A kísérletekből a legfontosabb következtetés, hogy a szén alapú amorf vékonyrétegek Raman szórási sávjának kiszélesedése a több összetevő

komponens sáv létének a következménye. E keskeny összetevő sávok pedig különböző térbeli elrendeződésű és méretű, sp^2 szén-szén kötésekkel tartalmazó klaszterekhez rendelhetők.

Az amorf szén Raman szórásának értelmezése szempontjából fontos kérdés, hogy a grafit SERS spektruma milyen. Frissen hasított pirolitikus grafiton ezüst kolloidot alkalmazva SERS méréseket végeztünk. A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a nem egykristálynak tekinthető grafit G és D Raman szórás csúcsai a SERS spektrumban több, keskeny összetevő sávból állnak, amelyek helyfüggést mutatnak. Ezért ezeket a komponenseket lokális hibahelyekkel lehet magyarázni, ami a grafén sík rendeződését megtöri és esetleg kisebb klaszterek kialakulásához vezet. Ebben a tekintetben az amorf szénhez hasonló viselkedést figyelhetünk meg a SERS spektrumban.

A kémiai kötősszerkezet meghatározásában, különösen azoknál a vékonyrétegeknél, amelyek a szénen kívül más atomokat is (pl. H, O, N, ...) tartalmaznak az infravörös spektroszkópia önmagában is eredményes, de kiegészítője is lehet a Raman vizsgálatoknak. A kötősszerkezet felderítésére infravörös spektroszkópiai módszert is alkalmaztunk abban a kísérlet sorozatban, amelynél azt szerettük volna tisztázni, hogy a PECVD módszerrel készült vékonyrétegek szerkezetének alakításában milyen szerepet játszanak a plazmában kialakult nanoklaszterek.

TEM és AFM mérésekkel tanulmányoztuk a plazmából kivált nanorészecskék és a kialakult vékonyrétegek felületi tartományának morfológiáját. Méret- és alakeloszlási statisztikát készítettünk a nanoklaszterekre vonatkozóan és mértük ennek változását a leválasztási paraméterek függvényében. Megállapítottuk, hogy a leválasztási folyamatban paraméterként használt előfeszültségtől függ a vékonyréteg felületi morfológiája, nevezetesen a nagyobb előfeszültségnél a plazmában kialakult klaszterek azonosíthatók a film felületi tartományában. A kisebb előfeszültségeknél a réteg felületi tartományát nagyobb klaszterek alkotják viszonyítva a plazmában előforduló klaszterekhez. A kötősszerkezet jellemzésére végzett infravörös mérések a nanoklaszterekben és a vékonyrétegben ugyanazon karakterisztikus szerkezet jelenlétét igazolták, azonban a jellegzetes infravörös abszorpciós sávok a vékonyrétegekben kiszélesednek és intenzitásuk csökken köszönhetően a rétegeképződés során kialakult, feszültségeket tartalmazó amorf struktúrájának. Az infravörös spektrumok, kiegészítve a Raman szórás eredményekkel, hidrogénhez kapcsolódó sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomok jelenlétét is igazolták.

Az előzőekben már szó volt az sp^2 szén – szén kötésekről, amelyek az energetikailag kedvezőbb szerkezet miatt külön fázist alkotva, kisebb nagyobb méretű klaszterek formájában ágyazódnak be az sp^3 hibridizációjú szénatomok alkotta mátrixba. Ebben a tekintetben az amorf szén vékonyréteg egy sajátos **kompozit rendszer**, amelyben a különböző kötésű szénatomokat tartalmazó fázisok aránya, térbeli elrendeződése önmagában képes a réteg makroszkópikus tulajdonságait széles skálán hangolni.

Fotolumineszcencia méréseket és Raman szórás vizsgálatokat végeztünk különböző előállítási paramétereknél készült amorf szén vékonyréteg mintasorozatokon, hogy meghatározzuk az sp^2 kötésű szénatomokat tartalmazó klaszterek méretét, méreteloszlását és megvizsgáljuk, hogy ez változik-e a rétegvastagság növekedésével. Az amorf szén mintákon megfigyelhető fénykibocsátás az sp^2 szénfázis jelenlétével függ össze. A fotolumineszcencia emissziós spektrum részletes vizsgálatából megállapítottuk, hogy az különböző emissziós sávokból tevődik össze. Megmérve ezen összetevő sávok gerjesztési spektrumát, rezonancia jelenséget figyeltünk meg. A gerjesztési spektrumok maximumához tartozó foton energia függ a lumineszkáló centrumként viselkedő sp^2 kötésű fázis klaszterméretétől. A klaszterméret számolásához még meg kellett határozni a vékonyrétegek alapabszorpciós élét és tilossáv szélességét. A rezonancia gerjesztési spektrumok maximumához tartozó energia és az optikai tilossáv szélesség értékeit felhasználva, továbbá feltételezve egy sugárzó

rekombinációs modellt, amely az elektron-lyuk pár méreteffektus miatti lokalizációjára épül, meghatároztuk a lumineszcenciával megfigyelhető klaszterek méreteloszlását. A kapott értékek 9 – 12 Å között változnak.

A lumineszkáló amorf szén vékonyrétegek Raman szórásából az sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó klaszterek térbeli elrendeződésére tudunk következtetni, valamint arra, hogy ez az elrendeződés változik a rétegvastagsággal. Az sp^2 kötésű szeneket tartalmazó klaszterek döntően láncokat alakítanak ki a 60 nm, vagy ennél vékonyabb filmekben. A rétegvastagságot növelve 500 nm-ig a szerkezet sérült, vagy részben sérült benzol gyűrűket tartalmaz. Ugyanakkor egy fokozatosan növekvő mennyisége az ép, szubsztituált benzol gyűrűknek ugyancsak megfigyelhető a rétegvastagság növelésével. Vastagabb rétegeknél a kötési konfiguráció lényeges változása nem tapasztalható.

DLC rétegek előállítása felületmódosítással [11,14,17,19,20]

Az ultranagy molekulásúlyú polietilén gyakorlati felhasználásának lehetőségeit bővíti, ha felületi tartományát kemény, kopásálló réteggé alakítják. Korábbi kutatásaink során kimutattuk, hogy az ultranagy tömegű polietilént (UHMWPE) különböző ionokkal és gyorsított semleges gázmolekulákkal, pl. H_2 , He és N_2 , bombázva a felületről preferáltan hidrogén távozik és a-C:H típusú réteg alakul ki. Ezeket a kísérleteket tovább folytatva a polietilént PIII kezelésnek vetettük alá a fenti gázokból képzett plazmákban. A módosított felületeket XPS, Raman, fotolumineszcenciás és nanomechanikai módszerekkel vizsgáltuk.

Hidrogénben és héliumban amorf hidrogénezett szén, nitrogénben pedig amorf hidrogénezett szén-nitrid rétegek képződését tapasztaltuk. A beépült nitrogén mennyisége 13-20 atom % ($N/C = 0,18 - 0,30$). A nitrogénen kívül tekintélyes, a nitrogénhez hasonló mennyiségű oxigén is beépül a felületbe. A beépült nitrogénnek három kémiai állapotát azonosítottuk. A 398,3 eV-nál jelentkező nitrogént a két sp^2 szénhez kapcsolódó C–N=C típusú kötéshez, míg a 400,7 eV-nál lévő a sp^3 típusú N–C kötéshez, a 399 eV-nál lévő pedig a nem planáris N–C kötésekhez, valamint a nitril csoportokhoz ($-C\equiv N$) rendeltük.

Raman szórási, infravörös reflexiós és fotolumineszcencia vizsgálati módszereket alkalmazva a N, He és H kezelt minták vizsgálatára a szerkezet lényeges változását igazoltuk, nevezetesen a polietilén váz leépülését és jelentős hidrogén tartalom csökkenést a kezelt tartományban. Mindez együtt járt egy amorf szén réteg kialakulásával. Emellett a Raman mérések a He ionokkal kezelt mintákban jelentősebb mértékű grafítosodást mutattak a többi kezelt mintához képest. A fotolumineszcencia vizsgálatok eredményei, a polietilénre jellemző lumineszcencia sáv eltűnésével és egy új, széles emissziós sáv megjelenésével szintén amorf szénréteg kialakulását igazolják. Az új lumineszcencia sáv energetikai helyzetéből és az emissziós intenzitásból feltételezhető, hogy az sp^3 hibridizációjú szén-szén kötések tartalmazó mátrixba kis méretű, sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó klaszterek épültek be, szerkezeti kompozitot hozva létre.

A kezelt rétegeknek jelentősen megnövekedett a keménysége és a kopásállósága. A keménység növekedett az alkalmazott implantációs energiával, és állandó energiánál az iondózissal. 30 kV gyorsító energiánál és $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ iondózisnál a keménység növekedése mintegy négyszeres. A kopásállóság az iondózis függvényében 24 - 30 keV ion energiák esetén minimum görbe szerint változik. A vizsgált $0 - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózis tartományban a minimumot $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ -nél találtuk, ahol a kopás csökkenése mintegy négyszeres volt.

Szilíciummal adalékolt DLC rétegek:

kémiai szerkezet és nanomechanikai tulajdonságok [5,6,7,9,10,15]

Amint az az irodalmi előtanulmányokból ismerté vált, szilícium csökkenti az amorf szén vékonyrétegek belső feszültségét és kedvezően hat a rétegek termikus stabilitására, továbbá csökkenti az erősen nedves környezetben a rétegek sűrűlátsági koefficiensét. Ezen körülmények miatt választottuk az szilícium adalékkal előállított nanokompozitok kutatását a jelen téma keretében. A választásunk kialakításában további szempont volt, hogy a Si erős kovalens kötéseket képes létesíteni a szén mátrixszal, továbbá az oxigénnel és nitrogénnel, valamint különféle fázisokat alkot egyéb átmeneti fém adalékokkal.

Si tartalmú rétegek

Hidrogén mentes Si tartalmú rétegek

A két magnetronos porlasztással előállított rétegek Si tartalma széles határok között változtatható a magnetronokra kapcsolt teljesítmények szabályozásával. Az általunk növesztett rétegek 22 - 41 atom % szilíciumot tartalmaztak. A Si atomok kötési energiája 100,4 - 100,7 eV ($\pm 0,2$), ami egyértelműen Si-C kötések kialakulására utal. A szén kötési energiája 284,0 eV, ami az sp^3 típusú C-C kötésekre jellemző. A Si Auger paraméter értéke 1714,8 - 1715,2 eV, ami közelít az irodalomban közölt és SiC egykristályon elvégzett saját méréseink eredményeihez is. A kémiai eltolódások alapján Si klaszterek ill. SiC fázis jelenléte viszont nem mutatható ki.

A feltárt kötési szerkezetnek megfelelően a rétegek nanokeménysége, viszonylag nagy, 14 – 18 GPa közötti értékeket mutatott. A vizsgált tartományban a keménység a növekvő szilíciumtartalommal csökkent.

Hidrogént tartalmazó Si tartalmú rétegek [5,9]

A plazmasugaras CVD módszerrel TMS prekuzorból növesztett rétegek vizsgálata bebizonyította, hogy a plazmafolyamat során a kiindulási anyag 4:1 C/Si aránya a rétegben mindig kisebb lesz, 2,1 – 3,5 értékre csökken. Megállapítottuk, hogy minél nagyobb a plazma és az elektród közötti feszültség (*self-bias*), annál nagyobb lesz a növesztett rétegben a C/Si arány.

A Si atomok kémiai állapotát tekintve azok szén atomokhoz kötöttek, sokatomos Si, vagy SiC klaszterek kialakulása nem valószínűsíthető. Az Si tartalmú rétegek kémiai szerkezetének vizsgálatához a Si(KLL)-Si2p Auger paraméter előnyösen használható. A növesztett rétegek esetében ez a lineáris polimer és a 3 dimenziós kristályos Si-C közé esik (1714,3 – 1714,8 eV), ami a rétegek fokozottan térhálós jellegére, 3D szerkezetére utal. Kimutattuk továbbá, hogy a térhálóság növekszik a plazma self-bias értékével. A C1s vonal mellett jelentkező plazmon veszteségi csúcs 19,5 – 22,5 eV értékek között változik, míg a C/Si arány 2,0 – 3,5 között.

Ez utóbbiakkal összhangban a rétegek nanokeménysége és redukált modulusa a C/Si arány növekedésével lényeges növekedést mutat.

Si-O és Si-N tartalmú rétegek [6,7,10,15]

ECWR plazmaágyúval PIII berendezésben, pulzáló N_2^+ vagy Ar^+ ionbombázás közben növesztett rétegek a TMS prekuzorhoz képest (C/Si = 4) lényegesen kisebb széntartalommal (C/Si = 2,39 – 2,90) rendelkeztek, ami a nitrogén beépülésével hozható összefüggésbe. Ar jelenlétében (N_2 nélkül) növesztett rétegben a C/Si arány 3,7 volt. Kimutattuk továbbá, hogy jelentős nitrogén beépülés (N/Si = 0,7 – 0,9) történt. A széntartalom csökkenése függött a plazmában kialakuló feszültségkülönbségtől (*self-bias*), a legkisebb széntartalom csökkenést 400 V-nál észleltük.

A rétegekbe beépülő nitrogén részben a Si, részben a C atomokkal létesít kémiai kötést, amiről kémiai eltolódások is tanúskodnak ($N1s = 397,7 \pm 0,4$ eV, $Si2p = 101,4 \pm 0,2$ eV és $C1s = 284,4$ eV). Az N1s vonal kiszélesedése azt is igazolja, hogy a nitrogén egyes és kettős kötéseket is létesít a szénnel. A rétegekben a Si Auger paraméter értékei kisebbek, mint a szilícium-karbidé vagy a szilícium-nitridé, de közelítenek az utóbbiéhoz.

Az a-C:Si:H mintáknak a 488 nm-es gerjesztéssel mért Raman szórása a szilícium tartalom növekedésével a jól ismert G szórási csúcs eltolódásán kívül jelentős szórási intenzitást mutat az $1550 - 1600$ cm^{-1} hullámszám tartományban még nagy szilícium tartalomnál is. 785 nm-es gerjesztést használva sikerült egyértelműen igazolnunk az amorf szénre jellemző G szórási csúcs jelenlétét, ami új információ a Si atomok által okozott szerkezeti módosulásokat illetően. Vizsgálataink alapján azt mondhatjuk, hogy a Si jelentősen módosítja a szén film szerkezetét azáltal, hogy elősegíti az sp^2 hibridizációjú szénatomoknak láncokba történő rendeződését a gyűrűk helyett. A Si atomok eloszlása a szerkezetben azonban atomi méretekben nem egyenletes, mivel jelentős mennyiségű sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó gyűrű található a rétegekben, amely gyűrűk nem tartalmaznak szilíciumot.

A Si és O tartalmú DLC rétegek különböző tesztelő hullámhosszoknál mért Raman szórási eredményei azt mutatták, hogy a rétegek képződés során a Si beépülése a szerkezetbe szintén nem homogén. A Si atomok csökkentik az sp^2 hibridizációjú szénatomok gyűrűkbe rendeződését azáltal, hogy kedveznek az a-C:Si:H mintákhoz hasonlóan az sp^2 láncok kialakulásának. Az irodalomból is ismert eltolódása a G szórási csúcsonak a kisebb frekvenciák felé a Si atomoknak az sp^2 klaszterekbe való beépülését jelzi. Ugyanakkor a kétféle lézer hullámhosszoknál mért Raman szórás segítségével sikerült igazolnunk, hogy az aromás gyűrűt alkotó sp^2 klasztereknek még egy jól mérhető hányada megmarad a Si beépülése ellenére is. Az oxigén jelenléte csökkenti a szén mátrixba beépült Si mennyiségét, ugyancsak a $-SiH_x$ csoportok arányát a $-Si-O-Si-$ láncok képződése miatt.

A rétegek nanokeménysége $8 - 12$ GPa között, míg redukált modulusa $80 - 140$ GPa között változott, és mindkét érték csökkent az N/Si arány növekedésével. Az ionbombázott rétegeknek kisebb volt a keménysége és a redukált modulusa, mint a hasonló körülmények között előállított kezeletlen rétegekének. Kimutattuk, hogy egyértelmű, pozitív kapcsolat áll fenn a növesztés energetikája (*self-bias*) és a keménység között. Az oxigéntartalom növekedésével a keménység csökken.

Si-W és Si-Cr tartalmú rétegek

Megtartva a Si kedvező hatását, további előnyös tulajdonságok kialakítása céljából különböző átmeneti fémeknek a vékonyrétegek szerkezetébe való beépítését tanulmányoztuk.

A rétegek W tartalma a forrásokra kapcsolt teljesítmény függvényében $0 - 50$ atom % között változott és ezzel egyidejűleg a Si tartalom pedig $25 - 0$ atom % volt. A Si2p vonal kötési energiája $100,8 \pm 0,2$ eV, ami Si-C kötések kialakulását jelenti. A $W4f_{7/2}$ vonal kötési energiája $32,3 \pm 0,2$ eV, amely egyaránt jelenthet elemi állapotú fém, W-W, vagy W-C kötési állapotot. Termodinamikai megfontolások alapján viszont karbid kialakulása valószínűsíthető. A C1s vonal $284,2 \pm 0,2$ eV kötési energiája egyaránt jelenthet Si-C vagy sp^2 szerkezetű C-C kötéseket.

A krómos rétegek Cr tartalma a forrásokra kapcsolt teljesítmény függvényében $2 - 38$ atom %, Si tartalma pedig $26 - 14$ atom % között változott. A rétegek oxigén tartalma kisebb, mint 5 atom %. A kémiai eltolódások alapján elsősorban C-Si és C-Cr kötések jelenlétére következtethetünk. Kimutatható mennyiségű Si-Si és Cr-Si (szilicid) kötések nem észleltünk.

Tekintettel arra, hogy a kristályos W_2C nem mutat Raman aktivitást, ezért a Raman vizsgálatainkból elsősorban a szerkezetben található többi komponens kötési állapotairól és

térbeli elrendeződéséről kapunk információkat. Kimutattuk, hogy a W tartalom növekedése 4,5 és 23,9 atom % között nincs közvetlen hatással a mátrix kötősszerkezeti tulajdonságaira. Közvetett hatása azonban a C/Si arány megváltoztatásán keresztül érvényesül. A W tartalom növekedésével adott Si tartalom mellett a C/Si arány csökken. Ezért egyre több Si atom épül be az sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó klaszterekbe, így a hozzájuk rendelhető szórási csúcs frekvenciája a kisebb értékek felé tolódik el. Ennek a sávnak a relatív intenzitása a többi sávhoz viszonyítva a W tartalommal, és ennek következtében a csökkenő Si/C aránnyal növekszik.

A rétegek nanokeménysége a króm tartalmú rétegek esetén 13 – 22 GPa, míg a wolfram tartalmúak esetén 12 – 19 GPa között változott az összetétel függvényében.

Transzmissziós elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a W és Cr tartalmú Si–C rétegek is amorfok, általában 1 – 5 nm-es elnyújtott, esetenként ‘rendezett’ alakban elhelyezkedő nanoklaszterekből épülnek fel.

[Közlemények összeállítás alatt.]

Ni tartalmú rétegek [1,2,4,21]

A nikkeltartalmú rétegek szobahőmérsékletű növesztések esetén is döntően nanokristályos szerkezetűek, ellentétben az eddig tárgyalt Si tartalmú rétegekkel, melyek amorfok. XPS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a 400 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten növesztett rétegekben a kristályos fázisban a Ni a szénhez kötött, Ni_3C típusú karbidként. A karbid típusú szénatomok kötési energiája 281,3 eV, amely megfelel az irodalomban közölt értékeknek. A C1s vonal felbontása alapján megállapítható, hogy létezik egy 282,9 eV energiájú csúcs is, melyet a Ni_3C és a szén nanofázisok határán elhelyezkedő szénatomokhoz rendeltünk, olyanokhoz, melyek egyaránt kötöttek mindkét fázishoz. A szénatomok döntő hányada ezekben a rétegekben egy 284,5 eV-os komponenshez tartozik, amelyhez sp^2 C–C kötése rendelhető. A 400 °C-ot meghaladó hőmérsékleten növesztett rétegek esetében a karbid típusú szén csúcs eltűnik a spektrumból, kiváló egyezésben azzal az ismert körülménnyel, hogy a Ni_3C e hőmérséklet tartományban már nem stabilis, ezért elbomlik.

Kimutattuk, hogy a C–Ni és CN_x –Ni nano-kompozitok közül a N-tartalmúak keményebbek és a rugalmassági modulusuk is nagyobb a nitrogént nem tartalmazó C–Ni rétegnél. Az alacsony és közepes (<200 °C) hőmérsékleten növesztett rétegek kemények ($H = 10 - 14$ GPa), míg a magasabb hőmérsékleten növesztettek keménysége sokkal kisebb (4 – 8 GPa). A Ni és Ni_3C kristallitokat fullerén-szerű, ill. grafit síkok veszik körül. A 300 °C felett növesztett rétegekben a grafitos fázis vastagsága nagyobb, és ezzel összhangban a súrlódási együttható is kisebb.