

11;12

## Гидроксильные группы и структура $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H(Me)}$

© В.И. Иванов-Омский

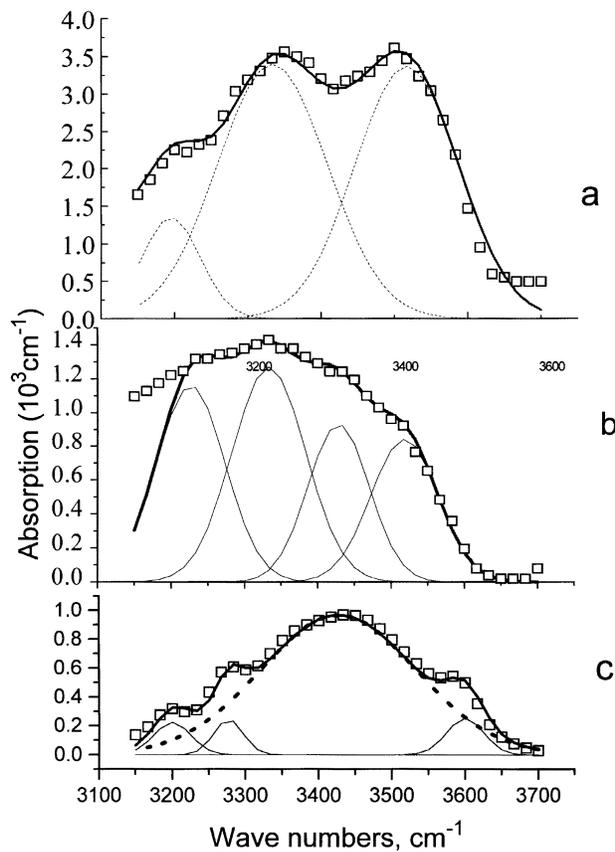
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 11 февраля 2000 г.

Исследованы ИК спектры поглощения гидроксильными группами в пленках  $a\text{-C:H}$  и  $a\text{-C:H}$  (Me = Cu, Co), выращенных магнетронным сораспылением графитовой и металлических мишеней в аргон-водородной плазме. Для анализа формы гидроксильной полосы использованы литературные данные по зависимости колебательной частоты растяжения связи O–H от расстояния до ближайшего атома кислорода. Показано, что форма гидроксильной полосы связана с характером взаимодействия инкапсулированного металла с углеродным скелетом пленки.

Пленки гидрогенизированного аморфного углерода широко используются в качестве различных покрытий, в том числе в качестве антиотражающих и защитных покрытий в солнечной энергетике [1,2]. Наличие гидроксильных групп в структуре гидрогенизированного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) рассматривается обычно как недостаток использованного метода синтеза, и от их присутствия стремятся избавиться либо созданием сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-9}$  Torr), либо послеростового отжига. Дело в том, что гидроксильные группы вводят характерную полосу поглощения, уменьшающую оптическую прозрачность пленок в области 3–4  $\mu\text{m}$ . Мы, однако, покажем, что присутствие гидроксидов в пленках  $a\text{-C:H}$  и особенно  $a\text{-C:H}$  (Me) может быть использовано для характеристики структуры пленок. Исследовались ИК спектры поглощения в области колебательных частот растяжения связи O–H в гидроксильных группах в пленках  $a\text{-C:H}$  и  $a\text{-C:H}$  (Me = Cu, Co), выращенных магнетронным сораспылением графитовой и металлических мишеней. Более детально методы выращивания описаны в другом месте [3].

На рис. 1 представлены фрагменты спектров поглощения пленок  $a\text{-C:H}$ , C:H(Cu) (атомный состав 30% Cu, 70% C) и  $a\text{-C:H}$ (Co) (атомный состав 40% Co, 60% C) в области колебательных частот гидрок-



**Рис. 1.** Полосы поглощения гидроксильными группами *a* —  $a\text{-C:H}$ ; *b* —  $a\text{-C:H(Cu)}$ ; *c* —  $a\text{-C:H(Co)}$ . Пунктиром и тонкими линиями показаны гауссовы контуры разложения, параметры которых приведены в таблице. Сплошной толстой линией показана сумма гауссовых контуров.

сильных групп  $[3100\text{--}3700]\text{ cm}^{-1}$ . Во всех случаях на фоне широкой гидроксильной полосы наблюдается более или менее четко выраженная дискретная структура, типичная, скорее, для определенных химических соединений типа гидратов, нежели для неупорядоченных структур, к

Параметры гауссовых компонент спектров на рис. 1

Вещество	$N\#$ полосы	$WN, \text{cm}^{-1}$ частота	$\bar{\delta}W, \text{cm}^{-1}$ ширина	Интегральн. интенсивн. $10^4 \text{cm}^{-2}$	$d, \text{Å}$
$a\text{-C:H}$	1	3200	50	1.4	2.745
”	2	3280	50	1.2	2.77
”	3	3430	250	25.6	2.86
”	4	3590	50	1.6	3.11
$a\text{-C:H(Cu)}$	1	3220	100	13	2.75
”	2	3330	116	16	2.79
”	3	3430	100	9.7	2.86
”	4	3520	116	9.6	2.97
$a\text{-C:H(Co)}$	1	3200	82	11.7	2.745
”	2	3330	183	63.4	2.79
”	3	3520	184	59.5	2.97

которым относится  $a\text{-C:H}$ . Обратим внимание на эволюцию формы и структуры гидроксильной полосы в ряду  $a\text{-C:H}$ ,  $a\text{-C:H(Cu)}$ ,  $a\text{-C:H(Co)}$ . Видно, что полосы имеют асимметричную форму, неоднородную структуру, а их интегральная интенсивность в этом ряду закономерно возрастает. По-видимому, металл способствует увеличению концентрации гидроксильных групп. Неоднородность полосы становится особенно заметной в случае  $a\text{-C:H(Co)}$ , что можно связать с образованием гидратов метастабильного карбида кобальта [4]. Заметим, что на рис. 1 представлен уникальный спектр с наиболее разрешенными элементами структуры. В большинстве случаев эта структура гораздо менее выражена. Можно предположить, что структура и интенсивность гидроксильной полосы определяется характером взаимодействия металла с углеродом. Меньшая интенсивность гидроксильной полосы в случае  $a\text{-C:H(Cu)}$  коррелирует тогда с тем обстоятельством, что медь не образует стабильных карбидов, а ее взаимодействие с углеродом характеризуется малой энергией связи [5]. Для более детального сопоставления форм полос во всех трех случаях было предпринято разложение полос на гауссовы компоненты, результаты которого также представлены на рис. 1. Для контроля надежности разложения там же представлены результаты реконструкции полосы суммированием соответствующих компонент.

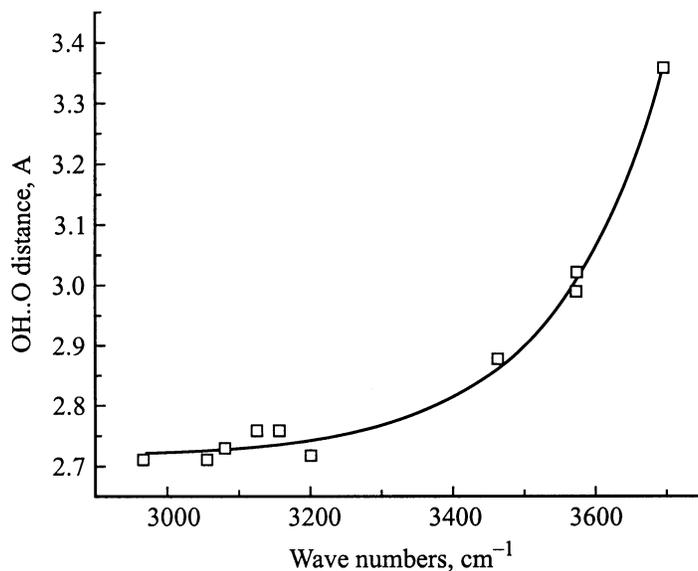
Параметры гауссовых компонент представлены в таблице. Видно, что структурный состав полос в случае инкапсулирования меди и кобальта совпадает, за исключением полосы вблизи  $3440 \text{ cm}^{-1}$ . В то же время эта полоса совпадает с основной полосой в  $\alpha\text{-C:H}$ . Справедливости ради следует отметить, что в спектре  $\alpha\text{-C:H(Co)}$  вблизи этой частицы находится особенность, которая может быть отнесена к слабо различимой на фоне сильного поглощения полосе. Можно поэтому полагать, что полоса  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$  связана с гидроксильной группой, характерной для собственного  $\alpha\text{-C:H}$ , а все другие элементы структуры гидроксильной полосы обязаны своим происхождением вводимым металлам.

Для выяснения природы наблюдаемых особенностей структуры гидроксильной полосы воспользуемся прекрасной коллекцией [6] оптико-кристаллографических данных по зависимости частоты колебаний гидроксильной группы O–H от расстояния  $d$  до ближайшего атома кислорода, участвующего в обмене протонами с данной гидроксильной группой в процессе образования водородной связи. Часть этих данных в актуальной для полосы поглощения в  $\alpha\text{-C:H}$  области частот представлена на рис. 2, чтобы показать, что экспериментальные данные могут быть хорошо аппроксимированы соотношением

$$d(A) = 2.71 + 0.01 \exp\left(\frac{W_N - 3000}{160}\right), \quad (1)$$

где  $W_N$  — волновое число в  $\text{cm}^{-1}$ , а  $d$  — расстояние до ближайшего атома (иона) кислорода в  $\text{Å}$ . Здесь величина  $2.71 \text{ Å}$ , приблизительно равная удвоенному радиусу двухзарядового иона кислорода, соответствует наиплотнейшей упаковке кислорода.

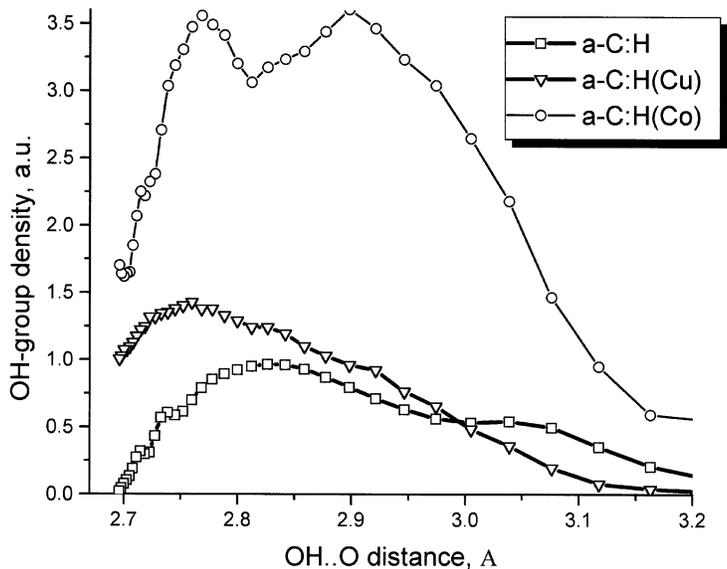
Воспользуемся уравнением (1) для анализа формы полос поглощения гидроксильными группами в структурах на основе  $\alpha\text{-C:H}$ . Будем полагать, что сила осциллятора колебаний растяжения связи O–H не изменяется при введении металла, тогда коэффициент поглощения  $\alpha(W_N)$  с точностью до постоянного множителя определит плотность гидроксильных групп в пленке  $\rho(\text{OH}) \sim \alpha(W_N)$ . С помощью соотношения (1) можно выразить волновые числа  $W_N$  внутри гидроксильной полосы через расстояния  $d$  от гидроксильной группы до ближайшего атома кислорода, участвующего в образовании водородной связи. В результате такого преобразования получается функция распределения гидроксильных групп по длинам водородной связи или относительная плотность гидроксильных групп с заданным  $d$ , представленная на



**Рис. 2.** Связь расстояния между гидроксильной группой и ближайшим атомом кислорода (длина водородной связи) и волновым числом в контуре гидроксильной полосы. Экспериментальные точки из работы [6]. Сплошная линия соответствует соотношению (1).

рис. 3. Аналогичный перерасчет позволяет связать гауссовы компоненты разложения в таблице с соответствующими длинами водородной связи. Таким образом, в рамках развитого нами подхода форма линии поглощения гидроксильными группами определяется их распределением по параметру  $d$ , которое связано с внутренней структурой пленок  $a\text{-C:H}$  и  $a\text{-C:H(Me)}$ .

Как видно из данных, представленных в таблице и на рис. 3, существование широкой гидроксильной полосы является следствием наличия в структуре пленки разьединенных на различные расстояния атомов кислорода, охваченных водородной связью. Асимметричная форма полосы в  $a\text{-C:H}$  отражает наличие корреляций во взаимном расположении атомов кислорода в структуре пленки с двумя выделенными средними расстояниями 2.86 и 3.11 Å. Расстояние между ионами кислорода



**Рис. 3.** Плотность гидроксильных групп, охваченных водородной связью с заданной длиной  $d$  (расстоянием OH..O).

в  $2.86 \text{ \AA}$  (соответствующее особенностям спектров при  $3430 \text{ cm}^{-1}$ ) встречается во всех случаях и является, по-видимому, как отмечалось выше, существенным элементом структуры  $a\text{-C:H}$ , выращенного при магнетронном распылении графита. Кроме того, достаточно заметно выделены группа атомов со взаимными расстояниями в  $2.74$  и  $2.77 \text{ \AA}$ , совпадающими с величинами расстояний между атомами кислорода в гексагональной и соответственно менее симметричной фазах льда [7]. Уединенные ионы кислорода (на взаимных расстояниях порядка  $3.1 \text{ \AA}$ ) встречаются в пленке без металла, тогда как введение последнего способствует формированию структуры с большей плотностью гидроксильных групп. Минимальное расстояние  $2.71 \text{ \AA}$  соответствует, как уже отмечалось, плотнейшей упаковке двузрядных ионов кислорода и имеет место в модифицированном металлами  $a\text{-C:H(Me)}$ .

Особенного внимания заслуживает возможность детектирования гидроксильных групп со средним расстоянием между ближайшими ионами

кислорода в  $\sim 2.9 \text{ \AA}$ , характерным для жидкой воды. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, такие группы практически отсутствуют в  $a\text{-C:H}$ , проявляются в  $a\text{-C:H(Cu)}$  и имеют большой вклад в структуру  $a\text{-C:H(Co)}$ . Таким образом, проведенный анализ показывает, что  $a\text{-C:H}$ , выращиваемый при магнетронном распылении графита, не содержит в своих порах воды в жидкой фазе, а гидроксильные группы хаотически (как следует из большой ширины полосы при  $3430 \text{ cm}^{-1}$ ) распределены в его структуре. Нельзя, однако, исключить формирование в порах незначительного количества льда. Следы жидкой воды появляются в результате введения в структуру металла в тем большем количестве, чем сильнее взаимодействие металла с углеродным скелетом структуры.

Автор выражает искреннюю признательность Т.К. Звонаревой за выращивание исследованных пленок и Г.С. Фроловой за спектральные измерения.

## Список литературы

- [1] *Robertson J.* // Adv. Phys. 1986. V. 35. P. 317.
- [2] *Dyuzhev G.A., Ivanov-Omskii V.I., Kuznetsova E.K., Rumyantsev V.D., Yastrebov S.G., Zvonarova T.K., Abbaev M.I.* // Mil. mat. 1996. V. 8. P. 103.
- [3] *Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Нащекин А.В., Шаронова Л.В.* // 2000. Т. 34 (1). С. 96.
- [4] *Liu Y. M.Yu., Sellmyer D.J.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. (8). P. 4319.
- [5] *Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А.* // ФТП. 1998. Т. 32 (8). С. 931.
- [6] *Nakamoto K., Matgoshes M., Rundle R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. (24). P. 6480.
- [7] *Hobs P.V.* Ice Physics. Oxford University, 1974.