

**Nanokristályos gyémánt és más szénszerkezetek
Raman-szórása különböző gerjesztő
hullámhosszakkal**

MTA Doktori értekezés tézisei

Veres Miklós

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Budapest

2019

A kutatások előzményei

A szén kristályos módosulatai, a grafit és a gyémánt, széles körben ismertek. Bár ugyanazon elem atomjaiból épülnek fel, az elektronkonfiguráció különbsége miatt számos tulajdonságuk tekintetében nagyon távol állnak egymástól: míg a gyémánt a világ legkeményebb anyaga és nagy tilossávval rendelkező szigetelő, az atomi síkok mentén könnyen hasadó grafitot például írásra vagy elektromosan vezető száraz kenőanyagként hasznosítják. A kétféle hibridizáció előnyös tulajdonságai nanokompozitokban egyesíthetők, mint amilyen a (hidrogénezett) amorf szén vagy a nanokristályos gyémántszerkezet is. Előbbiben a különböző hibridizációs állapotú szénatomok (és a hidrogén) rendezetlen szerkezetet alkotnak, amelyben ugyanakkor az sp^2 -hibridizáció jelentette kényszer meggátolja a szénatomok teljesen véletlenszerű eloszlását (mivel az sp^2 -hibridizált szénatomok az egymással létrehozott kémiai kötések preferálják, az így létrejött sp^2 -klaszterek az az sp^3 -hibridizált szénatomok mátrixába lesznek beágyazva). A nanokristályos gyémánt vékonyrétegekben már rendezett alkotórészek, gyémántkrisztallitok is találhatók, amelyek között a teret a szemcsehatár és amorf szénfázis tölti ki. Mindkét anyag jellemzőinek alakításában fontos szerepet játszik az sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok aránya és topológiája (és a hidrogéntartalom), amelyek a nanokristályos gyémánnál kiegészülnek a krisztallitok méretével és mennyiségével, valamint a kristályrácsban található hibahelyek és a szemcsehatárok sajátosságaival is. Ezen makroszkopikusnak mondható paramétereket végső soron a kötésszerkezet határozza meg, ezért annak részletes tanulmányozása a szerkezet és a tulajdonságok megismerése mellett a gyakorlati alkalmazások kulcsa is.

A roncsolás- és kontaktmentes Raman-szórás a kötésszerkezet vizsgálatának széles körben alkalmazott módszere. Mivel képes különbséget tenni az sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok kötési között, különösen alkalmasnak bizonyult a szénszerkezetek jellemzésére: csak a Raman-spektroszkópiai adatokból meghatározható például egy nanocső minden lényeges jellemzője (átmérője, kiralitása és elektronszerkezete); a grafénmintában található síkok száma; az sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok aránya az amorf szénszerkezetekben, de akár a néhány nanométeres gyémántkrisztallitok mérete vagy belső feszültsége is. A szerkezetről további információval szolgálnak a több gerjesztő hullámhossz használatával végzett Raman-mérések, melyeknek több előnye is van. Egyrészt, a gerjesztő hullámhossz megfelelő megválasztásával elkerülhető a Raman-szórás

rögzítését zavaró fotolumineszcencia. Másrészt, amennyiben sikerül rezonáns Raman-szórást gerjeszteni (azaz a gerjesztő fotonenergia közel azonos a közeg valamely elektronátmenetének energiájával), jelentősen megnő a szórási hatáskeresztmetszet és ezzel az érzékenység is. Harmadrészt, különböző elektronszerkezettel rendelkező szerkezeti egységek alkotta mintáknál – például különböző átmérővel, kiralitással és tilossávval rendelkező nanocsövekből álló kötegeknél, vagy akár különböző méretű és topológiájú klasztereket tartalmazó amorf szénszerkezeteknél – a gerjesztő hullámhossz változtatásával a Raman-rezonancia az egyes építőkövekre hangolható, így szelektíven kierősíthetők azok rezgései, és lehetővé válik a szerkezet bizonyos komponenseinek részletesebb tanulmányozása.

Az amorf szénszerkezetek és nanokristályos gyémánt vékonyrétegek Raman-spektrumainak értelmezését a látható tartományba eső gerjesztő hullámhosszakkal mért adatokra dolgozták ki részletesen. Mások mellett a hidrogénezett amorf szénszerkezetek közeli infravörös hullámhosszal gerjesztett Raman-szórásának tanulmányozásakor egyetemi doktori kutatásaim keretében elért saját eredményeim is rámutattak az addigi értelmezés hiányosságaira és az ilyen minták több gerjesztő hullámhosszal való jellemzésének fontosságára. Korábbi vizsgálataimmal igazoltam, hogy az amorf szenek Raman-spektrumának két komponensre való felbontása csak a látható tartományba eső gerjesztő hullámhosszaknál működik jól, közeli infravörös gerjesztő fényforrás használatakor a rezonáns Raman-szórás miatt további sávok is megjelennek a spektrumban, melyek új szerkezeti egységek tanulmányozását teszik lehetővé. Erre a megközelítésre, azaz a szerkezet különböző komponenseihez tartozó Raman-csúcsok több gerjesztő hullámhossz alkalmazásával való szelektív kierősítésére támaszkodtam a rendezett és rendezetlen szénszerkezetek sajátosságainak azok Raman-szórásán és így kötésszerkezetén keresztül történő tanulmányozását célzó és a jelen dolgozatban bemutatott későbbi kutatómunkám során.

Célkitűzések

Kutatásaim célja amorf és kristályos szénszerkezetek több hullámhosszal gerjesztett Raman-szórással történő tanulmányozása, és a kötésszerkezet

sajátosságainak a szerkezet különböző építőköveihez tartozó szórási csúcsok így elérhető szelektív kierősítésével történő felderítése volt. Ehhez a következő konkrét feladatokat határoztam meg:

- a kötésszerkezet rétegnövekedés során fellépő változásainak közeli infravörös gerjesztésű Raman-szórással történő követése az intenzív fotolumineszcencia-háttér miatt korábban vizsgálhatatlannak hitt polimerszerű amorf szénrétegekben;
- polimerek ionimplantálása során keletkező amorf szénszerkezet, és különösen a polimer kezelt és a kezeletlen mélységi tartományai közötti átmeneti határréteg vizsgálata a gerjesztő hullámhossz, valamint a Raman-gerjesztés mélységének változtatásával;
- ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek szerkezetváltozásának tanulmányozása a növekedés kezdeti, háromdimenziósról kétdimenzióssá váló szakaszában különböző szerkezeti egységek Raman-szórási sávjainak szelektív kierősítésével;
- nanogyémánt vékonyrétegek és szemcsék szemcsehatárain található szerkezeti egységek közvetlen vizsgálata a hozzájuk rendelhető Raman-szórási sávok szelektív kierősítésével;
- nanokristályos gyémántfelület szerves molekulákkal való funkcionálásának igazolása rezonáns Raman-spektroszkópiai mérésekkel.

Vizsgálati módszerek

A dolgozatban bemutatott eredmények elsősorban szénszerkezetek Raman-szórásának tanulmányozása során születtek. A Raman-szórás során a fény a közegben rugalmatlanul szóródik, azaz a beeső és szórt fotonok energiája különbözik. Az energiakülönbség megegyezik a közeg elemi gerjesztéseinek (molekula- és/vagy rácsrezgéseinek) energiájával, és a foton energiaváltozása pozitív vagy negatív lehet, azaz a kölcsönhatás egy elemi gerjesztés megsemmisülésével vagy keltésével is járhat. Amennyiben a beeső foton energiája a közeg egyik elektronátmenetének energiájával azonos, rezonáns

Raman-szórás lép fel, melynek hatáskeresztmetszete több nagyságrenddel meghaladja a normál Raman-szórását. Az érzékenység ennél is nagyobb növekedése érhető el a felületerősített Raman-szórással, melynek során a beeső és/vagy a szórt foton elektromágneses tere plazmonikus szerkezetek lokális vagy kollektív felületi plazmonjaival hat kölcsön.

A kísérletek jelentős részét Renishaw 1000 mikro-Raman-spektrométeren végeztem. Gerjesztéshez ultraibolya (325 nm), látható (488, 532 és 633 nm), valamint közeli infravörös (785 nm) hullámhossztartományban emittáló lézereket használtam, és a gerjesztő nyalábot a mikroszkóp segítségével 1–20 mikron közötti méretűre csökkentettem. Az ultrananokritályos gyémánt vékonyrétegeken és gyémánt nanoszemcséken végzett konfokális pásztázó Raman-mérések WITEC Alpha 300R és Witec α -SNOM rendszeren történtek, rendre 488 nm-es és 532 nm-es gerjesztő hullámhosszak használatával. A felületerősített Raman-szórási kísérletekhez 20 nm-es aranykolloidot cseppentettem a nanokristályos gyémántrétegek felületére, míg a különálló gyémánt nanoszemcsék esetében a plazmonikus szerkezet szilícium hordozóra növesztett szigetes ezüst- és aranyréteg volt.

A minták jellemzésére emellett pásztázó elektronmikroszkópiát, optikai abszorpciós spektroszkópiát és röntgen-fotoelektronspektroszkópiát használtam, melyek eredményeit felhasználtam a Raman-spektroszkópiai adatok értelmezéséhez.

Új tudományos eredmények

1. Közeli infravörös hullámhosszal gerjesztett Raman-szórással kimutattam, hogy a benzol prekursorból alulról felfelé építkezve, kémiai gőzfázisú leválasztással előállított polimerszerű amorf szén vékonyrétegek kötősszerkezete nem csak a hordozó közelében változik a rétegvastagsággal. [T1,T2,T3]
 - a. Megmutattam, hogy a növekedés kezdeti szakaszában a réteg alapvetően amorf szerkezetű, de 100 nm és 300 nm közötti vastagságoknál egyre több épen maradt benzolgyűrű épül be a szerkezetbe. Az aromás gyűrűk megjelenését a növekvő rétegnek az eredeti szilíciumhordozóhoz képesti

kisebbs sűrűségű és lazább szerkezetével magyaráztam, amelyben a plazmából a felületre érkező benzolgyűrűk már nem roncsolódnak szét.

- b. A Raman-sávok részletes elemzésével igazoltam, hogy a benzolgyűrűk csapdázott intakt molekulaként, valamint mono- és diszubsztituált formában is jelen vannak rétegben.
 - c. Kimutattam, hogy 300 nm fölötti rétegvastagságoknál a benzolgyűrűk mennyisége csökken a vastagsággal, és ennek oka a gyűrűk kondenzálódása, ami sp^2 -hibridizált gyűrűket tartalmazó klaszterek kialakulásához vezet a szerkezetben.
2. Látható és közeli infravörös hullámhosszakon gerjesztett Raman-spektroszkópiái és optikai abszorpciós vizsgálatokkal kimutattam, hogy gerjesztő hullámhossz növelésével a tömbi szerkezetek mélyebb rétegeiből is nyerhető a kötésszerkezetre vonatkozó információ. [T4,T5,T6]
- a. Polietilén-tereftalát felületén felülről lefelé építkezve, ionimplantálással kialakított amorf szénréteget vizsgál kimutattam, hogy ez a megközelítés lehetővé teszi a kezelt és a kezeletlen tartományok közötti határréteg tanulmányozását. A határrétegben kialakuló, részlegesen roncsolódott polimervázhoz rendeltem a csak a nagyobb gerjesztési mélységgel rendelkező, közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumokban megfigyelt szórési sávokat.
 - b. Az ionimplantált polietilén-tereftaláton mért Raman-spektrumok részletes elemzéséből arra következtettem, hogy a határrétegben az ionimplantálás felszakítja a polimer aromás gyűrűinek $C=C$ kötéseit, ugyanakkor a szomszédos $C=O$ kötések még az ezután kialakuló, erősen keresztkötött és belső feszültségekkel teli, torzult polimervázban is megmaradnak. A további besugárzása ezen oxigénkötések felszakadását és az oxigénatomok szerkezetből való kikerülését eredményezi, ami végül kondenzált aromás gyűrűket tartalmazó (grafitos) amorf szénszerkezet kialakulásához vezet.

3. Több gerjesztő hullámhossz használatával végzett Raman-spektroszkópiai vizsgálatokkal UNCD-vékonyrétegek növekedését tanulmányoztam, és kimutattam, hogy a kötésszerkezet jelentősen megváltozik a 105–350 nm közötti rétegvastagság-tartományban, ahol a kezdeti, háromdimenziós növekedést a hordozó teljes borítottságának elérése miatt a kétdimenziós rétegeképződés és a másodlagos nukleációs mechanizmus váltja fel. [T7,T8]
 - a. A Raman-spektrumok részletes elemzésével igazoltam, hogy – az ultraibolya gerjesztésű spektrumokban megfigyelhető gyémántcsúcsot nem számítva – azok mindegyik gerjesztő hullámhossznál négy széles sávra bonthatók, melyek az amorf szénfázis D- és G-csúcsához, valamint az sp^2 -hibridizált szénatomok (és hidrogén) alkotta szénláncok Raman-csúcsaihoz rendelhetők. Az ultraibolya, látható és közeli infravörös hullámhosszakon gerjesztett Raman-szórás spektrumokban is kimutattam az I_D/I_G -arány növekedését és a G-sáv magasabb hullámszámok felé tolódását a vastagsággal, amiből a kis, közepes és nagyméretű klaszterekben is a hidrogént nem tartalmazó, kondenzálódott sp^2 -gyűrűk alkotta szerkezeti egységek arányának növekedésére következtettem.
 - b. Kimutattam, hogy a gyémátnak az ultraibolya tartományba eső fénnnyel gerjesztett Raman-spektrumokban megfigyelhető Raman-csúcsa a rétegvastagsággal a nagyobb hullámszámok, azaz a tömbi gyémántra jellemző érték felé tolódik és kiszélesedik. Ezt a viselkedést a belső feszültség változásával magyaráztam, amit a másodlagos nukleációval és kétdimenziós növekedéssel dominált vastagságtartományban kisebbnek találtam, mint a hordozó közvetlen közelében.
4. Kidolgoztam egy a Raman-szóráson alapuló eljárást a nanokristályos gyémánt vékonyrétegek szemcsehatárai kötésszerkezetének közvetlen vizsgálatára. Különböző átlagos szemcseméretű nanokristályos gyémánt vékonyrétegek látható és közeli infravörös gerjesztésű Raman-szórás spektrumainak összehasonlító elemzésével kimutattam, hogy bizonyos átlagos kirsztallitméret fölötti rétegek közeli infravörös gerjesztéssel mért Raman-spektrumaiban rendezett szerkezeti egyégekhez társítható, kis félértékszélességű Raman-sávok erősíthetők ki. Ezekről nanogyémánt

vékonyréteg mintákon végzett szisztematikus Raman-szórás kísérletekkel igazoltam, hogy a szemcsehatárokon található szerkezeti egységek rezgéseikhez társíthatók. [T9,T10,T11,T12,T13]

- a. A Raman-spektrumok statisztikai elemzésével kimutattam, hogy a fenti sávok átlagos intenzitása az átlagos szemcseméret függvénye, és ebből arra következtettem, hogy észlelhetőségük feltétele kellően kevés gyémántszemcse, szemcsehatár és amorf szénfázis jelenléte a gerjesztő térfogatban, hogy utóbbiak széles Raman-sávjai ne fedhessék el a kis félértékszélességű csúcsokat.
 - b. Nanogyémánt vékonyréteg felületének különböző pontjain rögzített Raman-spektrumok statisztikai elemzésével meghatároztam a szerkezetre jellemző, leggyakrabban előforduló Raman-sávokat, és azokat sp^2 -hibridizált szénatomokat tartalmazó szénhidrogénláncok, sp^3 CH_x és más funkciós csoportok rezgéseivel azonosítottam.
5. Kidolgoztam egy felületerősített Raman-szóráson alapuló eljárást az ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek és különálló gyémántszemcsék szemcsehatárai kötősszerkezetének vizsgálatára. [T9,T13,T14,T15]
- a. Ultrananokristályos gyémánt vékonyréteg felületére juttatott 20 nm-es plazmonikus arany nanoszemcsék és közeli infravörös gerjesztés segítségével végzett felületerősített Raman-spektroszkópai mérésekkel kimutattam, hogy a szemcsehatárokhoz rendelhető, kis félértékszélességű Raman-sávok akár néhány nanométeres átlagos szemcseméretű gyémánt vékonyrétegeknél is kierősíthetők. Az ehhez szükséges kis gerjesztő térfogatot és nagy érzékenységet a felületerősített Raman-szórásnak a fém nanoszemcse felületétől néhány nanométerre kiterjedő effektív távolsága és nagy szórási hatáskeresztmetszete biztosítja.
 - b. A szemcsehatárokhoz tartozó sávok kierősítését szigetesen ezüst- és aranyrétegen lézeres gyorsítással elhelyezett különálló gyémánt nanoszemcsékkel látható és közeli infravörös gerjesztő hullámhosszakkal is megfigyeltem. Az egyedi szemcsékről kierősített Raman-sávok elemzésével kimutattam, hogy lézeres gyorsításkor a hordozóba csapódás

során a gyémánt nanokristallitok felületén szerkezeti átalakulások mennek végbe.

6. Közeli infravörös gerjesztéssel végzett Raman-spektroszkópai mérésekkel, a rezonáns Raman-szórás felhasználásával igazoltam gyémánt vékonyrétegek felületének funkcionálizálását mangán-ftalocianin molekulákkal. A Raman-spektrumban megfigyelhető keskeny sávokat a molekula karakterisztikus Raman-csúcaival azonosítottam. Kezeletlen, valamint oxigén és ammóniaplasmával kezelt és ezután funkcionálizált nanokristályos gyémántfelületek közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumainak összehasonlító elemzésével azt találtam, hogy a felülethez között mangán-ftalocianin borítottsága az oxigénplasmával kezelt gyémántfelülethez a legnagyobb. [T16]

Az eredmények hasznosítása

Az általam vizsgált minták körét egyrészt a saját tudományos érdeklődésem, másrészt a tudományos együttműködések határozták meg. Bár a jelen dolgozatban bemutatott eredmények jelentős része alapkutatási jellegű, a vizsgálatokat több mintatípus esetében is a későbbi alkalmazás motiválta.

A nagysűrűségű polietilén plazmaimmerziós ionimplantálásával kapott amorf szénszerkezetek Raman-spektroszkópai jellemzése az anyag orvosi implantátumokban való felhasználását célzó alkalmazott kutatási projekthez kapcsolódott. A polietilén-tereftalát esetében a Raman-spektroszkópai mérések mellett a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos jellemzőket – nedvesítést, színváltozást, felületi ellenállást – is meghatároztunk, és vizsgáltuk ezek korrelációját az amorf szénréteg kötésszerkezetével.

A nano- és ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegeken végzett kutatások egyik célja egyfotonforrásként alkalmazható, fényt emittáló színcentrumokat tartalmazó gyémánt nanooszlopok hatékony előállítási módszerének kidolgozása volt. Ezek kvantumoptikai fényforrásként vagy idegsejtek működésének vizsgálatára alkalmas biokompatibilis hordozóként hasznosíthatók. A nanogyémánt mangán-

ftalocianinnal való felületi funkcionálásának igazolása a napenergia fotoelektrokémiai úton történő hasznosítására alkalmas, optikailag átlátszó, gyémántalapú elektródák kifejlesztéséhez kapcsolódott.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- T1. **M. Veres**, S. Tóth, M. Füle, M. Koós: Thickness dependence of the structure of a-C:H thin films prepared by rf-CVD evidenced by Raman spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 1348-1351 (2006).
- T2. M. Koós, **M. Veres**, S. Tóth, M. Füle: Raman spectroscopy of CVD carbon thin films excited by near-infrared light, *Topics in Applied Physics* **100** 423-444 (2006).
- T3. **M. Veres**, S. Tóth, M. Koós: New aspects of Raman scattering in carbon-based amorphous materials, *Diamond and Related Materials* **17** 1692-1696 (2008).
- T4. **M. Veres**, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, J. Szépvölgyi, S. Tóth, L. Himics, M. Koós: Two-wavelength Raman study of poly(ethylene terephthalate) surfaces modified by helium plasma-based ion implantation, *Applied Surface Science* **263** 423-429 (2012).
- T5. A. Tóth, **M. Veres**, K. Kereszturi, M. Mohai, I. Bertóti, J. Szépvölgyi: Formation of amorphous carbon on the surface of poly(ethylene terephthalate) by helium plasma based ion implantation, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions with Materials and Atoms* **269** 1855-1858 (2011).
- T6. A. Tóth, **M. Veres**, K. Kereszturi, M. Mohai, I. Bertóti, J. Szépvölgyi: Structure-property and composition-property relationships for poly(ethylene terephthalate) surfaces modified by helium plasma-based ion implantation, *Applied Surface Science* **257** 10815-10820 (2011).
- T7. W. Kulisch, C. Petkov, E. Petkov, C. Popov, PN. Gibson, **M. Veres**, R. Merz, B. Merz, JP. Reithmaier: Low temperature growth of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond films: A comparison,

- Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **209** 1664-1674 (2012).
- T8. W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, M. Rinke, **M. Veres**: Investigation of the initial growth of ultrananocrystalline diamond films by multiwavelength Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials* **20** 1076-1080 (2011).
- T9. **M. Veres**, S. Tóth, M. Koós: Grain boundary fine structure of ultrananocrystalline diamond thin films measured by Raman scattering, *Applied Physics Letters* **91** 031913 (2007).
- T10. **M. Veres**, S. Tóth, E. Perevedentseva, A. Karmenyan, M. Koós: Raman Spectroscopy of UNCD Grain Boundaries, In: Reithmaier, JP; Petkov, P; Kulisch, W; Popov, C (szerk.) *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, Springer, Dordrecht, pp. 115-121 (2009).
- T11. **M. Veres**, M. Koós, S. Tóth, L. Himics: Sp² carbon defects in nanocrystalline diamond detected by Raman spectroscopy, *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering* **15** 012023 (2010).
- T12. **M. Veres**, S. Tóth, E. Perevedentseva, A. Karmenyan, M. Koós: Detection of structural units of nanocrystalline diamond surfaces using surface-enhanced Raman scattering, In: Reithmaier, JP; Paunovic, P; Kulisch, W; Popov, C; Petkov, P (szerk.) *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, Springer, Dordrecht, pp. 111-116 (2011).
- T13. **M. Veres**, S. Toth, A. Kukovecz, M. Koos: Spatially resolved near-infrared excited Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond films, *Diamond and Related Materials* **17** 515-519 (2008).
- T14. A V Karmenyan, E. Perevedentseva, **M. Veres**, C-L. Cheng: Simultaneous Photoluminescence and SERS Observation of Nanodiamond at Laser Deposition on Noble Metals, *Plasmonics* **8** 325-333 (2013).

- T15. **M. Veres**, E. Perevedentseva, A V Karmenyan, S. Tóth, M. Koós: Catalytic activity of gold on nanocrystalline diamond support, *Physica Status Solidi C-Current Topics in Solid State Physics* **7** 1211-1214 (2010).
- T16. C. Petkov, U. Glebe, E. Petkov, A. Pasquarelli, C. Pietzka, **M. Veres**, L. Himics, R. Merz, W. Kulisch, U. Siemeling, JP Reithmaier, C. Popov: Grafting of manganese phthalocyanine on nanocrystalline diamond films, *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **210** 2048-2054 (2013).