

# Колебательная спектроскопия $a\text{-C:H(Co)}$

© Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев\*, В.И. Иванов-Омский<sup>¶</sup>

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

\*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188850 Гатчина, Россия

(Получена 27 ноября 2001 г. Принята к печати 28 ноября 2001 г.)

Исследовано взаимодействие кобальта с углеродной матрицей в пленках аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированного кобальтом. Пленки аморфного гидрогенизированного углерода с различной концентрацией кобальта,  $a\text{-C:H(Co)}$ , выращены методом магнетронного сораспыления графитовой и кобальтовой мишеней в аргоно-водородной атмосфере на постоянном токе. Относительное содержание атомов кобальта и углерода в пленках определялось с использованием метода обратного резерфордовского рассеяния протонов и метода ядерных реакций. Исследовано инфракрасное поглощение в области колебаний растяжения связей C–C и деформационных колебаний связей C–H, а также рамановское рассеяние. Обнаружено гигантское усиление поглощения колебательными C–H-модами и индуцированное кобальтом появление дополнительных C–C-мод. Проанализирована интенсивность основных колебательных мод в зависимости от содержания кобальта и температуры отжига. Выявлены основные механизмы взаимодействия кобальта с матрицей аморфного углерода. Показано, что термический отжиг в вакууме при  $\sim 350^\circ\text{C}$  подавляет взаимодействие кобальта с углеродом, что должно способствовать формированию при этих и более высоких температурах нанокластеров кобальта в матрице аморфного углерода.

## 1. Введение

В последнее время возник и растет интерес к использованию уникальной способности атомов углерода образовывать химическую связь различной конфигурации для решения проблемы инкапсуляции металлических нанокластеров в твердотельные среды. Важность этой проблемы хорошо иллюстрируется в случае наноструктур на основе магнитных металлов [1], поскольку в этом случае инкапсулирование способно сыграть двойную роль — защиты нанокластеров от агрессивного воздействия окружающей среды и ослабления обменного взаимодействия между соседними частицами, открывая заманчивые перспективы использования таких нанокластеров в качестве средств магнитной записи ультравысокой плотности. Действительно,  $a\text{-C:H}$  способен достаточно хорошо защитить поверхность металла от деградации в агрессивных средах, как было показано на примере столь чувствительного к такому воздействию Ag [2].

Проблеме инкапсулирования нанокластеров металлов с большими магнитными моментами в углеродную матрицу посвящен ряд работ (см., например, [3–5]), однако круг используемых до настоящего времени методов контроля и характеристики получаемых композитов ограничивался электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией и измерениями макроскопических магнитных характеристик. В то же время для оптимизации процесса синтеза и магнитных свойств нанокластеров существенным оказывается знание характера взаимодействия последних с углеродной матрицей. Такие методы колебательной спектроскопии, как инфракрасное (ИК)

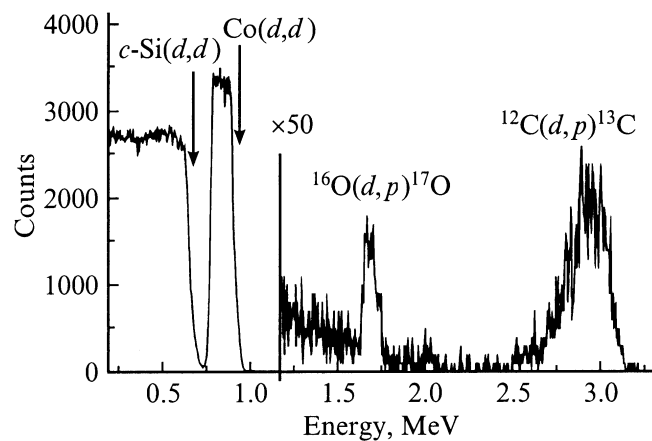
поглощение и рамановское рассеяние, представляются полезными источниками информации о свойствах композитов.

## 2. Детали эксперимента

Пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  были получены методом магнетронного сораспыления графитовой и кобальтовой мишеней на постоянном токе в аргоно-водородной плазме  $80\% \text{Ar} + 20\% \text{H}_2$  [6]. Изменение концентрации вводимого в углеродные пленки кобальта осуществлялось за счет изменения соотношения площадей кобальтовой и графитовой мишеней. Пленки осаждались на подложки из монокристаллического кремния марки КДБ-20 с ориентацией (100), нагретые до  $200^\circ\text{C}$ . В распылительной камере предварительно создавался вакуум на уровне остаточного давления  $10^{-6}$  мм рт. ст. Осаждение пленок производилось в потоке рабочего газа при давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. и плотности ионного тока  $10^{-1}$  А/см<sup>2</sup>. Скорость роста пленок в наших экспериментах составляла 2–5 нм/мин. Выращенные слои подвергались термическому отжигу продолжительностью 1 ч в вакууме при температурах в интервале  $190\text{--}380^\circ\text{C}$ .

Элементный состав пленок  $a\text{-C:H(Co)}$ , т.е. относительное содержание углерода и кобальта, определялся с помощью ядерно-физических методов элементного анализа: обратного резерфордовского рассеяния (ОРР) и мгновенных ядерных реакций (МЯР) [7,8]. Работа проводилась на аналитическом комплексе для исследования материалов, созданном на базе электростатического ускорителя ЭСУ-2 в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук [7]. Использовался модифицированный метод обратного резерфордовского рассеяния. Исследуемый обра-

<sup>¶</sup> E-mail: ivanov.ivom@pop.ioffe.rssi.ru



**Рис. 1.** Спектр протонов, образовавшихся в результате ядерных реакций  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ , и рассеянных дейтронов, полученный при облучении дейтронами пленки *a*-C:H(Co) с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$  на подложке из кристаллического кремния. Энергия дейтронов  $E_d = 1$  МэВ. Угол рассеяния  $135^\circ$ .

зец облучался пучком дейтронов. Энергия дейтронов в пучке была выбрана  $E_d = 1$  МэВ, поскольку в области энергий от 0.9 до 1 МэВ сечение ядерной реакции  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$  практически постоянно [9]. Детектор ионов располагался под углом  $135^\circ$  к направлению пучка дейтронов и имел разрешение  $\sim 10$  кэВ при энергии  $\alpha$ -частиц  $E_\alpha = 5.5$  МэВ. Для определения содержания кобальта по отношению к углероду измерялся как спектр рассеянных дейтронов, так и спектр рассеянных протонов, получающихся в результате ядерной реакции  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ . Определение атомного отношения  $[\text{Co}]/[\text{C}]$  в пленках этим способом имеет ряд преимуществ перед традиционным применяемым в этих случаях методом обратного резерфордского рассеяния [8].<sup>1</sup> В методе ОРР пик от содержащегося в пленке углерода обычно находится на „подставке“, обусловленной рассеянием от Si-подложки. Это обстоятельство затрудняет правильное определение площади под пиком, соответствующим C. Во-вторых, сечение рассеяния для легких элементов при подобных энергиях отнюдь не резерфордское, поскольку имеется значительный вклад в полное сечение ядерного взаимодействия [8]. Наблюдаемый в спектре пик от рассеяния дейтронов на атомах кобальта, содержащегося в пленке, позволяет правильно определять отношение  $[\text{Co}]/[\text{C}]$ , так как этот пик находится на нулевом фоне, а сечение рассеяния на элементах с большим атомным номером известно с достаточной точностью [8]. Типичный спектр, полученный при облучении дейтронами пленки *a*-C:H(Co), представлен на рис. 1. В спектре наблюдаются пик от рассеяния дейтронов на атомах кобальта, ступенька от рассеяния дейтронов на кремниевой подложке, а также пик протонов, обра-

<sup>1</sup> Мы приводим только концентрацию [Co], отнесенную к концентрации [C], чтобы облегчить сравнение наших данных с литературой, в которой рассматривается инкапсуляция Co в негидрогенизированный углерод.

зовавшихся в результате ядерной реакции дейтронов с углеродом  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$  при энергии 3 МэВ. Дейтроны, рассеянные на атомах углерода, на фоне сигнала от кремния практически не видны.

Оптическое поглощение исследовалось с помощью двухлучевого инфракрасного спектрометра Spex 75 IR с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  в области колебательных частот растяжения углерод-углеродных связей и деформационных частот углерод-водородных связей в *a*-C:H. Исследование рамановского рассеяния осуществлялось с использованием спектрометра SPEX Ramalog при возбуждении линией аргонового лазера на длине волны 487.9 нм мощностью 50 мВт. Измерение рассеяния производилось в геометрии на отражение при спектральной ширине щели  $5.5\text{ см}^{-1}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Элементный состав пленок *a*-C:H(Co)

Относительные концентрации кобальта и углерода в пленках определялись из площадей соответствующих этим элементам пиков на рис. 1 с учетом сечения взаимодействия дейтронов с исследуемыми атомами. Принималось, что эти сечения равны в случае кобальта и углерода соответственно  $1.29 \cdot 10^{-24}$  и  $3 \cdot 10^{-26}\text{ см}^2$  [8–10]. Результаты измерений элементного состава пленок *a*-C:H(Co) представлены в табл. 1. В экспериментах по обратному резерфордскому рассеянию определялись также массовые толщины пленок (в  $\text{мг}/\text{см}^2$ ) по смещению высокоэнергетического края спектра, соответствующего рассеянию от кремниевой подложки. Смещение края спектра пропорционально толщине пленки, при этом коэффициент пропорциональности зависит от элементного состава исследуемой пленки, кинематики рассеяния и тормозных потерь дейтронов на влете в образец и вылете из него. Точность определения массовой толщины составляет 5% [11]. В сочетании с известными независимо определенными значениями линейных толщин пленок эти результаты позволили оценить массовые плотности пленок в  $\text{г}/\text{см}^3$ . В *a*-C:H без кобальта плотность составила величину  $1.8\text{ г}/\text{см}^3$ , характерную для аморфного гидрогенизированного углерода. Определенные нами значения плотности для пленок, содержащих кобальт, находятся в

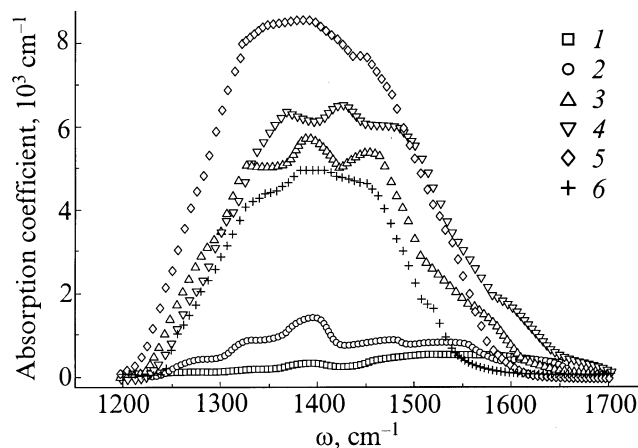
**Таблица 1.** Параметры образцов *a*-C:H(Co)

№ образца	Время роста пленки, ч	Толщина, мкм	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	$[\text{Co}]/[\text{C}]$
1	5.3	1.5	1.8	0.03
2	3	0.45	2.5	0.085
3	3	0.25	3.0	0.5
4	3	0.25	4.0	0.73
5	3	0.15	4.0	0.88
6	3	0.55	4.2	1.4

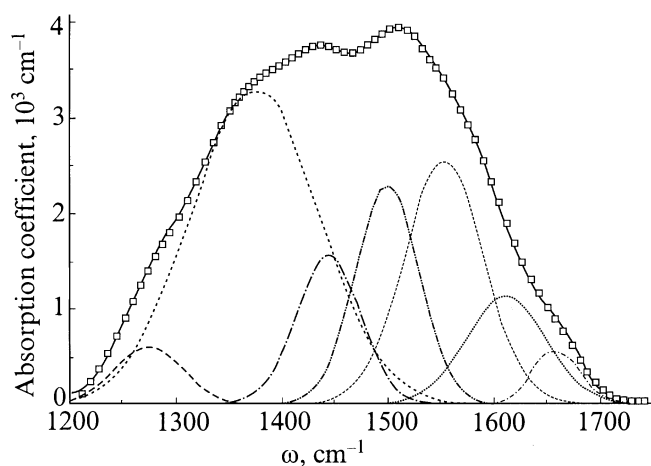
интервале от 2.5 до 4.2 г/см<sup>3</sup> и объясняются именно вкладом кобальта (плотность массивного кобальта 8.9 г/см<sup>3</sup>), который естественным образом определяет увеличение плотности пленки с ростом содержания в ней кобальта.

### 3.2. Инфракрасное поглощение

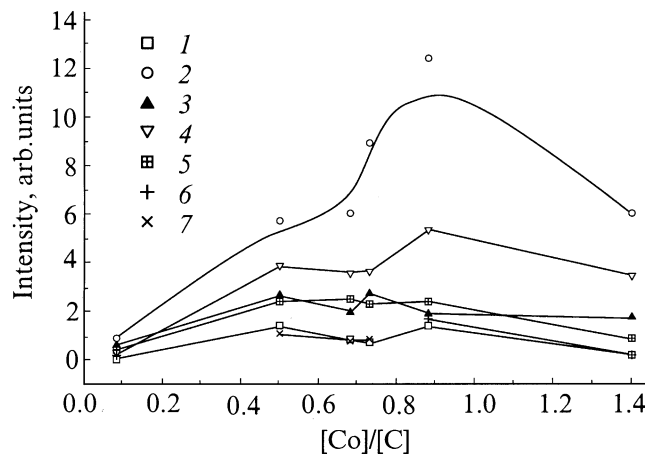
На рис. 2 представлены фрагменты спектров поглощения в пленках *a*-C:H и *a*-C:H(Co) в области частот колебаний растяжения связей C–C и деформационных колебаний связей C–H при различном содержании кобальта. Видно, что введение в углеродную матрицу кобальта первоначально существенно увеличивает коэффициент поглощения в рассматриваемом спектральном диапазоне, а когда отношение атомных концентраций [Co]/[C] достигает величины ~ 0.9, рост поглощения сменяется его уменьшением. Чтобы рассмотреть вли-



**Рис. 2.** Спектры поглощения пленок *a*-C:H (1) и *a*-C:H(Co) с [Co]/[C] = 0.085 (2), 0.5 (3), 0.73 (4), 0.88 (5), 1.4 (6).



**Рис. 3.** Спектр поглощения пленки *a*-C:H(Co) с [Co]/[C] = 0.35 после отжига при 320°C (точки) с разложением на гауссовы компоненты (линии). Частоты гауссовых контуров приведены в табл. 2. Сплошная линия — огибающая гауссовых контуров.



**Рис. 4.** Зависимость от концентрации введенного в пленку кобальта интегральной интенсивности гауссовых контуров. Частота максимума, см<sup>-1</sup>: 1 — 1290, 2 — 1372, 3 — 1450, 4 — 1500, 5 — 1560, 6 — 1600, 7 — 1650.

яние кобальта на ИК поглощение углерод-водородной матрицей более детально, проанализируем структуру полос поглощения на рис. 2, разлагая их на гауссовы контуры. На рис. 3 представлен в качестве примера спектр исследуемой полосы поглощения для пленки с [Co]/[C] = 0.35 после отжига при 320°C, соответствующего максимальному поглощению. Видно, что экспериментальный спектр удается достаточно хорошо описать суперпозицией 7 гауссовых контуров. Существенным оказалось то, что частоты максимумов этих контуров в пределах ошибок их определения ( $\pm 10$  см<sup>-1</sup>) совпадают для всех исследованных пленок с различными концентрациями кобальта. С одной стороны, это можно рассматривать как некое свидетельство надежности разложения, с другой стороны, — как отсутствие заметного влияния кобальта на частоты основных колебательных мод, поскольку максимумы каждого из контуров соответствуют по частоте полосам, характерным для *a*-C:H [12], с отклонениями, не превышающими погрешность их определения. Исключение составляет полоса с максимумом вблизи 1560 см<sup>-1</sup>, наблюдавшаяся нами ранее в *a*-C:H(Cu) и детально изученная в [13]. В случае *a*-C:H(Cu) полоса ~ 1560 см<sup>-1</sup> оказывалась господствующей в спектре и интерпретировалась нами как квазирамановская *G*-полоса, обязанная своим происхождением дипольным моментам, наводящимся в графеновых кольцах графитоподобных фрагментов *a*-C:H атомами меди [14], т.е. активации чисто рамановской полосы в оптическом спектре. К обсуждению этого мы еще вернемся далее в разд. 3.3.

Аналогичное разложение спектров для пленок *a*-C:H(Co) с различной концентрацией Co производилось для одного и того же набора частот, а варьировались только амплитуда и ширина полос. В табл. 2 приведены частоты гауссовых полос разложения представленных на рис. 2 спектров, обеспечивших наилуч-

Таблица 2. Разложение спектров (рис. 2) на гауссовы контуры

№ образца	[Co]/[C]	Частота полосы, $\text{cm}^{-1}$						
		2	0.085	1288	1372	1436	1500	1560
3	0.5	1288	1372	1444	1508	1567		1652
4	0.73	1290	1368	1450	1500	1560		1650
5	0.88	1290	1373	1440	1500	1560	1600	
6	1.4	1290	1372	1440	1500	1560	1598	1650
Природа полосы		$sp^3\text{CH}$ [12]	$sp^3\text{CH}_3$ <i>sym</i> [12]	$sp^3\text{CH}_2$ $sp^2\text{CH}$ [12]	Бензольное кольцо [15]	<i>G</i> -линия [13]	$\text{C}=\text{C}$ aromat [15]	$\text{C}=\text{C}$ [12]

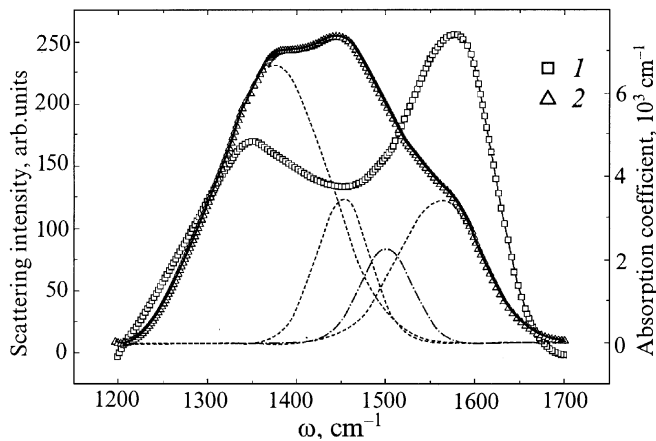
шее согласие с экспериментом, а соответствующая зависимость интегральной интенсивности гауссовых контуров разложения от концентрации введенного кобальта представлена на рис. 4. Поразительным оказывается то, что (как следует из табл. 2) при введении кобальта практически не изменяются частоты колебательных мод водородо-углеродной матрицы, но происходит гигантское усиление поглощения на некоторых из них, как показывает сравнение спектров для различных концентраций на рис. 2. Также из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации кобальта интегральная интенсивность сначала увеличивается, а при больших концентрациях,  $[\text{Co}]/[\text{C}] \approx 0.9$ , начинает уменьшаться. Представляется естественным связать это с относительным уменьшением доли углерода в пленке с ростом концентрации кобальта. При этом наблюдается наибольшее возгорание полосы, связанной с симметричной колебательной модой  $sp^3\text{CH}_3\text{sym}$ , что, по-видимому, можно приписать поляризующему действию химической связи этой группы с атомом Co, принадлежащим металлическому нанокластеру, или с молекулой карбида кобальта. Первая причина представляется более вероятной с учетом того, что максимум усиления соответствует примерно эквивалентному соотношению атомов углерода и кобальта. Поведение колебательных мод углерод-углеродных связей вблизи металлической поверхности рассматривалось ранее, и показано, что оптически активными модами оказываются только симметричные [16], что соответствует нашей интерпретации полосы  $1372\text{ cm}^{-1}$  (см. табл. 2). Близкое поведение наблюдается для полосы  $1500\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей по частоте колебаниям бензольного кольца, связанного, надо полагать, в некое соединение с Co. Появление колебательных полос бензольного кольца в ИК спектре  $a\text{-C:H(Co)}$  свидетельствует о сильном взаимодействии атомов Co с углеродной матрицей, которое в предельном случае разрушает графеновые плоскости графитоподобных фрагментов  $a\text{-C:H}$  на изолированные бензольные кольца. Дополнительным аргументом в пользу образования бензольных производных кобальта служит появление в спектре  $a\text{-C:H(Co)}$  полосы  $1600\text{ cm}^{-1}$ , которая в таких случаях является непермен-

ным спутником полосы  $1500\text{ cm}^{-1}$  как результат резонансного расщепления полосы поглощения колебаниями трех двойных связей в бензольном кольце [15].

В промежуточном случае более слабого взаимодействия по типу интеркалирования графеновых плоскостей Cu [14] в ИК спектре активизируется квазирамановская полоса вблизи  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Появление трех обсуждаемых полос одновременно свидетельствует о наличии в исследованных пленках как атомов Co, взаимодействующих с графеновыми кольцами по типу [14], так и атомов Co, вступивших в соединение с углеродом с образованием бензольных производных карбида кобальта. Если первый тип взаимодействия, как показывают результаты электронно-микроскопического анализа [3,4], приводит к образованию графитоподобных рубашек вокруг металлических нанокластеров, увеличивая их стабильность, то второй тип препятствует формированию последних и должен быть подавлен, например, послеростовым отжигом [5].

### 3.3. Рамановское рассеяние

Для ряда образцов с целью сравнения со спектрами ИК поглощения дополнительно исследовалось рамановское рассеяние. В качестве примера на рис. 5 приведены совместно спектры рамановского рассеяния (кривая 1) и ИК поглощения (кривая 2) для образца  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.5$ . В спектре рамановского рассеяния наблюдаются две отчетливые полосы на частотах  $\sim 1350$  и  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , что напоминает скорее мелкокристаллический графит, чем аморфный углерод, в спектре которого обычно столь хорошее разрешение аналогичных полос (*G*- и *D*-полос) наблюдается только в отожженных образцах [17]. Положение *G*-полосы, сдвинутой по сравнению с типичным для аморфного углерода в высокочастотную область спектра лишь углубляет эту аналогию. Видно также, что положение особенности в спектре ИК поглощения в области  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  хорошо коррелирует с положением *G*-полосы в спектре рамановского рассеяния, что может быть связано с активированием в спектре оптического



**Рис. 5.** Спектр рамановского рассеяния (1) и спектр ИК поглощения (2) с разложением на гауссовы компоненты (линии) для пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.5$ . Сплошная линия — огибающая гауссовых компонент.

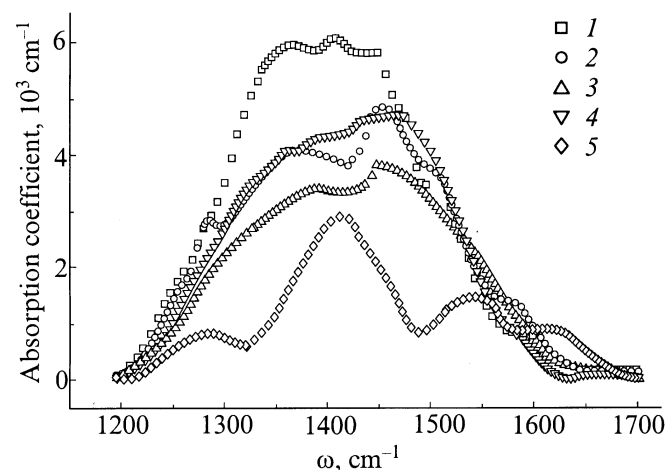
поглощения квазирамановской  $G$ -полосы [13], и дает основание для ее учета при анализе формы спектра поглощения. Приведенные на рис. 5 гауссовы контуры разложения спектра поглощения показывают, однако, что контур с максимумом при  $1560\text{ cm}^{-1}$ , которому мы приписываем соответствие квазирамановской  $G$ -полосе, сдвинут на  $\sim 20\text{ cm}^{-1}$  в низкочастотную область относительно истинно рамановской  $G$ -полосы в спектре рассеяния. Насколько надежно определяется этот сдвиг, сказать трудно, учитывая значительную неоднозначность разложения спектра в данном случае, но проявление квазирамановской  $G$ -полосы в спектре поглощения представляется очевидным. Этого нельзя сказать о  $D$ -полосе, которая в спектрах оптического поглощения  $a\text{-C:H(Co)}$ , в отличие от  $a\text{-C:H(Cu)}$  [13], по всей видимости, сильно экранирована аномально усиленными полосами поглощения колебаний  $\text{C-H}$ -связей, как отмечалось в разд. 3.2.

Аналогия сдвига истинно рамановской  $G$ -полосы в высокочастотную область спектра при модификации  $a\text{-C:H}$  кобальтом и термическим отжигом относительно ее положения в чистом аморфном углероде [17] подтверждает на атомном уровне, что модификация кобальтом действует в направлении графитизации углеродной матрицы [3,4]. Если судить по величине отношения интенсивности полос  $D$  и  $G$ , которое в данном конкретном случае оказывается равным  $\sim 2.3$ , то, согласно известной [18] калибровке для графита, линейный размер этих кластеров оказывается  $\sim 2\text{ нм}$ . Что касается абсолютной величины этой оценки, мы уже комментировали ее условный характер [13], и представляется интересным ее сравнение с аналогичной оценкой в случае модификации  $a\text{-C:H}$  медью. Согласно [13], такого размера графитоподобные кластеры достигают только при концентрации меди, большей в  $\sim 3$  раза по сравнению с концентрацией кобальта, т.е. взаимодействие кобальта с

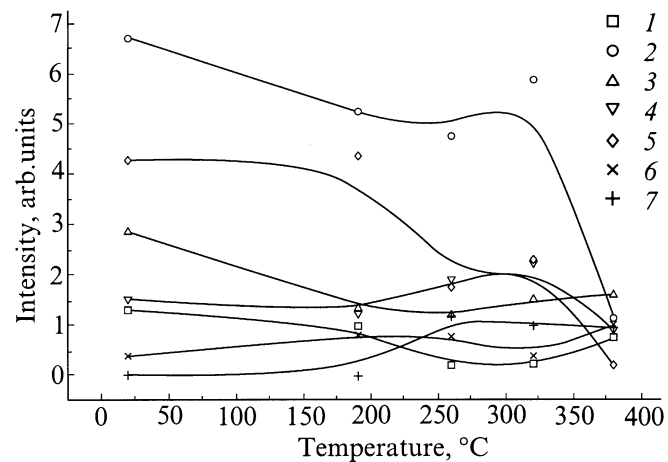
углеродной матрицей сильнее. Кроме того, в спектрах поглощения  $a\text{-C:H(Co)}$  появляются полосы поглощения вблизи  $1500\text{ cm}^{-1}$ , характерные для колебательных мод бензольных колец. В отсутствие кобальта эта мода не наблюдается, как видно из рис. 4.

### 3.4. Влияние термического отжига

На рис. 6 приведены спектры поглощения пленок  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ , отожженных в вакууме при различных температурах. В области частот колебательных мод углерод-углеродных связей  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  обращает на себя внимание немонотонная зависимость поглощения от температуры отжига. С целью более детального рассмотрения этой особенности на рис. 7 представлена зависимость площадей гауссовых контуров разложения спектров поглощения этого образца от тем-



**Рис. 6.** Спектры поглощения пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$  при температуре отжига,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 — 20, 2 — 190, 3 — 260, 4 — 320, 5 — 380.



**Рис. 7.** Зависимость площадей контуров разложения спектров поглощения от температуры отжига для пленки  $a\text{-C:H(Co)}$  с  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.35$ . Частота максимума,  $\text{cm}^{-1}$ : 1 — 1290, 2 — 1372, 3 — 1450, 4 — 1500, 5 — 1552, 6 — 1600, 7 — 1665.

пературы отжига. Другие образцы при отжиге ведут себя аналогичным образом. Видно, что имеется ряд характерных особенностей модификации спектра под действием термического отжига. В первую очередь следует отметить наиболее существенное изменение при повышении температуры отжига в поглощении именно модами, изначально аномально усиленными из-за взаимодействия атомов кобальта с углеродной матрицей, о чем шла речь в разд. 3.2. Температура  $\sim 350^\circ\text{C}$ , при которой практически полностью исчезает аномальное усиление моды  $1372\text{ см}^{-1}$ , совпадает с температурой разрушения связи Co-C в метастабильном карбиде  $\text{Co}_2\text{C}$  [5]. Это обстоятельство подтверждает предложенный выше механизм усиления поглощения деформационными модами колебаний группы  $\text{CH}_3$  за счет образования связи этой группы с атомом кобальта. Исчезновение квазирамановской полосы  $1552\text{ см}^{-1}$  при повышении температуры отжига также соответствует ослаблению взаимодействия кобальта с графитоподобными фрагментами углеродной матрицы, что облегчает коалесценцию нанокластеров кобальта, наблюдаемую при этих температурах [19]. В какой-то мере подобно ведет себя связь кобальта с атомами углерода в бензольных кольцах (полосы  $1500$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ ). Не слишком высокая надежность процедуры разложения спектра лишает смысла обсуждение менее выраженных особенностей на рис. 7, однако резкое падение при  $\sim 350^\circ\text{C}$  коэффициента поглощения, которое может быть приписано диссоциации карбида кобальта и его производных, представляется определенным достаточно надежно.

#### 4. Заключение

ИК спектроскопия в области колебательных частот углерод-углеродных связей  $\alpha$ -C:H(Co) совместно с рамановской спектроскопией позволяет выяснить основные механизмы взаимодействия кобальта с углеродной матрицей в зависимости от его концентрации и температуры отжига. Проявляются по крайней мере три типа взаимодействия: а) сильное, связанное с образованием метастабильной химической связи в метиловых производных карбида кобальта; б) деструктивное по отношению к графитоподобным фрагментам с образованием бензольных производных углерода; в) слабое, характерное для не образующих карбиды металлов, например, меди [13]. Однако температурный отжиг при  $\sim 350^\circ\text{C}$  подавляет эти взаимодействия, способствуя, как можно ожидать, формированию нанокластеров кобальта в матрице аморфного углерода.

Авторы благодарны И.И. Новаку за измерения спектров рамановского рассеяния. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-17004).

#### Список литературы

- [1] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura. *Nature*, **381**, 772 (1996).
- [2] G.A. Dyuzhev, V.I. Ivanov-Omskii, E.K. Kuznetsova, V.D. Rummyantsev, S.G. Yastrebov, T.K. Zvonareva, M.I. Abaev. *Mol. Mat.*, **8**, 103 (1996).
- [3] J. Jiao, S. Seraphin. *J. Appl. Phys.*, **83** (5), 2442 (1998).
- [4] T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Babonneau. *Phil. Mag. B*, **79** (3), 501 (1999).
- [5] J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono. *J. Appl. Phys.*, **82** (5), 2200 (1997).
- [6] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нашекин, Л.В. Шаронова. *ФТП*, **34** (1), 96 (2000).
- [7] В.М. Лебедев, Ю.Г. Лукьянов, В.А. Смолин. *Тр. XIII Межд. конф. по электростатическим ускорителям* (Обнинск, Изд-во, ГИЦ РФ ФЗИ, 2000) с. 60.
- [8] *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, ed. by J.W. Mayer, E. Rimini (N.Y., Academic Press, 1977).
- [9] M. Huez, L. Quaglia, G. Weber. *Nucl. Instr. Meth.*, **105**, 197 (1972).
- [10] G. Amsel, D. Samuel. *Anal. Chem.*, **39**, 1689 (1967).
- [11] J.E. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids* (N.Y., Pergamon Press, 1985).
- [12] J. Ristein, R.T. Stief, L. Ley, W. Beyer. *J. Appl. Phys.*, **84** (7), 3836 (1998).
- [13] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34** (12), 1450 (2000).
- [14] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТТ*, **41** (5), 868 (1999).
- [15] L.J. Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (London, Methuen & N.Y., John Wiley, 1954) p. 59.
- [16] H.A. Pearce, N. Sheppard. *Surf. Sci.*, **59**, 205 (1976).
- [17] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **64**, 075414 (2001).
- [18] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [19] J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono. *Japan. J. Appl. Phys.*, **36**, pt 1. (12B), 7801 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## The vibrational spectroscopy of $a\text{-C:H}(\text{Co})$

*T.K. Zvonareva, E.I. Ivanova, G.S. Frolova, V.M. Lebedev\*, V.I. Ivanov-Omskii*

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

\*Konstantinov's St.Petersburg Institute  
for Nuclear Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
188850 Gatchina, Russia

**Abstract** Infrared and Raman spectroscopy methods have been used to study cobalt-carbon interaction in the hydrogenated amorphous carbon films modified with cobalt  $a\text{-C:H}(\text{Co})$ . The films with various cobalt concentrations were grown by co-sputtering of graphite and cobalt targets with DC magnetron in the  $\text{Ar-H}_2$  plasma. The cobalt content in the films was determined by measurements of rutherford back scattering of protons and by nuclear reaction method. Infrared absorption was measured in the frequency region of the C-C bond stretching and the C-H bond deformation vibrations. Some reference to Raman scattering data is presented for the investigated films. A strong amplification of absorption by the C-H bond deformation modes and appearance of some C-C bond stretching modes induced by cobalt are reported. The intensity of absorption modes is analyzed as a function of Co concentration and vacuum annealing temperature. A set of possible mechanisms of Co-C interaction is suggested. The thermal annealing in vacuum at  $\sim 350^\circ$  was shown to suppress the interaction that has to favor cobalt nanoclusters formation at these and higher temperatures.