

# Исследование углеродной структуры композитных пленок $a\text{-C:H}\langle\text{Cu}\rangle$ и $a\text{-C:H}\langle\text{Co}\rangle$ методом рамановской спектроскопии

© Э.А. Сморгонская, В.И. Иванов-Омский<sup>¶</sup>

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

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Выявлены основные изменения в рамановском спектре пленок  $a\text{-C:H}$  в области частот 1200–1700  $\text{cm}^{-1}$  при модифицировании Cu и Co. Путем сопоставления результатов с известными данными для различных углеродных структур установлено, что введение металлов в концентрациях, сравнимых с содержанием углерода, стимулирует рост и упорядочение графитоподобных нанокластеров в системе  $sp^2$ -связей углерода. Обнаружено, что аналогичные структурные перестройки происходят при термическом отжиге как  $a\text{-C:H}$ , так и композитных пленок  $a\text{-C:H}\langle\text{Cu}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Co}\rangle$ , однако присутствие металлов затрудняет термостимулированную графитизацию. Сделаны оценки размеров графитоподобных нанокластеров в отожженных и неотожженных пленках всех типов и показано более эффективное графитизирующее действие Co в сравнении с Cu.

## 1. Введение

Получение композитных пленок  $a\text{-C:H}\langle Me\rangle$  путем модифицирования аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) металлами ( $Me = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Mo}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) направлено на создание новых полупроводниковых структур, содержащих металлические наноразмерные кластеры. В последнее время подобные системы активно исследуются [1–4] в связи с перспективой разработки на их основе материалов с необычными оптическими или электрическими свойствами, а также записывающих сред с высокой плотностью записи информации. С другой стороны, интерес вызывает и вопрос о взаимодействии различных металлов с углеродом в неупорядоченной матрице  $a\text{-C:H}$ . Известно, что, благодаря уникальной способности атомов углерода к образованию валентных связей с различным типом гибридизации электронов и кластеризации связей с одинаковым типом гибридизации,  $a\text{-C:H}$  является системой, состоящей в основном из нанокластеров  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типов. При этом размер, структура и степень разупорядочения кластеров, а также соотношение между содержанием кластеров разного типа могут меняться в зависимости от условий приготовления пленок, что определяет широкое многообразие типов и свойств  $a\text{-C:H}$  [5,6] и возможность структурной адаптации  $a\text{-C:H}$  к инородным включениям, обеспечивающей в заданных условиях уменьшение внутренних напряжений.

Цель настоящей работы заключалась в сравнительном изучении локальных структурных перестроек в  $a\text{-C:H}$ , вызванных введением Cu и Co в концентрациях, сопоставимых с содержанием углерода. Постановка данной задачи связана, в частности, с проблемой оптимизации технологии модифицирования  $a\text{-C:H}$  высоким содержанием металлов. Вслед за недавними исследованиями пленок  $a\text{-C:H}\langle Me\rangle$  с фиксированным содержанием Cu или Co [7,8], в качестве основного экспериментального

подхода используется рамановская спектроскопия в диапазоне частотных сдвигов  $\Delta\omega = 1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям  $sp^2$ -связей C–C, которые, как известно [6,9,10], дают основной вклад в рамановские спектры  $a\text{-C:H}$  при возбуждении в видимой области. Используемый метод, таким образом, оказывается весьма чувствительным к возможным структурным перестройкам в  $sp^2$ -кластерах  $a\text{-C:H}$ . В работе прослеживаются индуцированные кобальтом и медью изменения Co и Cu в параметрах спектральных полос  $G$  и  $D$ , типичных для микроскристаллических и неупорядоченных углеродных структур [6,9–13], в зависимости от содержания металлов. На основе анализа этих изменений делаются выводы о графитизирующем воздействии Cu и Co на структуру  $a\text{-C:H}$  при модифицировании.

## 2. Приготовление образцов и измерения

Модифицированные пленки  $a\text{-C:H}\langle\text{Co}\rangle$ ,  $a\text{-C:H}\langle\text{Cu}\rangle$ , а также немодифицированный  $a\text{-C:H}$  получались совместным магнетронным распылением графитовой и металлической (Co или Cu) либо только графитовой мишени на постоянном токе в аргоноводородной плазме ( $80\%\text{Ar} + 20\%\text{H}_2$ ). Пленки осаждались на поверхность (001) монокристаллов Si, нагретых до  $200^\circ\text{C}$ . Другие технологические параметры приведены в [14]. Содержание Co или Cu в модифицированных пленках варьировалось за счет изменения соотношения площадей металлической и графитовой мишеней. Атомное соотношение  $[Me]/[C]$  между содержанием металла и углерода в пленках контролировалось методами обратного резерфордского рассеяния и мгновенных ядерных реакций, как это делалось ранее [15]. Заметим, что наблюдалась лишь корреляция, но не точное равенство величины  $[Me]/[C]$  и отношения соответствующих площадей. Ряд

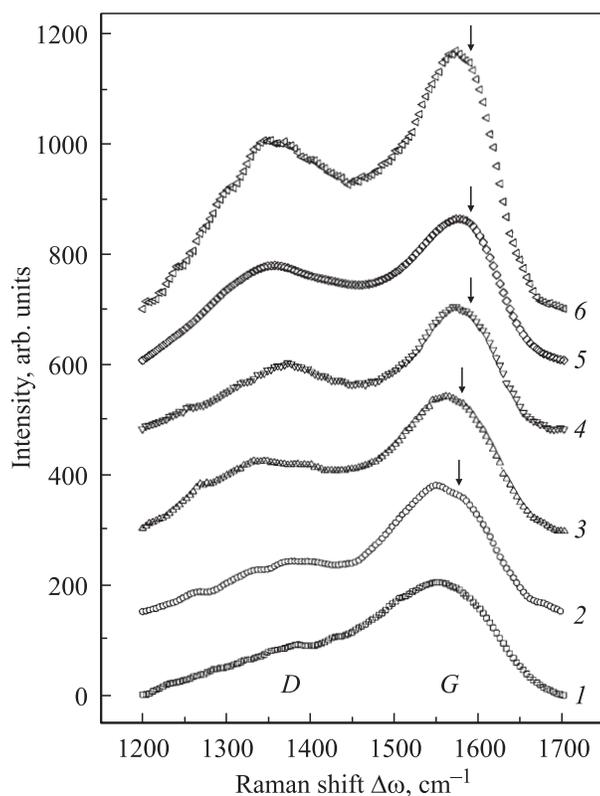
<sup>¶</sup> E-mail: Ivanov.Ivom@mail.ioffe.ru

пленок подвергался термическому отжигу в вакууме в течение 1 ч при  $380^\circ\text{C}$ .

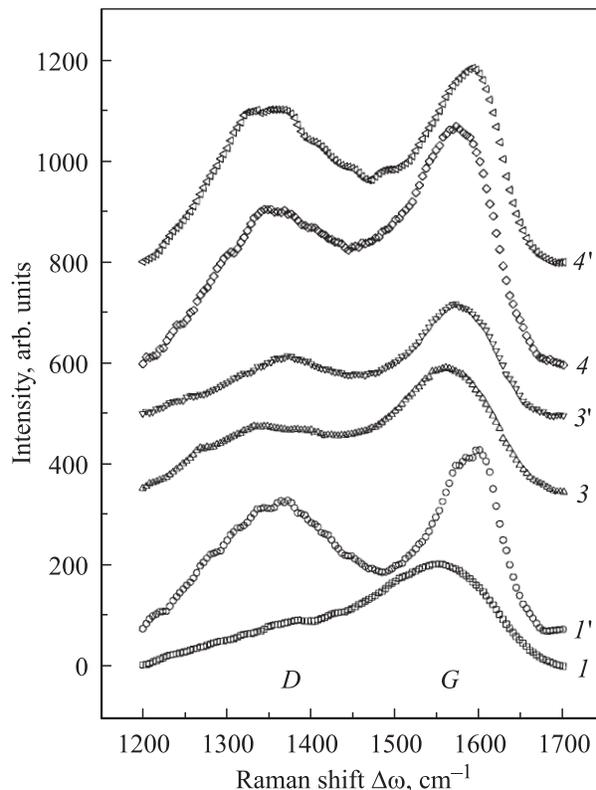
Интенсивность рамановского рассеяния измерялась при комнатной температуре с помощью спектрометра SPEX Ramalog в геометрии обратного рассеяния при возбуждении неполяризованным светом с длиной волны 488 нм.

### 3. Результаты измерений и анализ спектров

На рис. 1 показаны рамановские спектры композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  с различным содержанием Cu и Co, а также немодифицированной пленки  $a\text{-C:H}$  ( $[Me]/[C] = 0$ ), полученные после вычитания фонового сигнала и сглаживания. Видно, что при модифицировании  $a\text{-C:H}$  обоими металлами в спектрах сохраняются известные широкие полосы  $G$  и  $D$ , соответствующие колебаниям  $sp^2$ -связей углерода, однако форма и параметры этих полос меняются: становится разрешенной полоса  $D$ , которая в отсутствие металла имела вид размытого плеча полосы  $G$ . С ростом содержания металла максимум  $D$  становится более ярко выраженным. Характерно, что в пленках с Co этот эффект проявляется при меньшем содержании металла, чем в



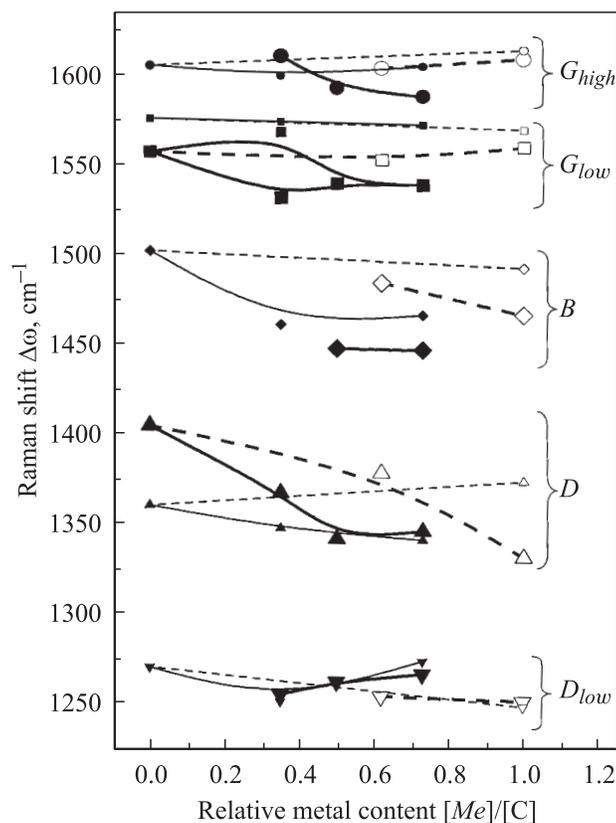
**Рис. 1.** Рамановские спектры  $a\text{-C:H}$  (1) и модифицированных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  (2, 3) и  $a\text{-C:H(Co)}$  (4–6) при разном содержании металла.  $[\text{Cu}]/[\text{C}]$ : 2 — 0.62, 3 — 1.0.  $[\text{Co}]/[\text{C}]$ : 4 — 0.35, 5 — 0.50, 6 — 0.73. Стрелками отмечена особенность, возникающая при введении в  $a\text{-C:H}$  металлов.



**Рис. 2.** Рамановские спектры  $a\text{-C:H}$  (1, 1'),  $a\text{-C:H(Cu)}$  (3, 3') и  $a\text{-C:H(Co)}$  (4, 4') до (1, 3, 4) и после (1', 3', 4') отжига при  $380^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Содержание металла до отжига соответствует  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1.0$  (3, 3') и  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$  (4, 4').

пленках с Cu. Что касается полосы  $G$ , то ее основной максимум ( $\Delta\omega_{\text{max}}^G$ ) при введении металлов претерпевает смещение в сторону высоких частот, возрастающее с ростом содержания металла и проявляющееся сильнее в случае Co. Так, в  $a\text{-C:H(Co)}$  при  $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$  смещение относительно положения пика  $G$  в  $a\text{-C:H}$  ( $\Delta\omega_{\text{max}}^G = 1558 \text{ cm}^{-1}$ ) составляет  $14 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как в  $a\text{-C:H(Cu)}$  при  $[\text{Cu}]/[\text{C}] = 1$  — всего  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, при частоте выше максимума  $G$  ( $\Delta\omega > \Delta\omega_{\text{max}}^G$ ) в спектрах композитных пленок наблюдается особенность в виде плеча (рис. 1), так что полоса  $G$  становится асимметричной.

Возрастание пика полосы  $D$  и высокочастотный сдвиг полосы  $G$  усиливается при термическом отжиге композитных пленок. Примеры рамановских спектров отожженных и, для сравнения, неотожженных образцов разного состава приведены на рис. 2. Видно, что отжиг пленки  $a\text{-C:H}$ , не содержащей металлов, приводит к качественно аналогичным, но более сильным изменениям в спектре в сравнении с композитными пленками. В частности, в результате отжига  $a\text{-C:H}$  абсолютный максимум полосы  $G$  смещается в сторону высоких частот на  $40 \text{ cm}^{-1}$ , так что  $\Delta\omega_{\text{max}}^G$  достигает  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , что существенно выше известной линии  $G$   $1581 \text{ cm}^{-1}$  для графита.



**Рис. 3.** Спектральное положение рамановских компонент  $G_{high}$  (кружки),  $G_{low}$  (квадраты),  $D$  (треугольники основанием „вниз“),  $B$  (ромбы) и  $D_{low}$  (треугольники вершиной „вниз“) в зависимости от содержания металлов в пленках  $a\text{-C:H(Co)}$  (сплошные символы, сплошные линии) и  $a\text{-C:H(Cu)}$  (открытые символы, штриховые линии) до (крупные символы, толстые линии) и после (мелкие символы, тонкие линии) отжига.

Детальный анализ экспериментальных спектров путем разложения на компоненты [16] показывает, что спектр неотожженной пленки  $a\text{-C:H}$  хорошо описывается двумя гауссовыми компонентами с максимумами при  $\Delta\omega_{max}^G$  и  $\Delta\omega_{max}^D$ , соответствующими полосам  $G$  и  $D$ . Спектры же композитных пленок, как неотожженных, так и отожженных, а также отожженного  $a\text{-C:H}$ , как правило, представляются в виде суперпозиции 4–5 компонент (см. рис. 3 в [16]), т.е. оказываются многокомпонентными. Наряду с основными компонентами полос  $D$  и  $G$  (ниже обозначаемой как  $G_{low}$ ) выделяются дополнительные компоненты. Наиболее сильными из них являются высокочастотная компонента  $G_{high}$  при  $\Delta\omega_{max}^{G_{high}} = 1590\text{--}1615\text{ см}^{-1}$  и промежуточная по частоте компонента  $B$  с максимумом при  $\Delta\omega_{max}^B = 1450\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Имеется также очень слабая дополнительная компонента  $D_{low}$ , проявляющаяся как плечо на низкочастотном спаде полосы  $D$  (рис. 1, 2).

По оценкам соотношений между интегральными интенсивностями компонент, в случае  $a\text{-C:H(Co)}$  с высоким содержанием  $\text{Co}$  компонента  $G_{high}$  может давать

вклад в спектр ( $\approx 20\%$ ), сопоставимый с вкладом более низкочастотной компоненты  $G_{low}$  [16]. Это и определяет больший высокочастотный сдвиг всей полосы  $G$  относительно ее положения в  $a\text{-C:H}$  в случае  $a\text{-C:H(Co)}$  в сравнении с  $a\text{-C:H(Cu)}$  (рис. 1), для которого вклад  $G_{high}$  значительно меньше ( $< 10\%$ ). Компонента  $B$  обычно выделяется при разложении спектров на гауссовы компоненты. При разложении на асимметричные контуры Брейта–Вигнера–Фано, как это было сделано в [6] для различных образцов  $a\text{-C:H}$ , компонента  $B$  попадала в область низкочастотного хвоста полосы  $G$  и отдельно не рассматривалась.

Поведение максимумов всех компонент с изменением содержания металла в исследованных пленках и отжигом иллюстрируется на рис. 3.

#### 4. Обсуждение результатов

Исходя из приведенных выше результатов и пользуясь установленными данными о закономерностях в рамановских спектрах для микро- и нанокристаллического графита [11], различных типов аморфного углерода [6,17], а также углеводородных соединений [18], рассмотрим основные изменения в углеродной структуре  $a\text{-C:H}$ , происходящие при встраивании  $\text{Co}$  или  $\text{Cu}$  и термической обработке.

Известно, что при дроблении монокристаллов графита до микро- или нанокристаллитов линия  $G$ , ответственными за которую являются симметричные  $E_{2g}$  колебания растяжения–сжатия  $sp^2$ -связей  $\text{C-C}$  в 6-атомных ароматических кольцах графеновых слоев (точка  $\Gamma$  зоны Бриллюэна кристалла), смещается от  $1581\text{ см}^{-1}$  (графит) в сторону более высоких частот вплоть до  $1590$  или даже  $1600\text{ см}^{-1}$  для кристаллитов размером  $\sim 2.5\text{ нм}$  и менее [11]. Кроме того, в таких нанографитах у линии  $G$  появляется дополнительная компонента вблизи  $1620\text{ см}^{-1}$ , определяемая пиком плотности фононных состояний (ПФС) при  $\mathbf{q} \neq 0$  в окрестности точки  $\Gamma$ , что связано с нарушением правила отбора для волнового вектора фонона  $\mathbf{q} \approx 0$  при рамановских переходах в малых кристаллитах. По той же причине в нанокристаллитах графита оказываются возможными рамановские переходы с участием фононов в окрестности точки  $K$  зоны Бриллюэна (симметричные дыхательные моды  $A_{1g}$ ), вследствие чего в спектрах вблизи  $1355\text{ см}^{-1}$  появляется известная полоса  $D$ . Как было недавно показано [19], основной вклад в полосу  $D$  вносят колебания, удовлетворяющие условию  $q \approx 2k$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона, участвующего в переходе (правило „квазиотбора“). Важно отметить, что моды  $A_{1g}$  свойственны именно 6-атомным ароматическим кольцам, так что полоса  $D$  может служить индикатором присутствия в углеродной структуре графитоподобных нанокластеров. В отличие от полосы  $D$  полоса  $G$  наблюдается при любой организации  $sp^2$ -связей углерода, включая всевозможные кольца и цепи, в том числе и

разупорядоченные. При этом чем мельче кольцевой кластер или чем короче цепь, тем сильнее в них углеродные связи и, следовательно, выше соответствующая частота  $\Delta\omega_{\max}^G$  и ее превышение над положением  $G$  в графите. Так, частота симметричных колебаний сопряженных  $sp^2$ -связей в молекуле бензола  $C_6H_6$  составляет  $1588\text{ см}^{-1}$ , а частота колебаний сильной двойной связи  $C=C$  в молекуле этилена  $C_2H_2$  —  $1630\text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, любое разупорядочение в кольцевых структурах (искажения длин связей, валентных углов, графеновых слоев и т.д.) приводит к снижению частоты  $\Delta\omega_{\max}^G$  относительно линии  $G$  в графите, как это имеет место, например, в луковичных или аморфных структурах [20], а также к существенному уширению обеих полос  $G$  и  $D$ .

С учетом изложенного выше появление высокочастотной компоненты  $G_{high}$  в спектре композитных пленок следует рассматривать как указание на то, что при встраивании металла в матрице  $a\text{-C:H}$  происходит разрыв углеродных  $sp^2$ -связей с образованием более мелких нанокластеров колец и (или) более коротких углеродных цепей. Поскольку, как уже говорилось, вклад  $G_{high}$  в спектр  $a\text{-C:H(Co)}$  существенно выше, чем в  $a\text{-C:H(Cu)}$ , можно полагать, что такой деструктивный процесс при введении  $Co$  более эффективен, чем при введении  $Cu$ . В то же время, как видно из рис. 3, с ростом содержания  $Co$  в неотожженной пленке  $a\text{-C:H(Co)}$  от  $[Co]/[C] = 0.5$  до  $0.73$  компонента  $G_{high}$  смещается в низкочастотную сторону от  $1612$  до  $\sim 1589\text{ см}^{-1}$ , приближаясь к линии  $G$  в нанографите. Это означает, что наряду с индуцированным  $Co$  разрывом связей имеет место и обратный процесс сшивания разорванных связей с реконструкцией более длинных цепей и (или) более крупных нанокластеров колец (графитоподобных нанокластеров). При этом нельзя исключить и образование отдельных бензольных колец. В пленках  $a\text{-C:H(Cu)}$  при исследованных концентрациях  $Cu$  подобной реконструкции цепей или колец не наблюдается: с ростом содержания  $Cu$  компонента  $G_{high}$  сдвигается только в высокочастотную сторону (рис. 3).

Широкая компонента  $G_{low}$  в спектрах композитных пленок, как и полоса  $G$  в случае  $a\text{-C:H}$ , свидетельствует о сильном разупорядочении (аморфности) структуры углеродных  $sp^2$ -связей. Однако при достаточно высоком содержании  $Cu$  в  $a\text{-C:H(Cu)}$  максимум  $G_{low}$  оказывается несколько сдвинутым в сторону более высоких частот в сравнении с  $a\text{-C:H}$  (рис. 3), что указывает на определенное упорядочение аморфной подсистемы  $a\text{-C:H}$ , индуцированное  $Cu$ . По-видимому, небольшая доля коротких цепочек с сопряженными связями (небольшой вклад  $G_{high}$ ) встроена в эту аморфную структуру. В отличие от  $Cu$ , сильное деструктивное действие  $Co$  при достаточно высоком содержании  $Co$  в  $a\text{-C:H(Co)}$  приводит к еще более сильному разупорядочению в аморфной подсистеме  $a\text{-C:H}$ : компонента  $G_{low}$  сдвинута в сторону меньших частот (рис. 3). Однако, поскольку вклад  $G_{low}$  падает с ростом содержания  $Co$  [16], следует считать, что индуцированное  $Co$  разупорядочение затрагивает лишь часть  $sp^2$ -связей. Рост же вклада компоненты  $G_{high}$

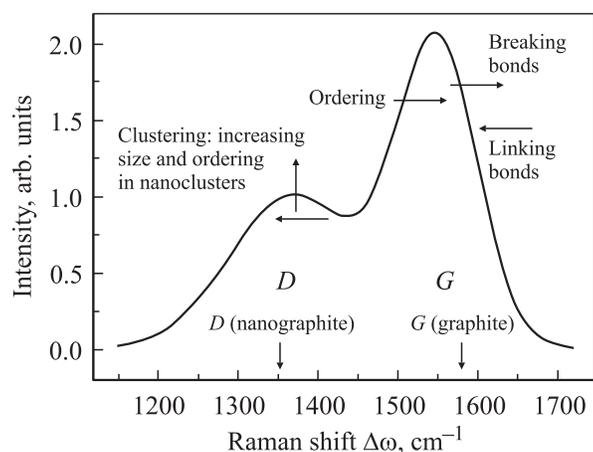
Относительная интенсивность рамановской полосы  $D$  и характерные размеры графитоподобных нанокластеров в  $a\text{-C:H}$ ,  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$

Пленка	$[Me]/[C]^*$	Отжиг	$I_D/I_G$	$L_a, \text{Å}$	$M$	$\Delta M^{ann}/M, \%$
$a\text{-C:H}$	0	До	0.39	8.4	12	75
		После	0.71	11.4	21	
$a\text{-C:H(Cu)}$	0.62	До	0.40	8.5	12	0
		»	0.52	9.7	16	
		После	0.54	9.9	16	
$a\text{-C:H(Co)}$	0.35	До	0.54	9.9	16	19
		После	0.62	10.6	19	
	0.50	До	0.67	11.0	20	15
		»	0.65	10.9	20	
		После	0.78	11.9	23	

Примечание: \* величина  $[Me]/[C]$  определялась до отжига пленок.

является следствием упорядочения с формированием очень мелких графитоподобных нанокластеров, о чем речь шла выше. Заметим, что при относительно низком содержании  $Co$  в спектре, наряду с  $G_{high}$ , в полосе  $G$  даже можно выделить 2 компоненты —  $G_{low1}$  и  $G_{low2}$ , одна из которых указывает на аморфизацию, а другая — на упорядочение (рис. 3). В этой связи можно полагать, что рассмотренные процессы имеют локальный характер и происходят вблизи атомов металла. В целом же поведение компонент полосы  $G$  свидетельствует в пользу индуцированной  $Co$  и  $Cu$  графитизации углеродной подсистемы в композитных пленках.

Однозначный вывод о графитизации вытекает из наблюдаемого роста относительной интенсивности полосы  $D$  с ростом содержания  $Co$  и  $Cu$  в композитных пленках (рис. 1). При переходе от более разупорядоченной к менее разупорядоченной системе  $sp^2$ -связей усиление полосы  $D$  может происходить только благодаря росту числа, упорядочению и кластеризации 6-атомных ароматических колец. В этом случае типичный размер графитоподобных кластеров  $L_a$  можно грубо оценить из соотношения  $I_D/I_G = \gamma L_a^2$  [17], где  $I_G$  и  $I_D$  — интенсивности полос  $G$  и  $D$  соответственно, а  $\gamma$  — коэффициент, определяемый из условия сшивания этого соотношения с эмпирической формулой  $I_D/I_G = 44/L_a$  [12], справедливой при переходе от нанографитов к разупорядоченной системе и дающей  $I_D/I_G \approx 2.2$  при  $L_a \approx 2\text{ нм}$ . Результаты оценок  $L_a$ , а также характерного числа 6-атомных колец  $M$  в графеновых кластерах приведены в таблице. Видно, что для всех образцов  $L_a$  порядка 1 нм. При этом максимальное относительное увеличение  $L_a$  при введении металла ( $Co$  при  $[Co]/[C] = 0.73$ ) лишь незначительно превышает 30%. Как и следовало ожидать из вида рамановских спектров,  $Co$  стимулирует рост графеновых нанокластеров эффективнее, чем  $Cu$ . Приведенные оценки размеров таких нанокластеров находятся в разумном согласии с данными электронно-микроскопических и оптических исследований  $a\text{-C:H}$  [21,22].



**Рис. 4.** Схема, иллюстрирующая основные изменения в рамановском спектре  $a\text{-C:H}$ , наблюдаемые при модифицировании металлами и (или) термическом отжиге (стрелки), и соответствующие структурные перестройки в углеродной  $sp^2$ -подсистеме.

Что касается спектрального положения максимума полосы  $D$ , то оно определяется соотношением между размерами и количеством графитоподобных кластеров с той или иной степенью разупорядоченности. Общая тенденция к сдвигу максимума  $D$  в сторону низких частот, наблюдаемая при введении металлов, указывает на рост графитоподобных нанокластеров. При этом максимум  $D$  приближается к положению линии  $D$  в нанографитах, соответствующей рамановским переходам в точке  $K$  зоны Бриллюэна. Форма же оптической фононной ветви вблизи точки  $K$  такова, что, с учетом размерного квантования, переходы в более крупных нанокластерах происходят с участием более низкочастотных колебаний [23]. Максимум  $D$  может быть даже ниже по частоте, чем в нанографитах (рис. 3), что обусловлено разупорядочением в нанокластерах.

Компонента  $B$  скорее всего является суперпозицией неоднородно уширенных компонент разного происхождения. В частности, в нее могут давать вклад размытые пики ПФС графита (вблизи  $1470\text{ см}^{-1}$ ) [24] либо одиночного графенового слоя (в окрестности  $1500\text{ см}^{-1}$ ) [23]. Кроме того, в этой же области находится одна из частот колебаний бензольных колец ( $1486\text{ см}^{-1}$ ), формирование которых вероятно в исследуемых пленках, а также деформационных колебаний  $sp^2$ -групп  $\text{CH}$  или, возможно,  $sp^3$ -групп  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$ , проявляющихся в ИК спектрах  $a\text{-C:H}$  [25] и  $a\text{-C:H(Co)}$  при  $1450\text{ см}^{-1}$  [8].

Слабая компонента  $D_{low}$  может быть приписана размытому пику ПФС вблизи  $1250\text{ см}^{-1}$  [26]. Возможно, в  $D_{low}$  вносят вклад и колебания пары взаимодействующих бензольных колец при  $1311\text{ см}^{-1}$  [18]. Тогда наблюдаемый высокочастотный сдвиг компоненты  $D_{low}$  при введении металлов можно связать с возрастанием концентрации бензольных колец.

Общие изменения рамановских полос  $G$  и  $D$  при модифицировании  $a\text{-C:H}$  медью и кобальтом и соответствующие процессы перестройки в подсистеме  $sp^2$ -связей углерода наглядно иллюстрируются на рис. 4.

Для отожженных пленок спектральное поведение рамановских компонент в зависимости от содержания металлов также показано на рис. 3. Как и в случае неотожженных образцов, выделяется высокочастотная компонента полосы  $G$  —  $G_{high}$  ( $1601\text{--}1615\text{ см}^{-1}$ ). Низкочастотная компонента  $G_{low}$  при отжиге сдвигается к более высоким частотам ( $1573\text{--}1577\text{ см}^{-1}$ ), приближаясь таким образом к положению линии  $G$  в графите, но не достигая его. При отжиге возрастает отношение  $I_D/I_G$  (см. таблицу), а максимум полосы  $D$ , как правило, за исключением случая  $a\text{-C:H(Cu)}$ , смещается в сторону низких частот. Все эти данные свидетельствуют о термостимулированной графитизации углеродной структуры пленок, что согласуется с более ранними результатами для  $a\text{-C:H}$  [27]. Графитизация при отжиге, как и при введении металлов, включает в себя стадию разрыва  $sp^2$ -связей. Часть из них остаются незамкнутыми в обрывках цепочечных структур ( $G_{high}$ ); другая часть замыкается в кольца с образованием более упорядоченных графеноподобных кластеров (высокочастотное смещение  $G_{low}$ , рост  $I_D/I_G$ ). Смещение пика  $D$  к высоким частотам при отжиге  $a\text{-C:H(Cu)}$  (рис. 3), по-видимому, связано с тем, что структурное упорядочение происходит прежде всего в очень мелких нанокластерах.

Оценки характерных размеров таких кластеров (параметры  $L_a$  и  $M$ ) в отожженных пленках также приведены в таблице. Для композитных пленок относительные изменения величин  $I_D/I_G$ ,  $L_a$  и  $M$  при отжиге ниже, чем для немодифицированного  $a\text{-C:H}$  (см. таблицу), т. е. присутствие металла препятствует графитизации. Так, в  $a\text{-C:H(Cu)}$  отжиг практически не меняет размеры графитоподобных кластеров: относительное изменение характерного числа колец в кластере  $\Delta M^{ann}/M$  близко к нулю. В  $a\text{-C:H(Co)}$  действие отжига более заметно. Этот результат можно объяснить тем, что в свежеприготовленной пленке  $a\text{-C:H(Co)}$   $\text{Co}$  находится в основном в виде карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ , который при температуре  $T_a = 380^\circ\text{C}$  распадается [28]. При этом образуется повышенная концентрация оборванных связей углерода, способных к последующему сшиванию с формированием ароматических колец и их кластеризации. Поэтому при достаточно высоком содержании  $\text{Co}$  в  $a\text{-C:H(Co)}$  до отжига ( $[\text{Co}]/[\text{C}] = 0.73$ ) графитоподобные кластеры после отжига оказываются даже крупнее, чем в отожженном  $a\text{-C:H}$ . Поскольку  $\text{Cu}$  химически не взаимодействует с углеродом и в  $a\text{-C:H(Cu)}$  валентные связи  $\text{Cu-C}$  отсутствуют, примесь  $\text{Cu}$  оказывается более эффективным ингибитором роста графитоподобных кластеров, чем  $\text{Co}$ .

Таким образом, термический отжиг воздействует на  $sp^2$ -структуру композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$ , как и немодифицированного  $a\text{-C:H}$ , в том же направлении, что модифицирование  $a\text{-C:H}$  металлами, так что схема рис. 4 остается справедливой и в этом

случае. Отжиг усиливает графитизацию, однако в присутствии металла, особенно Cu, термостимулированная графитизация менее эффективна.

## 5. Заключение

Основные результаты настоящей работы сводятся к следующему.

— Путем анализа экспериментальных рамановских спектров композитных пленок  $a\text{-C:H(Cu)}$  и  $a\text{-C:H(Co)}$  в области  $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $sp^2$ -координированных атомов углерода, выявлены основные изменения в углеродной структуре, вызванные модифицированием  $a\text{-C:H}$  медью и кобальтом.

— Показано, что введение Cu и Co в  $a\text{-C:H}$  в концентрациях, сравнимых с содержанием углерода, приводит, с одной стороны, к разрыву углеродных связей и дроблению цепочечных и кольцевых структур, а с другой — к сшиванию части оборванных связей с образованием более упорядоченных графитоподобных нанокластеров.

— Установлено, что деструктивное действие Co в  $a\text{-C:H}$  выражено существенно сильнее, чем Cu, что представляется естественным для металла, способного к химическому взаимодействию с углеродом с образованием карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ . Это же свойство Co обеспечивает и более высокую эффективность графитизации  $sp^2$ -подсистемы в  $a\text{-C:H(Co)}$  в сравнении с  $a\text{-C:H(Cu)}$ .

— Обнаружена аналогия в структурных перестройках в  $a\text{-C:H}$ , индуцированных модифицированием Cu и Co и термическим отжигом.

— Показано, что Cu и Co препятствуют термостимулированной графитизации углерода при отжиге композитных пленок; роль Co как ингибитора графитизации при отжиге выражена слабее, чем у Cu, что связано с распадом  $\text{Co}_2\text{C}$  и образованием высокой концентрации оборванных связей.

— Сделаны оценки и показано, что линейные размеры графитоподобных нанокластеров близки к  $1\text{ нм}$  ( $10\text{--}20$  ароматических колец), а их относительные изменения при введении металлов в исследованном интервале концентраций или при отжиге не превышают  $30\%$ .

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку работы (грант № 03-02-16289).

Авторы также благодарят за финансовую поддержку Программу фундаментальных исследований Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] J.L. Flottard, J. Akinnifesi, E. Cambril, B. Despax. *J. Appl. Phys.*, **70**, 798 (1991).
- [2] 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 Technology, **38**, 171 (1997).

- [3] Q.E. Huang, S.F. Yoon, Rusli, K. Chew. *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4520 (2001).
- [4] A.V. Kolobov, J. Tominaga, T.K. Zvonareva, V.I. Ivanov-Omskii, H. Oyanagi. *J. Appl. Phys.*, **92**, 6195 (2002).
- [5] J. Robertson. *Progr. Sol. St. Chem.*, **21**, 199 (1991).
- [6] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **64**, 075 414 (2001).
- [7] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34** (12), 1450 (2000).
- [8] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **36** (6), 734 (2002).
- [9] M. Tamor, W. Vassel. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3823 (1994).
- [10] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batolly, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva. *J. Appl. Phys.*, **80** (1), 440 (1996).
- [11] R.J. Nemanich, S.A. Solin. *Phys. Rev. B*, **20** (2), 392 (1979).
- [12] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [13] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТТ*, **43** (1), 132 (2001).
- [14] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ*, **65** (9), 186 (1995).
- [15] Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Т.А. Полянская, Л.В. Шаронова, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **34** (9), 135 (2000).
- [16] Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Омский. *ФТТ*, **45** (9), 1579 (2003).
- [17] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14 095 (2000).
- [18] 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).
- [19] C. Thomsen, S. Reich. *Phys. Rev. Lett.*, **85** (24), 5214 (2000).
- [20] E.D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko, A.L. Chuvilin. *Carbon*, **35** (5–6), 821 (1998).
- [21] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitskii, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmachev, T.K. Zvonareva, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.*, **B**, **76** (6), 973 (1997).
- [22] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitskii, A.A. Sitnikova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 622 (1998).
- [23] C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zebri, K. Mullen. *Phys. Rev. B*, **60**, 12 710 (1999).
- [24] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith. *Phys. Rev. B*, **5**, 4951 (1972).
- [25] J. Ristein, R.T. Stief, L. Ley, W. Bayer. *J. Appl. Phys.*, **84**, 7, 3836 (1998).
- [26] 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.
- [27] В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов. *ФТП*, **35** (2), 227 (2001).
- [28] J.J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hurono. *J. Appl. Phys.*, **62** (5), 2200 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

## Raman study of carbon structure in $a\text{-C:H(Cu)}$ and $a\text{-C:H(Co)}$ composite films

E.A. Smorgonskaya, V.I. Ivanov-Omskii

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