

05;06;07;12

## **ИК-спектроскопия интеркалированных медью нанокластеров графита в аморфном углероде**

© В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова

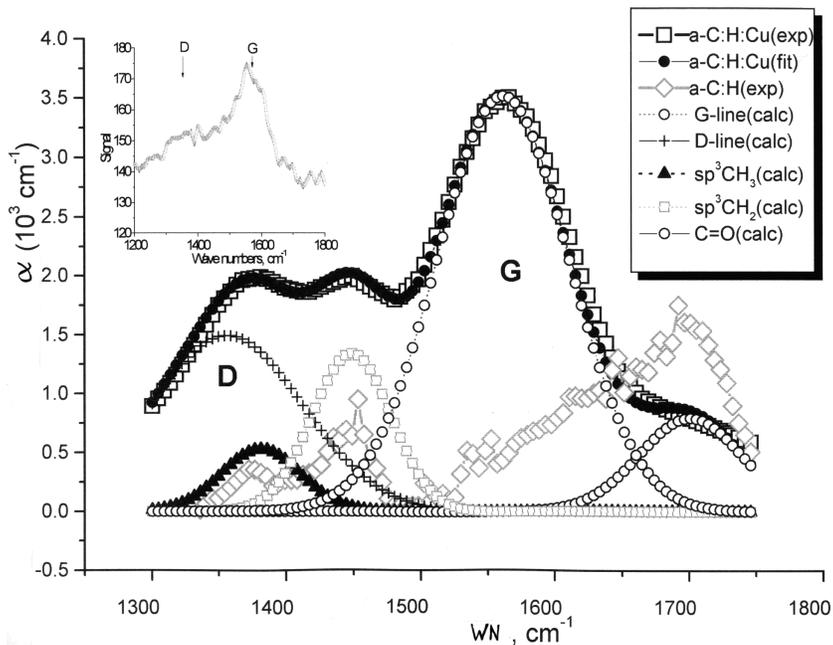
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 10 марта 2000 г.

Измерены коэффициенты оптического поглощения квазирамановских полос поглощения, инициируемых в пленках гидрогенизированного углерода металлами. Параметры квазирамановских полос, инициированных медью, использованы для оценки размеров графитоподобных нанокластеров в  $a$ -C:H(Cu) и их зависимости от концентрации меди. Приводятся предварительные данные по сравнению спектров  $a$ -C:H, модифицированных Cu, Eg и Co.

Атомная структура гидрогенизированного аморфного углерода  $a$ -C:H соответствует нескольким типам валентных конфигураций благодаря способности углерода реализовывать три различных варианта гибридизации валентных состояний. Это в свою очередь придает структуре  $a$ -C:H уникальную способность адаптироваться к различного рода посторонним включениям, т.е. к образованию на своей основе нанокластеров, в частности металлов. Материалы такого рода приобрели привлекательность в связи с выявившейся в последнее время возможностью их применения в качестве низковольтных эмиттеров, одноэлектронных устройств микроэлектроники и для инкапсулирования нанокластеров металла с целью стабилизации их свойств в устройствах записи информации. Для успешного применения нанокластеров на основе углерода существенными оказываются знания механизмов взаимодействия металл–углерод и свойств их интерфейсов.

Взаимодействие меди с графеновыми шестичленными кольцами в графитоподобных нанокластерах (ГПН) проявляется, как показано ранее [1], в активировании рамановских колебательных мод графеновых колец в ИК-поглощении. В отсутствие посторонних атомов эти моды оптически неактивны по соображениям симметрии, но проявляются в спектрах комбинационного рассеяния и, следовательно, наблюдение



**Рис. 1.** Общий вид вклада C–C колебательных и C–H деформационных мод в ИК-поглощение пленок *a*-C:H и *a*-C:H(Cu) для атомного соотношения C : Cu = 0.65 совместно с гауссовыми компонентами разложения экспериментального спектра *a*-C:H(Cu). На вставке приведен соответствующий спектр комбинационного рассеяния *a*-C:H(Cu), а положение полос *G* и *D* в графите указано стрелками. *WN* — волновое число,  $\alpha$  — коэффициент поглощения.

квазирамановских полос в спектрах ИК-поглощения свидетельствует о том, что взаимодействие атомов меди с графеновыми кольцами изменяет группу симметрии колебаний, делая их оптически активными. В настоящем сообщении это явление используется для контроля меры взаимодействия других металлов с графитоподобными фрагментами *a*-C:H. С этой целью измерены ИК-спектры поглощения в области колебательных частот C–C связей и деформационных частот C–H связей в пленках *a*-C:H(Me), модифицированных металлами Me=Cu, Er, Co.

Параметры квазирамановских полос поглощения

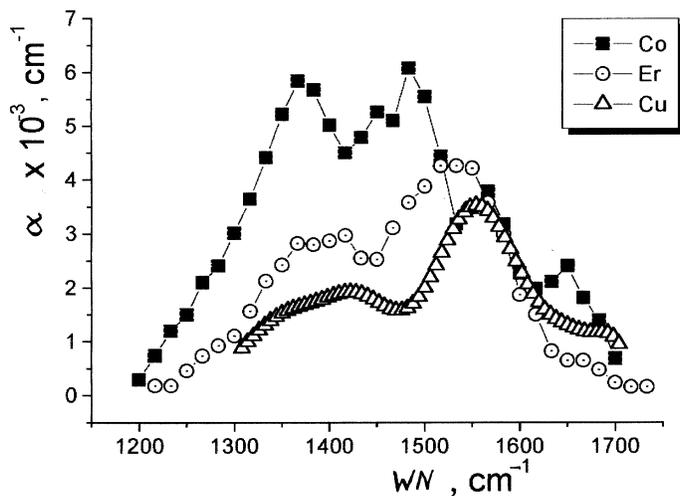
[Cu]/[C]*	Частота <i>G</i> -полосы, см <sup>-1</sup>	Частота <i>D</i> -полосы, см <sup>-1</sup>	Размер ГПН, nm
0.65	1561	1354	90
0.9	1554	1356	70
0.94	1566	1366	43
1.0	1566	1366	50
1.3	1565	1365	36

\* По данным обратного резерфордского рассеяния протонов.

Пленки *a*-C:H(Me) выращивались магнетронным сораспылением мишеней графита и соответствующего металла с помощью планарного магнетрона в аргон-водородной плазме (80% Ar + 20% H) на (100) поверхность кремниевой подложки при 200°C. Другие детали метода описаны в [2].

На рис. 1 представлены спектры поглощения *a*-C:H и *a*-C:H(Cu) в диапазоне типичных рамановских частот графита (полоса *G* при 1575 см<sup>-1</sup> и полоса *D* при 1355 см<sup>-1</sup>). Приведенное на рис. 1 разложение экспериментального спектра на гауссовы компоненты, как нетрудно убедиться, показывает, что модифицирование металлом в полном соответствии с [1] вызывает появление в *a*-C:H(Cu) полос достаточно сильного поглощения, которое в противоположном случае *a*-C:H отсутствует. Эти полосы близко совпадают по частотам с истинно рамановскими полосами в спектрах комбинационного рассеяния графита [3]. По этой причине они обозначены литерами *G* и *D* и могут быть названы квазирамановскими, несмотря на небольшой частотный сдвиг. Следует заметить, что истинно рамановские полосы в нашем случае также сдвинуты по частоте, как можно видеть на вставке к рис. 1. Кроме того, видно, что модификация *a*-C:H медью заметным образом усиливает колебательные моды C–H связей, но противоположным образом действует на поглощение колебательными модами C=O и CO-групп. Такое поведение подразумевает, что в отличие от CH<sub>x</sub>-групп кислородсодержащие группы непосредственным образом с графеновыми кольцами ГПН не связаны.

Инициирование медью квазирамановских полос поглощения связано с изменением группы симметрии колебаний графеновых колец в резуль-



**Рис. 2.** Общий вид спектров поглощения в области квазирамановских полос поглощения  $a$ -C:H, модифицированного Cu, Er и Co.  $wN$  — волновое число,  $\alpha$  — коэффициент поглощения.

тате их взаимодействия с атомами меди и делает возможной оценку размеров ГПН по величине отношения интенсивностей полос  $D$  и  $G$ , согласно известной работе [3]. Соответствующий результат представлен в таблице для ряда концентраций меди. Видно, что прослеживается тенденция к уменьшению размеров ГПН. Значительный разброс оценок предполагает наличие неучтенных факторов, влияющих кроме концентрации меди на размеры ГПН. Полученные оценки по не ясной пока причине существенно превышают опубликованные ранее [4].

Предварительные данные по коэффициенту поглощения в псевдорамаановских полосах, активированных Er и Co, представлены на рис. 2 для сравнения совместно с данными для Cu. Усиление поглощения в ряду Cu, Er, Co характеризует меру их взаимодействия с углеродной матрицей. Мы называем результат взаимодействия медного атома с графеновыми кольцами интеркаляцией ГПН, так как при этом не происходит разрушения их целостности, как свидетельствует сам факт появления достаточно хорошо разрешенной  $G$ -полосы с лишь малым

сдвигом по частоте относительно истинно рамановской полосы графита. Простейший механизм взаимодействия атома меди с графеновыми кольцами как первичный акт интеркаляции ГПН рассмотрен недавно в рамках теории сильной связи [5]. Показано, что частичная ионизация атома меди ведет к металлизации ГПН, приводя к существенному перераспределению зарядов. Возникающая при этом асимметрия плотности зарядов в ГПН обуславливает появление квазирамановской полосы в спектрах поглощения в  $a$ -C:H(Cu). Взаимодействие в случае Co оказывается, по видимому, более сложным, как об этом свидетельствует заметный рост коэффициента поглощения в  $G$ -полосе. Ег в этом отношении занимает промежуточное положение.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 00–02–17004).

## Список литературы

- [1] *Иванов-Омский В.И., Фролова Г.С.* // ЖТФ. 1995. Т. 40 (9). С. 186.
- [2] *Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Фролова Г.С.* // ФТТ. 1999. Т. 41 (2). С. 319.
- [3] *Tuinstra F., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53 (3). P. 603.
- [4] *Yastrebov S.G., Ivanov-Omskii V.I., Siklitsky V.I., Sitnikova A.A.* // J. Non-Crystal Solids. 1998. V. 227–230. P. 622.
- [5] *Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А.* // ФТП. 1998. Т. 22 (8). С. 931.