

Колебательные моды углерода в гидрогенизированном аморфном углероде, модифицированном медью

© В.И. Иванов-Омский[¶], Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова

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

(Получена 1 июня 2000 г. Принята к печати 1 июня 2000 г.)

В a -C:H, модифицированном медью, исследовалась активация в инфракрасном поглощении запрещенных в отсутствие меди квазирамановских колебательных мод графеновых плоскостей. Проведено сравнение параметров квазирамановских полос G и D в спектрах оптического поглощения в области колебательных частот углерод-углеродных связей и истинно рамановских полос в спектрах рамановского рассеяния чистого и модифицированного медью a -C:H. Утверждается, что достаточно хорошее совпадение частот истинно рамановских полос в a -C:H и квазирамановских полос в a -C:H (Cu) свидетельствует о том, что взаимодействие атомов меди с углеродной матрицей практически не нарушает целостности графеновых колец и может рассматриваться как интеркаляция. Для идентификации наблюдаемых квазирамановских и сопутствующих им полос рассмотрены корреляционные соотношения между их параметрами. Из соотношения интегральных интенсивностей полос D и G сделана оценка размеров графитоподобных кластеров и их зависимости от содержания меди в пленке.

1. Введение

Микроскопическая структура гидрогенизированного аморфного углерода (a -C:H) благодаря свойству его атомов находиться в различных валентных состояниях, образуя sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -гибриды, способна уникально адаптироваться для инкапсулирования различных посторонних включений. Благодаря этой особенности углерод является идеальной матрицей для создания нанокомпозитов. Особенный интерес для ряда недавно возникших новых применений представляет возможность инкапсулирования в углеродную матрицу нанокластеров металлов. Электронные явления мезоскопического масштаба в таких системах могли бы представлять интерес для наноэлектроники. Развитие исследований в этом направлении позволяет рассчитывать в перспективе на создание сред для записи и хранения информации, особенно в случае кластеров магнитных металлов. В связи с этим отметим появившиеся в последнее время работы по инкапсулированию металлических нанокластеров в углерод [1,2]. Наконец, этот материал может оказаться интересным для разработки низковольтных эмиттеров.

Для успешного использования нанокомпозитов на основе углерода представляется необходимым исследовать механизм взаимодействия металла с углеродом. Как было показано ранее, взаимодействие меди с графеновыми гексагональными кольцами в графитоподобных нанокластерах проявляется в активации в инфракрасном поглощении колебательных мод графеновых колец, отсутствующих в спектрах безмедного a -C:H в соответствии с симметрией [3]. Это явление свидетельствует о том, что взаимодействие атомов меди с графитоподобной составляющей a -C:H, практически не нарушая целостности графеновых колец, изменяет симметрию распределения их электронной плотности [4]. В результате этого в

оптическом спектре появляются псевдорамановские полосы G и D , положение которых в истинно рамановских спектрах графита [5,6] и аморфного углерода хорошо известно [7,8], и они могут быть использованы для характеристики взаимодействия металлов с углеродным скелетом a -C:H.

В данном сообщении приводятся результаты совместного исследования рамановских полос в спектрах комбинационного рассеяния и псевдорамановских полос в оптических спектрах в области частот колебаний C–C-связей в a -C:H, модифицированном медью.

2. Детали эксперимента

Пленки a -C:H (Cu) выращивались методом сораспыления плоских графитовой и медной мишеней с помощью магнетрона на постоянном токе в аргоно-водородной плазме (80% Ar + 20% H₂). Изменение концентрации вводимой меди осуществлялось путем изменения соотношения площадей мишеней. Атомное соотношение меди и углерода в выращенных пленках определялось методом обратного резерфордского рассеяния протонов с энергией 1 МэВ [9].

Осаждение производилось на подложки из монокристаллического кремния марки КДБ-20 с ориентацией [100], предварительно нагретые до температуры 200°C. В распылительной камере устанавливался базовый вакуум на уровне остаточного давления 10⁻⁶ Торр, распыление производилось в потоке рабочего газа при давлении 10⁻² Торр и плотности ионного тока 0.1 А/см². При таких условиях скорость роста пленок a -C:H (Cu) колебалась в пределах 5–7 нм/мин в зависимости от площади медной мишени.

Исследование рамановского рассеяния осуществлялось с помощью спектрометра SPEX Ramolog с возбуждением линией аргонового лазера на длине волны

[¶] E-mail: ivanov.ivom@pop.ioffe.rssi.ru

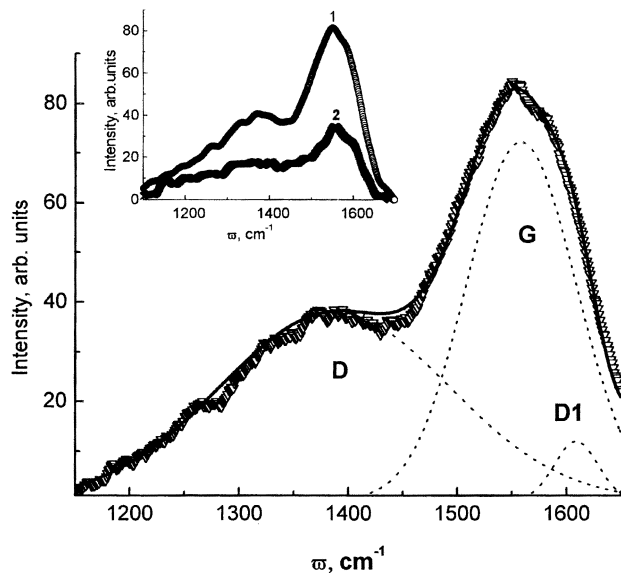


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния (точки), разложение на гауссовы контуры (пунктирные линии) и суммарная огибающая гауссовых контуров (сплошная линия) образца $a\text{-C:H(Cu)}$ состава $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$. На вставке — спектры образцов: 1 — $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$, 2 — $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.90$.

487.9 нм мощностью 50 мВт. Измерение рассеяния осуществлялось в геометрии на отражение при ширине спектральной щели 5.5 см^{-1} .

Оптическое поглощение исследовалось с помощью двухлучевого инфракрасного (ИК) спектрометра Specord 75IR с разрешением $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ в области колебательных частот растяжения углерод-углеродных и деформационных частот углерод-водородных связей в $a\text{-C:H}$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Рамановское рассеяние

На рис. 1 представлен спектр рамановского рассеяния после вычитания люминесцентного фона для образца $a\text{-C:H(Cu)}$ с соотношением атомных концентраций $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$. Интенсивная фотолюминесценция в выращиваемых нами пленках не позволяет записать спектр рассеяния для немодифицированного медью образца. Вставка на рис. 1 показывает, что увеличение концентрации меди в 1.5 раза не изменяет положение и форму наиболее интенсивной высокочастотной линии, но низкочастотную линию уже не удастся выделить из фона. Очевидно, что введение в углеродную матрицу меди подавляет фотолюминесценцию, но и увеличивает потери сигнала рассеяния в актуальном спектральном диапазоне. Мы смогли описать экспериментальный спектр комбинационного рассеяния для образца $a\text{-C:H(Cu)}$ с $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$, используя для его разложения гауссовы контуры (рис. 1, пунктирные линии). Видно, что вполне удовлетворительного согласия суммарной огибающей

контуров (сплошная линия) с экспериментальной кривой можно достичь, применяя три гауссовых контура разложения с параметрами — частотой максимума ω , шириной на полувысоте $\Delta\omega$ и площадью под кривой S^* в единицах частоты, представленными в таблице.

Параметры гауссовых контуров разложения спектра на рис. 1

Полоса	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\omega, \text{ см}^{-1}$	$S^*, \text{ см}^{-1}$
D	1370 ± 10	250	10000
G	1554 ± 5	105	8150
D1	1610 ± 10	45	600

Полосы G и D в $a\text{-C:H(Cu)}$ могут быть поставлены в соответствие рамановским полосам G и D мелкодисперсного графита [6], хотя необходимо отметить наличие сдвига полосы G $\approx 20\text{--}25 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот. Впрочем, такой и даже больший сдвиг полос G и D в аморфном углероде наблюдался ранее [7,8], и по этой причине вряд ли может быть приписан влиянию меди. Присутствие в спектре другой характерной для рассеяния малоразмерными фрагментами графеновых плоскостей полосы 1620 см^{-1} [6] с несколько меньшей надежностью, чем полоса G, также следует из рис. 1 (полоса D1). Отношение интегральных интенсивностей полос D/G оказывается равным 1.2, что согласно эмпирическому соотношению Туинстра и Коинига [5] соответствует среднему размеру графеновых плоскостей $\sim 3.5 \text{ нм}$.

3.2. Инфракрасное поглощение

На рис. 2 представлены фрагменты спектров поглощения в $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H(Cu)}$ с $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$ в области частот колебаний растяжения связей C–C и деформационных колебаний связей C–H. Видно, что экспериментальный спектр для $a\text{-C:H(Cu)}$ хорошо описывается

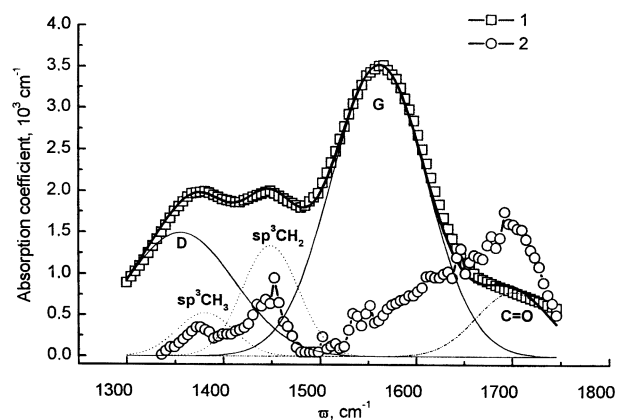


Рис. 2. Спектры поглощения пленок $a\text{-C:H}$ (2) и $a\text{-C:H(Cu)}$ состава $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$ (1) с разложением на гауссовы компоненты.

кривой (толстая сплошная линия), представляющей собой суперпозицию (тонкие линии) 5 гауссовых контуров. Три полосы в спектре $a\text{-C:H(Cu)}$, соответствующие колебательным модам $sp^3\text{CH}_2$, $sp^3\text{CH}_3$ и C=O , совпадают по частотам с полосами в спектре $a\text{-C:H}$, но две другие, наиболее интенсивные, возникают только в результате модифицирования медью. Они имеют частоты, близкие к положению полос G и D в спектрах рамановского рассеяния на рис. 1 и обозначены поэтому так же. Таким образом, прямое сравнение спектров $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H(Cu)}$ на рис. 2, а также сравнение рис. 1 и 2 показывает, что модифицирование пленок гидрогенизированного аморфного углерода медью активирует в спектрах оптического поглощения рамановские моды колебаний, как сообщалось нами ранее в [3]. Удобно их в дальнейшем именовать квазирамановскими полосами, в отличие от истинно рамановских полос G и D , наблюдаемых в спектрах рамановского рассеяния $a\text{-C:H}$, тождественных по своей природе рамановским полосам G и D графита. Принято считать, что эти полосы связаны с запрещенными в поглощении вследствие симметрии, но активными в рамановском рассеянии колебательными модами E_{2g} графеновых плоскостей (G -полоса) и крайевыми модами (D -полоса), обязанными своим происхождением конечным размерам графеновых плоскостей в графитоподобных фрагментах [6–8].

Для изучения зависимости параметров квазирамановских полос от концентрации меди были получены спектры поглощения пленок $a\text{-C:H(Cu)}$ ряда составов в интервале атомных соотношений $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62\text{--}1.3$. Исследованная область составов ограничивалась со стороны малых концентраций нашими экспериментальными возможностями. Дело в том, что при меньших концентрациях скорость роста пленок существенно падала, и необходимая для достижения достаточной точности спектральных измерений толщина пленки ($\sim 2\text{ мкм}$) за времени стабильной работы реактора ($\sim 5\text{ ч}$) не достигалась. С увеличением содержания меди становится более заметной неоднородная структура квазирамановской G -полосы, как можно видеть из приведенного на рис. 3 спектра пленки состава $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.3$. Видно, что в этом случае форма широкой квазирамановской полосы достаточно хорошо описывается уже теперь с помощью трех гауссовых полос $D1$, GG , G , причем положение выделенной гауссовой полосы G совпадает с частотой истинно рамановской полосы G на рис. 1.

При достаточной неоднозначности процедуры разложения квазирамановских спектров на гауссовые контуры некоторые детали спектра повторяются для всех исследованных образцов. В первую очередь это относится к полосам G и D , появляющимся во всех без исключения спектрах. Во всех случаях анализ также позволяет выявить полосы GG и $D1$. Полоса $D1$ совпадает по частоте с аналогичной истинно рамановской полосой в спектре на рис. 1, которая также наблюдается в мелкодисперсном графите, и, как предполагалось в работе [6], обязана своим происхождением граничным фоннным

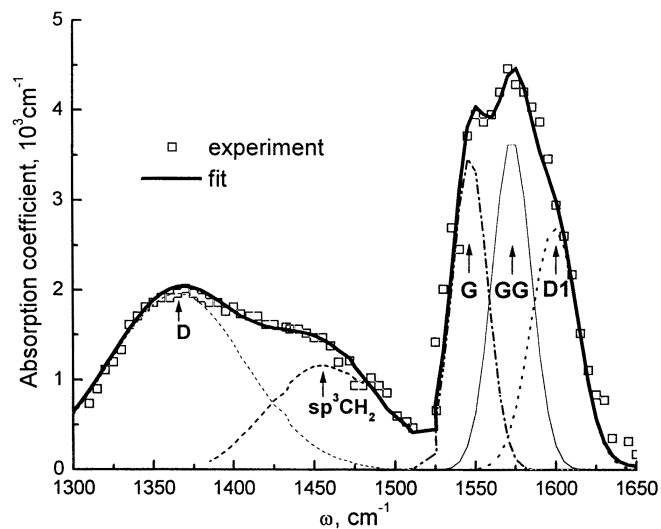


Рис. 3. Спектр поглощения пленки $a\text{-C:H(Cu)}$ состава $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.3$ с разложением на гауссовы компоненты.

модам наноразмерных фрагментов графеновых плоскостей, причем даже меньшим по размерам ($< 10\text{ нм}$ [6]), чем те, которые вызывают появление полосы D . Квазирамановская полоса GG близка по своей частоте истинно рамановской полосе G ($1575\text{--}1583\text{ см}^{-1}$), характерной для совершенного графита [6], в то время как частота квазирамановской полосы G хорошо укладывается в интервал истинно рамановских частот $a\text{-C:H}$ [6,7]. Мы полагаем, что именно появление полос GG в спектрах отличает $a\text{-C:H(Cu)}$ от $a\text{-C:H}$, и еще вернемся к обсуждению этого различия.

4. Обсуждение результатов

4.1. Активирование квазирамановских полос

Активирование квазирамановских полос в результате модифицирования $a\text{-C:H}$ медью происходит на частотах, практически не зависящих от концентрации введенной меди, как это следует из данных, приведенных на рис. 4. Можно отметить некоторую тенденцию к росту с концентрацией меди усредненной частоты полосы G , хотя этот сдвиг порядка среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой. Если активирование квазирамановских полос можно приписать взаимодействию атомов меди с графеновыми гексагональными кольцами, то заметное на рис. 2 усиление поглощения $sp^3\text{CH}_2$ - и $sp^3\text{CH}_3$ -группами в $a\text{-C:H(Cu)}$, по сравнению с $a\text{-C:H}$, может свидетельствовать о непосредственной связи этих групп с графеновыми кольцами. Иная ситуация имеет место в случае C=O -групп, на что указывает сравнение коэффициентов поглощения этими группами в спектрах $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H(Cu)}$ на рис. 2. По-видимому, эти группы непосредственно не связаны с графитоподоб-

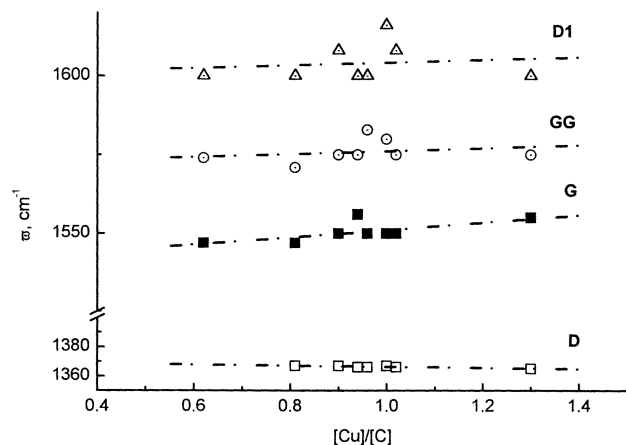


Рис. 4. Частоты квазирамановских полос в зависимости от содержания меди.

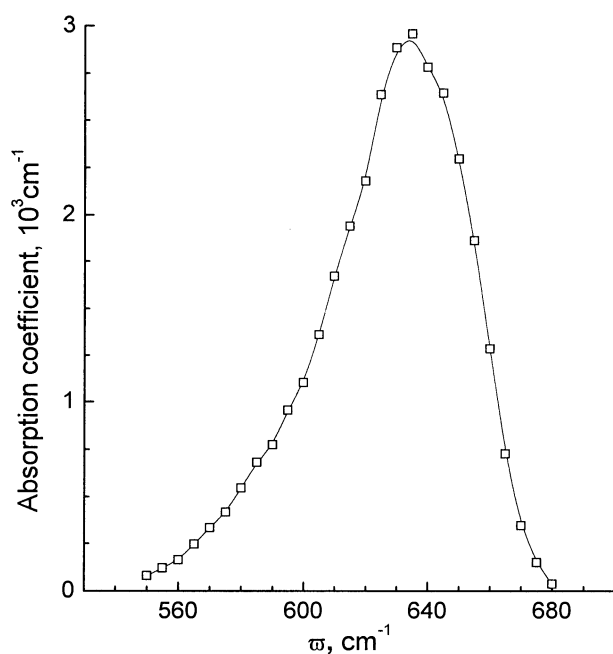


Рис. 5. Полоса поглощения Cu_2O в пленке $a\text{-C:H(Cu)}$ с $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.3$.

ными фрагментами, а присоединяются к олефиновым составляющим структуры $a\text{-C:H}$ в результате ее реакции с остаточным кислородом. Кроме того, хорошо видно по коэффициенту поглощения в полосе C=O , что медь в условиях роста пленки отбирает у этих групп кислород. В результате такого взаимодействия образуется закись меди Cu_2O , характерная колебательная полоса которой наблюдается в ИК спектре, как показано на рис. 5. Сравнение частот квазирамановских полос в спектрах поглощения $a\text{-C:H(Cu)}$ и истинно рамановских полос в спектрах рассеяния (см. рис. 4 и таблицу) показывает, что они совпадают. Это означает, что взаимодействие атомов меди с графитоподоб-

ной составляющей не приводит к разрушению графеновых колец, а изменяет лишь симметрию распределения электронной плотности [4]. Это обстоятельство дает основание полагать, что в той или иной форме имеет место интеркаляция графитоподобных фрагментов меди. Впрочем, следует заметить, что граница графитоподобных и медных нанокластеров может обусловить аналогичные явления. На рис. 3 также показано, что спектр квазирамановских полос имеет дополнительную полосу GG по сравнению с рамановским спектром на рис. 1. Отметим, что ширина рамановской полосы G достаточно велика, чтобы можно было предположить и в этом случае вклад GG . Однако если заметная на рис. 1 полоса $D1$ проявляется в пленках уже с наименьшей концентрацией меди, то полоса GG (рис. 3), характерная для графита [6], лучше проявляется при больших концентрациях меди, как показывает сравнение интегральных интенсивностей гауссовых компонент G и GG на рис. 6, а. Это обстоятельство можно интерпретировать следующим образом: медь при достаточно большой концентрации, образуя медные кластеры, способствует зарождению на их периферии весьма совершенной графитоподобной фазы, о чем говорит близость частот полосы GG и истинно рамановской полосы G графита. Этот вывод совпадает с данными работ [1,2] о зарождении на поверхности металлических нанокластеров графитовой оболочки, т.е. в данном случае об инкапсулировании медных нанокластеров в углеродную оболочку. Таким образом, мы склонны приписать полосу GG активированию квазирамановских мод в оптическом поглощении графитовой оболочкой медных нанокластеров. Полоса G обусловлена графитоподобными нанокластерами, и в $a\text{-C:H}$ (в нашем случае в $a\text{-C:H(Cu)}$) имеет значительный сдвиг в область меньших частот по сравнению с одноименной полосой в совершенном графите — до 60 см^{-1} [7,8]. Как показывают расчеты [10], нарушение дальнего порядка в валентных углах аморфного углерода по сравнению с кристаллическим углеродом действительно может существенно понижать частоты рамановских линий G и D .

4.2. Форма квазирамановских полос

Во всех исследованных в данной работе случаях гауссовы контуры явились наилучшим приближением для разложения экспериментальных ИК спектров на составляющие. Это представляется вполне естественным, поскольку гауссов контур соответствует неоднородному уширению линий, в данном случае характерному для аморфной структуры $a\text{-C:H}$. В дальнейшем мы ограничимся анализом только полос G , D , т.е. поглощением графитовой составляющей, хотя спектр содержит еще и вклад полимероподобных компонент.

Анализ зависимости формы спектральных полос от количества введенной меди сильно затруднен вследствие

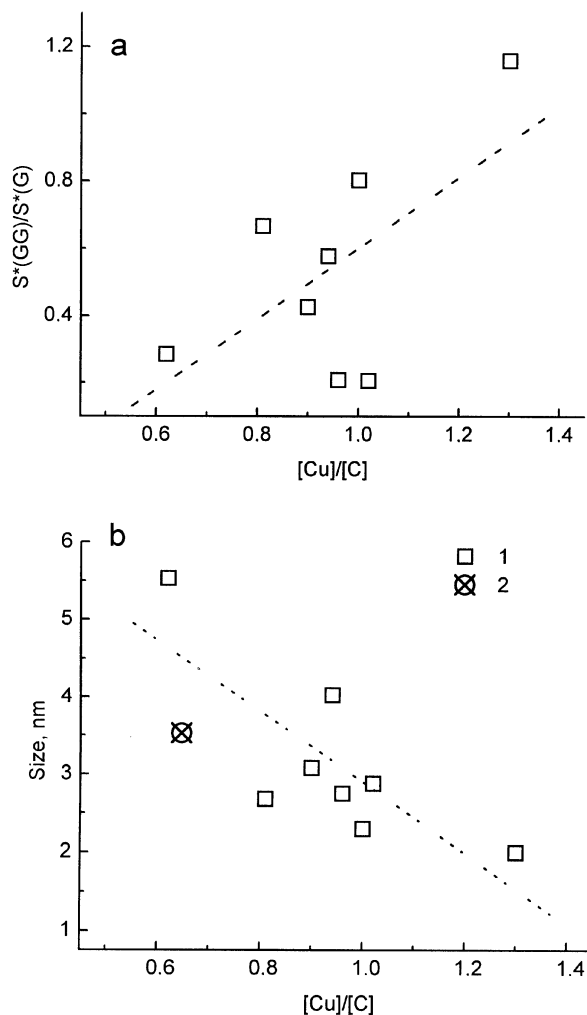


Рис. 6. Соотношение интегральных интенсивностей $S^*(GG)/S^*(G)$ полос GG и G при различном содержании меди (а) и зависимость размера графитоподобных нанокластеров от содержания меди (б) по данным ИК поглощения (1) и рамановского рассеяния (2).

невысокой точности определения всех параметров квазирамановских полос, за исключением их положения. При этом в настоящее время невозможно различить, в какой мере это можно приписать неточности процедуры их определения, а в какой — неточности, свойственной квазирамановским полосам в силу сложности механизма их возникновения в аморфной структуре. Тем не менее для проверки высказанных предположений о природе наблюдаемых полос уже на этой стадии была предпринята попытка установить некоторые корреляции между параметрами полос. Обратимся к обсуждению зависимости отношения интенсивностей полос G и GG от концентрации введенной в пленку меди, представленной на рис. 6, а. Видно, что с ростом содержания меди прослеживается тенденция к относительному росту интенсивности полосы GG , которую можно было бы ожидать при увеличении объемной доли, занимаемой

медными нанокластерами, учитывая сделанное выше предположение о природе этой полосы. О наличии некоторой корреляции между ширинами гауссовых контуров этих же полос свидетельствует рис. 7, а, что, возможно, отражает общность их физической природы. На рис. 7, б видна аналогичная связь ширин гауссовых полос D и $D1$. Здесь следует обратить внимание, что ширина полосы $D1$ растет несколько быстрее по сравнению с D , поскольку связана, как предполагалось выше, с более мелкими графеновыми фрагментами. Представляется интересным провести сравнение ширин рамановских и квазирамановских полос в пленках a -C:H (Cu) состава $[Cu]/[C] = 0.62$ (см. рис. 1 и 2). Нетрудно убедиться, что наблюдается вполне удовлетворительное совпадение ширин полос G , в то время как истинно рамановская полоса D примерно в 2–2.5 раза шире по сравнению с квазирамановской. Особый интерес представляет установление корреляции между интенсивностями полос G и D . Известно, что соотношение интенсивностей позволяет оценить размеры графитоподобных элементов структуры, и поэтому рассмотрим его несколько подробнее.

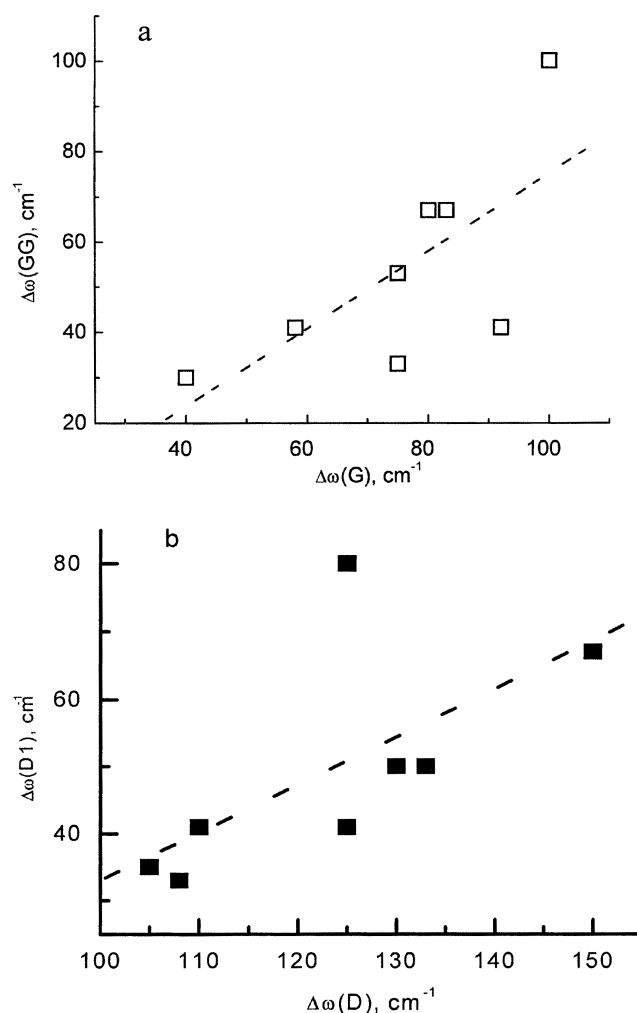


Рис. 7. Соотношение ширин полос $\Delta\omega$ при различном содержании меди: а — полосы GG и G ; б — полосы $D1$ и D .

4.3. Размер графитоподобных кластеров

Оценку размеров графитоподобных нанофрагментов можно произвести, следуя эмпирическому соотношению Туинстра и Коинига (ТК) между их размером и отношением интенсивностей полос G и D [5]. Следует оговориться, что это соотношение в оригинале установлено для мелкодисперсного графита, и для a -C:H его справедливость остается проблематичной. Однако мы воспользуемся соотношением ТК для проверки его применимости к квазирамановским полосам путем сравнения получаемых при этом результатов с независимыми оценками размеров фрагментов графеновых плоскостей и уже опубликованными литературными данными для a -C:H.

На рис. 6, b приведены результаты применения процедуры ТК к квазирамановским полосам G и D в пленках с различным содержанием меди. Несмотря на значительную погрешность оценок, можно заметить тенденцию к уменьшению размеров графитоподобных кластеров с увеличением содержания меди в пленках. Различие размера, полученного из рамановской полосы (точка 2) и из квазирамановской полосы (точка 1 при той же концентрации меди), выходит за рамки погрешностей. Важнее, однако, что в обоих случаях размеры графитовых фрагментов в несколько раз превышают средний размер графитоподобных нанокластеров, непосредственно получаемый с помощью электронного микроскопа [11] или по данным оптических измерений [12]. Следует при этом отметить, что результаты на рис. 6, b находятся в разумном согласии с данными работы [8] для a -C:H.

Нереально большие для аморфной структуры a -C:H размеры кластеров, определенные по методике [5], связаны, по-видимому, с тем обстоятельством, что полоса D в мелкодисперсном графите (для которого разработана методика [5]) формируется граничными модами колебаний, а в a -C:H их плотность значительно уменьшается за счет пассивации графеновых поверхностей водородом. Наконец, различие оценок, получаемых разными методами, может быть связано с тем, что в a -C:H (Cu) возможно взаимодействие фотонов с фононными модами дефектных и поэтому неплоских графеновых поверхностей с эффективно увеличенной поверхностью по сравнению с их плоской проекцией, наблюдаемой в электронном микроскопе. При этом мы должны отметить, что отклонение величин размеров кластеров, измеряемых с помощью электронного микроскопа, от полученных методом ТК в случае a -C:H так же велико, как в случае некоторых сортов графита, но в противоположную сторону [8].

Зависимость размеров кластеров от концентрации меди может вызываться тем, что при малых концентрациях медь предпочтительно взаимодействует с большими по размеру графеновыми фрагментами, для которых отношение интенсивностей полос D к G мало. При дальнейшем увеличении содержания меди доступными оказываются уже только меньшие по размеру кластеры,

для которых это отношение больше. Конечно, нельзя исключить деструктивного воздействия атомов меди.

При обсуждении приведенных выше оценок размеров графеновых фрагментов структуры a -C:H может возникнуть сомнение в правильности разложения квазирамановских полос на компоненты G , GG и $D1$. Выше уже отмечалась некоторая неоднозначность этой процедуры. Однако аргументом в ее пользу может служить то, что в противном случае без такого разложения квазирамановская полоса G оказалась бы неестественно широкой с точки зрения оценки размеров графеновых фрагментов и по сравнению с истинно рамановской полосой.

5. Заключение

На примере a -C:H (Cu) показано более детально, чем это было сделано ранее, что модифицирование пленок a -C:H металлом приводит к появлению в спектрах ИК поглощения квазирамановских полос, во многих отношениях сходных с истинно рамановскими полосами. При достаточно большом содержании меди, когда интенсивность полос рамановского рассеяния уменьшается, исследование колебательных мод с помощью инфракрасной спектроскопии поглощения может оказаться более универсальным. Изучение квазирамановских полос в аморфном углероде, модифицированном различными металлами, позволит количественно исследовать взаимодействие со своим окружением металлических кластеров, инкапсулированных в углеродную матрицу [13].

Авторы благодарны И.И. Новаку за проведение измерений рамановского рассеяния в рамках проекта РФФИ (грант 96-03-40010) и В.М. Лебедеву за проведение измерений обратного резерфордского рассеяния. Работа поддержана РФФИ (гранты № 00-02-17004, 00-02-16994).

Список литературы

- [1] J. Jiao, S. Seraphin. *J. Appl. Phys.*, **83** (5), 2442 (1998).
- [2] T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Bonneau. *Phil. Mag.*, **79** (3), 501 (1999).
- [3] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ*, **65** (9), 186 (1995).
- [4] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТТ*, **41** (5), 868 (1999).
- [5] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [6] H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae, B. Humbert. *J. Appl. Phys.*, **84** (12), 6552 (1998).
- [7] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva. *J. Appl. Phys.*, **80** (1), 440 (1996).
- [8] M.A. Tamor, W.C. Vassell. *J. Appl. Phys.*, **76** (6), 3823 (1994).
- [9] Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Т.А. Полянская, Л.В. Шаронова, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **34** (9), 135 (2000).
- [10] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M.R. Anderson. *Phys. Rev. B*, **30**, 870 (1984).

- [11] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, A.V. Tolmachev. In: *Diamond & Diamond-Like Film Applications*, ed. by P. Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovici, M. Prelas (Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster-Basel, 1998) p. 486.
- [12] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 622 (1998).
- [13] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *Письма ЖТФ*, **24** (14), 66 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Carbon vibrational modes in hydrogenized amorphous carbon modified with copper

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

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

Abstract An activation in the infrared optical absorption of hydrogenized amorphous carbon modified with copper of the quasi-Raman graphen-rings vibrational modes otherwise silent due to symmetry considerations was studied. Parameters of genuine Raman *G* and *D* bands in scattering spectra were compared with those of quasi-Raman *G* and *D* bands activated in infrared optical absorption spectra by copper. A reasonable agreement between frequency values of the Raman and the quasi-Raman *G* and *D* bands is an evidence that the interaction of copper atoms with graphen rings does not destroy the unity of the rings, and may be considered therefore as an elementary act of graphite nanofragment intercalation with copper. Correlations between quasi-Raman and accompanied band parameters were used to identify the observed absorption bands. The ratio of *D* and *G* quasi-Raman band intensities was used to estimate graphite-like clusters size as a function of the copper content.