

Колебательные спектры гидрогенизированного аморфного углерода, модифицированного эрбием и медью

© В.И. Иванов-Омский, А.А. Андреев, Г.С. Фролова

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

(Получена 22 сентября 1998 г. Принята к печати 23 сентября 1998 г.)

1. Введение

Структура гидрогенизированного аморфного углерода ($a\text{-C:H}$) естественным образом связана с богатством аллотропных форм этого элемента, часть из которых, например фуллерены, открыты совсем недавно. Многообразие аллотропных форм отражает большее, чем у других элементов, разнообразие атомных структур на базе трех возможных электронных конфигураций углерода в линейных структурах (sp -гибрид), в тригональном (sp^2 -гибрид) и в тетраэдрическом (sp^3 -гибрид) окружениях соответственно. Наличие в структуре именно тетраэдрического углерода определяет схожесть некоторых свойств $a\text{-C:H}$ и алмаза, что в свое время послужило поводом для наименования его алмазоподобным углеродом (в английской аббревиатуре — DLC). Сосуществование в структуре ($a\text{-C:H}$) углеродов в sp^2 - и sp^3 -состояниях делает эту среду идеальной для исследования равновесия между двумя формами углерода, которое лежит в основе синтеза алмаза и графита. Из практики такого синтеза известно, что различные металлы выступают в роли катализаторов зарождения алмазов, что можно интерпретировать как сдвиг под влиянием металлов равновесия sp^2/sp^3 -конфигураций в сторону последней. Поэтому представляется интересным проследить зарождение алмазной фазы на стадии образования нанокристаллов в модифицированном металлами $a\text{-C:H}$. Однако применение для этих целей традиционных для детектирования алмазов рентгено- и электронно-дифракционных методов, а также рамановского рассеяния наталкивается на существенные трудности. В случае первых — из-за близости параметров кристаллической решетки алмаза и металлов, применяемых в качестве катализаторов, в случае второго — из-за резонансного усиления рамановского рассеяния графитовой составляющей [1], маскирующей меньшее по интенсивности рассеяние алмазной компонентой в случае ее зарождения. По этим причинам для детектирования алмазов в данной работе было выбрано измерение оптического поглощения в области двухфононных частот алмаза, с учетом того что однофононное поглощение в алмазе отсутствует. Трудности, связанные с тем, что поглощение этого вида мало, оказались неожиданно преодоленными благодаря обнаружению механизма аномального усиления двухфононного поглощения в исследованных слоях $a\text{-C:H:Me}$ ($Me = \text{Er, Cu}$) на кремнии.

В настоящей работе исследовалось влияние металлов на колебательный спектр $a\text{-C:H}$. Для примера в качестве металла были избраны медь и эрбий, различающиеся конфигурацией внешней электронной оболочки и атомными радиусами.

2. Детали эксперимента

Пленки $a\text{-C:H:Me}$ ($Me = \text{Er, Cu}$) выращивались методом сораспыления графитовой и металлической мишеней с помощью плоского магнетрона в аргоно-водородной плазме ($80\% \text{Ar} + 20\% \text{H}_2$). Были изготовлены слои $a\text{-C:H:Me}$ с концентрацией металла порядка 10 ат%. Слои выращивались на кремниевых подложках ориентации (100) при температуре подложки около 200°C . Распыление велось в потоке рабочего газа при давлениях $8 \div 9$ мТорр и напряжении на магнетроне $360 \div 380$ В. Оказалось возможным при таких условиях выращивать слои $a\text{-C:H:Me}$ толщиной $0.5 \div 1.0$ мкм. Выращенные слои подвергались одночасовому термическому отжигу в вакууме при температурах в интервале $200 \div 450^\circ\text{C}$.

Для характеристики выращенных слоев использовалась спектроскопия инфракрасного поглощения в области колебательных частот углерод-углеродных и углерод-водородных связей. Оптическое поглощение пленок $a\text{-C:H:Cu}$ измерялось с помощью двухлучевого инфракрасного (ИК) спектрометра Specord 75IR. Наряду с измерением поглощения при нормальном падении излучения (однопроходное поглощение) с целью увеличения контраста измерялось двухпроходное поглощение, которое реализовывалось в геометрии на отражение при угле падения 45° . При этом для предотвращения потерь излучения образец монтировался на зеркале.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены типичные спектры двухпроходного пропускания выращенных слоев, которые демонстрируют их модификацию при введении металлов. Видно, что интенсивность характерных колебательных полос связанного водорода в интервале частот $\omega = 3000 \div 2800 \text{ см}^{-1}$ заметно уменьшается при введении металла. Однако более существенным результатом введения металлов представляется инициирование новых полос в области частот двухфононного поглощения

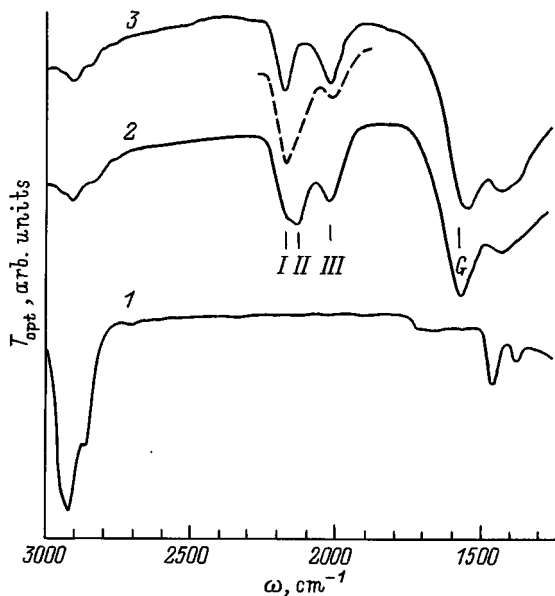


Рис. 1. Спектры двухпроходного пропускания T_{opt} . Пленки: 1 — $a-C:H$; 2 — $a-C:H:Cu$ (штриховая линия — после отжига при $220^\circ C$); 3 — $a-C:H:Er$. I, II, III — полосы поглощения, приведенные в табл. 1.

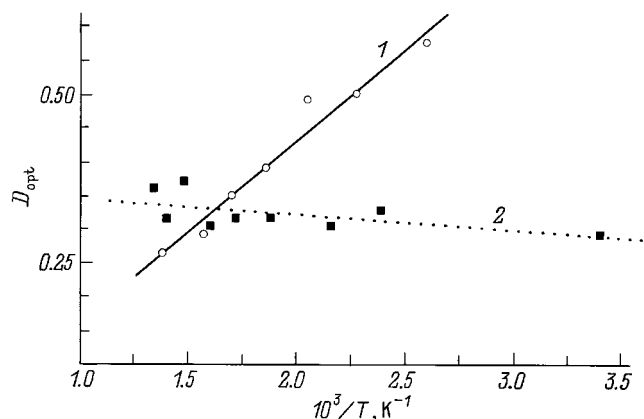


Рис. 2. Температурные зависимости оптической плотности в максимуме псевдорамановской полосы G $a-C:H:Cu$ (1) и $a-C:H:Er$ (2).

алмаза ($2000 \div 2200 \text{ см}^{-1}$ [2]) и в области рамановских частот графита (полоса G $\omega = 1575 \text{ см}^{-1}$ и полоса D с несколько менее определенной частотой в окрестности 1400 см^{-1}) [3]. В табл. 1 представлены для сравнения литературные данные по особенностям полос двухфононного поглощения в объемных алмазах и параметры наблюдаемых нами полос поглощения, инициированных металлами в этом же спектральном диапазоне. В обоих случаях наблюдается меньшее по сравнению с объемными алмазами число особенностей спектра, однако, весьма близкое совпадение частот полос в слоях $a-C:H:Cu$ и $a-C:H:Er$ с частотами двухфононных полос в объемном алмазе позволяет их для кратко-

сти именовать квазиалмазными. Номера полос в табл. 1 совпадают с указанными на рис. 1. Различия в структурах полос, инициируемых эрбием и медью, как следует из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, проявляются в числе наблюдаемых элементов структуры и в частоте господствующей в спектре до отжига полосы. Видно, что в результате отжига при температуре, лишь незначительно превышающей температуру роста слоя, в обоих случаях доминирует полоса I, которая хорошо совпадает по частоте с наблюдаемой в объемном алмазе полосой не выясненной до конца природы, соответствующей некоей двухфононной комбинации в несимметричной точке зоны Бриллюэна [4,5]. При том, что положение полосы III также хорошо совпадает с литературными данными для объемного алмаза, полоса II, наблюдаемая отчетливо лишь в $a-C:H:Cu$ до отжига, сдвинута в низкие частоты на $\sim 16 \text{ см}^{-1}$. Что касается активирования рамановских частот графита в спектрах оптического поглощения, то оно уже ранее наблюдалось при введении меди в $a-C:H$ и приписано интеркаляции графитовых фрагментов медью [3]. Будем для краткости именовать их псевдорамановскими. Известно такое же явление и при легировании $a-C:H$ другими элементами [6]. Можно поэтому думать, что эрбий аналогичным образом взаимодействует с графитовыми фрагментами, интеркалируя их практически без изменения структуры шестичленных колец, о чем можно судить лишь по весьма слабому размягчению соответствующей колебательной моды ($\omega = 1575 \text{ см}^{-1}$ для Cu и $\omega = 1540 \text{ см}^{-1}$ для Er). Этот частотный сдвиг можно приписать различию энергий связи меди и эрбия с графитовыми фрагментами. О существенно большей энергии связи эрбия с графитовыми фрагментами свидетельствует также различие в термической стабильности активированных ими полос. На рис. 2 представлена температурная зависимость оптической плотности D_{opt} в полосе G для слоев $a-C:H:Cu$ и $a-C:H:Er$ в интервале температур $200 \div 475^\circ C$. Нетрудно видеть, что в то время как активированная медью полоса экспоненциально затухает с температурой, аналогичная полоса в случае эрбия даже имеет тенденцию к возгоранию с температурой.

Таблица 1. Характерные особенности квазиалмазных полос двухфононного поглощения

№ полосы	I	II	III
Частота $\omega, \text{ см}^{-1}$	2177	2137	2024
$a-C:H$	—	—	—
$a-C:H:Cu$ до отжига	Плечо	Пик	Пик
$a-C:H:Cu$ после отжига	Пик	Плечо	Пик
$a-C:H:Er$	Пик	—	Пик

Литературные данные

Частота $\omega, \text{ см}^{-1}$	2177	2153	2024
Данные [2,4,5]	Излом	Пик	Пик
Природа полосы	?	LO + LA (L)	TO + TA (W)

Такое поведение псевдорамановской полосы G в слоях a -C:H:Cu и a -C:H:Er коррелирует неким образом с характером термической стабильности квазиалмазных двухфононных полос, как более подробно будет обсуждаться в разд. 4.2.

4. Обсуждение результатов

4.1. Аномально высокое двухфононное поглощение

Совпадение частот двухфононного поглощения в объемных алмазах с частотами полос, наблюдаемых в слоях a -C:H:Cu и a -C:H:Er, предполагает присутствие в них алмазной фазы или по крайней мере фазы, в которой атомы углерода связаны между собой алмазными σ -связями, т.е. фазы тетраэдрического углерода. С другой стороны, сам факт наблюдения двухфононного поглощения в столь тонких пленках означает, что в алмазной фазе, встроенной в содержащую медь или эрбий матрицу аморфного углерода, по-видимому, имеет место необычайно высокий по сравнению с объемными кристаллами алмаза коэффициент двухфононного поглощения. Действительно, оценка коэффициента поглощения в максимуме полосы 2177 см^{-1} дает величину порядка нескольких сотен см^{-1} , в то время как коэффициент поглощения в наиболее сильной двухфононной полосе в объемном алмазе не превышает 14 см^{-1} [2]. В справедливости этой оценки можно убедиться, сравнивая на рис. 1 глубины квазиалмазных полос и полос связанного водорода, которым соответствует коэффициент поглощения порядка 800 см^{-1} [7]. Следует отметить, что выше приведен лишь нижний предел оценки, так как соотношение размеров алмазных включений и фаз аморфного углерода неизвестно. В качестве причины наблюдаемого усиления двухфононного поглощения могут рассматриваться эффекты пространственного ограничения фононов в малых по размерам кристаллических образованиях алмаза, зарождающихся в матрице аморфного углерода. Сделаем оценку размеров нанокристаллов алмаза по ширине наблюдаемых полос, которые имеют полуширину порядка $\delta\omega \approx 30\text{ см}^{-1}$. Воспользуемся далее доступным в аналитической форме законом дисперсии LO-фононов, распространяющихся в решетке алмаза вдоль направления Δ к точке X на границе зоны Бриллюэна [8]. Отвлекаясь от истинной природы фононов, составляющих комбинацию, ответственную за природу квазиалмазных полос, будем полагать для порядковой оценки, что дисперсия фононов всех ветвей вблизи границы зоны Бриллюэна одинакова. Тогда с помощью уравнения (5) работы [8] нетрудно получить

$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{4\mu \sin \pi q - \pi\alpha \sin(\pi q/2)}{M\omega_{\text{LO}}}, \quad (1)$$

где q — безразмерный импульс фонона в долях от максимального q_{max} на границе зоны Бриллюэна; ω —

частота фонона; μ и α — главные борновские силовые константы взаимодействия для первых и вторых ближайших соседей соответственно; M — масса атома углерода. Кроме того, из дисперсионного уравнения (5) в [8] для границы зоны Бриллюэна ($q = 1$) может быть получено дополнительное соотношение

$$\mu = \frac{M}{32} (2\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{Ra}}^2), \quad (2)$$

где ω_{Ra} — рамановская частота для алмаза (1332 см^{-1}) и ω_{LO} — частота полосы, что вместе с соотношением $\alpha = 7.28\mu$ [8] дает возможность для продольных оптических фононов на границе зоны Бриллюэна в алмазе получить оценку величины дисперсионного отношения $\delta\omega/\delta q \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Тогда масштаб размеров нанокристаллов алмаза δx можно оценить из соотношения $\delta x \cdot \delta q = 1$, где $\delta q = 5 \cdot 10^2 \delta\omega(\pi/a)$ (a — параметр решетки алмаза), что для приведенной выше экспериментальной величины $\delta\omega \approx 30\text{ см}^{-1}$ дает величину порядка $\delta x \approx 20\text{ \AA}$. Этот размер достаточно мал, чтобы сделать вклад поверхностных фононных мод существенным, а также обусловить эффекты локального электромагнитного поля. Кроме того, как показывают результаты молекулярно-динамических расчетов [9], увеличение вклада квазисвободной поверхности с уменьшением размера частиц ведет к росту ангармоничности фононов за счет релаксации поверхностных атомов, увеличивая таким образом двухфононное поглощение. Возможно, один из этих факторов или их совокупность могут быть ответственны за наблюдаемое нами аномально высокое двухфононное поглощение.

4.2. Интеркаляция графитовых фрагментов и усиление поглощения

Активирование в оптических спектрах псевдорамановских полос G и D позволяет выявить ряд особенностей взаимодействия металлов с графитовыми фрагментами структуры a -C:H. Размеры этих фрагментов согласно оптическим и электронно-микроскопическим данным порядка нескольких нм [10]. Можно ожидать, что число графитовых плоскостей в таких фрагментах не превышает числа шестичленных углеродных колец в этих плоскостях, которое в среднем порядка 4–6. Малые размеры фрагментов облегчают, с одной стороны, интеркаляцию их металлом, равно как и обратный процесс [11], с другой стороны, позволяют воспользоваться сравнительно простой моделью для расчета элементарного акта интеркаляции [12]. В случае меди этот расчет дает для энергии связи с графитовым кластером из четырех шестичленных колец величину порядка 0.4 эВ . В случае фрагмента больших размеров эта величина окажется меньше.

Предполагая, что оптическая плотность в максимуме полосы G пропорциональна концентрации интеркалированных (адсорбированных) атомов, можно с помощью ИК спектроскопии оценить энергию связи металла с

Таблица 2. Частоты полосы G

Состав слоя	Частота полосы ω , см^{-1}		
	до отжига	после отжига при 200°C	после отжига при 400°C
$a\text{-C:H:Cu}$	1577	1540	—
$a\text{-C:H:Er}$	1540	1540	1500

графитовым фрагментом по температурной зависимости интенсивности полосы. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что имеется область температур, в которой число интеркалирующих атомов меди уменьшается экспоненциально с ростом температуры. Энергия активации разрыва связи интеркалянта с графитовым фрагментом (энергия дезинтеркаляции), определенная по наклону экспоненциального участка, оказывается в случае меди порядка 65 мэВ. При этом мы отождествили оптическую "активность" атомов, адсорбированных на внешних гранях графитового фрагмента, и атомов в межплоскостных позициях (истинных интеркалянтов). Видно, что экспериментальная оценка энергии активации дезинтеркаляции оказывается в несколько раз меньше вышеприведенной теоретической величины энергии связи атома меди с графитовым фрагментом [12]. Тому может быть ряд причин, среди которых: использование упрощенной модели элементарного акта интеркаляции, большее число шестичленных колец в актуальных графитовых фрагментах и подбарьерный механизм дезинтеркаляции (термостимулированное туннелирование). Однако для дальнейшего важно подчеркнуть, что теория [12] предсказывает перенос электрона от атома меди к графитовому фрагменту, т. е. медь в данном случае выступает в качестве донора электрона в зону графитового фрагмента. Таким образом, взаимодействие меди с графитовым фрагментом наряду с активированием в оптических спектрах псевдорамановских полос проявляется также в увеличении концентрации π -электронов в графитовых фрагментах. Сравнение представленных на рис. 2 температурных зависимостей оптической плотности G -полосы показывает, что полоса, активированная эрбием, обладает более высокой термической стабильностью, что свидетельствует о большей энергии связи атомов эрбия с графитовыми фрагментами. В рамках подхода, развитого в [12], увеличение энергии связи эрбия с графитовым фрагментом может быть связано с большим, по сравнению с медью, числом s -электронов во внешней оболочке. С этой же разницей, по-видимому, связано заметное размягчение графитовой фононной моды, соответствующей полосе G , в случае $a\text{-C:H:Er}$ (1540 см^{-1}) по сравнению с типично графитовой величиной для $a\text{-C:H:Cu}$ (1580 см^{-1}), как видно из табл. 2.

Как видно из рис. 1, табл. 1 и 2, на проявление характерных особенностей спектров пропускания пленок $a\text{-C:H:Cu}$ оказывает влияние термический отжиг. Обращает на себя внимание эквивалентность результатов

дополнительного термического отжига в случае введения меди и эрбия. В обоих случаях господствующей оказывается полоса 2177 см^{-1} . Природа этой полосы остается неясной даже в случае объемных алмазов, как уже говорилось ранее. Гипертрофированное усиление этой моды в случае нанокристаллов позволяет предположить ее связь с фононными модами, активированными нарушением дальнего порядка, или локальными модами, обусловленными дефектами. В первом случае имеется в виду ограниченное нарушение дальнего порядка с сохранением псевдосимметрии ближайшего к алмазной решетке по группе симметрии политопа, например, политопа 240 [13]. В этом смысле можно полагать, что господство полосы 2177 см^{-1} отражает несколько более высокую симметрию нанокристалла, зародившегося в аморфной матрице, по сравнению с объемным алмазом. Что касается полосы H , которая преобладает в $a\text{-C:H:Cu}$ до отжига, то следует обратить внимание на ее частотный сдвиг по сравнению с объемным алмазом для комбинации продольных фононных мод, распространяющихся в плоскости (111). Наблюдаемое размягчение фононных мод в этой плоскости может быть связано с экранированием связанных с ними электрических полей зарядами в матрице. Можно предположить, следуя модели зарождения алмазов через посредство графитовой составляющей [14], что имеет место эпитаксиальное наращивание алмазных нанокристаллов на грани (0001) графитовых фрагментов. О существовании в исследованных пленках графитовых фрагментов, на которых способны зародиться алмазные нанокристаллы, можно судить по активированным в ИК спектрах (рис. 1) псевдорамановским полосам G и D . В результате такого эпитаксиального наращивания алмазный нанокристалл растет в направлении, перпендикулярном своей грани (111), а комбинация продольных фононных мод, распространяющихся в плоскости этой грани в непосредственной близости к интерфейсу алмаз-графит, эффективно релаксируют благодаря взаимодействию с электронами графитовой подложки. Следует при этом принять во внимание, что взаимодействие атомов меди с графитовыми фрагментами увеличивает в них концентрацию свободных электронов [12], усиливая это взаимодействие. Возможно, что связанные с этим взаимодействием локальные изменения проводимости матрицы ответственно за аномальное усиление электромагнитного поля, генерируемого излучением при двухфононном поглощении в наноалмазах. Таким образом, можно полагать, что усиление двухфононного поглощения тесным образом связано с интеркалированием металлами графитовых фрагментов, на которых происходит зарождение алмазных нанокристаллов. Об этом, в частности, свидетельствует наблюдаемая при термической обработке слоев корреляции в возгорании и затухании квазиалмазных полос с поведением псевдорамановских графитовых полос, как можно убедиться, сопоставляя данные, приведенные на рис. 2 и 3. Температурный интервал возгорания квазиалмазных линий в случае $a\text{-C:H:Cu}$ соответствует росту эффективно-

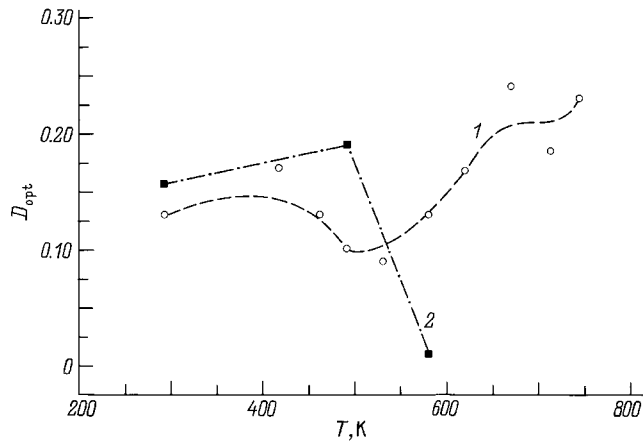


Рис. 3. Температурные зависимости оптической плотности в максимуме квазиалмазной полосы $a\text{-C:H:Er}$ (1) и $a\text{-C:H:Cu}$ (2).

сти интеркаляции с ростом температуры. Дальнейшее повышение температуры активирует дезинтеркаляцию, как видно из температурного хода оптической плотности G -линии (рис. 2). Малая величина энергии связи атома меди с графитовым фрагментом определяет узкий температурный интервал, в котором реализуется интеркаляция графитовых фрагментов медью и, соответственно, наблюдаются квазиалмазные полосы. Температурная зависимость оптической плотности квазиалмазной полосы в $a\text{-C:H:Er}$ имеет более сложный ход в середине температурного интервала (рис. 3), по-видимому, из-за перестройки водородной части каркаса [15]. Однако ее температурная стабильность вполне коррелирует со стабильностью G -полосы, обусловленной большей энергией связи эрбия с графитовым фрагментом, как отмечалось выше.

5. Заключение

Введение не образующих карбиды металлов Cu и Er в структуру гидрогенизированного аморфного углерода при их магнетронном сораспылении с графитом приводит к интеркалированию ими наноразмерных графитовых фрагментов структуры. В обоих случаях наблюдается гигантское усиление поглощения в области двухфонных частот алмаза. Остается неясной роль интеркалянтов в зарождении в $a\text{-C:H:Me}$ алмазов. Возможно, что наноалмазы зарождаются в гидрогенизированном аморфном углероде в процессе магнетронного распыления графита без участия металлов [16], но нельзя исключить и их каталитической активности в этом процессе. Во всяком случае явление интеркалирования графитовых фрагментов $a\text{-C:H}$ металлом имеет важное значение для наблюдения в тонких слоях наноалмазов путем регистрации столь слабого в объемном алмазе двухфонного поглощения. Размеры регистрируемых таким образом наноалмазов порядка 20 Å. Поразительным является то,

что в кристаллах размером порядка пяти параметров решетки практически сохраняются параметры фононного спектра объемного кристалла алмаза. Причиной этого, по-видимому, является большая жесткость кристаллической решетки алмаза, обусловленная большой энергией связи атомов углерода в этой структуре.

Работа была поддержана РФФИ (грант 97-02-18110) и частично Аризонским университетом.

Авторы признательны Т.К. Звонаревой за предоставление слоев $a\text{-C:H:Cu}$ и С.Г. Ястребову за обсуждение возможного механизма усиления двухфонного поглощения в наноалмазах в $a\text{-C:H:Me}$. Мы благодарны А.Л. Талису за привлечение внимания к модульной структуре алмазов.

Список литературы

- [1] S. Matsumuma. *Thin Sol. Films*, **306**, 17 (1997).
- [2] F.A. Johnson. *Progr. in Semicond.*, **9**, 181 (1965).
- [3] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ*, **65**, 186 (1995).
- [4] J.L. Warren, J.L. Varnell, G. Dolling, R.A. Cowley. *Phys. Rev.*, **153**, 805 (1967).
- [5] G. Dolling, R.A. Cowley. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **88**, 463 (1966).
- [6] J.H. Kaufman, S. Metin, D. Saperstein. *Phys. Rev. B*, **39**, 13 053 (1989).
- [7] P. Couderc, Y. Catherine. *Thin Sol. Films*, **146**, 93 (1987).
- [8] R. Tubino, J.L. Birman. *Phys. Rev. B*, **15**, 5843 (1977).
- [9] J.M. Dickey, A. Paskin. *Phys. Rev. B*, **1**, 851 (1970).
- [10] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, A.V. Tolmachev. *J. Chem. Vapor Deposition*, **5**, 198 (1997).
- [11] V.I. Ivanov-Omskii. In: *Diamond Based Composites and Related Materials*, ed. by M. Prelas [NATO ASI Ser. 3 (Kluwer, Dordrecht, 1997) v. 38, p. 171].
- [12] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **32**, 931 (1998).
- [13] R. Mosseri, D.P. DiVincenzo, J.F. Sadoc, M.H. Brodsky. *Phys. Rev. B*, **32**, 3974 (1985).
- [14] J.C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, Y. Wang. *Phil. Trans. Royal Soc. Lond. A*, **342**, 195 (1993).
- [15] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **23**(7), 1 (1997).
- [16] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmachev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag. B*, **76**, 973 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Vibrational spectra of hydrogenated amorphous carbon modified with erbium and copper

V.I. Ivanov-Omskii, A.A. Andreev, G.S. Frolova

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

Abstract Vibrational spectra of hydrogenated amorphous carbon films that contained graphite fragments intercalated with metals, which do not form carbides, have been studied. The films were grown on silicon substrates by ion co-sputtering of graphite and metal targets in argon–hydrogen plasma, using a planar DC magnetron. An anomalous enhancement of infrared absorption into the two-phonon frequencies of diamond and activation of pseudo-Raman bands of graphite were observed. A correlation between the two-phonon and pseudo-Raman bands was found. A mechanism of the two-phonon absorption enhancement is discussed in the framework of the model suggested according to which diamond nanocrystals of about 2 nm size are nucleated upon graphite fragments intercalated with copper. Phonon confinement phenomena are considered to be the cause of a giant enhancement of the two-phonon absorption.