

# Однофононные рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом

© Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Омский

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

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2002 г.)

Исследованы возбуждаемые в видимой области однофононные рамановские спектры композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  с сопоставимым содержанием металла и углерода в области частот  $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям углеродных  $sp^2$ -связей. В экспериментальных спектрах наблюдались широкие полосы  $G$  и  $D$ , характерные для немодифицированных пленок  $a\text{-C:H}$ , а также некоторые дополнительные особенности. Разложение спектров на гауссовы компоненты позволило проследить изменение рамановских сдвигов и вкладов в спектр отдельных компонент в зависимости от содержания металла и термического отжига. На этой основе с учетом известных данных для углеродных  $sp^2$ -систем показано, что введение Cu или Co способствует росту и упорядочению графитоподобных нанокластеров в  $a\text{-C:H}$ , причем в случае Co эффект оказывается существенно сильнее. Показано, что стимулированный металлами процесс графитизации включает в себя разрыв углеродных связей с образованием коротких цепочечных фрагментов и сшивание их с формированием нанокластеров ароматических колец. Качественно аналогичная перестройка  $sp^2$ -структуры происходит при термическом отжиге. Согласно оценкам, при исследованных концентрациях Cu и Co линейные размеры графитоподобных кластеров  $L_a$  меняются в пределах от  $\sim 0.8\text{ nm}$  в неотожженном  $a\text{-C:H}$  до  $\sim 1.0$  и  $\sim 1.2\text{ nm}$  в отоженных  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  соответственно. При этом примерное число ароматических колец в кластерах возрастает от 12 до 16 (Cu) и 20 (Co).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку работы (гранты № 00-02-17004, 03-02-16289).

Известно, что при совместном распылении графита и металла в атмосфере водорода можно получить композитные пленки аморфного гидрированного углерода с различным содержанием металла —  $a\text{-C:H(Me)}$  ( $Me = \text{Cu, Co, Mo, Ni}$ ) [1–3]. При достаточно высоком содержании металла можно надеяться на получение в таких композитах системы наноразмерных металлических кластеров высокой плотности, встроенных в углеродно-водородную среду  $a\text{-C:H}$  [4,5]. В этом случае  $a\text{-C:H}$  будет выступать в роли стабилизирующей матрицы, без которой система свободных изолированных нанокластеров металла была бы термодинамически и химически неустойчива. Подобные композиты могут оказаться перспективными для нанoeлектроники и, в частности, для создания устройств записи и хранения информации с высокой плотностью записи. Возможности  $a\text{-C:H}$  как матрицы обусловлены уникальной способностью атомов углерода образовывать валентные связи с различной гибридизацией внешних электронов от  $sp^1$ - до  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типа и кластеризации атомов с одинаковым типом гибридизации. В результате в  $a\text{-C:H}$  могут сосуществовать по-разному координированные структурные фрагменты: цепочечные, плоские и искривленные графеноподобные или алмазоподобные [6,7], а при введении инородных включений обеспечивается возможность адаптации („подстройки“) к ним ближнего и так называемого среднего порядка окружающих углеродных структур. Благодаря этому свойству удастся, например,

с помощью технологии дугового разряда инкапсулировать в углеродную оболочку металлические нанокластеры [8,9].

Для оптимизации технологии и успешного применения композитных пленок на основе  $a\text{-C:H}$  с встроенными нанокластерами металлов необходимо знать, как введение того или иного металла воздействует на структурную организацию углеродо-водородной матрицы. В настоящей работе приводятся результаты исследования этой проблемы для пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  методом видимой рамановской спектроскопии в области однофононных углеродных полос. Поскольку в отличие от меди кобальт легко вступает в химическое взаимодействие с углеродом с образованием метастабильного карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ , представлялось полезным сравнить влияние этих металлов на структуру матрицы при различных концентрациях, а также в зависимости от термической обработки. Особый интерес пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  вызывают в связи с магнитными свойствами примеси Co.

Рамановская спектроскопия как весьма информативный неразрушающий метод играет значительную роль в изучении структуры различных углеродных материалов, в том числе аморфных пленок  $a\text{-C:H}$ . В то время как в однофононных рамановских спектрах совершенных монокристаллов графита наблюдается всего одна известная узкая линия  $G$  при  $1581\text{ cm}^{-1}$ , в  $a\text{-C:H}$ , как правило, видны две очень широкие перекрывающиеся полосы с максимумами в области

1540–1560 и 1340–1370  $\text{cm}^{-1}$  — так называемые полосы  $G$  и  $D$  [10–12], соответствующие аналогичным, но более узким полосам  $G$  и  $D$  в спектре нанокристаллического графита ( $nc-G$ ) [13,14]. Иногда полоса  $D$  в спектрах аморфных пленок не разрешается на фоне полосы  $G$  и выглядит как ее низкочастотное плечо [11,12]. Детальные исследования [12] показали, что положение обеих рамановских полос  $G$  и  $D$  в  $a-C:H$  зависит от длины волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{exc}}$ , а при заданном  $\lambda_{\text{exc}}$  положение максимумов, ширина и относительная интенсивность полос зависят от технологических условий приготовления пленок. В видимой области спектра рамановское рассеяние в  $a-C:H$  определяется в основном  $sp^2$ -координированными углеродными кластерами, поскольку именно для них, а не для  $sp^3$ -фрагментов в этом случае выполняется условие резонансного возбуждения на электронных переходах между  $\pi$ - и  $\pi^*$ -состояниями краев валентной зоны и зоны проводимости [15], и сечение рассеяния максимально. Неоднородное уширение полос  $G$  и  $D$  связывается с распределением  $sp^2$ -кластеров по размерам, и при заданном  $\lambda_{\text{exc}}$  максимальный вклад в полосы  $G$  и  $D$  вносят те из  $sp^2$ -фрагментов, для которых щель между  $\pi$ - и  $\pi^*$ -состояниями равна энергии кванта возбуждения.

Первые рамановские спектры композитных пленок  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$  с фиксированным высоким содержанием металла были приведены недавно в [16,17]. Там же по углеродным ИК спектрам поглощения в  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$  с разным содержанием  $Cu$  и  $Co$  изучалось взаимодействие этих металлов с матрицей  $a-C:H$ . Если ранее было показано, что медь активирует в ИК спектре так называемую квазирамановскую полосу  $G$ , близкую по положению к полосе  $G$  в рамановском спектре  $a-C:H$  и неактивную в ИК спектре  $a-C:H$  [18], то в [16] при достаточно высокой концентрации  $Cu$  в ИК спектре  $a-C:H(Cu)$  обнаруживалась более высокочастотная компонента  $GG$ , близкая к линии  $G$  графита. Отсюда сделан вывод о том, что медь способствует графитизации матрицы  $a-C:H$ . Заметим, что по рамановским спектрам был обнаружен эффект графитизации в  $a-C:H$  при введении небольших добавок молибдена и никеля [2]. По данным [17], кобальт тоже активирует полосу  $G$  в ИК поглощении, однако компонента  $GG$  в ИК спектре  $a-C:H(Co)$  не выделялась, а из существенного усиления других компонент следовало, что кобальт разрушает графитоподобные фрагменты в  $a-C:H$ . Активацию квазирамановской полосы  $G$  включениями кобальта по аналогии с медью [19] можно связывать с изменениями правил отбора при ИК поглощении в графитоподобных кластерах при взаимодействии их с атомами металла.

В настоящей работе при фиксированном значении  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  прослеживаются изменения параметров полос  $D$  и  $G$  в рамановских спектрах углерода, вызванные модифицированием пленок  $a-C:H$  медью и кобальтом при сопоставимых атомных концентрациях металла и углерода, в зависимости от содержания металла,

а также в результате термического отжига модифицированных пленок. Путем сопоставления полученных результатов с известными данными для  $a-C:H$  делаются выводы об индуцированных металлами структурных изменениях в  $sp^2$ -подсистеме углеродно-водородной матрицы композитных пленок  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$ .

## 1. Приготовление образцов и измерения

Пленки  $a-C:H$  получались методом магнетронного распыления графитовой мишени (катода) на постоянном токе в аргоно-водородной плазме (80%  $Ar + 20\% H_2$ ). Для введения меди или кобальта в  $a-C:H$  на графитовый катод накладывались кобальтовые или медные пластины. Изменение концентрации вводимого металла осуществлялось за счет изменения соотношения площадей металлической и графитовой мишеней. Пленки осаждались на нагретые до  $200^\circ\text{C}$  подложки из монокристаллического кремния марки КДБ-20 с ориентацией плоскости поверхности (100). В распылительной камере предварительно создавался вакуум на уровне остаточного давления  $10^{-6}$  Торр. Осаждение пленок производилось в потоке рабочего газа при давлении  $10^{-2}$  Торр и плотности ионного тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$ . Скорость роста пленок составляла 2–7  $\text{nm/min}$ . Ряд выращенных пленок подвергался вакуумному термическому отжигу в течение 1 часа при температуре  $T_a = 380^\circ\text{C}$ .

Содержание металла в пленках  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$  характеризовалось атомным соотношением металл/углерод ( $[Cu]/[C]$  и  $[Co]/[C]$ ), определявшимся методами обратного резерфордовского рассеяния и мгновенных ядерных реакций, подобно тому как это делалось в работе [20]. Измерения проводились на образцах  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$ , в которых атомная доля металла относительно углерода до отжига соответствовала  $[Cu]/[C] = 0.62, 1.00$  и  $[Co]/[C] = 0.35, 0.50, 0.73$ .

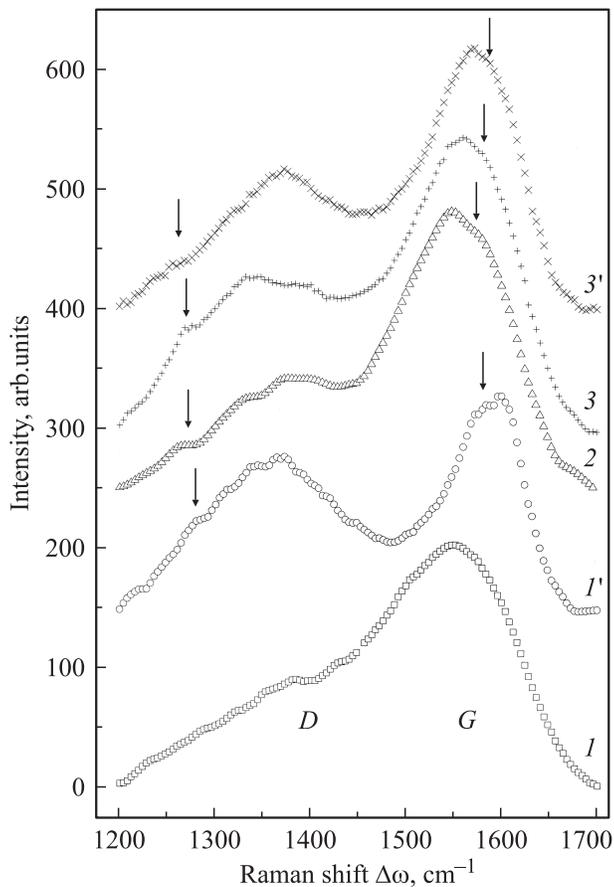
Интенсивность рамановского рассеяния от пленок  $a-C:H(Cu)$  и  $a-C:H(Co)$ , а также „чистого“  $a-C:H$  измерялась с помощью спектрометра SPEX Ramalog при возбуждении неполяризованным излучением аргонового лазера на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  при интенсивности  $\sim 5 \text{ W/cm}^2$ . Измерение рассеяния производилось в геометрии на отражение при нормальном падении возбуждающего света. Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 2. Результаты измерений

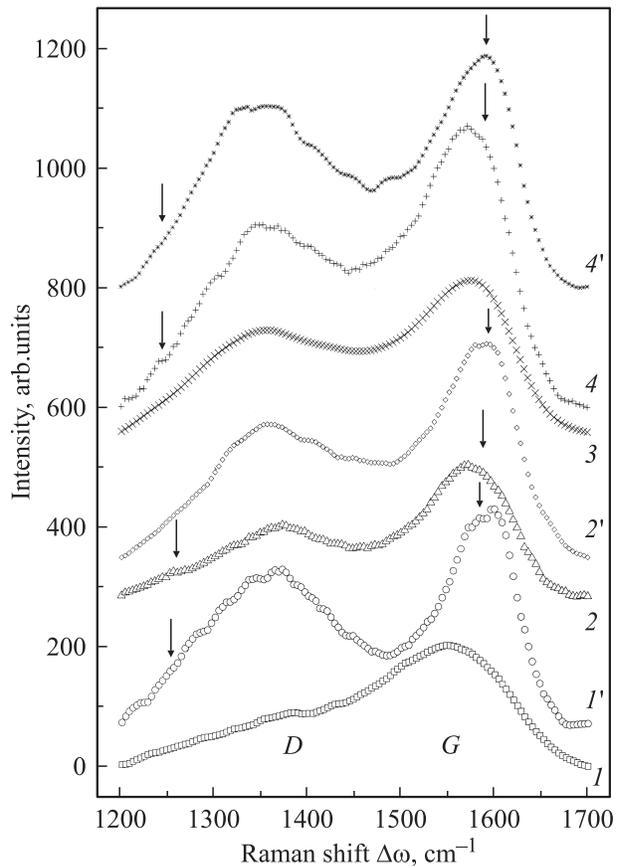
**2.1. Экспериментальные данные.** На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные рамановские спектры модифицированных пленок  $a-C:H(Cu)$  (рис. 1) и  $a-C:H(Co)$  (рис. 2) с разным содержанием  $Cu$  и  $Co$  до и после термического отжига. Для сравнения показаны также спектры немодифицированной пленки  $a-C:H$  до и после отжига. Следует отметить, что с введением

металла существенно возрастает поглощение в пленках в актуальном спектральном диапазоне и как следствие значительно снижается не только уровень люминесцентного фона, но и величина сигнала рассеяния и отношения сигнал/шум. На рис. 1, 2 приведены сглаженные спектры после вычитания интенсивности люминесцентного фона.

Как видно из рисунков, введение металла приводит к тому, что в рамановском спектре начинает разрешаться полоса *D*, причем ее абсолютный максимум в случае неотожженных пленок имеет тенденцию к смещению в сторону меньших частот при возрастании содержания металла. Положение абсолютного максимума полосы *G* в спектрах неотожженных пленок оказывается менее чувствительным к содержанию металла. В случае меди при  $[Cu]/[C]=0.62$  пик *G* находится вблизи  $1550\text{ cm}^{-1}$ , как и в немодифицированной пленке *a-C:H*, и лишь при более высоком содержании *Cu* ( $[Cu]/[C]=1.0$ ) оказывается немного смещенным в сторону более высоких частот ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ). При введении кобальта заметное смещение пика *G* в сторону высоких частот наблюдается при более низком содержании *Co*. Так, при  $[Co]/[C]=0.35$  максимум *G* находится вблизи  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Однако с ро-



**Рис. 1.** Рамановские спектры пленок *a-C:H* (*I*, *I'*) и *a-C:H(Cu)* (*2*, *3*, *3'*) с различным содержанием *Cu* до (*I–3*) и после термического отжига (*I'*, *3'*).  $[Cu]/[C]$ : *I*, *I'* — 0; *2* — 0.62; *3*, *3'* — 1.0.

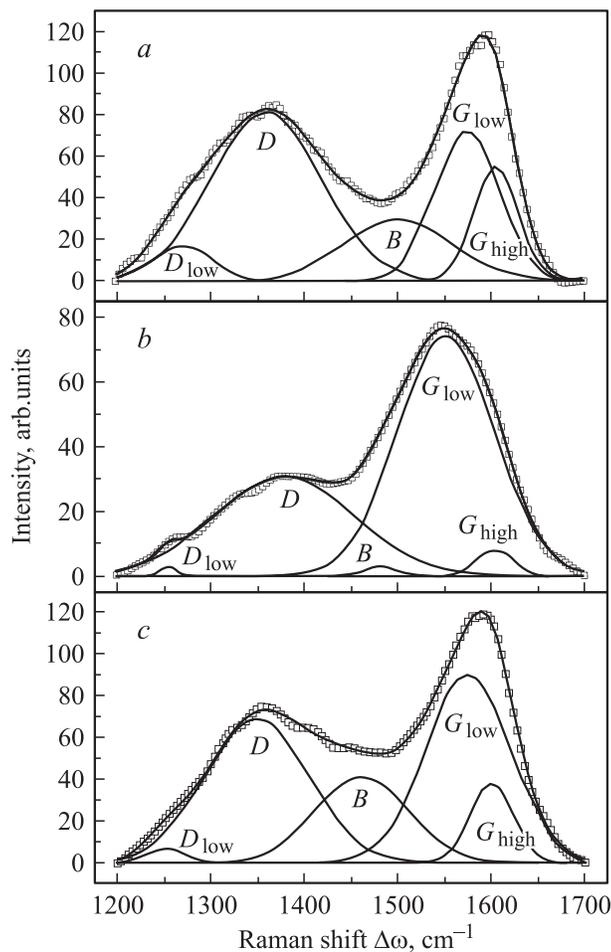


**Рис. 2.** Рамановские спектры пленок *a-C:H* (*I*, *I'*) и *a-C:H(Co)* (*2*, *2'*, *3*, *4*, *4'*) с различным содержанием *Co* до (*I–4*) и после термического отжига (*I'*, *2'*, *4'*).  $[Co]/[C]$ : *I*, *I'* — 0; *2*, *2'* — 0.35; *3* — 0.5; *4*, *4'* — 0.73.

стом содержания *Co* в неотожженных пленках положение пика *G* практически не меняется.

Отжиг всегда приводит к еще более отчетливому разрешению в спектре полосы *D* и заметному смещению абсолютного максимума полосы *G* в сторону более высоких частот. Этот эффект наблюдается независимо от содержания металла и в композитных пленках *a-C:H(Cu)* и *a-C:H(Co)*, и в чистом *a-C:H*. В последнем случае, как видно из рис. 1 и 2, величина смещения наибольшая  $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ . В пленках *a-C:H(Co)* и *a-C:H(Cu)* смещение пика *G* в результате отжига составляет  $\sim 20$  и  $\sim 13\text{ cm}^{-1}$  соответственно.

**2.2. Разложение экспериментальных спектров на компоненты.** Анализ экспериментальных спектров проводился с помощью разложения на гауссовы компоненты. Использование гауссовой формы для отдельных компонент представляется оправданным, поскольку она описывает неоднородное уширение спектральных полос, свойственное неупорядоченным структурам. Действительно, колебания того или иного типа, вносящие вклад в рамановский спектр в аморфной структуре, могут быть сдвинуты по частоте относительно своего положения в упорядоченном аналоге в зависимо-



**Рис. 3.** Примеры разложения рамановских спектров на гауссовы компоненты. *a* — *a*-C:H (кривая 1' на рис. 1,2); *b* — *a*-C:H(Cu) при [Cu]/[C]=0.62 (кривая 2 на рис. 1); *c* — *a*-C:H(Co) при [Cu]/[C]=0.35 (кривая 2 на рис. 2).

сти от случайных напряжений и локальных искажений структуры, ответственной за эти колебания. Анализ поведения максимума и интегральной интенсивности той или иной компоненты при изменении содержания металла или отжиге позволяет установить основные закономерности структурной перестройки для наиболее репрезентативных локальных конфигураций. Простота описания с помощью гауссовых контуров оказывается важным преимуществом при выявлении нескольких спектральных компонент в структурированных спектрах. Это было продемонстрировано, в частности, при анализе инфракрасных (ИК) спектров поглощения пленок *a*-C:H(Cu) [16] и *a*-C:H(Co) [17].

В рамановских спектрах на рис. 1 и 2 в ряде случаев на фоне широких полос *G* и *D* также видны особенности, хотя и менее выраженные, чем в ИК спектрах [16,17]. С учетом указанного выше низкого уровня сигнала при разложении спектров принимались во внимание только те особенности, которые повторяются в разных спектрах и, скорее всего, не являются следствием ошибки экспе-

римента (отмечены стрелками на рис. 1 и 2). К числу таких особенностей относится плечо на высокочастотном склоне полосы *G* в спектрах *a*-C:H(Cu) (кривые 2, 3, 3' на рис. 1) и проявляющееся как плечо (кривые 2, 4 на рис. 2) или максимум (кривые 2', 4' на рис. 2) в спектрах пленок *a*-C:H(Co), а также как плечо на низкочастотном склоне полосы *G* в спектре отожженного *a*-C:H, не содержащего металл (кривая 1'). Воспроизводящейся в разных спектрах особенностью является плечо на низкочастотном склоне полосы *D*, наблюдаемое на всех образцах *a*-C:H(Cu), отожженном *a*-C:H (кривые 1', 2, 3, 3' на рис. 1) и менее заметное в случае *a*-C:H(Co) (кривые 2, 4, 4' на рис. 2). Учет перечисленных особенностей делает процедуру разложения спектров более определенной, хотя и не может полностью исключить некоторую неоднозначность результатов. На рис. 3, *a-c* приведены примеры разложения рамановских спектров для разных типов образцов.

Величина рамановского сдвига  $\Delta\omega$  (положение максимума) и вклад отдельных гауссовых компонент в суммарную интенсивность рассеяния в рассматриваемой области спектра *s*, найденные в результате компьютерного разложения спектров на рис. 1 и 2 для всех образцов *a*-C:H, *a*-C:H(Cu) и *a*-C:H(Co), сведены в Таблицу. Точность определения значений  $\Delta\omega$  была не хуже  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Величина *s* определялась как отношение интегральной интенсивности данной компоненты к суммарной интенсивности всех компонент, вносящих вклад в рассеяние в рассматриваемом диапазоне частот. В Таблице приведены также значения отношения интенсивностей полос *D* и *G*,  $I_D/I_G$ , вычислявшихся по высоте наблюдаемых пиков (абсолютных максимумов) интенсивности  $I_{D \max}/I_{G \max}$ . Использование для оценки  $I_D/I_G$  интегральных интенсивностей полос *G* и *D*, состоящих из существенно перекрывающихся компонент разной природы, приводило бы к неоднозначности результата. Величины  $I_{D \max}$  и  $I_{G \max}$  соответствуют наиболее вероятным структурным конфигурациям  $sp^2$ -координированных атомов углерода, и по ним удобно судить об эволюции таких типичных конфигураций при изменении содержания металла или отжиге.

Из Таблицы видно, что спектры всех образцов за исключением *a*-C:H без металлов хорошо описываются четырьмя-пятью компонентами. Для неотожженной пленки *a*-C:H соответствующие компоненты, по видимому, также вносят свой вклад в спектр, но из-за их сильного перекрытия многокомпонентный рамановский спектр выглядит бесструктурным (кривые 1 на рис. 1,2) и хорошо описывается лишь двумя очень широкими гауссовыми контурами, отвечающими полосам *G* и *D*. Для образцов, содержащих Cu или Co, как и для отожженной пленки *a*-C:H, разложение дает в области полосы *G* две или три гауссовы компоненты — низкочастотные  $G_{\text{low}}$  или  $G_{\text{low1}}$  и  $G_{\text{low2}}$  и высокочастотную  $G_{\text{high}}$  — что отражает наблюдаемую асимметрию полосы *G*. При этом максимумы  $G_{\text{low}}$  или  $G_{\text{low1}}$  и  $G_{\text{low2}}$  находятся по частоте ниже, а максимум  $G_{\text{high}}$  — выше

Параметры компонент рамановских спектров и размерные характеристики графитоподобных нанокластеров для пленок  $a\text{-C:H}\langle\text{Cu}\rangle$ ,  $a\text{-C:H}\langle\text{Co}\rangle$  и  $a\text{-C:H}$  до и после термического отжига

Пленка	[Me]/[C]*	Отжиг	Рамановский сдвиг $\Delta\omega$ , $\text{cm}^{-1}$ / Относительная интенсивность $s, \%$					$I_D/I_G$	$L_a, \text{\AA}$	$M$
			$G_{\text{low}}$	$G_{\text{high}}$	$D$	$D_{\text{low}}$	$B$			
$a\text{-C:H}$	0	до	1558/53		1406/47			0.39	8.4	12
		после	1577/23	1607/12	1361/44	1271/5	1502/16	0.71	11.4	21
$a\text{-C:H}\langle\text{Cu}\rangle$	0.62	до	1553/60	1605/2	1379/36	1255/1	1484/1	0.40	8.5	12
	1.0	до	1560/36	1610/8	1331/28	1262/1	1466/27	0.52	9.7	16
		после	1570/45	1615/4	1374/44	1249/2	1492/5	0.54	9.9	16
$a\text{-C:H}\langle\text{Co}\rangle$	0.35	до	1532/32 1569/17	1612/11	1368/37	1256/3		0.54	9.9	16
		после	1575/37	1601/8	1348/35	1252/1	1461/19	0.62	10.6	19
	0.50	до	1540/21	1594/24	1342/29	1263/4	1448/22	0.67	11.0	20
	0.73	до	1539/23	1589/24	1346/29	1267/4	1447/20	0.65	10.9	20
после		1573/25	1606/10	1341/35	1274/3	1466/27	0.78	11.9	23	

\* Значения отношения [Me]/[C] для отожженных пленок соответствуют исходному содержанию металла до отжига.

линии  $G$  в рамановском спектре графита. На фоне широкой полосы  $D$  в спектрах тех же образцов в области  $1250\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  проявляется, как правило, слабая низкочастотная компонента  $D_{\text{low}}$ . В промежуточной области частот между пиками  $G$  и  $D$ , обычно обнаруживается компонента (назовем ее  $B$ ) с максимумом в области  $1450\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Обсуждение результатов

**3.1. Общие сведения.** Для детального анализа поведения рамановских компонент при модифицировании  $a\text{-C:H}$  металлами или термическом отжиге исследуемых пленок кратко резюмируем известные основные сведения о природе однофононных рамановских полос в углеродных структурах с  $sp^2$ -связями. За уже упоминавшуюся линию  $G$  при  $1581\text{ cm}^{-1}$  в спектре графита отвечают  $E_{2g}$ -колебания шестиатомных колец в графеновой плоскости с растяжением и сжатием  $sp^2$ -связей (точка  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, в которой выполняется правило отбора  $\mathbf{q} = \mathbf{k} = 0$  для волновых векторов фонона и фотона при однофононных рамановских переходах). В нанокристаллическом графите  $nc\text{-G}$  из-за размерного квантования фононов в нанокристаллах линия  $G$  сдвигается в сторону высоких частот вплоть до  $1590$  и даже  $1600\text{ cm}^{-1}$  при размерах кристаллитов  $\sim 2.5\text{ nm}$  и меньше [14]. Кроме того, в спектре  $nc\text{-G}$  при  $1620\text{ cm}^{-1}$  появляется перекрывающаяся с линией  $G$  компонента  $D'$ , обусловленная пиком плотности фононных состояний (ПФС) с волновым вектором  $\mathbf{q} \neq 0$  (оптическая ветвь вблизи точки  $\Gamma$  в направлении  $T$  между точками  $\Gamma$  и  $K$ ), которые становятся активными в рамановском спектре благодаря нарушению правила отбора в ограниченных

кристаллитах. Аналогичная компонента  $D'$  наблюдалась в облученном нейтронами пиролитическом графите [21].

Область рамановских сдвигов  $1500\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ , включающая в себя графитовую линию  $G$ , характерна вообще для колебаний растяжения–сжатия сопряженных  $sp^2$ -связей  $\text{C}=\text{C}$  в ароматических и цепочечных молекулах [22]. Поэтому для неупорядоченных форм твердого углерода полосу  $G$  нельзя считать однозначным свидетельством присутствия в структуре графеноподобных кластеров: она может наблюдаться не только при наличии плоских правильных углеродных шестиатомных колец, но и многих других кольцевых или цепочечных  $sp^2$ -фрагментов. Для молекул бензола, например, частота симметричных колебаний растяжения–сжатия  $sp^2$ -связей составляет  $1588\text{ cm}^{-1}$ , что выше, но достаточно близко к линии  $G$  в графите. Бензольным кольцам свойственны также рамановские полосы при  $1486$  и  $1311\text{ cm}^{-1}$  [23]. Первая из них соответствует определенному типу (semicircle) колебаний бензольного кольца в плоскости молекулы бензола, а вторая — асимметричным валентным колебаниям (растяжение–сжатие связей) соседних колец, взаимодействующих друг с другом с изменением силовых постоянных.

Разупорядочение кольцевых структур с изменением длин связей, валентных углов или числа атомов в кольце приводит к „смягчению“ колебаний и сдвигу полосы  $G$  в сторону низких частот. Аналогичный эффект дает искривление графеновых слоев, причем, как было показано например для так называемых луковичных (onion-like) углеродных структур [24], чем выше кривизна, тем больше по величине этот сдвиг. Для коротких цепочек с более сильными сопряженными  $sp^2$ -связями, наоборот, типичны колебательные частоты, превышающие

1600  $\text{cm}^{-1}$ . Заметим, в частности, что частота валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  в молекуле этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  составляет 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

Необязательность соблюдения правила отбора  $\mathbf{q} = 0$  определяет фундаментальную особенность рамановских спектров неупорядоченных форм углерода — широкую полосу  $D$  с максимумом при 1340–1370  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре  $nc$ - $G$  более узкий пик  $D$  находится при 1355  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Согласно представлениям, обобщенным в [25], полоса  $D$  связана с дыхательными модами типа  $A_{1g}$  кластеров шестиатомных ароматических колец с сопряженными  $sp^2$ -связями. Эти моды также резонансно возбуждаются при оптических переходах  $\pi$ -электронов вблизи щели соответствующих графеновых кластеров (вблизи точки  $K$  между точками  $K$  и  $M$  зоны Бриллюэна кристаллического аналога этих кластеров, т.е. графита). Условие резонанса выражается в виде так называемого правила „квазиотбора“  $q \approx 2k$ , выведенного недавно в модели двойного резонанса при рамановских переходах в графите с дефектами [26]. (Ранее справедливым считалось иное правило „квазиотбора“ —  $q \approx k$  [27]). Дыхательные моды графеновых кластеров с  $\mathbf{q} \neq 0$  становятся активными в рамановских переходах благодаря конечным размерам этих кластеров в плоскости колец  $L_a$ , что и обеспечивает закон сохранения импульса. Таким образом, именно полоса  $D$ , а не  $G$  может служить индикатором кластеров ароматических колец с  $sp^2$ -связями в структуре неупорядоченного углерода.

Благодаря активации рамановских переходов с  $\mathbf{q} \neq 0$  в разупорядоченных графитоподобных структурах можно ожидать проявления полос, соответствующих более или менее размытым пикам ПФС. Кроме упомянутой выше полосы  $D'$  пика ПФС приписывается особенность при  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  [28], упоминавшаяся также в [14]. По расчетам [29] достаточно мощный пик плотности состояний находится и вблизи 1470  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2. Неотожженные пленки.

3.2.1. Полоса  $G$ . Очень широкая полоса  $G$  с максимумом вблизи 1558  $\text{cm}^{-1}$ , смещенным в низкочастотную сторону относительно линии  $G$  в графите, с учетом сильно размытой полосы  $D$  говорит о том, что структура немодифицированного  $a$ - $\text{C}:\text{H}$  включает в себя систему сильно разупорядоченных кластеров  $sp^2$ -колец и, возможно, достаточно длинных цепей с  $sp^2$ -связями. Небольшой высокочастотный сдвиг полосы  $G$ , наблюдаемый при введении меди, в действительности связан с проявлением небольшой по интенсивности ( $s = 2$ –8%) высокочастотной компоненты  $G_{\text{high}}$  с максимумом в области 1605–1610  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3,  $a$ , Таблица). При этом максимум низкочастотной компоненты  $G_{\text{low}}$  при 1553–1560  $\text{cm}^{-1}$  практически совпадает по частоте с максимумом  $G$  в  $a$ - $\text{C}:\text{H}$ . Из этих данных следует, что введение  $\text{Cu}$  не слишком перестраивает разупорядоченную углеродную матрицу. В то же время усиление высокочастотной компоненты  $G_{\text{high}}$  с ростом содержания меди (ростом  $[\text{Cu}]/[\text{C}]$ ) говорит о том, что при встраивании атомов  $\text{Cu}$  происходит разрыв

некоторых колец или цепей с образованием коротких цепочек с более сильными связями  $\text{C}=\text{C}$ . Незначительное смещение  $G_{\text{high}}$  в сторону высоких частот с ростом  $[\text{Cu}]/[\text{C}]$  при практически неизменном (в пределах ошибки) положении  $G_{\text{low}}$  вряд ли следует приписывать увеличению вклада компоненты 1620  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для нанокристаллитов графита (см. разд. 3.1). Как это будет обсуждаться далее, возрастание отношения интенсивностей полос  $D$  и  $G$ ,  $I_D/I_G$ , и смещение полосы  $D$  в сторону меньших энергий в сравнении с  $a$ - $\text{C}:\text{H}$  может указывать на объединение разупорядоченных колец, ответственных за компоненту  $G_{\text{low}}$ , в более крупные кластеры и, возможно, замыкание некоторых цепей, также вносящих вклад в  $G_{\text{low}}$ , с образованием колец. Однако отсутствие заметных изменений положения  $G_{\text{low}}$  с ростом  $[\text{Cu}]/[\text{C}]$  говорит о том, что по крайней мере до  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1$  эти кластеры по-прежнему остаются разупорядоченными примерно в той же степени, как и в  $a$ - $\text{C}:\text{H}$ . По-видимому, медь может способствовать упорядочению  $sp^2$ -матрицы  $a$ - $\text{C}:\text{H}$  лишь при достаточной высокой концентрации, на что указывает активация близкой к линии  $G$  компоненты  $GG$  в ИК спектре  $a$ - $\text{C}:\text{H}(\text{Cu})$  при  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.3$  [16].

Введение кобальта вносит в структуру углеродной матрицы более сильные изменения (см. Таблицу). Уже при меньшем, чем для пленок с медью, содержании  $\text{Co}$  ( $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ ) высокочастотная компонента  $G_{\text{high}}$  оказывается существенно более интенсивной ( $s = 11\%$ ), а ее максимум находится при более высокой частоте 1612  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3,  $b$ ). Это означает, что при встраивании кобальта процесс формирования коротких цепей с сопряженными связями  $\text{C}=\text{C}$  за счет разрыва колец и цепей идет более эффективно, а сами обрывки цепей оказываются короче, чем при встраивании меди. Обращает на себя внимание также тот факт, что низкочастотная компонента  $G_{\text{low}}$  в свою очередь состоит из двух составляющих —  $G_{\text{low1}}$  ( $\sim 1532 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $G_{\text{low2}}$  ( $\sim 1569 \text{ cm}^{-1}$ ) — с учетом которых наблюдаемый спектр удастся описать наилучшим образом. Максимумы  $G_{\text{low1}}$  и  $G_{\text{low2}}$  сдвинуты относительно пика  $G$  в спектре немодифицированного  $a$ - $\text{C}:\text{H}$  в сторону более низких и высоких частот соответственно. Наличие таких составляющих свидетельствует о том, что встраивание кобальта в углеродную матрицу инициирует наряду с разрывом  $sp^2$ -колец и (или) цепей ( $G_{\text{high}}$ ) еще два противоположных процесса: с одной стороны, происходит дальнейшее разупорядочение окружающей локальной структуры ( $G_{\text{low1}}$ ), а с другой — идет обратный процесс упорядочения (графитизации) в графеноподобных кластерах ( $G_{\text{low2}}$ ). Процесс упорядочения в кластерах может приводить к усилению и смещению в сторону высоких частот компоненты  $G_{\text{high}}$  за счет вклада упоминавшейся в разд. 3.1 полосы  $D'$  (1620  $\text{cm}^{-1}$ ), связанной с возможным усилением при упорядочении соответствующего пика в плотности фонных состояний. Заметим, что при введении даже более высокой доли меди ( $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.0$ ) компонента  $G_{\text{high}}$  испытывает

несколько меньшее смещение ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ) и усиление ( $s = 8\%$ ), чем при введении кобальта, из чего можно заключить, что как деструктивное, так и упорядочивающее воздействие меди на матрицу  $a\text{-C:H}$  выражено заметно слабее.

При более высокой атомной доле Co в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  ( $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.5$ ) полоса  $G$  хорошо описывается двумя компонентами —  $G_{\text{high}}$  и  $G_{\text{low}}$ . При этом в сравнении с образцом с меньшим относительным содержанием Co высокочастотная компонента  $G_{\text{high}}$  оказывается заметно усиленной ( $s = 24\%$ ) и смещенной в сторону низких частот к  $\sim 1594\text{ cm}^{-1}$ , а низкочастотная компонента  $G_{\text{low}}$  вблизи  $1540\text{ cm}^{-1}$  занимает промежуточное положение между  $G_{\text{low1}}$  и  $G_{\text{low2}}$  и соответствует несколько более упорядоченному состоянию кластеров колец, нежели  $G_{\text{low1}}$ . При дальнейшем увеличении  $[\text{Cu}]/[\text{C}]$  до 0.73 тенденция к снижению частоты  $G_{\text{high}}$  сохраняется. Положение  $G_{\text{low}}$  практически не меняется (см. Таблицу) и соответствует более низкой частоте  $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ , чем в образцах с медью или немодифицированном  $a\text{-C:H}$ .

Высокая относительная интенсивность компоненты  $G_{\text{high}}$  и ее энергетическое положение  $1594$  и  $1589\text{ cm}^{-1}$  в образцах с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.5$  и  $0.73$  можно рассматривать как результат эволюции двух полос  $G_{\text{high}}$  и  $G_{\text{low2}}$ , выявленных для  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ , при возрастании содержания Co. Тогда, принимая во внимание данные для  $nc\text{-G}$  [14] (разд. 3.1), а также данные по дисперсии полосы  $G$  в аморфном углероде [12], можно представить себе следующую картину: при формировании пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  с достаточно высоким содержанием Co происходит как разрыв колец и цепей, так и их сшивание с образованием мелких, достаточно упорядоченных графеноподобных кластеров, причем второй процесс превалирует, т. е. большая часть обрывков сшивается. Поскольку частота валентных колебаний  $sp^2$ -связей в таких кластерах ниже, чем в обрывках цепей, пик  $G_{\text{high}}$  при сшивании обрывков должен снижаться по частоте. Низкочастотное смещение компоненты  $G_{\text{high}}$  с ростом  $[\text{Co}]/[\text{C}]$  в присутствии водорода может быть связано также с образованием из обрывков цепей колец бензола, что должно приводить к усилению вклада в  $G_{\text{high}}$  моды  $1588\text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, рост интенсивности и смещение  $G_{\text{high}}$  при введении кобальта являются свидетельством дробления разупорядоченных кластеров и цепей, сопровождающегося графитизацией образующихся мелких кластеров. В то же время заметная часть кластеров колец и цепей с  $sp^2$ -связями остается разупорядоченной и при относительно высоком содержании Co, о чем свидетельствует компонента  $G_{\text{low}}$  вблизи  $1540\text{ cm}^{-1}$ , для которой  $s = 21\text{--}23\%$ . Эволюция полосы  $D$  и отношения  $I_D/I_G$  с увеличением содержания Co в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  также показывает, что кобальт стимулирует формирование в матрице мелких упорядоченных графеноподобных кластеров (см. разд. 3.2.2). Поскольку кобальт стимулирует графитизацию

матрицы, можно предполагать, что мелкие графеноподобные кластеры образуются в первую очередь в непосредственной близости от атомов Co или, при более высоком содержании Co [5], от зародышей кобальтовых нанокластеров.

3.2.2. Полоса  $D$ . Из Таблицы видно, что введение металла способствует относительному усилению полосы  $D$ : отношение  $I_D/I_G$  для пленок с Cu или Co выше, чем для  $a\text{-C:H}$ , и имеет отчетливую тенденцию к возрастанию с ростом содержания металла. С кобальтом этот эффект оказывается сильнее и проявляется при меньших концентрациях, чем с медью, что свидетельствует о более сильном взаимодействии кобальта с матрицей  $a\text{-C:H}$  и подтверждает вывод, сделанный выше при рассмотрении поведения компонент полосы  $G$ . При  $[\text{Co}]/[\text{C}] \gtrsim 0.5$ , по-видимому, усиление полосы  $D$  прекращается.

Спектральное положение собственно компоненты  $D$  чувствительно к введению металла, причем в большей степени кобальта, чем меди. Максимум  $D$  при добавлении Cu или Co заметно сдвигается от своего положения в  $a\text{-C:H}$  в сторону меньших частот, занимая близкое положение в спектрах пленок с более высоким содержанием Cu, чем Co.

Поскольку, как отмечалось в разд. 3.1, ответственными за полосу  $D$  являются кластеры ароматических колец, можно полагать, что в немодифицированном металлами  $a\text{-C:H}$ , для которого полоса  $D$  проявляется лишь как плечо полосы  $G$ , концентрация таких кластеров невелика, они малы по размеру, сильно искажены деформациями связей и валентных углов, содержат кольца из более или менее шести атомов и т. п. Наблюдаемый рост отношения  $I_D/I_G$  при введении металлов, вообще говоря, может свидетельствовать об увеличении числа ароматических колец, росте размеров кластеров колец (коалесценции колец) и внутреннем упорядочении. Однако при введении меди в рассматриваемых концентрациях последний из упомянутых процессов почти не заметен, поскольку, как уже отмечалось, с ростом содержания Cu высокочастотное смещение компоненты  $G_{\text{low}}$ , которое как раз и могло бы указывать на упорядочение в графитоподобных кластерах, оказывается незначительным. В отличие от меди при введении сравнительно небольшого количества кобальта ( $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ ) упорядочение в кластерах колец идет более эффективно, причем прежде всего при образовании новых мелких кластеров путем сшивания обрывков цепей, что отмечалось в разд. 3.2.1 при обсуждении поведения компонент полосы  $G$ . Однако при повышении содержания Co ( $[\text{Co}]/[\text{C}] \gtrsim 0.5$ ) дальнейшего упорядочения структуры кластеров колец практически не происходит, хотя, судя по продолжающемуся низкочастотному смещению компоненты  $G_{\text{high}}$ , тенденция к образованию новых ароматических кластеров имеет место, но одновременно несколько усиливается и разупорядочение (растет компонента  $G_{\text{low}}$ ).

Увеличение размеров ароматических кластеров при введении металлов подтверждается смещением максимума компоненты  $D$  в низкочастотную сторону. Действительно, так как в точке  $K$  находится минимум оптической фононной ветви, ответственной за дыхательные моды графеновых кластеров [30], то чем больше кластер, тем уже его оптическая щель и тем ближе к точке  $K$  в условиях резонанса возбуждается его дыхательная мода, а значит, тем ниже ее частота. Характерно, что кластеризация колец при возрастании содержания металла происходит при сохранении разупорядоченности в образующихся графитоподобных фрагментах. Об этом свидетельствует не только более низкая частота  $G_{\text{low}}$  относительно линии  $G$  в графите (разд. 3.2.1), но и более низкое по частоте положение максимума компоненты  $D$  в спектрах  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  в сравнении с  $nc\text{-G}$  при достаточно высоком содержании  $\text{Cu}$  или  $\text{Co}$  (см. Таблицу). Так, при  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.0$  максимум компоненты  $D$  находится вблизи  $1332\text{ cm}^{-1}$ , а при  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$  — вблизи  $1346\text{ cm}^{-1}$ , что заметно ниже  $1355\text{ cm}^{-1}$  в  $nc\text{-G}$ . Подобное смягчение дыхательной моды типа  $A_{1g}$  можно объяснить сильным разупорядочением структуры графитоподобных кластеров. Более низкоэнергетическое положение компоненты  $D$  при более высокоэнергетическом положении  $G_{\text{low}}$  для образца  $a\text{-C:H(Cu)}$  в сравнении с образцом  $a\text{-C:H(Co)}$  при указанном выше содержании  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$  скорее всего, связано с тем, что в первом случае доля более крупных и более упорядоченных кластеров колец, ответственных за  $G_{\text{low}}$  выше ( $s = 36\%$ ), чем во втором ( $s = 23\%$ ). Однако общее число упорядоченных ароматических колец, а следовательно, и отношение  $I_D/I_G$  для  $a\text{-C:H(Co)}$  оказываются выше, чем для  $a\text{-C:H(Cu)}$  (см. Таблицу).

Вывод о стимулированном кобальтом формировании достаточно упорядоченных мелких кластеров ароматических колец хорошо согласуется с наблюдаемой относительно меньшей величиной „провала“ между полосами  $D$  и  $G$  или, иными словами, с большим размытием полосы  $D$  в сторону высоких частот при больших значениях  $[\text{Co}]/[\text{C}]$  (кривые 2–4 на рис. 2). Действительно, при неизменности положения и относительной интенсивности компоненты  $B$  (см. разд. 3.2.3) с увеличением  $[\text{Co}]/[\text{C}]$ , например от 0.50 до 0.73 (см. Таблицу), такая закономерность может свидетельствовать о том, что возрастает доля кластеров с более высокочастотными дыхательными модами, т.е. достаточно мелких кластеров.

Примерную оценку линейных размеров графитоподобных кластеров  $L_a$  в направлении вдоль графеновых слоев в рассматриваемых образцах можно провести, воспользовавшись соотношением, справедливым при переходе от очень сильно разупорядоченного к более упорядоченному состоянию  $a\text{-C:H}$  при  $L_a < 20\text{ \AA}$  ( $\gamma$  — коэффициент пропорциональности) [25]

$$I_D/I_G = \gamma L_a^2. \quad (1)$$

Будем считать, что при  $L_a > 20\text{ \AA}$  выполняется известное эмпирическое соотношение, установленное для  $nc\text{-G}$  при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 515.5\text{ nm}$  [13], близкой к использовавшейся в наших измерениях,

$$I_D/I_G = 44/L_a. \quad (2)$$

Предположим также, что при  $L_a = 20\text{ \AA}$  соотношения (1) и (2) дают одно и то же значение  $I_D/I_G = 2.2$  [25]. Тогда можно найти коэффициент  $\gamma$  и по экспериментальным значениям  $I_D/I_G$  оценить линейные размеры графеноподобных кластеров  $L_a$  для всех исследованных образцов. Полученные таким образом значения  $L_a$  приведены в Таблице. Видно, что во всех образцах графеноподобные кластеры достаточно малы ( $L_a \sim 1\text{ nm}$ ), причем увеличение  $L_a$  при введении металлов в рассматриваемых концентрациях невелико. Так, в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  при  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$ , где наблюдается максимальное относительное увеличение  $\Delta L_a/L_a$  по сравнению с  $a\text{-C:H}$ ,  $\Delta L_a/L_a$  лишь незначительно превышает 30%. Исходя из межатомного расстояния  $0.142\text{ nm}$  в шестиатомном кольце графита, можно грубо оценить количество колец  $M$  в отдельных кластерах. Значения  $M$  находятся в пределах 10–20 и также приведены в Таблице. Полученные оценки показывают, что кобальт в большей степени, чем медь, стимулирует рост размеров областей графитоподобного упорядочения в  $sp^2$ -структуре.

Малые размеры ароматических кластеров, оцененные из рамановских спектров, находятся в разумном согласии с прямыми измерениями, выполненными на  $a\text{-C:H}$  с помощью электронного микроскопа [31], а также с данными для оптической щели  $a\text{-C:H}$  [7,32]. Приведенные оценки представляются более надежными, чем полученные ранее из ИК спектров поглощения в пленках  $a\text{-C:H(Cu)}$  [16] и не согласующиеся с [7,32]. Соотношение (2), использовавшееся в [16], очевидно, неприменимо к столь сильно разупорядоченным структурам, какими являются исследуемые аморфные пленки, для которых ширины полос  $G$  и  $D$  существенно превышают  $50\text{ cm}^{-1}$  [11,25].

3.2.3. Другие компоненты ( $D_{\text{low}}$  и  $B$ ). В низкочастотную компоненту полосы  $D$  —  $D_{\text{low}}$  с максимумом в области  $1250\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  (см. Таблицу), по-видимому, вносит вклад индуцированная разупорядочением составляющая вблизи  $1250\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая размытому пику ПФС [28]. Кроме того, из Таблицы видно, что с ростом содержания металла в композитных пленках вклад  $D_{\text{low}}$  в спектр несколько возрастает, а максимум смещается к более высоким энергиям. Обе эти тенденции могут быть связаны с возрастающим вкладом в  $D_{\text{low}}$  колебаний взаимодействующих молекул бензола на частоте  $1311\text{ cm}^{-1}$  [23], упоминавшейся в разд. 3.1. Из Таблицы легко заметить, что усиление  $D_{\text{low}}$  коррелирует с усилением высокочастотной  $G$ -компоненты  $G_{\text{high}}$ , а это может означать, что разрушение разупорядоченных кластеров или цепей в матрице  $a\text{-C:H}$

при введении металла сопровождается образованием, в частности, бензольных колец. Этот эффект ярче выражен в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$ , нежели в  $a\text{-C:H(Cu)}$ , что подтверждает более сильное деструктивное действие кобальта в матрице  $a\text{-C:H}$ . Как отмечалось в разд. 3.2.1, с ростом содержания Co компонента  $G_{\text{high}}$  приближается к линии колебаний бензольного кольца при  $1588\text{ cm}^{-1}$ , что также согласуется с выводом об индуцированном кобальтом образовании бензольных колец. К аналогичному заключению привели и результаты ИК спектроскопии пленок  $a\text{-C:H(Co)}$  с варьируемым содержанием Co [17].

Компонента  $B$ , скорее всего, тоже является суперпозицией неоднородно уширенных составляющих различной природы. Во-первых, в нее может вносить вклад смягченный и размытый разупорядочением графитовый пик ПФС вблизи  $1470\text{ cm}^{-1}$  [29]. Достаточно высокая ПФС в рассматриваемой области частот была установлена и в недавних расчетах фонового спектра одиночного графенового слоя [30]. Во-вторых, в компоненту  $B$  могут вносить вклад колебания бензольных колец, соответствующие частоте  $1486\text{ cm}^{-1}$  (разд. 3.1). Однако, если рассмотрение ограничить только этими вкладками, неясно, почему с увеличением содержания металла компонента  $B$  претерпевает сдвиг к меньшим энергиям. В этой связи заметим, что в ИК спектрах различных типов  $a\text{-C:H}$  [33], а также композитных пленок  $a\text{-C:H(Co)}$  [17] была обнаружена полоса поглощения вблизи  $1450\text{ cm}^{-1}$ , ответственными за которую считались деформационные моды колебаний  $sp^2$ -групп  $\text{CH}$ , а также тетраэдрически координированных  $sp^3$ -групп  $\text{CH}_3$  или  $\text{CH}_2$ . В рамановских спектрах тех же типов  $a\text{-C:H}$  все эти моды не разрешались явно даже при ультрафиолетовом возбуждении [12]. Неявный их вклад, возможно, не был обнаружен из-за использования при разложении рамановских спектров асимметричного контура полосы  $G$  (контура Брейта–Вигнера–Фано) [12] с затянутым низкочастотным склоном, попадающим как раз в рассматриваемую область частот. При гауссовой же аппроксимации полос для композитных пленок (см. Таблицу) компонента  $B$ , как правило, проявляется. (Лишь в случае  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$  она не отделяется от компоненты  $G_{\text{low1}}$ ). Можно предположить, например, что, поскольку введение металла и, прежде всего, кобальта, способствует формированию ароматических кластеров, то при этом увеличивается концентрация и  $sp^2$ -групп  $\text{CH}$ , что приводит к усилению вклада соответствующей моды в рамановский спектр в окрестности  $1450\text{ cm}^{-1}$  и как следствие смещению компоненты  $B$  в сторону низких частот. При введении меди эффект усиления составляющей вблизи  $1450\text{ cm}^{-1}$  и низкочастотное смещение компоненты  $B$  выражены слабее, что еще раз указывает на отсутствие химического взаимодействия меди с углеродом матрицы.

### 3.3. Влияние отжига

Как следует из наблюдаемых рамановских спектров (рис. 1 и 2) и результатов их разложения на компоненты (см. Таблицу), при отжиге перестраивается углеродная  $sp^2$ -структура во всех типах образцов. При этом

основные изменения в матрице композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  и в чистой пленке  $a\text{-C:H}$  качественно близки друг к другу. Во всех случаях в спектрах выделяется заметная высокочастотная компонента  $G_{\text{high}}$  ( $1601\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ ). Характерно, что при отжиге в сторону более высоких частот существенно сдвигается низкочастотная компонента  $G_{\text{low}}$ . Максимум  $G_{\text{low}}$  после отжига попадает в область  $1573\text{--}1577\text{ cm}^{-1}$ , оказываясь близким к линии  $G$  графита, но остается все же ниже ее по энергии. В результате отжига возрастает величина отношения  $I_D/I_G$ . Максимум компоненты  $D$ , как правило, за исключением случая  $a\text{-C:H(Cu)}$  имеет тенденцию к смещению при отжиге в сторону низких частот. Все эти данные свидетельствуют о том, что отжиг приводит к упорядочению структуры  $sp^2$ -колец атомов и увеличению размеров графеноподобных кластеров, что согласуется с полученными ранее результатами для аморфного углерода [34].

Существование компоненты  $G_{\text{high}}$  говорит о том, что формирование таких кластеров включает в себя стадию термически активированного разрыва углерод-углеродных связей. Часть из них остается незамкнутыми в обрывках цепочечных структур и после отжига ( $G_{\text{high}}$ ), но большая часть ( $G_{\text{low}}$  по интенсивности выше  $G_{\text{high}}$ ) в процессе отжига замыкается в кольца с образованием более упорядоченных графеноподобных кластеров ( $G_{\text{low}}$ , рост  $I_D/I_G$ ). В этом случае в компоненту  $G_{\text{high}}$  может вносить вклад также мода  $D'$ , характерная для рамановского спектра  $nc\text{-G}$  (см. разд. 3.1 и 3.2).

Качественное сходство в поведении пленок, содержащих и не содержащих Cu или Co, при отжиге легко понять. Благодаря термоактивированной диффузии атомов металла, изначально связанных с углеродом слабым поляризационным (Cu) или по крайней мере частично сильным химическим взаимодействием (Co) с образованием связей Co–C в матрице ослабляется взаимодействие металл–углерод и активизируется рост металлических кластеров (см. например, [5]). В этих условиях матрица приобретает возможность переходить в более энергетически выгодное состояние, т.е. графитизироваться, как и в отсутствие металла. В то же время по меньшим относительным изменениям значений  $I_D/I_G$ ,  $L_a$  и  $M$  при отжиге композитных пленок в сравнении с немодифицированными  $a\text{-C:H}$  (см. Таблицу) видно, что присутствие металла все же несколько затрудняет рост графитоподобных кластеров, способствуя, однако, их внутреннему упорядочению. Так, отжиг практически не меняет размеры таких кластеров в  $a\text{-C:H(Cu)}$  с  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 0.62$ , и после отжига они оказываются меньшими по размеру, и, судя по положению  $G_{\text{low}}$ , менее упорядоченными, чем в отожженном  $a\text{-C:H}$  без меди.

В пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  термоактивированный рост графитоподобных кластеров при отжиге проявляется гораздо отчетливее (см. Таблицу). Ослабление взаимодействия кобальт–углерод при отжиге обнаружено и по изменению спектров ИК поглощения в  $a\text{-C:H(Co)}$  [17]. Заметим, что  $T_a = 380^\circ\text{C}$  соответствует температуре

разрыва связи Co–C в карбиде кобальта Co<sub>2</sub>C [35]. Поэтому можно полагать, что при данном  $T_a$  в структуре  $a\text{-C:H(Co)}$ , где до отжига большая часть атомов Co была химически связана с углеродом, из-за разрыва связей Co–C появляется значительная „дополнительная“ концентрация оборванных связей углерода, что создает лучшие предпосылки для формирования и упорядочения кластеров ароматических колец. При достаточно высоком содержании Co до отжига ( $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$ ) графитоподобные кластеры в отожженной пленке  $a\text{-C:H(Co)}$  оказываются даже крупнее, чем в отожженном  $a\text{-C:H}$  (см. Таблицу). В пленках  $a\text{-C:H(Cu)}$  валентных связей Cu–C нет, так что таких „дополнительных“ разорванных связей при отжиге не образуется и эффективного роста графитоподобных кластеров не происходит.

В пользу этого утверждения свидетельствует также и очень малый по величине вклад  $s$  компонент  $B$  и  $D_{\text{low}}$  в спектр отожженной пленки  $a\text{-C:H(Cu)}$ . Действительно, поскольку  $B$  и  $D_{\text{low}}$  определяются, в частности, пиками ПФС графита в ограниченных кластерах (разд. 3.1), то соответствующие значения  $s$  должны коррелировать со степенью упорядочения таких кластеров. В случае отожженных пленок  $a\text{-C:H(Co)}$  вклад  $B$  и  $D_{\text{low}}$  в спектр значительно выше, чем в  $a\text{-C:H(Cu)}$ , что, по всей видимости, определяется как более высокой степенью упорядоченности графитоподобных кластеров, так и более высоким содержанием в структуре матрицы встроенных бензольных колец.

Хотя на количественном уровне близкие параметры рамановских компонент для разных типов образцов сравнивать трудно, можно выявить следующую закономерность: компонента  $G_{\text{low}}$  в отожженных образцах  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  всегда оказывается чуть ниже по энергии и выше по относительному вкладу в спектр, чем в отожженном  $a\text{-C:H}$  (см. Таблицу). В этой связи можно предполагать, что за  $G_{\text{low}}$  в значительной степени отвечают в среднем более искривленные графеноподобные фрагменты, образующиеся в непосредственной близости к кластерам металла. Иными словами, можно полагать, что отжиг стимулирует инкапсуляцию кластера металла в графитоподобную оболочку. Определенные указания на это получены при изучении структуры пленок  $a\text{-C:H(Co)}$  в электронном микроскопе высокого разрешения [5].

Спектральное положение  $D$  контролируется многими факторами: размером кластеров, степенью отклонения от резонанса при возбуждении рассеяния в кластерах разных размеров, степенью разупорядочения в кластерах того или иного размера. Как уже говорилось (разд. 3.2.2), смещение компоненты  $D$  к низким частотам выявляет общую тенденцию к графитизации углеродно-водородной матрицы. Именно это и происходит при отжиге  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ . При большем  $[\text{Co}]/[\text{C}]$  смещение  $D$  меньше по величине, так что указывает не столько на рост, сколько упорядочение внутри графитоподобных кластеров (заметный рост  $I_D/I_G$ ). Отжиг пленки  $a\text{-C:H(Cu)}$  вызывает смещение

компоненты  $D$  в противоположную сторону, так что с учетом лишь слабого роста  $I_D/I_G$  можно предполагать некоторое упорядочение прежде всего в более мелких кластерах.

Таким образом, изучение однофононных рамановских спектров в области частот  $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям углерод-углеродных  $sp^2$ -связей, позволило выявить основные тенденции в изменении структуры углеродной матрицы  $a\text{-C:H}$  при формировании композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  с высоким содержанием металла. Показано, что встраивание металла стимулирует в матрице два параллельно идущих процесса: с одной стороны, разрыв  $sp^2$ -связей и дробление разупорядоченных кольцевых или цепочечных фрагментов и, с другой — последующее сшивание значительной части оборванных связей с образованием кластеров ароматических колец (графитоподобных кластеров), обладающих бóльшим размером областей упорядочения. Эволюция компонент рамановских спектров  $a\text{-C:H(Co)}$  с увеличением содержания Co свидетельствует о том, что деструктивное действие кобальта в  $a\text{-C:H}$  выражено существенно сильнее, чем меди, что и следовало ожидать для карбидообразующего металла. Однако это свойство обеспечивает и более высокую эффективность кластеризации графитоподобной фазы. Оценки показали, что примерно одинаковые размеры графитоподобных кластеров в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  достигаются при содержании Co, в  $\sim 3$  раза меньше содержания Cu в  $a\text{-C:H(Cu)}$ .

Влияние металлов на структуру углеродной матрицы  $a\text{-C:H}$  качественно сходно с эффектом термического отжига. Отжиг также действует в направлении графитизации, включающей в себя и разрыв, и сшивание  $sp^2$ -связей. При отжиге оба этих процесса происходят как и композитных, так и не содержащих металла пленках, однако присутствие металла несколько затрудняет рост размеров областей упорядочения. С другой стороны, в композитных пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  графитизация матрицы при отжиге облегчается разрывом связей Co–C, способствующим формированию и росту размеров кольцевых структур. Подобный механизм структурной перестройки не реализуется в  $a\text{-C:H(Cu)}$ . На основе данных об изменениях рамановских спектров композитных пленок можно предполагать, что при отжиге возможна инкапсуляция нанокристаллов металла в искривленную графитоподобную оболочку, однако этот вопрос нуждается в специальном исследовании.

## Список литературы

- [1] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. ЖТФ **65**, 9, 186 (1995).
- [2] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, K. Chew, J. Ahn. J. Appl. Phys. **90**, 9, 4520 (2001).
- [3] J.L. Flottard, J. Akinnifesi, E. Cambri, B. Despaux. J. Appl. Phys. **70**, 798 (1991).

- [4] V.I. Ivanov-Omskii. In: *Diamond Based Composites and Related Materials* / Ed. by M. Prelas, A. Benedictus, L.-T.S. Lin, G. Popovici, P. Gielisse. NATO ASI Series, 3. High Tehnology (1997). V. **38**. P. 171.
- [5] A.V. Kolobov, J. Tominaga, T.K. Zvonareva, V.I. Ivanov-Omskii, H. Oyanagi. *J. Appl. Phys.* **92**, 6195 (2002).
- [6] J. Robertson. *Progr. Solid State Chem.* **21**, 199 (1991).
- [7] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitskii, A.A. Sitnikova. *J. Non-Cryst. Solids* **227–230**, 622 (1998).
- [8] Jun Jiao, Supapan Seraphin. *J. Appl. Phys.* **83**, 5, 2442 (1998).
- [9] T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Babonneau. *Phil. Mag.* **79**, 3, 501 (1999).
- [10] M. Tamor, W. Vassel. *J. Appl. Phys.* **76**, 3823 (1994).
- [11] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batolly, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva. *J. Appl. Phys.* **80**, 1, 440 (1996).
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **64**, 075 414 (2001).
- [13] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.* **53**, 3, 1126 (1970).
- [14] R.J. Nemanich, S.A. Solin. *Phys. Rev. B* **20**, 2, 392 (1979).
- [15] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B* **35**, 2946 (1987).
- [16] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП* **34**, 12, 1450 (2000).
- [17] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП* **36**, 6, 734 (2002).
- [18] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ* **65**, 9, 186 (1995).
- [19] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТТ* **41**, 5, 868 (1999).
- [20] Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Т.А. Полянская, Л.В. Шаронова, В.И. Иванов-Омский. *ФТП* **34**, 9, 135 (2000).
- [21] H. Maeta, Y. Sato. *Solid State Commun.* **23**, 23 (1977).
- [22] D. Lin-Vien, N.B. Coltharp, W.G. Fateley, J.G. Graselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic, N. Y. (1991).
- [23] N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley. *Inteoduction in Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic, N.Y. (1975).
- [24] E.D. Obratsova, M. Fujii, S. Hayashi, V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko, A.L. Chuvilin. *Carbon* **35**, 5–6, 821 (1998).
- [25] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **61**, 20, 14 095 (2000).
- [26] C. Thomsen, S. Reich. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 24, 5214 (2000).
- [27] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koosh, L. Ley. *J. Non-Cryst. Solids* **227–230**, 1083 (1998).
- [28] M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, A. Marucci, M.J. Matthews, S.D.M. Brown, A.M. Rao, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, R. Saito, M. Endo. In: *Intern Symposium of Carbon*. Tokio (1998). P. 94.
- [29] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith. *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
- [30] C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zebri, K. Mullen. *Phys. Rev. B* **60**, 12 710 (1999).
- [31] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, A.V. Tolmachev. In: *Diamond & Diamond Film Applications* / Ed. by Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovichi, M. Prelas. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster–Basel (1998). P. 486.
- [32] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitskii, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmachev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag. B* **76**, 6, 973 (1997).
- [33] J. Ristein, R.T. Stief, L. Ley, W. Bayer. *J. Appl. Phys.* **84**, 7, 3836 (1998).
- [34] В.И. Ивано-Омский, А.В. Толмачев. С.Г. Ястребов. *ФТП* **35**, 2, 227 (2001).
- [35] J.J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hurono. *J. Appl. Phys.* **62**, 5, 2200 (1997).