

Nanoléptékű felületmódosítás kisnyomású plazmával és plazma-immertiós ionimplantációval: az összetétel és kémiai szerkezet jellemzése XPS módszerrel

MOHAI Miklós*, TÓTH András és BERTÓTI Imre

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A szerkezeti és funkcionális anyagok kedvező tömbi jellemzői nem mindig párosulnak kívánatos felületi tulajdonságokkal ezért azok felületét célirányosan módosítják a felhasználás követelményeinek mind tökéletesebb mértékű kielégítésére. A módosítás történhet a tömbtől eltérő összetételű réteg felvitelével, vagy az anyag összetételének és szerkezetének módosításával. Mindkét módszer világszerte intenzíven kutatott terület és hazai iskolái is kiépültek.^{1,2} Ismeretes, hogy a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságokat gyakran elegendő, ha a felület legkülső, néhány 1 – 100 nanométeres rétegében alakítjuk ki. A jelen közleményben összefoglalt kutatásaink, ezért is, kizárólag erre a mérettartományra korlátozódnak. A tervezhető módosítás nem nélkülözheti a megváltozott felület atomi szintű kémiai szerkezeti jellemzését, mely meghatározó jelentőségű az egyéb fizikai (elektromos, optikai), biológiai (nedvesedési, aktivitási, kompatibilitási) és mechanikai (keménységi, súrlódási, kopási) tulajdonságok kialakításában.

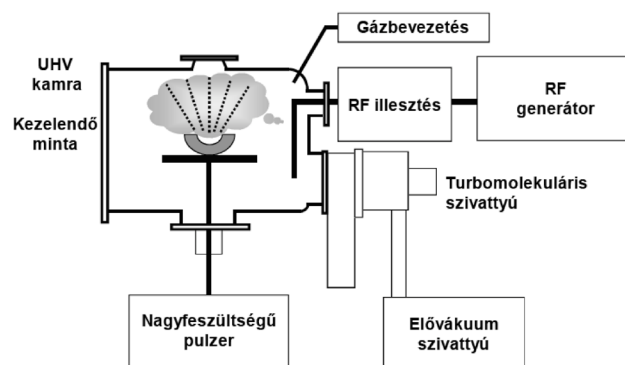
Jelen közleményben, mindenek előtt a kémiai technológiai gyakorlatban kevésbé elterjedt, és gyakorta a „fizikai technológiák” közé sorolt, felületmódosítási módszerek elvét¹ és az általunk leggyakrabban alkalmazott minősítő módszert,^{3,4} a röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS) mutatjuk be. Továbbá ismertetjük a kisnyomású plazmák aktiválással segített rétegnövesztéssel, valamint a plazmában keltett ionok implantációjával módosított felületek kialakítása és vizsgálata terén az elmúlt mintegy másfél évtizedben végzett, és a jelenleg is folyó kutatásaink eredményeit. A világszerte folyó kutatások kapcsolódó eredményeinek felsorolása meghaladja a jelen cikk kereteit, de a nemzetközi folyóiratokban publikált több mint 30 közleményünkben azok nagy számban megtalálhatók.

2. A felületmódosítás alkalmazott módszerei

2.1. Plazma immerziós ionimplantáció

A plazma immerziós ionimplantáció (*plasma immersion ion implantation*, PIII, vagy PI³) során a céltárgy-munkadarab körül rádiófrekvenciás energiaközléssel kisnyomású plazmát hozunk létre, melyre nagyfeszültségű, 30 – 50 kV-os egyenáramú impulzusokat szuperponálunk, úgy hogy a munkadarab képezze a negatív pólust. Ezáltal a plazmában lévő pozitív ionok — a katódtérben felgyorsulva — becsapódnak az céltárgy felületébe, azaz ionimplantáció megy végbe. Mivel a plazma viszonylag egyenletesen veszi körül a munkadarabot, a bonyolult, szabálytalan

alakú tárgyak is egy műveleti lépésben, minden oldalukon egyenletesen felületkezelhetők (1. ábra).



1. Ábra. A plazma immerziós ionimplantációs berendezés vázlata.

A hagyományos alkalmazások kezdetben szinte kizárólag a fém szerkezeti anyagok felületmódosítására (szerszámpipar, autópipar, repülőgépgyártás, hadiipar) irányulnak, pl. ausztenites acélok nitridálása, kemény, kopásálló felületi réteg kialakítása céljából. A módszert azonban nemfém anyagok, közöttük polimerek felületmódosítására a világon az elsők között adaptáltuk, legelőször az ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) mechanikai tulajdonságai jelentős javítására.

2.2. Plazmák aktiválással leválasztott rétegek

A plazmával aktivált kémiai gőzfázisú leválasztási módszerek (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD, vagy plasma activated chemical vapour deposition, PACVD) során a reakciót kisnyomású (nem egyensúlyi) plazmával aktiváljuk. A lejátszódó folyamatok mechanizmusa és kinetikája igen összetett.

A plazmának kétféle hatása van a leválasztás során: egyrészt megváltoztatja a gázösszetételt ionok, gerjesztett molekulák, gyökök, stb. képződése útján, másrészt megváltoztatja a felületi reakció kinetikai viszonyait a fellépő kis energiájú ionbombázással. Mindkét hatás csökkenti a szükséges leválasztási hőmérsékletet és növeli a réteg adhézióját.

A másik alkalmazott módszernél, a plazmák porlasztásánál a target anyagából építjük fel a réteget. A mágneses térrel is segített, ún. magnetronos porlasztást¹ gyakran a fizikai rétegnövesztések közé sorolják. Mint látni fogjuk, a szén alapú rétegek növesztésénél mi a porlasztást kombináltuk a PACVD módszerrel és így növesztettünk gyémántszerű szén réteget, egyidejűleg több atomféséssel adalékolva.

* Tel: 1 382 6556, e-mail: mohai.miklos@ttk.mta.hu

2.3. Atomi mélységű felületmódosítás plazmából

A plazmás felületmódosítás széles körben alkalmazott eljárás, amelynek során a plazmában keletkező pozitív és negatív ionok, gyökök, gerjesztett részecskék, elektronok és fotonok lépnek kölcsönhatásba a szilárdtestek felületével.

A módszer kiterjedt alkalmazását hatékonysága mellett a kezelési paraméterek nagy szabadsági foka is indokolja. Változtathatók pl. az olyan paraméterek, mint az alkalmazott gáz típusa, elegyek esetén gázösszetétel, nyomás, áramlási sebesség, kezelési idő, a gerjesztés típusa (egyenáram, váltóáram), frekvencia (rádióhullámú (RF) vagy mikrohullámú (MW) tartomány), feszültség és mágneses tér egyidejű alkalmazása.

A szén alapú nanoanyagok módosítása szempontjából a leglényegesebb az, hogy a kezelő plazma ionok energiája és dózisa pontosan, szabályozottan változtatható, lehetőséget adva arra, hogy a kezeléseket a felület legkülső, akár 1 – 2 monorétegre korlátozzuk.

A kezelés, hasonlóan a PIII módosításhoz, megváltoztatja a felület összetételét, kötősszerkezetét, nedvesedési és adhéziós tulajdonságait, kémiai reaktivitását, fehérje- és sejtmegekötő képességét, biokompatibilitását, stb., és lehetőséget nyújt a különféle heteroatomok (nitrogén, halogének), illetve funkciócsoportok bevitelére.

2.4 A módosított felület kémiai-szerkezeti vizsgálata röntgen-fotoelektron spektroszkópiával

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), mint ismeretes, egyszerre szolgáltat minőségi, mennyiségi és kémiai állapot (oxidációfok, szomszéd atomok elektronegativitása, stb.) információkat.^{3,4} A kémiai állapottól függően a törzselektronok kötési energiája is változik, és így az XPS spektrumban 0,2 – 10,0 eV nagyságrendű eltolódások jelentkeznek.

Még pontosabb eredményeket kapunk, ha figyelembe vesszük az Auger elektronok (a fotoionizáció során létrejött belső ionok relaxációjakor kilépő elektronok) eltolódását is. Egy fotoionizációs spektrumvonal kötési és egy Auger vonal kinetikus energiáját két dimenzióban való ábrázolása jelentősen segíti az elektronszerkezet tanulmányozását. Az azonos típusú vegyületek a kétdimenziós ábra azonos területére esnek, ezáltal a kémiai analógiák nagy bizonyossággal megállapíthatók.⁵⁻⁷

Az XPS felületérzékeny analitikai módszer, köszönhetően az elektronok kis közepes szabad úthosszának (*inelastic mean free path*, IMFP) a mért mintában, ami különösen alkalmas teszi nanoméretű rétegek vizsgálatára. A mért intenzitás adatok minden esetben érzékenyek a minta mélységi inhomogenitásra és a felület geometriájára.

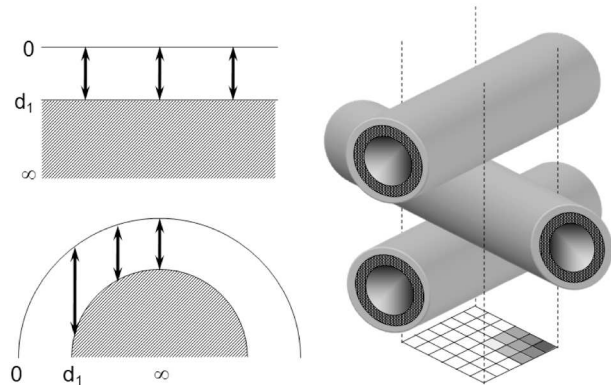
A leggyakrabban használt modell a „végtelen vastag homogén minta”, amely a vizsgált anyag elemi összetételét szolgáltatja. Inhomogén, sík minták (pl. módosított

nanorétegek) esetén az eredmény nem reális, csak közelítő információt ad az összetevők relatív mennyiségéről.

A nanoskálán tudatosan módosított sík vagy görbült felületű minták pontos összetételi jellemzése lényegesen komplexebb kiértékelést igényel. Ehhez szükséges programot (XPS MultiQuant) dolgoztunk ki, és azt mintegy két évtizede fokozatosan tovább fejlesztjük.⁸⁻¹⁰

Ismert összetételű vékony rétegek esetén vastagságuk könnyen kiszámítható. Görbült felületű mintáknál azonban a rétegek látszólagos (az elektron analizátor irányából megfigyelt) vastagsága pontról-pontra változik a felület mentén. Ha a sík modellt alkalmazzuk ezekre a mintákra, ez a rétegek vastagságának jelentős túlbecsléséhez vezet.

Gömbhöz és hengerhez hasonló részecskékből álló minták sok esetben előfordulnak a gyakorlatban. A számításokhoz a gömb vagy henger keresztmetszetét szegmensekre osztjuk és minden szegmenshez külön-külön kiszámítjuk az intenzitást, majd a vetületek területeivel súlyozott intenzitásokat összegezzük (2. ábra).⁹



2. Ábra. A réteg látszólagos vastagsága sík minta esetén a felület minden pontján azonos, görbült minta esetén változó. Nanocső halmaz esetén az emittált elektronok több soron is áthatolhatnak. A keresztelő csövek minden pontján más és más a rétegek látszólagos vastagsága és azok kombinációja.

Nanocsövek esetén nem alkalmazható az említett henger modell sem: nanocsöveknél nincs „tömbi” vastagságú anyag, mivel a cső fala általában elég vékony ahhoz, hogy a fotoelektronok áthatoljanak rajta (2. ábra).¹⁰ A nanocsövek összetételének jellemzésére elsőként speciális modellt fejlesztettünk ki, amely figyelembe veszi a számos, egymáson véletlenszerűen elhelyezkedő nanocső sorokból (kazalból) származó XPS intenzitást. A modell alkalmazható módosított felületű csövek, mind pedig a rájuk leválasztott rétegek esetén is.¹⁰

Amennyiben kémiai állapotok meghatározását és a mennyiségi elemzést következetesen, együttesen hajtjuk végre (minden komponenshez megfelelő mennyiségű és kémiai állapotú partner), akkor a vizsgált rendszerről alkotott kémiai-szerkezeti kép megbízhatóságát jelentősen növeljük, amint ezt, többek között a grafén felületmódosítása kapcsán bemutattuk.¹¹

3. A módosított felület széleskörű jellemzése

3.1. PIII módszerrel módosított polimerek

A polimerek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, ugyanakkor felületük jellemzői sok felhasználási területen koránt sem optimális. Alkalmazásuk szerkezeti anyagként valamint ortopédiai célra, például csípőízületek vágójaként a mechanikai, köztük is a keménységi és kopási tulajdonságok javítását igényli. Az egyre bővülő további orvos-biológiai alkalmazások területén egyéb tulajdonságai, pl. nedvesedés, bioinertesség vagy éppen bioaktivitás, kialakítása is előtérbe kerülnek. Mind ezen tulajdonságok tervezett módosításának lehetőségét kutattuk a PIII módszer segítségével. Kísérleteink döntő hányadát az ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) végeztük, amit az ízületi endoprotéziskénti alkalmazás motivált (3. ábra). Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a N_2 , He és H_2 plazmából végzett implantációt követően, továbbá széleskörűen tanulmányoztuk az N_2^+ implantáció módosító hatását.¹²⁻¹⁴



3. Ábra. Nitrogén plazma immerziós ionimplantációval kezelt polietilén csípőízületi endoprotézisek. A középső darab kezeletlen.

A 20 – 30 kV gyorsító feszültséggel és $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózissal implantált N_2^+ , He^+ és H_2^+ ionok hatását Raman spektroszkópiával vizsgálva megállapítottuk, hogy a kezeletlen minta $-CH_2-$ láncra jellemző sávok intenzitása lecsökken és 785 nm-es gerjesztésnél, mindhárom kezelés után azonos helyen jelenik meg a hidrogén tartalmú amorf szén (a-C:H) két széles sávja, 1341 cm^{-1} -nél a D és 1527 cm^{-1} -nél a G sáv. Viszont 488 nm-es gerjesztésnél kimutattuk, hogy a He^+ implantált minta grafitos jellege megnőtt.¹²

Elsőként végeztünk szisztematikus vizsgálatokat a nanomechanikai tulajdonságok javítása szempontjából előnyösnek ítélt N_2^+ PIII módosítás paramétereinek hatásának tanulmányozására.^{12,13,15,16} Széles, 15 – 30 kV energia- és $1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózis-tartományban végeztünk kezeléseket, melyekhez, a gyakorlati felhasználás lehetőségét szem előtt tartva, az ortopédiai implantátumok céljára használt szemikristályos UHMWPE (GUR 4150 HP) anyagból készítettük a mintákat. XPS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a felület legkülső 5 – 8 nm vastag rétegébe mintegy 13 – 20 atom % N és hasonló mennyiségű O épül be. Az N1s és O1s spektrumokat analizálva megállapítottuk, hogy mindkét atomféleség döntően három különböző kémiai állapotban van jelen, melyek megbízható azonosítását a szén-módosulatok kezelésénél tárgyaljuk. Rutherford

visszaszórás és Rugalmasan kilökött magok (RBS-ERDA) vizsgálatával kimutattuk, hogy a felületi réteg hidrogén tartalma egyidejűleg lényegesen lecsökken.^{12,13,15,16}

A mechanikai tulajdonságok vizsgálatánál, dinamikus nanoindentációval kimutattuk, hogy a felület keménysége a 15 – 30 kV tartományban szuperlineárisan változik az implantáció energiájával és a 0 – $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózis-tartományban lineárisan változik az iondózissal. Akeménység növekedése a legnagyobb energiájú — legnagyobb dózisu — kezelés után a kiindulási érték négyszeresére nőtt 100 nm mély indentációnál. Még nagyobb, mintegy ötszörös növekedést mértünk a felület külső rétegében, amikor az indentációt 50 nm-re korlátoztuk.¹⁷

A kopásra jellemző karcolás dóziszfüggésének vizsgálata $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ értéknél minimumot mutat, mind a 30, mind a 24 kV-os implantáció esetén. Összevetve a kezeletlen mintáival, mintegy négyszeres csökkenést találtunk, ami a kopásállóság hasonló mértékű növekedésére utal.¹⁷ Mindezek alapján, és figyelembe véve a perspektivikus gyakorlati hasznosítást csípőprotézisek vágójának kezelésére, az eljárást szabadalmaztattuk.¹²

Hasonló típusú kezeléseket alkalmaztunk nagy értékű műszaki műanyagok (PTFE+ N_2 , PET+He, PA6+ N_2 , PC+ N_2) különböző felületkémia és nanomechanikai tulajdonságok javítása céljából.^{13,16,18-21}

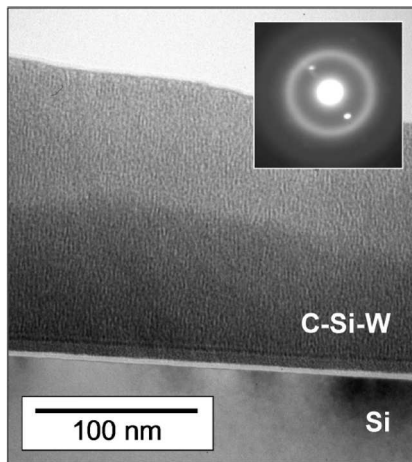
3.2. Plazmából leválasztott gyémánszerű (N, Si, Cr, W)-adalékolt szénrétegek

A modern műszaki gyakorlatban egyre szélesebb körben használnak szén-bázisú vékony rétegeket, kezdetben döntően a felület mechanikai tulajdonságainak javítására, napjainkban viszont a biológiai alkalmazások (pl. sztentek bevonása) kerültek előtérbe. Az elmúlt mintegy másfél évtizedben kiterjedten foglalkoztunk szén-alapú 50 – 500 nm vastag nanorétegek növesztésével egyenáramú (DC) vagy rádiófrekvenciás (RF) gerjesztésű plazma felhasználásával. Új, a széleskörű, az irodalmi ismereteken túlmutató kedvező tulajdonságok kialakítása céljából, a rétegeket különböző heteroatomokkal, nitrogénnel és szilíciummal, egyes esetekben krómmal és volfrámmal is adalékoltuk. A rétegek növesztése során felhasználtuk a nagy nitrogéntartalmú CN_x rétegek előállításához kialakított kísérleti berendezéseket^{20,22,23} és a szén porlasztása kapcsán nyert ismereteket. Kimutattuk, hogy a N_2 plazmában végzett porlasztáskor $(CN)_2$ képződik, ami döntő szerepet játszik a rétegek kialakulásánál.^{24,25} Rámutattunk, hogy az XPS-el kimutatott kémiai eltolódások alapján a CN_x rétegekben legalább három C–N kötéstípus valószínűsíthető.^{6,20,22,23,26}

Amorf szén (a-C), vagy hidrogén tartalmú (a-C:H) rétegeket Ar gázhoz kevert CH_4 , továbbá adalékolt a-C-Si, a-C-Si-O és a-C-Si-N rétegeket, tetrametil-szilán (TMS), hexametildisziloxán (HMDSO) és hexametildiszilazán (HMDSA) illékony prekursorokból szintetizálva növesztettünk.²⁷⁻³⁰ A gerjesztéshez speciális (elektron-ciklotron-hullámrezonancia, ECWR) RF plazma-ágyút használtunk. Az áramló gáz össznyomása 0.1-0.6 Pa volt.

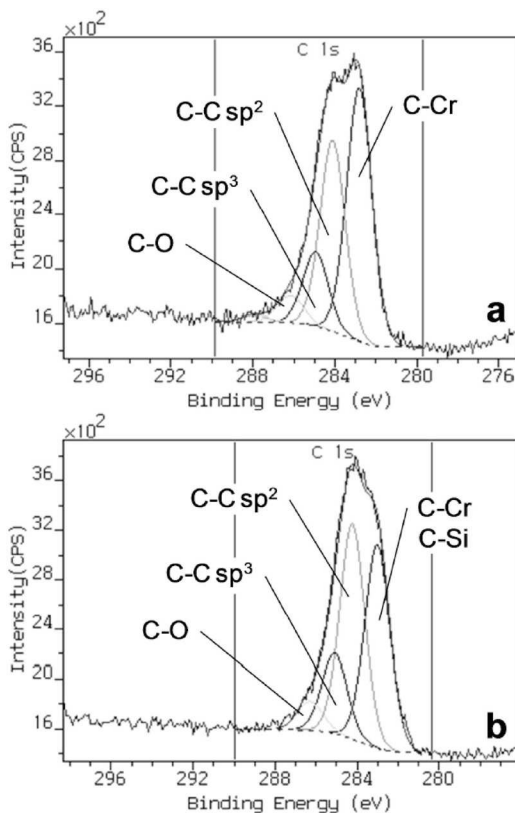
A plazmás (magnetronos) porlasztás esetén, egyidejűleg két targetet, az a-C-Si-Cr rétegeknél szén és króm, a-C-

Si-W rétegeknél pedig szén és Si-W kompozit targeteket porlasztottunk Ar^+ vagy N_2^+ ionokkal.^{7,30} Egyes kísérleteknél a szilíciumot TMS prekuzorral vittük be (kombinált PVD-PACVD szintézis).



4. Ábra. Az a-C-Si-W film keresztmetszetének elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós képe (23 atom % Si, 24 atom % W).

A vizsgálatok céljára célszerűen polírozott Si-egy kristálylapkák felületére deponáltuk a rétegeket. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink szerint a rétegek kristályszerkezete döntően amorf, viszont a 23 atom % Si és 24 atom % W tartalmú rétegekben 2 – 5 nm-es klaszterek mutathatók ki¹⁸ (4. ábra).

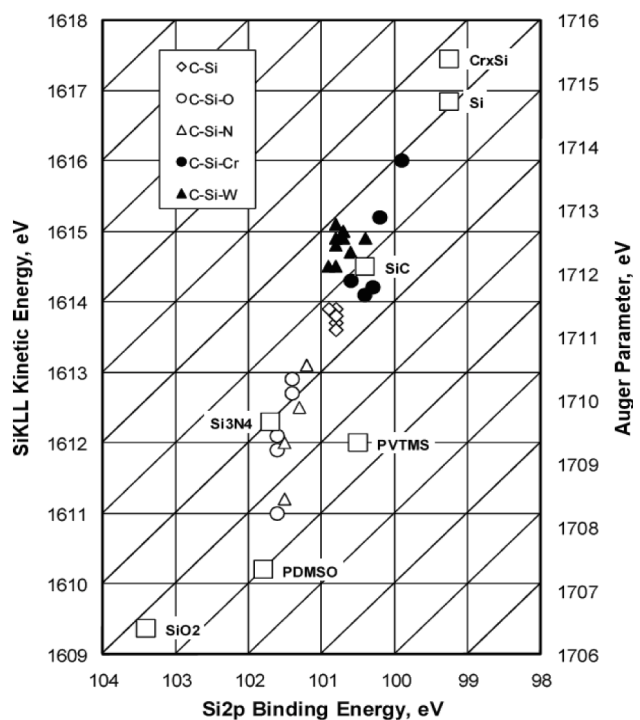


5. Ábra. A C 1s vonal alakja és a különféle kémiai állapotok: (a) C-Cr (46,8 atom %) és (b) C-Si-Cr (23,4 atom % Si és 6 atom % Cr)

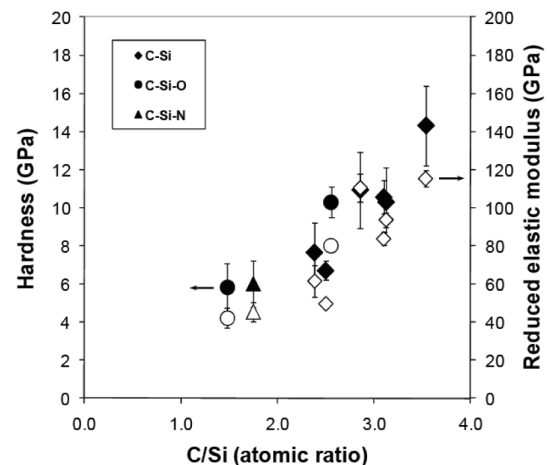
A kémiai szerkezet vizsgálata során megállapítottuk, hogy mind a N, mind a Si kovalens kötések képez a C mátrixban.

Nitrogén (és oxigén) jelenlétében a stabilisabb Si-N (és Si-O) kötések is kialakulnak.^{7,33} Cr és W adagoláskor fémkarbid-szilicid vegyes kötések is létrejönnek, amit a C 1s spektrumok (5. ábra), valamint a Si(KLL) Auger- és a Si2p elektron-vonalak együttes eltolódása alapján mutattunk ki^{7,30} (6. ábra).

Kapcsolatot mutattunk ki a rétegek összetétele kötés szerkezete elektronszerkezeti jellegzetességei és nanomechanikai tulajdonságai között. A PACVD a-C-Si(O,N) rétegek keménysége a C/Si atomarány 1.5 – 3.7 közötti növekedésével, 4 – 15 GPa között,³⁴ míg a porlasztott a-C-Si-W rétegeké, a W tartalom 0 – 50 atom % közötti növekedésekor, 11 – 18 GPa között változik (7. ábra). Kimutattuk továbbá, hogy az a-C-Si rétegek karcolással szemben mutatott ellenállása és kötése a hordozóhoz W adalékolással lényegesen növelhető.⁷



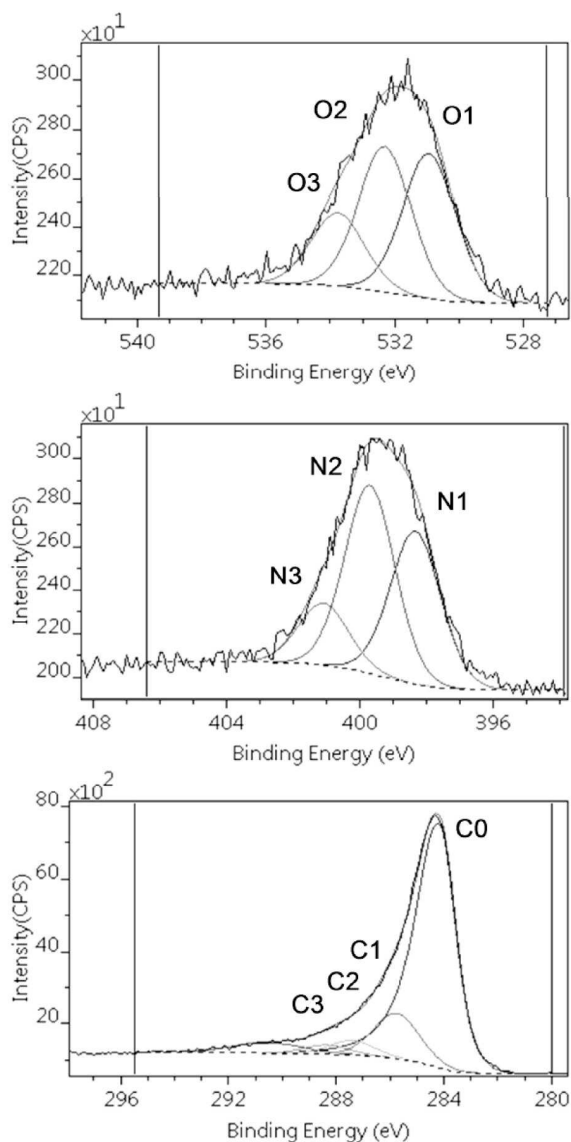
6. Ábra. A szilícium kémiai állapotainak helyzete az Auger-paraméter ábrán.



7. Ábra. A C-Si, C-Si-N és C-Si-O amorf filmek keménysége és redukált elasztikus modulusa a C/Si atomarány függvényében.

3.3. Atomi mélységben módosított szén-módosulatok: nanocsövek, grafénoxid, grafén

A szén alapú, jól rendezett szerkezetű nanoanyagok különleges fizikai-kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően számos ígéretes alkalmazás előtt állnak, mint például szerkezeti anyagok, téremissziós források vagy gyógyszer vivőanyagok.^{35,36} A legtöbb alkalmazás megköveteli az ilyen típusú anyagok felületének valamilyen módosítását: a felületi csoportok befolyásolják a nedvesítést, a savas-bázikus tulajdonságokat, stb. A reaktív felületi csoportok szükségessé teszik a további módosítók, pl. bioaktív molekulák kapcsolódásához is.



8. Ábra. A nitrogén plazmakezelt grafén különféle kémiai állapotokra bontott O1s, N1s és C1s spektrumai.

A szénelapú anyagok közül a többfalú szén nanocsövek,³⁵ a többretegű grafén³⁵⁻³⁷ és az egyrétegű grafén oxid³⁵ felületmódosítását vizsgáltuk kisnyomású nitrogén plazmakezelés során. Az eredményeket összevetettük a grafén síkokból álló, a bázislap szerint pontosan orientált grafít egykristály (HOPG) kezelésekor kapott változásokkal.

Minden szénelapú nano-anyag felülete eredményesen módosítható a kisnyomású plazmával. Már 10 perces kezelés 4 – 10 atom % nitrogén beépülését eredményezi.

A nitrogén valamennyi kezelt mintában három kötésiállapotban (1. táblázat) épül be: piridin (N1) és pirrol (N2) szerkezetű gyűrűbe, valamint a grafít síkba helyettesítésként (N3). Az N1 és N2 típusok aránya növekszik a növekvő gyorsító feszültséggel. Ez magyarázható azzal, hogy az ilyen szerkezetek csak a grafít sík szélén vagy a hibahelyein („lyukak”) lehetnek. Az ionok nagyobb energiája a szenet nagyobb mértékben porlasztja, több hibahelyet generálva. A szén porlasztása kémiai úton, (CN)₂ formában történik.^{25,26} Ugyanezzel magyarázható, hogy a HOPG mintába 50 V feszültség esetén lényegesen kevesebb nitrogén épül be.

Az szennyező oxigén szintén három típusban található (1. táblázat): karbonil (O1), éter, epoxi, C=O észterben és anhidridben (O2), valamint karboxil és –O–C= észterben és anhidridben (O3).

A nitrogén és oxigén kémiai állapotok minőségi és mennyiségi szempontból teljes összhangban vannak a szén kémiai állapotaival (1. táblázat). Hasonló kémiai állapotokat azonosítottunk kémiailag kezelt mintán is.³⁵

A kezelés mélységét negatív gyorsító feszültség alkalmazásával változtattuk. Megállapítottuk, hogy az általunk használt 0 – 200 V esetén a behatolás nem haladja meg a 2 – 4 monoréteg vastagságot. Ezek az eredmények megfelelnek a N₂⁺ ionok számításokkal (SRIM program) meghatározott az behatolási mélységének és az XPS intenzitásból számított rétegvastagságoknak is.^{10,33,35,36} Nanocsövek esetén az utóbbi számításokat az általunk kifejlesztett modellel (*Layers-on-Nanotube*) lehet elvégezni.¹⁰

A gyorsító feszültség beállításával elértük, hogy a kezelése a felület 1 – 2 monoatomos rétegre korlátozódjanak. Ezáltal biztosítható, hogy a kezelésekor mind a többfalú nanocsövek, mind a többretegű grafén megőrizze eredeti szerkezetét. A plazmás felületmódosítás lényegesen „kíméletesebb”, mint a hagyományos (hosszú idejű kezelés koncentrált oxidáló savakkal) kémiai funkcionálizálás.

1. Táblázat. A nitrogén plazmával kezelt szénelapú nanoanyagok C1s, N1s és O1s vonalainak komponenseinek kötési energiái és kémiai állapotai.³⁶

Komponens	Energia (eV)	Kémiai állapot
C0	284.3 ± 0.1	sp ² C–C a grafít / grafén síkban
C1	285.8 ± 0.2	C–N kötés piridin gyűrűben, amin, hidroxil, éter, epoxi
C2	287.4 ± 0.2	C–N kötés a grafít síkban, karbonil
C3	288.5 ± 0.2	amid, karboxil, észter
N1	398.3 ± 0.2	sp ² N piridin gyűrűben
N2	399.7 ± 0.2	sp ² N pirrol / diazin gyűrűben
N3	400.9 ± 0.2	C helyettesítése a grafít / grafén síkban
O1	530.6 ± 0.3	karbonil
O2	532.0 ± 0.2	éter, epoxi, alkohol, észter C=O
O3	533.4 ± 0.3	észter C–O–C, karboxil OH

4. Kísérleti rész

Polimer anyagok a PIII kezelésekhez: PE ortopédiai implantátumok céljára használt szemikristályos UHMWPE (GUR 4150 HP PolyHi Solidur), továbbá három műszaki polimer, PET-Docapet (Ensiger), PTFE-GAPI, PA-PA6-Ertalon (Erta DSM), PC-Axxis PC(Axxis DSM).

A PIII kezelések ANSTO (Ausztrália) készülékkel történtek. A plazmához 4N5 nitrogént alkalmaztunk $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) sebességgel, $3 \cdot 10^{-1}$ Pa nyomáson, 27 MHz frekvenciával és 75 W RF teljesítménnyel. Az alkalmazott gyorsító feszültség 15 – 30 kV.

Amorf szén (a-C), vagy hidrogén tartalmú (a-C:H) rétegeket Ar gázhoz kevert CH_4 , továbbá adalékolt a-C-Si, a-C-Si-O és a-C-Si-N tetrametil-szilán (TMS), hexametil-disziloxán (HMDSO) and hexametil-diszilazán (HMDSA) illékony prekursorokból. A gerjesztéshez speciális (elektron-ciklotron-hullámrezonanciás, ECWR) RF plazma-ágyút használtunk. Az áramló gáz össznyomása 0.1 – 0.6 Pa volt.

A plazmás (magnetronos) porlasztás esetén egyidejűleg két targetet, az a-C-Si-Cr rétegeknél szén és króm, a-C-Si-W rétegeknél pedig szén és Si-W kompozit targeteket porlasztottunk Ar^+ vagy N_2^+ ionokkal. A vizsgálatok céljára célszerűen polírozott Si-egy kristálylapok felületére deponáltuk a rétegeket.

A felhasznált szén nanoanyagok: szintetikus grafit (Aldich, USA) dezintegrációval készült grafén, kereskedelmi grafén oxid, pirolitikus grafit (NT-MDT Co, Oroszország).

A plazmás felületmódosítást az XPS készülék preparációs kamrájában, *in situ* végeztük. A végvákuum $< 1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Nagytisztaságú (5N5) nitrogént használtunk, 5 Pa nyomáson, 13,56 MHz frekvencián, 100 W teljesítménnyel.

Az XPS méréseket Kratos XSAM 800 spektrométerrel, $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ (1253,6 eV) gerjesztő sugárzással végeztük, *Fixed Analyser Transmission* felvételi módban (pass energy 40 eV). A kvantitatív összetétel és a kémiai állapotok vizsgálatához az alkotók nagyfelbontású régióspektrumai 0,1 eV lépésközzel készülnek. A spektrumok felvétele és értékelése a Kratos Vision 2, mennyiségi értékelése és a modellszámítások az XPS MultiQuant 7 programokkal⁸ történtek (<http://aki.ttk.mta.hu/XMQpages/XMQhome.htm>).

A nanomechanikai mérések NanoTest 600 (Micro Materials Ltd, UK) nanoindenterrel készültek. A koptatási kísérleteket háromoldalú Rockwell gyémántcsúccsal végeztük.

Összefoglalás

A közleményben a kisnyomású plazmás aktiválással segített rétegnövesztéssel, valamint a plazmában keltett ionok implantációjával néhány 1 – 100 nanométeres vastagságban módosított felületek kialakítása és vizsgálata terén az elmúlt másfél évtizedben végzett és jelenleg folyó kutatásaink eredményeiről számolunk be.

Ismertetjük a kémiai technológiai gyakorlatban nem túl elterjedt kisnyomású plazmában végzett felületmódosítások

három alkalmazott módszerének, a plazma-immersziós ionimplantációnak, a plazmával aktivált rétegnövesztésnek és az atomi mélységű felületmódosításnak az elvi alapjait, továbbá a felület minősítésére kiterjedten használt XPS módszer továbbfejlesztését, a pontosabb felületi összetétel és szerkezet meghatározását segítő eredményeinket is.

Bemutatjuk, hogy a PIII módszerrel a polimerek felületi szerkezete lényegesen megváltozik. Nitrogén atomok beépítésével polietilénbe, a dózis függvényében szisztematikusan változtatható a felület keménysége és többszörösére növelhető kopási ellenállása is. Rámutattunk ennek alkalmazási lehetőségére hosszabb élettartamú ortopédiai implantátumok, pl. csípőízületi vágák céljára. Ismertetjük a szerkezeti változásoknak a hatását az elektromos és optikai jellemzőkre.

Tisztáztuk a heteroatomok kémiai szerkezetét és összefüggését a makroszkópos sajátságokkal, köztük a nanomechanikai és tribológiai tulajdonságokkal, a plazmából leválasztott gyémántszerű, különféle heteroatomokkal (N, Si, Cr, W) adalékolt szénrétegekben.

Szén-nanofázisok, köztük többfalú nanocsövek, grafénoxid és grafén felületét tervezetten módosítottuk N_2 plazmában, mindössze 1 – 4 atomi réteg mélységben, megőrizve a fázisok jellegét és integritását. Számítási módszert dolgoztunk ki a nanocsöveken kialakított módosított réteg vastagságának meghatározására. XPS mérésekkel meghatároztuk a kialakult C–N kötések típusait, összhangban a partnerek relatív mennyiségi viszonyaival.

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a K-109558 számú OTKA pályázat támogatta. A szerzők köszönetüket fejezik ki Gulyás Lászlónak a kísérleti munkában nyújtott hathatós segítségével.

Hivatkozások

1. *Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti, I.; Marosi, Gy.; Tóth, A.; Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**.
2. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*; Csanády, A.; Kálmán, E.; Konczos, G.; Eds.; ELTE Eötvös Kiadó: Budapest, **2009**.
3. Bertóti, I.; Tóth A. A felületvizsgálat korszerű módszerei, *In Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti, I.; Marosi, Gy.; Tóth, A.; Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**, pp. 115-143.
4. Bertóti, I. Nanoszerkezetű anyagok felületének jellemzése elektron- és ionspektroszkópiával, *In Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*; Csanády, A.; Kálmán, E.; Konczos, G.; Eds.; ELTE Eötvös Kiadó: Budapest, **2009**, pp. 182-203.
5. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Révész, M. *Acta Chim. Hung.* **1993**, *130*, 837-855.
6. Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *151*, 194-203.
7. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *206*, 630-639.
8. Mohai, M. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 828-832.
9. Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 805-808.
10. Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 1130-1134.

11. Bertóti, I.; Tóth A. A felületmódosítás korszerű módszerei, *In Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti I., Marosi Gy., Tóth A., Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**, pp. 95-114.
12. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Szépvölgyi, J.; Ujvári T.; Mészáros, T.; Juhász, I. Eljárás polimer alapú ortopédiai implantátumok kopásállóságának javítására, *Magyar szabadalom P0700445*, **2007**.
13. Tóth, A.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 2898-2908.
14. Tóth, A.; Ujvári, T.; Bertóti, I.; Szilágyi, E.; Keszthelyi, T.; Juhász, A. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1041-1043.
15. Veres, M.; Füle, M.; Tóth, S.; Pócsik, I.; Koós, M.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 211-215.
16. Tóth, A.; Bertóti, I.; Mohai, M.; Ujvári, T. *Mater. Sci. Forum* **2007**, *537*, 255-261.
17. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Ujvári, T. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 6839-6842.
18. Tóth, A.; Veres, M.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10815-10820.
19. Veres, M.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J.; Tóth, S.; Himics, L.; Koós, M. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *263*, 423-429.
20. Kereszturi, K.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6385-6389.
21. Tóth, A.; Veres, M.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Nucl. Instrum. Methods. B* **2011**, *269*, 1855-1858.
22. Ujvári, T.; Szikora, B.; Mohai, M.; Tóth, A.; Keresztury, G.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1200-1204.
23. Ujvári, T.; Tóth, A.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J.; Bertóti, I. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 63-69.
24. Nemes, L.; Mohai, M.; Donkó, Z.; Bertóti, I. *Spectrochim. Acta A* **2000**, *56*, 761-767.
25. Kutasi, K.; Donkó, Z.; Mohai, M.; Nemes, L.; Marosi, G. *Vacuum* **2002**, *68*, 311-319.
26. Ujvári, T.; Kolitsch, A.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1149-1152.
27. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 183-187.
28. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 188-191.
29. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 954-958.
30. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 6420-6424.
31. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 538-543.
32. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Ujvári, T.; Szépvölgyi, J.; Veres, M.; Radnóczy, G.; Sedlacková, K. Si- and W-containing carbon based nanocomposite thin films: chemical and nanomechanical properties, *Proceedings on CD of 18th Internat. Symp. Plasma Chem.*, Kyoto University, Japan, **2007**.
33. Tóth, A.; Bertóti, I.; Khotimsky, V. S. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22*, 551-555.
34. Bertóti, I.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J. *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 965-968.
35. Bertóti, I.; Mohai, M.; Balázs, Cs.; László, K.; Szépvölgyi, J. *Open Chem.* **2015**, *13*, 451-456.
36. Bertóti, I.; Mohai, M.; László, K. *Carbon* **2015**, *84*, 185-196.
37. Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'ko, G. P.; Bertóti, I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Gun'ko, V. M.; László, K. *Carbon* **2012**, *50*, 577-85.

Nanoscale surface modification by low-pressure plasma and plasma immersion ion implantation: Characterisation of the composition and chemical structure by XPS

Synthesis and nano range (1 – 100 nm) surface modification of various carbon based materials by low pressure plasma and their and complex characterisation, having been performed in the last 10 – 15 years, are described and the published results are summarised in this paper.

As being non-conventional chemical technique, the basic principles of the low pressure plasma based surface modification, e.g., the plasma immersion ion implantation, the plasma activated layer deposition and the atomic-scale surface modification, are described. These advanced methods, offer precise control over the surface composition and structure. Among the complex chemical and nanomechanical characterisation methods, the widely known X-ray photoelectron spectroscopy and its special applications for these nanomaterial systems developed by the authors, are also shown.

The surface composition and structure of ultra high molecular weight polyethylene is modified by plasma immersion ion implantation (PIII). It is demonstrated that the hardness and wear of this medical grade polyethylene can be systematically changed, as the function of ion does, by incorporating nitrogen atoms. Application of this modification procedure (patented by the authors) forecasts increasing of the service lifetime of human hip joint endoprostheses.

The surface composition and structure of four engineering polymers (PET, PTFE, PA, PC) are also modified by PIII. Plasma gases (N₂, He, H₂) and plasma parameters are varied according to fractional factorial design. Systematic changes in the nanomechanical, electrical and optical properties are determined and are correlated with the measured surface composition and chemical structure.

Variously doped (N, Si, Cr, W) diamond-like carbon layers are deposited from low pressure N₂ and Ar plasmas. The composition and chemical structure of the heteroatoms are determined by XPS. Correlations of the above data with the macroscopic properties, including nanomechanical and tribological ones, are broadly discussed.

The surface of carbon nanophases, including multi-wall nanotubes, graphene oxide and graphene, is modified by low energy (0–100 eV) N₂ plasma, restricted intentionally to the top 1 – 4 atomic layers. This treatment preserves the integrity and characteristics of these multilayer phases. A novel method is proposed for determination of chemical composition on these surfaces. Detailed chemical structure determination of the various C–N bonds is described and interrelated with the accurate quantitative analysis data. The good correlations found strengthen the assignment of the types of various bonds.