

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

MTA Doktori értekezés

Veres Miklós

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Budapest

2019

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke.....	4
1. Bevezetés	5
2. Tudományos előzmények	8
1.1. Rendezett és rendezetlen szénszerkezetek.....	8
1.2. Hidrogénezett amorf szén.....	10
1.3. Nanogyémánt vékonyrétegek	14
1.4. A Raman-szórás.....	19
1.5. Rezonáns Raman-szórás konjugált kötéseket tartalmazó szerkezetekben.....	21
1.6. Felületerősített Raman-szórás.....	23
1.7. Amorfszenek Raman-szórása	24
1.8. Gyémánt nanoszerkezetek Raman-szórása.....	28
3. Célkitűzés.....	30
4. Alkalmazott módszerek	32
4.1. Amorfszénszerkezetek előállítása.....	32
4.1.1. Rádiófrekvenciás kémiai gőzfázisú leválasztás (rf-CVD)	32
4.1.2. Plazmaimmerziós ionimplantálás (PIII).....	32
4.2. Nanogyémánt vékonyrétegek készítése és jellemzése SEM felvételek alapján	35
4.2.1. Mikrohullámú kémiai gőzfázisú leválasztás (MW-CVD).....	35
4.2.2. Egyedi gyémánt nanokristallitokat tartalmazó minták készítése lézeres pozicionálással	39
4.2.3. Gyémántfelület felületi funkcionálizálása.....	40
4.3. Raman-spektroszkópiai mérések	41
4.3.1. A Raman-spektrumok felvételére és kiértékelésére használt berendezések és módszerek	41
4.3.2. A gerjesztési mélység meghatározása különböző lézerhullámhosszaknál.....	43
5. Eredmények és diszkussziójuk	45
5.1. Rendezetlen szénszerkezetek kialakulása.....	45
5.1.1. Benzolból növesztett amorfszén vékonyréteg szerkezetének változása a rétegvastagsággal	45
5.1.2. Amorfszén vékonyréteg kialakítása polimerfelületen plazmaimmerziós ionimplantálással.....	56
5.2. Gyémánt vékonyrétegek és nanoszemcsék Raman-spektroszkópiai jellemzése	68
5.2.1. Ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek kötösszerkezetének változása a rétegvastagsággal	70

5.2.2.	Szemcsehatárok szerkezeti egységeinek vizsgálata szelektív Raman-gerjesztéssel	81
5.2.3.	Szemcsehatárok Raman-sávjainak kierősítése felületerősített Raman-spektroszkópiával.....	90
5.2.4.	Nanogyémánt vékonyrétegek felületmódosítása.....	96
6.	Tézisek	102
7.	A tézisek alapjául szolgáló közlemények	105
8.	Köszönetnyilvánítás	107
9.	Irodalomjegyzék	108

Rövidítések jegyzéke

CVD – Chemical Vapor Deposition, kémiai gőzfázisú leválasztás

DFT – Density Functional Theory, sűrűségfukcionál-elmélet

HDPE – High Density Polyethylene, nagysűrűségű polietilén

NCD – Nanocrystalline Diamond, nanokristályos gyémánt

PET – Polietilén-tereftalát

PIII – Plasma-Immersion Ion Implantation, plazmaimmerziós ionimplantáció

rf-CVD – radio frequency Chemical Vapor Deposition, rádiófrekvenciás kémiai gőzfázisú leválasztás

SEM – Scanning Electron Microscopy, pásztázó elektronmikroszkópia

SERS – Surface Enhanced Raman Scattering, felületerősített Raman-szórás

SRIM – Stopping and Range of Ions in Matter (számítógépes programcsomag)

UNCD – Ultrananocrystalline Diamond, ultrananokristályos gyémánt

1. Bevezetés

A szénszerkezetek tulajdonságait a szerkezetükben található szénatomok hibridizációs állapota, rendezettsége, elrendezése és kötése határozzák meg. A gyémánt az sp^3 -hibridizált szénatomok tetraéderes elrendezésének és atomonként négy azonos, erősen kovalens kötésének köszönheti nagy keménységét, széles hullámhossztartományra kiterjedő optikai átlátszóságát és elektromosan szigetelő jellemzőit. A grafitban ugyanezen szénatomok sp^2 -hibridizált változatai három azonos és egy más jellegű kötetést képesek kialakítani, ami egymáshoz lazán kapcsolódó síkok alkotta szerkezetet és elektromosan jól vezető félfémet eredményez. Ennél is összetettebb struktúrák a nanocsövek, amelyeknél az sp^2 -hibridizált szénatomok kötéseinek a cső tengelyéhez képesti iránya (kiralitása) és a cső átmérője határozzák meg a szigetelő vagy fémes jelleget és az egyéb tulajdonságokat. A szerkezetükben különböző hibridizációjú szénatomokat tartalmazó amorf szeneknél a jellemzőket ezek aránya és térbeli eloszlása, topológiája is befolyásolja. Mindez jól mutatja, hogy a szénszerkezetek jellemzése és tulajdonságaik megértése szempontjából mennyire megkerülhetetlen a kötésszerkezet ismerete, amivel például egyszerűen azonosíthatók a különböző hibridizációjú szénatomok.

A kötésszerkezet vizsgálatára számos módszer használható, melyek mindegyikének megvannak a maga erősségei. Az optikai elven működő eljárásoknál ilyen például a roncsolásmentesség, az egyszerűség, a minimális mintapreparáció vagy az, hogy az eszköznek nem kell érintkeznie a mintával. Ezek – valamint a nagy érzékenység és a hatékony méréshez szükséges berendezések robbanásszerű fejlődése – miatt is vált a Raman-spektroszkópia az elmúlt évtizedekben széleskörűen alkalmazott, hatékony vizsgálati eljárássá. Különösen alkalmasnak bizonyult a szénszerkezetek jellemzésére: csak a Raman-spektroszkópiai adatokból meghatározható például egy nanocső átmérője, kiralitása és elektronszerkezete, azaz a tulajdonságait meghatározó minden lényeges jellemzője; a grafénmintában található síkok száma; de a módszert az ipar például a nanogyémánt és más bevonatok minőségének ellenőrzésére vagy a gyémánt drágakövek valódiságának igazolására is rutinszerűen használja. Természetesen ezen eljárások hatékonyságát azok a karakterisztikus Raman-aktív rezgési módusok teszik lehetővé, amelyek a különböző hibridizációjú szénkötésekre jellemzők.

A Raman-szórás a rendezett szerkezetek mellett amorf szenek jellemzésére is kiválóan alkalmas, ahol segítségével a kötésszerkezet és a középtávú rend is vizsgálható. Számos kutatási eredmény igazolta, hogy az amorf szenek Raman-spektrumában található, az sp^2 szénatomok rezgéseirez rendelhető D- és G-csúcsok paramétereiből következtetni lehet az sp^2 -/ sp^3 -hibridizált szénatomok arányára, az sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterek méretére, továbbá arra is, hogy milyen topológiát – kondenzált aromás gyűrűket, más típusú gyűrűs szerkezeteket vagy olefinláncokat – alkotnak az sp^2 -hibridizációjú szénatomok. A Raman-szórási sávok félértékisélessége és integrális intenzitásaik aránya további információkat adnak a szerkezet rendezettségére vonatkozóan.

A szénszerkezetekről további információval szolgálnak a több gerjesztő hullámhossz használatával végzett Raman-mérések. Ezeknek több előnye is van. Egyrészt, a gerjesztő hullámhossz megfelelő megválasztásával elkerülhető a Raman-szórás detektálását zavaró fotolumineszcencia. Másrészt, amennyiben sikerül rezonáns Raman-szórást gerjeszteni, 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 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.

Ebben a dolgozatban amorf és rendezett szénszerkezeteken különböző gerjesztő hullámhosszak használatával végzett Raman-spektroszkópiai kutatásaim eredményeit mutatom be. Közeli infravörös tartományba eső gerjesztéssel meg tudtam mérni az intenzív fotolumineszcencia miatt korábban vizsgálhatatlannak hitt polimerszerű amorf szénrétegek Raman-szórását, így tanulmányozhattam a kötésszerkezet változását a rétegnövekedés során. Polimerek ionimplantálásával előállított rendezetlen rétegben látható és közeli infravörös gerjesztés kombinálásával és ezek eltérő gerjesztési mélységének kihasználásával vizsgáltam a teljesen átalakult, valamint a kezelt és a kezeletlen tartományok közötti átmeneti határréteg kötésszerkezetét. Ezeket ultraibolya gerjesztéssel kiegészítve követtem a kötésszerkezet változásait ultranankristályos gyémánt vékonyrétegek növekedésének kezdeti, háromdimenzióból kétdimenziós mechanizmusúvá váló szakaszában. A közeli infravörös gerjesztés és a felületerősített Raman-szórás segítségével kierősítettem a nanokristályos gyémánt vékonyrétegek szemcsehatárhoz rendelhető Raman-szórási csúcsokat. Végül rezonáns Raman-spektroszkópiai mérésekkel igazoltam a nanokristályos gyémántfelület szerves molekulák monorétegével való sikeres funkcionizálását.

A dolgozat első része az eredmények értelmezéséhez szükséges ismereteket és irodalmi előzményeket foglalja össze, kitérve a Raman-szórás, valamint a kristályos és amorf szénszerkezetek és azok Raman-szórásának bemutatására. Ezt követi a kutatási célok ismertetése. Az alkalmazott módszerekkel foglalkozó fejezet az amorf szénminták előállítására használt rádiófrekvenciás plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú leválasztást (rf-CVD) és plazmaimmerziós ionimplantálást (PIII), valamint a nanogyémánt vékonyrétegek készítésére szolgáló mikrohullámmal erősített kémiai gőzfázisú leválasztást (MW-CVD) mutatja be. Ezt követi a Raman-mérésekhez használt berendezések és mérési körülmények leírása. Itt foglaltam össze az általam vizsgált mintáknak az eredmények értelmezése szempontjából fontos morfológiai és egyéb tulajdonságait is, valamint a különböző gerjesztő hullámhosszakhoz tartozó gerjesztési mélységek – az ionimplantálással kezelt polimerek esetében fontos – kiszámítását. A dolgozat második felében, a Kísérleti eredmények és értelmezésük részben mutatom be a tudományos eredményeket.

A dolgozatban bemutatott eredmények az általam végzett kísérleteken alapulnak. Ugyanakkor a kutatásban, amihez kapcsolódnak, a minták előállításának és jellemzésének összetettsége miatt általában több kutató vett részt és a Raman-szóráson kívül más módszereket is

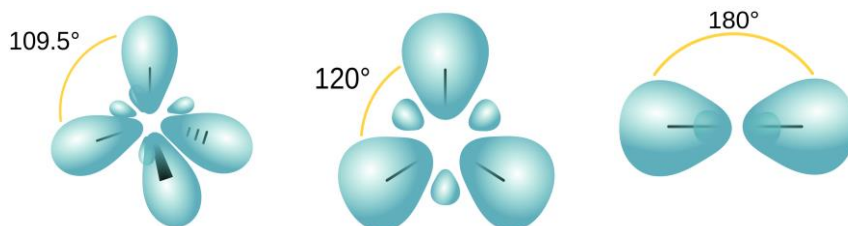
alkalmaztunk. Ezért a dolgozatban a közvetlenül az általam végzett kutatómunkával kapcsolatban egyes szám első személyű megfogalmazást használok, más esetben pedig többes szám első személyes formát. A kapcsolódó közlemények olyan eredményeket is tartalmaznak, melyek elérésében a hozzájárulásom nem tekinthető meghatározónak. Az adott kutatás leírásának teljessége érdekében néhány helyen ezekre is utalok a dolgozatban, de az ilyen eredményekkel kapcsolatban nem fogalmazok meg tézispontokat.

A dolgozatban a szakirodalmi hivatkozásokat szögletes zárójelbe tett sorszám jelöli, és a források listáját a 9. fejezet tartalmazza. Emellett a szövegben a tézispontokhoz kapcsolódó publikációkra is található hivatkozások, melyeket a sorszám előtti T betű jelöl (pl. [T1]).

2. Tudományos előzmények

1.1. Rendezett és rendezetlen szénszerkezetek

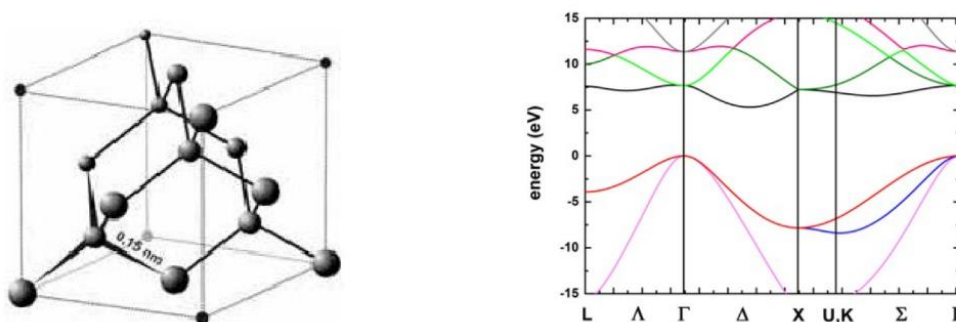
A szénatom elektronkonfigurációja alapállapotban $1s^2 2s^2 2p^2$, vegyértékelektronjainak száma négy. Kémiai kötések kialakításkor a 2s pálya keveredik a 2p pályákkal, így hibrid sp -pályák alakulnak ki. Az sp -pályák számának függvényében a szénatom három különböző hibridizációs állapota különböztethető meg: az sp^3 -, sp^2 - és sp^1 -hibridizált állapotok (2-1. ábra).



2-1. ábra: A szénatom hibridizációs állapotai és a σ -elektronpályák térbeli elrendezése [1].

Az sp^3 -hibridizáció esetében a négy vegyértékelektron-pálya ($s+3p$) kombinációjával létrejövő négy ekvivalens hibrid σ -elektronpálya egyenértékű σ -kötések kialakítását teszi lehetővé a szénatom számára. A σ -kötés lokalizált kötés, melynél a kötésben résztvevő két atom közös, átfedő elektronpályái az atommagokat összekötő egyenes mentén hengerszimmetrikusan helyezkednek el. A sp^3 -hibridizációnál a hibrid pályák egy tetraéder csúcsainak irányába mutatnak, egymással bezárt szögük $109,5^\circ$ (2-1. ábra).

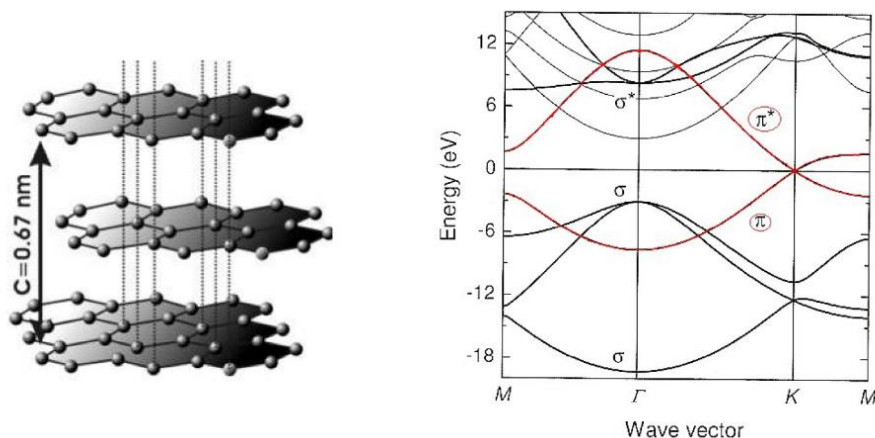
sp^3 -hibridizált szénatomokból álló kristályos szerkezet tipikus példája a gyémánt. Az egymáshoz σ -kötésekkel kapcsolódó tetraédes koordinációjú szénatomok elsőszomszéd-távolsága $1,54 \text{ \AA}$ (2-2. ábra). Az erős σ -kötések nagy szilárdságot adnak a kristálynak. A gyémánt elemi cellája lapcentrált köbös, atomsűrűsége nagyobb, mint bármilyen más szén-, vagy szénhidrogén szerkezeté, ami a gyémánt kivételes tulajdonságaiban is megmutatkozik. Elektronszerkezetét tekintve a gyémánt szigetelő, tilossávja $5,5 \text{ eV}$.



2-2. ábra: A gyémánt kristályrácsa és sáv szerkezete [2].

Az sp^2 -hibridizáció során csak három elektron ($s+2p$) képez hibrid elektronpályákat, amelyek egy síkban, egymással 120° -os szöget bezárva helyezkednek el (2-1. ábra). A negyedik, nem hibridizált elektron π -pályája erre merőlegesen, a σ -pályák síkja fölött és alatt található. Ez a pálya gyengébb π -kötések kialakítására képes. A π -kötés a σ -kötések síkjára merőleges

elektronpályák átfedésekor keletkezik, az átfedés az atommagokat összekötő egyenes alatt és fölött történik. Ez kötött geometriát eredményez, azaz két, egymáshoz π -kötéssel kapcsolódó szénatom nem fordulhat el az atommagokat összekötő képzeletbeli tengely körül. Több szomszédos π -kötés esetén az elektronpályák nem lesznek egy-egy atompárra lokalizálva, és egyetlen nagy π -pálya jön létre: a π -kötés delokalizálódik.



2-3. ábra: A grafit kristályszerkezete és sávszerkezete [2].

sp^2 -hibridizált szénatomokból épül fel például a grafit. A grafitkristályt olyan atomi síkok alkotják, amelyekben a hármas koordinációjú sp^2 -hibridizált szénatomok hexagonális gyűrűket alkotnak (2-3. ábra). Az atomok a síkban σ -kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, a sík fölött és alatt pedig a delokalizált π -pálya található, ami a síkokat összekapcsoló gyenge Van-der-Waals-kötések létrejöttéért is felelős. A grafit elsőszomszéd-távolsága $1,42\text{ \AA}$, a síkok pedig egymástól $3,35\text{ \AA}$ -re helyezkednek el. A hexagonális elemi cellában két, egymáshoz képest elcsúsztatott sík található. Az erős síkbeli és a gyenge síkok közötti kötések különbözősége miatt a grafit erősen anizotróp kristály. Míg a σ -kötései nehezen szakíthatók fel, a síkok mentén a kristály könnyen hasítható. A grafit sávszerkezetében a kötő és nemkötő π - és π^* -állapotok alkotta vegyérték- és vezetési sávok a Brilluin-zóna K-pontjában összeérnek, így a grafit félfémnek tekinthető. sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta rendezett szerkezetek közé tartozik a fullerén, a nanocső és a grafén is.

Ha a szénatomnak csak két pályája ($s+p$) keveredik, sp^1 -hibridizációról beszélhetünk (2-1. ábra). Ekkor a két hibridizált σ -pálya egy egyenes mentén, egymással szemben helyezkedik el, a π -pályák pedig erre a tengelyre és egymásra is merőlegesek. Az sp^1 -hibridizált szénatomokat tartalmazó hidrogénmentes szerkezetek karbén néven ismertek. Előfordulásuk a természetben ritka, eddig csak meteoritok kráterében mutattak ki karbéneket [3].

Szénatomok számos más elemhez hasonlóan nem csak periodikus, de rendezetlen szerkezeteket is alkothatnak. Ezekben különböző (főleg sp^2 - és sp^3 -) hibridizációs állapotú szénatomok és hidrogén lehetnek, melyek aránya széles tartományban változhat, és ez a szerkezet tulajdonságaiban is megjelenik. A főleg sp^2 -hibridizált szénatomokat tartalmazó rendezetlen szénszerkezet, a grafitos amorf szén tulajdonságai (pl. a jó elektromos vezetőképesség) a grafitéhoz hasonlóak, míg a főként sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta tetraéderez amorf szén keménysége a gyémántéhoz közelít. Az „amorf szén”, mint fogalom nagyon tág, abba a fenti struktúrák mellett a hidrogénezett amorf szén (a-C:H) vagy a

gyémántszerű amorf szén (DLC) éppúgy beletartozik, mint az üvegszerű szén vagy a pirolitikus szén. Mivel az általam vizsgált szerkezetek mindegyike tartalmazott hidrogént, a 2.2. fejezetben a hidrogénezett amorf szenet mutatom be részletesebben.

A nanokristályos gyémánt vékonyrétegekben rendezett és rendezetlen szénszerkezet, azaz gyémánt krisztallitok és amorf szénfázis is található. Az amorf szén a gyémántkrisztallitok közötti teret tölti ki. A szerkezet fontos része még az ezeket összekapcsoló szemcsehatár. Míg a réteg keménységét főleg a gyémántszemcsék, addig elektromos és optikai jellemzőit inkább az amorf szénfázis és a szemcsehatár határozzák meg. A nanokristályos gyémánt vékonyrétegekkel részletesebben a 2.3. fejezet foglalkozik.

1.2. Hidrogénezett amorf szén

A hidrogénezett amorf szén (a-C:H) a szénatomok mellett hidrogént is tartalmaz. A főként vékonyrétegek formájában előállított anyag tulajdonságai a benne található különböző hibridizációs állapotú szénatomok arányától, rendeződésétől, valamint a hidrogéntartalomtól függenek. Ezen paramétereket elsősorban a réteg előállításának módja, konkrétan a rétegnövekedésben résztvevő ionok energiája határozza meg.

Hidrogénezett amorf szénrétegek előállításának a kémiai gőzfázisú leválasztástól kezdve a porlasztáson át az ionimplantálásig számos módja van. Ezek csoportosítása lehetséges a fentről lefelé, illetve a lentől felfelé építkező módszerekbe való besorolással. A lentől felfelé építkező eljárások elemi építőkövekből, szénatomokból, gyökökből és molekulákból építik fel az amorf réteget. A másik megközelítés valamilyen már meglevő makroszkopikus struktúra átalakításával éri el ugyanezt.

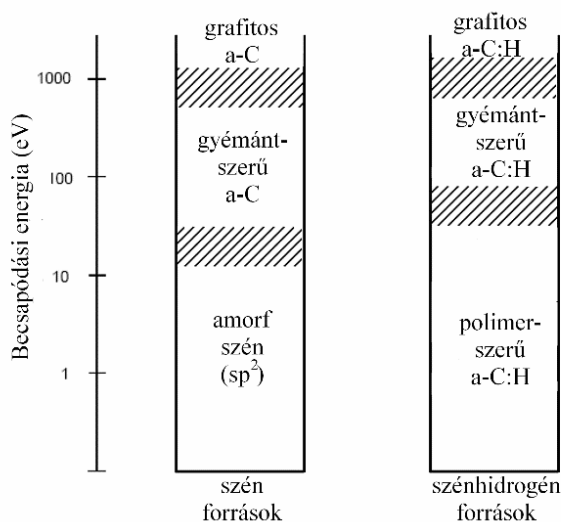
Lentről felfelé építkező eljárás a gőzfázisú leválasztás. Ez a réteg építőköveinek előállítási módja szempontjából két csoportra bontható: a fizikai és a kémiai gőzfázisú leválasztásra. Az előbbinél a réteget valamilyen szilárd szénmódosulat, általában grafit bontásakor keletkező részecskékből állítják elő (azaz így akár hidrogént nem tartalmazó struktúrák is készíthetők), az utóbbinál pedig szénhidrogén gázok vagy gőzök plazmában történő bontásakor képződő ionokból, atomokból és gyökökből [4,5]. Az általam vizsgált minták előállítására használt plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú leválasztás részletesebb ismertetése a 4. fejezetben található.

A gőzfázisú leválasztás során a képződő réteg jellegét befolyásoló legfontosabb paraméter a hordozóba csapódó ionok energiája, ami néhány eV-től néhány száz eV-ig változhat (lásd: 2-4. ábra) [4]. Kis ionenergiákkal laza, pórusos szerkezetű polimerszerű amorf szénrétegek, 100-200 eV között gyémántszerű amorf szén vékonyrétegek, nagy ionenergiáknál pedig kis hidrogéntartalmú grafitos filmek állíthatók elő.

Az amorf szénszerkezet képződésének leírására általánosan elfogadott a szubplantációs modell [4,5], melyben a réteg növekedését meghatározó paraméter a becsapódó ionok energiája. A modell szerint, ha a hordozóra és a növekvő rétegre érkező ionok energiája kisebb, mint a penetrációs küszöbenergia (kb. 30 eV), az ionok a felületen épülnek be a rétegbe. A nagyobb energiájú ionok viszont a felület alá jutnak (szubplantálódnak), ahol

energiájukat átadják a szerkezetnek. Az ionok fékeződése során a réteg felmelegszik, és az így a szerkezetnek átadott nagy energiamennyiség a szubplantálódott atomok okozta lokális sűrűségnövekedéssel együtt a szerkezet relaxálódását és lokális átrendeződését váltja ki. Ez a folyamat a szubplantáció során folyamatosan ismétlődik.

Az a-C:H rétegek növekedése általában szénhidrogén prekurból történik, így a rétegnövekedésben molekuláris ionok és semleges töltésű szénhidrogén gyökök vesznek részt. A szubplantációs modell szerint előbbiek a becsapódás során atomi ionokra szakadnak, és ezek kerülnek be a növekvő rétegbe, míg a gyökök csak a réteg felszínével lépnek kölcsönhatásba, és kémiai reakciók révén épülnek be a szerkezetbe. A reakcióban a réteg felületén képződött lógó kötések vesznek részt. Lógó kötések a C–H kötések H-atomját leszakítva a hidrogénatomok és -ionok a réteg belsejében is képesek kialakítani, így további reakciók játszódhatnak le a rétegben. Az a-C:H rétegekben ennek megfelelően három növekedési mélység különböztethető meg [6]: a növekedést és a szerkezet alakulását a felületen szénhidrogének és hidrogén, a felszínközeli tartományokban a hidrogénatomok, míg mélyebben a H^+ ionok reakciói irányítják. Az atomi hidrogén emellett lassítja is a növekedést, mivel marja a réteg felszínét [7].



2-4. ábra: Az amorf szénrétegek szerkezete az ionenergia függvényében [4].

A szubplantációs modell jól írja le a tömör gyémántszerű amorf szénréteg növekedését. A kis ionenergiákkal növesztett, lazább szerkezet növekedése viszont nem feltétlenül a fenti folyamatok mentén zajlik, hiszen eleve kicsi a becsapódó ionok energiája, a kis sűrűségű szerkezetben gyengébb a fékeződés, és a relaxálódás kiváltásához szükséges lokális sűrűségküszöböt is nehéz elérni. Ennek eredményeként a molekuláris ionok egy része nem szakad atomjaira, és a rétegben megmaradhatnak a prekursor szerkezetének egyes jellegzetességei. Korábbi vizsgálataink során azt találtuk, hogy az összetettebb szerkezetű benzol prekursorokból kis ionenergiák mellett növesztett a-C:H rétegeknél a molekula szinte sértetlenül is beépülhet a szerkezetbe [8].

Az amorf szén előállításának felülről lefelé építkező módszere az ionimplantálás, azaz egy rendezett makroszkopikus szerkezet, például grafit vagy polimer átalakítása annak ionokkal való bombázásával. Az ionimplantálást széleskörűen alkalmazzák különböző anyagok

felületének és felületközei tartományainak módosítására, például félvezetők adalékolására [9,10] is. Az ionokkal való besugárzás a kötések felszakítása és a szerkezet ezt követő átrendeződése révén módosítja a felületek tulajdonságait. Polimerek felületén például az ionimplantáció hatására kialakuló konjugált (és amorf) szerkezet akár 20 nagyságrenddel is növelheti a vezetőképességet [10], de optikai, mechanikai, morfológiai és más tulajdonságok is hatékonyan módosíthatók vele.

Az ionimplantálás összetett folyamat, melyben számos fizikai és kémiai jelenség szerepet játszik. Kiemelten fontos az implantált ionok energiája, az energiaátadás mechanizmusa, valamint a polimer összetétele és szerkezete [11]. Az ion úthosszának 1 nanométerére vetített energiasűrűség már kis ionenergiáknál is elérheti a néhány száz elektronvoltot, és mivel a polimerekben a kötési energia 10 eV alatti, egyetlen ion is jelentő számú kötés felhasadását, és a polimerszerkezet jelentős átrendeződését válthatja ki, amihez a szerkezet jelentős mértékű lokális felmelegedése is társulhat [12]. Az ionok energiájának átadása a szerkezetnek kétféle módon történhet: a nagy atomtömegű ionoknál jelentősebb rugalmas magütközések és az inkább a könnyű ionokhoz társítható rugalmatlan elektronkölsönhatások révén. E két folyamat lefutása időben is különböző: míg az elektronkölsönhatás a trajektória elején, addig a magütközés inkább a később, az ion megállásakor domináns folyamat. Az elektronkölsönhatásoknál a kötések közvetlen felszakítása mellett a polimerszerkezet gerjesztett állapota is előáll, aminek relaxálódása újabb (gyenge) kötések felszakadását és a hidrogén eltávozását eredményezheti a szerkezetből [11]. Emellett, mivel az ion energiája jóval nagyobb a kötési energiánál, a magütközés során az ion nemcsak kiüti a helyéről a polimerszerkezet egyik atomját, de kellően nagy energiát is adhat át annak ahhoz, hogy újabb atomokat mozdítsen el a helyükről és ezzel újabb kötések szakítsa fel [11]. Így a polimerek ionimplantálásakor mindkét folyamat hozzájárul a kötések felszakadásához, és a szerkezet átalakulására a trajektória teljes mélységében sor kerül.

Az ionimplantációs kezelések gyakori alanya az ultranagy molekulatömegű polietilén vagy nagysűrűségű polietilén (HDPE), a polietilén speciális, 3,5–7,5 millió atomi tömegegység tömegű, nagyon hosszú polimerláncokból felépülő változata. Az anyagot kiváló tulajdonságainak – többek között nagy ütés- és kopásállóság, semleges kémiai tulajdonságok, biokompatibilitás – a modern ipar és technológia számos területén alkalmazzák. A HDPE-felület módosítására fizikai és kémiai eljárásokkal is történtek próbálkozások, és ezek közül a polimerláncok térhálósodásának fokozására (és ezzel a szerkezet megerősítésére), valamint a felület módosítására sikerrel alkalmazzák az ionimplantációs technikákat [13–16]. Ismert, hogy az ionbombázás jelentősen megváltoztatja a polimerek, és különösen a polietilén kémiai összetételét és szerkezetét, de a folyamat során átadott energia hőmérsékletváltozást is okoz, ami lokálisan akár az olvadáspont fölé is emelheti a polimer hőmérsékletét [17]. Ezen nemkívánatos hatás kiküszöbölésére alkalmas az impulzusos ionsugaras kezelés [18] vagy a plazmán alapuló ionimplantálás [19], melynél jól kontrollálható a polimerszerkezetet érő ionmennyiség és az ionenergia is. A módszert sikeresen alkalmazták kis sűrűségű, kopásálló HDPE-felület kialakítására is, ami lényegében a polimerfelület karbonizálását és amorf szénalakítását takarta. Az így kapott rendezetlen szénszerkezet tulajdonságait az összetétel, a vastagság, a homogenitás és a kötés szerkezet is befolyásolta [20–22].

A polietilén-tereftalát (PET) esetében a felületkezelést és azon amorf szénréteg kialakítását szintén az alkalmazási lehetőségek motiválják. A PET széles körben használt csomagolóanyag (pl. PET-palackok), de a gázmegtartási tulajdonságai nem a legjobbak [23]. Használják szívbillentyűk beültetésekor a varratoknál vagy értágító implantátumok bevonataként is, de az endothel sejtek adhéziója a beültetett PET-alapú eszközöknél nem a legjobb [24]. Ezen problémák egyik lehetséges megoldása a PET felületi jellemzőinek javítása. Ígéretes eredményeket értek el például nemesgáz- [25,26], nitrogén- [24,27], oxigén- [26], acetilén- [23,28] vagy metánplazma [29] alkalmazásával. A felületkezelés szempontjából előnyös tulajdonságai – kis atomméret, nagy diffuzivitás, nagy hővezetőképesség, fajhő és ionizációs potenciál vagy az alacsony letörési plazmafeszültség – miatt különösen érdekes a héliumplazma alkalmazása. A kezeléssel kapott szerkezet tulajdonságait ezen anyag esetében is több tényező befolyásolja.

Az ionimplantálás során az új szerkezet kialakulását két folyamat versengése határozza meg: az egyik a polimerláncok felszakadása, ami a szerkezet feldarabolódását okozza, a másik pedig a szabad gyökök képződése, ami új kötések kialakulásának és a kötések konjugációjának kedvez [11]. Mivel az elektronkölcsonhatások inkább a felszínközeli, sekélyebb tartományokban, a magütközések pedig a mélyebb rétegekben dominánsak, ezen romboló és építő folyamatok aránya is változik a felszíntől egyre mélyebbre haladva. Különösen érdekes az implantált és kezeletlen tartományok közötti határréteg, ahol érintetlen és részben roncsolódott polimerváz, valamint az teljesen átalakult szerkezet együttesen alakítják az anyag tulajdonságait.

Az amorf szénszerkezetet kezdetben az oxidüvegekhez hasonló módon, négyszeres és háromszoros koordinációjú szénatomok folytonos véletlenszerű hálózataként [30] próbálták leírni. Ezt aztán felváltotta egy nemkristályos kétfázisú (sp^2 - és sp^3 -hibridizált szén alkotta) szerkezet képe [31], majd azt továbbfejlesztve született meg a klasztermodell [32], amely a szerkezet mellett már a fizikai tulajdonságokat is magyarázni próbálta. Eszerint az amorf szénszerkezetben sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok vannak, melyek között σ - és π -kötések lehetnek. A π -kötések és így az sp^2 -hibridizált szénatomok számára energetikailag kedvezőbb, ha a véletlenszerű eloszlás helyett klaszteresednek a szerkezetben, azaz sp^2 -szigeteket (klasztereket) alkotnak, melyeket az sp^3 -hibridizált szénatomok mátrixa kapcsol össze. A maximális π -kölcsonhatás eléréséhez a szomszédos sp^2 -szénatomok igyekeznek $p\pi$ -pályákat párhuzamosan beállítani, ami sík sp^2 -klasztereket eredményez, kondenzált hatos gyűrűkbe rendeződött szénatomokkal. Később a modellt kiterjesztették az sp^2 -hibridizált szénatomok láncokba rendeződött topológiájával, ami első sorban a hidrogént is tartalmazó szerkezetekre jellemző [33,34].

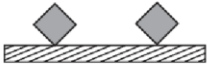
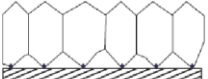
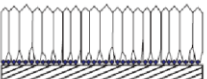
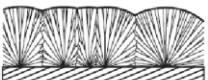
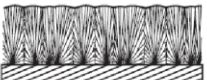
A csak σ -kötéseket tartalmazó gyémánt tilossávja 5,5 eV, a π -kötéseket is tartalmazó grafité 0,04 eV. Ennek oka a σ - és a π -kötésekhez tartozó betöltött és betöltetlen elektronállapotok energiakülönbségének eltérése, ami az amorf szerkezetben is megjelenik. A sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok betöltött σ -kötéseinek energiája mélyen fekvő vegyértéksáv-állapotoknak felel meg, melyek fölött a csak az sp^2 -hibridizált szénatomokhoz tartozó betöltött π -állapotok találhatók; a betöltetlen π^* -pályák energiája pedig kisebb a σ^* -állapotokénál. Így a π - π^* -átmenetek energiája kisebb a σ - σ^* -átmenetek energiájánál, és

előbbieket befolyásolják a hidrogénezett amorf szénszerkezet optikai és elektromos tulajdonságait. A mechanikai tulajdonságokért viszont inkább az sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta váz a felelős.

A hidrogénezett amorf szénszerkezetben tehát sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta mátrixba ágyazott sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterek találhatók. A szerkezet rendezetlen jellegéből adódóan minden klaszter topológiája, kötésszerkezete és mérete is más. Az előállítási paraméterek változtatásával vagy utókezeléssel általánosan meghatározható a szerkezet: a vékonyréteg kémiai gőzfázisú leválasztása során például az alkalmazott ionenergia függvényében polimerszerű, gyémántszerű vagy grafitszerű amorf szénszerkezet állítható elő. Előbbit nagy hidrogéntartalom, a másodikat az sp^3 -hibridizált szénatomok nagy aránya, míg az utolsót a hatszöges gyűrűkbe rendeződött sp^2 -szénatomok és kevés hidrogén jellemzi. Ugyanakkor az eltérő topológia és kötésszerkezet miatt az egyes klaszterek szintjén jelentős különbségek lehetnek például a π - π^* -átmenetek energiájában, és ezek összessége fogja meghatározni a sávszerkezetet. A klaszterek sokaságából a fotonenergiák széles tartományára található olyan részhalmoz, mely sp^2 -klasztáreinek π - π^* -energiakülönbsége megegyezik az adott fotonenergiával.

1.3. Nanogyémánt vékonyrétegek

A mesterségesen előállított gyémántszerkezetek egykristályokra, valamint poli-, mikro-, nano- és ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegekre csoportosíthatók. Az alábbiakban a gyémánt egykristálytól az ultrananokristályos réteg felé haladva mutatom be ezeket. A képződésük a később bemutatott gyémántnövekedési mechanizmus szerint történik, és a kapott gyémántszerkezet jellegzetességeit alapvetően két paraméter határozza meg. Az egyik a nukleáció sűrűsége, azaz a nukleuszok száma a hordozó egységnyi felületén, ami elsősorban a gyémántszemcsék méretét határozza meg. A másik pedig a másodlagos nukleáció szintje, azaz az új kristályok növekedési centrumaként szolgáló nukleuszok kialakulásának valószínűsége a növekedés későbbi szakaszaiban. E két tényező együttesen határozza meg a rétegnövekedést. A két paraméter és a képződő réteg típusa közötti összefüggést a 2-5. ábra mutatja.

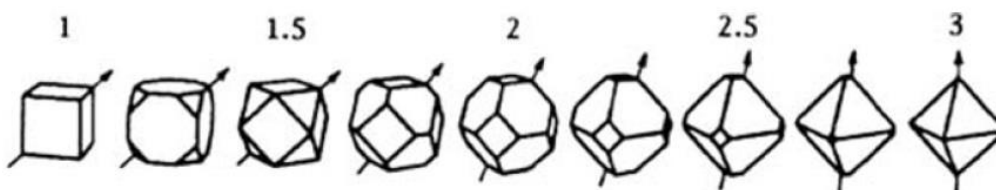
	kis nukleációs sűrűség vékony réteg	kis nukleációs sűrűség vastag réteg	nagy nukleációs sűrűség
alacsony másodlagos nukleáció			
magas másodlagos nukleáció			

2-5. ábra: A különböző nukleációs sűrűségek, rétegvastagságok és másodlagos nukleációs arányok esetén kialakuló gyémánt vékonyrétegtípusok [35].

Gyémánt egykristály előállításához egyetlen nukleációs mag, azaz nagyon kis nukleációs sűrűség és nulla másodlagos nukleáció szükséges. Különösen utóbbi feltétel kritikus, mert másodlagos nukleáció esetén egynél több kristály növekedne párhuzamosan ugyanabban a térfogatban, ami miatt egykristály nem lenne előállítható. Ez az előállítási körülmények jó megválasztásával és szigorú kontrolljával érhető el, és ma már akár több tíz centiméteres méretű tiszta gyémántkristályok is előállíthatók. A szintetikus gyémánt egykristályok kristálytani orientációja általában (100), de az előállítási paraméterek megválasztásával (111) és (001) felülettel rendelkező szerkezetek is növeszthetők. Az orientációt az alábbi képlettel leírható α növekedési paraméter határozza meg [36]:

$$\alpha = \sqrt{3 \frac{v_{100}}{v_{111}}} \quad (2.1)$$

ahol v_{100} és v_{111} a növekedési sebesség az (100) és (111) kristálytani irányokban. Látható, hogy a növekedési paraméter kis értékei a köbös, míg a nagyok az oktaédes növekedésnek kedveznek. Kémiai gőzfázisú leválasztásnál a prekursor magasabb szénaránya nagyobb α -értéket és oktaédes gyémántot, míg a nagyobb hordozóhőmérséklet és kisebb plazmanyomás kisebb növekedési paramétert köbös gyémántszerkezetet eredményez. A növekedési paraméter és a gyémántkristály alakja közötti összefüggést az alábbi ábra mutatja.



2-6. ábra: A növekedési paraméter különböző értékeinél preferáltan kialakuló gyémántkristályok [36].

A polikristályos gyémántréteget legfeljebb néhány mikron méretű gyémántkristályok alkotják. A rétegtípus kialakulásának feltétele a kis nukleációs sűrűség és másodlagos nukleációs arány, és kellően nagy rétegvastagság elérése (lásd: 2-5. ábra). A polikristályos réteg növekedése egyszerre indul a hordozón található magokból, de a növekedés során a hordozóra merőleges irányban nagyobb növekedési sebességgel rendelkező (általában a gyémánt egykristályokra is jellemző (100) és (111) krisztallográfiai orientációjú) krisztallitok fogják dominálni a réteget [35]. Emiatt a polikristályos gyémántrétegben a szemcsék orientációja a hordozóra merőlegesen szinte azonos, és a film keresztmetszete jellegzetes, oszlopos szerkezetű képet mutat. Kezdetben a gyémántszerkezet növekedése az egyes nukleuszokból indulva háromdimenziós, de ahogy a növekedő krisztallitok összeérnek, további növekedés már csak a hordozóra merőlegesen lehetséges, és ez vezet az oszlopos szerkezet kialakulásához. Mivel a szemcsék hordozó felületével párhuzamos orientációja nem kötött, az oszlopok nem tudnak egy nagyobb kristállyá összenőni, közöttük átmeneti réteg, a szemcsehatár alakul ki. A szemcsehatárokon sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomok és hidrogén található. Maga a szemcsehatár nagyon vékony, és egységnyi térfogatra vetített aránya is kicsi. Jól meghatározott szerkezete nincs, de a gyémántkrisztallitok periodikus szerkezete a szemcsehatárban is meghatároz bizonyos fokú rendeződést. A polikristályos gyémánt tulajdonságait a szemcsék mellett a szemcsehatárok is befolyásolják [35].

A nanokristályos gyémántrétegben (NCD) legfeljebb néhány száz nanométeres méretű gyémántkristálykák találhatók. Ilyen struktúra növekedésének feltétele a nagy nukleációs sűrűség és az alacsony másodlagos nukleációs arány (lásd a fenti ábrát). A rétegnövekedés mechanizmusa teljesen azonos a polikristályos gyémántrétegével, de itt jóval nagyobb, akár (10^{10} – 10^{12} $1/\text{cm}^2$) a nukleációs sűrűség a hordozó felületén [37]. Emiatt a szemcsék mérete a hordozóval párhuzamos irányban legfeljebb néhány száz mikronos, arra merőlegesen pedig a polikristályos rétegével azonos oszlopos szerkezet figyelhető meg. A szemcseméret nő az NCD-réteg vastagságának növekedésével, és kellően nagy rétegvastagságnál akár a mikronos vagy afeletti méretet is elérheti [35]. A krisztallitok közötti szemcsehatár térfogati aránya a szemcsék fajlagos felülete miatt jóval nagyobb, mint a polikristályos gyémántrétegben. A szemcsehatárokból kevésbé érvényesül a szemcsék felülete által meghatározott rendeződés, és krisztallitok felületétől távolabb ezek amorf szénszerkezetnek tekinthetők.

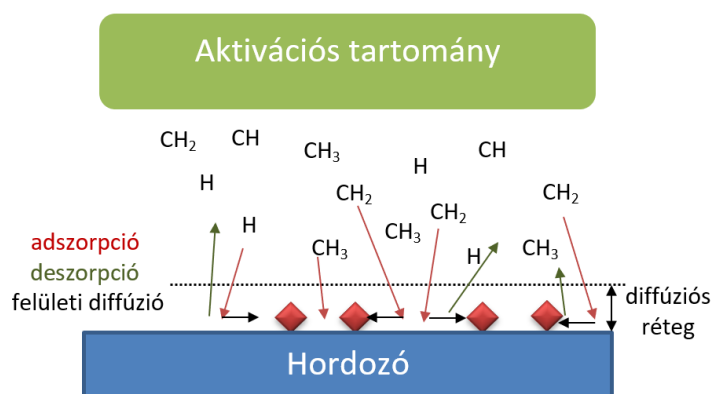
Az ultrananokristályos gyémántrétegben (UNCD) legfeljebb néhány tíz nanométeres méretű gyémántkristálykák vannak, melyek között a szemcsehatárok és amorf szénfázis tölti ki a teret. Ezen szerkezet kialakulásának feltétele a nagy másodlagos nukleációs arány. Bár itt is megfigyelhetők oszlopos szerkezetek, azok a másodlagos krisztallitképződés miatt nem homogén szerkezetűek, mivel az épp aktuális felületen mindig létrejönnek új növekedési centrumok [35]. Emiatt az oszlopokat legyezőszerűen nőtt kisebb szerkezeti egységek alkotják, és a felület is jellegzetes, karfiolszerű, fraktális morfológiával rendelkezik (lásd: 2-5. ábra). A nukleációs sűrűség lényegében a legyezők térszögét határozza meg, hiszen ezek összeérése után háromdimenziós növekedés már nem lehetséges.

A nanogyémánt szerkezetek előállításának három fő módszere a magas hőmérsékleten és nagy nyomáson való növesztés, a kémiai gőzfázisú leválasztás és a detonációs eljárás. Ezek közül a grafitban vagy más szén alapú szilárd prekursorban magas hőmérséklet és nagy nyomás alkalmazásával kiváltott fázisátalakulás a fentről lefelé építkező módszerek közé sorolható, míg a másik kettő alulról felfelé építkező módszer. Vékonyrétegek csak kémiai gőzfázisú leválasztással növeszthetők. Mivel az általam vizsgált NCD és UNCD minták jelentős része kémiai gőzfázisú leválasztással készült, ezért az alábbiakban ezt a módszert tárgyalom részletesebben.

Az NCD és UNCD vékonyrétegek képződésének két fő lépése a nukleáció és a növekedés. A nukleáció során alakulnak ki azok a magok vagy nukleuszok, amelyekből megindul a gyémántszerkezet növekedése. A nukleáció a gyémántszerkezet növekedésének kritikus lépése. Mint az előzőekben láttuk, az egyenletes és kellő mértékű nukleációs sűrűség alapvetően meghatározza a képződő gyémántréteg minőségét és jellegét [35,38]. Míg szilíciumfelületen előkezelés nélkül csak négyzetcentiméterenként 10^3 – 10^5 nukleációs sűrűség érhető el, a hordozó gyémántporral való bedörzsölése vagy annak szuszpenziójában való ultrahangos kezelése 3–6 nagyságrenddel képes megnövelni a nukleációs sűrűséget. Ennél is hatékonyabb, négyzetcentiméterenként 10^9 – 10^{12} nukleációs sűrűséget biztosít a hordozó néhány száz voltos feszültséggel történő előfeszítése a rétegnövesztés kezdeti szakaszában. Ezt a nagyenergiás ionbombázás úgy éri el, hogy egyrészt eltávolítja a felületi oxidréteget a hordozó felületéről, másrészt csökkenti a nukleációhoz szükséges aktivációs energiát [38]. Fontos paraméter még a másodlagos nukleáció és annak valószínűsége. Ez az

előállítási körülményekkel szabályozható: ismert, hogy nagy hordozóhőmérséklet, a magas metánkoncentráció és az alacsony reaktornyomás mind növelik a másodlagos nukleáció valószínűségét [38].

A nanogyémánt szerkezetek növekedése általában valamilyen szénhidrogént és hidrogént tartalmazó gázkeverékből történik, de UNCD-rétegek növesztésekor nitrogént is használnak [35]. Metán-hidrogén keverék esetében a gyémántszerkezet növekedéséhez 0,1–5% metánkoncentráció szükséges [35]. A növekedés mechanizmusa összetett, annak főbb lépéseit a 2-7. ábra mutatja. A molekulákkal a reaktortérben kialakított aktivációs tartományban – például mikrohullámú plazma, elektromos kisülés vagy izzószál által – közölt energiatöbblet az atomokra, ionokra és gyökökre bomlását eredményezi. Az így kialakult építőkövek jutnak a hordozóra, ahol párhuzamosan több folyamat is lejátszódik [35]. A hordozó fölötti diffúziós tartományba jutott atomok, ionok és gyökök adszorbeálódnak a hordozó felületén, ahol egy részük a felületi diffúzió révén eléri azokat a reaktív helyeket (nukleuszokat), ahol beépülhet a növekvő szerkezetbe. Másik részük deszorbeálódik és visszajut a reaktortérbe, ahonnan később újra a hordozóra juthat. Ebben a folyamatban leginkább C, CH, C₂, C₂H, CH₃, C₂H₂ gyökök és ezek ionjai vesznek részt [39,40].

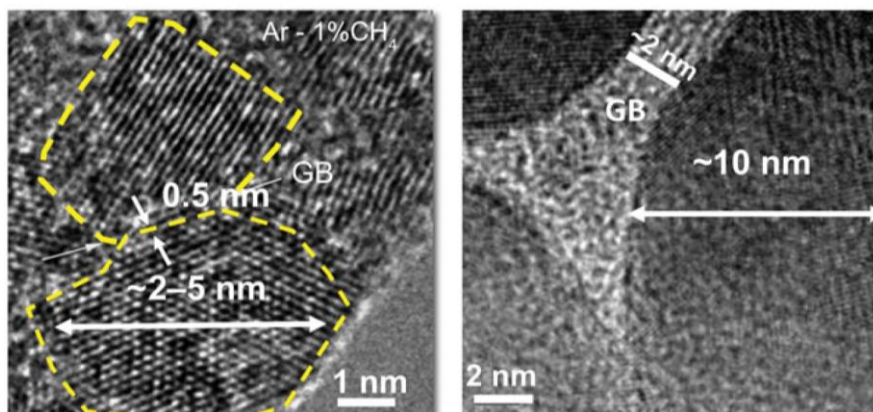


2-7. ábra: Nanogyémánt réteg növekedése.

A gyémántszerkezet növekedésében több szempontból is fontos szerepet játszik a hidrogén. Egyrészt, passziválja a gyémántszerkezet felületét. Másrészt, az atomi hidrogén képes felszakítani a C–H kötések, azaz marja a növekvő réteget, így lehetőséget teremtve további szénhidrogéngyökök számára, hogy beépüljenek a gyémántszerkezetbe. Harmadrészt, a hidrogénmarás sebessége az sp²-hibridizált szénatomok esetében nagyobb, mint az sp³-hibridizáltaknál, ami segíti a tetraédres szerkezet kialakulását [35].

Az NCD és az UNCD vékonyrétegek növekedési mechanizmusa eltérő [37,41]. Az NCD szerkezetek nanokristályos jellegét kizárólag a nagyon magas nukleációs sűrűség határozza meg. A van-der-Drift modell [42] szerint a rétegnövekedés lényegében a krisztallitok versengése jelenti, ami a gyorsabban növekedő szemcséknek kedvez. A krisztallitok csak a növekedés korai szakaszában nanokristályok, a rétegvastagság (rétegnövekedési idő) növekedésével a méretük is egyre nagyobb lesz, és akár mikro- vagy polikristályossá is alakulhatnak. Az ultrananokristályos gyémánt esetében viszont a krisztallitméret független az elsődleges nukleációs sűrűségtől, és azt kizárólag a másodlagos nukleáció sebessége határozza meg [35,43], azaz az NCD-vel ellentétben az UNCD szemcsemérete független a

növekedési időtől és a rétegvastagságtól [35]. Azaz, bár a kezdeti nukleációs folyamat a poli-, nano- és ultrananokristályos gyémántrétegeknél azonos, az UNCD-rétegeknél ez később a másodlagos nukleációval szabályozott folyamatos növekedési mechanizmusra vált. A másodlagos nukleációs növekedésnél a gyémánt kristallitok már csak bizonyos méretet érhetnek el, ami a szemcsék közötti amorf szénfázis és a szemcsehatárok jellegzetességeit is befolyásolja, és kiterjed a kötőszervezetre is.



2-8. ábra: Normál (~2–5 nm szemcseméret és 0,5 nm szemcsehatár, bal) és nitrogéntartalmú plazmában növesztett UNCD (~10 nm szemcseméret és 2 nm szemcsehatár, jobb) vékonyrétegek nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képei [44].

Az NCD és UNCD szerkezetek fontos építőköve a szemcsehatár és az amorf szénfázis. A szerkezet ezen részeit sokszor nehéz szétválasztani és megkülönböztetni egymástól. A fenti ábra két UNCD gyémántszerkezet nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képét mutatja [44]. Az első képen egy kis átlagos szemcseméretű, de nagy gyémánttartalmú réteg néhány nanokristallitja látható és sárga vonal jelöli a szemcsehatárokat. A 2–5 nm-es szemcsék között ezek mérete mindössze 0,5 nm, ami például 30–50 atomi rétegnyi gyémántszerkezetnek vagy 15–20 grafitsíknak felel meg. Ez a tartomány a két kristallit egymáshoz képesti orientációja és tökéletlen növekedése miatt kialakuló teret hivatott kitölteni. Annak ellenére, hogy nincs jól definiálható szerkezete, a periodikus kristályfelületek által két irányból is egyfajta rendeződési kényszer hat rá, ami nagy valószínűséggel a teljes fél nanométer vastag tartományban érezteti hatását. Más a helyzet a jobb oldali ábrán, ahol a szemcsehatár vastagsága két szemcse között 2 nm, a három szemcse által közrefogott térrészben pedig ennél jóval nagyobb. Itt a kristallitok felületéről eredő rendeződés nem terjed ki a teljes tartományra, és a gyémántszemcséktől távoli részeken teljesen amorf szénszerkezet formálódik. Fentiek alapján a szemcsehatárt leginkább a szemcsék periodikus felülete által meghatározott rendeződési kényszer kiterjedése határozza meg és különbözteti meg az amorf szénfázistól. Fontossága ellenére a szemcsehatár szerkezete hosszú ideig nem kapott túl sok figyelmet, és az elméleti és kísérleti kutatások eredményeként csak általános következtetéseket fogalmaztak meg arra vonatkozóan [45–48], ugyanakkor főleg Raman-spektroszkópiai eredmények alapján a transz-poliacetilént határozták meg a szemcsehatárok egyik fő építőkövéként [49]. A gyémánt vékonyrétegek ezen alkotórésze nehezen vizsgálható, mivel nehezen meghatározható kiterjedése, a gyémántszerkezet, az amorf szénfázis és a szemcsehatár azonos elemekből épül fel, továbbá a szemcsehatárok szerkezetét számos

tényező befolyásolja (előállítási paraméterek, a gyémánt krisztallitok kristálytani orientációja, hidrogéntartalom stb.).

1.4. A Raman-szórás

A fényszórás a fény-anyag kölcsönhatás egyik fajtája. A szórás során a közeg a beeső fény hatására időbeli késleltetés nélkül maga is fényt bocsát ki. A klasszikus elektrodinamikai magyarázat szerint ennek oka az, hogy a fény időben oszcilláló elektromos tere polarizálja a szórócentrumnak tekintett atomokat, illetve molekulákat, és az így kialakult dipólusok elektromágneses sugárzást emittálnak. Ha a szórt fény hullámhossza megegyezik a beeső fény hullámhosszával, rugalmas vagy Rayleigh-szórás történik, melynek során a foton energiája nem változik. Ugyanakkor monokromatikus fény valamilyen közegben történő szórása során a szórt fény spektrumában sokszor a beeső fény ω_0 frekvenciája mellett más $\omega_0 \pm \Omega_i$ frekvenciáknál is megfigyelhető szórási intenzitás. ω_0 változtatásával az Ω_i relatív eltolódások (hullámszámban kifejezett) mértéke általában nem változik, azt és a szórási csúcsok intenzitását a szóróközeg tulajdonságai határozzák meg. Ez a jelenség a Raman-szórás, amit Chandrashekhara Venkata Raman indiai tudós 1928-ban figyelt meg először folyadékokban. Ugyanebben az időben a jelenséget Ramantól függetlenül Grigorij Landsberg és Leonyid Mandelstam is kimutatta kristályokban.

A Raman-szórás során a fény rugalmatlanul szóródik a közeg elemi gerjesztésein. A rugalmatlan fényszórás olyan kétfotonos folyamat, melynek során a $\hbar\omega_0$ energiájú beeső foton energiaátadással abszorbeálódik a közegben, és egy $\hbar\omega_s \neq \hbar\omega_0$ energiájú szórt foton keletkezik, az energiakülönbség pedig az elemi gerjesztés energiájával egyenlő. Az elemi gerjesztés molekuláknál általában valamilyen forgási- vagy rezgési átmenetet jelent, míg kristályokban a többféle lehetséges gerjesztés közül általában a rácsrezgések (fononok) vesznek részt a Raman-szórásban. Az elemi gerjesztések visszavezethetők a rezgési normálmódusokra [50], azaz a molekula vagy kristály olyan elemi rezgéseire, melyekkel az adott rendszer összetett rezgései leírhatók (ugyanakkor egyetlen normálmódus sem írható le más normálmódusokkal). Mindegyik normálmódushoz jól meghatározott rezgési frekvencia tartozik, de több normálmódusnak is lehet azonos a sajátfrekvenciája (ezek a degenerált módusok).

ω_0 frekvenciájú monokromatikus beeső fény hatására a közeg atomjaira $\mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ időben változó elektromos tér hat, ami $\mathbf{P}$ dipólusmomentumot indukál [50]:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.2)$$

Itt $\alpha = \varepsilon_0 \chi$ a közeg polarizálhatósága, ε_0 a dielektromos állandó, χ pedig a szuszceptibilitás. α és χ is tenzormennyiségek.

Egy sok elemből (atomból) álló rendszer bonyolult rezgései felbonthatók megfelelő Q_k normálkoordinátákkal rendelkező normálmódusokra. A polarizálhatóság tenzorelemei is felírhatók a normálkoordináták segítségével:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right) Q_k Q_{k'} + \dots \quad (2.3)$$

Az összegzés minden normálkoordinátára történik. A sorfejtés első tagját megtartva, trigonometriai azonosságok felhasználásával a (2.2) indukált dipólusmomentumra következő kifejezést kapjuk:

$$\mathbf{P} = (\alpha_{ij})_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \mathbf{E}_0 [\cos\{(\omega_0 + \Omega)t + \phi_k\} + \cos\{(\omega_0 - \Omega)t - \phi_k\}] \quad (2.4)$$

A (2.4) összefüggés azt mutatja, hogy ω_0 frekvenciájú gerjesztés hatására a közeg ω_0 , $\omega_0 + \Omega$ és $\omega_0 - \Omega$ frekvenciákkal rendelkező fotonokat bocsát ki, amelyek rendre a rugalmas Rayleigh-szórásnak, valamint a rugalmatlan anti-Stokes és a Stokes Raman-szórásnak felelnek meg. (2.4)-ből következik, hogy Raman-szórás csak akkor lép fel, ha a fény és a közeg kölcsönhatása során megváltozik utóbbi polarizálhatósága. Ez a feltétel a Raman-szórásra vonatkozó kiválasztási szabály.

A Raman-szórásra is érvényesek a megmaradási törvények [50]:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 \pm \hbar\Omega, \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}. \quad (2.5)$$

Itt $\mathbf{k}_0$ a beeső, $\mathbf{k}_s$ a szórt foton, $\mathbf{q}$ pedig az elemi gerjesztés (fonon) hullámvektora. (2.5) alapján a fény $\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$ hullámvektor-változását a szórásban résztvevő fonon $\mathbf{q}$ hullámvektorának kell kompenzálnia. A látható fény tartományában $|\mathbf{k}_s|$ és $|\mathbf{k}_0|$ is 10^4 cm^{-1} nagyságrendű, sokkal kisebb, mint a kristályos anyagok első Brillouin-zónájának 10^{10} cm^{-1} nagyságrendbe eső mérete, azaz utóbbihoz képest a szórásban résztvevő fonon hullámvektora $|\mathbf{q}| \approx 0$. Kristályokban a szórási folyamatban tehát csak a Brillouin-zóna közepén található fononok vesznek részt.

A Raman-szórási hatáskeresztmetszet szintén az átmenet polarizálhatóságának kiszámításával határozható meg. Ez az időfüggő perturbációs elmélet segítségével végezhető el, a H_{eR} elektron-foton és a H_{ep} elektron-fonon kölcsönhatások figyelembevételével. ω_s és $(\omega_s + d\omega_s)$ közötti frekvenciával rendelkező szórt foton esetén $\hat{\theta}$ irányban kis $d\Omega$ térszögben a $d\sigma_R$ differenciális szórási hatáskeresztmetszet [51]:

$$d\sigma_R(k_L, \sigma; \omega_s, \hat{\theta}, \rho) = \left(\frac{2\pi}{\hbar c} \right) \sum_{k_s} \sum_f |K_{2f,10}|^2 \delta(\hbar\omega_s + \hbar\Omega - \hbar\omega_0) \quad (2.6)$$

ahol σ, ρ rendre a beeső és a szórt foton polarizációja; $K_{2f,10}$ a kezdő és a végállapotokat összekapcsoló magasabb rendű átmeneti mátrixelem, melynek négyzete arányos az I_{RS} Raman-szórási intenzitással:

$$I_{RS} \sim |K_{2f,10}|^2. \quad (2.7)$$

(2.6) és (2.7) alapján elmondható, hogy a Raman-szórási hatáskeresztmetszetet és az intenzitást is a $K_{2f,10}$ átmeneti mátrixelem tulajdonságai határozzák meg. Ennek alakja [51]:

$$K_{2f,10} = \sum_{a,b} \frac{\langle \omega_s, f, i | H_{eR,\rho} | 0, f, b \rangle \langle 0, f, b | H_{ep} | 0, 0, a \rangle \langle 0, 0, a | H_{eR,\sigma} | \omega_0, 0, i \rangle}{(E_0 - E_{ai}^e - i\gamma)(E_s - E_{bi}^e - i\gamma)} \quad (2.8)$$

ahol $|\omega_0, 0, i\rangle$ az $E_0 = \hbar\omega_0$ energiával rendelkező beeső foton, a 0 állapotban levő fonon (nincs gerjesztett fonon) és az i alapállapotban található elektron alkotta kiinduló állapot; $\langle \omega_s, f, i |$ az $E_s = \hbar\omega_s$ energiájú szórt foton, az f állapotban levő fonon és az i alapállapotban levő elektron alkotta végállapot; a és b a közbülső elektronállapotokat jelentik, amelyekre az

összegzés történik; E_{ai}^e és E_{bi}^e rendre az a és i , valamint a b és i elektronállapotok energiakülönbségei; γ pedig a gerjesztett állapotok élettartama.

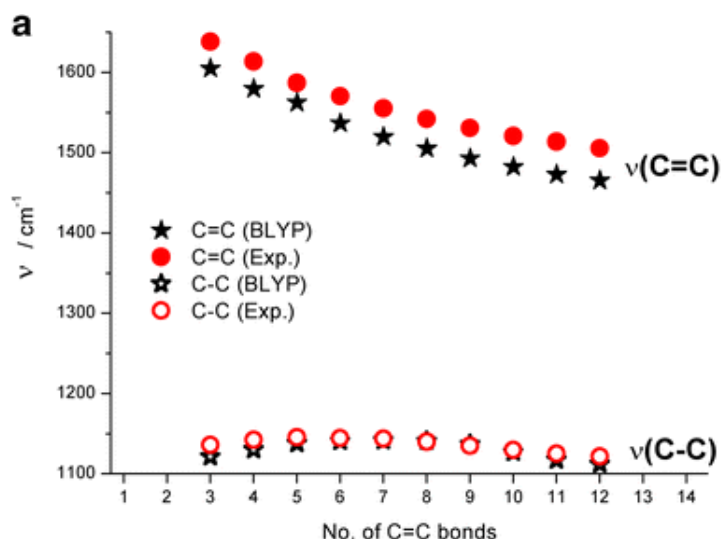
1.5. Rezonáns Raman-szórás konjugált kötéseket tartalmazó szerkezetekben

A Raman-szórással kapcsolatban ismert, hogy amennyiben a gerjesztő fény energiája közelítőleg egybeesik a közeg valamelyik elektronátmenetének energiájával, a folyamat rezonánssá válik és jelentősen megnő a Raman-csúcsok intenzitása. A (2.8) egyenlet nevezőjében két különbség szorzata található: az $(E_0 - E_{ai}^e)$ a beeső, az $(E_S - E_{bi}^e)$ a szórt fotonra vonatkozik. Amennyiben bármelyik különbség értéke lecsökken, esetleg közelít a nullához, jelentősen megnő a $K_{2f,10}$ mátrixelem értéke, és ezzel a Raman-szórás hatáskeresztmetszete és intenzitása is (lásd: (2.7)). Ez akkor következik be, amikor a gerjesztő foton E_0 vagy a szórt foton E_S energiája rendre egybeesik a Raman-szórásban résztvevő E_{ai}^e vagy E_{bi}^e átmenetek energiájával. Ekkor Raman-szórási hatáskeresztmetszet a többszörösére nő a normál Raman-szóráséhoz képest. Ebben az esetben a közeg saját gerjesztett elektronállapotai vesznek részt a szórásban, így a Raman-sávok intenzitásának a gerjesztő hullámhosszal való változásával ezek közvetlenül is vizsgálhatók [51,52].

A legtöbb hidrogénezett amorf szénszerkezetben az sp^2 -szénatomok alkotta klaszterek π - π^* -energiakülönbségei széles tartományban változnak, így a rezonáns Raman-szórás feltételei a gerjesztő hullámhosszak széles tartományára teljesülnek (mindig a klaszterek azon részhalmazán, melynek π - π^* -energiakülönbségei éppen megegyeznek a fotonenergiával). Ebből a szempontból könnyű párhuzamot találni az sp^2 -klaszterek és a konjugált π -kötéseket tartalmazó szerkezetek között. Utóbbiakban az egyes (σ) és a kettős (σ , π) kötések felváltva követik egymást a szénatomok láncában, és a π -elektronok a lánc teljes hosszában delokalizáltak. Érdekes részletesebben megnézni a konjugált szerkezetek rezonáns Raman-szórásának jellegzetességeit, már csak azért is, mert a nanogyémánt Raman-spektrumában található sávok egy részét is konjugált szénláncokhoz, a transz-poliacetilénhez rendelik [49].

A delokalizált π -elektronok száma együtt nő a konjugált kötések számával, minek következtében csökken a legalacsonyabb betöltetlen és a legmagasabb betöltött elektronállapotok energiakülönbsége. A rezonáns Raman-szórás szempontjából ez azt jelenti, hogy a nagyobb méretű konjugált szerkezet kisebb gerjesztő fotonenergiával gerjeszthető rezonánsan. Egyes konjugált kötések tartalmazó anyagok, például a poliacetilén Raman-szórása a gerjesztő hullámhosszak széles tartományában mutat rezonanciát, és ezen rendszerek Raman-spektrumaiban a gerjesztő energia változtatásakor egyes sávok pozíciójának eltolódása (diszperziója) és intenzitásának megváltozása figyelhető meg. A konjugált kötések tartalmazó szerkezetek Raman-szórásának fenti sajátosságai a konjugációs hossz modell alapján a szerkezet inhomogenitásával magyarázhatók [53,54]. Ebben a modellben a szerkezet inhomogenitását a láncok π -elektronjainak eltérő delokalizációs hossza okozza; a delokalizációs hosszt pedig a konjugált lánc két hibahelye közötti távolság adja meg, ami a tényleges lánc hosszánál sokkal kisebb is lehet. Egy lánc legmagasabb betöltött és legalacsonyabb betöltetlen energiaszintjei közötti különbség a

konjugációs hossz függvénye: a nagyobb konjugációs hossz kisebb energiakülönbséget eredményez, és adott gerjesztő energiánál a rezonancia csak a láncok egy részére teljesül. A szerkezeti egységek rezgéseinek frekvenciája viszont függ azok méretétől, és a gerjesztő energia változtatásakor más-más szerkezeti egységek kerülnek rezonanciába, azaz azok rezgései szelektíven kierősíthetők. A konjugált kötések tartalmazó szerkezetek Raman-szórásának leírására más modellek is születtek, például az amplitúdó-módus [55] és az effektív konjugációs koordináta [56] modellek, illetve a néhány éve megjelent, a Kramer–Heisenberg–Dirac Raman-szórási elméleten alapuló megközelítés [57], amelyek pontosabban írják le a Raman-spektrumokban megfigyelhető változásokat.



2-9. ábra: Terc-butil csoportban végződő transz-poliének C–C és C=C Raman-sávjai pozíciójának változása a lánchosszal (a szén-szén kötések számával). A csillagok a sűrűség-funkcionál elméleti számolásokkal, a pontok pedig a kísérletileg meghatározott csúcspozíciókat mutatják [58].

A konjugált szénláncok Raman-spektrumában a sávok pozíciójának jelentős változását mutatták ki a szén-szén kötések számának növekedésével. A 2-9. ábra egy konjugált szerkezet C–C és C=C Raman-sávjai helyzetének változását mutatja a konjugált kötések számának függvényében. Látható, hogy a C=C kötés pozíciója a három szén-szén kötéshez tartozó 1600 cm^{-1} feletti értékről több mint 100 cm^{-1} -gyel tolódott a kisebb hullámszámok felé. A C–C kötés esetében a változás nem ennyire jelentős, néhány tíz reciprok centiméterre korlátozódik, viszont a csúcspozíció előbb nő, majd csökken a lánchosszal. Ám mindez jól mutatja, hogy különböző méretű konjugált szerkezetek sokasága esetén (azaz például egy nanogyémánt szemcse felületén) a sávok szuperpozíciója miatt széles sávok fognak megjelenni a kísérletileg mért Raman-spektrumban.

A π -elektronok delokalizációja nem csak a konjugált kötések tartalmazó szénláncokra, de az amorf szénszerkezetek sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klasztereiben előforduló másik jellegzetes topológiára, a kondenzálódott aromás gyűrűkre is jellemző. A konjugált láncokhoz hasonlóan a delokalizációs hossz (ami a kétdimenziós szerkezet miatt inkább terület) a kondenzálódott gyűrűk számával nő. A szerkezet méretével ugyanakkor a rezgési sávok frekvenciája is változik, így különböző méretű kondenzálódott aromás gyűrűk sokaságánál a

rezonáns Raman-szórás és a szelektív erősítés miatt szintén a csúcspozíció változása, azaz diszperziója lesz megfigyelhető a gerjesztő hullámhossz változtatásakor.

Több konjugált egység (pl. aromás gyűrű és/vagy konjugált lánc) egymáshoz kapcsolódásakor a kötés fajtája határozza meg a π -elektronfelhő viselkedését. Ha az egységek kapcsolódása π -kötéssel történik, a delokalizált π -elektronfelhő a teljes szerkezetre kiterjed. Ilyen szerkezetek például a kondenzálódott aromás gyűrűk, melyek egy-egy π -kötése (oldala) közös. Ha viszont az egységeket σ -kötés kapcsolja össze, a π -elektronfelhők csak az egyes egységeken belül lesznek delokalizáltak, az π -elektronok az egységek között nem tudnak mozogni. Ebből következik, hogy a π -elektronok delokalizációs hossza nem feltétlenül egyenlő a konjugált szerkezet méretével. Egy konjugált láncban lehetnek olyan hibahelyek, amelyek a lánc egy részére lokalizálják a π -elektronokat. Ezt okozhatja a lánc megcsavarodása, a kötések változási rendjének megbomlása vagy akár idegen atomok beépülése a láncba.

1.6. Felületerősített Raman-szórás

A felületerősített Raman-szórás (SERS) során a szórási intenzitás több nagyságrendnyi megnövekedése figyelhető meg a beeső vagy a szórt foton elektromágneses terének plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező nanoszerkezetekkel való kölcsönhatása miatt. A Raman-szórási hatáskeresztmetszet növekedése akkora mértékű is lehet, hogy akár egyetlen molekula detektálása is lehetővé válik [59,60].

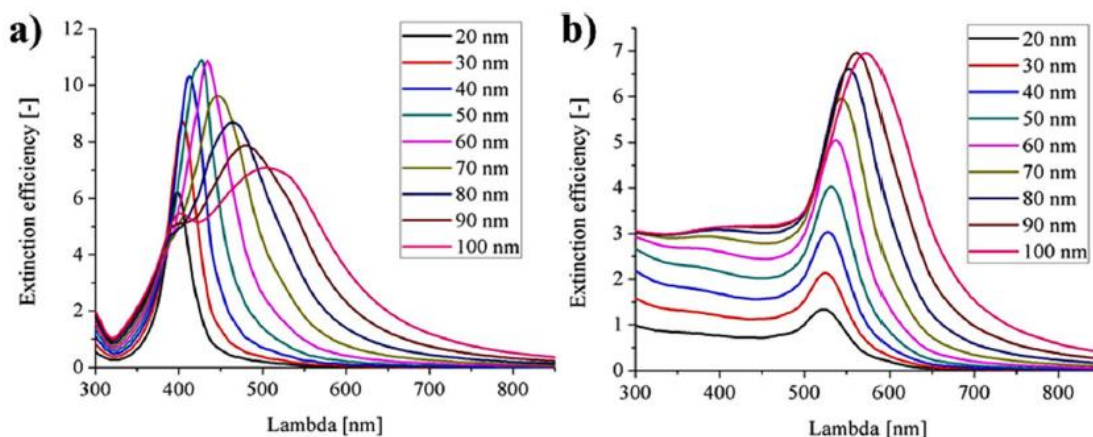
Bár SERS mechanizmusára nincs mindenki által elfogadott magyarázat, a szakirodalom alapvetően kétféle folyamatot különböztet meg. A kémiai erősítés szerint a felületerősített Raman-szórás valójában rezonáns Raman-szórás, amiben a vizsgált molekula és a fém nanorészecske között létrejött új kémiai kötésekhez tartozó új elektronállapotok és töltéstranszfer-mechanizmusok révén alakul ki [61]. A kémiai SERS-erősítési tényezőt a számítások és a kísérletek a 10^3 nagyságrendbe teszik [61].

A másik, elektromágneses elmélet szerint az erősítés lokalizált felületi plazmonok keltése révén történik [62], ami leginkább fémek nanoszkópikus méretű felületei, élei vagy csúcsai környezetében lép fel. Felületi plazmonrezonancia akkor történik, amikor a vegyértékelektronok kollektív oszcillációja rezonanciába kerül a külső elektromágneses térrel. A plazmonikus szerkezet jellemzői függvényében az elektromágneses erősítési tényező akár 10^{10} – 10^{11} mértékű is lehet [63], és pontos értéke a lokalizált elektromágneses tér nagyságának negyedik hatványával arányos [62]. Ismert az is, hogy gömb alakú nanorészecskék esetében a SERS-erősítés gyorsan csökken a távolsággal:

$$I_{SERS} = \left(\frac{a+r}{a}\right)^{-10}, \quad (2.9)$$

ahol I_{SERS} a felületerősített Raman-intenzitás, a a felület jellemző mérete, r pedig a felülettől mért távolság [62].

A plazmonikus nanoszerkezetek lehetnek például gömb, rúd, tetraéder, csillag stb. alakúak. A plazmonrezonancia hullámhossz-tartományát a nanoszerkezetek anyaga, mérete és geometriája határozza meg.



2-10. ábra: Ezüst (bal) és arany (jobb) nanögömbök extinkciós hatékonyságának változása a részecskemérettel [64].

A fenti ábra ezüst és arany nanoszemcsék extinkciós hatékonyságát, azaz a fény elektromágneses terével való kölcsönhatásának erősségét mutatja a részecskeméret függvényében. Látható, hogy a méret változtatásával a kölcsönhatás maximuma széles tartományban változtatható. Az is megfigyelhető, hogy az ezüst inkább a fény látható tartományának 400–550 nm közötti részében, az arany pedig 520–700 nm között használható plazmonikus nanoszerkezetként SERS-erősítésre. Az ábra jól mutatja, hogy a plazmonikus nanoszerkezet helyes megválasztása nagyon fontos az adott Raman-gerjesztési hullámhosszal való hatékony SERS-méréséhez.

1.7. Amorf szén Raman-szórása

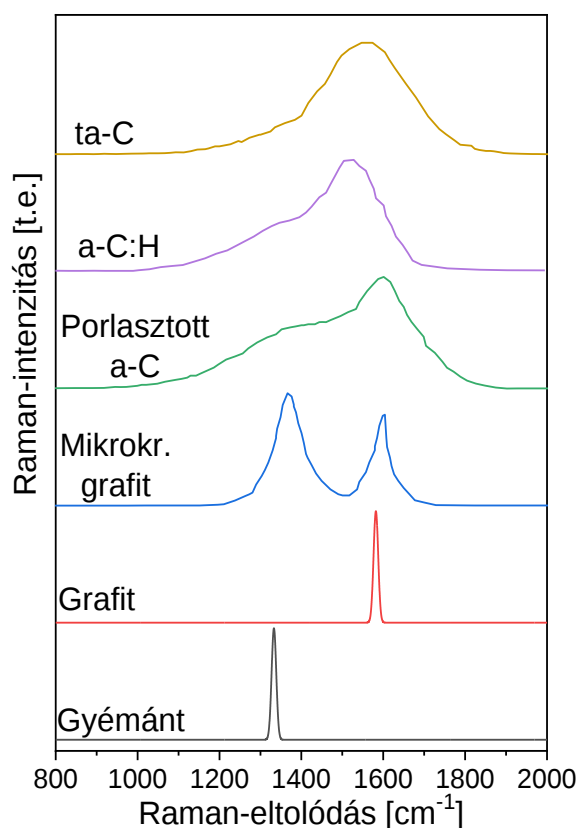
Az amorf szén Raman-szórásának tárgyalásakor figyelembe kell venni a rendezetlen szerkezetek rezgési spektroszkópiájának sajátosságait. A nemkristályos anyagokban nincs elemi cella, ahogy szigorúan meghatározható impulzusvektor és szimmetria sincs. Különösen az amorf szénre igaz, hogy az egyes sp^2 -klaszterekhez tartozó rezgési módusok térben lokalizáltak, és a Raman-spektrum intenzitását a különböző lokalizált módusok összessége határozza meg. Ennek folyománya, hogy (nem rezonáns gerjesztés esetén) a Raman-spektrum a rezgési állapotsűrűséget, azaz az egyes hullámszámértékekhez szórási járulékot adó szerkezeti egységek számát adja vissza.

Az amorf szén Raman-szórása a kristályos szénmódusokat, a gyémánt és a grafit Raman-spektrumából kiindulva érthető meg a legegyszerűbben. A gyémánt Raman-spektrumában egyetlen nagyon keskeny csúcsot találunk 1332 cm^{-1} -nél, amely egy háromszoros degenerált optikai módus T_{2g} szimmetriával, és a tetraéderes kristályrácsban található szénatomok C–C nyújtórezgéseire rendelhető (lásd: 2-11. ábra). A grafit két Raman-aktív E_{2g} módusának frekvenciája 42 és 1582 cm^{-1} (utóbbit mutatja a 2-11. ábra), mindkét rezgési módus a szénatomok síkbeli nyújtórezgéseire társítható [65]. A grafit jellegzetes 1582 cm^{-1} -es csúcsát a szakirodalom G-csúcsként (grafitcsúcsként) ismeri. A grafit G-csúcsának intenzitása nagy: látható hullámhossztartományban azonos körülmények között gerjesztve kb. 50-szer intenzívebb a gyémánt 1332 cm^{-1} -es csúcsánál. Ennek oka, hogy a grafit Raman-

szórása a speciális elektronszerkezetének köszönhetően minden gerjesztési energiánál rezonáns.

A 2-11. ábra a gyémánt és a grafit mellett a mikrokristályos grafit tipikus Raman-spektrumát is tartalmazza. Ebben a G-csúcs mellett egy másik nagy intenzitású, széles sáv is megfigyelhető. A sávot a grafit rendezetlenségi (disordered) vagy D-csúcsának nevezték el, és a hatszöges gyűrűk lélegző módusával azonosították, melynek Raman-aktivitását a translációs szimmetria sérülése okozza [66–68]. A D-csúcs a mikrokristályos mellett más, részben sérült grafitstruktúrák, valamint a nanokristályos grafit Raman-spektrumában is megtalálható.

Az ábrán látható további Raman-spektrumok a rendezetlen szénszerkezetekhez tartoznak. A mikrokristályos grafit spektruma felett a csak sp^2 - és sp^3 -hibridizált szénatomokat tartalmazó porlasztott amorf szén (a-C), majd a hidrogénezett amorf szén (a-C:H), végül a főként sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta tetraéderes amorf szén (ta-C) vékonyréteg Raman-spektruma látható. Ezek mindegyikében egy széles sáv figyelhető meg az 1000 és 1800 cm^{-1} közötti tartományban. Bár a sáv alakja az egyes anyagoknál különböző, mindegyikben megfigyelhető két csúcs: egyik maximuma az 1500 – 1600 cm^{-1} közötti tartományban, a másiké pedig (sokszor az előbbi vállaként) 1300 – 1400 cm^{-1} között, a mikrokristályos grafitban található Raman-sávok pozíciójának környezetében.



2-11. ábra: Kristályos és amorf szénmódosulatok jellegzetes Raman-spektrumai [5].

Ezen hasonlóság alapján az amorf szenek Raman-spektrumaiban található sávokat a szerkezetben található grafitos sp^2 -klaszterek szórási járulékaival azonosították [69], és az amorf szén D- és G-csúcsainak nevezték el. A hasonló elnevezés bizonyos szempontból

félrevezető: a grafit és az amorf szenek G-csúcsának eredete és pozíciója sem azonos. A 2-11. ábra az a-C:H és ta-C rétegek jellegzetes spektrumát is mutatja, melyekben a G-sáv rendre 1520 és 1550 cm^{-1} -nél található, messze a grafit G-csúcsának pozíciójától. Az eltérést eleinte a szerkezet rendezetlenségével és a belső feszültségekkel próbálták magyarázni [70], de gyorsan kiderült, hogy az amorf szénrétegekben a G-sávhoz a grafitos tartományok mellett sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta kondenzálódott aromás gyűrűk és konjugált szénláncok C–C nyújtórezgései is adnak járulékot [71], és előbbieik lélegző rezgései a D-sávban is megjelennek [72]. A fent leírtakat összefoglalva elmondható, hogy az amorf szenek Raman-spektrumában a D-csúcs a szerkezetben található sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta gyűrűk lélegző rezgéseire, a G-csúcs pedig a láncokba és/vagy gyűrűkbe rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok nyújtórezgéseire rendelhető.

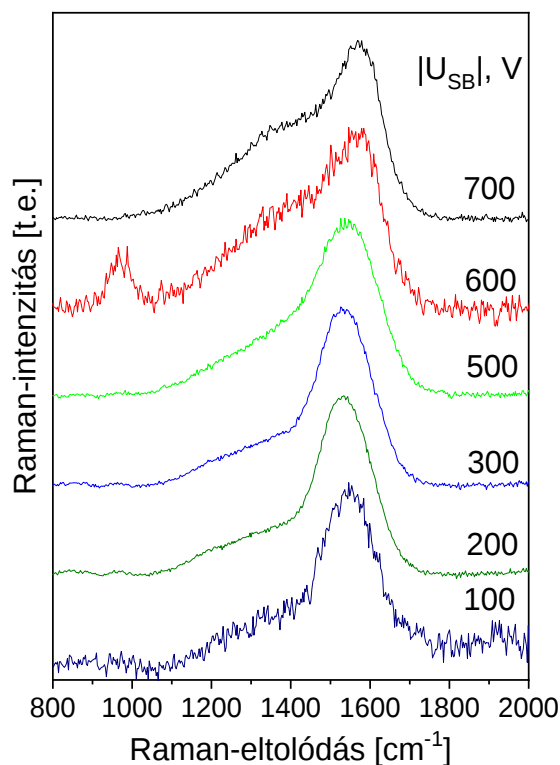
Kezdetben a különböző amorf szeneken végzett Raman-spektroszkópiai mérések jelentős része a látható tartományba eső gerjesztéssel történt. Az így kapott spektrumok alakja alapján a D- és G-sávok tartományát általában két Gauss-görbe segítségével bontották összetevőire, és ezen sávok pozícióját, félértékszélességét és intenzitásarányát használták a rétegek jellemzésére. Az amorf szenek szerkezetének leírására a két sáv paraméterei közül elsősorban a G-sáv pozíciója és félértékszélessége, valamint a D- és G-sávok intenzitásaránya bizonyult a legalkalmasabbnak [67,70].

A G-csúcs pozícióját egyértelműen meghatározza az sp^2 -hibridizált szénatomok kötési konfigurációja. A gyűrűk alkotta grafit G-csúcsa 1582 cm^{-1} -nél, a benzolé pedig 1610 cm^{-1} -nél található, míg az sp^2 -hibridizált szénláncokhoz 1450–1500 cm^{-1} körüli C–C nyújtórezgések tartoznak. Így a G-sáv nagyobb hullámszámértéke gyűrűkbe, a kisebb pedig inkább láncokba rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klasztereket jelez az amorf szénszerkezetben.

Mivel a D-sáv az sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta gyűrűk lélegző módusához, a G-sáv viszont a láncokba és gyűrűkbe rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok nyújtórezgéseire rendelhető, a két csúcs intenzitásaránya a gyűrű/(gyűrű+lánc) arányt jelzi, azaz a nagyobb I_D/I_G érték a gyűrűk arányának növekedését, grafitosodást mutat a szerkezetben. Ez egyúttal a klaszterméret növekedésével jár, mivel a gyűrűk alkotta kétdimenziós szerkezetek nagyobbak, mint a kvázi-egydimenziós láncok. Ezt egyébként ta-C rétegeken végzett szisztematikus mérések is igazolták [72].

Érdeemes néhány szót ejteni a sávok félértékszélességéről is. Rendezetlen szerkezetről lévén szó a D- és G-sávok félértékszélessége eleve nagy. A klasztermodellből kiindulva könnyű belátni, hogy ezt inhomogén kiszélesedés okozza: az egyes klaszterek szórási járuléka nem teljesen azonos hullámszámértékeknél található, és a sokaság így összeadó szórási járuléka egy széles Raman-szórási sávot eredményeznek. Mindez összefügg a szerkezet rendezetlenségével: minél nagyobb a klaszterek hasonlósága, azaz a szerkezet rendezettsége, annál keskenyebb lesz a sáv félértékszélessége is.

A fent leírtak jól alkalmazhatók a gyakorlatban. A 2-12. ábra különböző ionenergiák mellett metánból növesztett a-C:H vékonyrétegek 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai mutatja. Az ábrán az egyes spektrumoknál önfeltöltődési feszültség van megadva, ami arányos az ionenergiával; erről a Kísérleti módszerekben fejezetben található további információ.



2-12. ábra: Különböző leválasztási feszültségek mellett készült a-C:H minták Raman-spektrumai [73].

Az ábrán látható, hogy az önfeltöltődési feszültség növekedésével a G-sáv pozíciója a kezdeti 1540 cm^{-1} -es értékről a nagyobb hullámszámok felé tolódott és a 700 V-os minta spektrumában eléri az 1576 cm^{-1} -es értéket, félértékszélessége eközben lecsökken. A D- és G-sávok intenzitásaránya pedig megnő. Ezek a változások jól tükrözik a szerkezet átalakulását az alkalmazott ionenergia növekedésével: a kezdetben polimerszerű réteg egyre grafitosabbá válik (a G-csúcs a nagyobb hullámszámok felé tolódik, az I_D/I_G integrális intenzitásarány pedig megnő), és csökken a szerkezet rendezetlensége (a G-csúcs félértékszélessége csökken).

Az amorf szén Raman-szórása az esetek jelentős többségében rezonáns. Emögött a rezonáns szerkezetek Raman-szórásánál tárgyalt tényezők állnak. Mivel az amorf szénszerkezetben található, sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterek mérete, topológiája és tilossávja is különböző, és utóbbi értéke széles energiatartományban változik, a legtöbb gerjesztő fotonenergiához találhatók olyan klaszterek, amelyeknél teljesül a rezonáns Raman-szórás feltétele, és jóval nagyobb szórási hatáskeresztmetszet miatt ezek rezgéseit fogják dominálni a Raman-spektrumot. Általánosan elmondható, hogy a nagyobb méretű klaszterek tilossávja kisebb, és sajátrezgéseit is kisebb hullámszámoknál találhatók, mint a kisebb méretűeké. Így a gerjesztő fotonenergia csökkenésével egyre nagyobb méretű klasztereket lesznek rezonánsan gerjesztve, amelyek sajátrezgéseit a kisebb hullámszámok felé tolják a csúcspozíciókat. Ez a szelektív kiterjesztés okozza az amorf szén Raman-spektrumában is megfigyelhető diszperziót [72,73].

Könnyen belátható, hogy a rezonáns Raman-szórás miatt egy adott gerjesztő energiánál mért Raman-spektrum sohasem nyújt teljes képet az amorf szén kötősszerkezetéről, hiszen azt az éppen rezonánsan gerjesztett klaszterek rezgéseit fogják dominálni. Célszerű több gerjesztő

hullámhosszal Raman-spektrumot felvenni, mert így több információ nyerhető a szerkezetéről: a közeli infravörös gerjesztés a nagyobb, míg az ultraibolya a kisebb méretű klaszterekről foglalkoztatni. Adódik a kérdés: mit mond a szerkezetéről a diszperzió mértéke? Egyértelműen összefügg a rendezetlenséggel, azaz a klaszterek „változatosságával”. Ha egy hipotetikus szerkezetben azonos klaszterek vannak, azok tilossávja és Raman-csúcsainak jellemzői is megegyeznek. Ebben az esetben a rezonáns Raman-szórás feltételei a gerjesztő hullámhosszának csak egy szűk tartományában teljesülnek, és a rezonáns eseteket (amikor a csúcsintenzitás megnő) kivéve a spektrumok alakja is nagyon hasonló lesz. Egy sokféle klasztert tartalmazó rendezetlen szerkezetnél viszont mindig lesznek szelektíven kiterjesztett rezgések, így a Raman-spektrum alakja változni fog a gerjesztő hullámhosszal.

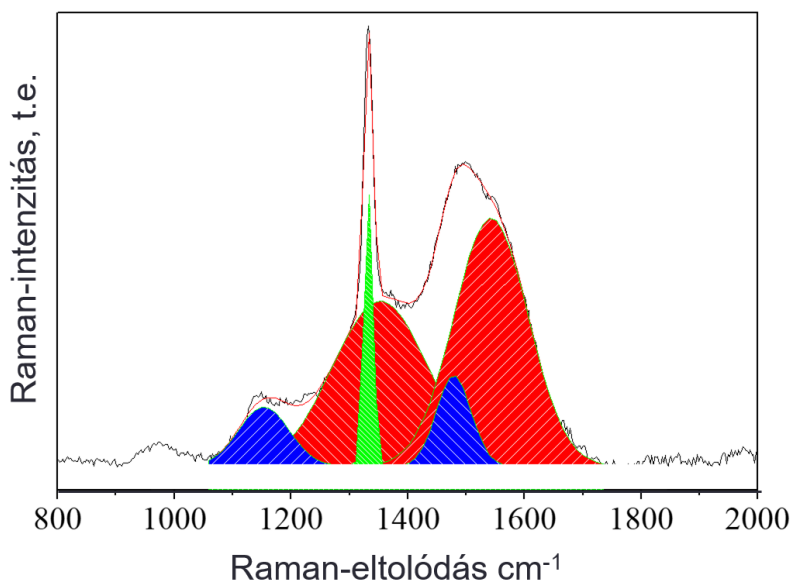
Ha a gerjesztő energiával a csúcsok pozíciója széles tartományban változik, mennyire leegyszerűsítő a spektrumokat csak D- és G-sávokra bontani? Számos kísérleti eredmény utal arra, hogy a Raman-spektrumok ilyen dekompozíciója nem eléggé pontos, az illesztett görbe nem követi a mért spektrum vonalát [73–75]. Egyetemi doktori munkám keretében végzett kutatásaim azt mutatták, hogy közeli infravörös gerjesztés alkalmazásakor a D- és G-sávokra történő felbontás egyáltalán nem alkalmazható, és az illesztést további két Gauss-görbével kell kiegészíteni [73]. Ezek pozíciója az 1100–1200 cm^{-1} -es és az 1400–1500 cm^{-1} -es hullámszám-tartományokba esik, ahol sp^2 -hibridizált szénatomokat és hidrogént tartalmazó szénhidrogénláncok (például a transz-poliacetilén) Raman-csúcsai találhatók [73]. Így a csúcsok hozzárendelése is módosul: a korábban bemutatott D- és G-sávok mellett megjelennek a csak az sp^2 -hibridizált szénatomok (és hidrogén) alkotta konjugált szénláncokhoz rendelhető szórási csúcsok is.

1.8. Gyémánt nanoszerkezetek Raman-szórása

Korábban láttuk, hogy a nanogyémánt szerkezetekben gyémánt, amorf szénfázis és szemcsehatár található. A gyémánt nanoszerkezetek Raman-spektruma ezek járulékaiból tevődik össze. A 2-13. ábra nanokristályos gyémánt vékonyréteg jellegzetes látható gerjesztésű Raman-szórási spektrumát mutatja, amelyen különböző színekkel ábrázoltam az egyes összetevőkhöz tartozó komponenseket. Az 1332 cm^{-1} -nél található kis félértékszélességű (zölddel jelölt) csúcs a gyémántkristallitokhoz rendelhető. Az amorf szénfázishoz két széles (kézzel jelölt) sáv tartozik 1350 és 1580 cm^{-1} körüli maximumokkal: ezek az előző fejezetben tárgyalt D- és G-sávok, melyek rendre az sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterekben található gyűrűk lélegző módusához, illetve az ugyanitt a gyűrűkbe és láncokba rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok C=C nyújtórezgéseikhez rendelhetők. Két további (pirossal jelölt) csúcsot 1150 és 1450 cm^{-1} között az irodalomban a szemcsehatárokon található, transz-poliacetilén-szerű szerkezeti egységekhez rendelnek [49]. Az utolsó két sáv a nanogyémánt ujjlenyomatsávjaként is ismert, mivel mindig megtalálható annak spektrumában. Ugyanezen öt sáv figyelhető meg az ultranankristályos gyémántrétegek Raman-spektrumaiban is.

Az NCD és UNCD szerkezetek Raman-spektrumának elemzésekor felhasználhatók az amorf szénfázishoz tartozó csúcsokra az előző fejezetben megfogalmazott törvényszerűségek. Azaz a D- és G-sávok pozícióját, félértékszélességét és intenzitásarányát a sp^2 -klasztterek jellemzői

határozzák meg. Jó analógia vonható a transz-poliacetilénhez rendelhető sávok és az amorf szenek Raman-spektrumában az sp^2 -hibridizált szénatomok és hidrogén alkotta láncokhoz tartozó csúcsok viselkedése között is, hiszen a transz-poliacetilén maga is ezen szénláncok közé tartozik. Fentiekből következik, hogy a nanogyémántok Raman-spektrumának alakja is változik a gerjesztő hullámhosszal, azaz itt is megjelenik a sávok diszperziója.



2-13. ábra: Nanokristályos gyémánt vékonyréteg jellegzetes látható gerjesztésű Raman-szórás spektruma és annak Gauss-görbékkel való dekompozíciója. Zöld – a gyémánthoz, piros – az amorf szénfázishoz, kék – a szemcsehatárokhöz rendelhető Raman-csúcs.

NCD és UNCD rétegek Raman-spektrumában a gyémánt Raman-csúcsának pozíciója sokszor különbözik a tömbi gyémánthoz tartozó 1332 cm^{-1} -es értéktől. Az eltérésnek alapvetően két oka lehet. Az egyik a kristályban kialakuló belső feszültség, amely a Raman-rezgés frekvenciájának megváltozását és kiszélesedését is okozhatja [76]. Az eltolódás iránya a belső feszültség jellegétől függ: a húzófeszültség a kisebb, a nyomófeszültség pedig a nagyobb hullámszámok felé tolja el a csúcsot [77,78]. A másik ok a kvantumbezártság, ami a $\sim 10\text{ nm}$ alatti átlagos szemcseméretű gyémántkristallitoknál jelentkezik [79]. Itt a fononok élettartamának a korlátozott szemcseméret miatti csökkenése szintén a Raman-csúcs kiszélesedését és kisebb hullámszámok felé tolódását eredményezi. A változás mértéke a szemcseméret csökkenésével egyre jelentősebb.

3. Célkritizálás

A szénszerkezetek Raman-spektroszkópiája jelentős tudományos érdeklődés tárgya. Még egyetemi doktori munkám keretében kezdtem Raman-spektroszkópiával foglalkozni, amit számos egyéb struktúra [80–82] mellett elsősorban gyémánt, grafit, amorf szénrétegek és nanorészecskék vizsgálatára használtam [83,84]. Az ott kapott eredményeim mutatták meg, mennyire hatékony egy látható és egy közeli infravörös gerjesztés kombinálása ezen anyagok tanulmányozása során. Az előző fejezetben láttuk, hogy az amorf szénszerkezeteknél és a nanogyémántnál a rezonáns Raman-szórás miatt egyetlen gerjesztő hullámhossz alkalmazása csak korlátozott információt nyújt a szerkezetéről. Bár ezt lehet általánosítani, másik gerjesztő hullámhossz használatával a szerkezeti egységek eltérő halmazára teljesül a rezonancia feltétele, és direkt információ nyerhető azok kötősszerkezetéről. A Raman-spektroszkópiával a szerkezetéről kapott adatok részletességét növeli a gerjesztő térfogat csökkentésére a mikroszkóp által biztosított lehetőség, a pásztázó mérések vagy a felületerősített Raman-szórás által elérhető több nagyságrendnyi intenzitásnövekedés. Ezekben gyökerezett a kutatómunkám mögötti motiváció: a Raman-szórás gerjesztéséhez használt fotonenergia, térfogat, és egyéb kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával olyan anyagok, struktúrák kötősszerkezetéről kapni információt, amelyekkel a korábbi próbálkozások az erős lumineszcenciaháttér, a kis Raman-szórási hatáskeresztmetszet, a minta gerjesztő fényforrás okozta roncsolódása stb. miatt rendre kudarcot vallottak.

Az általam vizsgált minták körét egyrészt a saját tudományos érdeklődés, 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 polimerek plazmaimmerziós ionimplantálásával kapott amorf szénszerkezetek jellemzésére például az így kezelt polietilén orvosi implantátumokban való felhasználása miatt volt szükség. Az ultrananokristályos gyémántszerkezetekből színcentrumokat tartalmazó, fényt emittáló gyémánt nanooszlopokat készítettünk, míg a nanogyémánt felületi funkcionálizálását napenergia-hasznosításra alkalmas eszköz fejlesztése érdekében végeztük.

Kutatásaim célja amorf és kristályos szénszerkezetek több hullámhosszal gerjesztett Raman-szórással történő tanulmányozása, és a kötősszerkezet sajátosságainak a szerkezet különböző építőköveihez tartozó szórási csúcsok így elérhető szelektív kiterősítésével történő felderítése volt. Ehhez a következő konkrét feladatokat határoztam meg:

- a kötősszerkezet 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 kiterősítésével;
- nanogyémánt vékonyrétegek és szemcsék szemcsehatárain található szerkezeti egységek közvetlen vizsgálata a hozzájuk rendelhető Raman-szórási sávok szelektív kiterősítésével;
- nanokristályos gyémántfelület szerves molekulákkal való funkcionálásának igazolása rezonáns Raman-spektroszkópiai mérésekkel.

4. Alkalmazott módszerek

4.1. Amorf szénszerkezetek előállítása

4.1.1. Rádiófrekvenciás kémiai gőzfázisú leválasztás (rf-CVD)

Az rf-CVD eljárás során az amorf szénréteg növesztése széntartalmú forrásgázban létrehozott kis nyomású plazmakisüléssel történik, amelynek során a plazmában képződött energiadús gyökök és ionok vesznek részt a réteg kialakításában. A plazmát két, különböző átmérőjű fém elektróda között rádiófrekvenciás generátor hozza létre. Az elektródák egyike – a nagyobb méretű – földelt, a másikhoz kapacitívan kapcsolódik a generátor, és arra van rögzítve a szilícium hordozó is, amelyre a réteg levál. Az így létrehozott rádiófrekvenciás plazmában az elektronok és az ionok mozgékonyasága eltérő, és a lassabb pozitív ionok leárnyékolják az elektródákat, ami a plazmadióda hatás következtében az elektródák önfeltöltődését eredményezi. Az önfeltöltődési feszültség fordítottan arányos az elektródák területével, tehát a kisebb elektróda negatív feszültségen lesz a nagyobbhoz képest. Az E_i ionenergia az alábbi módon függ a V_b önfeltöltődési feszültségtől [5]:

$$E_i = kV_b = k' \frac{W}{\sqrt{P}}, \quad (4.1)$$

ahol W a rádiófrekvenciás teljesítmény, P a nyomás, k és k' pedig arányossági együtthatók. A rétegnövekedést több tényező befolyásolja, úgymint a kiinduló gáz fajtája, beáramlási sebessége és nyomása, valamint a betáplált rádiófrekvenciás teljesítmény.

A vizsgálataimhoz a benzolból készült hidrogénezett amorf szén vékonyrétegeket az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetben állítottuk elő. A rétegnövesztés egy 80 mm belső átmérőjű henger alakú, üvegfalú reaktortérben történt. A kamrában található két, korong alakú elektróda méretei 50 mm és 75 mm voltak, egymástól való távolságuk 40 mm. A rétegnövesztés 2,54 MHz-es rádiófrekvenciás forrás használatával, 18,5 Pa plazmanyomáson és 20 V-os önfeltöltődési feszültség mellett történt. Hordozóként kristályos szilíciumlapkát használtunk. A rétegvastagságot a leválasztási idő növelésével szabályoztuk, melynek eredményeként a kialakított minták rétegvastagsága 60–2250 nm között változott. A rétegvastagság meghatározása egy Woollam M2000F készüléken végzett ellipszometria mérésekkel és az adatok Cauchy-illesztésével történt.

4.1.2. Plazmaimmerziós ionimplantálás (PIII)

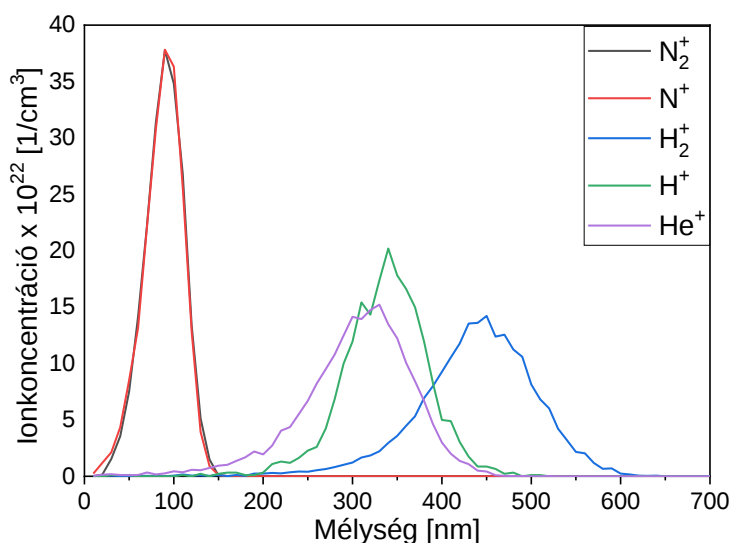
A plazmaimmerziós ionimplantálás során a gázt kis nyomáson, nagyfrekvenciás térrel ionizálják (Penning-kisülés), és az ionokat annak negatív egyen- vagy váltakozó feszültséggel történő előfeszítésével az implantálni kívánt céltárgy felé gyorsítják. Ennek eredményeképp a plazma és a céltárgy között egy ionokat tartalmazó tértöltési réteg jön létre. Az ionok energia- és irányeloszlása a gáznyomástól, az alkalmazott iongyorsítási feszültségtől, az ionok töltésállapotától és a tárgy felületének alakjától is függ [85,86].

4-1. táblázat: A polietilén és polietilén-tereftalát plazmaimmerziós ionimplantálása során alkalmazott kísérleti paraméterek.

Paraméter	Polietilén	PET
Gáz fajtája	N ₂ , He vagy H ₂	He
Gáz áramlási sebessége	60 cm ³ (STP)/perc	25 cm ³ (STP)/perc
Gáznyomás	1 Pa	0,48 Pa
Teljesítmény	60 W, 90 W	150 W
Iongyorsítási feszültség	20–30 kV	20–30 kV
Frekvencia	100 Hz	65–218 Hz
Impulzushossz	70 μs	5 μs
Ionimplantációs idő	50 perc	Változó
Iondózis	2 x 10 ¹⁷ cm ²	Változó

A polimerek ionimplantálása az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében történt. Az ultranagy molekulatömegű polietilén PIII-kezeléséhez mechanikailag polírozott (Poly-Hi-Solidur/Menasha GUR41 50HP típusú) polietilént használtunk. Az implantálás nagyfeszültségű impulzusforrást (ANSTO, Ausztrália) alkalmazó, 27,13 MHz-en működő PSQ 100 plazmaforrás (IPT, Németország) segítségével történt. Az iongyorsítási feszültség 20–30 kV volt, a feszültségimpulzusok hossza 70 μs. A kezeléshez használt plazma paramétereit a 4-1. táblázat foglalja össze.

A Raman-szórás során a fényforrás által gerjesztett mélységi tartomány meghatározása szempontjából fontos az ionokkal kezelt polimerréteg méreteinek ismerete. Ennek meghatározására a különböző ionok implantálási mélységét az ultranagy molekulatömegű polietilénben a SRIM programcsomaggal modelleztem [87,88]. Mivel a PIII módszernél a plazmában egyes gázok molekuláris és atomi ionjai is előfordulnak, a számolást az N⁺ és N₂⁺, valamint a H⁺ és H₂⁺ ionokra is elvégeztem. A számoláshoz használt paraméterek [89]: az ultranagy molekulatömegű polietilén sűrűsége 0,94 g/cm³, az ionenergia 20 keV, az ionmennyiség 10 000 db. Az N⁺ és az N₂⁺ tömege rendre 14,003 és 28,006 amu, a He tömege 4,003 amu, a H⁺ és a H₂⁺ tömege rendre 1,008 és 2,016 amu. A szén esetében alkalmazott



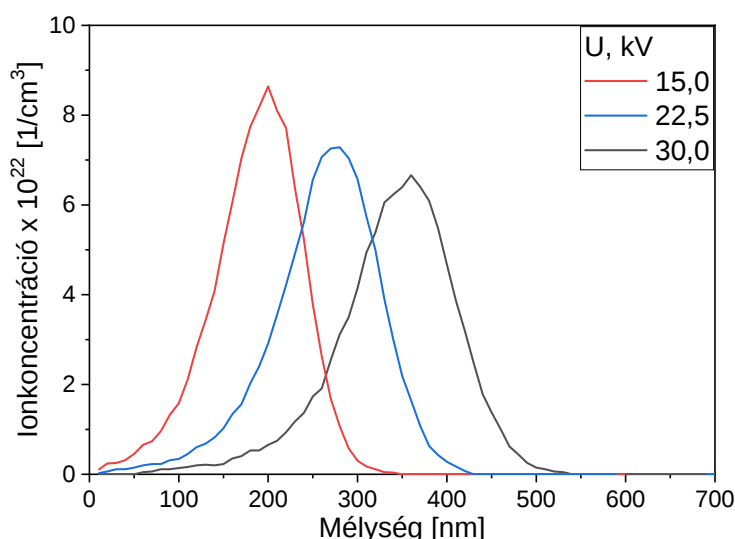
4-1. ábra: Különböző ionok számított mélységeloszlása polietilén ionimplantálása során.

kilépési küszöbenergia 28 eV, a kötési energia 3 eV, a felületi kohéziós erő 7,4 eV volt, ugyanez a hidrogénre rendre 10 eV, 3 eV és 2 eV. Az ionok így meghatározott mélységeloszlását a 4-1. ábra mutatja. Látható, hogy legkisebb, 93 nm-es mélységbe a nitrogén hatol be a polimerbe, és ennél az elemnél az atomi és molekuláris ionok mélységeloszlása szinte azonos. A hélium görbéjének maximuma 327 nm-nél található. Legmélyebbre a hidrogén kerül, atomi ionja 341 nm-es, molekuláris ionja pedig 450 nm-es mélységbe jutnak a minta felülete alá.

4-2. táblázat: A héliummal ionimplantált PET-minták kezelési paraméterei.

Minta	U, kV	$F \times 10^{17}$, 1/cm ²	$FR \times 10^{13}$, 1/(cm ² s)	Névl. dózis, keV/PET egység
Kezeletlen	-	-	-	-
PET1	15	2	3	35,6
PET2	30	2	5	47,4
PET3	22,5	2	7	41,9
PET4	15	1	5	17,8
PET5	15	3	7	53,4
PET6	30	1	7	23,7
PET7	22,5	1	3	21,0
PET8	22,5	3	5	62,9
PET9	30	3	3	71,1

A polietilén-tereftalát esetében az amorf szén vékonyrétegek kialakítása 10 mm átmérőjű és 2 mm vastag Docapet (Ensinger) gyártmányú korongokon történt. A felületkezelés előtt a korongok felülete SiC csiszolópapírral, majd filclappal lett polírozva. Az ionimplantáláshoz használt rendszer azonos volt a polietilén kezeléséhez használttal. Az impulzushossz 5 μ s volt, melynek frekvenciáját a kívánt fluxus eléréséhez 65–218 Hz között változtattuk. Az implantálás paramétereit a 4-1. táblázat foglalja össze.



4-2. ábra: He-ionok behatolási mélysége polietilén-tereftalátba különböző iongyorsítási feszültségeknél.

A PET-minták implantálásakor három paramétert módosítottunk: az iongyorsítási feszültséget (U), az iondózist (F) és a fluxust (FR). Az általam vizsgált minták kezelési paramétereit a 4-2.

táblázat tartalmazza. A minták összehasonlítására alkalmas paraméter a táblázatban keV/PET mértékegységgel ($C_{10}O_4H_8$) megadott névleges dózis, ami a SRIM program [87] segítségével az N^+ ionok PET-szerkezetben elszenvedett energiaveszteségéből lett kiszámítva, figyelembe véve az alkalmazott iongyorsítási feszültséget. A valós dózist pontosan nem lehetett kiszámítani, viszont az ionok energiaeloszlása miatt az feltételezhetően kisebb volt a névleges dózishoz képest.

A polietilénhez hasonlóan itt is modelleztük az ionok implantációs mélységét. A számoláshoz használt paraméterek [89]: a PET sűrűsége $1,38 \text{ g/cm}^3$, az ionenergia 15–30 keV, az ionmennyiség 10 000 db. A He tömege 4,003 amu. A szén esetében alkalmazott kilépési küszöbenergia 28 eV, a kötési energia 3 eV, a felületi kohéziós erő 7,4 eV volt, ugyanez a hidrogénre rendre 10 eV, 3 eV és 2 eV. A 4-2. ábra a He-ionokra számított mélységeloszlást mutatja különböző iongyorsítási feszültségeknél. Látható, hogy a penetráció mélységi maximuma 15 kV iongyorsítási feszültségnél 200 nm, 30 kV feszültségnél pedig 360 nm.

4.2. Nanogyémánt vékonyrétegek készítése és jellemzése SEM felvételek alapján

4.2.1. Mikrohullámú kémiai gőzfázisú leválasztás (MW-CVD)

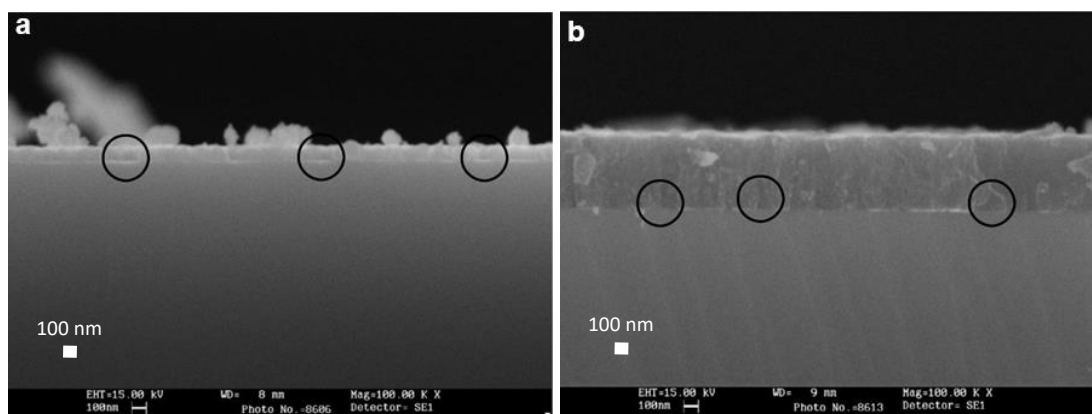
A gyémánt vékonyrétegek előállításának széles körben használt módszere a mikrohullámmal létrehozott alacsony nyomású plazmából történő kémiai gőzfázisú leválasztás. Az MW-CVD növesztés során a reaktortérbe becsatolt mikrohullámú teljesítmény hoz létre plazmát gázkeverékből, mely jellemzően valamilyen szénhidrogént és hidrogént, UNCD-réteg növesztéséhez esetleg nitrogént tartalmaz. A kialakult plazmában semleges és ionizált molekulák és gyökök alkotta reakciótermékek találhatók, amelyek konvekció és diffúzió révén jutnak el a hordozó felületéig. A felületen egyidejűleg többfajta folyamat (adszorpció, deszorpció, kémiai reakciók stb., lásd 2.3. fejezet) is lejátszódik, melyek eredményeként gyémánt és más szénmódosulatok növekedése és marása is zajlik párhuzamosan. Fontos megemlíteni, hogy a reaktortérben levő hidrogén marja a növekedő szerkezetet, és az sp^2 -hibridizált szénatomok marásának sebessége nagyobb, mint az sp^3 -hibridizáltaké, ami elősegíti a gyémántot is alkotó sp^3 -hibridizált szénatomok feldúsulását a hordozó felületén. A gyémántszerkezet növekedésének további feltétele a hordozó néhány száz fokok hőmérsékletre történő felmelegítése. A hordozóra leválasztott atomokkal ezáltal közölt többletenergia hozzájárul a rendezett szénszerkezet kialakulásához. A gyémántkristályok növekedésének serkentésére nukleuszokat, gyémánt kristálykezdeményeket kell kialakítani a hordozó felületén. Ez történhet a felület gyémántporral történő bevonásával, vagy előfeszítéses eljárással, melynek során a hordozóra nagy feszültséget kapcsolva és a plazma gázösszetételét a szénhidrogének felé eltolva hoznak létre nukleuszokat a hordozó felületén. Az MW-CVD módszerrel végzett gyémántleválasztási folyamat a paraméterek (gázösszetétel, áramlási sebesség, plazmanyomás, mikrohullámú teljesítmény, hordozóhőmérséklet stb.) precíz változtatásával jól kézben tartható. A kialakuló réteg tulajdonságait tekintve elsősorban a hordozóhőmérsékletnek, a forrásgáz összetételének, továbbá a becsatolt mikrohullámú teljesítménynek van a legnagyobb jelentősége.

A gyémántréteg növekedésének tanulmányozásához az ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegeket a University of Kassel, Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology (CINSaT) laboratóriumában állítottuk elő MW-CVD módszerrel, szilícium egykristály hordozóra. A növesztés 800 W mikrohullámú teljesítmény és 600 °C-os hordozóhőmérséklet mellett, 17% CH₄ + 83% N₂ összetételű gázkeverékből történt. A gázáram 300 sccm, a nyomás pedig 2,2 kPa volt. A rétegek leválasztása előtt a szilíciumlapkák gyémántkristallitokkal való bevonását ultrahangos fürdőben, különböző szemcseméretű nanogyémánt porok szuszpenziójában végeztük, amivel 1×10^{10} cm⁻² nukleációs sűrűséget értünk el [35,90]. A reaktorba hordozóként egy négy részre vágott 3 in. átmérőjű szilíciumlapka került, és a négyből minden 45 percnyi rétegnövesztés után kivettünk egy-egy darabot. Ennek következtében a kezdeti rétegnövekedés mindegyik minta esetében teljesen azonos volt, végső vastagságuk viszont különböző. A minták SEM képekről meghatározott vastagságát a 4-3. táblázat mutatja.

4-3. táblázat: A vizsgált UNCD vékonyrétegek növesztési ideje és vastagsága.

Minta	Növesztési idő, perc	Vastagság, nm
D32-I	45	105
D32-II	90	215
D32-III	135	350
D32-IV	180	500

A vékonyrétegeken végzett morfológiai és összetétel-vizsgálatok [90–93] szerint a szerkezetet amorf szénmátrixba beágyazott 3–5 nm-es gyémánt nanokristályok alkotják. A szerkezet relatíve nagy amorf széntartalommal rendelkezik, és az amorf szénfázis 20–30% sp²-hibridizált szenet tartalmaz. A nem molekuláris hidrogéntartalom a réteg belsejében kb. 8%, a felületen 12–14% [92].



4-3. ábra: A D32-I (a) és a D32-III (b) minták keresztmetszeti SEM képei. Az (a) képen a felületen látható különböző méretű szemcsék a minta vágása során keletkezett törmelék. A fekete körök üregeket jeleznek a szerkezetben.

A rétegnövekedés morfológiáját reprezentálja a 4-3. ábra, ahol a 105 nm vastag D32-I (a) és a 350 nm vastag D32-III minták SEM-képei láthatók. A SEM-felvételek jól mutatják, hogy 45 perc növesztési idő (105 nm) után a réteg még nem vonja be teljesen a hordozót. Az is megfigyelhető, hogy a réteget egymással szorosan összenőtt, legyezőszerű „oszlopok”

alkotják. Ezek az oszlopok az ultrananokristályos gyémánt növekedése során egy adott nukleációs központból kiindulva nőtt szerkezeti egységek. A 135 percen át növesztett (350 nm vastag) réteg már teljesen zárt, de az oszlopok alkotta szerkezetek itt is megfigyelhetők. Ezen túlmenően a rétegben üregek is találhatók.

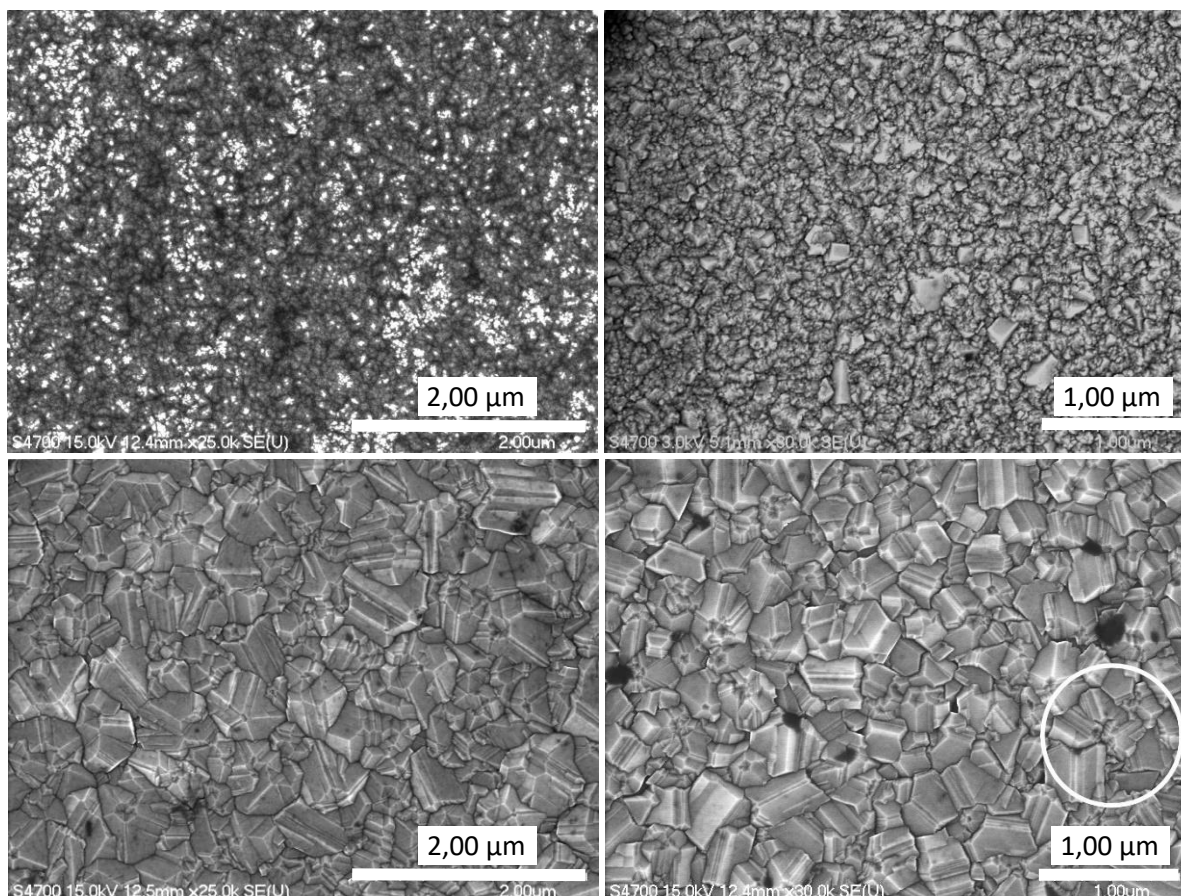
Ismert, hogy a kezdeti nukleációs folyamat a mikro-, nano- és ultrananokristályos gyémántrétegeknél azonos [35], de az UNCD-rétegek esetében ez a folyamat később ez a másodlagos nukleációval szabályozott folyamatos növekedési mechanizmusra vált. A fenti ábrán látható SEM képek jól illusztrálják az UNCD-réteg képződésének kezdeti szakaszát. A növekedés a nukleációs pontokból háromdimenziósan, legyezőszerűen indul ki, majd az oszlopok kialakulásával folytatódik. 105 nm-es vastagságnál az oszlopok még a hordozót nem teljesen borító, nyitott réteget képeznek, a felületen üregek is vannak. A növekedés 105–350 nm-es vastagság közötti szakaszában a kezdetben továbbra is háromdimenziósan növekvő oszlopok összeérnek: a réteg bezáródik és teljesen befedi a hordozót. Ezután a növekedés már csak kétdimenziós. A rétegben itt-ott továbbra is előfordulnak üregek, de ezek térfogataránya csökken a vastagsággal. A kétdimenziós növekedésre való áttérés a növekedési sebesség 2,4 nm/percről 3 nm/percre történő megnövekedését eredményezi [90].

A szemcsehatárhoz rendelhető keskeny Raman-sávok tanulmányozásakor kereskedelmi forgalomból beszerezett, különböző átlagos szemcseméretű ultrananokristályos és nanokristályos gyémánt vékonyrétegeket használtam. Az Advanced Diamond Technologies Inc. cégtől származó, szilíciumhordozóra növesztett gyémánt vékonyrétegek Ar/CH₄ keverékből készültek mikrohullámú kémiai gőzfázisú leválasztással. A gyártó által mellékelte adatlap szerint a négy mintában a gyémánt krisztallitok szemcsemérete 3–50 nm és 200–300 nm között változott (lásd: 4-4. táblázat). Az egyszerűség kedvéért a Raman-spektrumok elemzésekor a gyártó által megadott értékek átlagához közeli átlagos szemcseméreteket használtam az egyes mintáknál, amit szintén feltüntettem a táblázatban.

4-4. táblázat: A szemcsehatárhoz rendelhető keskeny Raman-sávok tanulmányozásához használt ultrananokristályos gyémánt vékonyréteg átlagos szemcsemérete.

Minta	Átl. szemcseméret, nm	A dolgozatban hivatkozott átl. szemcseméret, nm
A25	3-50	25
A40	50-100	75
A50	100-150	125
A100	200-300	250

A minták SEM-képét a 4-4. ábra mutatja. Ezek alapján az A25 minta tekinthető ultrananokristályosnak, amelynél megfigyelhetők a másodlagos nukleációs mechanizmus okozta karfiolszerű felületi struktúrák is. Ez domináns az A40 minta esetében is, de itt már néhány nagyobb méretű, szabályos krisztallit is látható a rétegben. Az A50 és A100 minták nanokristályos gyémánt szerkezetek, melyekben néhány száz nanométeres – az A100 mintában akár fél mikronnál is nagyobb – méretű kristályok találhatók. A morfológia alapján mindkét utóbbi rétegnek kicsi az amorf széntartalma.



4-4. ábra: A 25 nm (bal felső), 75 nm (jobb felső), 125 nm (bal alsó) és 250 nm (jobb alsó) átlagos szemcseméretű gyémántrétegek pásztázó elektronmikroszkópiás képei. A 250 nm-es minta képén a fehér színű kör a Raman-méréseknél alkalmazott 1 mikronos foltátmérőt jelzi.

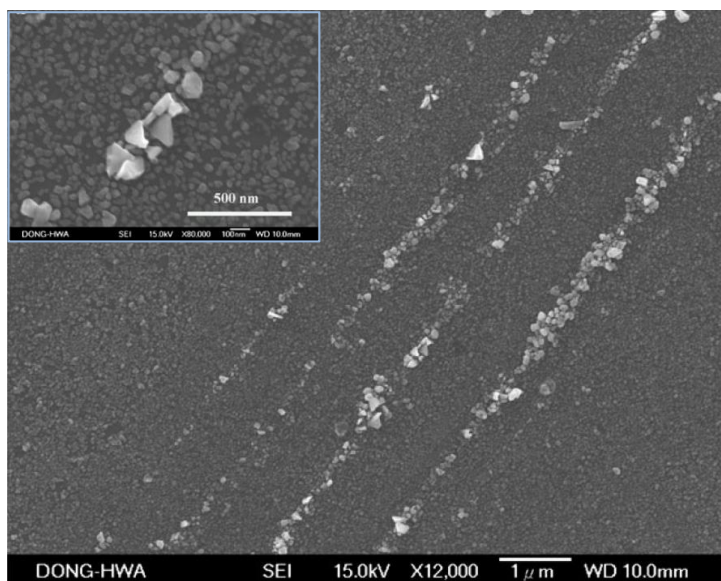
4-5. táblázat: $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ keverékből készült nanokristályos gyémánt vékonyréteg átlagos szemcsemérete.

Minta	CH_4 a gázkeverékben, %	Átl. szemcseméret, nm
NCD1	0,2	165
NCD2	0,5	158
NCD3	1,0	143
NCD4	1,5	113
NCD5	2,0	69
NCD6	3,0	34

Ehhez a kutatáshoz kapcsolódóan közeli infravörös gerjesztésű Raman-méréseket egy másik nanogyémánt mintasoron is végeztem. Ezeket a rétegeket a BME Atomfizika Tanszékén állítottuk elő MW-CVD módszerrel. A rétegek növesztése $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ keverékből történt szilícium egykristály hordozóra, 800°C hordozóhőmérsékleten. Az egyes minták leválasztása során csak a gázkeverék metántartalma változott 0,2% és 3,0% között (4-5. táblázat), amivel a SEM-képekből meghatározott átlagos szemcseméret 34–165 nm közöttinek adódott.

4.2.2. Egyedi gyémánt nanokristallitokat tartalmazó minták készítése lézeres pozicionálással

Az egyedi gyémánt nanokristallitok felületerősített Raman-szórásának méréséhez speciális mintákat készítettünk a tajvani National Dong Hwa University laboratóriumában. A szigetes Ag és Au rétegeket szilíciumhordozóra növesztettük, az arany esetében ionporlasztással (E-1010 Hitachi Ion Sputter JEOL), az ezüst esetében pedig párologtatással (ULVAC Thermal Boat Evaporator System). A vékony, még szigetes morfológiájú fémrétegek vastagsága a szigetek közepén 20–30 nm volt. Ezek felületére juttattuk a kereskedelmi forrásból beszerzett 100 nm vagy 300 nm átlagos szemcseméretű nanogyémánt szuszpenziót. A kontrollmérésekhez a nanogyémánt szuszpenziót közvetlenül a szilíciumlapkára vagy az arra növesztett jóval vastagabb, folytonos ezüstrétegre helyeztük, majd beszárítottuk.



4-5. ábra: Lézeres pozicionálással szigetes ezüstréteg felületén rögzített nanogyémánt szemcsék.

A szuszpenzióból lézeres gyorsítással [94] rögzítettük a nanogyémánt szemcséket a szigetes fémrétegek felületén. Ennek során egy pásztázó optikai mikroszkóphoz kapcsolt, 800 nm hullámhosszon működő, 150 fs impulzushosszal és 600 mW teljesítménnyel rendelkező femtoszekundumos Ti:zafír lézerrel (Coherent Mira-900) pásztáztuk a fémréteg felületét a nanogyémánt szuszpenzióban. A lézerimpulzusok a felület felé gyorsították a nanokristályokat, amelyek a becsapódást követően rögzültek a fémfelületen. Az eljárás a mikroszkóp megfelelő vezérlésével a gyémánt nanorészecskék előre meghatározott minta szerinti elrendezését is lehetővé tette a hordozó felületén. A 4-5. ábra a lézeres gyorsítási eljárással szigetes ezüstrétegen elhelyezett 100 nm-es átlagos szemcseméretű nanogyémánt kristallitok SEM-képét mutatja. A nagyobb nagyítással készült képen megfigyelhető a nanorészecskék eloszlása, valamint az ezüstréteg morfológiája is. Az ezüstszigetek a felületen 40–60 nm méretűek, ezekre egymástól kb. 1 mikronos távolságra, sávokban lettek rögzítve a 100 nm körüli átlagos méretű gyémánt nanorészecskék.

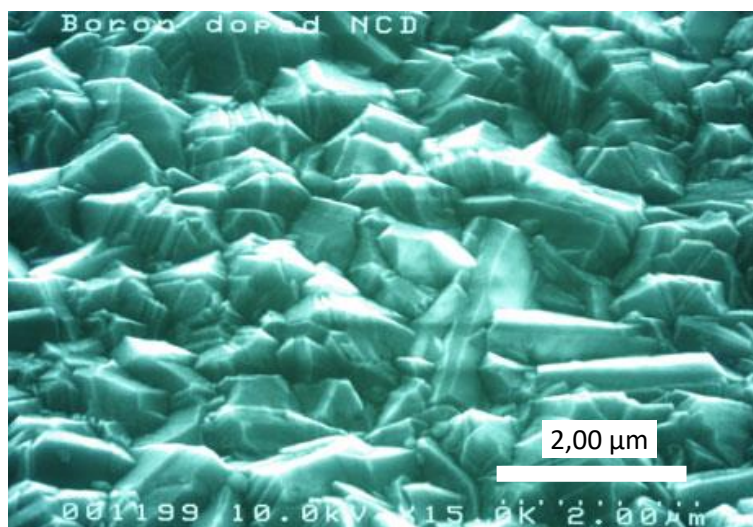
4.2.3. Gyémántfelület felületi funkcionálizálása

A ftalocianinnal funkcionalizált gyémántrétegek növesztése kétlépéses MW-CVD eljárással történt a University of Kassel, Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology (CINaT) laboratóriumában. Az első lépésben egy körülbelül 1 mikron vastag gyémántréteget növesztettünk, amire egy kb. 200 nm-es bórral adalékolt gyémánt került (lásd: 4-6. táblázat). Elektrokémiai mérések a szennyezés sűrűségét 10^{21} $1/\text{cm}^3$ -nek mutatták, ami $\sim 500 \Omega/\square$ felületi ellenállást eredményezett.

4-6. táblázat: A felületi funkcionálizáláshoz használt bórral adalékolt gyémántréteg kétlépéses előállításakor használt paraméterek.

Paraméter	1. lépés	2. lépés
Gázkeverék összetétele	1% CH ₄ + 99% H ₂	2% CH ₄ + 98% H ₂
Nyomás, mbar	20	40
Gázáram, sccm	400	400
Hordozóhőmérséklet, °C	700	800

A 4-6. ábra a bórral adalékolt nanokristályos gyémánt vékonyrétegek jellemző felületi SEM-képét mutatja. Látható, hogy a felületen található kristályok átlagos mérete 1–2 mikron körüli, a szorosan összenőtt krisztallitok jól felismerhetők, azaz a szerkezet jó minőségű nanokristályos (vagy akár mikrokristályos) gyémántréteg. Azonos paraméterek mellett növesztett adalékolatlan nanogyémánt réteg SEM-képeivel összevetve elmondható, hogy a bór szerkezetbe való bevitel nem befolyásolja a vékonyréteg morfológiáját.



4-6. ábra: Bórral adalékolt nanokristályos gyémánt vékonyréteg pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.

A ftalocianin gyémántfelülethez kötődésének elősegítésére a mintákat oxigén- és ammóniaplazmás kezelésnek vetettük alá. Az oxigénplazmás kezelés 2,45 MHz-en működő TePla 200-G rendszerrel történt 0,67 mbar nyomáson, tiszta oxigénnel, 200 W-os kisülési teljesítménnyel 5 percig, míg az ammóniaplazmás egy 13,5 MHz-en működő, induktív csatolású Advanced Energy plazmakezelő rendszerrel $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar nyomáson, 5% NH₃+N₂ gázkeverékkel, 150 W teljesítménnyel 5 percig [95,96]. A kezelések sikerességét kontaktszög-, valamint XPS-mérésekkel igazoltuk.

A különböző fémeket tartalmazó ftalocianin komplexek előállítására a szakirodalomban ismertetett eljárásokat követve, ojtással történt [97]. A gyémántfelületen való megkötéshez a kezeletlen és a különböző felületkezeléseknek alávetett NCD vékonyrétegeket a ftalocianinok 1 μM -os diklórmetános oldatába merítettük 12 órára. A kezelést követően a mintákat diklórmetánban tisztítottuk, majd nitrogéngázban szárítottuk.

4.3. Raman-spektroszkópiai mérések

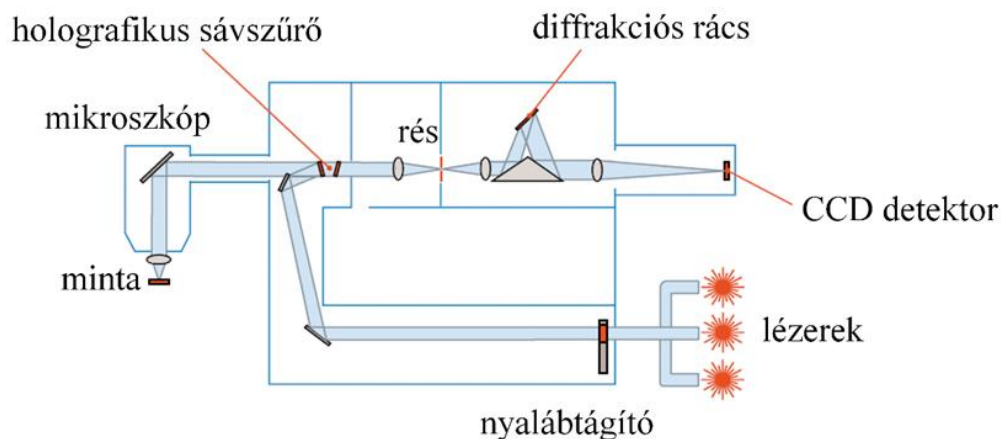
A Raman-szórás hatáskeresztmetszete relatíve kicsi, így a rugalmatlanul szórt fény intenzitása több nagyságrenddel kisebb a szintén a spektrométerbe jutó rugalmasan szórt fény intenzitásánál. Ennek megfelelően egy jó Raman-spektrométernek két fő követelményt kell teljesítenie: a gerjesztő fényforrás detektorra jutásának megakadályozását és a rugalmatlanul szórt fény minél hatékonyabb detektálását. Előbbi célra sokáig nagy fókusz távolságú dupla vagy tripla monokromátoros spektrométereket használtak, de napjainkban ezeket szinte teljesen leváltották a lézer hullámhosszán nagy optikai sűrűségű, kis félértékszélességű sávszűrős megoldások. Ezekkel már jóval kompaktabb műszerek építhetők, és a legjobb szűrőkkel már néhány relatív hullámszámtól lehet Raman-spektrumot mérni. Ehhez persze megfelelően kis spektrális sáv szélességgel rendelkező lézerek is kellenek. A Raman-spektrométerek fejlődésének jelentős mérföldköve volt a berendezések mikroszkóppal való egybeépítése, ami lehetővé tette a szubmikronos laterális felbontás elérését, a motorizált tárgyasztalokkal pedig a Raman-térképek készítését is. A térbeli felbontást konfokális optikai rendszerek beépítésével sikerült tovább javítani. Így egy modern mikroszkópos Raman-berendezéssel akár a nanoszerkezetek hatékony vizsgálata is lehetővé vált.

4.3.1. A Raman-spektrumok felvételére és kiértékelésére használt berendezések és módszerek

A dolgozatban bemutatott Raman-spektrumok nagy többségét egy Leica DM/LM mikroszkóppal összeépített Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren végeztem (lásd: 4-7. ábra). A berendezésben a gerjesztő lézert tükrök és lencsék vezetik a mikroszkóp objektívje alá helyezett mintára, a visszaszórt fény részben ugyanezen az úton jut vissza a spektrométerbe. Itt a szórt fény hullámhossz szerinti felbontására egy speciális holografikus szűrő és egy monokromátor kombinációja szolgál, melyek között a monokromátor bemenő rése a mérések során 15 μm szélesre volt állítva. A különböző gerjesztő hullámhosszokhoz tartozó szűrők a gerjesztő lézert a $\pm 100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ -es környezetével együtt képesek kiszűrni. A monokromátorban 1200 vonal/mm-es diffrakciós rács található, a spektrométer felbontása ezzel a 488 nm-es gerjesztés esetén 2 cm^{-1} , 785 nm-esnél pedig 1 cm^{-1} . A fényintenzitás mérésére egy 576×480 képpontos töltéscsatolt detektor szolgál, amelyen szoftveresen beállítható a mérésre ténylegesen használt terület. A Raman-mérésekhez a detektor teljes szélességét, de csak 20–30 képpontnyi magasságát használtam. A mérési idő hosszát korlátozza a képpontok telítődése, ennek kiküszöbölésére szükség esetén rövidebb mérési idővel többször átlagolva vettem fel a spektrumokat.

A Raman-spektrumok rögzítéséhez több gerjesztő fényforrást használtam: egy Spectra Physics Ar-ion lézer 488 nm-es és 514 nm-es vonalát, egy 633 nm-es hélium-neon, valamint

egy 785 nm-en működő félvezető lézert. Előbbi teljesítménye 1 W, utóbbié 27 mW volt, a minta felületét ennek mintegy 15-20%-a érte el. A gerjesztő fény intenzitását szükség esetén a berendezésbe épített 50, 25, 10 és 1%-os áteresztőképességű szűrkeszűrőkkel csökkentettem. A Raman-mérések-hez a mikroszkóp objektívlencsái közül általában a 100× (Leica Plan ×100/0.75) vagy 50× (Leica Plan ×50/0.75) nagyítást használtam, melyek a gerjesztő nyalábot rendre 1 és 2 μm átmérőjűre fókuszálták.



4-7. ábra: A Renishaw 1000 Raman-spektrométer felépítése.

A Renishaw 1000 Raman-spektrométerrel kétféleképpen mérhető spektrum. Statikus üzemmódban a rács forgatása nélkül, egy megadott központi hullámszám környezetének a detektorra eső tartományában mérhető intenzitás. 488 nm-es gerjesztéskor az így mérhető tartomány 1500 cm^{-1} körüli szélességű, 785 nm esetén 500 cm^{-1} . A legkisebb mérési idő 0,5 s. Pásztázó üzemmódban a monokromátor által kezelhető bármilyen két hullámszám között mérhető spektrum, ám ekkor a legkisebb mérési idő 10 s.

A fenti berendezés mellett a különböző vastagságú nanogyémánt vékonyrétegeken végzett konfokális mélységi Raman-mérések egy WITEC Alpha 300R rendszerrel történtek 532 nm-es gerjesztéssel. A lézeres gyorsítással rögzített gyémánt nanorészecskéken hasonló kísérleteket egy WITEC α -SNOM rendszerrel, 488 nm-es gerjesztéssel végeztünk.

A mért adatok feldolgozásához és elemzéséhez a Raman-spektrométer mérőszoftverét vagy a Microcal Origin programot használtam. Az első lépés minden esetben az alapvonalkorrekció volt, amit polinommal való illesztéssel végeztem. Ezt követően általában maximális intenzitásra normáltam a spektrumokat, majd a Raman-spektrum jellegzetességeitől függően Gauss- és/vagy Lorentz-görbékkel illesztettem a görbéket. Az illesztési paramétereknél általában semmilyen korlátozást nem alkalmaztam, de előfordult, hogy a valamelyik komponens pozícióját vagy félértékszélességét rögzíteni kellett, mert különben a túl sok szabadsági fok miatt nem konvergált vagy értelmezhetetlen lett az illesztés eredménye (pl. negatív lett egy csúcs intenzitása vagy $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$ -es a félértékszélessége). Ezeket az eseteket külön megemlítem a releváns mérési adatoknál.

A benzol és ftalocianin molekulák Raman-spektrumának modellezésére a Gaussian 09 programot, míg a molekulák szerkezetének – azaz a kötéstávolságoknak és -szögeknek – megadásához és a számítási paraméterek definiálásához a GaussView programot használtam. A sűrűségfunktional-elméleti számolásokhoz a hibrid B3LYP/6-311+G* (benzol) és BLYP/6-

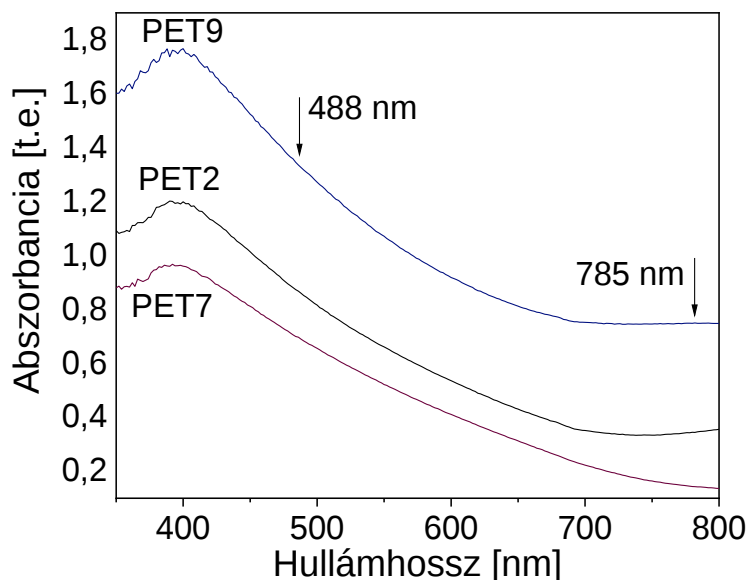
31G** (mangán-ftalocianin) elméleti szintet alkalmaztam. A modellezés első lépése minden esetben a molekula geometriájának optimalizálása volt. Ezt követte a rezgési átmenetek és a polarizálhatósági tenzor meghatározása. A Raman-spektrumok ábrázolásakor a numerikusan meghatározott Raman-átmenetekhez a kapott csúcspozíció és intenzitásértékek felhasználásával 20 cm^{-1} félértékszélességű Lorentz-görbék generáltam.

4.3.2. A gerjesztési mélység meghatározása különböző lézerhullámhosszaknál

A különböző rétegvastagságú minták vizsgálatakor fontos lehet a Raman-gerjesztési mélység nagysága. Ennek néhány tíz vagy néhány száz nanométer vastagságú vékonyrétegek és nanokristályok esetében nincs jelentősége, hiszen a gerjesztés a minta teljes vastagságára kiterjed. Félmikronos és afölötti vastagságoknál viszont már fontos paraméter, és korábban láttuk, hogy az ionimplantálás során az ionok behatolási mélysége az 500 nm -t is elérheti. A gerjesztési mélységet több tényező befolyásolja, az egyik a mikroszkóp által létrehozott fókuszterefogat magassága, vagy a Δz fókuszmélység. Ezt ideális esetben a

$$\Delta z = \lambda / (2 * NA^2) \quad (4.2)$$

összefüggés határozza meg, ahol λ a gerjesztőlézer hullámhossza, NA pedig az objektív numerikus apertúrája [98]. A Raman-mérések 488 nm és 785 nm gerjesztési hullámhossznál is ugyanolyan körülmények között történtek, az alkalmazott $100\times$ nagyítású mikroszkópjobjektív numerikus apertúrája $NA = 0,75$ volt. Ennek megfelelően a fókuszmélység a 488 nm -es és 785 nm -es gerjesztéseknél rendre $\Delta z_{488} = 433 \text{ nm}$ és $\Delta z_{785} = 697 \text{ nm}$. Ezek az értékek azt mutatják, hogy a közeli infravörös gerjesztésnél kb. 1,5-szer nagyobb mélységből is érkezik Raman-szórás járuléka, mint a látható gerjesztésnél.



4-8. ábra: Ionimplantált PET-minták optikai abszorpciós spektruma: Névleges dózis: PET7 – $ND = 21,0 \text{ keV/PET}$, PET2 – $ND = 47,4 \text{ keV/PET}$ és PET9 – $ND = 71,1 \text{ keV/PET}$. A mért adatok nem lettek korrigálva a minta vastagságára, ezért csak a relatív abszorpciót mutatják. A nyilak a 488 nm -es és 785 nm -es Raman-gerjesztési hullámhosszakat jelölik.

A gerjesztőlézerek mintába való behatolási (és a rugalmatlanul szórt fotonok kijutási) mélységére az abszorpció is hatással van. A 4-8. ábra néhány ionimplantált PET-minta optikai abszorpciós spektrumát mutatja a látható fotonenergia-tartományban. A méréseket egy Jasco V550 spektrofotométeren végeztem a 350–800 nm-es tartományban, 1 nm-es felbontással. Háttérként a kezeletlen minta spektruma szolgált, így a görbék az ahhoz képesti relatív változást mutatják. A spektrum lefutása mindhárom minta esetében nagyon hasonló (akárcsak a többi ionimplantált PET-minta abszorpciós spektrumáé). Az abszorpció maximuma 400 nm körül jelentkezik, és a nagyobb hullámhosszak felé haladva csökken, minimumát valahol 700–800 nm között éri el. A Raman-mérésekhez használt két gerjesztő hullámhossz közül a 488 nm-es a nagyobb abszorpcióval rendelkező tartományba esik, míg a 785 nm-es esetében a minta abszorpciója ennél jóval kisebb.

Mivel az implantált polimerek vizsgálatokhoz használt két Raman-gerjesztési hullámhossz különböző abszorpcióval bíró hullámhossz-tartományokban található, azonos fókuszmélység esetén sem rendelkeznének azonos gerjesztési mélységgel. Az abszorpció hatása szintén a látható tartományba eső fényforrásnál jelentősebb. Ezt és a fókuszmélységeket is figyelembe véve elmondható, hogy a 488 nm-es forrás jóval kisebb mélységben gerjeszti az implantált PET-mintákat, mint a 785 nm-es gerjesztés. A 4-2. ábra alapján a PET-minták számolt legnagyobb ionimplantálási mélysége 360 nm, és 500 nm-nél mélyebbre egyik mintában sem hatolnak be ionok a polimerszerkezetbe. Az ábrán látható eloszlásokat a fókuszmélységgel összevetve elmondható, hogy a 488 nm-es gerjesztésnél ($\Delta z_{488} = 433$ nm) az implantált tartomány szórási járuléka dominálja a Raman-spektrumot, míg 785 nm-es gerjesztésnél ($\Delta z_{785} = 697$ nm) a gerjesztő térfogatban kezeletlen PET-szerkezet és a részben roncsolódott polimervázat tartalmazó implantációs határréteg is megtalálható.

5. Eredmények és diszkussziójuk

Ez a fejezet a kutatásaim során kapott kísérleti eredményeket és azok értelmezését mutatja be. A fejezet első részében alulról és felülről építkezve létrehozott rendezetlen szénszerkezeteken kapott eredményeket mutatom be, egy-egy alfejezetben a különböző technológiákkal készült minták Raman-spektrumait és ennek alapján a kötésszerkezeti jellemzők meghatározását. A fejezet második részében pedig nanogyémánt vékonyrétegeken és szemcséken végzett Raman-spektroszkópia mérések eredményeit tárgyalom, külön alfejezetben ismertetve a rétegnövekedéssel, a szemcsehatárokon található szerkezeti egyégekhez rendelhető Raman-sávokkal és a felületerősített Raman-szórással kapcsolatos eredményeket. Az egyes alfejezetek végén a vizsgált nanoszerkezetekre vonatkozóan összefoglalom a legfontosabb eredményeket, összefüggéseket és következtetéseket.

5.1. Rendezetlen szénszerkezetek kialakulása

Az amorf szénszerkezetek kutatása az új alkalmazási lehetőségek feltárása mellett a rendezetlen szerkezetek kialakulásával és tulajdonságaival kapcsolatos kérdések megválaszolása miatt is fontos. Az amorf szénszerkezet (hidrogénnel vagy anélkül) különlegesnek mondható tekintetben, hogy bár ugyanazon elem atomjait tartalmazza, a hibridizáció miatt azok kötési konfigurációja különböző lehet: az sp^3 -hibridizált szénatomok négy σ -kötése háromdimenziós szerkezetet eredményez, míg az sp^2 -hibridizáció három σ -kötése síkot alkot; míg két szénatom elfordulhat a σ -kötés tengelye körül, a kettős π -kötés ezt nem teszi lehetővé. Mindez a szerkezet makroszkopikus tulajdonságaiban is megjelenik.

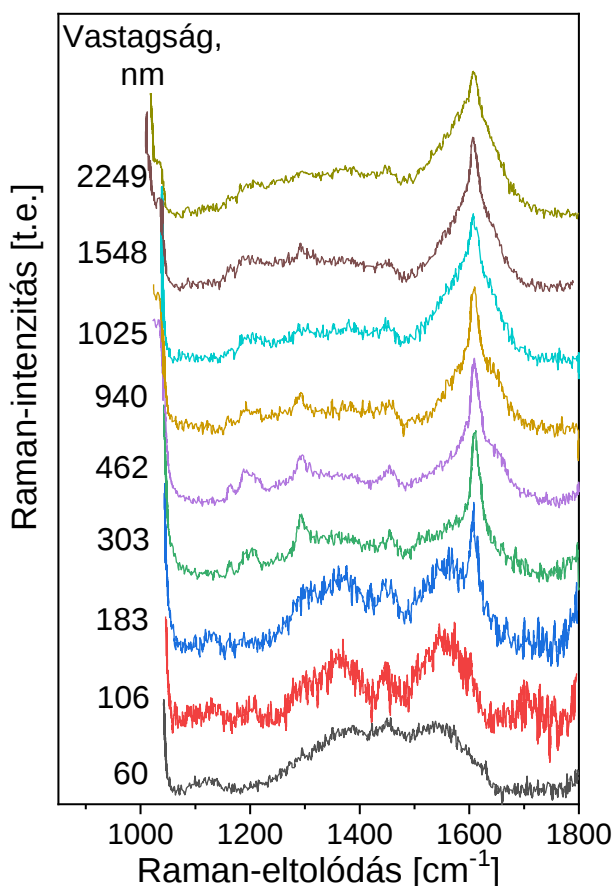
Rendezetlen szénszerkezet kialakítására többféle módszer használható, melyek között alulról (*bottom-to-top*) és felülről (*top-to-bottom*) építkező eljárások is megtalálhatók. Előbbire jó példa a porlasztás vagy a plazmaleválasztás, melyeknél az amorf réteg elemi építőkövekből épül fel, míg felülről építkezve egy rendezett tömbi struktúrát lehet amorfizálni, például olvasztással és gyors hűtéssel vagy ionokkal való besugárzással. Mindkét megközelítésnél fontos kérdés, hogy a kiinduló anyag tulajdonságai hogyan befolyásolják a kialakuló szerkezetet, milyen nyomot hagy a prekursor a kialakult amorf szerkezetben. Ennek kérdéskörét tárgyalja a dolgozat rendezetlen szénszerkezetek kialakulásával foglalkozó része, amely alulról és felülről építkezve előállított – rádiófrekvenciás plazmakisüléssel benzolból leválasztott, illetve szilárd polimerek ionimplantációjával létrehozott – amorf szénréteg kötésszerkezetét és annak külső paramétereiktől való függését tanulmányozza Raman-spektroszkópia segítségével. Az ionimplantálással előállított szénrétegen végzett vizsgálatok célja ezen szerkezetek orvosi implantátumokban való alkalmazásának elősegítése is volt.

5.1.1. Benzolból növesztett amorf szén vékonyréteg szerkezetének változása a rétegvastagsággal

Korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy plazmaleválasztással szénhidrogénből, például metánból vagy benzolból kis ionenergiák mellett laza, pórusos és nagy hidrogéntartalmú

amorf szén vékonyréteg növeszthető [73]. Amennyiben a kiinduló gáz benzol, akkor a rétegben kimutathatók a prekursor aromás gyűrűi [8,73]. Ugyanakkor kiderült az is, hogy a benzolból előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája erősen függ a rétegvastagságtól [99], így feltételezhető, hogy a réteg szerkezete, és így akár az abba beépült aromás gyűrűk aránya és kötési konfigurációja is erőteljesen változik a vastagsággal. Különböző rétegvastagságú minták összehasonlító elemzésével közelebb kerülhetünk a rétegnövekedés kezdeti mechanizmusának és vastagsággal való változása okainak megértéséhez. Az itt bemutatott eredmények a későbbiekben a nanokristályos gyémánt Raman-spektroszkópiai vizsgálatok is felhasználhatók, hiszen amorf szénfázis abban is megtalálható.

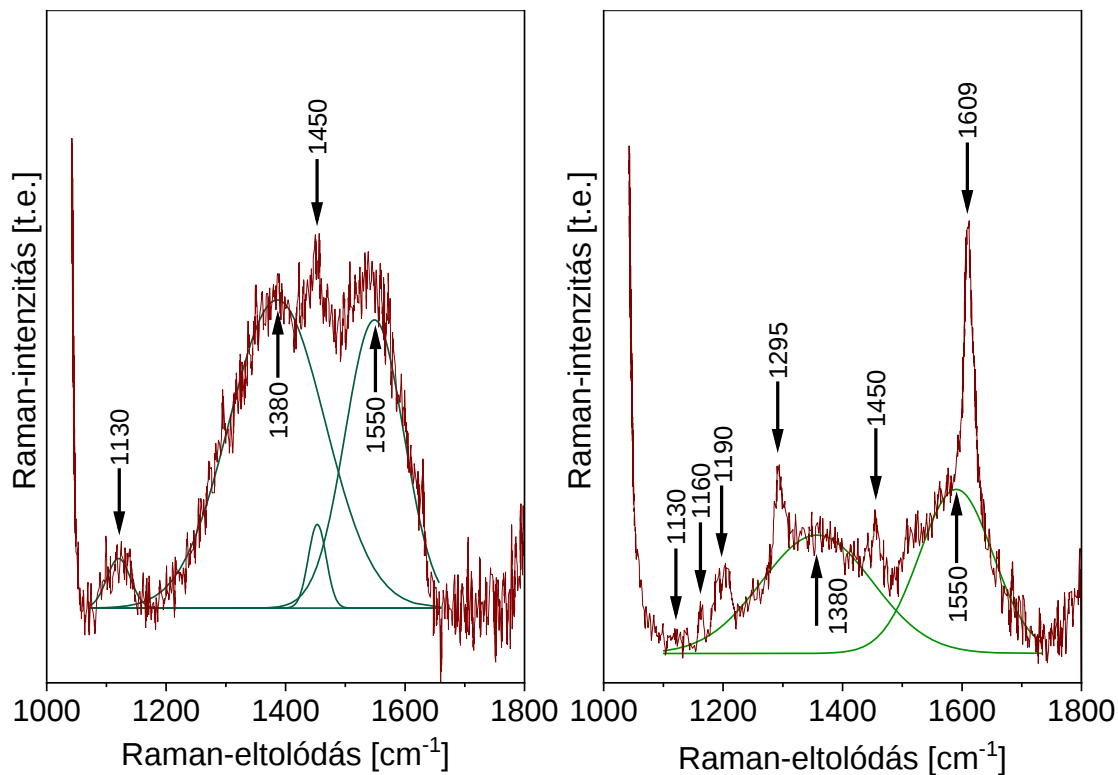
A szerkezetváltozás vizsgálatára azonos körülmények között, kis ionenergiák mellett növesztett különböző vastagságú a-C:H vékonyréteg mintákon végeztem részletes Raman-spektroszkópiai méréseket [T1]. Hasonló, aromás prekursorból növesztett polimerszerű a-C:H vékonyrétegeken korábban kevés Raman-vizsgálat történt. Ennek fő oka, hogy a látható tartományba eső gerjesztő energiák használatakor a Raman-vonalak detektálását szinte teljesen lehetetlenné teszi a nagy intenzitású és széles spektrális eloszlású fotolumineszcencia-háttér [5,71]. Ultraibolya gerjesztéssel ez kiküszöbölhető, de a nagy fotonenergia károsíthatja a szerkezetet. Korábbi Raman-vizsgálataink azt mutatták, hogy ilyen mintákon kis fotonenergiákkal, közeli infravörös gerjesztéssel is mérhető értékelhető Raman-spektrum



5-1. ábra: Különböző rétegvastagságú, benzolból növesztett polimerszerű a-C:H vékonyrétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai.

[73], ezért az itt tárgyalt mintasor vizsgálatához is ezt a megközelítést alkalmaztam. A benzolból az ionenergiák széles tartományában növesztett hidrogénezett amorf szén vékonyrétegeken végzett korábbi vizsgálataink arra is rávilágítottak, hogy kis ionenergiáknál ép benzolgyűrűk maradnak a rétegben; ezek mennyisége ugyanakkor gyorsan csökken az ionenergia növekedésével, 100 V önfeltöltődési feszültségnél pedig már nem detektálhatók a szerkezetben [73]. Hasonló, könnyen azonosítható, specifikus szerkezeti egységek nem voltak kimutathatók a metánból előállított a-C:H filmek esetében. A rétegnövekedés kezdeti szakaszában viszont a szilícium hordozó tömör felülete a „felszín”, ahova az ionok becsapódnak, ezért csak bizonyos vastagság elérése után jöhet létre a prekursor megmaradásának kedvező laza rétegstruktúra.

A különböző rétegvastagságú, benzolból növesztett a-C:H vékonyrétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman-szórás spektrumait az 5-1. ábra mutatja. Az ábrán a görbéknek az 1000–1050 cm^{-1} közötti tartományban a spektrumok mindegyikénél megfigyelhető gyors felfutását a szilícium hordozó másodrendű Raman-szórás sávja okozza, melynek intenzitása a rezonáns gerjesztés miatt jóval nagyobb, mint a vékonyréteghez rendelhető csúcsoké. Mivel a spektrumokban jelentős számú Raman-csúcs figyelhető meg, ráadásul bizonyos sávok pozíciója változik is, az 5-2. ábra két minta spektrumán nyilakkal megjelölve mutatja az egyes sávokat, az 5-1. táblázat pedig összefoglalja, hogy azok mely rétegvastagság-tartományokban jelennek meg a spektrumokban. A következőkben bemutatom a Raman-spektrumok jellegzetességeit és változását a rétegvastagsággal, ezt követi a sávok hozzárendelése, majd a vastagsággal a szerkezetben végbemenő változások elemzése.



5-2. ábra: A Raman-spektrumokban megfigyelhető sávok a 60 nm és a 303 nm vastag minták spektrumának példáján.

5-1. táblázat: A különböző rétegvastagságú, benzolból készült a-C:H vékonyrétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumaiban megfigyelhető sávok pozíciója, előfordulási rétegvastagság-tartománya és hozzárendelése.

Sáv pozíciója, cm^{-1}	Előfordulási vastagság-tartomány, nm	Hozzárendelés
1007 ^a		Szubsztituált C_6H_6
1037 ^a		Szubsztituált C_6H_6
1130	60–303	$\text{sp}^2 \text{C}=\text{C}+\text{C}-\text{H}$ (szénhidrogén láncok)
1160	>183	Szubsztituált C_6H_6
1190	>183	Szubsztituált C_6H_6
1295	>106	Szubsztituált C_6H_6 , $\text{sp}^3 \text{CH}_2$
1380	>60	Amorf szén D-sáv
1450	>60	$\text{sp}^2 \text{C}=\text{C}+\text{C}-\text{H}$ (szénhidrogén láncok)
1550	>60	Amorf szén G-sáv
1609	>106	Szubsztituált C_6H_6

^aEzeket a szilícium hordozó Raman-sávja elfedi, de a hordozóról leválasztott vékonyréteg spektrumában megfigyelhetők (lásd: 5-3. ábra).

A spektrumok sajátosságai. Az ábrán látható spektrumok összevetéséből látható, hogy azok alakja erősen változik a réteg vastagságával. A legvékonyabb (60 nm-es) film spektrumában egy széles összetett sáv figyelhető meg az 1200–1700 cm^{-1} -es tartományban, melynek három komponense 1380, 1450 és 1550 cm^{-1} körül található. Ezek mellett egy különálló kis csúcs is megjelenik 1130 cm^{-1} -nél.

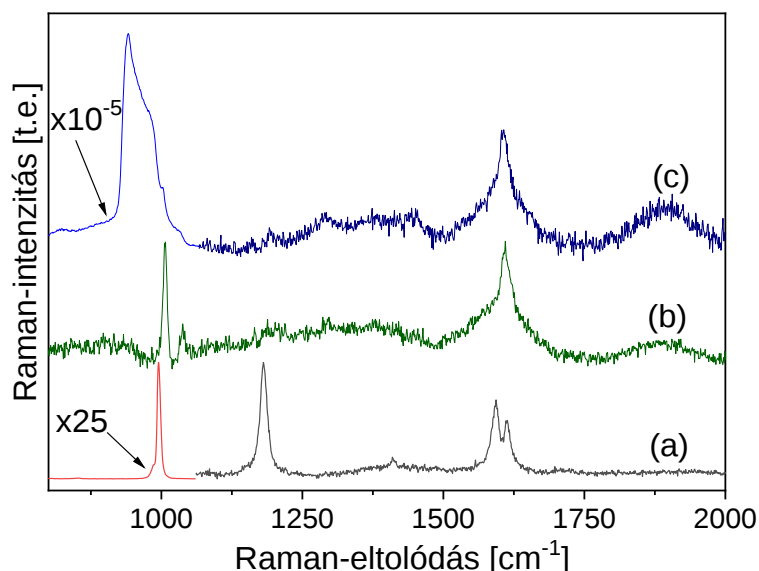
Ahogy a rétegvastagság nő, a széles sáv komponenseinek kiszélesedése csökken. A 106 nm vastagságú minta spektrumában az 1380 cm^{-1} -es sáv a kisebb, míg az 1550 cm^{-1} -es a nagyobb hullámszámok felé tolódik. Kis intenzitással új sávok is megjelennek 1295 cm^{-1} és 1610 cm^{-1} körül (lásd a táblázatot). Hasonló tendenciák figyelhetők meg a rétegvastagság további növekedésével. 940 nm-es vastagságig az 1380 cm^{-1} -es széles sáv tovább tolódik a kisebb hullámszámok felé, és széles háttérrel képez az újonnan megjelenő kis félértékszélességű csúcsok alatt. Az 1550 cm^{-1} -es Raman-csúcs tovább tolódik a nagyobb hullámszámok felé, és eléri az 1610 cm^{-1} -es értéket, ahol átfed a keskeny 1609 cm^{-1} -es Raman-csúccsal. Új sávok jelennek meg 1160 és 1190 cm^{-1} -nél, melyek a 1295 cm^{-1} -es vonalhoz hasonlóan egyre keskenyebbé és intenzívebbé válnak. Az 1130 cm^{-1} -es sáv intenzitása fokozatosan csökken, mígnem a sáv 300 nm-es vastagság fölött már nem figyelhető meg a spektrumokban.

940 nm-es vastagságtól a spektrumok változása új irányt vesz: a keskeny sávok intenzitása csökkenni kezd, a spektrumok kevésbé strukturáltak, és a vastagság további növekedésével fokozatosan a korábban 1380 és 1550 cm^{-1} -esként jelölt, de később rendre a kisebb és a nagyobb hullámszámok felé eltolódott széles Raman-szórási sávok kezdik dominálni a spektrumokat.

A sávok hozzárendelése. A 60 nm vastag réteg spektrumában megtalálható 1380 és 1550 cm^{-1} -es sávok az amorf szén D- és G-csúcsának felelnek meg [5]. A másik két széles csúcs 1130 és 1450 cm^{-1} -nél szintén az amorf szénszerkezethez köthető, és a láncokba rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok (pontosabban szénhidrogénláncok) rezgéseikhez rendelhetők [73,T2,T3]. Ezen sávok jelenlétét az amorf szénrétegek spektrumában általában csak

illesztéssel lehet igazolni, ezért érdemes külön megnézni a 60 nm-es réteg spektrumát (5-2. ábra), mert itt a négy komponens nagyon jól elkülönül. Ezek a kísérleti adatok egyértelműen igazolják a négy összetevőre bontás helyességét. Az is látható, hogy a négy Gauss-görbe nagyon jól illeszkedik a kísérleti adatokra. Megjegyzendő, hogy a nanokristályos gyémánt vékonyrétegek Raman-spektrumában a fentiekhez hasonló hullámszámértékeknél megfigyelt sávokat a szakirodalomban szintén szénhidrogénláncokhoz, pontosabban transz-poliacetilénhez rendelték [49].

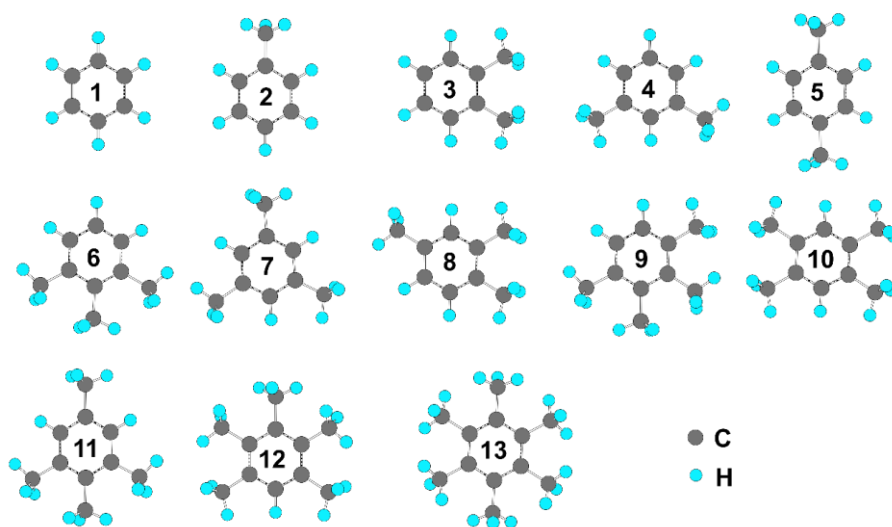
A 180 nm-nél vastagabb a-C:H vékonyrétegek Raman-spektrumaiban a fent azonosított négy sávon kívül több keskeny Raman-csúcs is megfigyelhető. Az 5-3. ábra a benzol Raman-spektrumát hasonlítja össze a szilícium hordozón levő és hordozóról eltávolított 940 nm vastag rétegével. A hordozó eltávolítása lehetővé tette a szilícium másodrendű szórásának Raman-csúcsa által elfedett vonalak detektálását. A benzol Raman-spektrumában öt sáv látható 995, 1180, 1411, 1594 és 1611 cm^{-1} pozícióknál, melyek közül a legkisebb hullámszámmal rendelkező több mint hússzor intenzívebb a többinél. Az első csúcs az aromás gyűrű lélegző rezgéséhez, a következő kettő deformációs C–H-rezgésekhez, az utolsó kettő pedig C–C nyújtórezgésekhez rendelhető. Az ábrán látható görbék összevetése azt mutatja, hogy – az 1411 cm^{-1} -es sávot leszámítva – a benzol csúcspozícióinak környezetében a réteg spektrumában is megfigyelhetők szórási sávok, és azok intenzitásviszonyai korrelálnak a benzol csúcsaival: a legintenzívebb mindkettőben az 1000 cm^{-1} körüli sáv. Mindez azt jelzi, hogy 180 nm-es vastagságtól ép benzolmolekulák jelen a szénszerkezetben.



5-3. ábra: A benzol (a), valamint a hordozón található (b) és arról leválasztott 940 nm vastag vékonyréteg közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumai. Az (a) és (c) spektrumok egy részénél az intenzitás a jobb ábrázolhatóság érdekében összenyomva lett ábrázolva (a korrekciós tényező az ábrán látható).

Ugyanakkor az 5-3. ábra azt is mutatja, hogy a csúcspozíciók nem teljesen azonosak. Ennek több oka lehet. Előfordulhat, hogy az amorf szénmátrix jelentette atomi környezetnek van olyan hatása a benzolmolekulákra, ami eltolja a csúcsokat. Mivel rendezetlen szerkezetről van szó, nem valószínű, hogy minden benzolmolekulának teljesen azonos az atomi környezete,

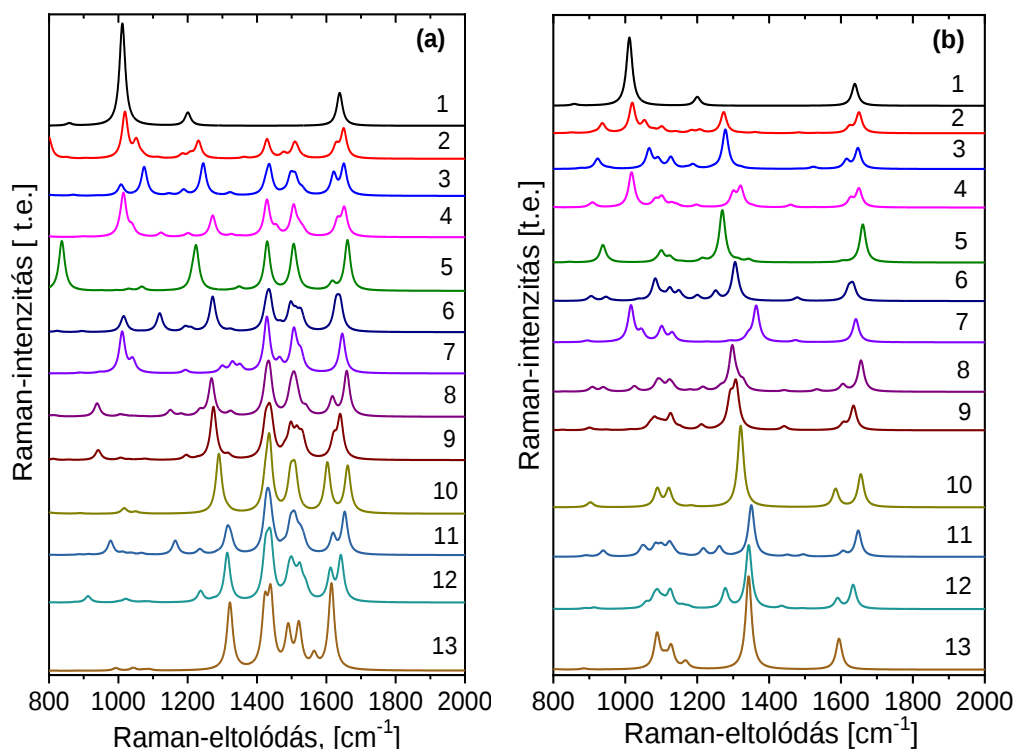
ezért a Raman-spektrumban a sávok inhomogén kiszélesedésének kellene jelentkeznie, ám ez a benzolhoz rendelt sávoknál nem figyelhető meg. Sokkal valószínűbb, hogy a benzolmolekulák nem különálló, a C_6H_6 képlettel leírható szerkezeti egységként, hanem az amorf szénvázhoz kapcsolódva, szubsztituált formában vannak jelen a rétegben. Ez többféle módon jelentkezhethet a Raman-spektrumban. Egyrészt a szubsztitúció miatt sérül a molekula szimmetriája és új sávok válhatnak Raman-aktívvá. Másrészt, új vonalak is megjelenhetnek és a meglevő sávok pozíciója is eltolódhat, hiszen a szubsztitúció egy vagy több hidrogénatom más atomokra cserélődését jelenti. Ezek miatt jelenhetnek meg további keskeny sávok a 940 nm-es vékonyréteg Raman-spektrumában például 1160 cm^{-1} -nél vagy 1295 cm^{-1} -nél [100] (lásd: 5-1. táblázat).



5-4. ábra: Molekuladinamikai számításokhoz használt benzol és szubsztituált benzolmolekulák energiaminimumra optimalizált geometriával.

A szubsztituált benzolhoz való hozzárendelés helyességének ellenőrzésére sűrűségfüggvényelméleti modellszámításokkal különböző topológiájú szubsztituált benzolmolekulák Raman-spektrumát határoztam meg. A számításokhoz felhasznált molekulák már optimalizált geometriáját az 5-4. ábra mutatja. A szubsztitúciót a modelleknél metilcsoport(ok)nak a benzolmolekulához kapcsolása jelentette, de az amorf szénmátrix hatásának közelítésére a számoláshoz használt „gázfázisú” modellmolekulákat módosítottam is: jelentősen, 10^5 atomtömegre növeltem a metilcsoportok szénatomjához kapcsolódó hidrogénatomok tömegét, ezzel egyfajta merev „vázba” helyezve a szubsztituált aromás gyűrűt. Az eredeti és módosított molekulákon végzett modellszámításokkal kapott Raman-spektrumokat az 5-5. ábra mutatja. A modellezés a Raman-sávokat konkrét rezgési módusokhoz rendeli, de ezek részletes elemzésére itt nem szeretnék kitérni.

Az ábrán látható, hogy a szubsztituált benzolmolekulák Raman-sávjai alapvetően az $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományba koncentrálódnak. A csúcsok száma és pozíciója függ a szubsztituensek számától és topológiájától (a benzolmolekulán való elhelyezkedésétől) is. A „gázfázisú” és módosított molekulatípusok összevetésekor szembetűnő, hogy a nehéz „hidrogénatomokat” tartalmazó modellek spektrumában kevesebb sáv van. Ennek oka, hogy a szubsztituens metilcsoport rezgései a nagy atomtömeg megadása után 200 cm^{-1} alá tolódnak,



5-5. ábra: Az 5-4. ábrán látható benzol (1) és szubsztituált benzol (2-13) modellmolekulák DFT-számítással meghatározott Raman-spektrumai (a) normál és (b) megnövelt atomtömegű hidrogénatomokat tartalmazó modellek esetében.

5-2. táblázat: A 180 nm-nél vastagabb amorf szén vékonyrétegek spektrumában megfigyelhető keskeny sávok, és a DFT-számítással meghatározott Raman-spektrumukban az 1000 cm^{-1} körüli csúcsot tartalmazó benzol és szubsztituált benzol modellmolekulák domináns Raman-sávjainak pozíció.

Csúcs pozíciója, cm^{-1}				
<i>a-C:H</i> réteg	1.	2.	4.	7.
1007	993	1000	998	996
				1019
1037		1034		
				1079
1160				
1188	1180			
		1252		
1295			1284, 1300	
				1340
1609	1617	1604, 1630	1608, 1632	1620

így csak az aromás gyűrűhöz közvetlenül rendelhető rezgési módusok maradnak a számunkra érdekes, 1000–1700 cm^{-1} közötti tartományban.

Korábban láttuk, hogy az amorf szénrétegeken mért spektrumokban a szubsztituált benzolhoz rendelhető sávok közül az 1000 cm^{-1} körüli a legintenzívebb. Ha ezen sáv meglétét szelekciós kritériumként alkalmazzuk a modellezett spektrumokra, négyre csökken a vékonyrétegeken

mért Raman-spektrumok értelmezése szempontjából releváns szubsztituált benzolmolekula-típusok száma: ezek az 1., 2., 4. és 7. szerkezetek. Ezek domináns csúcspozícióit az 5-2. táblázat tartalmazza. Mivel a vékonyrétegeken mért spektrumokban csak a benzol legintenzívebb sávjai voltak detektálhatók, a táblázatban csak a legalább 25%-os relatív intenzitással rendelkező csúcsokat tüntettem fel.

Az 5-4. ábra alapján a hozzárendelésből kizárt molekulák közül a 9. és azt követő modellek 4 vagy több szubsztituenssel rendelkező benzolgyűrűk. A triplán szubsztituált szerkezetek közül egyedül a 7.-ben van jelen az 1000 cm^{-1} körüli sáv 991 cm^{-1} -nél. Ennek további domináns vonalai 1019 , 1079 , 1340 és 1620 cm^{-1} körül találhatóak, melyek közül csak egy mutat jó egyezést a mért spektrummal. Ennek alapján a triplán szubsztituált konfigurációk is elvethetők.

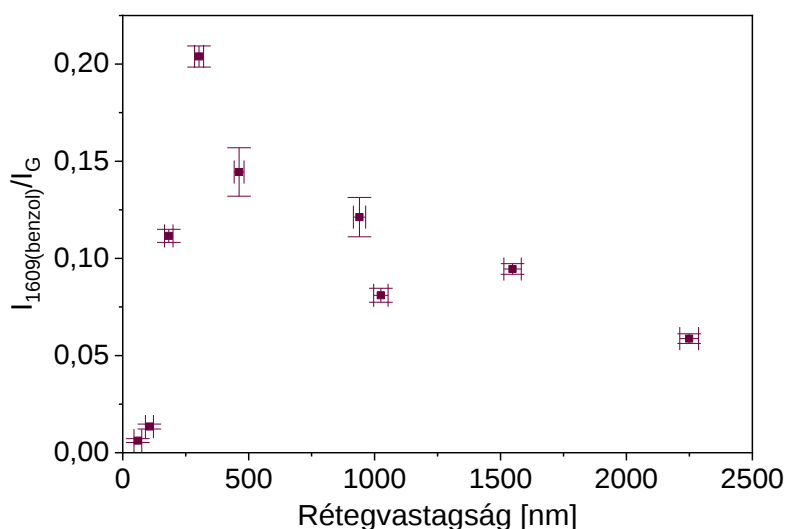
A két funkciós csoporttal rendelkező három molekula közül csak a 4. modellezett spektrumában van jelen az 1000 cm^{-1} körüli sáv (998 cm^{-1} -nél), amihez 1284 , 1300 , 1608 és 1631 cm^{-1} -nél társulnak intenzívebb Raman-sávok. Ha a 1282 és 1300 cm^{-1} -es csúcsokat a 1295 cm^{-1} -esnek feleltetjük meg a kísérletileg mért spektrumban, jó egyezést találunk a kísérleti adatok egy részével. Ennek alapján a duplán szubsztituált benzolmolekulákhoz való hozzárendelés nem ütközik a kísérleti adatokkal. De adódik a kérdés: miért lenne kitüntetett a 4. konfiguráció a 3.–5. opciók közül, és a másik kettő miért nem épül be a szerkezetbe? Bár a másik két duplán szubsztituált molekulában nincs jelen az 1000 cm^{-1} körüli sáv, a 3. négy és az 5. két domináns vonalának pozíciói nem térnek el jelentősen a táblázatban szereplő más modellmolekulák csúcsaitól (lásd: 5-5. ábra). Azaz a 3. és 5. konfigurációt nehéz lenne külön beazonosítani a mért spektrumban, így a duplán szubsztituált benzolgyűrűk jelen lehetnek a vékonyrétegben.

Az egyszeresen szubsztituált benzol DFT-számítással kapott Raman-spektrumában öt domináns sáv található. Ezek közül négy mutat egyezést a kísérletileg mért spektrummal, a 1252 cm^{-1} -es viszont nem. Érdeemes megemlíteni, hogy csak itt van jó egyezés a 1037 cm^{-1} -es sávval a mért spektrumból, ami alátámasztja ezen molekulatípus jelenlétét a szerkezetben. Az utolsóként maradt nem szubsztituált benzolmolekulának 993 , 1180 és 1617 cm^{-1} -nél található domináns sávjainak mindegyike megfeleltethető a kísérletileg mért spektrumban található csúcsoknak, és csak ennél van egyezés a 1188 cm^{-1} -es sávval. Fentiek alapján elmondható, hogy nagy valószínűséggel mindkét molekulatípus jelen van a szerkezetben. A kísérletileg mért Raman-spektrumok DFT-számításokkal kapott adatokkal való összevetése tehát azt mutatja, hogy a benzolból készült vékonyrétegekben a benzol csapdázódhat, illetve egyszeresen és kétszeresen szubsztituált formában be is épülhet.

Az amorf szénszerkezet változása a rétegvastagsággal. Az amorf szének Raman-spektroszkópiájának egyik alappillére, hogy az sp^3 -hibridizált szénatomok rezgési módusai elsősorban az UV-gerjesztésű spektrumokban figyelhetők meg. Látható gerjesztésnél az sp^2 -klaszterek egy részére mindig teljesül a rezonáns Raman-szórás feltétele, ami miatt ezek Raman-szórási hatáskeresztmetszete jelentősen megnő, és a karakterisztikus Raman-sávjaik fogják dominálni a Raman-spektrumot. Ez a megközelítés azonban az általam vizsgált, benzolból készült polimerszerű vékonyrétegeknél nem állja meg a helyét. Itt az sp^2 -hibridizált szénatomok jó része szubsztituált benzolgyűrűkben van jelen a szerkezetben, amiben kicsi a

π -elektronok delokalizációja. Emiatt a szubsztituált benzol HOMO-LUMO-szeperációs energiája nagy, és közeli infravörös gerjesztésnél nem teljesülnek a rezonáns Raman-szórás feltételei. Bár a szerkezetben biztosan vannak más, rezonánsan gerjesztett sp^2 klaszterek, ezek mennyisége nem elegendő az sp^3 -hibridizált szénatomok és más szerkezeti építőkövek Raman-csúcsainak elfedéséhez. A vékonyrétegek Raman-spektrumában 1382 cm^{-1} körül megfigyelhető kis intenzitású csúcs valószínűleg az sp^3 -hibridizált CH_3 -csoportok szimmetrikus deformációs rezgéseivel függ össze [100]. Ezen módus Raman-intenzitása általában kicsi, kivéve, ha az sp^3 -hibridizált CH_3 -csoport kettős vagy hármas kötéssel rendelkező, vagy benzolgyűrűt alkotó szénatomokhoz kapcsolódik [100], amikor is a Raman-hatáskeresztmetszet jelentősen megnő. A módus aszimmetrikus párja 1450 cm^{-1} körül található, ahol a szubsztituált benzol egyik Raman-sávja is. Emiatt a 1450 cm^{-1} -es csúcshoz két rezgés is ad szórási járulékot. Az sp^3 -hibridizált CH_2 -csoport karakterisztikus C-H rezgési módusa 1295 cm^{-1} -nél ad járulékot a Raman-spektrumban [100].

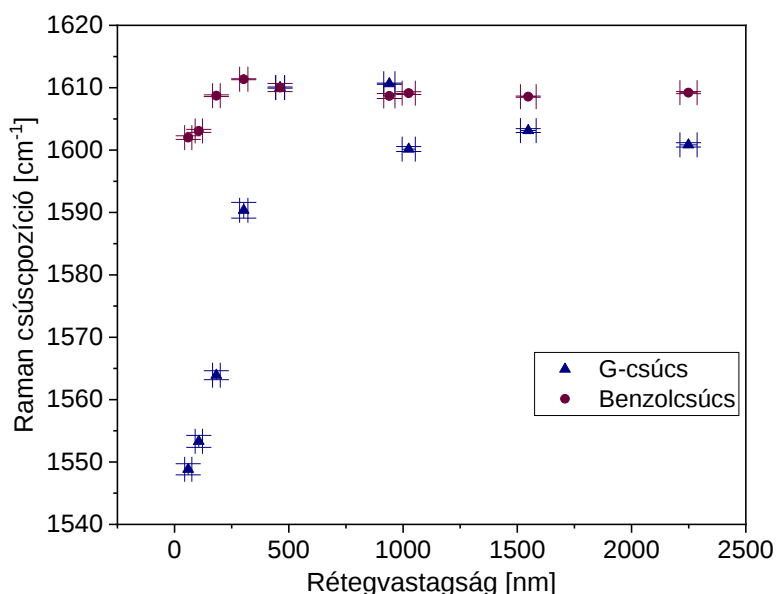
A rezonáns Raman-szórás hiányát mutatja az is, hogy más hidrogénezett amorf szénszerkezetekkel ellentétben ezekben a mintákban az sp^2 -hibridizált szénatomokat tartalmazó klaszterekhez rendelhető D- és G-sávoknak nincs diszperziója, azaz ezek pozíciója nem tolódik el a kisebb hullámszámok felé a gerjesztő energia csökkenésével. 785 nm -es gerjesztésnél hidrogénezett amorf szén vékonyrétegekben a D- és G-csúcsoknak rendre valahol $1200\text{--}1300$ és $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ körül kellene lenniük [72], ehelyett 1380 és 1550 cm^{-1} környékén találhatók a vizsgált mintákban. A diszperzió hiányát szintén a π -elektronok kis delokalizációs hossza okozza.



5-6. ábra: A benzol 1609 cm^{-1} -es sávja és az amorf szén G-csúcsa intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

A 5-6. ábra a benzol 1609 cm^{-1} -es sávjának az amorf szén G-sávjához képesti intenzitását, azaz a benzol relatív mennyiségét mutatja a rétegvastagsággal. Látható, hogy 303 nm -es vastagságig a benzoltartalom meredeken nő, azt követően pedig csökken a vastagsággal. Mindez összhangban van a spektrumok alakjának változásából korábban levont következtetésekkel.

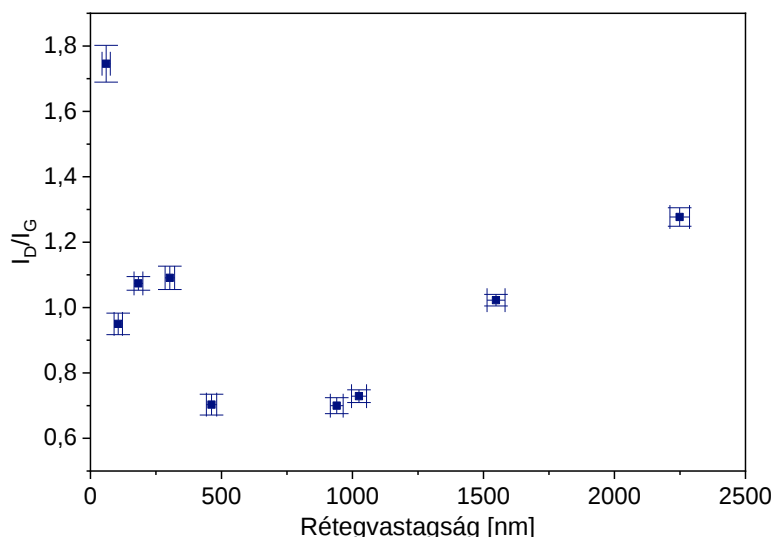
A rétegvastagsággal 303 nm-ig ugyanakkor nem csak a benzolmolekulák mennyisége, de rétegbe való beépülése is változik. Az 5-7. ábra a benzol 1609 cm^{-1} -es vonala és az amorf szén G-csúcsa illesztéssel meghatározott pozíciójának függését mutatja a rétegvastagságtól. Látható, hogy a benzolcsúcs pozíciója a rétegnövekedés kezdeti szakaszában változik jelentősen, ahol a kezdeti 1602 cm^{-1} -es értékről a 303 nm-es vastagságig 1611 cm^{-1} -re nő, ezt követően 1608–1610 cm^{-1} között marad. A sáv jelentős változása azt mutatja, hogy a legvékonyabb rétegekbe beépült kevés benzolgyűrű erősen deformálódott, és ennek mértéke 303 nm-es vastagságig fokozatosan csökken.



5-7. ábra: A benzolból készült, különböző vastagságú polimerszerű amorf szén vékonyrétegek közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumában található G-sáv és a benzol 1609 cm^{-1} körüli Raman-csúcsa pozíciójának változása a rétegvastagsággal.

A G-sáv a legvékonyabb rétegek spektrumában 1550 cm^{-1} -nél található, amely csúcspozíció távol van az aromás gyűrűk sp^2 -hibridizált szénatomjainak $\text{C}=\text{C}$ nyújtórezgéseivel rendelhető hullámszámértékektől (a grafitban ez 1582 cm^{-1} , a benzolban 1609 cm^{-1}). Ez azt mutatja, hogy az sp^2 -hibridizált szénatomok gyűrűk helyett inkább (hidrogént is tartalmazó) szénláncokba rendeződnek a szerkezetben. Ahogy a rétegvastagság nő, úgy tolódik a G-sáv is a nagyobb hullámszámok felé. 500 nm-es vastagságnál a csúcs már 1610 cm^{-1} -nél található. Innen a pozíció 1000 nm-es rétegvastagságig nem változik, majd 1600 cm^{-1} környékére csökken. Az 500 nm-es rétegvastagságra jellemző 1610 cm^{-1} -es érték a szubsztituált benzolra jellemző 1609 cm^{-1} -es pozícióhoz nagyon közeli, és azt mutatja, hogy itt az amorf szénszerkezet jelentős mennyiségben tartalmaz részlegesen roncsolódott benzolgyűrűket. 1000 nm fölötti vastagságoknál az amorf szén D- és G-sávjai dominálják a Raman-spektrumokat (lásd 5-1. ábra), a benzolmolekulák aránya folyamatosan csökken (lásd 5-6. ábra). A G-csúcs kisebb hullámszámok felé tolódása ebben a vastagságtartományban azt mutatja, hogy a benzolgyűrűk egy része kondenzálódott, hiszen néhány aromás gyűrű alkotta szerkezeti egységeknek valamivel kisebb lesz a rezgési frekvenciája, mint a különálló benzolgyűrűknek. A kondenzáció miatt megnő a π -elektronok delokalizációs hossza, és ezzel a rezonánsan gerjesztett sp^2 -klaszterek száma is – ehhez hozzájárult a rétegvastagság, és ezzel a gerjesztő

térfogat növekedése –, és ezek Raman-szórési járuléka kezd dominálni a Raman-spektrumot. Ennek eredménye az amorf szén D- és G-sávjai relatív intenzitásának megnövekedése. A kondenzálódott gyűrűk arányának növekedését mutatja a hozzájuk rendelhető D-sáv G-csúcsához képesti relatív intenzitásának növekedése is (5-8. ábra), ami 1000 nm fölött folyamatosan nő a rétegvastagsággal.



5-8. ábra: Az amorf szén D- és G-csúcsa intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

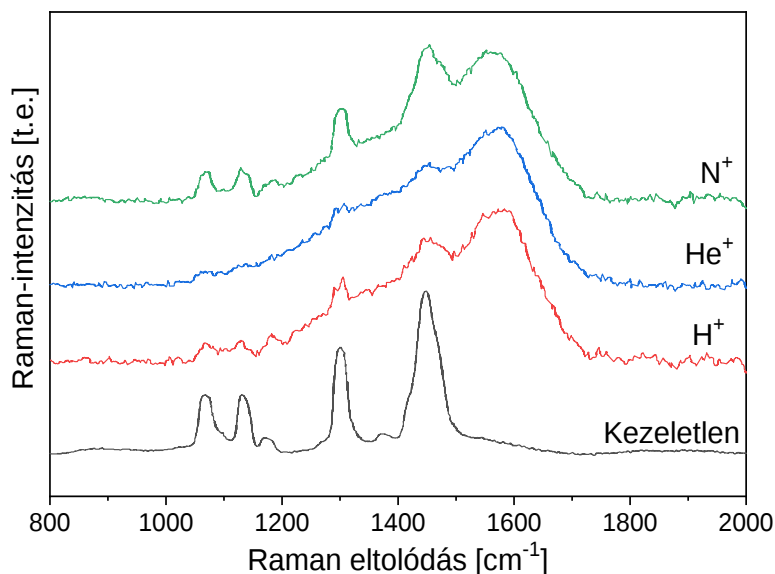
Összefoglalás. A növekvő vastagságú, benzolból készült, polimerszerű a-C:H vékonyrétegek közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumainak részletes elemzése azt mutatja, hogy a réteg szerkezete nem csak a hordozó közelében változik a rétegvastagsággal. A növekedés kezdeti szakaszában a réteg alapvetően amorf, de a vastagság növekedésével egyre több épen maradt benzolgyűrű épül be a szerkezetbe. A szerkezetben csapdázódott molekulaként vagy a szénvázhoz kémiai kötésekkel kapcsolódva, szubsztituált formában megtalálható aromás gyűrűk aránya 303 nm-ig folyamatosan nő, ezt követően viszont csökkenni kezd. Ezzel párhuzamosan az amorf szénszerkezetben található kondenzálódott aromás gyűrűk mennyisége 1000 nm-től folyamatosan nő.

Fentiek rávilágítanak a rétegnövekedés bizonyos aspektusaira is. A polimerszerű hidrogénezett amorf szén vékonyrétegek benzolból történő növesztése kis ionenergiával rendelkező plazmából történik. A hordozó önfentöltődési feszültsége alacsony, és az ennek megfelelő ionenergia olyan kicsi, hogy a plazmában jelentős számú benzolgyűrű marad épen [101,102]. A legvékonyabb rétegek Raman-spektrumai azonban nem mutatnak jellegzetes benzolcsúcsokat, azaz az épen maradt aromás gyűrűk a plazmából a hordozóra érkezve szétroncsolódnak. Emiatt a növekedés kezdetén a szénréteg szinte teljesen amorf. A rétegvastagság növekedésével a benzolgyűrűk már nem a szilíciumfelületre, hanem egy puhább és ritkább, polimerszerű rétegre érkeznek, és egy részük már nem roncsolódik szét. A 303 nm-es vastagságú réteg már kedvező feltételeket biztosít ahhoz, hogy az ép benzolgyűrűk beépülhessenek a szerkezetbe. A rétegvastagság további növekedésével a tendencia viszont megfordul, 1000 nm felett az ép benzolgyűrűk helyett az azokból vagy azok fragmenseiből képződött kondenzálódott aromás gyűrűk kezdik dominálni a szerkezetet.

5.1.2. Amorf szén vékonyréteg kialakítása polimerfelületen plazmaimmerziós ionimplantálással

Rendezetlen szerkezet felülről lefelé építkezve, egy rendezett makroszkopikus struktúra átalakításával is létrehozható. Hidrogénezett amorf szénrétegek könnyen előállíthatók polimerekből, hiszen ezekben a szén és a hidrogén eleve megtalálható, csak megfelelő külső behatást kell találni, amivel a rendezettből rendezetlen szerkezet alakítható ki. Az így létrejött új struktúra tulajdonságait tekintve jelentősen különbözhet a kiinduló anyagtól: egy amorf bevonat javíthatja például a polimer kopásállóságát, keménységét, felületi feszültségét, vezetőképességét stb. Ezért a felülről építkezve kialakított rendezetlen szénszerkezetek tanulmányozása alapkutatási kérdések mellett új alkalmazások előtt is megnyithatja az utat. Ez a motiváció állt a plazmaimmerziós ionimplantációval különböző polimerek felületén kialakított szénrétegek tanulmányozása mögött. Felületek ionimplantálása során több paraméter is befolyásolhatja az indukált szerkezeti átalakulást. Ide sorolható például az ion fajtája, az alkalmazott ionenergia, a fluxus és a dózis is. Ezek hatásának alapos megismerése nem csak a szerkezeti átalakulások megértéséhez vihet közelebb, de az előre tervezett tulajdonságokkal rendelkező felületek kialakításához is. Ionimplantálással polimerekben előállított amorf szénszerkezetek rezgési spektroszkópiájával foglalkozik a fejezet alábbi része, amely két alapvető kérdésre próbál választ adni: milyen a kialakuló rendezetlen szénszerkezet, és mi történik a rendezett polimervázzal a szerkezeti átalakulás során.

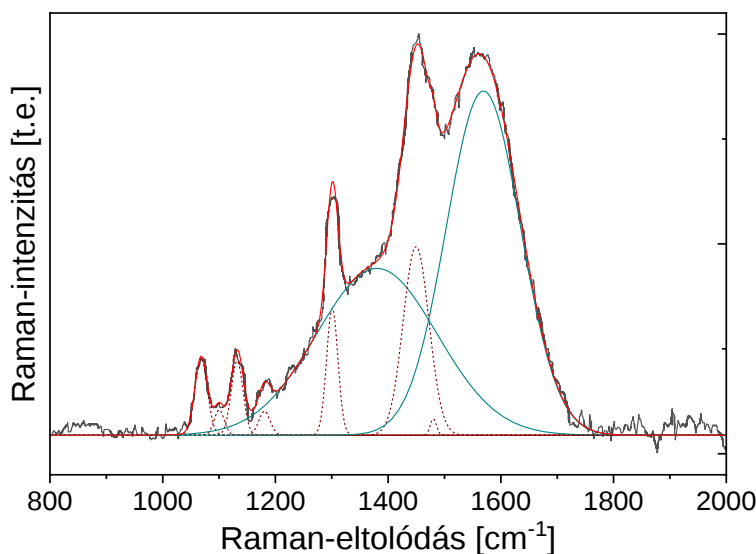
Az iontípus hatása. Elsőként nézzük meg, mennyire befolyásolja az implantáláshoz használt ion fajtája az amorf réteg kötősszerkezetét. Kezeletlen, valamint gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos hidrogén-, hélium- és nitrogénionokkal implantált polietilén felületén mért 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumokat mutat az 5-9. ábra. Az ábrán a kezeletlen minta spektrumában 1060 és 1127 cm^{-1} -nél megfigyelhető sávok a polimer szénvázának C–C nyújtórezgéseivel rendelhetők. Az 1300, 1374 és 1450 cm^{-1} -es csúcsok rendre a –CH₂– szerkezeti egységek torziós, valamint szimmetrikus és aszimmetrikus deformációs rezgéseivel



5-9. ábra: Kezeletlen, valamint hidrogén-, hélium- és nitrogénionokkal implantált HDPE minták 488 nm gerjesztésű Raman-spektrumai.

azonosíthatók, 1470 cm^{-1} -nél, az 1450 cm^{-1} -es csúcs vállaként pedig ugyanezen csoport ollózó rezgései jelennek meg [21]. Az 1170 cm^{-1} -nél jelentkező gyenge sáv a több polimerlánc alkotta polimerváz C–C rezgéseikhez köthető. Emellett a polietilén spektrumában 2846 és 2882 cm^{-1} -nél is található szórési sávok, melyek a $-\text{CH}_2-$ csoport szimmetrikus és aszimmetrikus C–H nyújtórezgéseikhez tartoznak.

Az implantáció hatására jelentős változások figyelhetők meg a Raman-spektrumban. Mindegyik kezelés után megjelenik egy széles aszimmetrikus sáv az 1150 – 1750 cm^{-1} -es tartományban, amely háttér képez a polietilén Raman-csúcsai alatt, és amelynek intenzitása jóval nagyobb a polimerhez rendelhető sávokénál. A polietilén 1060 és 1123 cm^{-1} -es csúcsai az N^+ és H^+ ionokkal implantált mintákban még jól megfigyelhetők, de a He^+ ionokkal kezelt minta spektrumában alig detektálhatók.



5-10. ábra: Az N^+ ionokkal kezelt polietilén minta 488 nm -es gerjesztésű Raman-spektrumának dekompozíciója Gauss-görbékkel.

A mért Raman-spektrumokat az 1000 és 1750 cm^{-1} közötti tartományban Gauss-görbékkel illesztettem. Az illesztést az N^+ ionokkal kezelt minta esetében az 5-10. ábra mutatja. A D- és G-sávok illesztési paramétereit, valamint az $\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$ intenzitásarányt pedig az 5-3. táblázat tartalmazza. Az illesztésből jól látható, hogy az aszimmetrikus széles sávnak két komponense van – rendre 1360 – 1410 cm^{-1} és 1564 – 1579 cm^{-1} között – amelyek a hidrogénezett amorf szén D- és G-csúcsaihoz rendelhetők, és megjelenésük az implantált polimerszerkezet amorf szén vékonyréteggé való átalakulásának egyértelmű bizonyítéka.

5-3. táblázat: A különböző ionokkal implantált nagy sűrűségű polietilén 488 nm -es gerjesztésű Raman-spektrumában megfigyelhető D- és G-sávok paramétereit, valamint intenzitásaránya.

Minta	Poz., cm^{-1}	Félért., cm^{-1}	Poz., cm^{-1}	Félért., cm^{-1}	$\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$
	D-csúcs		G-csúcs		
H^+	$1362,4 \pm 0,2$	$200,0 \pm 1,3$	$1574,6 \pm 0,2$	$124,7 \pm 0,4$	$0,79 \pm 0,01$
He^+	$1409,0 \pm 0,2$	$279,0 \pm 1,4$	$1578,2 \pm 0,2$	$114,5 \pm 0,4$	$2,02 \pm 0,02$
N^+	$1364,2 \pm 0,2$	$189,4 \pm 1,2$	$1564,9 \pm 0,2$	$129,6 \pm 0,4$	$0,63 \pm 0,01$

A C–C és –CH₂– rezgésekhez kapcsolódó polietilén Raman-csúcsok kis relatív intenzitása azt mutatja, hogy az implantálás a polietilénláncok C–C és a C–H kötéseit is felszakítja. Ismert, hogy az 1300 cm⁻¹ csúcs intenzitása fordítottan arányos a polietilénláncok hosszával [21], így csökkenése azt jelzi, hogy azok megrövidültek a szerkezetben. A felszakadt kötések közül egy rendezetlen szénszerkezet képződik, melyben valamennyi hidrogén is található. Az amorf szén D- és G-csúcsa is az sp²-hibridizált szénatomok rezgéseivel függ össze, és ezek megjelenése azt mutatja, hogy a kezelés hatására a polietilén szénatomjai egy részének sp³-ról sp²-re változott a hibridizációs állapota.

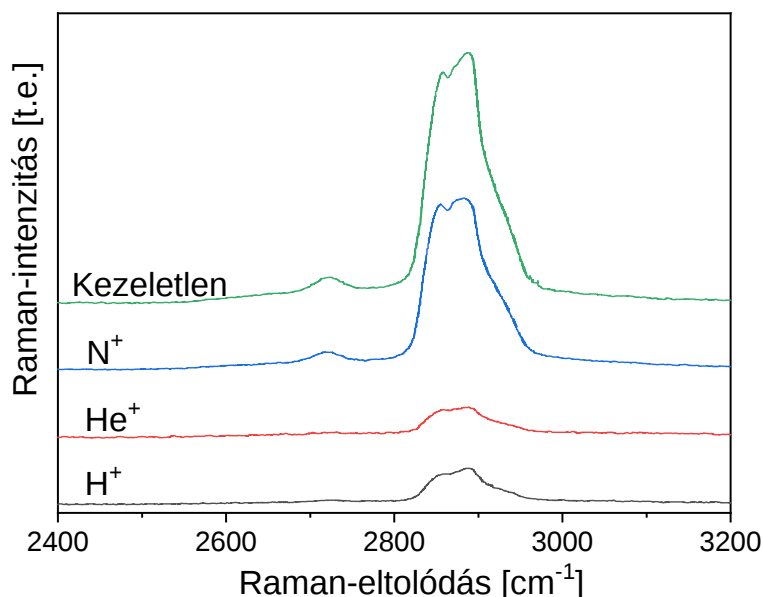
Az 5-9. ábra alapján a polietilén Raman-csúcsainak relatív intenzitáscsökkenése az N⁺ ionokkal kezelt minta esetében a legkisebb; itt az 1060 és az 1123 cm⁻¹-es sávok még jól kivehetők. Ennek oka lehet, hogy az N⁺ ionok 100–200 nm-es implantálási mélysége a három közül a legkisebb (lásd az alkalmazott módszereket bemutató részt), és a Raman-gerjesztés mélysége ennél nagyobb. Ennek következtében a Raman-spektrumban az ionok által már nem kezelt, mélyebb rétegekből származó szórési járulék is megtalálható. A polimersávok intenzitását tekintve a következő a H⁺ ionokkal kezelt minta, majd a legkisebb, alig detektálható sávokkal rendelkező He⁺. Az eltérés a két minta esetében nem magyarázható az implantálási mélységgel, mivel az a hidrogénnél a nagyobb. Minthogy az implantálási paraméterek azonosak, a He⁺ és H⁺ spektrumában megfigyelhető eltérések egyértelműen a szerkezetváltozás eltérő jellegét mutatják.

A D- és G-csúcsok illesztéssel meghatározott paramétereink összehasonlítása azt mutatja, hogy az N⁺ és H⁺ ionokkal bombázott mintáknál a képződött amorf szerkezet hasonló jellegű, míg a He⁺ minta ezektől különbözik. A G-csúcs pozíciójának nagyobb, a grafit 1582 cm⁻¹-es pozíciójához közelítő hullámszámértéke azt jelzi, hogy az amorf szénszerkezet grafitosabb jellegű, azaz az sp²-hibridizált szénatomok alkotta klaszterekben a szénatomok inkább gyűrűkbe rendeződnek a láncok helyett [5]. A G-sáv pozíciója a három minta közül a He⁺ ionokkal implantált esetben (1578,2 cm⁻¹) van legközelebb a grafitéhoz. A klaszterek grafitos jellegét a D- és G-csúcsok intenzitásaránya is alátámasztja, ami a He⁺ mintánál 2,02, míg a másik két esetben ennek kevesebb, mint a fele. A héliumos mintánál a D-sáv paraméterei is jelentősen különböznek a másik két mintától (lásd: 5-3. táblázat).

A grafitos jelleg növekedése a hidrogéntartalom csökkenését is jelenti, hiszen a kondenzált aromás gyűrűket alkotó szénatomokhoz nem kapcsolódik hidrogén (kivéve a szélső atomokat). Ezt jól mutatja a minták Raman-spektruma a –C–H_x nyújtórezgések tartományában, 2700–3200 cm⁻¹ között (5-11. ábra). Itt a jellemző polietilén Raman-csúcsok 2720, 2854, 2885 és 2920 cm⁻¹-nél találhatók. A 2720 cm⁻¹-nél megfigyelhető sávot a szakirodalom a felület oxigénszennyezésével hozza összefüggésbe (–CH (=O) rezgés, [21]), míg a többi az sp³ –C–H₂ nyújtórezgésekhez rendelhető. Az ionimplantáció hatására a Raman-sávok intenzitása csökken, jelezvén a hidrogénkötések felszakadását és az sp³ hibridizációjú szénatomot tartalmazó –C–H₂ szerkezeti egységek mennyiségének csökkenését a szerkezetben. Bár a D- és G-sávok kialakulása a Raman-spektrumban (lásd: 5-9. ábra) az sp²-hibridizált szénatomok megjelenését mutatja a szerkezetben, a 2980–3200 cm⁻¹-es tartományban nem észlelhető sp² –C–H₂ vagy sp² –C–H kötésekhez rendelhető szórési intenzitás. Ez egyértelmű jele annak, hogy a C–H kötések felszakadása után a hidrogén nem

hoz létre kötést az újonnan alakult szénszerkezetben található sp^2 -hibridizált szénatomokkal, hanem nagy valószínűséggel egy másik hidrogénatommal egyesülve távozik a polimerből. A sp^3 $-C-H_2$ Raman-sávok intenzitáscsökkenése a He^+ ionokkal kezelt minta esetében a nagyobb (ez összhangban van a grafitosodással), és ezeknél a mintáknál a felszíni oxigénszennyeződés is jelentősen csökken.

A Raman-eredmények azt mutatják tehát, hogy az ion fajtája hatással van a kialakult amorf szénszerkezetre, és a nagyon hasonló hélium- és molekuláris hidrogénionokkal való kezelés eltérő struktúrát eredményez.

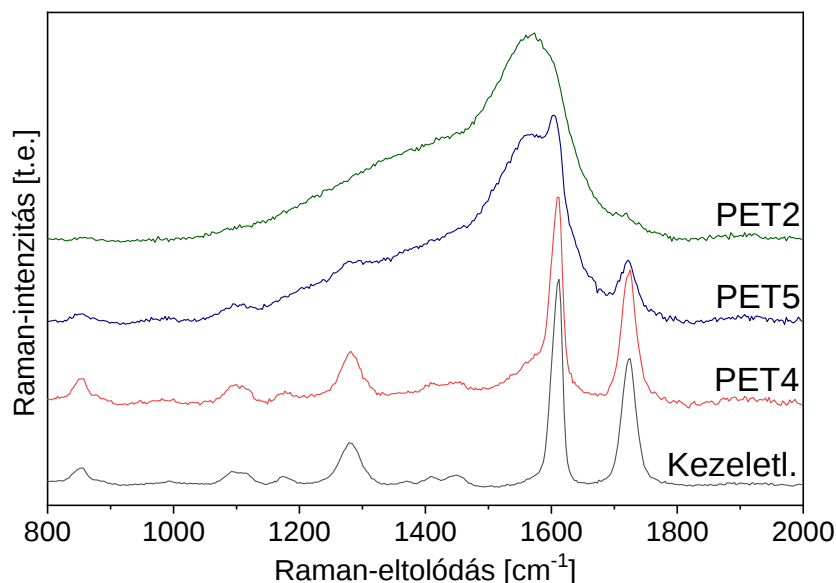


5-11. ábra: A kezeletlen, valamint a hidrogén-, hélium- és nitrogénionokkal implantált polietilén minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai a $-C-H_x$ nyújtórezgések tartományában. A spektrumok az amorf szén G-sávjára, illetve a kezeletlen minta esetében az 1450 cm^{-1} -es sávra vannak normálva.

A polimerváz átalakulása. A polimerek felületén kialakított hidrogénezett amorf szénrétegek jellemzőit alapvetően azok szerkezete és topológiája határozzák meg, amit végső soron a szerkezetben található kötések alakítanak. A Raman-spektroszkópia segítségével – más szénelapú szerkezethez hasonlóan – az a-C:H réteg kötésszerkezete mellett a polimer hordozó is részletesen jellemezhető. Lehetőség van a csak részlegesen amorfizálódott szerkezeti egységek vizsgálatára is. Ugyanakkor figyelembe kell venni az amorf szénszerkezet jellegzetességeit, ami ezen szerkezetek Raman-spektrumánál a szelektív erősítés megjelenését eredményezi, ezért ebben az esetben is célszerű több gerjesztő hullámhosszt használni a szerkezet jellemzésére. A szelektív erősítés mellett kihasználható annak előnye is, hogy a polimer felületén létrehozott a-C:H rétegbe a különböző hullámhosszú fény behatolási mélysége eltérő, így a gerjesztő hullámhossz változtatásával a kötésszerkezeti információ is különböző mélységekre korlátozódik. A kapott mélységi információ unikálisnak mondható, hiszen a felszín alatti tartományok más módszerekkel egyáltalán nem vagy roncsolásmentesen csak nehezen vizsgálhatók [T4].

Az ionimplantáció hatására a polimervázban bekövetkező, de annak teljes roncsolódását még

nem okozó változások tanulmányozására kétféle megközelítés alkalmazható: a csak kismértékű szerkezeti átalakulást eredményező kis dózissal való implantálás, illetve nagy dózisok alkalmazása és a kezelt térfogat kisebb dózist kapott határrétegének tanulmányozása. A kísérletekhez célszerű összetettebb monomerből készült polimert választani, amelynél könnyű elkülöníteni a polimerhez tartozó rezgési sávokat az amorf szénvázétól. Itt a polietilén-tereftalátra esett a választás, melynek monomerje egy aromás gyűrű mellett oxigént is tartalmaz, és nem mellesleg széles körben alkalmazzák különböző iparágakban. Az alkalmazás szempontjából fontos tulajdonságok javítása miatt esett a választás a héliumionokra a minták implantálásához.



5-12. ábra: Kezeletlen és ionimplantált PET minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai. Névleges dózisok: PET4 – ND=17,8 keV/PET, PET5 – ND=53,4 keV/PET és PET2 – ND=47,4 keV/PET.

Az 5-12. ábra a kezeletlen és néhány, He-ionokkal besugárzott PET-minta 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumát hasonlítja össze (az implantálás részleteit a kísérleti módszereket bemutató rész tartalmazza). A kezeletlen minta Raman-spektrumában több kis félértékszélességű sáv figyelhető meg, melyek közül a legintenzívebbek 853, 1281, 1609 és 1723 cm^{-1} hullámszámnál találhatók, és rendre a benzolgyűrű, (benzolgyűrű + O–C nyújtó), benzolgyűrű C=C nyújtó és C=O nyújtó rezgési módusoknak felelnek meg [103]. A csúcsokat és hozzárendelésüket az 5-4. táblázat tartalmazza.

Az implantálás hatása jól látható a spektrumokban is. Amíg a polimerszerkezetbe az ionok által juttatott dózis viszonylag kicsi, csak kis változások figyelhetők meg: az ábrán a PET4 minta spektrumában egy széles, de még kis intenzitású váll jelenik meg 1500 és 1600 cm^{-1} között. Ahogy az implantált dózis nő, ez a széles váll sávva fejlődik és intenzitása megnő, a kisebb hullámszámoknál pedig egy széles, elnyújtott váll is megjelenik. Ugyanakkor a PET-szerkezet karakterisztikus Raman-sávjai fokozatosan csökkenő szórási intenzitást mutatnak, és a legintenzívebb kezelést kapott PET2 minta spektrumát szinte csak a széles Raman-sávok dominálják. Az ionimplantált polietilén korábban látott Raman-spektrumainak ismeretében

5-4. táblázat: A kezeletlen és implantált PET minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumaiban megfigyelhető sávok és hozzárendelésük [103].

Raman-csúcs pozíciója, cm^{-1}	Hozzárendelés
853	PET benzolgyűrű
1096	PET benzolgyűrű + C(O)–O nyújtó
1119	C(O)–O nyújtó
1180	PET benzolgyűrű
1281	PET benzolgyűrű + O–C nyújtó összetett
1410	CCH deformációs + OCH deformációs
1460	CH ₂ deformációs + OCH deformációs
1609	PET benzolgyűrű C=C nyújtó
1723	PET C=O nyújtó
1410	Amorf szén D-sáv
1569	Amorf szén G-sáv

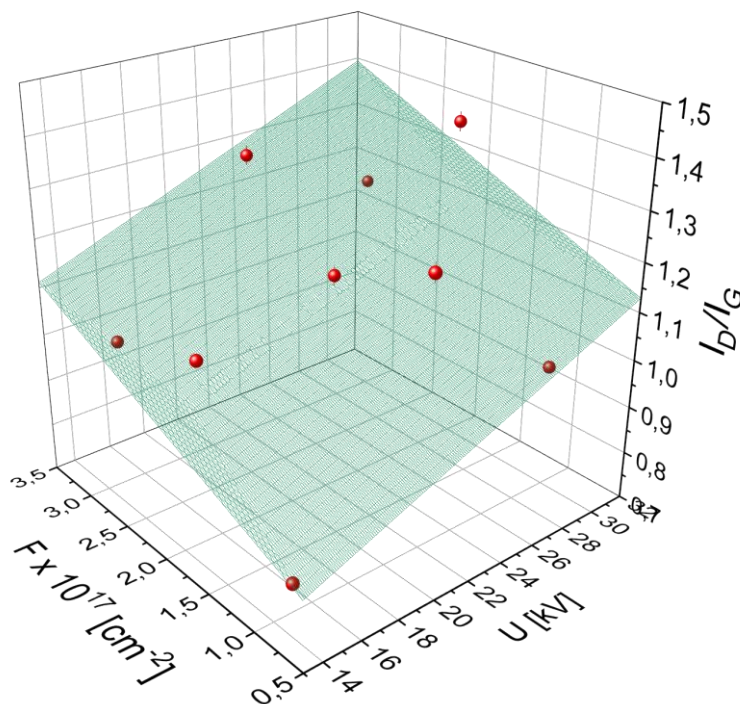
nem nehéz kitalálni, hogy a két széles csúcs az amorf szén D- és G-sávjaihoz rendelhető, és megjelenésük a spektrumban egyértelmű jele az amorf szénszerkezet kialakulásának a héliumionokkal való implantálás eredményeként. Érdeemes megjegyezni, hogy bár a PET2 minta névleges dózisa kisebb, mint a PET 5 mintáé, előbbi kezelése 30 kV, míg utóbbié 20 kV feszültség mellett történt, ezért nagyobb a PET2 amorfizálódásának mértéke.

A spektrumokat a korábban alkalmazott eljárást követve két Gauss-görbével illesztettem. Az 5-5. táblázat a D- és G-sávok így meghatározott paramétereit tartalmazza. Látható, hogy a D-sáv pozíciója 1410,0–1414,8 cm^{-1} , míg a G-sáv 1569,9–1574,0 cm^{-1} között változik, a félértékszélességek pedig rendre 293,3–304,6 és 89,4–105,6 cm^{-1} közé esnek. A két csúcs intenzitásaránya a 0,76–1,38 tartományba esik a különböző mintákban. A D-sáv 1400 cm^{-1} fölötti csúcspozíciói a G-sávhoz hasonlóan jó egyezést mutatnak a szintén héliumionokkal kezelt polietilén Raman-spektrumában megfigyelhető csúcspozíciókkal, az intenzitásarányok viszont jóval kisebbek annál.

5-5. táblázat: A héliumionokkal implantált PET-minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumaiban megfigyelhető D- és G-sáv illesztéssel meghatározott paramétereit: pozíció, félértékszélesség és intenzitásarány.

Minta	Poz., cm^{-1}	Félért., cm^{-1}	Poz., cm^{-1}	Félért., cm^{-1}	I _D /I _G
	D-sáv		G-sáv		
PET1	1413,2 ± 0,3	295,6 ± 0,4	1570,3 ± 0,4	100,6 ± 0,4	1,08 ± 0,01
PET2	1413,9 ± 0,4	293,3 ± 0,5	1570,9 ± 0,4	105,6 ± 0,5	1,38 ± 0,02
PET3	1413,6 ± 0,4	295,3 ± 0,5	1571,5 ± 0,4	105,0 ± 0,5	1,15 ± 0,02
PET4	1414,8 ± 0,3	296,6 ± 0,4	1574,0 ± 0,3	89,4 ± 0,3	0,76 ± 0,01
PET5	1410,0 ± 0,3	295,8 ± 0,4	1570,1 ± 0,2	103,5 ± 0,3	1,01 ± 0,01
PET6	1413,3 ± 0,2	295,6 ± 0,3	1572,0 ± 0,2	98,9 ± 0,2	0,96 ± 0,01
PET7	1411,3 ± 0,2	295,3 ± 0,3	1572,3 ± 0,2	99,7 ± 0,3	1,25 ± 0,02
PET8	1412,1 ± 0,2	304,6 ± 0,3	1569,9 ± 0,3	104,2 ± 0,4	1,31 ± 0,02
PET9	1412,6 ± 0,3	293,9 ± 0,4	1570,4 ± 0,3	103,6 ± 0,3	1,18 ± 0,01

A minták implantálása során a gyorsítófeszültséget, a fluxust és a fluxusteljesítményt is változtattuk. Emiatt nem egyszerű általános következtetéseket levonni az illesztéssel kapott értékek és az egyes kezelési paraméterek között. Az adatok elemzése azt mutatja, hogy a feszültség és a fluxus növelése is a D- és G-sávok intenzitásarányának növekedését, azaz a kialakult amorf szénréteg grafitos jellegének erősödését okozza (5-13. ábra) [T5]. Nagyon jó korreláció mutatható ki az I_D/I_G arány és a minták olyan fizikai paraméterei között is, mint a nedvesítési szög, a felületi energia vagy a kolorimetriai jellemzők, melyekre itt nem szeretnék részletesen kitérni [T6].

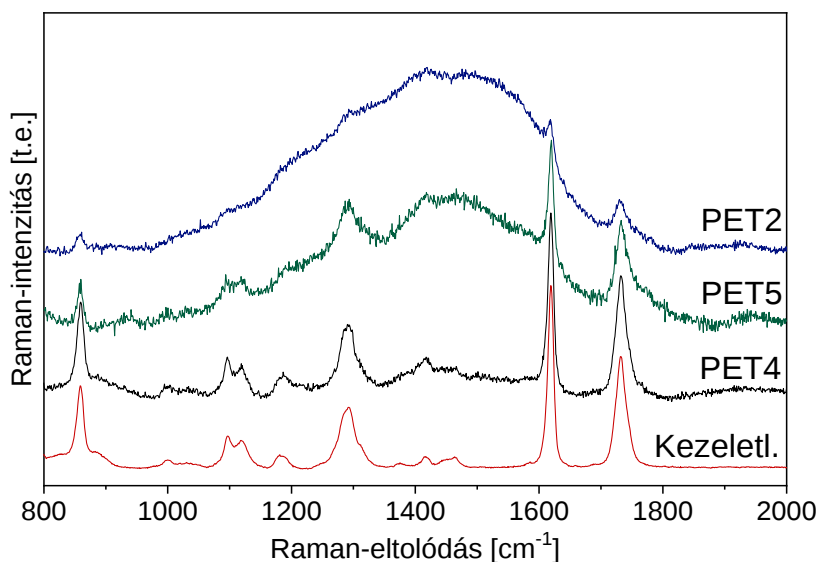


5-13. ábra: A D- és G-sávok intenzitásarányának változása az U gyorsítófeszültséggel és az F fluxussal.

A fenti (5-12. ábra) minták 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumát az 5-14. ábra mutatja. A kezeletlen minta spektrumában itt is jól láthatók a PET karakterisztikus Raman-sávjai, és a 488 nm-es gerjesztéshez hasonlóan jól megfigyelhető az ionimplantálás hatása is a szerkezetre. Az 1000–1700 cm^{-1} tartományban megjelenik egy széles, összetett sáv, melynek intenzitása az átadott energiával együtt nő, míg a jellemző PET-csúcsok intenzitása eközben csökken. Az előző ábrán tapasztaltakkal ellentétben a PET-csúcsok a legintenzívebb kezelést kapott minta spektrumában is láthatók, ami összhangban van a közeli infravörös gerjesztés nagyobb gerjesztési mélységével, mely eléri a PET-szerkezet már nem implantált tartományait is (lásd az alkalmazott módszereket ismertető részt). Az ábrán bemutatott spektrumok új jellemzője egy váll megjelenése a C=O sáv nagyobb hullámszámokhoz tartozó oldalán, 1740 cm^{-1} felett. A váll a struktúra növekvő amorfizációjával (a D- és G-csúcsok intenzitásának növekedésével) kiszélesedik és a nagyobb hullámszámok felé tolódik.

A kétféle gerjesztéssel mért Raman-spektrumok részletesebb elemzése alapján elmondható, hogy a PET ionimplantációjának legfontosabb következménye a polimerszerkezet

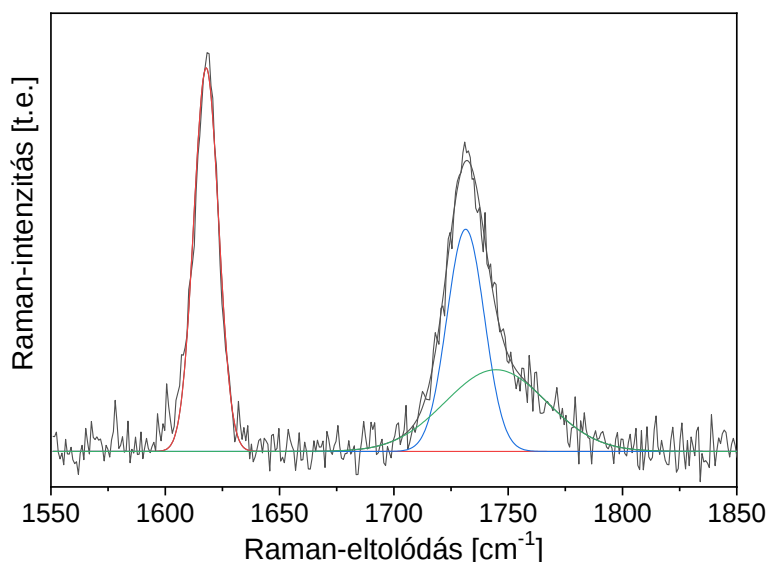
roncsolódása és amorfizálódása. A PET-csúcsok finom változásait elemezve következtetni lehet a szerkezet átalakulásának folyamatára is, hiszen a kisebb intenzitásokkal kezelt mintákban még megfigyelhetők a PET Raman-csúcsai, amelyek módosultak a kezeletlen mintához képest.



5-14. ábra: Kezeletlen és ionimplantált PET minták 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai. Névleges dózisok: PET4 –ND=17,8 keV/PET, PET5 – ND=53,4 keV/PET és PET2 – ND=47,4 keV/PET.

A két különböző gerjesztő hullámhossz nemcsak különböző mélységben, de más-más szerkezeti egységek szintjén is érzékeli a szerkezetet: az adott gerjesztési energiához közeli tilossávval rendelkező sp^2 klaszterek karakterisztikus rezgései a rezonáns Raman-szórás miatt szelektíven kierősödnek, és dominálják a spektrumot. Ez az oka többek között annak, hogy csak a 785 nm-es gerjesztésű spektrumokban figyelhető meg a váll az 1740 cm^{-1} feletti tartományban. Ez a széles sáv a C=C csoportokkal már nem konjugált C=O csoportokhoz rendelhető [104], és a polimerlánc részleges felbomlásával hozható összefüggésbe. A sáv megjelenése azt mutatja, hogy az ionbombázás hatására a mélyebb régiókban található, részlegesen sérült PET-vázban az aromás gyűrűk C=C π -kötései felszakadnak, míg a velük eredetileg konjugált C=O kötések sértetlenek maradnak.

A spektrumok részletes elemzéséhez a fenti csúcsokra a 488 nm-es és a 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumokban is Gauss-görbékkel illesztettem (5-15. ábra). A kapott adatokat a paraméterek egymáshoz képesti változásának függvényében vizsgáltam. Az illesztési paraméterek részletes elemzése alapján elmondható, hogy a csúcsok pozíciója, félértékszélessége és intenzitása is változik az ionimplantálás hatására. Az 5-16. ábra az egyes sávok dekompozícióval meghatározott paramétereinek korrelációit mutatja: az (a) és (b) ábrákon rendre a C=C és C=O sávok félértékszélességét ábrázoltam a csúcspozíció függvényében. Látható, hogy a csúcsok paraméterei a kétféle gerjesztésnél már a kezeletlen minta esetében is különböznek, amit a Raman-sáv diszperziója (vagy másképpen fogalmazva a szelektív erősítés) okoz [105]. A C=C csúcs helyzete és szélessége a kezeltlen mintában 488



5-15. ábra: Az 1610 cm^{-1} -nél található $\text{C}=\text{C}$, valamint az 1725 cm^{-1} körüli $\text{C}=\text{O}$ Raman-sávok illesztése Gauss-görbékkel.

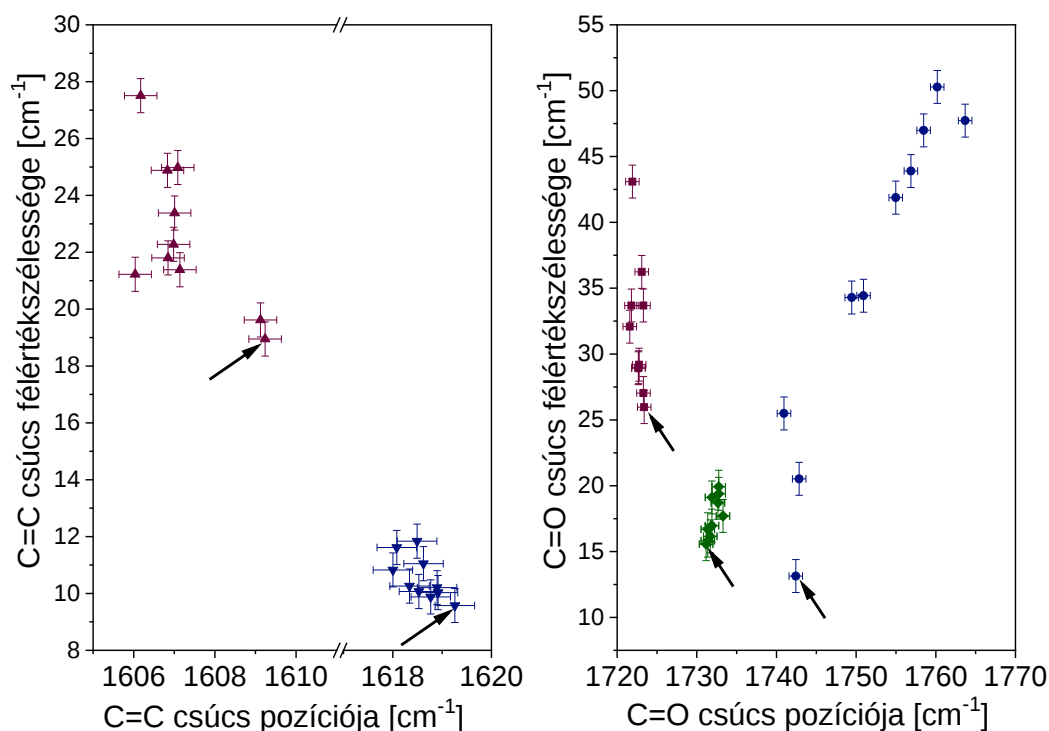
nm-es gerjesztésnél rendre 1609 és 19 cm^{-1} , 785 nm -esnél pedig 1619 és 9 cm^{-1} (fekete nyilakkal jelölve az ábrán). A He-ionimplantáció hatására a $\text{C}=\text{C}$ csúcs mindkét gerjesztés esetében a kisebb hullámszámok felé tolódik és kiszélesedik. A kiszélesedés a belső feszültség növekedését, valamint a $\text{C}=\text{C}$ kötések torzulását jelzi a polimerváznak az implantálás miatt csak részlegesen sérült részeiben.

A $\text{C}=\text{O}$ -csúcs a $\text{C}=\text{C}$ -sávhoz hasonlóan változik a 488 nm -es gerjesztésű spektrumokban: a kezeltetlen mintára jellemző 1723 cm^{-1} -es pozícióból és 26 cm^{-1} -es félértékszélességből a kezelés hatására egyre inkább a kisebb hullámszámok felé tolódik és kiszélesedik (5-16. ábra). A 785 nm -es gerjesztéssel mért adatok esetében a helyzet teljesen más. Egyrészt itt két $\text{C}=\text{O}$ csúcs figyelhető meg, ráadásul a kezelt mintáknál mindkettő a nagyobb hullámszámok felé tolódik. Az első csúcsnál a paraméterek változása minimális, de a széles vállnál már eléri a 20 cm^{-1} értéket (5-16. ábra).

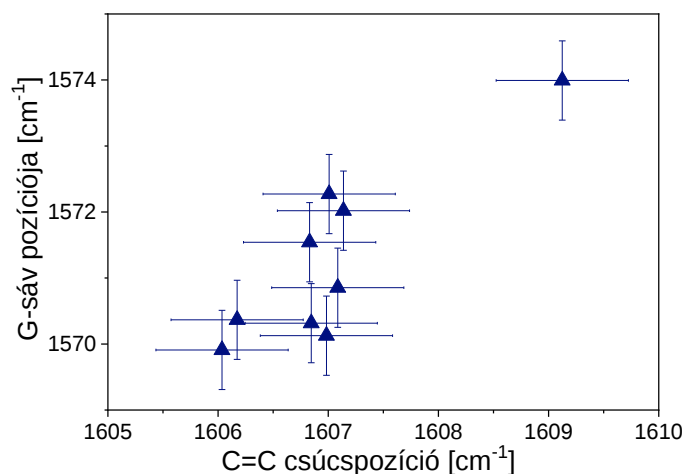
A He-ionimplantációval kezelt minták 488 nm -rel gerjesztett Raman-spektrumában a $\text{C}=\text{C}$ és $\text{C}=\text{O}$ -csúcsok pozíciójának kisebb hullámszámok felé tolódása és kiszélesedése egy módosított, részben roncsolódott polimerstruktúra kialakulását mutatja a kezelés hatására. A polimerszerkezet egy része amorf szénré alakult, amit jól mutat a D- és G-sávok megjelenése. Bár az implantált minták spektrumában megfigyelhető $\text{C}=\text{C}$ és $\text{C}=\text{O}$ sávok továbbra is a polimerláncokból származnak, az ionbombázás által okozott részleges szerkezeti átalakulások – főként a kötések felhasadása és az új kötések azt követő kialakulása – miatt a csúcsok a kisebb hullámszámok felé tolódnak és emellett kiszélesednek.

A G-sáv és a $\text{C}=\text{C}$ csúcs pozíciója jól korrelál a 488 nm -es gerjesztésű spektrumokban (5-17. ábra). Ismert, hogy minél közelebb van a G-sáv a grafit 1582 cm^{-1} -es G-csúcsához, annál nagyobb a kondenzálódott aromás gyűrűk mennyisége az amorf mátrix sp^2 -klasztereiben; a kisebb hullámszámok felé tolódott G-sáv pedig a láncokba rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok arányának növekedését jelenti. A $\text{C}=\text{C}$ sávnak a kezeltetlen mintában megfigyelthez képesti legnagyobb eltolódásához a G-sáv legkisebb hullámszámú pozíciója tartozik, azaz itt a szénatomok inkább láncokba rendeződnek az amorf szerkezeten belül, és a

topológia nagyon hasonlít a térhálósított polimerszerkezethez. A nagyobb hullámszámoknál található G-sávokhoz aromás gyűrűk és más topológia tartozik, amely az aromás gyűrűk kondenzálódása miatt kevésbé kapcsolódik az ép polimervázhoz.



5-16. ábra: A C=C (a) és C=O (b) sávok félértékszélességének függése a csúcs pozíciójától 488 nm-es (▲, ■) és 785 nm-es (▼, ◆, ●) gerjesztésnél. A fekete nyilak a kezeletlen mintához tartozó adatpontokat mutatják.



5-17. ábra: Az amorf szénhez tartozó G-csúcs pozíciójának változása a polimer C=C sávja pozíciójával a 488 nm-rel gerjesztett spektrumokban.

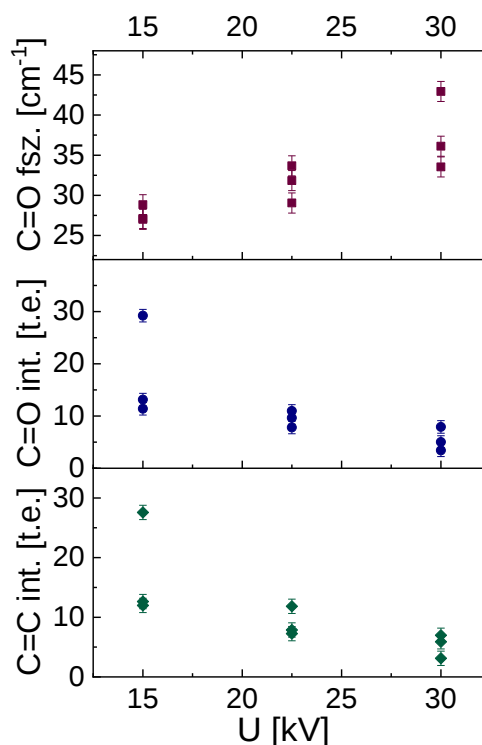
A He-ionbombázás által kevésbé érintett mélyebb régiókban (ezt főleg a 785 nm-es lézerhullámhossz gerjeszti), főként a C=C kettős kötések (és így az aromás gyűrűk) szakadnak fel. Ezen kötések felbomlása a konjugáció megszűnését, és egy rendezetlen, erősen

térhálósított polimerszerkezet kialakulását eredményezi, belső feszültségekkel és torzult kötésekkel. Ez okozza a C=O Raman-csúcsának nagyobb hullámszámok felé tolódását. Ez a viselkedés sokkal erősebb a C=O váll esetében, mivel ezek a nem konjugált kötések a felszakadt C=C kötések közvetlen közelében találhatók. Az eredeti C=O csúcs jóval kisebb mértékben tolódik el, hiszen a még konjugált, lényegében ép láncszakaszokhoz tartozik, ahol csak a távolabbi kötési környezet és a láncok térhálósodása eredményez némi belső feszültséget. Minél nagyobb a felszakadt C=C kötések mennyisége a szerkezetben, annál nagyobb a He-ionok által okozott rendezetlenség is, ami a nem konjugált C=O kötésekhez rendelhető sáv egyre jelentősebb eltolódását és kiszélesedését eredményezi.

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a He-ionimplantáció során a kémiai átalakulás és szerkezetváltozás a felszín alatti régióban új C=C kötések kialakulásával és térhálósodással kezdődik, amihez még viszonylag sok karbonilcsoport jelenléte társul a szerkezetben. Az ionimplantáció által okozott szerkezetváltozás eltérése a felszín alatti és felszíni régióban jól magyarázható az ionok által a pályájuk végén okozott megnövekedett nukleáris károsodással [106]. Emellett, a relatíve kis dózis miatt, ebben a felszín alatti tartományban a szerkezet feltételezhetően a polimer He-bombázás okozta károsodási folyamatai korai szakaszának feleltethető meg. A további bombázás az oxigén- és hidrogénkötések felszakadását és ezen atomok polimervázról való leválását okozza, ami a D- és G-sávokkal jellemzett amorf szénszerkezet kialakulását eredményezi.

A vizsgált C=C és C=O Raman-sávok néhány paramétere szignifikáns korrelációt mutat az alkalmazott kezelési körülményekkel. A 488 nm-es gerjesztéssel mért spektrumokban mindkét csúcs intenzitása csökken, a C=O sáv szélessége pedig nő az iongyorsítási feszültség növekedésével (lásd: 5-18. ábra). A szélesség növekedése tendenciaként a C=C sávnál is megfigyelhető, de az adatpontok szórása ebben az esetben sokkal erősebb (az ábrán nem látható). A polimervázhoz rendelhető Raman-sávok intenzitásának csökkenése a polimerláncokban található aromás sp^2 C=C kötések számának csökkenését jelzi. A C=O sáv esetében az intenzitáscsökkenés viszont a konjugáció megszűnésének eredménye, amihez – a C=O sáv kiszélesedéséből ítélve – a lokális kötési környezet torzulása társul. A PET2 minta spektrumában a C=C sáv teljes hiánya a polimerszerkezet teljes megsemmisülését mutatja, egyúttal megadva az ehhez szükséges ionimplantálási körülményeket is ($U = 30$ kV, $F = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

A Raman-sávok paramétereit és az iongyorsítási feszültség között korrelációt ugyanakkor csak a 488 nm-es gerjesztés esetében sikerült kimutatni, a közeli infravörös gerjesztéssel kapott spektrumoknál nem. Ennek több oka lehet. A fejezet elején láttuk, hogy a kétféle gerjesztés között két jelentős különbség van: a gerjesztési mélység (a 785 nm-es gerjesztés mélyebben hatol be a polimermintába) és a rezonánsan gerjesztett szerkezeti egységek köre. A 488 nm-es gerjesztésnél megfigyelt korreláció alapján a kezelési körülmények és a szerkezeti változások között egyértelmű kapcsolat elsősorban a minták felületi, kezelés szempontjából homogénnek tekintett régiójában mutatható ki. A 785 nm-es forrással a gerjesztési mélység nagyobb, ezért a Raman-spektrumban jelentős a kezeletlen és/vagy az ionbombázás által csak részlegesen módosított polimerszerkezetet tartalmazó tartományok szórási járuléka, ami torzítja a kezelési paraméterek és a Raman-sávok közötti összefüggéseket.



5-18. ábra: A 488 nm-es gerjesztésű spektrumban megfigyelhető C=C és C=O Raman-sávok intenzitásának (lent és középen), valamint a C=O Raman-sáv félértékszélességének (fent) függése az U iongyorsítási feszültségtől.

Összefoglalás. A felülről lefelé építkezve, polimerek ionimplantálásával előállított amorfszénszerkezetek Raman-spektroszkópiai vizsgálata azt mutatja, hogy az ionfajtája, az iongyorsítási feszültség, a dózis és a dózisteljesítmény is hatással van a kialakuló mátrix kötősszerkezetére. Polietilén felületének kezelésekor a héliumionok grafitosabb amorfszénszerkezetet eredményeznek, mint a nitrogén-, - és hidrogénionokkal való bombázás. A 488 nm-es és 785 nm-es gerjesztő hullámhosszak együttes alkalmazása lehetővé teszi a szerkezet kötési konfigurációjának különböző mélységekben történő vizsgálatát, valamint a különböző szerkezeti egységekhez tartozó rezgések szelektív kierősítését a Raman-spektrumban. Az ionimplantáció hatására mindkét gerjesztésnél megfigyelhető az amorfszénszerkezethez tartozó, széles D- és G-sávok kialakulása, és ezzel párhuzamosan a polimervázhoz rendelhető C=C és C=O Raman-sávok intenzitáscsökkenése. A 785 nm-es gerjesztéssel mért spektrumok elemzése az aromás C=C kötések felhasadását mutatja a felszín alatti mélyebb régiókban, ami egy keresztkötött, torzult és belső feszültségekkel teli, ugyanakkor még ép C=O kötések tartalmazó polimerszerkezet kialakulásához vezet. A szerkezet ionbombázás miatti átalakulásának későbbi szakaszaiban az oxigénkötések felszakadása és az oxigénatomok polimerszerkezetből való kikerülése, ennek következtében pedig kondenzált aromás gyűrűket tartalmazó amorfszénszerkezet kialakulása következik be. A 488 nm-es gerjesztésnél egyértelmű korreláció figyelhető meg a polimervázhoz rendelhető egyes Raman-sávok és bizonyos kezelési paraméterek között, ami alátámasztja, hogy látható gerjesztésnél a Raman-szórás járulék a felszíni és felszínközeli, az ionimplantálás miatti átalakulások szempontjából homogénnek tekinthető tartományból származik.

5.2. Gyémánt vékonyrétegek és nanoszemcsék Raman-spektroszkópiai jellemzése

Az ebben a fejezetben ismertetett eredmények nanokristályos és ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegeken, és gyémánt nanoszemcséken végzett Raman-spektroszkópiai vizsgálatokból születtek. A fejezet első része ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek növekedését tanulmányozza az abban található amorf szénfázis, szemcsehatár és gyémánt krisztallitok kötősszerkezetének változásán keresztül. Ezt követi a nanogyémánt vékonyrétegek és különálló gyémántszemcsék unikálisnak mondható közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumainak elemzése, majd a néhány nanométeres gyémántszemcséken felületerősített Raman-szórással kapott eredmények bemutatása. Az utolsó fejezet a gyémántfelület funkcionálizálásának rezonáns Raman-szórással való igazolásával foglalkozik.

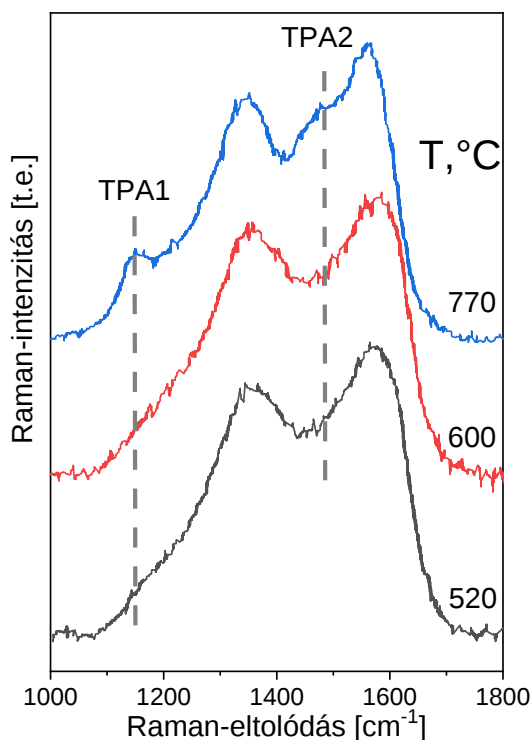
Az eredmények részletes ismertetése előtt érdemes röviden összefoglalni a gyémánt vékonyrétegek Raman-szórására vonatkozó ismereteket, valamint a spektrumok elemzésekor általam alkalmazott irányelveket. Mint az irodalmi összefoglalóban is láttuk, a Raman-spektroszkópiát széleskörűen használják gyémántszerkezetek vizsgálatára (például az UNCD-szerkezet azonosítása is az ujjlenyomatsávok segítségével a legegyszerűbb), azonban a gyémánt vékonyrétegek Raman-spektrumának értelmezése alapvetően a széleskörűen használt látható gerjesztésre és a jó minőségű, nagy gyémánttartalmú rétegekre kidolgozott. Ebből kiindulva, kellő körültekintéssel elemezhetők az ultraibolya és a közeli infravörös gerjesztésű, vagy az itt vizsgált mintákra jellemző, nagy amorfszéntartalmú, kisméretű gyémántkrisztallitokat tartalmazó szerkezeteken mért spektrumok is. A különböző hullámhosszal gerjesztett spektrumok elemzésekor az alábbi szempontokat vettem figyelembe:

- Az sp^2 - és az sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta kötősszerkezetek Raman-szórási hatáskeresztmetszete jelentősen különbözik, 514 nm-es gerjesztő hullámhossznál az eltérés akár 50-60-szoros is lehet az első csoport javára, aminek oka a korábban már bemutatott rezonáns Raman-szórás [72,107,108]. Emiatt a Raman-spektrumokat a látható és közeli infravörös gerjesztésnél az sp^2 -hibridizált szénatomokhoz rendelhető szórási járulékok dominálják. Az ultraibolya gerjesztés már sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta szerkezeti egységek Raman-átmeneteit is képes rezonánsan gerjeszteni, ezért itt számottevő lehet azok szórási járuléka is, ami az illesztést is befolyásolja.
- A rezonáns Raman-szóráson alapuló szelektív erősítés miatt a gerjesztő hullámhossz változtatásával a szerkezet különböző szerkezeti egységek szintjén tanulmányozható [108–110]. A Raman-gerjesztési fotonenergia megváltoztatásakor nemcsak a relatív csúcshintenzitás, de általában a Raman-csúcsok pozíciója is módosul.
- A gyémánt vékonyrétegek Raman-szórási spektruma a látható hullámhossztartományba eső gerjesztéseknél öt szórási csúcsra bontható. Ezek közül a 1332 cm^{-1} -nél megjelenő Raman-sáv rendelhető a gyémánthoz. Az amorf szénfázisnak tulajdonítható D- és G-csúcsok rendre a sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterekben található gyűrűs szerkezetek lélegzőmódusához, valamint az sp^2 -hibridizált szénatomok C=C nyújtórezgéseikhez tartoznak. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a G-sávhoz a láncokba és a gyűrűkbe

rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok rezgései egyaránt adnak járulékot, míg a D-sáv csak az sp^2 -gyűrűkhöz kapcsolható [71,72]. Előbbi miatt a G-sáv pozíciója 1520 cm^{-1} és 1590 cm^{-1} között széles tartományban változhat. Nagyobb hullámszámoknál a grafitosabb (a grafit Raman-csúcsa 1582 cm^{-1} -nél található) vagy több kondenzálódott sp^2 -gyűrűt tartalmazó szerkezetek adják a szórési járulékot, kisebbeknél pedig a láncokba rendeződött sp^2 -hibridizált szénatomok által dominált struktúrák.

- A szakirodalom az 1150 cm^{-1} -nél és 1450 cm^{-1} -nél található csúcsokat UNCD ujjenyomatsávokként azonosítja, és a szemcsehatárokon található transz-poliacetilén láncokhoz rendeli [49]. Számos különböző nano- ultranokristályos gyémánt vékonyréteg Raman-spektrumának részletes elemzése ugyanakkor azt mutatja, hogy ez a hozzárendelés túlságosan specifikus, és csak a jó minőségű nanogyémánt szerkezeteknél helytálló.

Az 5-19. ábra három, a hordozóhőmérséklet kivételével az 5.2.1. részben ismertetettekkel azonos körülmények között növesztett (lásd: 4-3. táblázat) ultranokristályos gyémánt



5-19. ábra: Különböző hordozóhőmérsékletek mellett növesztett UNCD-vékonyrégek 514 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai.

vékonyréteg 514 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumát mutatja [T7]. A minták részletes szerkezetvizsgálata alapján elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken a rétegek amorfszéntartalma és a nő az ultranagygyémántos jellege [111]. Az ábrán a 770°C -nál növesztett minta spektrumában még jól elkülönülnek a transz-poliacetilénhez rendelhető sávok 1150 cm^{-1} és 1450 cm^{-1} körül (az ábrán TPA1- és TPA2-csúcsként jelölve). A hordozóhőmérséklet csökkenésével ugyanakkor ezek kiszélesednek és intenzitásuk is lecsökken. A 600°C és 520°C hőmérsékleten növesztett minták spektrumában a kisebb hullámszámoknál levő sáv még kivehető a spektrum alakjából, de a 1450 cm^{-1} -est inkább csak

illesztéssel mutatható ki. A nagy félértékszélesség miatt ezeket a széles sávokat nehéz a szemcsehatárokon található, jól meghatározott szerkezetű transz-poliacetilénhez társítani. Hasonló paraméterekkel rendelkező csúcsokat a hidrogénezett amorf szénnek az 5.1.1. fejezetben bemutatott Raman-spektrumaiban (lásd pl.: 5-2. ábra) és más rétegeknél ([73]) is megfigyeltünk. Ezekben nem voltak gyémántszemcsék, és ott a sávokat sp^2 -hibridizált szénatomok és hidrogén alkotta szénláncokhoz rendeltük (ezek közé tartozik egyébként a transz-poliacetilén is). Ebből kiindulva ezt a két sávot az alábbiakban tágabb értelemben, a szemcsehatárokon és azok közelében található hidrogénezett szénláncokhoz tartozó sávként fogom értelmezni. Az egyszerűség kedvéért viszont ezekre – a transz-poliacetilénből kiindulva – a TPA1 és TPA2 jelöléseket fogom használni.

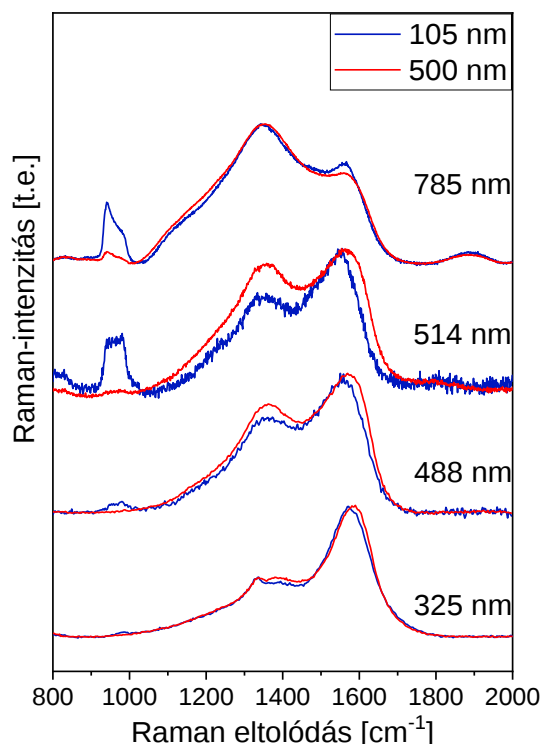
5.2.1. Ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek kötésszerkezetének változása a rétegvastagsággal

Bár a nanokristályos és az ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek növekedési mechanizmusa jelentősen eltérő, a kezdeti, hordozón található nukleuszokhoz kapcsolódó növekedési folyamatok a poli-, nano- és ultrananokristályos gyémántrétegeknél is azonosak [35]. Az UNCD-rétegek esetében később ezt váltja fel a másodlagos nukleációval szabályozott folyamatos növekedési mechanizmus. Ennek mikéntje, azaz az UNCD-szerkezet növekedésének kezdeti szakasza annak ellenére is kevésbé ismert, hogy a rétegeképződés alapos, minden részletre kiterjedő feltérképezése a tervezhető tulajdonságokkal rendelkező szerkezetek előállításának és az UNCD filmek gyakorlati alkalmazásának kritikus feltétele. A másodlagos nukleációs növekedésnél a gyémánt krisztallitok már csak bizonyos méretet érhetnek el, ami a szemcsék közötti amorf szénfázis és a szemcsehatárok jellegzetességeit is befolyásolja, és kiterjed a kötésszerkezetre is.

A 4-3. ábra SEM-képei (lásd: 4.2.1. fejezet) jól illusztrálták az UNCD-réteg képződésének kezdeti szakaszát. A növekedés a nukleációs pontokból indul ki, majd az oszlopok kialakulásával háromdimenziósan folytatódik. 105 nm-es vastagságnál az oszlopok még a hordozót nem teljesen borító, nyitott réteget képeznek, és a felületen üregek is vannak. A növekedés 45–135 perc közötti szakaszában a kezdetben továbbra is háromdimenziósan növekvő oszlopok összeérnek: a réteg bezáródik és teljesen befedi a hordozót. Ezután a növekedés már csak kétdimenziós. A rétegben itt-ott továbbra is előfordulnak üregek, de ezek térfogataránya csökken a vastagsággal. A kétdimenziós növekedésre való áttérés a növekedési sebesség 2,4 nm/percről 3 nm/percre történő megnövekedését eredményezi [90]. Fontos kérdés, hogy a növekedési mechanizmus megváltozása valamilyen módon megjelenik-e a kötésszerkezetben is? Erre a Raman-spektroszkópia adhat választ. A növekedés kezdeti szakaszának megértéséhez a növekedési idő változtatásával azonos körülmények között állítottunk elő különböző vastagságú UNCD-vékonyrétegeket, hogy a Raman-spektrumokban megfigyelhető változások és ezen keresztül a kötésszerkezet elemzésével részletes képet kapjunk a rétegnövekedés során bekövetkező változásokról [T8].

A Raman-spektrumok változása a vastagsággal. Az 5-20. ábra a legvékonyabb és a legvastagabb minta négy különböző lézerhullámhosszon gerjesztett Raman-spektrumát

hasonlítja össze. Mindegyik spektrumban egy széles és összetett szórási sáv látható az 1000–1700 cm^{-1} közötti tartományban. Az egyes spektrum párok összehasonlításakor mindegyiknél megfigyelhető két alapvető tendencia: a vastagabb réteg spektrumában a G-sáv a nagyobb hullámszámok felé tolódik, és megnő a D-sáv G-sávhoz képesti relatív intenzitása. A két jelenség együttesen az amorf szénfázis grafitos jellegének erősödését jelzi a rétegben, és azt mutatja, hogy a növekedés háromdimenziósról kétdimenziósra váltása hatással van az amorf szénszerkezet kialakulására. Ezek mellett a spektrumokban a részletes elemzésnél a későbbiekben tárgyalt kisebb változások is megfigyelhetők.

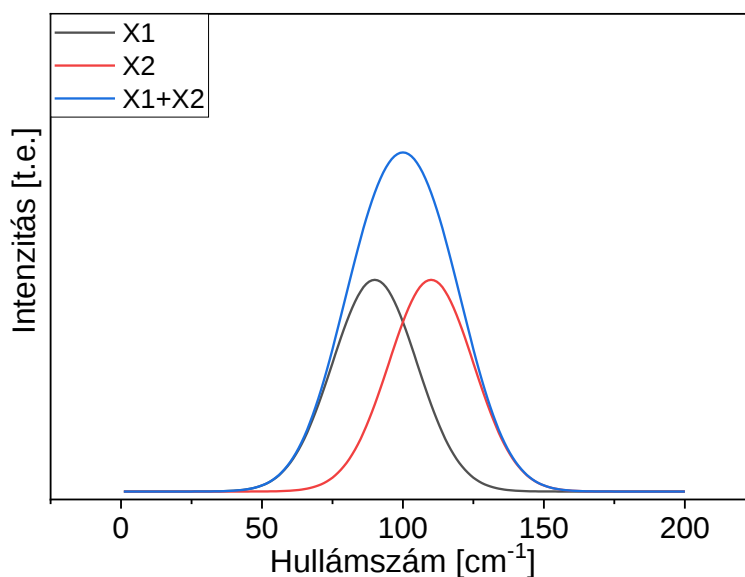


5-20. ábra: A legvékonyabb (105 nm – D32-I) és a legvastagabb (500 nm – D-IV) UNCD-vékonyréteg 325 nm, 488 nm, 514 nm és 785 nm hullámhosszon gerjesztett Raman-spektrumai.

Korábban láttuk, hogy a Raman-szórás gerjesztési hullámhosszának megváltozásakor a rezonáns Raman-szórás és a szelektív erősítés miatt különböző szerkezeti egységek Raman-szórási járulékaik fogják dominálni a Raman-spektrumot. Ennek köszönhetően az ultraibolyától a közeli infravörösig széles tartományt lefedő négy gerjesztő energia használata lehetővé teszi az UNCD réteg növekedésének különböző szerkezeti egységek szintjén történő tanulmányozását, hiszen a Raman-gerjesztési hullámhossz csökkenésével egyre kisebb méretű sp^2 -kötésszerkezetet tartalmazó klaszterekre teljesülnek a rezonáns Raman-szórás feltételei. Nézzük meg részletesebben, hogyan változik az ultranánokristályos gyémánt vékonyrétegben található amorf szénfázis, szemcsehatár és gyémántkristallitok kötésszerkezete a vastagsággal.

Az alábbi részletes elemzés a sávok illesztéssel meghatározott paramétereit és azok rétegvastagsággal való változását tárgyalja a különböző gerjesztéssel mért Raman-spektrumokban. A tendenciák értelmezésekor figyelembe kell venni, hogy a vastagabb

rétegeken mért Raman-spektrumok valamilyen mértékben mindig tartalmazzák a vékonyabb rétegek Raman-szórás járulékát. Ezt alátámasztja, hogy a szilícium hordozó Raman-csúcsának másodrendje $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ -nél a látható és közeli infravörös gerjesztésnél mindegyik minta spektrumában megtalálható, az ultraibolya gerjesztésnél ugyanakkor ez a hatás a szerkezet nagyobb abszorpciója miatt kevésbé érvényesül. Ez a vastagabb rétegeknél torzítja a csúcsok paramétereit is: a csúcspozíció változását kisebbíti, míg a félértékszélességét növeli (inhomogén kiszélesedést okoz). Könnyű belátni (5-21. ábra), hogy amennyiben egy réteg alsó tartományához társítható X1 csúcs mellett, annak közelében megjelenik egy a réteg felső tartományához tartozó X2 csúcs a Raman-spektrumban, a két komponens szuperpozíciójával kapott X1+X2 sáv az X2 sávhoz képest kisebb hullámszámoknál és nagyobb félértékszélességgel fog megjelenni. Emiatt az illesztéssel kapott csúcsparaméterek vastagsággal való változásának elemzésekor a csúcspozíció esetében a ténylegesnél kisebb változások lesznek kimutathatók, de ezek ennek ellenére jól jelzik majd a szerkezet evolúcióját. Sokkal nehezebb a szerkezetre vonatkozó következtetéseket levonni a félértékszélességből, hiszen ott a fenti hatást nehéz elkülöníteni a szerkezetváltozás okozta hatásoktól. Éppen ezért a Raman-spektrumok elemzésekor alapvetően a csúcspozíciókra és intenzitásarányokra fogok támaszkodni, a félértékszélességre csak annak vastagsággal való csökkenése esetén.

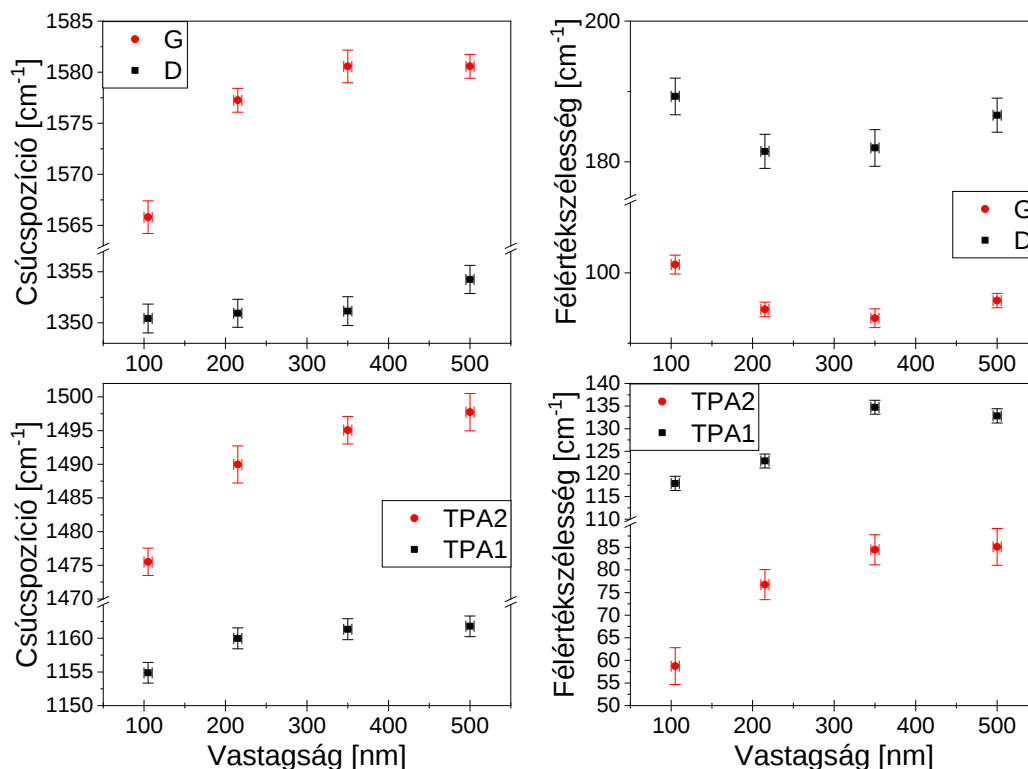


5-21. ábra: Gauss-görbékkel leírt, egymáshoz közeli két sáv átfedése és eredője.

Amorf szénfázis és szemcsehatárok. Az UNCD-réteg ezen összetevőiről mindegyik gerjesztő hullámhosszal nyerhető információ. A minták 785 nm-es gerjesztéssel mért Raman-szórás spektrumainak alakja hasonló, mindegyiket széles csúcsok dominálják (lásd: 5-20. ábra). A gyémántsáv nem jelenik meg a spektrumokban. A rétegvastagság növekedésével szembevetendő a G-sáv korábban említett eltolódása és kiszélesedése, valamint a D-sáv kierősödése.

A közeli infravörös 785 nm-es hullámhosszal (1,58 eV fotonenergiával) rezonánsan gerjeszthető klasztereknek relatíve kicsi a tilossávjuk, amihez a π -elektronoknak nagy delokalizációs hosszal kell rendelkezniük, azaz szükségszerűen nagy méretűek [73]. A Raman-spektrumok Gauss-görbékkel való illesztésekor négy komponenst alkalmaztam, és

ezeket a fentiek szerint az amorf szén D- és G-sávjához, valamint az sp^2 szénatomok (és hidrogén) alkotta szénláncokhoz tartozó TPA1- és TPA2-csúcsokhoz rendeltem. A csúcsok illesztéssel kapott pozíciójának és félértékszélességének változását a rétegvastagsággal az 5-22. ábra mutatja.

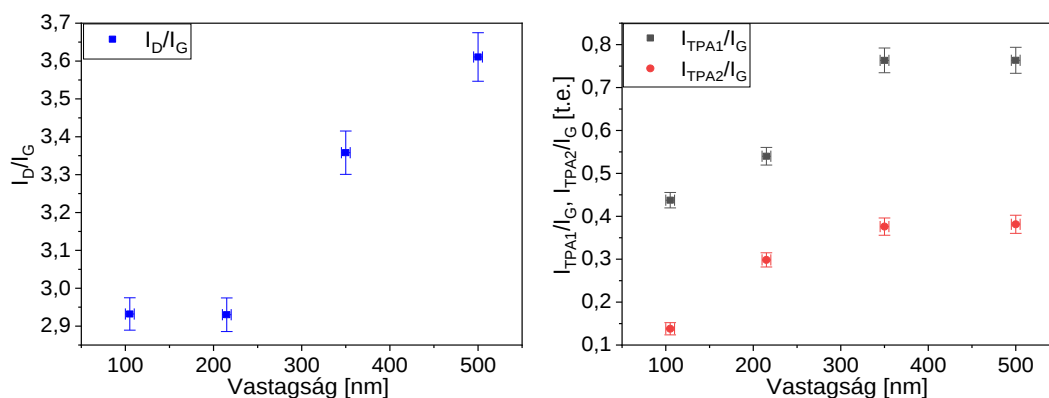


5-22. ábra: Az illesztéssel kapott csúcsok pozíciójának és félértékszélességének változása a rétegvastagsággal az UNCD vékonyrétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában.

Az ábrán látható, hogy az amorf szénfázis D- és G-csúcsai a legvékonyabb minta spektrumában rendre $1350,4\text{ cm}^{-1}$ és $1565,8\text{ cm}^{-1}$ relatív hullámszámnál találhatók. A G-sávnak a grafít 1582 cm^{-1} -es csúcsától távoli pozíciója azt mutatja, hogy az amorf szénfázis sp^2 klasztereiben jelentős a láncokba rendeződött szénatomok aránya. A D-sáv nagy relatív intenzitása ugyanakkor kondenzálódott aromás gyűrűk jelenlétére utal. A szemcsehatáron található szerkezeti egységekhez tartozó TPA1- és TPA2-sávok a legvékonyabb réteg spektrumában $1154,8$ és $1475,5\text{ cm}^{-1}$ -nél találhatók.

A rétegvastagság növekedésével mindegyik Raman-sáv a nagyobb hullámszámok felé tolódik. A G-csúcs esetében a pozíció változása a 105 nm és 350 nm közötti rétegvastagságú minták esetében jelentős, az érték $1565,8\text{ cm}^{-1}$ -ről $1580,5\text{ cm}^{-1}$ -re tolódik. 350-500 nm-es rétegvastagság között a csúcspozíció szinte változatlan. Ezzel párhuzamosan a sáv félértékszélessége – nem monoton módon – csökkenő tendenciát mutat, értéke $101,2\text{ cm}^{-1}$ -ről előbb 350 nm-es vastagságig $93,6\text{ cm}^{-1}$ -re csökken, majd 500 nm-nél $96,1\text{ cm}^{-1}$ -re változik. A G-sáv paramétereinek ilyenfajta viselkedése egyértelműen mutatja az amorf szénfázis grafitos jellegének erősödését, azaz a kondenzált aromás gyűrűk sp^2 -láncokhoz képesti arányának megnövekedését a klaszterekben.

A D-sáv hullámszámváltozása a G-sávénál jóval kisebb, a kezdeti $1350,4 \text{ cm}^{-1}$ -ről 350 nm -es vastagságnál $1351,2 \text{ cm}^{-1}$ -re, majd 500 nm -es vastagságnál $1354,3 \text{ cm}^{-1}$ -re nő. Ami pedig a félértékszélességet illeti, az előbb $189,3 \text{ cm}^{-1}$ -ről $181,5 \text{ cm}^{-1}$ -re csökken (215 nm -es vastagság), majd $186,6 \text{ cm}^{-1}$ -re nő (500 nm -nél). Látható, hogy a rétegnövekedés jellegének megváltozása $105\text{--}350 \text{ nm}$ -es vastagság között nem okoz jelentős változásokat a D-csúcs paramétereiben, és összességében elmondható, hogy a kondenzált aromás gyűrűket tartalmazó – a közeli infravörös gerjesztéssel rezonánsan gerjesztett, kis tilossávval rendelkező, nagyméretű – sp^2 klaszterek jellege nem változik a szerkezetben. A TPA1- és TPA2-sávok a nagyobb hullámszámok felé tolódnak. Ennek oka lehet a lánc hossz rövidülése, ami a rezgési frekvencia megnövekedését eredményezi.



5-23. ábra: Az UNCD minták 785 nm -es gerjesztésű Raman-spektrumában található D-, TP1- és TP2- sávok G-csúchhoz viszonyított intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

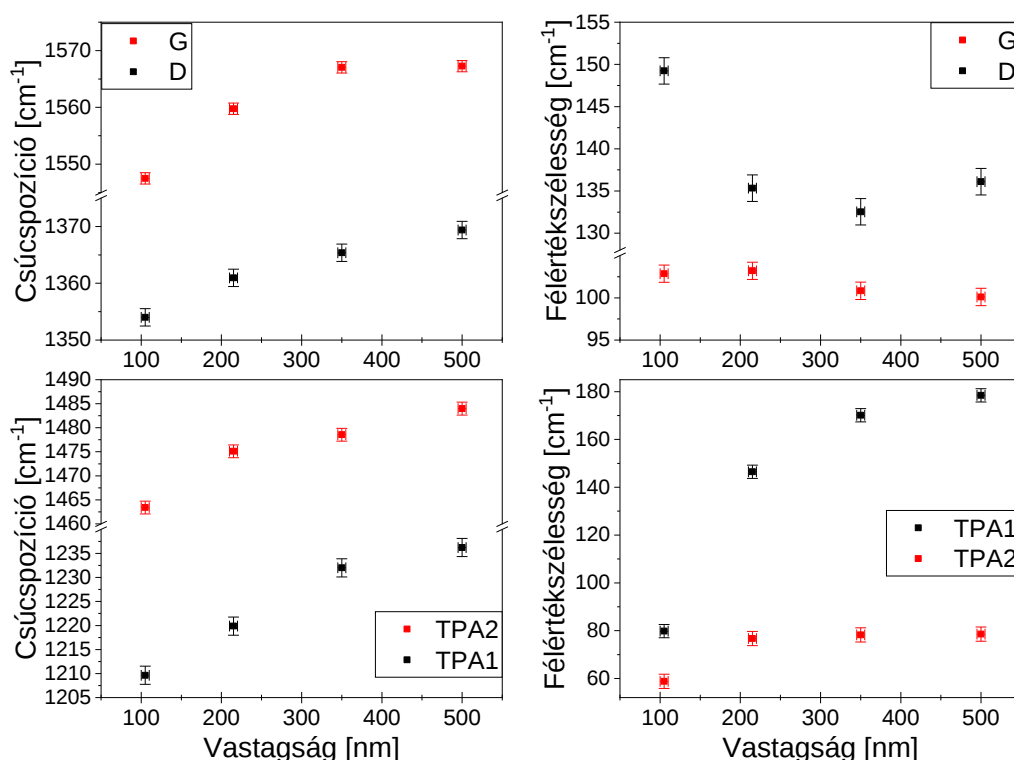
A nano- és ultranano-kristályos gyémánszerkezetek Raman-spektroszkópiai jellemzésekor gyakran használt paraméter az amorf szénszerkezetekre jellemző D- és G-csúcsok intenzitásaránya. A 785 nm -es gerjesztésű Raman-spektrumok esetében ezt az 5-23. ábra mutatja. Eszerint az I_D/I_G arány alig változik 215 nm -es vastagságig, azt követően viszont $2,93$ -ról $3,61$ -re nő. Az intenzitásarány növekedése a G-csúcs eltolódásához hasonlóan szintén a grafitos jelleg erősödének a jele.

Az 5-23. ábra az I_{TPA1}/I_G és I_{TPA2}/I_G intenzitásarányokat is mutatja. Míg a TPA1- és TPA2-sávokhoz a szemcsehatárok környezetében található sp^2 -hibridizált szénatomok és hidrogén alkotta láncok, addig a G-sávhoz az amorf szénfázisban található, láncokba és gyűrűkbe rendeződött sp^2 szénatomok alkotta klaszterek rezgései adnak járulékot. Így a fenti két intenzitásarány a szemcsehatároknak az amorf szénfázishoz képesti arányáról ad információt. Az ábrán látható, hogy mindkét mennyiség nő a rétegvastagsággal, ami arra utal, hogy a másodlagos nukleációs növekedési fázisban nagyobb gyémántkristallit-felület képződik, mint a rétegnövekedés első szakaszában, azaz megnő a gyémántszemcsék száma és/vagy mérete.

A minták 514 nm -es gerjesztésű Raman-spektrumában szintén egy széles sáv figyelhető meg 1000 és 1700 cm^{-1} között. A széles sávnak két komponense, a D- és G-csúcs jól elkülöníthető 1350 és 1560 cm^{-1} körül, ugyanakkor illesztéssel a spektrum a 785 nm -es gerjesztéssel mértekhez hasonlóan már négy komponensre bontható. Fontos megjegyezni, hogy az 1332 cm^{-1} -nél található gyémántcsúcs 514 nm -es gerjesztésnél sem figyelhető meg a spektrumokban (ami az UNCD vékonyrétegeknél a relatíve magas sp^2 -tartalom miatt nem

szokatlan [91,109]), ezért a Raman-spektrumokból elsősorban az amorf szénfázis és a szemcsehatárok sp^2 -klasztereinek jellegzetességeire lehet következtetni. A 2,41 eV-nak megfelelő 514 nm-es gerjesztés a közeli infravörösnél jóval kisebb méretű klasztereket fog rezonánsan gerjeszteni.

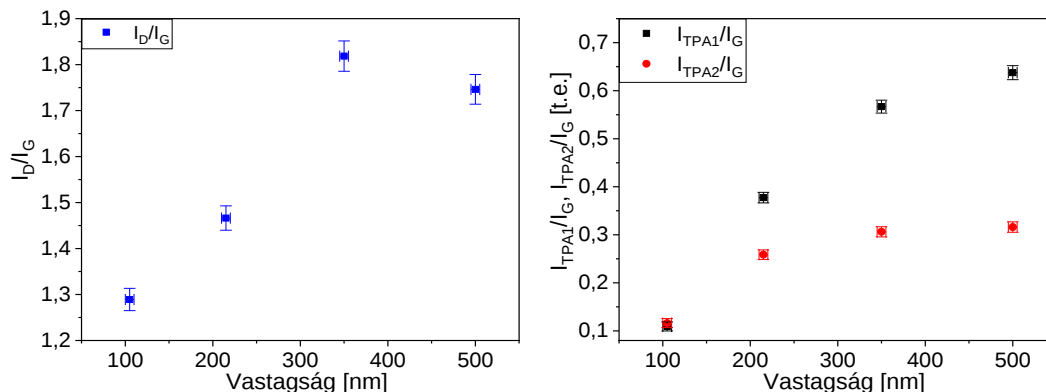
Az 5-24. ábra a csúcsok illesztéssel kapott pozíciójának és félértékszélességének változását mutatja a rétegvastagsággal. Az amorf szénfázis D- és G-csúcsai a legvékonyabb minta spektrumában rendre $1354,0\text{ cm}^{-1}$ és $1547,5\text{ cm}^{-1}$ relatív hullámszámnál találhatók. A G-sáv pozíciója ebben az esetben is azt jelzi, hogy az amorf szénfázis sp^2 klasztereiben a láncokban rendeződött szénatomok dominálnak, de a D-sáv kondenzálódott sp^2 -gyűrűk jelenlétére is utal. A szemcsehatáron található szerkezeti egységekhez tartozó TPA1- és TPA2-sávok a legvékonyabb réteg spektrumában $1209,7$ és $1463,4\text{ cm}^{-1}$ -nél találhatók.



5-24. ábra: Az illesztéssel kapott csúcsok pozíciójának és félértékszélességének változása a rétegvastagsággal az UNCD vékonyrétegek 514 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában.

A csúcspozíciók a vastagsággal a 785 nm-es gerjesztéshez hasonlóan viselkednek: mind a négy sáv a nagyobb hullámszámok felé tolódik. A G-csúcs esetében ez növekedés 350 nm-es rétegvastagságig jelentős, közel 20 cm^{-1} , ami meghaladja a közeli infravörös gerjesztéshez tartozó $17,3\text{ cm}^{-1}$ -es értéket. A rétegvastagság 350 nm-ről 500 nm-re történő növekedése nem okoz jelentős változást a G-csúcs pozíciójában. A D-csúcs az 500 nm-es vastagság eléréséig $1354,0\text{ cm}^{-1}$ -ről $1369,4\text{ cm}^{-1}$ -re módosul (a változás háromszorosa a 785 nm-es gerjesztéshez tartozó adatnak). A TPA1- és TPA2-sávok hasonló mértékben, rendre $26,6$ és $20,6\text{ cm}^{-1}$ -rel tolódnak el. A D- és G-csúcsok esetében a félértékszélességekre a csökkenés, míg a másik két vizsgált sávnál a növekedés jellemző.

Az I_D/I_G intenzitásarány 1,29-ről 1,82-re nő a másodlagos nukleáció megjelenési tartományában, 350 nm fölött viszont 1,75-re csökken (5-25. ábra). A változás ebben az esetben is jól mutatja a grafitos jelleg erősödését az sp^2 szénatomok alkotta klaszterekben. A I_{TPA1}/I_G és I_{TPA2}/I_G arányok is nőnek a vastagsággal, ami a hidrogénezett szénláncok mennyiségének növekedését mutatja.



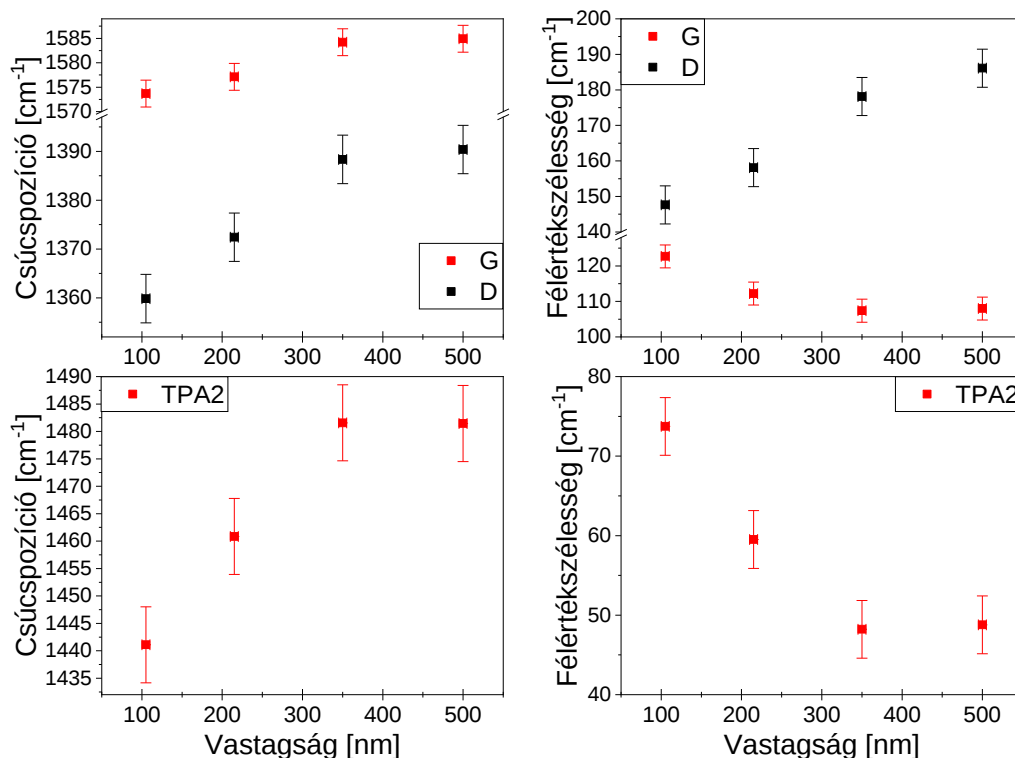
5-25. ábra: Az UNCD minták 514 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában található D-, TP1- és TP2- sávok G-csúchhoz viszonyított intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

A sávok paramétereinek vastagságfüggése alapján az 514 nm-es gerjesztésű spektrumokból a közeli infravörös gerjesztéshez hasonló következtetések vonhatók le: a másodlagos nukleációs növekedési mechanizmus megjelenése az sp^2 klaszterek grafitos jellegének erősödését, valamint a hidrogént is tartalmazó sp^2 -szénláncok lánchosszának csökkenését eredményezi.

A Raman-szórási intenzitás a minták ultraibolya gerjesztéssel mért Raman-spektrumaiban is az 1000–1800 cm^{-1} tartományban koncentrálódik. A kisebb gerjesztő energiáknál még meghatározó szilíciumcsúcs csak a legvékonyabb minta spektrumában figyelhető meg nagyon kis intenzitással, ami arra utal, hogy 325 nm-es hullámhossznál a gerjesztési mélység legfeljebb 200-300 nm-es lehet. A spektrumok legintenzívebb csúcsa az 1580 cm^{-1} körül megfigyelhető G-sáv, amihez jóval kisebb intenzitással egy másik összetett, széles sáv kapcsolódik 1380 cm^{-1} körüli maximummal. A széles sávra ülve, 1330 cm^{-1} körül látható a gyémánt Raman-csúcsa, melynek detektálhatósága az ultraibolya gerjesztésnek köszönhető. A korábbiakkal ellentétben a vastagság növekedésével nem figyelhetők meg jelentős változások a spektrumban. Tüzetesebb összevetéssel itt is kimutatható a G-sáv nagyobb hullámszámok felé tolódása és a D-csúcs kierősödése, valamint a gyémánt Raman-csúcsának kiszélesedése.

Az ultraibolya gerjesztés (325 nm, 3,81 eV) az sp^2 -hibridizált szénatomok alkotta klaszterek mellett a gyémánt kristallitokat is gerjeszti, így a gyémánt Raman-sávja is megfigyelhető ezekben a spektrumokban. Emellett a Raman-szóráshoz az 1000–1330 cm^{-1} közötti tartományban az sp^3 -hibridizált szénatomok alkotta szerkezeti egységek egy része is járulékot ad, és ez átfed az ebben a tartományban található más sávokkal. Mindez összességében nagyon megnehezíti a Raman-spektrumok illesztését: értékelhető adatokat csak úgy tudtam kinyerni a komponensekről, hogy a legkisebb hullámszámnál található TPA1-csúcs pozícióját fixen rögzítettem. A szabad paraméterekkel végzett illesztéskor a program ezt a sávot az 1250-1330 cm^{-1} közötti tartományba tolta fel, ahol amellet, hogy szinte teljesen átlapolt a D-sávval, annak nagyobb hullámszámok felé tolódását is okozta. A D-csúcs pozícióját viszont a spektrum alakja jól mutatja, ezért addig csökkentettem a TPA1-sáv pozícióját, amíg a D-sáv a

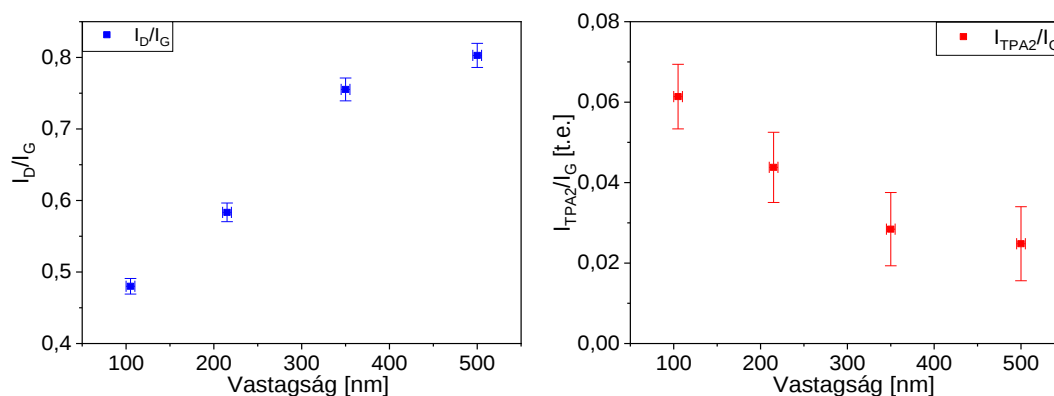
helyére nem került. Ez az érték 1190 cm^{-1} -nek adódott, így a csúcs pozícióját mindegyik spektrum illesztésekor ezen az értéken rögzítettem. Ez nyilvánvalóan hatással volt a sáv többi paraméterére is, ezért az alábbi elemzésben nem foglalkoztam a TPA1-csúcsnak a rétegvastagsággal való változásával.



5-26. ábra: Az illesztéssel kapott csúcsok pozíciójának és félértékszélességének változása a rétegvastagsággal az UNCD vékonyrétegek 325 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában.

Az 5-26. ábra a D-, TPA2- és G-csúcsok illesztéssel meghatározott paramétereinek változását mutatja a vastagsággal. A legvékonyabb minta spektrumában az amorf szénfázis sp^2 -klaszteihez rendelhető D- és G-sávok rendre $1359,8\text{ cm}^{-1}$ és $1573,7\text{ cm}^{-1}$ pozícióknál találhatók, a vastagsággal a két csúcs a korábban látott trendet követve a nagyobb hullámszámok felé tolódik, a legnagyobb változás mindkettő esetében a másodlagos nukleációs növekedés megjelenésének vastagságtartományába esik: 350 nm-nél a D-sáv $1388,4\text{ cm}^{-1}$ -nél, a G-sáv pedig $1584,2\text{ cm}^{-1}$ -nél található, ami $28,6\text{ cm}^{-1}$ és $10,5\text{ cm}^{-1}$ eltolódást jelent. 500 nm-es rétegvastagságnál a sávok pozíciója $1390,4\text{ cm}^{-1}$ és $1585,0\text{ cm}^{-1}$ értékre változik. A félértékszélességnél ellentétes tendenciák figyelhetők meg, míg a D-sáv kiszélesedése $147,6\text{ cm}^{-1}$ -ről $186,1\text{ cm}^{-1}$ -re nő, addig a G-csúcsnál $122,7\text{ cm}^{-1}$ -ről $107,0\text{ cm}^{-1}$ -re csökken.

A relatív csúcsintenzitások változását az 5-27. ábra mutatja. A D-sáv intenzitása folyamatosan nő a vastagsággal. Számszerűsítve, ez a 105 nm-es rétegvastagságnál 0,48-as, addig 500 nm-nél már 0,8-as intenzitásarányokat jelent és a változás gyorsabb a másodlagos nukleációra való átállás vastagságtartományában, mint azt meghaladó vastagságoknál. A TPA2-csúcs intenzitása viszont csökken a vastagsággal, és ez a viselkedés ellentétes a nagyobb gerjesztő hullámhosszaknál tapasztaltnál. A TPA2-sáv félértékszélessége is a többi gerjesztő hullámhossznál tapasztalhatóval ellentétesen viselkedik, azaz a szemcsehatárokon található



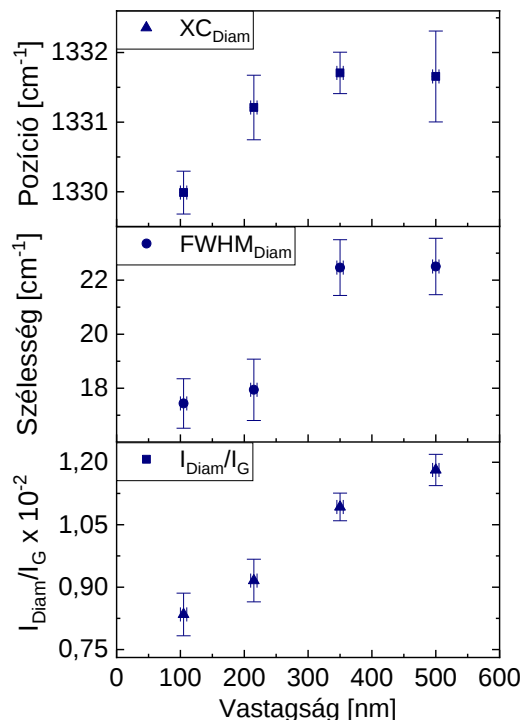
5-27. ábra: Az UNCD minták 325 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában található D- és TPA2-sávok G-csúchhoz viszonyított intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

hidrogénezett szénláncok közül a nagy tilossávval rendelkezők mennyisége csökken. Ennek oka lehet a gyémántkrisztallitok mennyiségének és ezzel a szemcsehatárok felületének növekedése, ami kedvezhet a hosszabb szénhidrogénláncok kialakulásának.

A fenti elemzés alapján elmondható, hogy az UNCD-vastagságsor mintáinak Raman-spektroszkópiai vizsgálatakor mindegyik gerjesztő hullámhosszon megfigyelhető a G-sáv nagyobb hullámszámok felé tolódása és az I_D/I_G arány növekedése, azaz az sp^2 -klaszterek grafitos jellegének erősödése. Más szempontból ez azt jelenti, hogy a szerkezetben megnő a kondenzálódott, hidrogénmentes sp^2 -gyűrűk relatív koncentrációja a hidrogént tartalmazó sp^2 -láncok rovására, azaz a vastagabb rétegek hidrogéntartalma kisebb. Ezt igazolják a mintákon korábban végzett magreakció-analitikai vizsgálatok is [111], amelyek azt mutatták, hogy a rétegek felszínén mindig több hidrogén található, mint a réteg belsejében, és már a kezdeti növekedési szakaszban kialakul egy hidrogénben gazdagabb felületi tartomány. Ez a másodlagos nukleációs növekedés által dominált mintákban is megmarad, de a mélyebben található szerkezetet itt már a kevesebb hidrogént tartalmazó, grafitosabb sp^2 -klaszterek dominálják.

Gyémántszemcsék. A gyémánt Raman-csúcsa csak az ultraibolya gerjesztéssel mért spektrumokban jelenik meg, így csak ez szolgáltat közvetlen információt a vékonyrétegekben található gyémántkrisztallitokról. Ezek közvetlen környezete, azaz a szemcsehatár azonban a többi gerjesztéssel is tanulmányozható. Az előzőekben láttuk, hogy a szemcsehatárokhöz rendelhető sávok relatív intenzitása a látható és közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumokban nő a rétegvastagsággal, azaz a másodlagos nukleációs növekedési fázisban nagyobb gyémántkrisztallit-felület képződik. Ennek oka pedig a gyémántszemcsék számának és/vagy méretének változása.

Az UNCD vékonyrétegek ultraibolya gerjesztésű Raman-spektrumában megjelenő gyémántcsúcs illesztéssel kapott paramétereinek változását az 5-28. ábra mutatja. Az ábrán látható, hogy a sáv a legvékonyabb minta spektrumában $1330,0\text{ cm}^{-1}$ -nél található, a félértékszélessége pedig $17,4\text{ cm}^{-1}$. A másodlagos nukleációs növekedési mechanizmus kialakulásának vastagságtartományában a csúcs a nagyobb hullámszámok felé tolódik és kiszélesedik, 350 nm-nél már $1331,7\text{ cm}^{-1}$ -nél található, $22,5\text{ cm}^{-1}$ félértékszélességgel. A vastagabb mintánál ezen csúcsparaméterek már nem változnak jelentősen.



5-28. ábra: Az UNCD minták 325 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában található gyémántsáv pozíciójának, félértékszélességének és a G-csúcsához viszonyított intenzitásarányának változása a rétegvastagsággal.

A gyémántsávnak a G-csúcséhoz viszonyított intenzitása szintén folyamatosan nő a vastagsággal, ami egyértelmű jele annak, hogy a vastagabb rétegekben több gyémánt található, mint a vékonyabban. A növekmény a krisztallitok számának és/vagy méretének növekedéséből származhat.

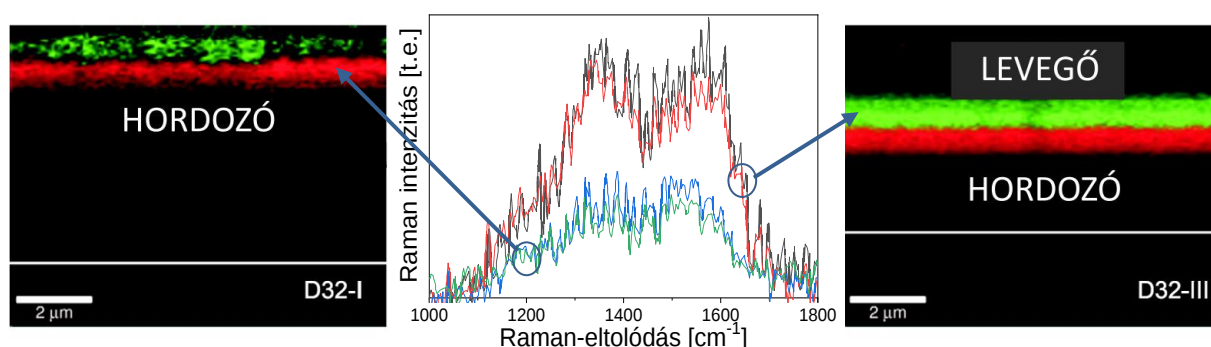
Ismert, hogy a tömbi gyémánt Raman-csúcsa 1332 cm⁻¹-nél található. A kristálméret csökkenésével a sáv a kisebb hullámszámok felé tolódik; 10 nanométer alatt kvantumbezáródási hatások is megjelennek, melyek egyrészt a sáv további eltolódását, másrészt aszimmetrikus kiszélesedését okozzák. Aszimmetrikus kiszélesedést a csúcs kis intenzitása és a rossz jel/zaj viszony miatt az általa mért spektrumokban nem sikerült kimutatni, ugyanakkor a kiszélesedésnek és a csúcsetolódásnak az ábrán megfigyelhető tendenciái ellentmondanak egymásnak: a kisebb krisztallitmérethez szélesebb és kisebb hullámszámoknál található Raman-sáv kellene tartozzon. Ez nem teljesül, hiszen a nagyobb mértékű eltolódáshoz kisebb félértékszélesség tartozik, azaz a gyémántcsúcs paraméterinek változása nem a krisztallitmérettel függ össze. Ez egybecseng a mintákon végzett morfológiai vizsgálatok eredményeivel, melyek szerint mindegyik mintában 3–5 nm méretű gyémántszemcsék találhatók [91,93].

A csúcspozíciót befolyásoló másik fő tényező a belső feszültség, ami a kötőszögek és kötéstávolságok megváltozásán keresztül hat a rezgési frekvenciára, és a feszültség húzó vagy nyomó jellegétől függően a csúcspozíció a nagyobb vagy a kisebb hullámszámok felé tolódik. A belső feszültség nélküli állapotban a tömbi gyémánt meghatározott 1332 cm⁻¹-es érték felel meg. Mivel a csúcspozíció egyre közelebb kerül ehhez az értékhez a rétegvastagság növekedésével, elmondható, hogy a vastagabb rétegek belső feszültsége egyre kisebb. A

csúcsparaméterek változása a másodlagos nukleációs növekedési mechanizmusra való áttérés vastagságtartományában a legnagyobb, azaz a kezdeti, háromdimenziós növekedésnél nagyobb belső feszültségek jellemzik a krisztallitokat, ami a hordozó teljes borítottságának elérésekor és a háromdimenziósról a kétdimenziós növekedésre való áttéréskor jelentősen csökken.

Megjegyzendő, hogy a félértékszélesség növekedése a rétegvastagsággal a klasszikus értelmezés szerint nehezen egyeztethető össze a belső feszültség csökkenésével, hiszen ez inkább a nem teljesen ideális kötőszögeket és kötéstávolságokat is tartalmazó szerkezetekre jellemző. Ezeknél a mintáknál viszont a kiszélesedés hátterében a korábban ismertetett inhomogén kiszélesedés áll. A 215 nm-es minta spektrumában megtalálhatók a 105 nm-es minta szórési járuléklai is, hiszen a gerjesztés nem korlátozódik a réteg felső 100 nm-ére. A 350 nm-es minta spektrumához az előző kettő is hozzájárul, bár a legvékonyabb itt már a 215 nm-eséhez képest kisebb mértékben. Emiatt az alsó rétegekre jellemző csúcspozíciók és félértékszélességek hatással vannak a vastagabb minták spektrumára: a mért érték a felső tartományra ténylegesen jellemzőnél kisebb lesz (hiszen az alsó tartomány gyémántcsúcsa kisebb hullámszámoknál található), a félértékszélesség pedig nagyobb.

Konfokális Raman-mérések. Az UNCD-vékonyrétegek szerkezetében a vastagsággal bekövetkező, fent bemutatott változások – elsősorban a grafitos jelleg erősödése – és a másodlagos nukleációs mechanizmusra való áttérés közötti összefüggést 532 nm-es gerjesztéssel végzett konfokális Raman-mikroszkópos mérések is igazolják. Ezek 10 mikron széles és 8 mikronos hosszú gerjesztő foltmérettel készültek, 120x120x10 képpontos felbontással. A tipikus Raman-spektrumokat, valamint a mélységi Raman-térképeket a 105 és 350 nm-es minták esetében az 5-29. ábra mutatja. Bár a spektrumonkénti 50 ms-os integrálási idő miatt a jel/zaj viszony nem a legjobb, azért jól látható, hogy a két vékonyrétegen mért Raman-spektrumok hasonlóak, és alapvetően két csoportba sorolhatók. Az A típusúban a D- és G-csúcsok 1370 cm^{-1} és 1570 cm^{-1} körül találhatók, a B típusúban viszont 1350 cm^{-1} és 1550 cm^{-1} körül, és előbbinél nagyobb a D-sáv relatív intenzitása is. A két spektrumtípus



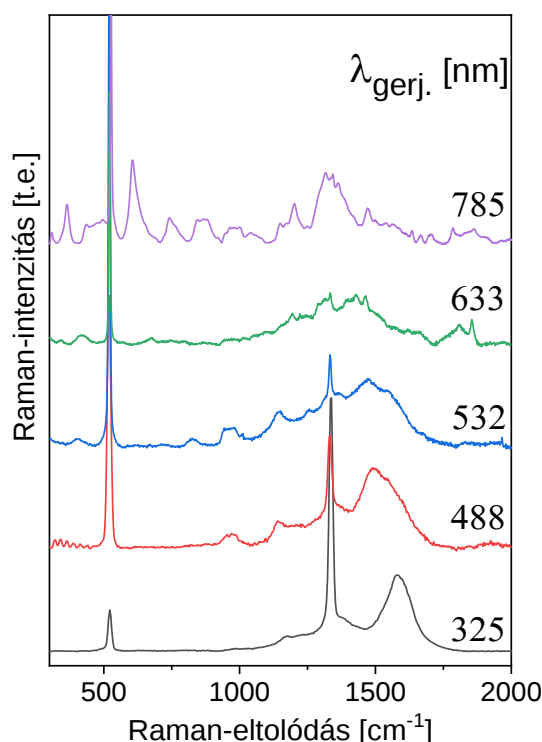
5-29. ábra: A 105 nm (D32-I) és 350 nm (D32-III) vastag UNCD-vékonyrétegek jellegzetes Raman-spektrumainak mélységi-laterális eloszlása. Középső panel: a két minta felületközeli (felső két spektrum) és mélységi (alsó két spektrum) régióiban mért jellegzetes Raman-spektrumok. A spektrumtípusok eloszlását a mintában rendre zöld és piros szín jelöli. Ezen spektrumtípusok mélységi és oldalirányú eloszlását zöld és piros színekkel a bal (D32-I) és jobb (D32-III) oldali panelek mutatják. A gerjesztési hullámhossz 532 nm volt, a spektrumonkénti integrálási idő pedig 50 ms.

közötti eltérések hasonlóak a 105 és 350 nm vastag minták 514 nm-es gerjesztéssel mért Raman-spektrumaiban látottakhoz. A mélységi térképek (5-29. ábra) azt mutatják, hogy közvetlenül a hordozó fölött, a háromdimenziós növekedés által dominált tartományra mindkét mintában a B típusú spektrum a jellemző. A hordozótól távolabb viszont, ahol megjelenik a másodlagos nukleációs mechanizmus, már az A típus mérhető. Az A típusú spektrum ugyanakkor nem mérhető mindenhol a 105 nm-es mintánál, mivel – mint ahogy azt korábban láttuk – itt a másodlagos nukleációs mechanizmus még nem domináns. A 350 nm-es rétegnél a felülettől távolabb viszont már az A típusú spektrum dominál, azaz itt a növekedés kétdimenziós.

Összefoglalás. Ultrananokristályos gyémánt vékonyréteg növekedését és kötősszerkezetének változását vizsgáltam ultraibolya, látható és közeli infravörös fénnel gerjesztett Raman-spektrumok mérésével. Különböző vastagságú UNCD-vékonyrétegek Raman-szórását analizálva igazoltam, hogy a réteg kezdeti szakaszára jellemző háromdimenziós növekedést követően ~350 nm-es rétegvastagságtól a domináns növekedési mechanizmus kétdimenzióssá válik. A Raman-szórési spektrum illesztéssel meghatározható – gyémánt szórési csúcsán kívül – négy karakterisztikus szórési csúcsának – nevezetesen a G-, a D-, a TPA1- és a TPA2-sávoknak – pozícióit, kiszélesedését, valamint a G-csúcsához viszonyított relatív intenzitásait vizsgálva megállapítható a gyémánt szemcséket határoló és a köztes tartományokat kitöltő amorf szén változása a réteg növekedése során. A másodlagos nukleációt követő kétdimenziós növekedési tartományban domináns szerkezeti elemmé válnak a kondenzálódott aromás gyűrűk, ugyanakkor az amorf szerkezet hidrogéntartalma is csökken. A gyémánt krisztallitok 1332 cm^{-1} -es szórési sávját vizsgálva a csúcspozíciónak és a kiszélesedésnek a rétegvastagsággal történő változásából arra következtettem, hogy a gyémántban kialakult belső feszültség és annak változása az oka a megfigyelt viselkedésnek. A vastagabb rétegeknél ugyanakkor azt is figyelembe kell venni, hogy részben az alsóbb rétegek Raman-szórása is hozzájárul a mért spektrumhoz, a csúcsok kiszélesedését eredményezve.

5.2.2. Szemcsehatárok szerkezeti egységeinek vizsgálata szelektív Raman-gerjesztéssel

A nanokristályos és ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek szerkezete egyfajta nanokompozitnak tekinthető, melyet gyémántkrisztallitok, a szemcsék közötti térfogatokat kitöltő amorf szénfázis, valamint a szemcsehatárok alkotnak. Míg az első rendezett, addig a második rendezetlen rendszer, a szemcsehatárok viszont egyik csoportba sem sorolhatók be teljesen. A szemcsehatárt egyik irányból gyémántkristály, a másiktól pedig amorf szénfázis, vagy egy másik gyémántkristály veszi körbe. Előbbi esetben a szemcsehatár és az amorf szénfázis között nem határozható meg éles határvonal. A gyémánt rendezett szerkezete eleinte a szemcsehatárban is megmutatkozik, de a kristály felületétől távolodva ez egyre kevésbé érvényesül, mígnem a szemcsehatár szerkezete rendezetlenné válik. Ha a szemcsehatár két gyémántszemcse között található, a rendezettség akár annak teljes vastagságában fennmaradhat. Bár az NCD és UNCD szerkezetek tulajdonságainak alakításában a krisztallitoknak (pl. keménység vagy hővezetés) és az amorf szénnel (pl. elektromos vezetőképesség) van fő szerepe, ezeket a szemcsehatárok is befolyásolják.



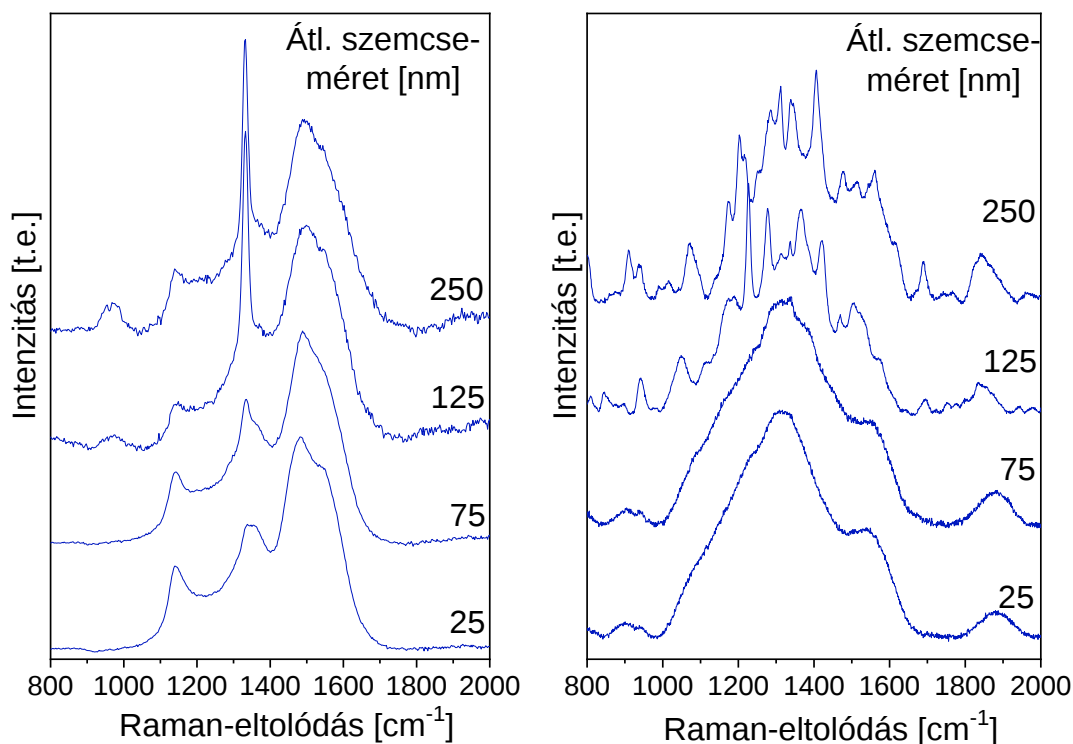
5-30. ábra: Kémiai gőzfázisú leválasztással készült nanogyémánt vékonyréteg különböző hullámhosszú gerjesztésekkel mért Raman-spektrumai.

Ahogy az előző részben is láttuk, a rezonáns Raman-szórás és azzal összefüggő szelektív erősítés miatt a gyémánt vékonyrétegek részletes jellemzéséhez célszerű több gerjesztő fotonenergiánál is megmérni és elemezni a Raman-spektrumokat. A gerjesztő fotonenergia változtatásával nem csak a gyémánt vékonyréteg egyes komponenseinek, de akár a hordozónak a karakterisztikus Raman-csúcsai is kierősíthetők. Az 5-30. ábra egy kémiai gőzfázisú leválasztással növesztett nanokristályos gyémánt vékonyréteg különböző hullámhosszakon gerjesztett Raman-spektrumait mutatja. A spektrumokat a vékonyréteg ugyanazon felületi tartományában mértem. Ebben a nanogyémánt szerkezetben 100 nm körüli átlagos méretű gyémántszemcsék vannak, ami miatt a spektrumok eltérnek az előző fejezetben bemutatottaktól. Az ábrán látható, hogy a 325 nm-es gerjesztésű spektrumot a gyémánt 1332 cm^{-1} -es sávja dominálja, az amorf szén és a szemcsehatárok karakterisztikus sávjai a szilícium hordozó Raman-sávjához hasonlóan kis intenzitásúak. A látható tartományban gerjesztett spektrumokban kierősödnek a különböző komponensekhez tartozó széles sávok, a gyémánt csúcsának relatív intenzitása pedig a gerjesztő hullámhossz növekedésével fokozatosan csökken. A gerjesztéssel a közeli infravörös tartomány felé haladva egyre intenzívebbé válik a szilícium hordozó Raman-sávja is 520 cm^{-1} -nél. Mindez azt mutatja, hogy a gerjesztő hullámhossz megválasztásával (ultraibolya, látható vagy közeli infravörös) kierősíthető a gyémántkristályok, az amorf szénfázis és szemcsehatárok vagy akár a hordozó Raman-szórási járuléka és szelektíven tanulmányozható ezek kötésszerkezete.

Az ábrán látható spektrumok összevetése azt is mutatja, hogy 633 nm-es és 785 nm-es gerjesztésnél jelentősen megváltozik a Raman-spektrum jellege: kis félértékisélességű csúcsok jelennek meg a teljes 400–1600 cm^{-1} tartományban. A változás már a 633 nm-es gerjesztésű spektrumban is megfigyelhető, de a 785 nm-es gerjesztésnél válik igazán

dominánssá. A 785 nm-es gerjesztéssel mért spektrum jellegét tekintve különbözik a többitől, mintha nem is ugyanazon felület ugyanazon pontjában lett volna mérve. Itt nem a nanogyémántra jellemző klasszikus széles sávok, hanem keskeny komponensek dominálják a Raman-spektrumot, melyek a teljes $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ tartományban megfigyelhetők. A méréseket több, különböző forrásból származó mintán is megismételtem, és azokon is ugyanazt az eredményt kaptam. Ezt követően megpróbáltam kideríteni a megfigyelt változások okát.

A keskeny vonalak eredete. A keskeny vonalak eredetének meghatározásához különböző átlagos szemcseméretű ultrananokristályos és nanokristályos gyémánt vékonyrétegeken végeztem Raman-vizsgálatokat [T9,T10,T13]. Az 5-31. ábra a különböző szemcseméretű UNCD és NCD vékonyréteg minták látható (488 nm) és közeli infravörös (785 nm) gerjesztésű Raman-spektrumait hasonlítja össze. A látható gerjesztéssel mért (az $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány maximális intenzitására normált) spektrumokban jól megfigyelhetők



5-31. ábra: Különböző átlagos szemcseméretű ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegek 488 nm-es (bal) és 785 nm-es (jobb) gerjesztésű Raman-spektrumai. A gerjesztő lézernyaláb átmérője 1 mikron volt.

a gyémánt vékonyrétegek Raman-spektrumának jellegzetességei, és a spektrumok összehasonításakor jól megjelenik a szemcseméret változásának hatása. A kristallitok méretének csökkenésével több szemcse kerül egységnyi térfogatba, és nagyobb lesz azok teljes felülete, így a szemcsehatárok, valamint a szemcsék közötti amorf szénfázis mennyisége is nő. Emiatt egyre kisebb lesz a gyémántszáv relatív intenzitása 1332 cm^{-1} -nél (a 25 nm-es átlagos szemcseméretű mintában már alig megfigyelhető), és megnő az amorf szénhez és a szemcsehatárokhoz rendelhető négy széles sáv járuléka. Ugyanezen okból a kis

szemcseméretük felé haladva a D- és G-sávok szemcsehatárokhoz rendelhető sávokhoz képesti relatív intenzitása is csökken.

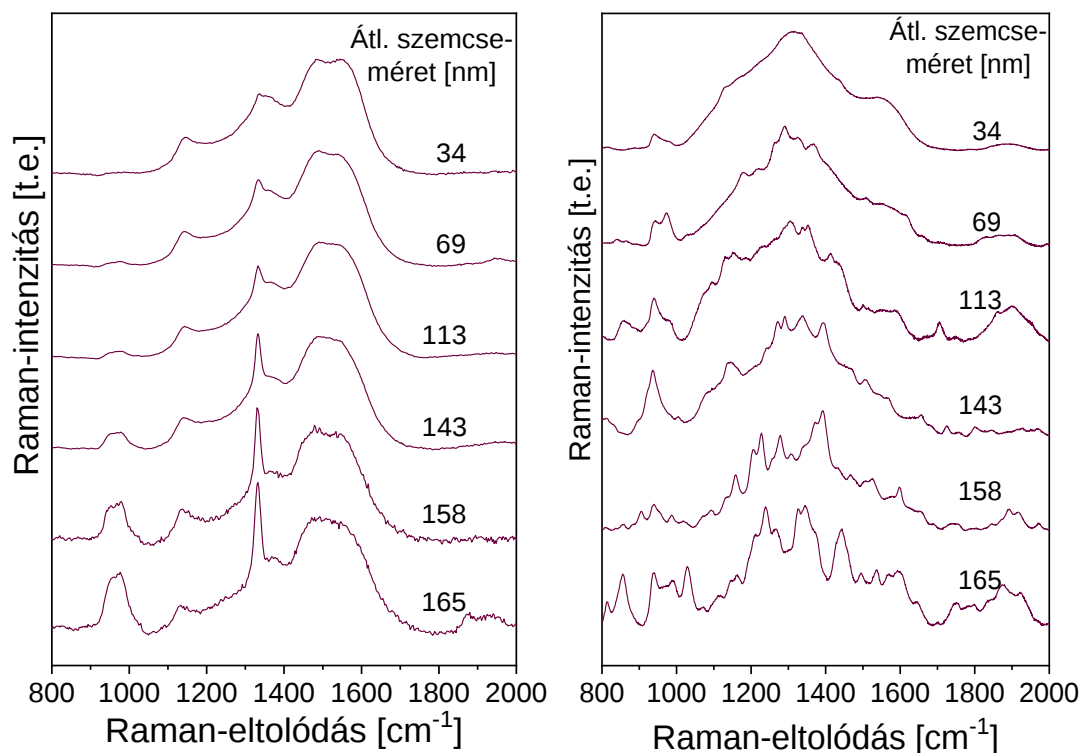
A látható gerjesztéssel kapott spektrumok közül kettőben (a 125 és 250 nm-esben) a szilícium hordozó másodrendű szórás sávja is megfigyelhető a 900–1000 cm^{-1} közötti tartományban. Bár a rétegek vastagsága közel azonos, a kisebb szemcseméretű 25 nm-es és 75 nm-es minták spektrumában nem jelenik meg ez a sáv, ami azt mutatja, hogy az 500–600 nm-es hullámhossz-tartományban azok nem elég átlátszók ahhoz, hogy a gerjesztő lézer elérje a hordozót és a szórt fény visszajusson onnan a mikroszkópba. Mivel a gyémánt nagy tilossávval rendelkező szigetelő, így a transzmisszió csökkenését a szerkezet többi összetevője okozza. A több szemcsehatáron fellépő erősebb fényszórás, a kis tilossávval rendelkező amorf szénfázis, valamint a szemcsehatárok megnövekedett aránya egyaránt hozzájárul a réteg által okozott veszteség növekedéséhez.

A legkisebb, 25 nm-es szemcseméretű minta 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában egy széles és összetett sáv figyelhető meg 1000–1700 cm^{-1} között, 1300 cm^{-1} körüli maximummal és egy jól elkülönülő vállal a nagyobb hullámszámok irányában. A sáv hasonló az előző részben bemutatott UNCD vékonyrétegeken mért közeli infravörös gerjesztésű spektrumokban láthatóhoz (5-20. ábra). A gyémánt Raman-csúcsa nem látható a spektrumban. A 75 nm-es átlagos szemcseméretű rétegnél a spektrum alakja az előzőhöz képest nem sokat változik, de abban már megjelenik a gyémánt Raman-csúcsa 1332 cm^{-1} körül. A következő, 125 nm-es mintánál a széles sáv alkotta háttérén viszont megjelennek a korábban látott keskeny sávok (lásd 5-30. ábra), melyekből 900–1800 cm^{-1} között több is megfigyelhető a spektrumban. A még nagyobb szemcseméretű krisztallitokat tartalmazó 250 nm-es minta spektrumában a keskeny sávok kierősödnek, és a teljes mért tartományban megfigyelhetők.

A legnagyobb átlagos szemcseméretű 250 nm-es minta kétféle gerjesztéssel mért Raman-spektrumának összehasonlítása szembevető különbségeket mutat. Míg a 488 nm-es gerjesztéskor – a gyémánt Raman-sávját nem számítva – széles sávok dominálják a spektrumot és a csúcsok az 1000–1700 cm^{-1} -es tartományra korlátozódnak, a közeli infravörös gerjesztés esetében a széles sávokra ülve számos kis félértékszélességű szórás sáv figyelhető meg, melyek a teljes 800–2000 cm^{-1} közötti tartományban megjelennek. A nagy átlagos szemcsemérettel rendelkező minták spektrumára a keskeny szórás csúcsok jellemzők, amelyek a szemcseméret csökkenésével széles, finom szerkezettel nem jellemezhető szórás sávvá olvadnak össze.

Érdekes megvizsgálni a Raman-szórás spektrumokat egy olyan nanogyémánt mintasorozaton, amelynek átlagos szemcseméretét a gázkeverék metántartalmának változtatásával finomabban, 35–165 nm között módosítottuk. Az NCD1–NCD6 jelölésű mintasorozaton (lásd: 4-5. táblázat) hasonló körülmények között mért spektrumokat az 5-32. ábra mutatja. A 488 nm-es gerjesztésű spektrumokban látható, ahogy az átlagos szemcseméret növekedésével a gyémántcsúcsnak az amorf szén és a szemcsehatárok sávjaihoz képesti relatív intenzitása csökken. A közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumok viselkedése is hasonló a korábban látottakhoz: a nagy átlagos krisztallitméretű mintákban a keskeny sávok dominálják a Raman-spektrumot, ezek aránya a szemcseméret csökkenésével egyre kisebb,

míg a legkisebb krisztallitmérettel rendelkező rétegnél a széles sávok alkotta spektrumban már nem figyelhető meg a finomszerkezet.

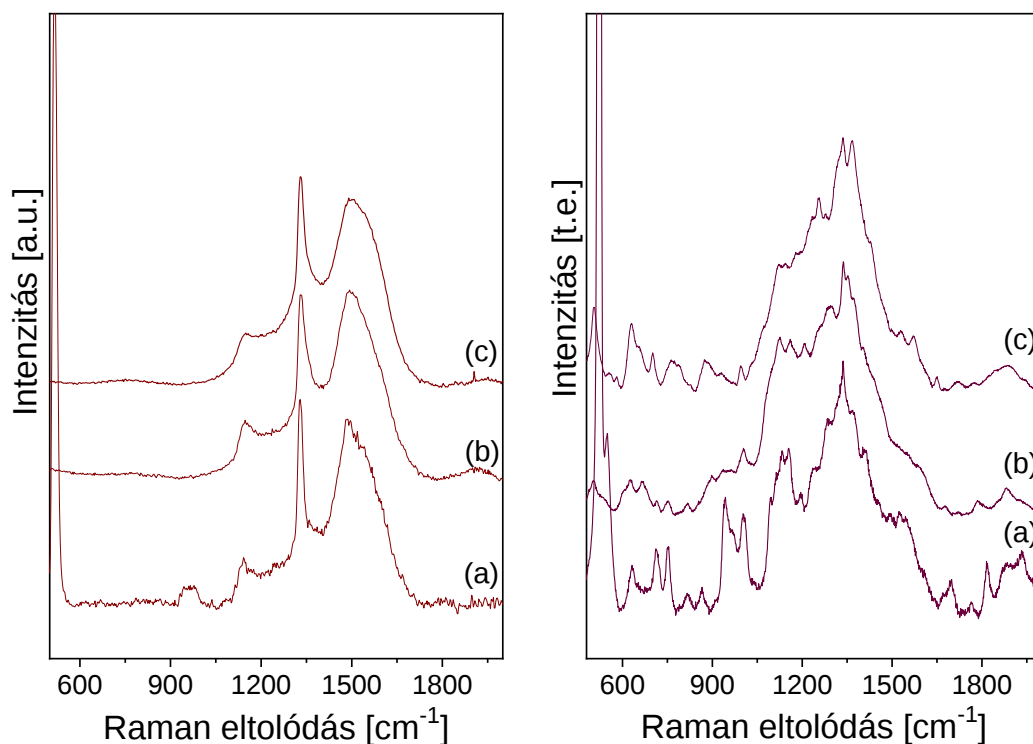


5-32. ábra: Különböző átlagos szemcseméretű nanokristályos gyémánt vékonyrétegek 488 nm-es (bal) és 785 nm-es (jobb) gerjesztésű Raman-spektrumai. A gerjesztő lézernyaláb átmérője 1 mikron volt.

Az NCD és UNCD minták előzőekben analizált Raman-szórési spektrumaiban látható keskeny sávok nem magyarázhatók az ultrananokristályos és a nanokristályos gyémánt Raman-szórására vonatkozó klasszikus modellekkel, és nehezen is illeszthetők be azokba. A csúcsok jellegzetességeinek részletes elemzésével kizárhatók a szerkezet bizonyos alkotórészei, ami közelebb vihet az eredet magyarázatához. A vonalak kis félértékszerűsége egyértelműen valamilyen rendezett vagy molekulászerű szerkezeti egységek rezgéseire utal, és valószínűtlenné teszi az amorf szénfázishoz való hozzárendelést. A gyémánt vékonyrétegben rendezett összetevőként nyilvánvalónak adódnak a gyémánt krisztallitok, ugyanakkor a keskeny sávok nem csak a gyémántcsúcs környékén jelentkeznek, hanem attól jóval nagyobb hullámszámoknál, akár 1700 cm⁻¹ fölött is. Irodalmi adatok alapján kb. 1350 cm⁻¹ az sp³ hibridizált C–C rezgések állapotsűrűségének felső határa, nagyobb hullámszámoknál már csak sp² C–C rezgések találhatók, de azok is legfeljebb 1650 cm⁻¹-nél. Mivel keskeny sávok nagyobb hullámszámoknál is megfigyelhetők, mindez arra utal, hogy ezek a C–C és C–H kötések rezgése mellett más atomokat tartalmazó funkciós csoportoktól is származnak. Mivel az amorf szénfázis jellegéből adódóan rendezetlen, a keskeny sávok az NCD és UNCD szerkezetek ismert alkotórészei közül a szemcsehatárokhöz rendelhetők, amelyekbe a kristályos szerkezet vihet nagyfokú rendeződést. Ugyanakkor nem zárható ki az

sem, hogy a csúcsok a rétegnek a levegővel és/vagy szilícium egykristály hordozóval alkotott interfészéből származnak. Több kísérletet is végeztem ezen magyarázatok ellenőrzésére.

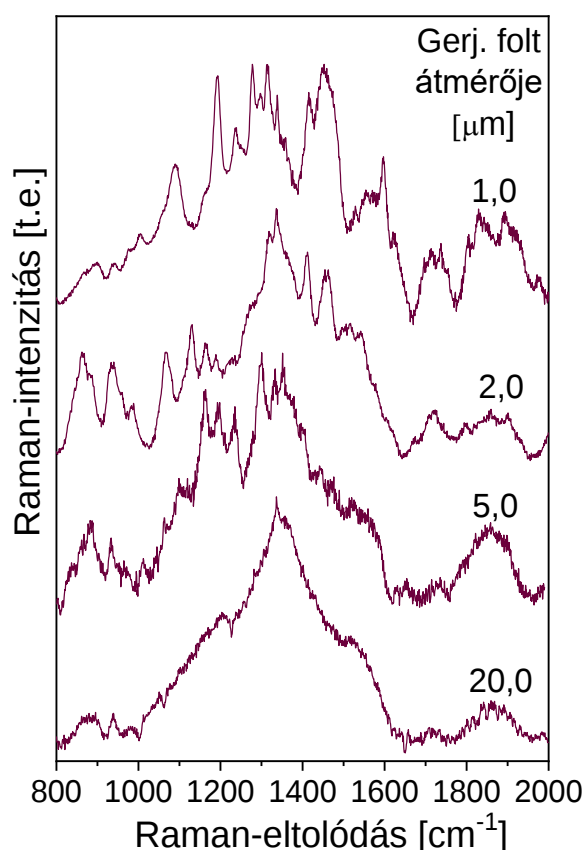
Az 5-33. ábra a korábban bemutatott 250 nm-es gyémántréteg látható és közeli infravörös gerjesztésű infravörös Raman-spektrumait hasonlítja össze. Az első mérés a szilíciumhordozón található rétegen történt. Ezt követően hidrogén-fluoridos maratással eltávolítottuk a hordozót a réteg alól, és újra megmértem a spektrumokat az első mérés helyén, valamint a réteg alján, a korábban a hordozó által borított területen is (ezért a szilícium Raman-sávja csak az (a) betűvel jelölt spektrumokban jelenik meg). A 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumok összehasonlítása azt mutatja, hogy a réteg szerkezete a mérési pontokban nagyon hasonló, a spektrumok alakja a korábban bemutatottal azonos (lásd: 5-31. ábra). Ugyanez érvényes a közeli infravörös gerjesztésű spektrumokra is: a keskeny sávok mindhárom spektrumban megfigyelhetők. Az eredmények alapján kizárható, hogy ezek a csúcsok a hordozóból vagy a hordozó-réteg interfészeiről származnak.



5-33. ábra: A 250 nm-es gyémánt vékonyréteg 488 nm-es és 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai a szilícium hordozón (a), a hordozó eltávolítása után ugyanott (b) és a hordozó felőli oldalon (c). A Si hordozó eltávolítása hidrogénfluoridos maratással történt.

Az 5-34. ábra a 250 nm-es minta Raman-spektrumának változását mutatja a gerjesztő lézer foltátmérőjével. Látható, hogy ahogy a lézerfolt mérete 1 mikronról 20 mikronra nő, a spektrumban fokozatosan csökken a kis félértékszélességű vonalak súlya, míg a legnagyobb foltátmérőnél szinte csak széles sávok figyelhetők meg a spektrumban. A spektrumok mérési körülményei között az egyetlen különbség a gyémánt vékonyrétegben gerjesztett térfogat nagysága, azaz a 20 mikronos foltátmérő (feltételezve, hogy a gerjesztett térfogat mélysége mindegyik esetben jóval nagyobb a réteg vastagságánál) 400-szor annyi nanogyémánt kristallitot gerjeszt, mint az 1 mikronos (amennyiben a gyémántkristallitok

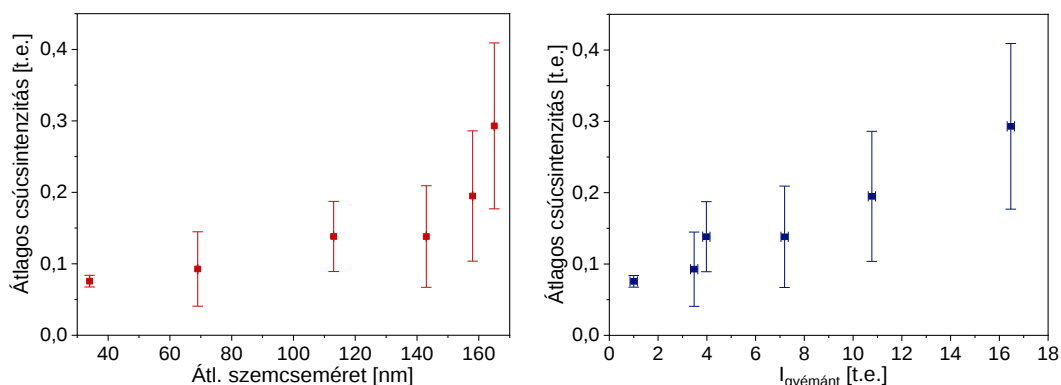
eloszlása homogén). Az ábrán látottak alapján elmondható, hogy a keskeny sávok megjelenésének feltétele, hogy kevés gyémántszemcse, azaz szemcsehatár legyen a gerjesztő térfogatban. Ennek fényében másként értelmezhető a különböző átlagos szemcsemérettel rendelkező mintákon mért spektrumok változása is (lásd: 5-31. ábra): a 25 nm-es minta esetében ugyanabba az 1 mikronos átmérőjű gerjesztő térfogatba jóval több krisztallit és szemcsehatár kerül, mint a 250 nm-es mintánál, és az utóbbi rezonánsan gerjesztett, széles sávok alkotta szórési járuléka (az amorf szénfázis csúcsaival kiegészülve) elfedi a kisebb intenzitású keskeny csúcsokat. Mint később látni fogjuk, a gerjesztő térfogat megfelelő módon történő lokalizálásával a 25 nm-es mintánál is detektálhatók a keskeny sávok a Raman-spektrumban.



5-34. ábra: A 250 nm-es gyémánt vékonyréteg 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumának változása a gerjesztő folt méretével. A mérések a minta elmozdítása nélkül készültek.

A különböző átlagos szemcseméretű NCD1–NCD6 vékonyrétegek Raman-spektrumában statisztikai elemzéssel meghatároztam a keskeny Raman-csúcsok átlagos intenzitását, azaz az egyes Raman-csúcsok maximumának és talppontjának különbségét. Ehhez kigyűjtöttem a közeli infravörös gerjesztésű spektrumokban (5-32. ábra) található Raman-sávok jellemzőit, majd statisztikai elemzést végeztem az adatokon. Sajnos a csúcsok nagy száma és a spektrumok összetettsége miatt a sávok intenzitásának illesztéssel való meghatározására nem volt lehetőség. A csúcsok intenzitásának függését az átlagos szemcsemérettől az 5-35. ábra mutatja, amelyen a hiba az adatok statisztikai szórását jelöli. Látható, hogy a csúcsok átlagos intenzitása nő a szemcsemérettel, ami megerősíti, hogy a csúcsok megjelenésének feltétele gerjesztő térfogatba kerülő gyémántszemcsék kellően nagy mérete. Ezeket az adatokat az

ugyanezen NCD-rétegek 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában található gyémántsúcs illesztéssel meghatározott intenzitása függvényében is ábrázoltam (5-35. ábra). Utóbbi a rétegek amorfszéntartalomhoz képesti relatív gyémántarányát mutatja. Látható, hogy a csúcsok átlagos intenzitása a gyémánttartalom növekedésével egyre nagyobb lesz, ami egybeesik a mérési eredményekből korábban levont következtetésekkel.

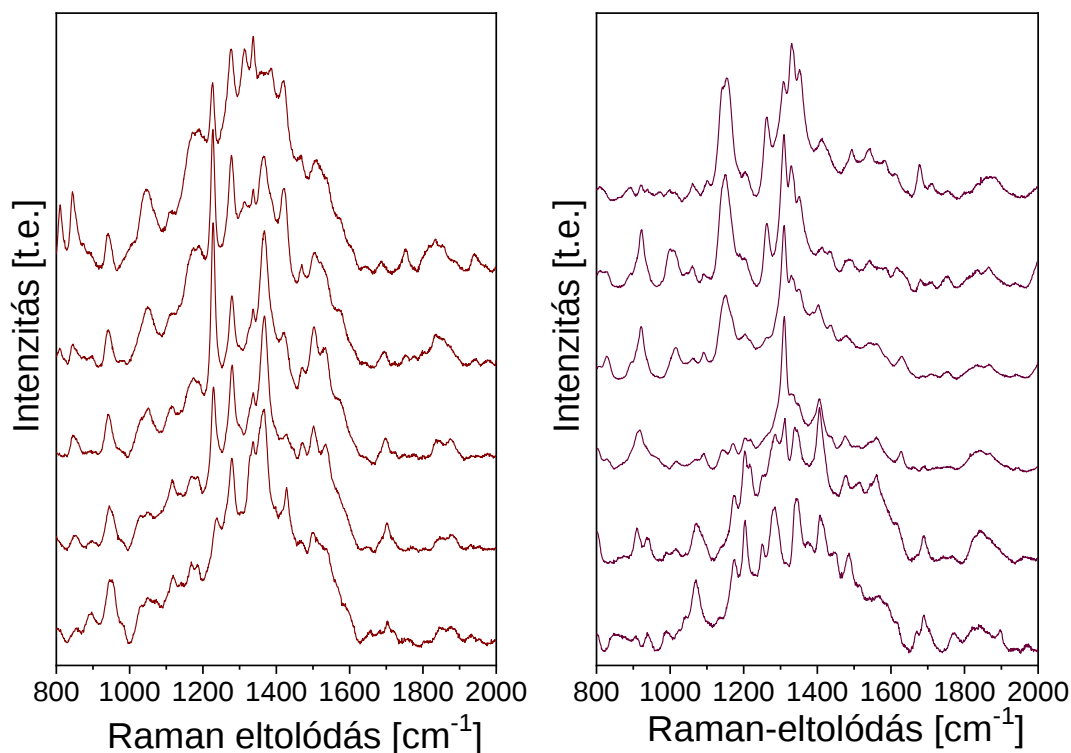


5-35. ábra: Az NCD vékonyrétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumában található keskeny csúcsok átlagmagasságának függése az átlagos szemcsemérettől (bal) és a 488 nm-es gerjesztésű spektrumok 1332 cm^{-1} -es gyémántsúcsának intenzitásától.

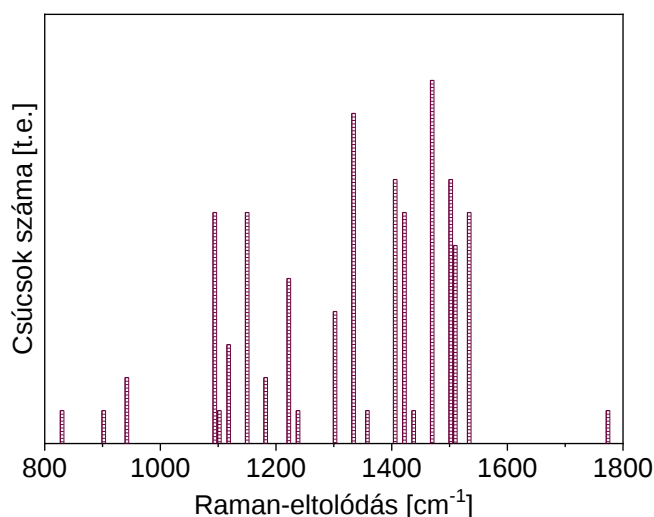
A keskeny sávok jellemzői. Az eddigi eredmények azt mutatják tehát, hogy a keskeny sávok valamilyen módon a gyémánt nanoszemcsékhez rendelhetők. Ha ez valóban így van, akkor a csúcsok egyértelműen hozzákapcsolhatók egy-egy krisztallithoz is. Ennek ellenőrzésére pásztázó Raman-méréseket végeztem a gerjesztő foltátmérővel összemérhető átlagos szemcsemérettel rendelkező 250 nm-es mintában. Várható, hogy amennyiben egy-egy sáv egy adott krisztallithoz rendelhető, megjelenése és eltűnése a spektrumban jól korrelál majd a mérés helyével. Az 5-36. ábra két ilyen, a réteg felületén egymástól távol eső vonal mentén 1,0 mikronos foltátmérővel és 0,5 mikronos lépésekkel mért pásztázó Raman-mérés eredményét mutatja. Az ábrán jól látható, hogy a spektrumokban a keskeny sávok nem véletlenszerűen jelennek meg. Vannak olyan sávok (például 1210 cm^{-1} vagy 1380 cm^{-1} körül), amelyek intenzitás előbb nő, majd pedig csökken, ahogy a gerjesztő nyaláb a vonal mentén áthalad egy-egy krisztallit felett. Megfigyelhető viszont az is, hogy egy-egy sáv akár 4–5 egymást követő spektrumban is megjelenik, ami 1 mikron alatti szemcseméret, 1 mikronos gerjesztő lézertátméret és 0,5 mikronos lépésközzel mellett nehezen értelmezhető (a foltátmérő és a szemcseméret viszonyát a 4-4. ábra mutatja), mivel ezzel a lépésközzel egy krisztallit legjobb esetben is legfeljebb 3 spektrumhoz adhatna járulékot. Figyelembe kell venni ugyanakkor, hogy a réteg belsejében nagyobb méretű szemcsék is lehetnek, és a gerjesztő lézer fotonjai a rétegben szóródva és visszaverődve a gerjesztő térfogat környezetében található szemcsékhez is eljuthatnak.

A fenti mérések alapján elmondható, hogy a közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumokban megjelenő kis félértékszélességű vonalak egyértelműen a gyémánt vékonyrétegben található gyémántszenecskékhez, az azokhoz tartozó szemcsehatárokhöz rendelhetők. A sávok helyzete, száma és egyéb paraméterei a gyémántszenecsék tulajdonságaitól függenek, és egy adott mintán pásztázó Raman-mérést és a kapott spektrumokon statisztikai elemzést végezve meghatározhatók az adott rétegre jellemző domináns Raman-sávok, és ezen keresztül

a domináns szerkezeti egységek is [T9]. Az 5-37. ábra a 250 nm-es minta felületén mért 51 spektrum jellemző keskeny sávjainak pozícióját és gyakoriságát mutatja. Látható, hogy a legtöbb csúcs a szenekre és szénhidrogénekre jellemző 1000–1600 cm^{-1} közötti tartományba



5-36. ábra: A 785 nm-es gerjesztő nyaláb átmérőjével összemérhető szemcseméretű nanogyémánt vékonyréteg mintán két, egymástól távol eső vonal mentén mért pásztázó Raman-méréssel kapott spektrumok.



5-37. ábra: A 250 nm-es átlagos szemcseméretű minta felületén mért 51 közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumban előforduló leggyakoribb Raman-sávok.

esik. Érdekes módon a gyémánt 1332 cm^{-1} -es sávja nincs a leggyakoribbak között, ami megerősíti, hogy a keskeny sávok nem a gyémántszemcsékhez tartoznak. Sok csúcs figyelhető meg az 1400–1500 cm^{-1} közötti tartományban, ahol a szemcsehatárokon található

szénhidrogén láncok (köztük a transz-poliacetilén) Raman-csúcsa is megtalálható, de ugyanez elmondható a szénhidrogén láncok másik hullámszámtartományáról 1100–1200 cm^{-1} között. Mindez alátámasztja a keskeny sávoknak a szemcsehatárokhoz való hozzárendelését. A gyakori sávok között megtalálhatók még különböző $\text{sp}^3 \text{CH}_x$ funkciós csoportok csúcsai 1298, 1313 és 1415 cm^{-1} körül [100].

Összefoglalás. Bizonyos szemcseméret felett keskeny sávok figyelhetők meg a nanokristályos gyémánt vékonyrétegek közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumaiban, melyek az átlagos szemcseméret növekedésével egyre inkább dominálják a Raman-spektrumot. Különböző NCD és UNCD vékonyrétegeken végzett szisztematikus Raman-spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy ezek a sávok a szemcsehatárokon található rendezett szerkezeti egységekhez társíthatók. Megjelenésük feltétele, hogy a gerjesztő térfogatban kellően kevés gyémántszemcse, szemcsehatár és amorf szénfázis legyen, így utóbbiak széles sávjai nem fedhetik el a kis félértékszélességű sávokat. Statisztikai elemzésük lehetővé teszi az adott gyémánt vékonyréteg szemcsehatárain található domináns szerkezeti egységek meghatározását. A keskeny sávokat különböző sp^2 -hibridizált szénatomokat tartalmazó szénhidrogén láncok, $\text{sp}^3 \text{CH}_x$ és más funkciós csoportok rezgéseivel sikerült azonosítani.

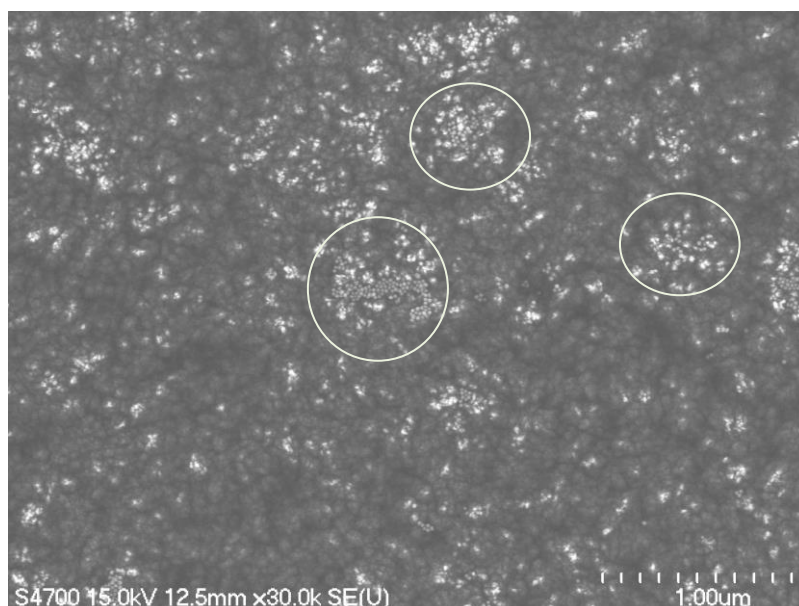
5.2.3. Szemcsehatárok Raman-sávjainak kierősítése felületerősített Raman-spektroszkópiával

A kis félértékszélességű Raman-sávok detektálásának előző részben megfogalmazott feltétele, hogy az amorf szénfázisban és a szemcsehatárokon található, sp^2 -hibridizált szénatomokat tartalmazó szerkezeti egységek rezonáns Raman-szórási járuléka kellően kicsi legyen, és ne fedje el ezeket a gyémánt szemcsehatárokhoz rendelhető sávokat. Mint korábban láttuk, a gerjesztő folt átmérőjének 20 mikronosra növelésével a több száz nanométeres átlagos szemcseméretű gyémánt vékonyrétegek Raman-spektrumában sem figyelhetők meg a keskeny csúcsok. Az itt vizsgált UNCD-minták között 20–40 nm átlagos szemcseméretűek is vannak, melyek esetében a gerjesztő térfogat a diffrakciós limit miatt nem csökkenthető le annyira, hogy direkt detektálhatóvá váljanak a szemcsehatárokhöz köthető Raman-sávok.

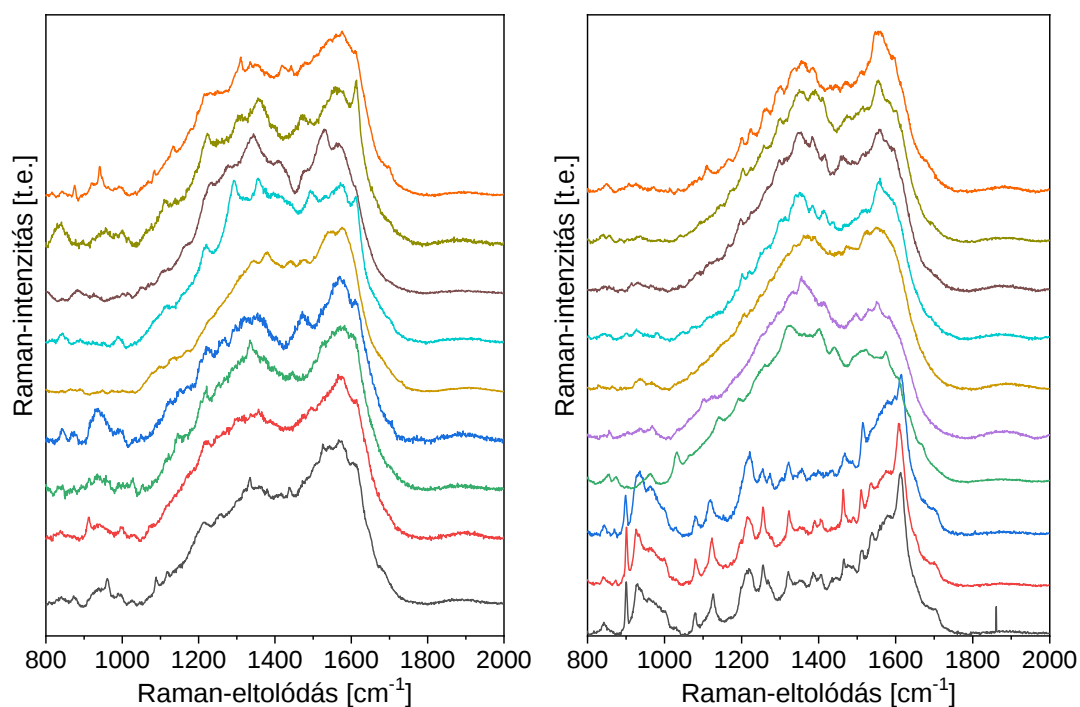
Erre a célra alkalmas lehet viszont a felületerősített Raman-szórás, amely a gerjesztő és/vagy szórt fotonok elektromágneses terének plazmonikus nanoszerkezetek felületi plazmonrezgéseivel való kölcsönhatásán és nagymértékű erősítésén alapszik. Az erősítés a plazmonikus struktúra felületétől távolodva a távolság tizedik hatványával csökken, így az effektív „erősített” hatótávolság néhány tíz nanométeres nanoszemcsék esetében néhány nanométerre korlátozódik. Plazmonikus szerkezetek gyémántréteg felületére juttatásakor az „erősített” gerjesztő térfogat már a kisméretű kristallitokat tartalmazó gyémánt vékonyrétegeknél is alkalmas lehet a szemcsehatárokhoz rendelhető Raman-sávok detektálására.

SERS UNCD vékonyrétegeken. SERS-méréshez megfelelő minta alapvetően kétféle módon készíthető. Az egyik a mérni kívánt anyagnak valamilyen SERS-aktív makrofelületre, például szilíciumban kialakított, majd aranyréteggel bevont inverz piramisokra vagy hordozón rögzített arany nanoszemcsékre juttatása [112–115]. Ezzel a módszerrel molekulák vagy

kisméretű szemcsék vizsgálhatók, tömbi anyagoknál és vékonyrétegeknél viszont nehezen alkalmazható. Utóbbiaknál a másik módszer, a SERS-aktív nanoszerkezetek felületre juttatása működik jól, ami lehet például arany nanoszemcsék szuszpenziójának cseppentése vagy



5-38. ábra: A 25 nm-es átlagos szemcseméretű gyémánt vékonyréteg SEM-képe 20 nm-es aranykolloid felületre szárítása után. A körök arany nanoszemcsékkel borított helyeket jelölnek.



5-39. ábra: A 25 nm-es (bal) és a 75 nm-es (jobb) átlagos szemcseméretű minták felületének különböző pontjain mért közeli infravörös gerjesztésű felületerősített Raman-spektrumok.

szigetes aranyréteg leválasztása a felületre. A 25 nm-es és 75 nm-es átlagos szemcseméretű gyémánt vékonyrétegek közeli infravörös gerjesztésű felületerősített Raman-szórásának

méréséhez az utóbbi eljárást alkalmaztam [T9,T12,T13]. A 785 nm-es gerjesztő hullámhossz és a kapcsolódó Raman-szórás 790–900 nm-es tartományában a fémek közül az arany rendelkezik kedvező plazmonikus tulajdonságokkal. A különböző szemcseméretű kolloidok plazmonrezonancia-maximumának összevetése után 20 nm-es átlagméretű arany nanorészecskéket választottam a kísérletekhez. A vizes kolloidot a gyémántréteg felületére cseppentettem, és megvártam, amíg a víz elpárolog.

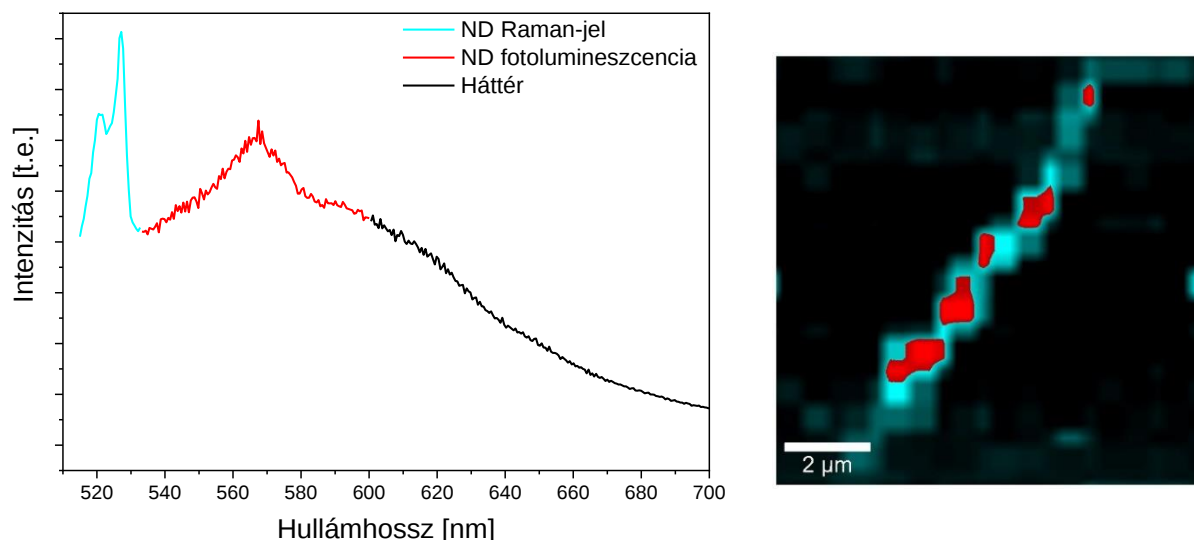
Az 5-38. ábra a 25 nm-es átlagos szemcseméretű minta felületét mutatja 20 nm-es aranykolloid rászárítása után. Látható, hogy a fém nanorészecskék kiüledtek a krisztallitok közötti mélyedésekben. Bár néhány helyen egy-egy különálló szemcse is megfigyelhető, alapvetően az aggregálódás jellemző a szemcsékre.

A 25 nm-es és 75 nm-es átlagos szemcseméretű minták felületének különböző részein mért közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumokat mutat az 5-39. ábra. Látható, hogy bár a spektrumokat alapvetően széles sávok dominálják, ezekre ülve kis félértékszélességű sávok is megfigyelhetők. Ezek a csúcsok az arany nanoszemcsék közvetlen közelében található szerkezeti egységek SERS-jelenség által kierősített rezgéseikhez rendelhetők. Relatív intenzitásuk a SERS-spektrumban kicsi, mivel jelentős a teljes rétegvastagságból származó normál Raman-szórás járulék. A két spektrumsor összevetéséből látható az is, hogy a nagy szemcseméretű mintában megfigyeltekhez hasonlóan a különböző mérési pontokban a keskeny Raman-csúcsok száma, helyzete és intenzitása is különbözik.

SERS gyémánt nanoszemcséken. Az aranykolloiddal végzett kísérletekkel sikerült tehát kis szemcseméretű gyémánt vékonyrégeken is kierősíteni a szemcsehatárokon található szerkezeti egységeket. Természetesen nem zárható ki, hogy a fenti SERS-méréseknél a keskeny sávok a gyémánt felületén vagy a kolloidban található vegyületekhez vagy szennyezőkhöz, és nem a gyémánt szemcsehatárhoz tartoznak. Ezért a hozzárendelés igazolására szigetes fémrétegen elhelyezett különálló gyémánt nanoszemcséken is megvizsgáltam a felületerősített Raman-szórás jellegzetességeit [T14]. Mivel a mérésekhez szigetes arany- és ezüstrétegek is rendelkezésre álltak, a közeli infravörös mellett látható gerjesztéssel is végeztem méréseket. Az ezüst plazmonrezonanciája néhány nanométeres szigetek esetében 420 nm körüli, és a réteg paramétereinek változtatásával a 420 és 550 nm közötti széles tartományban hangolható [116,117]. Ezért az 500 nm körüli gerjesztés jól használható a plazmonikus erősítéshez kapcsolódó jelenségek vizsgálatára. A plazmonikus arany nanoszerkezetek esetében 520 nm a legkisebb elérhető plazmonrezonancia-hullámhossz, ami egészen a közeli infravörös tartományba is kitolható. Aranyrétegre leválasztott gyémánt nanostruktúráknál a 488 nm-es és 532 nm-es gerjesztéseknél nem jelenik meg SERS-erősítés, ehhez vörös vagy közeli infravörös gerjesztés szükséges [118].

A mintákon mért jellemző fotoemissziós spektrumot az 5-40. ábra mutatja. Az intenzitás hullámhosszfüggését mutató görbén Raman- és fotolumineszcencia-jel is megfigyelhető. Az ábrán egy széles háttérre ülve két csúcs látható: az egyik az 515–530 nm-es tartományban (az ábrán világoskékkel jelölve) – ez a nanogyémánt szemcsék Raman-spektrumának felel meg az 1050–1650 cm^{-1} -es relatív hullámszámtartományban –, a másik pedig 540–640 nm (2000–4800 cm^{-1}) között (az ábrán piros színnel) – ez a gyémántszemcsék fotolumineszcenciájával hozható összefüggésbe. Utóbbihoz ugyanakkor részben hozzájárul a nanogyémánt

krisztallitok 3000 cm^{-1} körüli Raman-járuléka is, ami az 565–575 nm-es hullámhossztartományba esik.

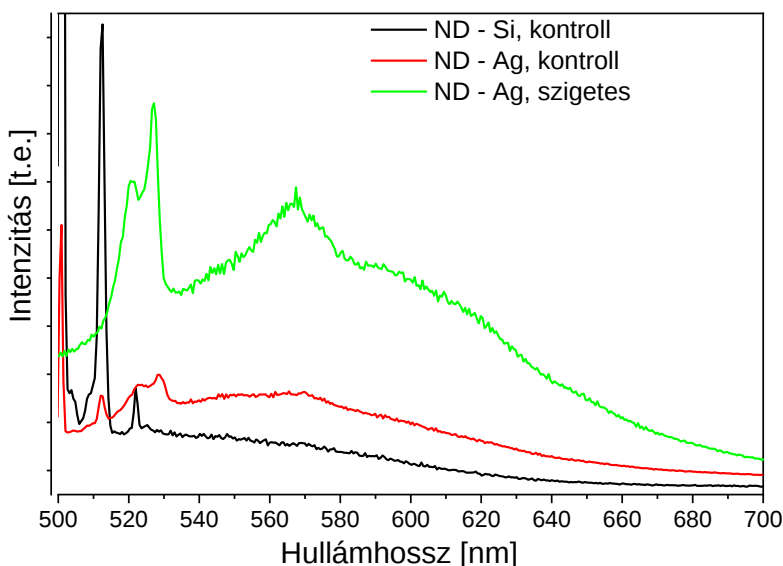


5-40. ábra: Szigetes ezüstréteg felületére rögzített gyémánt nanorészecskék 488 nm-es gerjesztéssel mért emissziós spektruma (bal), valamint a Raman-szórás és fotolumineszcencia eloszlása minta felületén (jobb). A világoskék szín a Raman-szórás, a piros pedig a fotolumineszcencia felületi eloszlásnak meghatározásához használt emissziós tartományokat mutatja.

A jobb oldali ábra a Raman- és fotolumineszcencia-jel felületi eloszlását mutatja az egyik lézeres gyorsítással rögzített gyémántsor mentén. Látható, hogy mindkét jel típus a felületre rögzített nanogyémánt szemcsékből származik, és megfigyelhető az is, hogy a fotolumineszcencia-sáv a szemcsék középső részén domináns, míg a Raman-jel a széleken, ahol a gyémántszemcsék közvetlenül érintkeznek a szigetes fémréteggel. Ez jól összecseng a felületerősített fotolumineszcencia azon tulajdonságával, hogy az erősítés a plazmonikus szerkezettől bizonyos távolságra erős, ahhoz közel viszont kioltódik [78,119]. Ugyanakkor nem zárható ki az sem, hogy a fotolumineszcenciát okozó színcentrumok főként a gyémánt nanoszemcsék belsejében helyezkednek el, ezért ide lokalizált a fluoreszcenciajel eloszlása.

A felületerősítés meglétének igazolására ezüsthóliára és szilíciumra cseppentett és rászárított gyémántszuszpenzióval, valamint szigetes ezüstrétegre lézeres gyorsítással leválasztott 100 nm átlagos szemcseméretű gyémánt nanoszemcsékkel végeztem összehasonlító méréseket. A spektrumok összehasonlítását az 5-41. ábra mutatja. A szilíciumra cseppentett ND–Si minta spektrumát a szilícium egykristály Raman-csúcsa dominálja 510–515 nm között ($950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), de 520 nm körül jól kivehető a gyémánt Raman-sávja is (488 nm -es gerjesztés esetén 1332 cm^{-1} relatív hullámszámnak 522 nm felel meg). Ezek alatt egy széles fotolumineszcencia-háttér látható. Nagyobb intenzitással rendelkezik az ezüsthóliára szárított gyémántminta spektruma, amelyben valamennyire megkülönböztethető a mintákra jellemző, korábban bemutatott fotolumineszcencia-csúcs is. Itt az előzőhöz képest a Raman-sáv alakja is más, abban a gyémántcsúcs mellett megjelennek az amorf szén Raman-sávjai is 510–530 nm között. A legintenzívebb emissziós spektrummal a lézeres gyorsítással szigetes ezüstrétegre leválasztott, korábban bemutatott spektrum rendelkezik (lásd: 5-40. ábra). A

szilícium- és ezüstfelület nedvesítési jellemzőinek eltérése miatt előfordulhat, hogy a beszáradás után a gyémántréteg vastagsága a két kontrollmintában különböző, de a szigetes és kontroll ezüstréteges minták Raman-spektruma alakjának hasonlósága inkább arra utal, hogy valamennyire a kontrollmintánál is megjelenik a SERS-effektus.



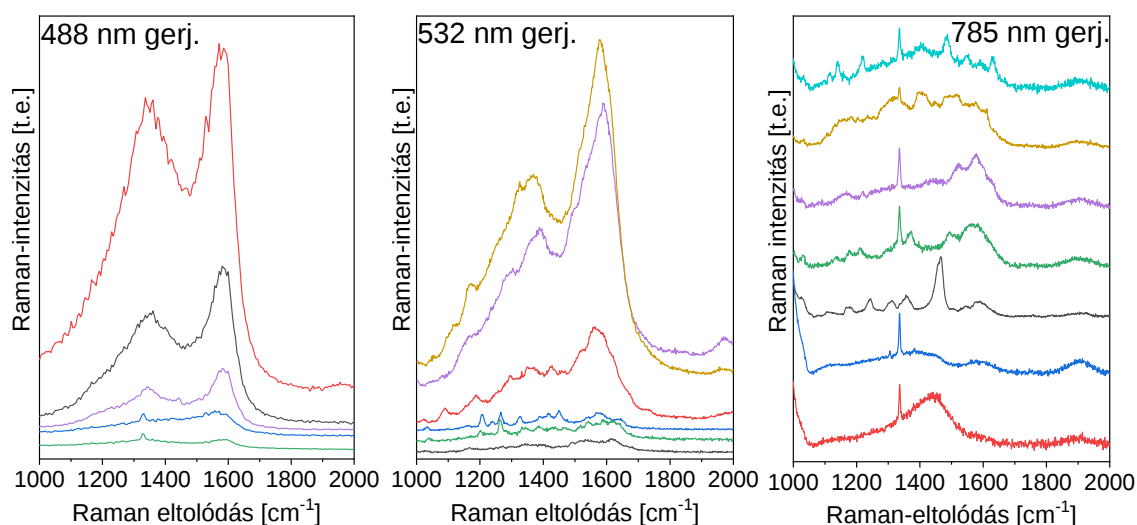
5-41. ábra: 100 nm-es átlagos szemcseméretű nanogyémánt (ND) krisztallitok szuszpenziójának ezüst és szilíciumfelületre cseppentésével, valamint lézeres gyorsítással szigetes ezüstfelületre rögzítésével előállított minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumai.

Amint az a fenti ábrán látható, a nanogyémánt minták SERS-spektrumában erőteljesen dominálnak az amorf szén csúcsai, melyek a kontrollminta spektrumában alig észlelhetők. A nanogyémánt felületén, a szemcsehatáron mindig vannak sp^2 szénatomok alkotta szerkezeti egységek és amorf szén is. Ezek Raman-szórási hatáskeresztmetszete eleve nagy, ráadásul az itt tárgyalt mintákban ezek a szerkezeti egységek a felületen találhatók, a plazmonikus felülethez legközelebb. Ez okozhatja az amorf szénhez rendelhető Raman-sávok intenzitásának kierősödését a SERS-spektrumokban [84]. Emellett, a lézeres gyorsítással rögzített nanogyémánt szemcsék esetében a Raman- és fotolumineszcenciajelek erősítését további tényezők is befolyásolják. Amikor a lézeres gyorsítás során a gyémántszerkezet a hordozó felületének ütközik, a felületen található gyémánt és gyémántszerű amorf szén egy része grafitos szerkezetté alakulhat. A gyémántszerkezet felületén található metastabil szénszerkezetek kompresszió hatására végbemenő átalakulását kísérletileg többször is megfigyelték [120,121]. Az átalakulás alapja a gyémánt és a grafit szerkezetének különbözősége. A gyémánt köbös szerkezete egészen nagy statikus nyomásokon is stabil. Ugyanakkor, amennyiben a szerkezetet 900 GPa nem hidrosztatikus nyomás éri, a behatás helyén a gyémánt grafitszerű rendezetlen szerkezetté alakul át [120]. A gyémántkrisztallitoknak a hordozó felületével való érintkezésekor a szerkezet nyíróerőknek van kitéve, amelyek a térfogat és a kötéstávolságok mellett a kötésszögeket is módosítják. Ezen nyírófeszültség hatására a gyémánt összenyomott állapotba kerül, majd a dekompresszió során grafit képződésével járó fázisátalakuláson eshet át. Az általunk alkalmazott lézeres gyorsítási eljárás során a 100 nm-es gyémánt nanoszemcsék gyorsulása $\sim 10^{13} \text{ m/s}^2$ körüli,

ami megfelelő feltételeket teremthet a nanogyémánt szerkezeti átalakulásához a hordozóval való ütközéskor. Az ütközés mellett a lézeres gyorsulással járó hőmérsékletnövekedés is hozzájárulhat a gyémánt lokális szerkezeti átalakulásához [122].

A lézeres gyorsítás fent bemutatott hatása az itt vizsgált minták esetében könnyen ellenőrizhető a cseppentéssel eljárással készített kontrollmintákkal való összehasonlítással (5-41. ábra). Mindkét spektrumban megfigyelhető a Raman- (főleg a D- és a G-csúcsok) és a fluoreszcenciajel kieresődése is, de ennek mértéke a cseppentéssel készült minta esetében jóval alacsonyabb.

Az 5-42. ábra lézeres gyorsítással szigetes ezüst- és aranyrétegre leválasztott különböző gyémánt nanoszemcsék 488 nm-es és 532 nm-es (ezüst SERS-aktív felület), valamint 785 nm-es (arany SERS-aktív felület) felületerősített Raman-spektrumait mutatja. Az alsó görbe mindegyik esetben a SERS-erősítés nélkül spektrumot mutatja. A 488 nm-es gerjesztésű spektrumoknál a normál Raman-spektrumban jól elkülöníthető a gyémánt Raman-csúcsa, valamint az amorf szénre jellemző D- és G-sávok. A SERS-spektrumokban nagyobb a Raman-intenzitás, de a spektrumok jellege is megváltozik. A gyémántcsúcs relatív intenzitása viszont kisebb, egyes spektrumokban meg sem jelenik. A D- és G-csúcsok dominálják a spektrumokat, és különösen a D-sáv szélesedik és erősödik ki. Mindez egybecseng az emissziós spektrumok tárgyalásakor a gyémántszemcsék lézeres gyorsítás következtében bekövetkező szerkezeti átalakulásra vonatkozóan korábban megfogalmazott következtetésekkel.



5-42. ábra: Lézeres gyorsítással szigetes ezüst- és aranyrétegre leválasztott gyémánt nanoszemcsék 488 nm-es és 532 nm-es (ezüst SERS-aktív felület), valamint 785 nm-es (arany SERS-aktív felület) SERS-spektrumai. Az alsó görbe mindegyik esetben a szilícium hordozóra leválasztott mintán felvett normál Raman-spektrum.

Hasonló változások figyelhetők meg az 532 nm-es gerjesztésű spektrumokban is: azokat az amorf szén széles sávjai dominálják, ugyanakkor ezekre ülve keskeny Raman-sávok is megfigyelhetők. Bár ezek a sávok nem a közeli infravörös gerjesztésű spektrumban jelennek meg, jellemzőiket tekintve hasonlóak azokhoz, és a gyémánt szemcsehatáron található szerkezeti egységekhez rendelhetők. Detektálhatóságukat az teszi lehetővé, hogy ezeknél a

nanoszemcséknél már ennél a gerjesztésnél is kevés a rezonánsan gerjesztett Raman-szórási járulék.

A keskeny sávok az aranyfelületre leválasztott nanogyémánt szemcsék 785 nm-es gerjesztésű spektrumaiban is megjelennek. Itt a normál Raman-spektrumban a gyémánt Raman-csúcsa mellett egy széles, 1450 cm^{-1} -nél található sáv figyelhető meg. Érdekes módon a G-sáv tartományában szinte nincs szórási intenzitás, ami arra utal, hogy az ezen a hullámhosszon kevés a rezonánsan gerjeszthető, kondenzálódott sp^2 -gyűrűket tartalmazó klaszter a szerkezetben, így főleg a szénláncok adnak járulékot a spektrumhoz. A lokális rezgéseket kierősítő SERS-spektrumokban viszont már vannak csúcsok a G-sáv tartományában is, de számos kis félértékszélességű, a szemcsehatárokhoz rendelhető sáv is megfigyelhető.

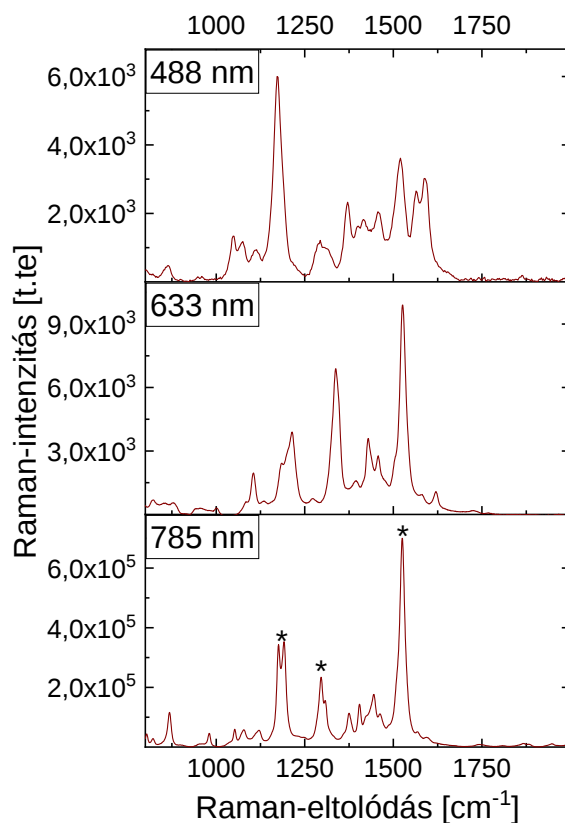
Érdeemes megjegyezni, hogy a különálló gyémánt nanoszemcséken fordított konfigurációban, azaz a szigetes aranyréteget gyémántra párologtatva is próbálkoztunk SERS-méréssel. Bár ez nem volt sikeres, új Raman-sávok megjelenését figyeltem meg a Raman-spektrum $2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományában, melyeket később infravörös spektroszkópiával is detektáltunk. A csúcsokat először a gyémántszemcséknek az aranyporlasztás által módosított felületéhez társítottuk, de később kiderült, hogy ezek az aranyfelülethez kapcsolódó C–O csoportokhoz tartoznak [T15].

Összefoglalás. Felületerősített Raman-szórás alkalmazásával kis átlagos szemcseméretű ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegeknél is sikerült kierősíteni a szemcsehatárokhoz tartozó keskeny Raman-sávokat. Néhány tíz nanométeres méretű plazmonikus arany nanogömbök közeltére kellően kis „erősített” térfogatot biztosít ahhoz, hogy teljesüljenek a szemcsehatárokhoz tartozó rezgések detektálásának előző fejezetében megfogalmazott feltételei. A szemcsehatárokhoz tartozó sávok kierősítését szigetes ezüst- és aranyrétegen lézeres gyorsítással elhelyezett gyémánt nanoszemcséknél rendre a látható és a közeli infravörös tartományba tartozó gerjesztő hullámhosszakkal is sikerült megfigyelni. Az így kierősített Raman-sávok elemzése azt mutatja, hogy a lézeres gyorsítás és a hordozóba csapódás során a gyémánt nanokristallitokban szerkezeti átalakulások történnek.

5.2.4. Nanogyémánt vékonyrétegek felületmódosítása

Napjaink intenzíven kutatott területei közé tartozik a napenergia hasznosítása. A már-már klasszikusnak számító fotovoltaiikus és hőenergiává történő átalakítás mellett egyre nagyobb teret kap a mesterséges fotoszintézis vagy a napenergia vízbontásra, hidrogén, metán vagy hangyasav közvetlen előállítására történő felhasználása. Ezek a fotoelektrokémiai reakciókon alapuló eljárások nagyon ígéretesek, ugyanakkor új kihívásokat támasztanak a fotokémiai cellák elé is: az elektródáknak számos egyéb szempont mellett a napenergiának a cellába való hatékony bejutását is biztosítaniuk kell, azaz átlátszónak kell lenniük a napfény hasznosítani kívánt hullámhossz-tartományában [123]. Az elektródaanyag megválasztásakor fontos szempont még a kémiai semlegesség, továbbá a napenergia-hasznosítást végző aktív molekulák megkötésének képessége. Az optikailag átlátszó elektródákban gyakran használt, bórral adalékolt gyémánt kiváló transzporttulajdonságokkal rendelkezik, és a jó minőségű gyémántfelület jól definiált kötősszerkezete kiválóan alkalmas molekulák megkötésére is.

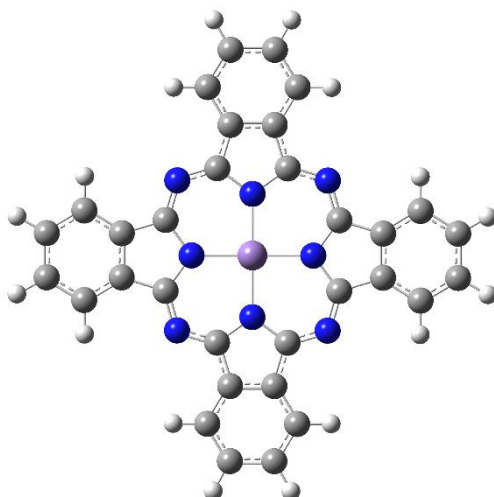
A napenergia hasznosítására szolgáló fotoelektrokémiai rendszer fejlesztését célzó tudományos együttműködésünk keretében Raman-spektroszkópiával vizsgáltam, mennyire sikeres a gyémántelektróda funkcionálizálása a fényenergia-hasznosító és/vagy elektrondonor molekulaként nagyon ígéretesnek mutató [124–126] mangán-ftalocianinnal [T16]. A rendszer hatékony működéséhez minél több aktív molekulának kell a felülethez monorétegben kapcsolódnia. A felületi funkcionálizálást klasszikus szerkezetvizsgálati módszerekkel viszont nehéz igazolni. Egyréteges borítottság esetén eleve kicsi az anyagmennyiség, emellett bizonyos elemek (szén, hidrogén) a gyémántban és annak felületén, valamint a molekulában is megtalálhatók. Előfordulhat az is, hogy bár valamilyen felületanalitikai módszerrel (például röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával) a mangán jelenléte kimutatható a gyémántfelületen, a funkcionálizálás során a molekula felbomlott, és a ftalocianin helyett valamilyen más mangánvegyület kapcsolódik a felülethez. A funkcionálizálást és a mangán-ftalocianin jelenlétét is egyértelműen képes igazolni a Raman-spektroszkópia, hiszen a Raman-sávokat a molekula kötősszerkezete határozza meg. Ugyanakkor gondot jelenthet a kis anyagmennyiség, ami miatt esetleg nem lehet detektálni a molekula Raman-szórási csúcsait.



5-43. ábra: A mangán-ftalocianin 488 nm-es (fent), 633 nm-es és 785 nm-es (fent) gerjesztéssel felvett Raman-spektrumai. A csillagok a funkcionálizálás igazolására használt sávokat jelölik.

Az általam vizsgált minták kezeletlen, valamint oxigén- és ammóniaplazmával kezelt, bórral adalékolt nanogyémánt rétegek voltak, melyekre felületének mangán-ftalocianin való funkcionálizálása értelemszerűen a plazmakezelés után történt (lásd az alkalmazott módszereket ismertető részt).

A szilíciumlapkára csöppentett oldatból beszárított mangán-ftalocianin 488 nm-es, 633 nm-es és 785 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumait az 5-43. ábra mutatja. Mindhárom spektrumban számos keskeny sáv figyelhető meg egészen 1750 cm^{-1} hullámszámmértékig, és elsőre is szembevetődő, hogy a különböző gerjesztésekkel mért spektrumok alakja különbözik. Látható az is, hogy bár a méréseket a minta ugyanazon a pontján, azonos körülmények között végeztem, a közeli infravörös gerjesztéssel felvett spektrumban a szórási sávok intenzitása két nagyságrenddel nagyobb, mint a 488 nm-es és 633 nm-es spektrumokban. Mindez annak ellenére, hogy a minta látható roncsolásának elkerülésére a 785 nm-es lézer teljesítményét le kellett csökkenteni, így a három közül az volt a legkisebb. A spektrumok alakjában s intenzitásában tapasztalható változások oka a mangán-ftalocianin abszorpciós tulajdonságaiban rejlik: a molekulának abszorpciós maximuma van 767 nm körül [97], és az ahhoz nagyon közeli 785 nm-es gerjesztés rezonáns Raman-szórást indukál. Emiatt nő meg jelentősen a Raman-intenzitás és változik meg a spektrumok alakja. A három spektrum intenzitásainak összehasonlításából levonható a következtetés, hogy a mangán-ftalocianinnal való felületi funkcionálizálás igazolásához leginkább a közeli infravörös gerjesztéssel érdemes próbálkozni.



5-44. ábra: A mangán-ftalocianin molekula. Lila – mangán, kék – nitrogén, szürke – szén, fehér – hidrogén.

Megpróbáltam kideríteni, milyen rezgésekhez tartozhatnak a spektrum legintenzívebb sávjai. Ehhez sűrűségfunkcionál-elméleti számítással modelleztem a molekula rezgési módusait. A molekula optimalizált geometriáját az 5-44. ábra, a számolással kapott csúcspozíciókat és a sávok hozzárendelését (a 785 nm-es gerjesztéssel mért spektrumban megfigyelhető főbb csúcsokkal együtt) az 5-6. táblázat mutatja. A közeli infravörös gerjesztéssel mérthez hasonlóan a mangán-ftalocianin modellezett Raman-spektrumában is az 1525 cm^{-1} körül található csúcs a legintenzívebb. Ez a molekula B_1 módusa, amely a középső gyűrű C–N nyújtórezgéseire rendelhető. Ez más ftalocianinmolekuláknál is megfigyelhető, és mivel érzékeny a fémion jelenlétére a szerkezetben, akár a ftalocianin komplex beazonosítására is használható [127]. Ezen csúcs pozíciója a mért és a számított spektrumokban is jó egyezést mutat. A Raman-spektrumban ezen kívül további intenzív sávok is megfigyelhetők, melyek C–C és Mn–N nyújtórezgésekhez (1296 cm^{-1}), szimmetrikus C–N–C nyújtórezgésekhez

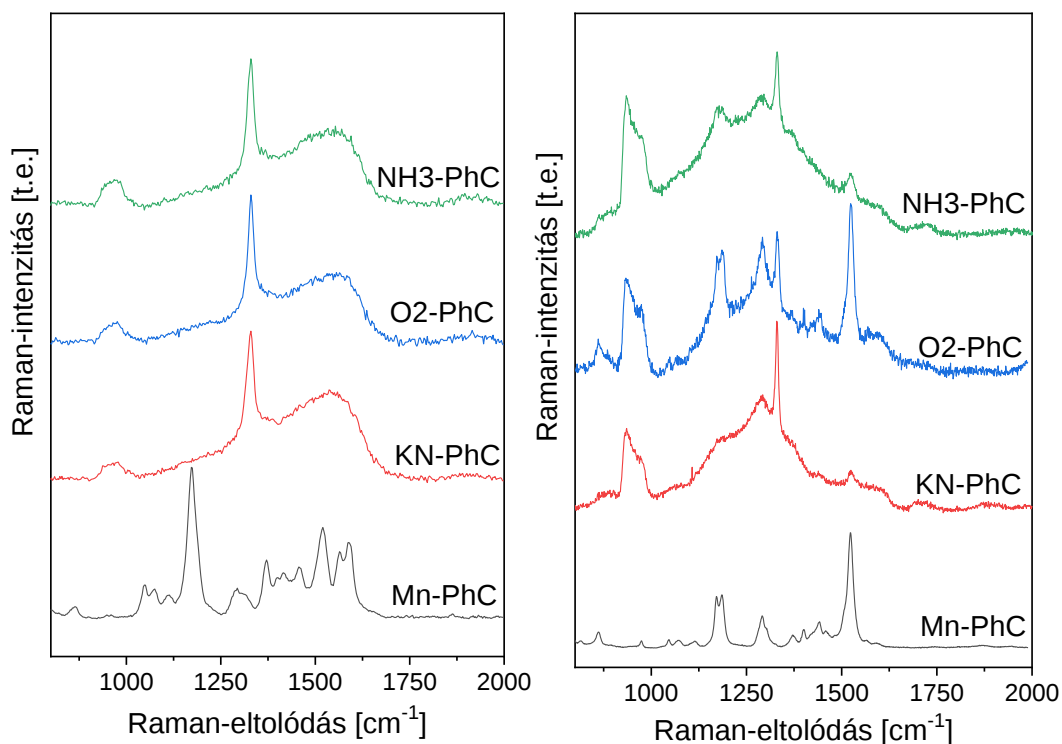
5-6. táblázat: A mangán-ftalocianin molekula 785 nm-es hullámhosszal gerjesztett Raman-spektrumában megfigyelhető főbb Raman-sávok és hozzárendelésük a sűrűségfüggvény-elméleti számítással meghatározott rezgési módusokhoz. A számított pozíciók után zárójelben a Raman-intenzitás van megadva.

Mért poz. cm ⁻¹	Számított poz. (intenzitás), cm ⁻¹	Hozzárendelés
1120 m	1112 (732,2)	CH h. (4C ₆ gyűrűk), szim. Mn-N ny.
1175 s	1131 (1172,7)	CH h. (4C ₆ gyűrűk)
1190 m	1161 (192,5) 1163 (296,0) 1166 (43,1) 1184 (11,8)	CH h. (2C ₆ gyűrűk) CH h. (4C ₆ gyűrűk) CH h. (2C ₆ gyűrűk) CH h. (4C ₆ gyűrűk)
1296 s	1271 (5170,3) 1283 (48,0)	CC ny. (2C ₄ N gyűrűk), Mn-N ny., CH h. CH h. (2C ₆ gyűrűk)
1310 s	1294 (2164,4)	szim. CNC ny.
1375 m	1364 (747,8) 1371 (193,1) 1424 (127,2)	aszim. CCC ny., CH h. (4C ₆ gyűrűk) aszim. CCC ny., CH h. (4C ₆ gyűrűk) szim. CNC ny., CH h.
1404 m	1426 (412,5)	CH h. (4C ₆ gyűrűk)
1443 m	1441 (1673,9)	CH h., CC ny. (4C ₆ gyűrűk)
1463 m	1478 (162,4) 1494 (632,1)	CH h., szim. CCC ny. (2C ₄ N gyűrűk) CN ny.
1505 m	1503 (2742,2)	CN ny., CH h.
1525 s	1535 (6753,3)	CN ny.
1569 w	1563 (298,3) 1581 (101,2)	CC ny., CH h. (2C ₆ gyűrűk) CC ny., CH h. (2C ₆ gyűrűk)
1597 w	1590 (337,5) 1594(12,7)	aszim. CC ny., CH h. (4C ₆ gyűrűk) aszim. CC ny., CH h. (4C ₆ gyűrűk)

Rövidítések: s – nagy, m – közepes, w – kis intenzitás; szim. – szimmetrikus, aszim. – aszimmetrikus rezgési módus; h. – hajlító, ny. – nyújtórezgés.

(1310 cm⁻¹) és C–H hajlítórezgésekhez (1175 cm⁻¹) rendelhetők. Megjegyzendő, hogy bár néhány rezgési módus esetében akár néhány tíz relatív hullámszámnyi eltérés is tapasztalható a mért és a számított értékek között. Ezen eltérések oka lehet, hogy az általam használt számítási mód nem vette figyelembe a Raman-szórás rezonáns jellegét; továbbá, hogy míg a modellezés gázfázisú molekulával történt, a mérést a hordozóra száritott „tömbi” mintán végeztem.

Kezeletlen, valamint oxigén- és ammóniaplazmával kezelt, majd mangán-ftalocianinnal funkcionalizált nanogyémánt szerkezetek látható és közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumait hasonlítja össze az 5-45. ábra, melyen a mangán-ftalocianin molekula Raman-spektrumai is láthatók. A nanogyémánt minták 488 nm-es gerjesztésű Raman-spektrumaiban megfigyelhető a jellegzetes széles szórási sáv az 1000–1700 cm⁻¹ közötti tartományban, melyre ülve jól elkülöníthető a gyémánt szórási csúcsa 1332 cm⁻¹-nél. Ennek nagy intenzitása jól mutatja, hogy a gyémántréteget nagyméretű krisztallitok alkotják (lásd: 4-6. ábra). Emellett a szilíciumhordozó Raman-sávjának másodrendje is látható a spektrumokban 950–1000 cm⁻¹ között. A mangán-ftalocianin referenciaként megadott Raman-spektrumával

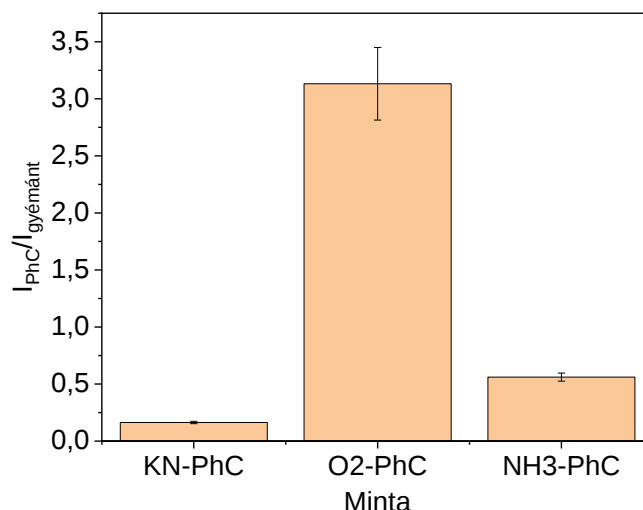


5-45. ábra: Mangán-ftalocianin (Mn-PhC), és az azzal funkcionizált kezeltlen (KN-PhC), valamint oxigén- (O2-PhC) és ammóniaplasmával (NH3-PhC) kezelt nanokristályos gyémánt vékonyréteg 488 nm-es (bal) és 785 nm-es (jobb) gerjesztésű Raman-spektrumai.

összevetve elmondható, hogy a felületre kötött molekula Raman-sávjai nem jelennek meg a látható gerjesztésű spektrumokban.

A 785 nm-es gerjesztéssel felvett Raman-szórás spektrumok jellege teljesen más, mint a látható hullámhosszal mértéké. A funkcionizált nanogyémánt minták spektrumában itt is megfigyelhető a szilíciumhordozó jellegzetes Raman-csúcs 950–1000 cm^{-1} között. A nanogyémánt spektrumát az 1000–1700 cm^{-1} közötti széles sáv alkotja, melyen jól látható a gyémánt Raman-sávja is 1332 cm^{-1} -nél. Megjegyzendő, hogy a mérések során a minél nagyobb felületen való detektálás érdekében a gerjesztő fénypontot 20 mikronosra növeltem, de annak 1 mikronosra csökkentésekor a Raman-spektrumban itt is megjelentek az 5.1.4. fejezetben bemutatott keskeny Raman-szórás csúcsok. A spektrumokban további keskeny sávok is vannak, amelyek jó egyezést mutatnak a mangán-ftalocianin Raman-spektrumában található egyes (legintenzívebb) csúcsokkal. Mindhárom gyémántminta spektrumában beazonosítható a ftalocianin 1525 cm^{-1} -es csúcsa, továbbá a 1175 és 1296 cm^{-1} körüli vonalak is. Mindez azt mutatja, hogy a felületen jelen van a mangán-ftalocianin, és a közeli infravörös gerjesztéssel igazolható a felületi funkcionizálás sikeressége. Beigazolódtott a mangán-ftalocianin különböző gerjesztő hullámhosszakkal mért Raman-spektrumainak (5-43. ábra) összehasonlításakor megfogalmazott következtetés, miszerint a közeli infravörös gerjesztés jóval érzékenyebb mangán-ftalocianinra és csak ez lehet képes kierősíteni annak csúcsait a funkcionizált gyémántréteg esetében.

Gauss-görbével való illesztéssel meghatároztam a mangán-ftalocianin legintenzívebb 1525 cm^{-1} -es, valamint a gyémánt 1332 cm^{-1} -es Raman-szórás csúcsainak integrális intenzitását.



5-46. ábra: A mangán-ftalocianin 1525 cm^{-1} -es és a gyémánt 1332 cm^{-1} -es Raman-sávja integrális intenzitásainak aránya kezeletlen (KN-PhC), valamint oxigén- (O2-PhC) és ammóniaplazmával (NH3-PhC) kezelt, majd ftalocianinnal funkcionáliszt nanogyémánt minták közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumaiban.

Az 5-46. ábra a két csúcs intenzitásarányát hasonlítja össze a különböző felületkezelésen átesett gyémántrétegeknél. Látható, hogy az arány az oxigénplazmával kezelt felület estében többszöröse a kezeletlen és az ammóniaplazmával kezelt mintáénak, azaz a felületi funkcionáliszt ezen minta esetében volt a leghatékonyabb. Ennek magyarázata egyrészt, hogy a plazmakezelés eltávolítja a felületen adszorbeálódott atomokat és molekulákat, és ezzel aktiválja a gyémántfelületet. Másrészt az oxigénplazmával való kezelés hatására a gyémántfelületen található termináló hidrogénatomok oxigénatomokra cserélődnek, és a mérési adatok szerint ez kedvezőbb a ftalocianin megkötésére, mint a kezeletlen gyémántfelület. A Raman-spektrumokból levont következtetéseket közvetve a mintákon végzett XPS-mérések is igazolták.

Összefoglalás. A mangán-ftalocianinon látható és közeli infravörös gerjesztéssel végzett Raman-szórás kísérletek azt mutatták, hogy a közeli infravörös gerjesztés a láthatónál sokkal hatékonyabb a molekula Raman-csúcsainak mérésére. Ennek oka a rezonáns Raman-szórás, ami miatt a Raman-intenzitás a közeli infravörös gerjesztés esetében több nagyságrenddel meghaladja a látható gerjesztéssel mérhető értéket. Ezt felhasználva sikerült igazolni a nanogyémánt felület mangán-ftalocianinnal való funkcionálisztását. A kezeletlen, valamint oxigén- és ammóniaplazmával kezelt, majd funkcionáliszt gyémántfelületek Raman-spektrumainak összehasonlító elemzése azt mutatta, hogy a felület borítottsága az oxigénplazmával kezelt minta esetében a legnagyobb.

6. Tézisek

1. Közei 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 kisebb 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 közei infravörös hullámhosszakon gerjesztett Raman-spektroszkópai és optikai abszorpciós vizsgálatokkal kimutattam, hogy gerjesztő hullámhossz növelésével a tömbi szerkezetek mélyebb rétegeiből is nyerhető a kötősszerkezetre 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 rendelt a csak a nagyobb gerjesztési mélységgel rendelkező, közei infravörös gerjesztésű Raman-spektrumokban megfigyelt szórási 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-spektroszkópai vizsgálatokkal UNCD-vékonyrétegek növekedését tanulmányoztam, és kimutattam, hogy a kötősszerkezet jelentősen megváltozik a 105–350 nm közötti rétegvastagságtartományban, 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 gyémántsúcsot 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-szórási 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 fénnel 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 kötősszerkezetének közvetlen vizsgálatára. Különböző átlagos szemcseméretű nanokristályos gyémánt vékonyrétegek látható és közeli infravörös gerjesztésű Raman-szórási spektrumainak összehasonlító elemzésével kimutattam, hogy bizonyos átlagos kirsztallitméret fölötti rétegek közeli infravörös gerjesztéssel mért Raman-spektrumaiban rendezett szerkezeti egységekhez társítható, kis félértékszélességű Raman-sávok erősíthetők ki. Ezekről nanogyémánt vékonyréteg mintákon végzett szisztematikus Raman-szórási 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 szemcséről kierősített Raman-sávok elemzésével kimutattam, hogy lézeres gyorsításkor a hordozóba csapódás során a gyémánt nanokristallitok felületén szerkezeti átalakulások mennek végbe.
6. Közel 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 ammóniaplazmával kezelt és ezután funkcionálizált nanokristályos gyémántfelületek közeli infravörös gerjesztésű Raman-spektrumainak összehasonlító elemzésével azt találtam, hogy a felülethez között mangán-ftalocianin borítottsága az oxigénplazmával kezelt gyémántfelületnél a legnagyobb. [T16]

7. A tézisek alapjául szolgáló 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).

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzájárultak kutatómunkám sikeréhez és a dolgozat elkészüléséhez.

Köszönöm korábbi doktori témavezetőm, Koós Margit töretlen támogatását, tanácsait, útmutatásait és bátorítását. A vele folytatott diszkussziók jelentős mértékben hozzájárultak a dolgozatban bemutatott eredmények megszületéséhez.

Köszönöm Czitrovszky Aladárnak, az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet igazgatójának segítő tanácsait és kitartó támogatását, melyek nélkül nem készült volna el a doktori dolgozat.

Szeretnék köszönete mondani az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet és jogutódja, az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont vezetőinek, Kollár Jánosnak, Buka Ágnesnek és Lévai Péter Józsefnek, valamint az intézet és a kutatóközpont vezetőségének, hogy biztosították a kutatómunkámhoz szükséges feltételeket.

Köszönöm az MTA Wigner FK Nanoszerkezetek és Alkalmazott Spektroszkópia Kutatócsoport jelenlegi és korábbi tagjainak, Baranyai Péternek, Borossáné Tóth Sárának, Füle Miklósnak, Himics Lászlónak, Holomb Románnak, Nagyné Szokol Ágnesnek, Rigó Istvánnak, Schlosser Barnabásnak, Schlosser Péternek és Váczi Tamásnak a munkámhoz nyújtott támogatását, továbbá a Lézeralkalmazások és Optikai Méréstechnika Kutatócsoport tagjai, Kerekes Attila, Kugler Szilvia és Nagy Attila Tibor segítségét.

Köszönetem szeretném kifejezni azon hazai és külföldi kutatóknak, akik a közös munka során segítettek kutatásaimat: Bertóti Imre, Mohai Miklós, Tóth András (MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet), Kukovecz Ákos (Szegedi Tudományegyetem), Cyril Popov, Wilhelm Kulisch, Hristo Petkov (University of Kassel, Németország), Elena Perevedentseva (National Dong Hwa University, Tajvan), Artashes Karmenyan (National Yang Ming University, Tajvan) és mások.

A dolgozatban bemutatott eredmények a Magyar Tudományos Akadémia, az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok, a NATO Science for Peace Program, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal, a TÉT Alapítvány támogatásával születtek.

A legnagyobb köszönet a családomat illeti, akik végig támogattak és támogatnak a munkám és a dolgozat megírása során.

9. Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.fotolia.com>, “<https://www.fotolia.com>.” .
- [2] G. Peschel, “Carbon-Carbon bonds: Hybridization,” 2011.
- [3] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, and L. Kavan, *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer Netherlands, 1999.
- [4] J. Robertson, “Hard amorphous (diamond-like) carbons,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 21, no. 4, pp. 199–333, Jan. 1991.
- [5] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.
- [6] T. Schwarz-Selinger, V. Dose, W. Jacob, and A. von Keudell, “Quantification of a radical beam source for methyl radicals,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 1, pp. 101–107, Jan. 2001.
- [7] A. von Keudell and W. Jacob, “Surface relaxation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of hydrocarbon films, investigated by *in situ* ellipsometry,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1531–1535, Feb. 1997.
- [8] M. Veres, M. Koós, and I. Pócsik, “IR study of the formation process of polymeric hydrogenated amorphous carbon film,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 3–6, pp. 1110–1114, Mar. 2002.
- [9] E. Rimini, *Ion implantation : basics to device fabrication*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [10] V. N. Popok *et al.*, “Radiation-induced change of polyimide properties under high-fluence and high ion current density implantation,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 78, no. 7, pp. 1067–1072, Apr. 2004.
- [11] V. N. Popok, “Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–26, 2012.
- [12] D. V Sviridov, “Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 71, no. 4, pp. 315–327, Apr. 2002.
- [13] A. Kondyurin, V. Karmanov, and R. Guenzel, “Plasma immersion ion implantation of polyethylene,” *Vacuum*, vol. 64, no. 2, pp. 105–111, Nov. 2001.
- [14] A. Kondyurin, R. Khaybullin, N. Gavrilov, and V. Popok, “Pulse and continuous ion beam treatment of polyethylene,” *Vacuum*, vol. 68, no. 4, pp. 341–347, Dec. 2002.
- [15] N. Gavrilov, D. Yakusheva, and A. Kondyurin, “Structure of polyethylene after pulse ion beam treatment,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 6, pp. 1071–1077, Aug. 1998.
- [16] A. Kondyurin and M. Bilek, *Ion beam treatment of polymers : application aspects from medicine to space*. Elsevier Science Ltd, 2008.
- [17] C. Allen, A. Bloyce, and T. Bell, “Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a surface modified titanium alloy Ti-6Al-4V,” *Tribol. Int.*, vol. 29, no. 6, pp. 527–534, Sep. 1996.
- [18] G. Mesyats, Y. Klyachkin, N. Gavrilov, V. Mizgulin, R. Yakushev, and A. Kondyurin, “Ion beam modification of polyethylene and adhesion to epoxy adhesive,” *Vacuum*,

- vol. 47, no. 9, pp. 1085–1087, Sep. 1996.
- [19] H. Dong and T. Bell, “State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 111, no. 1, pp. 29–40, Jan. 1999.
 - [20] A. L. Evelyn, D. Ila, R. L. Zimmerman, K. Bhat, D. B. Poker, and D. K. Hensley, “Resolving the electronic and nuclear effects of MeV ions in polymers,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 127–128, pp. 694–697, May 1997.
 - [21] J. S. Chen, Z. Sun, P. S. Guo, Z. B. Zhang, D. Z. Zhu, and H. J. Xu, “Effect of ion implantation on surface energy of ultrahigh molecular weight polyethylene,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5103–5108, May 2003.
 - [22] A. Tóth, T. Bell, I. Bertóti, M. Mohai, and B. Zelei, “Surface modification of polyethylene by low keV ion beams,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 148, no. 1–4, pp. 1131–1135, Jan. 1999.
 - [23] M. Ikeyama, S. Miyagawa, S. Nakao, J. Choi, and T. Miyajima, “DLC coatings on inner walls of PET bottles by a simplified PBII technique,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 257, no. 1–2, pp. 741–745, Apr. 2007.
 - [24] R. A. Pareta, A. B. Reising, T. Miller, D. Storey, and T. J. Webster, “Increased endothelial cell adhesion on plasma modified nanostructured polymeric and metallic surfaces for vascular stent applications,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 103, no. 3, pp. 459–471, Jun. 2009.
 - [25] H. Lim, Y. Lee, S. Han, Y. Kim, J. Cho, and K. Kim, “Reduction in surface resistivity of polymers by plasma source ion implantation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 158–164, Oct. 2002.
 - [26] Y. Lee, S. Han, H. Lim, Y. Kim, and H. Kim, “Surface analysis of polymers electrically improved by plasma-source ion-implantation,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, no. 7, pp. 595–600, Aug. 2002.
 - [27] K. Kereszturi, A. Tóth, M. Mohai, and I. Bertóti, “Surface chemical and nanomechanical alterations in plasma immersion ion implanted PET,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 664–667, Mar. 2008.
 - [28] S. Watanabe, M. Shinohara, H. Kodama, T. Tanaka, M. Yoshida, and T. Takagi, “Amorphous carbon layer deposition on plastic film by PSII,” *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 253–258, Dec. 2002.
 - [29] M. Yoshida, S. Watanabe, T. Tanaka, T. Takagi, M. Shinohara, and J. W. Lee, “Investigation of diamond-like carbon formed on PET film by plasma-source ion implantation using C₂H₂ and CH₄,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 712–716, May 2003.
 - [30] S. Craig and G. L. Harding, “Structure, optical properties and decomposition kinetics of sputtered hydrogenated carbon,” *Thin Solid Films*, vol. 97, no. 4, pp. 345–361, Nov. 1982.
 - [31] D. R. Mckenzie, R. C. Mcphedran, N. Savvides, and L. C. Botten, “Properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films,” *Philos. Mag. B*, vol. 48, no. 4, pp. 341–364, Oct. 1983.

- [32] J. Robertson and E. P. O'Reilly, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 6, pp. 2946–2957, Feb. 1987.
- [33] T. Frauenheim, P. Blaudeck, U. Stephan, and G. Jungnickel, "Atomic structure and physical properties of amorphous carbon and its hydrogenated analogs," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, pp. 4823–4834, Aug. 1993.
- [34] G. Jungnickel, T. Frauenheim, D. Porezag, P. Blaudeck, U. Stephan, and R. J. Newport, "Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. IV. A molecular-dynamics investigation and comparison to experiments," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 10, pp. 6709–6716, Sep. 1994.
- [35] W. Kulisch and C. Popov, "On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films," *Phys. status solidi*, vol. 203, no. 2, pp. 203–219, Feb. 2006.
- [36] H. Liu, D. S. Dandy, H. Liu, and D. S. Dandy, "Atomic and Crystal Structures of Diamond," *Diam. Chem. Vap. Depos.*, pp. 8–13, Jan. 1995.
- [37] J. Butler, "Chemical Vapor Deposited Diamond," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 12, no. 1, pp. 22–27, 2003.
- [38] D. Das and R. N. Singh, "A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films," *Int. Mater. Rev.*, vol. 52, no. 1, pp. 29–64, Jan. 2007.
- [39] P. Csikvari, A. Somogyi, M. Veres, G. Hárs, and A. Tóth, "Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of ultrananocrystalline diamond layers," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1459–1465, Dec. 2009.
- [40] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, and C. Fox, "Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1000–1008, May 1995.
- [41] O. A. Williams *et al.*, "Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 4–8, pp. 654–658, Apr. 2006.
- [42] A. van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers," *Philips Res. Reports*, vol. 22, pp. 267–288, 1967.
- [43] D. M. Gruen, "Nanocrystalline Diamond Films," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 211–259, Aug. 2002.
- [44] O. Auciello, P. Gurman, M. B. Guglielmotti, D. G. Olmedo, A. Berra, and M. J. Saravia, "Biocompatible ultrananocrystalline diamond coatings for implantable medical devices," *MRS Bull.*, vol. 39, no. 7, pp. 621–629, Jul. 2014.
- [45] S. Michaelson, O. Ternyak, A. Hoffman, and Y. Lifshitz, "Correlation between diamond grain size and hydrogen retention in diamond films studied by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 031914, Jan. 2007.
- [46] C. J. Tang, A. J. Neves, and A. J. S. Fernandes, "Influence of nucleation on hydrogen incorporation in CVD diamond films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 3–6, pp. 527–531, Mar. 2002.
- [47] P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss, T. Frauenheim, and D. M. Gruen, "Tight-binding

- molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 4, p. 045403, Dec. 2001.
- [48] M. G. Fyta, G. C. Hadjisavvas, and P. C. Kelires, “Probing the sp² dependence of elastic moduli in ultrahard diamond films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1643–1647, Aug. 2007.
 - [49] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 12, p. 121405, Mar. 2001.
 - [50] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
 - [51] M. Cardona and R. (Roberto) Merlin, *Light scattering in solids. IX, Novel materials and techniques*. Springer, 2007.
 - [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, “Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 12, pp. 2043–2061, Jan. 2002.
 - [53] J. Kürti and H. Kuzmany, “Resonance Raman scattering from finite and infinite polymer chains,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 2, pp. 597–613, Jul. 1991.
 - [54] H. Kuzmany, E. A. Imhoff, D. B. Fitchen, and A. Sarhangi, “Frank-Condon approach for optical absorption and resonance Raman scattering in *trans* -polyacetylene,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 12, pp. 7109–7112, Dec. 1982.
 - [55] B. Horovitz, “Vibrational Excitations of Solitons in Polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 20, pp. 1491–1491, Nov. 1981.
 - [56] C. Castiglioni, J. T. Lopez Navarrete, G. Zerbi, and M. Gussoni, “A simple interpretation of the vibrational spectra of undoped, doped and photoexcited polyacetylene: Amplitude mode theory in the GF formalism,” *Solid State Commun.*, vol. 65, no. 7, pp. 625–630, Feb. 1988.
 - [57] E. J. Heller, Y. Yang, and L. Kocia, “Raman Scattering in Carbon Nanosystems: Solving Polyacetylene,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 40–49, Mar. 2015.
 - [58] T. Kupka, A. Buczek, M. A. Broda, M. Stachów, and P. Tarnowski, “DFT studies on the structural and vibrational properties of polyenes,” *J. Mol. Model.*, vol. 22, no. 5, p. 101, May 2016.
 - [59] K. Kneipp *et al.*, “Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 9, pp. 1667–1670, Mar. 1997.
 - [60] J. A. Dieringer *et al.*, “Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy of a Single Rhodamine 6G Molecule,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 2, pp. 849–854, Jan. 2009.
 - [61] L. Jensen, C. M. Aikens, and G. C. Schatz, “Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 5, p. 1061, Apr. 2008.
 - [62] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 601–626, Jul. 2008.
 - [63] J. P. Camden *et al.*, “Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12616–12617, Sep. 2008.

- [64] Z. Starowicz, R. Wojnarowska-Nowak, P. Ozga, and E. M. Sheregii, “The tuning of the plasmon resonance of the metal nanoparticles in terms of the SERS effect,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 296, no. 6, pp. 1029–1037, Jun. 2018.
- [65] M. J. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Blackwell Science, 1999.
- [66] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, and L. Ley, “Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, pp. 1083–1086, May 1998.
- [67] S. Reich and C. Thomsen, “Raman spectroscopy of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2271–2288, Nov. 2004.
- [68] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, Jul. 2007.
- [69] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, “Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 3, pp. 1783–1787, May 1988.
- [70] R. O. Dillon, J. A. Woollam, and V. Katkanant, “Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 6, pp. 3482–3489, Mar. 1984.
- [71] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, “Raman spectroscopy on amorphous carbon films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 1, pp. 440–447, Jul. 1996.
- [72] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 7, p. 075414, Jul. 2001.
- [73] M. Veres, “Amorf szenek Raman szórása,” Nov. 2005.
- [74] S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, E. K. H. Salje, and K. M. Knowles, “Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited carbon films,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 19, pp. 4962–4966, Oct. 1994.
- [75] A. I. Kulak, A. V. Kondratyuk, T. I. Kulak, M. P. Samtsov, and D. Meissner, “Electrochemical pulsed deposition of diamond-like films by powerful coulometric discharge in dimethylsulfoxide solution of lithium acetylide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 378, no. 1–2, pp. 95–100, Aug. 2003.
- [76] K. H. Chen, Y. L. Lai, J. C. Lin, K. J. Song, L. C. Chen, and C. Y. Huang, “Micro-Raman for diamond film stress analysis,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 460–463, Apr. 1995.
- [77] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, “The properties and applications of nanodiamonds,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2012.
- [78] T.-S. Lim *et al.*, “Fluorescence enhancement and lifetime modification of single nanodiamonds near a nanocrystalline silver surface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 10, p. 1508, Feb. 2009.
- [79] S. Osswald, V. N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, and Y. Gogotsi, “Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 7, p. 075419, Aug. 2009.

- [80] I. Ivan, M. Veres, Pócsik, and S. Kokenyesi, “Structural and optical changes in As₂S₃ thin films induced by light ion irradiation,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 201, no. 14, pp. 3193–3199, 2004.
- [81] R. Holomb, N. Mateleshko, V. Mitsa, P. Johansson, A. Matic, and M. Veres, “New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9-20 SPEC. ISS., pp. 1607–1611, 2006.
- [82] 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,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 3–7, pp. 911–916, 2003.
- [83] I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, S. Tóth, and M. Koós, “Specific statistical features of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of graphite,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 338–340, no. 1 SPEC. ISS., pp. 496–498, 2004.
- [84] M. Veres, M. Füle, S. Tóth, M. Koós, and I. Pócsik, “Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1412–1415, Apr. 2004.
- [85] J. Melngailis, “Focused ion beam technology and applications,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 5, no. 2, p. 469, Mar. 1987.
- [86] Giber János. and Gyulai József., *Diffúzió és implantáció szilárdtestekben : a technológia alapjai : egyetemi tankönyv. 1. [köt.]*. 1997.
- [87] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science*, Boston, MA: Springer US, 1985, pp. 93–129.
- [88] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [89] G. E. Wnek and G. L. Bowlin, *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. Informa Healthcare USA, 2008.
- [90] W. Kulisch *et al.*, “Investigation of the nucleation and growth mechanisms of nanocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 7–10, pp. 1116–1121, Jul. 2008.
- [91] C. Popov, W. Kulisch, S. Boycheva, K. Yamamoto, G. Ceccone, and Y. Koga, “Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 11–12, pp. 2071–2075, Nov. 2004.
- [92] W. Kulisch, T. Sasaki, F. Rossi, C. Popov, C. Sippel, and D. Grambole, “Hydrogen incorporation in ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films,” *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 77–79, Mar. 2008.
- [93] C. Popov, W. Kulisch, P. N. Gibson, G. Ceccone, and M. Jelinek, “Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1371–1376, Apr. 2004.
- [94] A. Karmenyan, E. Perevedentseva, A. Chiou, and C.-L. Cheng, “Positioning of Carbon nanostructures on metal surfaces using laser acceleration and the Raman analyses of the patterns,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 61, no. 1, pp. 513–517, Mar. 2007.

- [95] W. Kulisch *et al.*, “Surface properties of differently prepared ultrananocrystalline diamond surfaces,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 5–8, pp. 745–749, May 2009.
- [96] A. Voss, M. Mozafari, C. Popov, G. Ceccone, W. Kulisch, and J. P. Reithmaier, “Stability of the surface termination of differently modified ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 209, pp. 184–189, Sep. 2012.
- [97] U. Siemeling *et al.*, “Phthalocyaninato complexes with peripheral alkylthio chains: Disk-like adsorbate species for the vertical anchoring of ligands onto gold surfaces,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 302–312, Aug. 2011.
- [98] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Pergamon Press, 1980.
- [99] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, and M. Koós, “Influence of layer thickness on the photoluminescence and Raman scattering of a-C:H prepared from benzene,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 4–8, pp. 967–971, 2006.
- [100] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, 1990.
- [101] I. Pócsik *et al.*, “Carbon nano-particles prepared by ion-clustering in plasma,” *Vacuum*, vol. 71, no. 1-2 SPEC., pp. 171–176, May 2003.
- [102] M. Veres *et al.*, “Simultaneous preparation of amorphous solid carbon films, and their cluster building blocks,” in *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, no. 12–13, pp. 981–986.
- [103] H. Swierenga, A. P. de Weijer, and L. M. C. Buydens, “Robust calibration model for on-line and off-line prediction of poly(ethylene terephthalate) yarn shrinkage by Raman spectroscopy,” *J. Chemom.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 237–249, May 1999.
- [104] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, 1st Edition* | Peter Larkin | ISBN 9780123869845. Elsevier, 2011.
- [105] J. L. Brédas and R. Silbey, *Conjugated Polymers : the Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*. Springer Netherlands, 1991.
- [106] I. Okur and P. D. Townsend, “Waveguide formation by He⁺ and H⁺ ion implantation in filter glass containing nanoparticles,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 124, no. 1, pp. 76–80, Apr. 1997.
- [107] D. S. Knight and W. B. White, “Characterization of diamond films by Raman spectroscopy,” *J. Mater. Res.*, vol. 4, no. 02, pp. 385–393, Apr. 1989.
- [108] J. Wagner, C. Wild, and P. Koidl, “Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 779–781, Aug. 1991.
- [109] W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, M. Rinke, and M. Veres, “Investigation of the initial growth of ultrananocrystalline diamond films by multiwavelength Raman spectroscopy,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 7, 2011.
- [110] K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Effect of the excitation wavelength on Raman scattering of microcrystalline diamond prepared in a low pressure inductively coupled plasma,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 3, pp. 1674–1678,

Aug. 2000.

- [111] W. Kulisch *et al.*, “Low temperature growth of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond films: A comparison,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 209, no. 9, 2012.
- [112] I. Rigó *et al.*, “Comparative Analysis of SERS Substrates of Different Morphology,” in *Procedia Engineering*, 2016, vol. 168, pp. 371–374.
- [113] I. Rigó, M. Veres, P. Fürjes, I. Rigó, M. Veres, and P. Fürjes, “SERS Active Periodic 3D Structure for Trapping and High Sensitive Molecular Analysis of Particles or Cells,” *Proceedings*, vol. 1, no. 4, p. 560, Aug. 2017.
- [114] A. Bonyár *et al.*, “PDMS-Au/Ag Nanocomposite Films as Highly Sensitive SERS Substrates,” *Proceedings*, vol. 2, no. 13, p. 1060, Nov. 2018.
- [115] A. Bonyár *et al.*, “Investigation of the performance of thermally generated gold nanoislands for LSPR and SERS applications,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 433–439, Feb. 2018.
- [116] K. Akamatsu *et al.*, “Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles,” *Thin Solid Films*, vol. 359, no. 1, pp. 55–60, Jan. 2000.
- [117] J. A. Jiménez, S. Lysenko, and H. Liu, “Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 5, p. 054313, Sep. 2008.
- [118] M. Veres, E. Perevedentseva, A. V. Karmenyan, S. Tóth, and M. Kocs, “Catalytic activity of gold on nanocrystalline diamond support,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 7, no. 3–4, 2010.
- [119] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, “Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 11, p. 113002, Mar. 2006.
- [120] Y. G. Gogotsi, A. Kailer, and K. G. Nickel, “Materials: Transformation of diamond to graphite,” *Nature*, vol. 401, no. 6754, pp. 663–664, Oct. 1999.
- [121] Y. G. Gogotsi, A. Kailer, and K. G. Nickel, “Pressure-induced phase transformations in diamond,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 1299–1304, Aug. 1998.
- [122] J. Qian, C. Pantea, G. Voronin, and T. W. Zerda, “Partial graphitization of diamond crystals under high-pressure and high-temperature conditions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1632–1637, Aug. 2001.
- [123] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells,” vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, Nov. 2001.
- [124] A. Hagfeldt, “Brief overview of dye-sensitized solar cells,” in *Ambio*, 2012.
- [125] A. Hagfeldt and M. Grätzel, “Molecular Photovoltaics,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 269–277, May 2000.
- [126] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser, “Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells,” *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 14, no. 09, pp. 759–792, Sep. 2010.
- [127] D. R. Tackley, G. Dent, and W. Ewen Smith, “Phthalocyanines: structure and vibrations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 8, pp. 1419–1426, Jan. 2001.