

АКТИВИРОВАНИЕ РАМАНОВСКИХ ЧАСТОТ В ИК ПОГЛОЩЕНИИ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА МЕДЬЮ

В.И.Иванов-Омский, Г.С.Фролова

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 6 декабря 1994 г.)

Интерес к легированному медью аморфному гидрогенизированному углероду $a\text{-C}:(\text{H,Cu})$ вызван работой [1] об обнаружении явлений, которые могут быть приписаны высокотемпературной сверхпроводимости. Кроме того, недавно сообщалось об особенностях зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости $a\text{-C}:(\text{H,Cu})$ в функции концентрации меди, связанных с перестройкой структуры проводящих кластеров [2].

В настоящей работе с целью изучения микроскопической структуры $a\text{-C}:(\text{H,Cu})$ исследованы спектры ИК поглощения в области колебательных частот ($1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) и комбинационного рассеяния. Показано, что легирование медью активизирует рамановские частоты в спектрах поглощения.

Слои $a\text{-C}:(\text{H,Cu})$ изготавливались ионно-плазменным сораспылением графитовой и медной мишеней на подложку из монокристаллического кремния с помощью магнетрона с постоянным полем. Плазма зажигалась в смеси 20%-го водорода–80%-го аргона при давлении порядка $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Тор. Мощность магнетрона регулировалась в пределах 0.4–0.5 кВт. Температура подложки достигала 150°C . Толщина образцов была порядка 0.5 мкм. Концентрация меди в образце регулировалась заданием соотношения площадей поверхностей графита и меди с выборочным контролем с помощью масс-спектро스코пии.

Спектральные измерения пропускания выполнены на двухлучевом спектрометре Specord 75IR. Рамановские спектры возбуждались Ar лазером на длине волны 488 нм. С целью более четкого проявления полос поглощения в тонких пленках измерения проводились при двукратном прохождении излучения, падающего на образец под углом, близким к 45° .

На рис. 1 представлены спектры ИК пропускания при комнатной температуре пленок $a\text{-C}:(\text{H,Cu})$ с различным содержанием меди. Спектр нелегированного образца содержит широкую полосу, связанную с колебаниями растяжения O–H связи, простирающуюся от 3500 до 2000 см^{-1} . Форма и ширина этой линии характерна для водородной связи, что может свидетельствовать о достаточно высокой степени насыщения образца водородом по крайней мере в областях локализации кислорода в структуре. Часть кислорода связана непосредственно с углеродом, что проявляется в наличии полосы колебаний C=O связи при 1700 см^{-1} , сливающейся в длинноволновом крыле с полосой колебаний углеродного скелета и деформационными колебаниями C–H

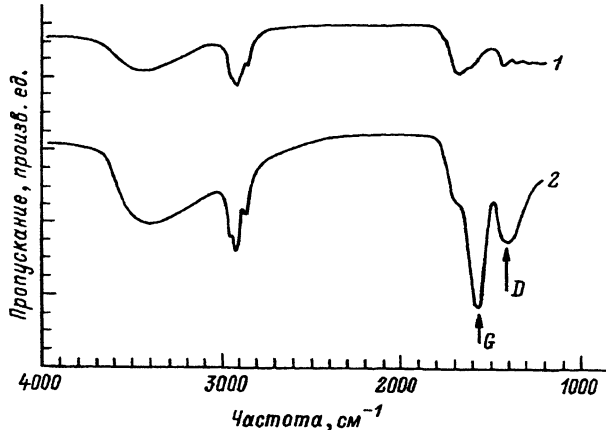


Рис. 1. Спектры пропускания аморфного гидрогенизированного углерода. 1 — нелегированный образец $a\text{-C:H}$; 2 — легированный образец $a\text{-C:(H,Cu)}$, 9 ат.% Cu. Соотношение величин пропускания образцов произвольное.

связей. Общей особенностью спектров нелегированного и легированного образцов является присутствие более или менее разрешенного триплета $2960, 2920$ и 2860 см^{-1} , соответствующего колебаниям растяжения C-H связей для углерода в тетраэдрическом окружении, т.е. углерода в sp^3 -состоянии. Именно присутствие такого углерода придает, как известно, структуре гидрогенизированного углерода высокие прочностные характеристики, что в какой-то мере оправдывает название для этого материала — алмазоподобный углерод.

Таким образом, получаемый по нашей методике нелегированный $a\text{-C:H}$ в соответствии с его ИК спектром может быть охарактеризован как алмазоподобный углерод. Известно [3], что $a\text{-C:H}$ содержит часть атомов углерода в sp^2 -состоянии, что в нашем случае проявляется в наличии слабых полос в длинноволновом крыле линии поглощения колебаниями C=O связи (1700 см^{-1}) и полосам, близким к ним по частотам в области $1500\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Нужно отметить, что, как можно судить по отсутствию полос колебаний растяжения C-H связи для sp^2 -углерода (3020 и 3050 см^{-1}), в нашем случае углерод в sp^2 -состоянии принадлежит главным образом графитовым фрагментам, являющимся непременным атрибутом структуры $a\text{-C:H}$ [3]. Колебания плоских шестичленных колец графитовых фрагментов, будучи симметричными, не возбуждаются, как известно, в спектрах ИК поглощения, но хорошо проявляются в рамановском рассеянии (рис. 2, кривая 1). Полоса G соответствует частоте колебания шестичленного кольца как целого в графитовой плоскости, а полоса D связана с нарушением дальнего порядка в графитовой плоскости.

Легирование $a\text{-C:H}$ практически не сказывается на спектрах рассеяния, т.е. не изменяет существенным образом структуру графитовой составляющей. Однако более существенным оказывается влияние меди на спектр поглощения, которое проявляется в возникновении двух полос поглощения при 1570 и 1350 см^{-1} (рис. 1), совпадающих по частоте и форме с характерными рамановскими полосами графита, как

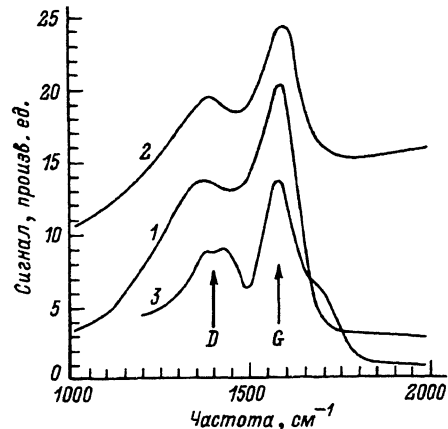


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (1,2) и ИК поглощения (3) аморфного гидрогенезированного углерода.

1 — нелегированный образец $a\text{-C:H}$; 2,3 — легированный $a\text{-C(H,Cu)}$, 9 ат. % Cu.

хорошо видно на рис. 2, где сопоставлены контуры линий поглощения и рамановского рассеяния $a\text{-C:(H,Cu)}$. С ростом концентрации меди “рамановская” полоса в спектре пропускания сначала возрастает по интенсивности, но затем насыщается, как нетрудно видеть на рис. 3.

Таким образом, легирование $a\text{-C:H}$ медью делает колебания растяжения связи C–C в фрагментах графитовых плоскостей активными в ИК поглощении, что означает изменение их группы симметрии. Аналогичный результат имеет место при легировании $a\text{-C:H}$ азотом [4], про который известно, что он двухмерную структуру ароматического кольца превращает в трехмерную. При этом существенным образом увеличивается дипольный момент, индуцируемый колебаниями ароматического кольца как целого, что приводит к активации чисто рамановской полосы в спектрах ИК поглощения. Можно думать, что механизм активации графитовых полос в ИК поглощении медью носит аналогичный характер, т.е. медь, интеркалируя фрагменты графитовых плоскостей, делает их колебания оптически активными. Возможность наблюдения типичных рамановских полос в спектрах ИК поглощения имеет важные последствия для анализа структуры $a\text{-C:(H,Cu)}$. Действительно, теперь в одном спектре одновременно присутствуют полосы поглощения, связанные с характерными колебаниями атомов углерода в состояниях sp^2 (рамановские частоты) и sp^3 (C–H связи). Следуя [4], можно воспользоваться этим обстоятельством для оцен-

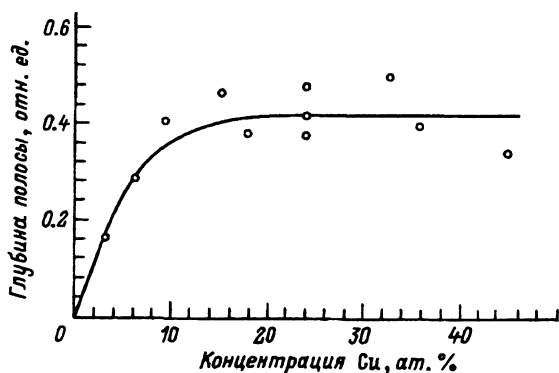


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии G (рис. 1) от концентрации меди.

ки отношения концентрации углерода в состояниях sp^2 и sp^3 из сравнения интенсивностей полосы G и водородного триплета. Предварительно необходимо убедиться, что атомов Cu хватает для активирования оптических колебаний во всех возможных графитовых фрагментах. На рис. 3 представлена зависимость интенсивности полосы G от концентрации меди. Видно, что эта зависимость насыщается при концентрации меди примерно 15 ат.%. Эта величина соответствует, по-видимому, предельной заселенности состояний на фрагментах графитовых плоскостей, доступных для интеркаляции атомами меди. Следовательно, при концентрации меди порядка 15% и выше достигнута активация $C-C$ колебаний во всех графитовых фрагментах. С учетом сделанных выше оговорок проведенные оценки показали, что в наших образцах доля атомов углерода в sp^3 -состоянии порядка 30–40%. При этом дополнительно предполагалось, что только водород ответствен за формирование sp^3 -состояний.

Наличие насыщения интенсивности рамановской линии G с ростом концентрации меди предполагает, что дальнейшее увеличение ее концентрации приводит к формированию чисто медных кластеров, тенденция к образованию которых следует из того известного факта, что медь не является карбидообразующим металлом, т.е. связь $Cu-C$ существенно слабее $Cu-Cu$. Эти соображения находятся в разумном согласии с предложенным ранее механизмом формирования максимума проводимости и мнимой части диэлектрической проницаемости $a-C(H,Cu)$ в зависимости от концентрации меди [2].

Авторы признательны А.М.Седых за изготовление образцов и В.Ю.Лавыдову за предоставление рамановских спектров. Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" и частично поддержана министерством обороны США.

Список литературы

- [1] Аверьянов В.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 12. С. 77.
- [2] Иванов-Омский В.И., Абаев М.И., Ястребов С.Г. // Письма в ЖТФ. В печати.
- [3] Robertson J. // Adv. Phys. 1986. Vol. 35. P. 317.
- [4] Kaufman J.H., Metin S., Saperstain D. // Phys. Rev. 1989. Vol. B39. P. 3053.