

Badanie jakościowe materiałów węglowych za pomocą spektroskopii Ramana

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz

Praca ta prezentuje możliwość zastosowania spektroskopii Ramana do badań jakościowych materiałów węglowych typu DLC (diamond-like carbon). Badania zmiany parametrów spektralnych pasm charakterystycznych D i G w zakresie od temperatury pokojowej do 300°C umożliwiły obserwację wpływu procesu wygrzewania na przechodzenie materiału z formy węgla amorficznego do formy zbliżonej do nanokrystalicznego grafitu.

Wprowadzenie

Węgiel amorficzny typu DLC podobnie jak inne materiały węglowe, takie jak diament czy grafen, znajduje wciąż nowe zastosowania w przemyśle jako powłoki ochronne w oknach optycznych, w urządzeniach mikro elektrochemicznych, czy jako powłoki biomedyczne, jak również w czujnikach, superkondensatorach i ogniwach paliwowych [1]. Wynika to z szerokiego zakresu właściwości fizycznych czy mechanicznych jakie oferują te struktury w zależności od stosunku rodzaju wiązań charakterystycznych dla grafitu $-sp^2$ czy diamentu sp^3 . Równie istotny dla właściwości optycznych i elektrycznych jest stopień uporządkowania w klastry czy też orientacja fazy sp^2 , obecność wodoru albo azotu. Węgiel amorficzny, który charakteryzuje się wysoką zawartością wiązań sp^3 wykazuje bardzo wysoką twardość, niewrażliwość chemiczną, jest transparentny i posiada przerwę energetycz-

ną porównywalną z półprzewodnikami [1,2].

Technika pomiarowa rozpraszania Ramana jest szczególnie wygodna w przypadku materiałów węglowych typu DLC, ponieważ umożliwia między innymi, poprzez zastosowanie różnych długości wzbudzających lasera, badać większość cech strukturalnych określających właściwości badanego materiału. Charakterystyczne pasma dla materiałów węglowych D i G będą zmieniać swoje parametry spektralne wraz ze zmianą struktury uporządkowania. Dodatkowo wykorzystanie układu grzewczego umożliwi obserwację *in situ* zachodzących procesów w warstwie DLC podczas wygrzewania.

Część eksperymentalna

Warstwa węgla amorficznego o charakterze DLC została uzyskana techniką naparowywania z fazy gazowej CVD (Chemical Vapor Deposition) na podłożu krzemowym. Pomiar rozproszenia ramanow-

skiego dokonano za pomocą układu mikroramanowskiego inVia f, współpracującego z mikroskopem konfokalnym. Wygrzewanie warstwy DLC zrealizowano za pomocą komórki grzewczej Linkam THMS 600, sterowaną kontrolerem TMS 94.

Widma w zakresie od 700 do 2400 cm^{-1} uzyskano przy długości fali wzbudzającej 514,5 nm podczas wygrzewania do 300°C. Parametry spektralne pasm D i G wyznaczono za pomocą programu Wire 3.4 dołączonego do układu eksperymentalnego.

Wyniki

Materiały węglowe charakteryzują się występowaniem w widmie Ramana szerokich pasm w okolicach 1300 – 1600 cm^{-1} . Pasma w okolicy 1350 cm^{-1} to tak zwane pasmo D (Disorder) odpowiadające drganiom oddychającym (breathing mode) o symetrii A_{1g} w pierścieniu aromatycznym węgla. Jest ono miarą nieuporządkowania bliskie-

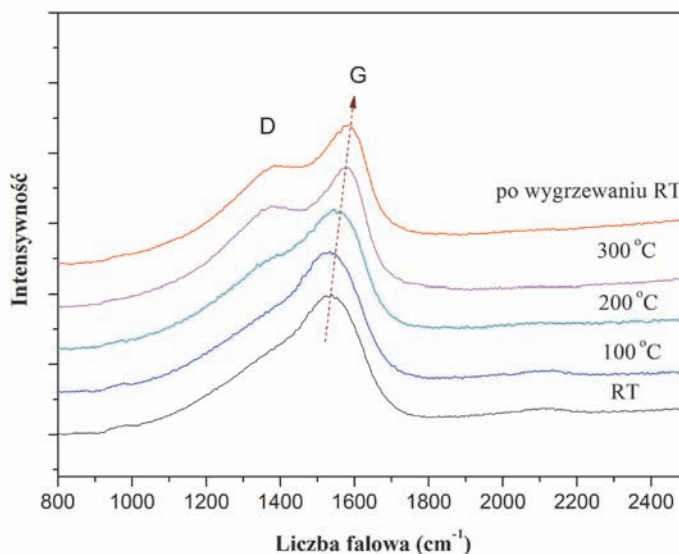
go zasięgu struktury węglowej. Pasma G (Graphitic) uwidaczniające się w okolicy 1560 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających E_{2g} wszystkich par węgla sp^2 , zarówno w tworzących pierścienie jak i łańcuchy [3]. Dwa najważniejsze parametry określające rodzaj struktury materiału węglowego to położenie pasma G i stosunek intensywności pasma D do G. Na podstawie relacji pomiędzy tymi wielkościami możliwe jest określenie zawartości fazy sp^3 oraz rodzaj struktury przeważającej w badanym materiale, stosując model dostarczony przez A. C. Ferrari i J. Robertson [1]. Model ten opracowany na podstawie danych eksperymentalnych pozwala z dużą dokładnością zidentyfikować struktury grafitu, nanokrystalicznego grafitu, węgla amorficznego, czy też tetraedrycznego węgla amorficznego.

Rysunek 1 przedstawia widma ramanowskie warstwy węgla amorficznego na krzemie uzyskane dla różnych temperatur



wygrzewania, jak i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej (room temperature RT = 20°C). Wraz z wzrostem temperatury widoczne jest przesunięcie pasma G w kierunku wyższych liczb falowych, a także wzmocnienie pasma D. Dodatkowo przed rozpoczęciem grzania obserwowano pasmo niewielkiej intensywności w okolicy 2100 cm⁻¹. Jest ono związane z występowaniem w materiale pewnej frakcji fazy sp¹ - linowych łańcuchów węglowych [1]. Wygrzewanie nawet do relatywnie niskich temperatur całkowicie usuwa przyczynę od fazy sp¹.

W tabeli 1 zawarto wyznaczone parametry pasm D i G dla wszystkich temperatur. Na podstawie początkowej wartości stosunku I_D/I_G oraz położenia pasma G możemy stwierdzić, że mamy do czynienia z węglem amorficznym o zawartości około 20% węgla o hybrydyzacji sp³ [1,2]. Wraz z zwiększaniem temperatury następuje stopniowa grafytyzacja materiału, łańcuch węgla sp² formują się w klastry. Jednocześnie maleje zawartość wiązań sp³ do poziomu około 10%. Relacje te utrzymują



Rys. 1. Ewolucja temperaturowa widma Ramana warstwy węgla amorficznego

Tabela 1. Położenie pasma G oraz stosunek I_D/I_G dla poszczególnych temperatur wygrzewania

Temperatura °C	Położenie pasma G cm ⁻¹	I _D /I _G
20	1548	0,84
100	1544	0,81
200	1560	1,08
300	1579	1,20
po grzaniu	1584	1,18

się również po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, co oznacza, że wygrzewanie do 300 °C spowodowało przejście warstwy węgla amorficznego do struktury przypominającej bardziej nanokrystaliczny grafit oraz redukcję wiązań typowych dla materiałów DLC.

Wnioski

Badania materiałów węglowych za pomocą spektroskopii Ramana umożliwiają bardzo szeroką analizę struktury i stopnia uporządkowania materiału, a także identyfikację przewagi fazy grafitowej, nanokrystalicznego grafitu, węgla amorficznego czy też tetraedrycznego węgla amorficznego. Dodatkowo technika daje szybką odpowiedź na temat procesów zachodzących w materiale węglowym podczas wygrzewania, co pozwala na przewidywanie zachowania się materiału w warunkach pracy.

Literatura

- [1] A. C. Ferrari and J. Robertson, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362 (2004) 2477.
- [2] J. Robertson, Mater. Sci. Engng R37 (2002) 129.
- [3] F. C. Tai¹, S. C. Lee, C. H. Wei and S. L. Tyan, Materials Transactions, Vol. 47, No. 7 (2006) 1847.

* A. Dychalska¹), K. Paprocki²), K. Fabisiak²), M. Szybowicz¹) – ¹Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ²Instytut Fizyki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Bydgoszcz



ZOSTAŃ CZŁONKIEM
KLUBU POLSKICH LABORATORIÓW BADAWCZYCH

www.pollab.pl