

# Колебательная спектроскопия аморфного углерода, модифицированного Pt

© В.И. Иванов-Омский<sup>¶</sup>, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 января 2008 г. Принята к печати 28 января 2008 г.)

Исследованы инфракрасные спектры поглощения пленок аморфного углерода ( $a\text{-C}$ ) и модифицированного платиной нанокompозита на его основе ( $a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$ ) в области колебательных частот растяжения углеродного скелета ( $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ) и связей C–H ( $2700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ). Показано, что модифицирование аморфного углерода платиной приводит к появлению полосы вблизи  $1500\text{ см}^{-1}$ , что связывается с деструкцией платиной графеновых плоскостей графитоподобных фрагментов на изолированные бензолные кольца. Сделан вывод, что в то время как водород „сшивает“ бензолные кольца в графеновые кластеры, платина „расширяет“ графеновые кластеры.

PACS: 61.43.Dq, 78.30.Ly

## 1. Введение

Модифицирование аморфного углерода металлами при магнетронном сораспылении металла и графита ведет к образованию нанокompозита, состоящего из нанокластеров металла, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода. Эта процедура неоднократно описывалась в литературе [1] и в последнее время использовалась для создания нанокompозитов на основе платины и аморфного углерода [2]. Именно широкое использование платины в качестве основы каталитического конвертора для выхлопной системы бензинового двигателя, катализатора топливного элемента и т.п. поставило в повестку дня поиск снижения требуемого для максимальной эффективности процесса количества платины и таким образом стимулировало разработку методов синтеза наноразмерных катализаторов. Наряду со снижением количества стандартного, но дорогостоящего платинового катализатора при этом достигается увеличение каталитической активности на единицу веса платины в меру увеличения отношения поверхности к объему, поскольку при гетерогенном катализе активна только небольшая окрестность поверхности [3]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пленок нанокompозита на основе Pt и аморфного углерода ( $a\text{-C}$ ), а также гидрогенизированного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в области колебательных частот углерод-водородных связей с целью выяснения механизмов взаимодействия нанокластеров Pt с матрицей аморфного углерода. Как показали результаты электронно-микроскопических исследований, формируются нанокластеры платины, инкапсулированные в матрицу аморфного углерода [4]. По этой причине представляет интерес изучение взаимодействия нанокластеров Pt с углеродом матрицы, что и является предметом настоящего сообщения.

## 2. Выращивание пленок нанокompозита

Синтез нанокompозита осуществлялся путем инкапсуляции нанокластеров Pt в пленки аморфного углерода методом магнетронного сораспыления на постоянном токе графитовой и платиновой мишеней. Осаждение пленок в случае аморфного углерода ( $a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$ ) проводилось в аргоновой плазме, а в случае гидрогенизированного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}\langle\text{Pt}\rangle$ ) — в аргоноводородной плазме ( $80\%\text{Ar} + 20\%\text{H}_2$ ). Концентрация вводимой платины контролировалась изменением соотношения площадей платиновой и графитовой мишеней. В распылительной камере предварительно создавался вакуум на уровне остаточного давления  $10^{-6}$  Торр. Осаждение пленок проводилось в потоке рабочего газа при давлении  $10^{-2}$  Торр и плотности ионного тока  $0.1\text{ А/см}^2$ . Температура разогрева подложек в процессе осаждения не превышала  $+80^\circ\text{C}$ . Все пленки выращивались при отрицательном смещении на подложке  $\sim 25\text{ В}$  или менее. Скорость роста пленки зависела от концентрации вводимой платины и в наших экспериментах составляла  $2\text{--}2.5\text{ нм/мин}$ . Содержание платины в пленках характеризовалось соотношением атомных концентраций платины и углерода ( $[\text{Pt}]/[\text{C}]$ ), определявшимся методами обратного резерфордского рассеяния и мгновенных ядерных реакций подобно тому, как это делалось в работе [5].

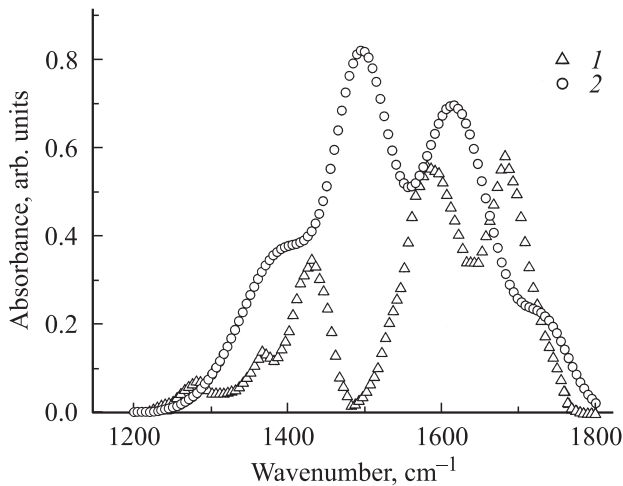
Спектры ИК поглощения в области колебательных частот растяжения углерод-углеродных связей и деформационных частот углерод-водородных связей ( $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ) в  $a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Pt}\rangle$  регистрировались с помощью двухлучевого спектрометра Specord 75IR. Исследовались пленки толщиной  $100\text{--}700\text{ нм}$ , выращенные на кремниевых подложках КДБ-20 с ориентацией (100).

<sup>¶</sup> E-mail: Ivanov.Ivom@mail.ioffe.ru

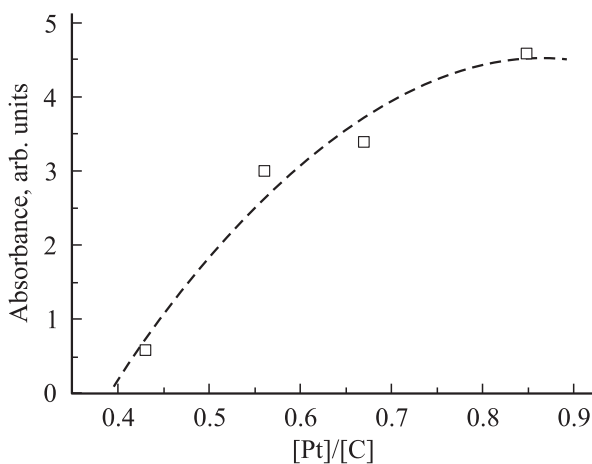
### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок исходного аморфного углерода ( $a\text{-C}$ ) и модифицированного платиной ( $a\text{-C(Pt)}$ ). Присутствие в спектрах полос поглощения в области колебаний углерод-водородных связей объясняется присутствием остаточных водорода и воды. В то же время видно, что модифицирование аморфного углерода платиной приводит к появлению полосы вблизи  $1500\text{ см}^{-1}$  наряду с другими менее существенными изменениями в спектре. Интенсивность полосы при  $\sim 1500\text{ см}^{-1}$  зависит от концентрации Pt, содержания водорода в плазме и толщины слоя нанокompозита.

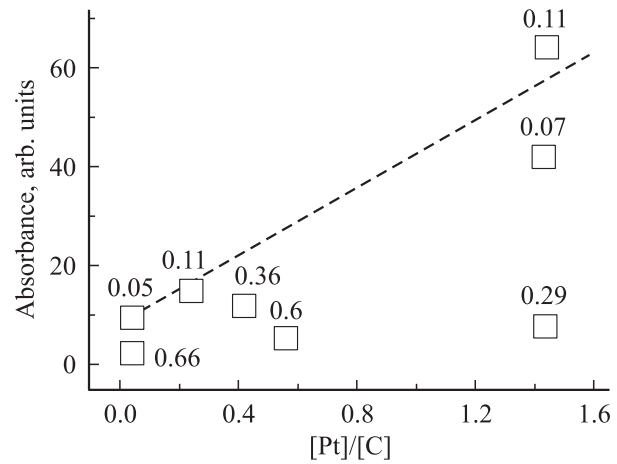
На рис. 2 представлена зависимость интенсивности полосы при  $1500\text{ см}^{-1}$  от концентрации платины для „толстых“ ( $0.33\text{--}0.6\text{ мкм}$ ) пленок нанокompозита на основе аморфного гидрогенизированного углерода



**Рис. 1.** Спектры поглощения пленок исходного аморфного углерода  $a\text{-C}$  (1) и модифицированного платиной  $a\text{-C(Pt)}$  с атомным соотношением  $[\text{Pt}]/[\text{C}] = 1.44$  (2).



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности полосы  $1500\text{ см}^{-1}$  от концентрации платины для „толстых“ пленок ( $0.33\text{--}0.6\text{ мкм}$ ) нанокompозита  $a\text{-C:H(Pt)}$ .



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности полосы  $1500\text{ см}^{-1}$  от концентрации платины и толщины пленок нанокompозита на основе аморфного углерода ( $a\text{-C(Pt)}$ ). Для каждой точки указана толщина пленки в  $\text{мкм}$ .

( $a\text{-C:H}$ ). Видно, что в этом случае интенсивность полосы растет с ростом концентрации Pt и имеет тенденцию к насыщению.

В то же время, как видно из рис. 3, в пленках такой же толщины на основе аморфного углерода ( $a\text{-C}$ ) интенсивность полосы при  $1500\text{ см}^{-1}$  практически не зависит от концентрации платины, но в „тонких“ образцах ( $0.07\text{--}0.11\text{ мкм}$ ) она возрастает с концентрацией платины.

Происхождение полосы при  $1500\text{ см}^{-1}$  можно связать с соответствующими ей по частоте колебаниями бензольных колец, взаимодействующих с атомами Pt. Появление колебательных полос бензольного кольца в ИК спектрах аморфного углерода, модифицированного металлами, наблюдалось и ранее [6]. Последнее обстоятельство свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии атомов металла с углеродной матрицей, которое в предельном случае разрывает графеновые плоскости графитоподобных фрагментов на изолированные бензольные кольца. Дополнительным аргументом в пользу высказанного предположения служит появление, как видно из рис. 1, полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$ , которая в таких случаях является неперменным спутником полосы  $1500\text{ см}^{-1}$  как результат резонансного расщепления полосы поглощения колебаниями трех двойных связей в бензольном кольце [7].

В табл. 1 представлены результаты разложения на лорентцевы компоненты экспериментальных спектров исследованных нами нанокompозитов на основе аморфного углерода. Пример такого разложения для  $a\text{-C:H(Pt)}$  приводится на рис. 4. Как видно из табл. 1, в нанокompозитах на основе  $a\text{-C:H(Pt)}$ , в отличие от нанокompозитов  $a\text{-C(Pt)}$ , проявляется компонента при  $\sim 1560\text{ см}^{-1}$ , которую можно интерпретировать как квазирамановскую полосу, активируемую в спектрах поглощения присутствующей платиной [9]. Чтобы проверить, как нанокла-

**Таблица 1.** Разложение спектров поглощения нанокompозитов  $a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$  и  $a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$  на лорентцевы контуры

Вещество	[Pt]/[C]	Частота полосы, $\text{cm}^{-1}$				
$a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$	0.43	1398	1480	1563	1618	1690
$a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$	0.43	1365	1512	—	1607	1680
$a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$	0.56	1350	1510	1560	1625	1690
$a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$	0.56	—	1500	—	1600	1700
Интерпретация полос		$sp^3\text{CH}_3$	Бензольное	G-линия	C=C	C=C
		sym. [8]	кольцо [7]	[6]	arom. [7]	[8]

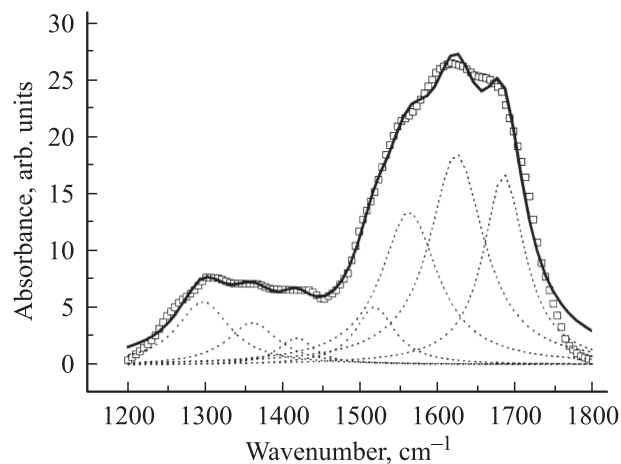
Примечание. Колебательные моды: sym. — симметричная, arom. — ароматическая.

**Таблица 2.** Разложение спектров поглощения в области частот колебаний связей C–H на лорентцевы контуры

Частота полосы, $\text{cm}^{-1}$	Интенсивность полосы, отн. ед.		Интерпретация полос
	$a\text{-C}:\text{H}$	$a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$	
2840	2.1	12.8	$sp^3\text{CH}_2$ sym.
2860	1	29.5	$sp^3\text{CH}_3$ sym.
2888	1.35	26.2	$sp^3\text{CH}$
2912	10.3	1	$sp^3\text{CH}_2$ asym.
2943	2.85	14.1	$sp^2\text{CH}_2$ olef.
3030	—	19.8	$sp^2\text{CH}$ arom.*
3045	—	5.2	$sp^2\text{CH}$ arom.

Примечание. Колебательные моды: sym. — симметричная, asym. — асимметричная, olef. — олефиновая, arom. — ароматическая.

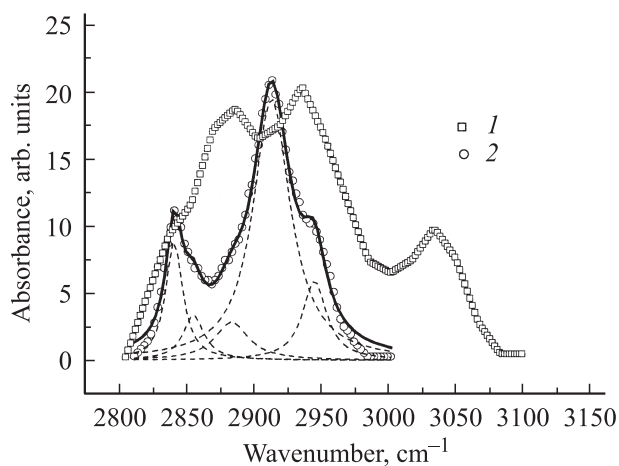
\* интерпретация согласно [7], остальные согласно [10,11].



**Рис. 4.** Разложение экспериментального спектра поглощения образца  $a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$  (точки) на лорентцевы контуры (пунктирные кривые). [Pt]/[C]=0.56. Сплошная кривая — сумма лорентцианов.

стеров Pt влияют на изменение характера химических связей в углеродном скелете пленок нанокompозита, были проведены измерения поглощения в области частот 2700–3100  $\text{cm}^{-1}$ . В этой спектральной области проявляются, как известно [10,11], колебательные моды растяжения связей C–H, характерные для гидрогенизированного аморфного углерода. По структуре полосы можно судить о наличии в пленках различных СН-групп

( $\text{CH}_1$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) и соответственно о типе гибридизации атомных орбиталей ( $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). На рис. 5 представлены фрагменты спектров поглощения пленок  $a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$  и  $a\text{-C}:\text{H}$ , а результаты их разложения на лорентцевы компоненты приводятся в табл. 2. Нетрудно убедиться, что введение Pt перераспределяет интенсивность полос в сторону возгорания частот, соответствующих колеба-



**Рис. 5.** Фрагменты спектров поглощения пленок  $a\text{-C}:\text{H}\langle\text{Pt}\rangle$  (1) и  $a\text{-C}:\text{H}$  (2). Пунктирные кривые — разложение спектра  $a\text{-C}:\text{H}$  на лорентцевы компоненты, сплошная кривая — их сумма. Частоты соответствующих лорентцевых компонент приводятся в табл. 2.

ниями связей С–Н в структурах, обедненных водородом, и, более того, приводит к появлению дополнительных полос, продолжающих эту тенденцию.

#### 4. Заключение

Таким образом, результаты исследования ИК спектров поглощения  $a\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Pt}\rangle$  показывают, что введение нанокластеров Pt в аморфную углеродную матрицу приводит к ее дегидрогенизации наряду с деструкцией графеновых кластеров на отдельные бензольные кольца. Можно сделать следующий вывод: в то время как водород „сшивает“ графеновые кольца в кластеры, платина их „расширяет“.

Авторы благодарны В.М. Лебедеву за определение элементного состава образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке президиума Российской академии наук в рамках программы „Влияние атомно-кристаллической структуры на свойства конденсированных сред“ (грант 2.15).

#### Список литературы

- [1] V.I. Ivanov-Omskii. *Proc. Int. School of Advanced Material Science and Technology, Jesi-Ancona, 2000 (Italy)*, ed. by D.G. Teer, F. Rusticelli (Timisoara, Sudara, 2002) p. 125.
- [2] А.А. Начитайлов, Е.В. Астрова, Д.Н. Горячев, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.Д. Ременьюк, И.Ю. Сапурина, О.М. Срессели, В.А. Толмачев. *Письма ЖТФ*, **33** (13), 9 (2007).
- [3] B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knozinger. *Metal Clusters in Catalysis* (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [4] Т.К. Звонарева, А.А. Ситникова, Г.С. Фролова, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **42** (3), 331 (2008).
- [5] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **36** (6), 734 (2002).
- [6] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34** (12), 1450 (2000).
- [7] L.J. Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (London, Methuen & N.Y, John Wiley, 1954) p. 59.
- [8] J. Ristein, R.T. Stief, L. Ley, W. Beyer. *J. Appl. Phys.* **84** (7), 3836 (1998).
- [9] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *Письма ЖТФ*, **28** (14), 66 (2000).
- [10] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. *Sol. St. Commun.*, **48**, 105 (1983).
- [11] D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, N. Savvides, D.J.H. Cockaune. *Thin Sol. Films*, **108**, 247 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

## The vibrational spectroscopy of amorphous carbon modified with Pt

V.I. Ivanov-Omskii, T.K. Zvonareva, G.S. Frolova

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Infrared absorbance spectra of amorphous carbon ( $a\text{-C}$ ) and ( $a\text{-C}$ )-based nanocomposite modified with Pt were studied. The measurements were done in the frequency region of C–C bond stretching ( $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) and C–H bond stretching ( $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ) vibrations. The modification of ( $a\text{-C}$ ) with Pt was shown to give rise to an absorbance band near  $1500\text{ cm}^{-1}$  which appearance was assigned to desintegration of graphite-like fragments of  $a\text{-C}$  into benzene rings. The statement was made that hydrogen is sewing benzene rings together in clusters, but Pt rips them back to rings.