

МОДИФИКАЦИЯ ГРАФЕНА НА МЕДНОЙ СЕТКЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Б. Н. Миронов^a, *С. А. Асеев*^{a*}, *А. А. Соколик*^a, *Б. Н. Маврин*^a, *А. А. Тимофеев*^b,
А. А. Ищенко^c, *И. В. Кочкиков*^d, *С. В. Чекалин*^a, *Е. А. Рябов*^a

^a *Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

^b *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия*

^c *Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
119571, Москва, Россия*

^d *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 апреля 2018 г.

Исследована модификация графенового листа, полученного методом химического газофазного осаждения на медной мелкоячеистой сетке, под действием мощного фемтосекундного лазерного излучения. Установлено, что процесс длительного облучения образца в вакууме сопровождается 1) разрывом углеродных связей, о чем свидетельствует уменьшение яркости рефлексов, отвечающих дифракции электронного пучка на графене, и 2) образованием новых продуктов, о чем свидетельствуют появление новых дифракционных колец и изменение спектра комбинационного рассеяния. Выполнен анализ состава образующихся химических соединений. Показано, что в результате химических реакций, индуцированных на поверхности образца мощными фемтосекундными лазерными импульсами, образуются преимущественно оксиды меди Cu_2O и CuO .

DOI: 10.1134/S0044451018090043

1. ВВЕДЕНИЕ

Однослойный графен является двумерной аллотропной модификацией углерода, собранной в гексагональную решетку. Впервые полученный Геймом и Новоселовым в начале 2000-х гг. на подложке окисленного кремния, этот материал оказался весьма перспективным для многих областей науки и техники. Графен обладает многообразием уникальных физических и химических свойств: так, в частности, он характеризуется самой высокой подвижностью электронов при комнатной температуре среди всех известных материалов [1].

Сравнительно недавно графен начал применяться в сверхбыстрой электронной микроскопии в качестве сверхтонкой подложки [2]. Перспективы использования углеродного листа в этом методе обусловлены рядом уникальных характеристик графена. Хорошая кристаллографическая упорядоченность может оказаться весьма ценным свойством при получении электронной дифрактограммы от исследуемых образцов без наложения сложной дифракционной картины от самой подложки. Хорошая электропроводность препятствует образованию заряда на образце под действием электронного пучка, а высокие механическая прочность и теплопроводность облегчают использование графена в эксперименте.

В комплементарных методах сверхбыстрой электронной микроскопии и дифракции исследуемые

* E-mail: isanfemto@yandex.ru

быстропротекающие процессы в веществе инициируются фемтосекундными (либо пикосекундными) лазерными импульсами [3, 4]. Для надежной визуализации динамики обычно требуются достаточно высокие плотности энергии в облучающем образце лазерного пучка, порядка нескольких мДж/см² и выше [3, 4], иногда вплоть до разрушения образца [5]. Поэтому в целях дальнейшего использования важно выяснить, что происходит с дифракционной картиной от сверхтонкой углеродной подложки, закрепленной на медной сетке, при длительном ее нахождении в сильном электромагнитном поле. Помимо изучения лучевой стойкости графенового листа в вакууме в работе показано, что в присутствии остаточного кислорода при воздействии мощного фемтосекундного лазерного излучения в результате химических реакций графена и медной подложки образуются оксиды меди Cu₂O и CuO. Кислород может присутствовать на подложке в адсорбированном состоянии и/или поступать из вакуумированной камеры фемтосекундного электронографа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы однослойного графена, полученные методом химического газофазного осаждения и закрепленные на медной мелкоячеистой сетке с размером ячейки приблизительно 6.5 мкм (производитель «TED PELLA, INC» [6]). В эксперименте они облучались излучением Ti:Sa-лазера с длиной волны 800 нм в течение нескольких часов. Лазерный пучок падал на мишень под углом 45°. Интенсивность лазерного излучения при этом составляла $I_{las} \approx 3 \cdot 10^{10}$ Вт/см².

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) образцов до и после лазерного облучения измерены как в узком диапазоне 800–1850 см⁻¹, так и в широком диапазоне 150–3500 см⁻¹. Измерения в узком спектральном диапазоне проведены на многоканальном спектрометре КРС с тройной монохроматизацией с использованием непрерывного аргонового лазера (длина волны 514.5 нм, мощность лазерного излучения 5 мВт, диаметр лазерного пучка на образце 30 мкм).

Измерение спектров в широком диапазоне выполнено на фурье-раман-спектрометре RFS 100/S Bruker с помощью непрерывного лазерного ИК-излучения (длина волны 1064 нм, мощность 100 мВт, диаметр лазерного пучка 200 мкм). В этом случае наблюдаемый отклик усилен за счет гигантского

комбинационного рассеяния от графенового листа, лежащего на медной сетке [7].

Исследования методом (сверхбыстрой) электронной дифракции проводились на созданном нами фемтосекундном электронографе с использованием ультракороткого электронного пучка (около 300 фс) и высокочувствительной схемы его регистрации (прибор подробно описан в работе [8]). В этом приборе реализовано зондирование фотоэлектронными сгустками тонкого твердотельного образца, облученного основной гармоникой фемтосекундного Ti:Sa-лазера. Длительность лазерного импульса составляла приблизительно 50 фс, а частота повторения импульсов — 1 кГц. Для зондирования облученного образца использован фотоэлектронный пучок, формируемый при облучении полупрозрачного фотокатода (тонкая пленка Ag) третьей гармоникой этого же Ti:Sa-лазера. Кинетическая энергия фотоэлектронов составляла 20 кэВ, а диаметр фотоэлектронного пучка в области исследуемого образца — приблизительно 0.1 мм. Для фокусировки электронов использовалась линза на основе постоянного магнита. Импульсный электронный пучок регистрировался позиционно-чувствительным детектором, состоящим из микроканальных пластин и люминофорного экрана. Сигнал с люминофора считывался ПЗС-камерой и направлялся в компьютер. Давление в вакуумной камере составляло приблизительно $3 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., расстояние от образца до детектора — 200 мм.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

3.1. Данные электронографии

До облучения образца (графена, закрепленного на медной сетке) мощным фемтосекундным лазером электронограмма содержала характерные рефлексы, отвечавшие дифракции электронного пучка на графене (рис. 1а). В процессе лазерного облучения на протяжении около 4 ч наблюдаемая дифракционная картина от образца менялась существенным образом: 1) регистрировалось уменьшение, приблизительно в два раза, яркости рефлексов от графена, 2) обнаружены дополнительные дифракционные кольца (рис. 1б, в). Уменьшение яркости рефлексов от графена, по-видимому, связано с разрывом углеродных связей в процессе длительного облучения образца мощными лазерными импульсами, что согласуется с результатами работы [9], в которой проведен анализ лучевой стойко-

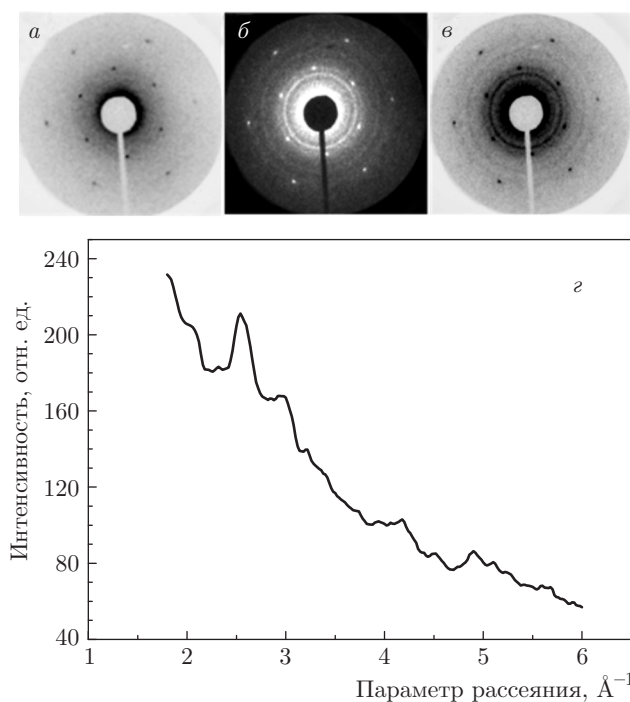


Рис. 1. Электронограмма однослойного графена на медной подложке: до облучения (а) (негатив) и после облучения мощными лазерными импульсами (б) (позитив) и (в) (негатив). Негативы изображений даны для лучшего восприятия картины электронной дифракции. д) Радиальный профиль интенсивности дифракционных колец после лазерного облучения, когда сечение не проходит через рефлекссы графена

сти графена в сильных лазерных полях. В работе [9] продемонстрировано, что характерное время устойчивости структуры графена к воздействию мощного фемтосекундного лазерного излучения уменьшалось обратно пропорционально квадрату интенсивности электромагнитного излучения ($\propto I_{las}^{-2}$) и, например, при $I_{las} \approx 10^{10}$ Вт/см² в сфокусированном пучке Ti:Sa-лазера ($\tau \approx 50$ фс, $f = 1$ кГц) оно составляло приблизительно 30–40 ч. Соответственно, при увеличении интенсивности лазерного излучения в три раза образец должен выдерживать несколько часов непрерывной работы, что согласуется с нашими измерениями. В условиях выполненных нами экспериментов по истечении приблизительно 4 ч можно было уверенно регистрировать дифракцию электронного пучка на графене и наблюдать соответствующие рефлекссы. Дальнейшее облучение образца в течение следующих 8 ч приводило к тому, что рефлекссы от графена практически исчезали.

Из полученных экспериментальных данных (рис. 1), в частности появления дифракционных

колец, следует, что на поверхности исследуемого образца образуются новые химические соединения в результате фотохимических и/или термически активированных реакций, индуцированных длительным воздействием мощного фемтосекундного лазерного излучения. В качестве возможных образовавшихся соединений нами были рассмотрены карбиды и оксиды меди; при этом источником углерода может быть графен, тогда как остаточный кислород может присутствовать на подложке в адсорбированном состоянии и/или поступать из вакуумированной камеры фемтосекундного электронографа.

Для выяснения этого вопроса выполнен анализ полученных электронограмм. Положения рефлекссов, а также размеры дифракционных колец на экране детектора зависят от основных параметров экспериментальной установки: длины волны де Бройля, которая для электронов с энергией 20 кэВ равна 0.086 \AA , и расстояния от образца до экрана. Для уточнения этих характеристик проведена калибровка электронографа по положениям дифракционных максимумов графена (рис. 1), поскольку его структура и межатомные расстояния хорошо известны. В результате параметры прибора переопределены таким образом, чтобы положения рефлекссов соответствовали межатомному расстоянию в графене, $r(C-C) = 1.42 \text{ \AA}$. Как следствие, наиболее яркие серии рефлекссов, соответствующие для плоскостей (01) параметру рассеяния $s = 2.95 \text{ \AA}^{-1}$, а для плоскостей (11) — $s = 5.11 \text{ \AA}^{-1}$, хорошо проявляются на рис. 1. Следующая серия для плоскостей (02) отвечает $s = 5.90 \text{ \AA}^{-1}$ и находится на краю области детектирования, радиус которой в этих же единицах составляет примерно 7 \AA^{-1} . Далее проанализируем дифракционную картину, зарегистрированную после облучения образца фемтосекундным лазером.

В рамках анализа выполнены расчеты электронограмм поликристаллов меди и ее оксидов, структура которых хорошо известна [10]¹⁾. Это осуществлялось двумя способами. Первый предполагает создание кристаллического кластера из нескольких тысяч атомов и расчет электронограммы по известным методикам электронографии. В этом случае картина электронной дифракции имеет вид набора пиков с ширинами, определяемыми размерами кластера. Второй способ включает расчет положений рефлекссов при различных ориентациях кристалла с

¹⁾ Отметим, что, как нам известно, в литературе отсутствуют данные о структуре карбидов меди.

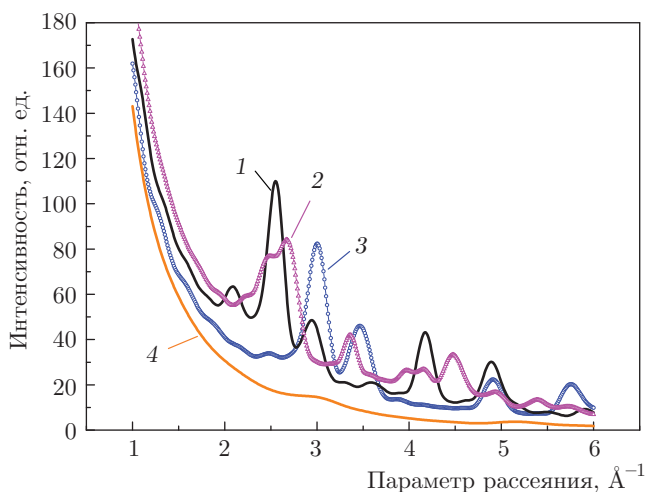


Рис. 2. Радиальные профили интенсивности сечений картин электронной дифракции, рассчитанные для Cu₂O (1), CuO (2), Cu (3) и графена (4)

последующим усреднением по всем возможным его ориентациям, что соответствует предельному случаю больших кристаллитов.

Как известно из литературных источников [11–14], медь образует кубическую гранецентрированную решетку со стороной куба 3.58–3.62 Å (разброс значений может быть связан с различием температур, при которых выполнялись эксперименты). В элементарной ячейке Cu присутствуют четыре атома с кристаллографическими координатами (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2).

Кристалл оксида меди (I) Cu₂O имеет также кубическую структуру с размером ячейки 4.25–4.27 Å. В элементарной ячейке присутствуют два атома кислорода с кристаллографическими координатами (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2) и четыре атома меди с координатами (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4).

Из всех рассматриваемых веществ оксид меди (II) CuO имеет наиболее сложную кристаллическую структуру. Он относится к моноклинной сингонии с параметрами ячейки $a = 4.684 \text{ \AA}$, $b = 3.423 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [14]. В элементарной ячейке присутствуют четыре атома меди с кристаллографическими координатами (1/4, 1/4, 0), (3/4, 1/4, 1/2), (3/4, 3/4, 0), (1/4, 3/4, 1/4) и четыре атома кислорода с координатами (0, 1/2 – u, 1/4), (0, 1/2 + u, 3/4), (1/2, 1 – u, 1/4), (1/2, u, 3/4), где экспериментально определенное значение $u = 0.083$. Результаты расчета профилей интенсивности для сечений картин электронной дифракции для поликристаллов меди, ее оксидов и

графена приведены на рис. 2. Заметим, что в силу большей сложности строения кристалла присутствует большое количество близко расположенных колец, которые не всегда разрешимы в условиях эксперимента. В работе [10] был сделан вывод о том, что все появившиеся пики можно отнести к оксиду Cu₂O, хотя не исключалось и наличие CuO (для которого близко расположенные пики могли не быть заметны в условиях выполненных экспериментов).

Для получения более полной информации о составе поликристаллов и уточнения данных работы [10] решалась задача определения относительного количества исследуемых продуктов. Имея рассчитанные дифрактограммы различных веществ $f^1(s), \dots, f^M(s)$, можно представить измеряемую дифрактограмму $f(s)$ в виде

$$f(s) = \sum_{m=1}^M c_m f^m(s) \tag{1}$$

и затем определить коэффициенты c_1, \dots, c_M из условия наилучшей аппроксимации f , т. е. минимума функционала

$$F(c) = \sum_k \left[\sum_m c_m f^m(s_k) - f_k \right]^2 w_k, \tag{2}$$

где индекс k пробегает множество точек s , для которых выполнены измерения, m нумерует разные вещества, а w_k — веса, зависящие от ошибки измерения. В действительности измеряемая интенсивность f содержит фоновую составляющую, которая не может быть представлена в рамках данной модели. Считая фон гладким, будем аппроксимировать его некоторыми функциями (например, полиномами невысокой степени). Заметим также, что каждая из частичных функций f^m также содержит гладкую и осциллирующую составляющие:

$$f^m(s) = I_{at}^m(s) (1 + M(s)),$$

где $I_{at}^m(s)$ — гладкая функция атомного рассеяния, $M(s)$ — часть, отражающая структуру кристалла. Выделяя только осциллирующую составляющую, описывающую пики дифрактограммы $g^m(s) = I_{at}^m(s)M(s)$, окончательно запишем функционал для определения коэффициентов c_m следующим образом:

$$F(c, d) = \sum_k \left[\sum_m c_m g^m(s_k) - f_k - b(d, s_k) \right]^2 w_k, \tag{3}$$

где общий гладкий фон описывается как полином степени N : $b(s) = \sum_{n=1}^N d_n p^n(s)$, причем его коэффициенты $\{d\}$ также подлежат определению. Минимум квадратичного по c, d функционала (3) находится решением системы линейных уравнений. В силу того, что нормировка измеряемой интенсивности произвольна, возможен поиск относительного, но не абсолютного содержания веществ.

Изначально задача минимизации (3) решалась на множестве трех функций (медь и два ее оксида), рассчитанных в работе [10]. Дополнительную неопределенность придает тот факт, что ширины пиков функций $f^m(s)$ зависят от неизвестного фактора — величины микрокристаллов. Эта величина нами подобрана эмпирически, чтобы получаемые ширины пиков соответствовали экспериментально наблюдаемым; поскольку ширина пиков зависит от параметров экспериментальной установки (например, фокусировки луча), полученные значения величины микрокристаллов нужно рассматривать как эффективные параметры, необязательно имеющие прямой физический смысл. Ширина пиков для меди и ее оксидов была выбрана одинаковой. Используемые при аппроксимации результатов эксперимента интенсивности рассеяния электронов поликристаллами показаны на рис. 2.

В результате была рассчитана аппроксимация экспериментальной кривой с относительной погрешностью около 2.8%, в которой, однако, до учета вклада графена сохранялись систематические расхождения между расчетом и экспериментом. В большой мере эти расхождения удалось устранить в настоящей работе путем включения в состав возможных компонентов поликристаллов графена, интенсивность рассеяния от которого содержит два размытых пика в окрестностях 3 \AA^{-1} и 5 \AA^{-1} (рис. 2). Как следует из проведенного анализа, соответствующие поликристаллам графена пики должны быть достаточно широкими, что свидетельствует о наличии малых произвольно ориентированных «чешуек» графена примерно в половину размера микрокристаллов меди и ее оксидов. Учет этой составляющей позволил аппроксимировать эксперимент с точностью 2.2%, что сопоставимо с погрешностью измерений (рис. 3).

За исключением отдельных деталей, соответствие между результатами эксперимента и расчета на рис. 3 представляется вполне удовлетворительным. Полученные из минимизации функционала (3) коэффициенты были пересчитаны в процентное содержание веществ по массе и по числу атомов; эти результаты приведены в таблице. Как видно, основ-

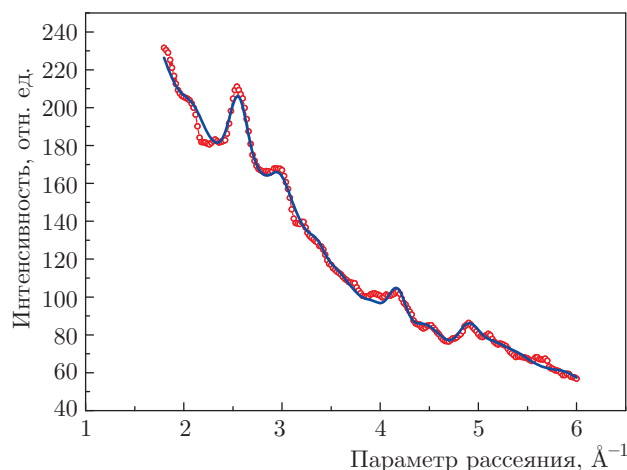


Рис. 3. Радиальные профили интенсивности для сечений картин электронной дифракции: экспериментальные данные (кружки) и расчетная кривая (сплошная линия)

Таблица. Состав образца (графен на медной мелкоячеистой подложке) после длительного воздействия фемтосекундного лазерного излучения

	Масс. %	Атомные %
Cu	3.2 (5.9)*	1.5 (2.8)
CuO	32.6 (8.2)	24.8 (6.3)
Cu ₂ O	46.8 (5.2)	29.7 (3.3)
Графен	17.4 (2.6)	43.9 (6.5)

*В скобках приведены ошибки определения, соответствующие 99.95% доверительного интервала.

ными новыми компонентами являются оксиды меди, а чистая медь практически отсутствует.

Таким образом, в настоящей работе удалось удовлетворительно описать экспериментальную электронограмму, учитывая вклады лишь от трех компонент: CuO, Cu₂O и графена. Отметим, что предложенная интерпретация полученных в эксперименте электронограмм — лишь одна из возможных, она соответствует сделанному выбору веществ, и, в принципе, нельзя исключить наличие и других веществ, если картины их электронной дифракции имеют сходную структуру. Для сравнения проанализируем результаты спектроскопии комбинационного рассеяния.

3.2. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния в широком диапазоне $150\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, полученные до и после облучения образца, представлены на рис. 4. Единственное заметное качественное отличие между этими спектрами состоит в появлении после облучения сильного пика в области 300 см^{-1} . Возникновение этого пика может объясняться образованием оксида меди CuO (см., например, [15]). С другой стороны, не исключено, что полоса вблизи 300 см^{-1} обусловлена образованием связи Cu-C после облучения, как, например, при адсорбции молекул на кластерах меди [16].

Спектры комбинационного рассеяния в узком диапазоне $800\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, полученные от образцов до и после облучения, представлены на рис. 5а. На этих спектрах можно видеть пик в районе 1360 см^{-1} , а также расщепленную линию, имеющую максимумы на близких частотах около 1570 и 1600 см^{-1} . Первая из них представляет собой D -линию, которая обычно наблюдается в спектре комбинационного рассеяния неупорядоченного графена на частоте около 1350 см^{-1} . Она отвечает колебаниям расширения–сжатия шестиугольных колец из атомов углерода и требует наличия дефектов для своей активации [17,18]. Вторая линия является G -линией, отвечающей колебаниям межатомных связей и наблюдающейся во всех углеродных структурах в районе $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

Соотношение интенсивностей D - и G -линий служит показателем степени неупорядоченности графена и связано с характерным размером неповреж-

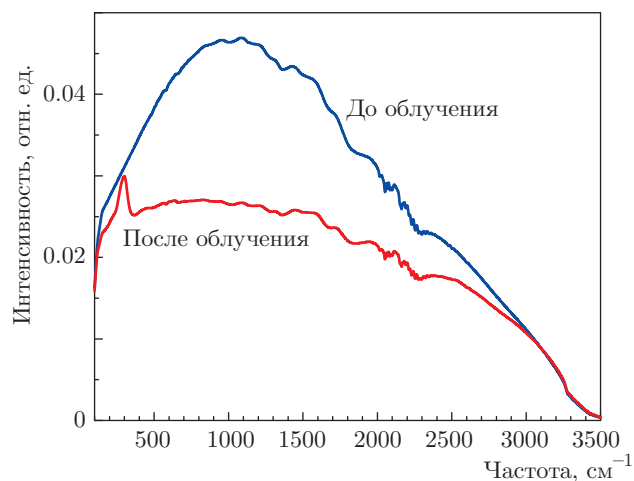


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния, полученные в широком диапазоне частот до и после облучения

денных графеновых кристаллитов L_a соотношением Туинстры – Кенига [18]:

$$\frac{I_D}{I_G} \approx \frac{560}{(E_{las} [\text{эВ}])^4} \frac{1}{L_a [\text{нм}]}, \quad (4)$$

где E_{las} — энергия фотонов возбуждающего источника лазерного излучения. Для оценки интенсивностей пиков следует провести показанное на рис. 5б вычитание люминесцентного фона. На обоих спектрах соотношение интенсивностей I_D/I_G составляет около $0.4\text{--}0.5$, откуда при энергии $E_{las} = 2.41\text{ эВ}$ (соответствующей длине волны излучения непрерывного аргонового лазера 514.5 нм) получаем размер кристаллитов $L_a \approx 30\text{--}50\text{ нм}$.

Видимое на рис. 5 расщепление G -линии может объясняться различными причинами. Во-первых, G -линия графена может расщепляться на две компоненты G^\pm при его одноосном натяжении, снимающем вырождение двух фононных мод разных поляризации [19]. Расщепление сопровождается смещением обеих компонент G^\pm в красную область за счет «смягчения» межатомных связей при растяжении кристалла. Используя полученные в эксперименте [19] значения параметра Грюнайзена $\gamma_G = 1.99$ и сдвигового деформационного потенциала $\beta_G = 0.99$, по формуле

$$\Delta\omega_G^\pm = \omega_G^0 \varepsilon \left\{ -\gamma_G(1 - \nu) \pm \frac{1}{2} \beta_G(1 + \nu) \right\} \quad (5)$$

можно определить смещения $\Delta\omega_G^\pm$ компонент G^\pm относительно исходной частоты $\omega_G^0 = 1590\text{ см}^{-1}$. Здесь ε — относительное растяжение, ν — коэффициент Пуассона подложки, к которой прилипает графен. Для участков подвешенного графена следует взять собственный коэффициент Пуассона графена $\nu = 0.13$ [19], откуда $\partial\omega_G^+/\partial\varepsilon \approx -18.6\text{ см}^{-1}/\%$, $\partial\omega_G^-/\partial\varepsilon \approx -36.4\text{ см}^{-1}/\%$.

При рассмотрении расщепления G -линии графена и ее смещения в красную область за счет деформаций необходимо учитывать допирование графена, приводящее к дополнительному смещению G -линии в синюю область [20]. При смещении уровня Ферми E_F как в электронную, так и в дырочную область G -линия смещается со скоростью $\partial\omega_G/\partial|E_F| \approx 30\text{--}40\text{ см}^{-1}/\text{эВ}$ за счет аномалии Кона [21]. Частоты наблюдаемых нами компонент $\omega_G^+ = 1600\text{ см}^{-1}$, $\omega_G^- = 1570\text{ см}^{-1}$ должны соответствовать растяжению $\varepsilon \approx 1.5\%$ и уровню допирования электронами или дырками $E_F \approx \pm 1\text{ эВ}$. Эти значения нереалистично велики: порог разрыва графена, изготовленного методом газофазного осаждения, обычно не превышает $\varepsilon \approx 0.5\%$ [22], а уровень

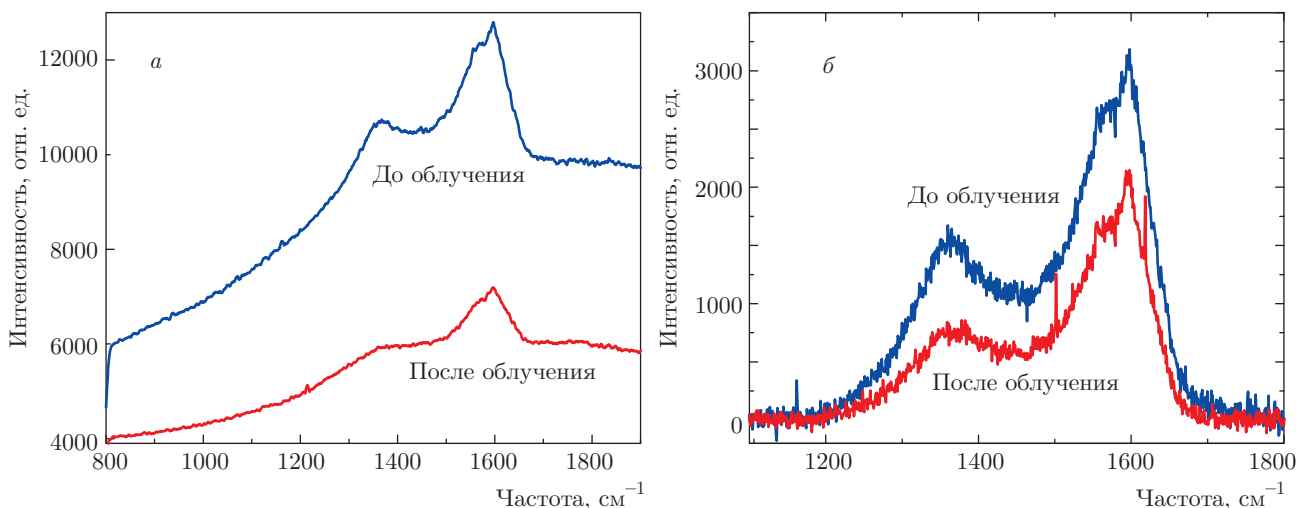


Рис. 5. а) Спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные в узком диапазоне частот до и после облучения. б) Те же спектры после вычитания люминесцентного фона

естественного допирования графена, как правило, не превышает $|E_F| = 0.5$ эВ [18], даже когда графен находится на медной подложке [23]. Поэтому наблюдаемое расщепление G -линии не может объясняться одноосным растяжением графена.

Для более детального анализа спектров комбинационного рассеяния, содержащих D - и G -линии, была проведена их аппроксимация в виде суммы отдельных пиков. Представление спектров в виде набора всего трех пиков D , G^+ и G^- в форме лоренцианов или гауссианов не позволяет удовлетворительно описать одновременно вершины и крылья наблюдаемых линий. Поэтому была проведена аппроксимация спектров набором пяти линий, которая, несмотря на свою сложность, является, как мы покажем ниже, физически обоснованной и соответствует работам других авторов.

Поскольку наблюдаемые линии имеют большую ширину, порядка 100 см^{-1} , и перекрываются, не удастся провести однозначное разложение спектров на отдельные пики. На рис. 6 приведен пример аппроксимации спектра суммой четырех гауссианов и одного лоренциана. Возможны и другие варианты аппроксимации с несколько различающимися положениями и интенсивностями отдельных линий. Тем не менее во всех случаях выделяется один и тот же повторяющийся набор линий:

- 1) широкая гауссова D -линия в области $1350\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$;
- 2) широкая гауссова линия в области $1520\text{--}1540 \text{ см}^{-1}$, которую часто видят в спектре комбинационного рассеяния поврежденного

графена [24] и аморфного углерода (см., например, [25, 26]);

- 3) широкая G -линия гауссовой формы в области $1560\text{--}1570 \text{ см}^{-1}$;

- 4) еще одна G -линия на частоте 1600 см^{-1} , но относительно узкая и имеющая форму лоренциана;

- 5) линия гауссовой формы в районе $1620\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$, которую можно идентифицировать как линию D' , обычно сопровождающую появление D -линии в графене с дефектами [18].

Похожий набор пиков (D -линия, линия аморфного углерода, G -линия и D' -линия) проявляется в спектрах графена на шероховатой медной подложке [27], сильно поврежденного графена [33] и аморфного углерода [25, 26], хотя в этих случаях G -линия обычно не расщеплена. С другой стороны, расщепление G -линии часто наблюдается не только, как обсуждалось выше, в графене, подвергнутом одноосному натяжению, но и в графене на металлических подложках [23, 28], а также в графене, на который сверху наложены металлические пленки или наночастицы [29–31]. Происхождение расщепления G -линии графена, находящегося в контакте с металлом, в этих работах приписывается натяжению графена, неоднородному допированию или химическому взаимодействию между графеном и металлом.

Таким образом, анализ узкодиапазонных спектров комбинационного рассеяния позволяет сделать вывод о наличии в образце значительной доли сильно поврежденного графена или аморфного углерода, дающей D -линию, линию аморфного углерода, широкую G -линию на частоте $1560\text{--}1570 \text{ см}^{-1}$ и

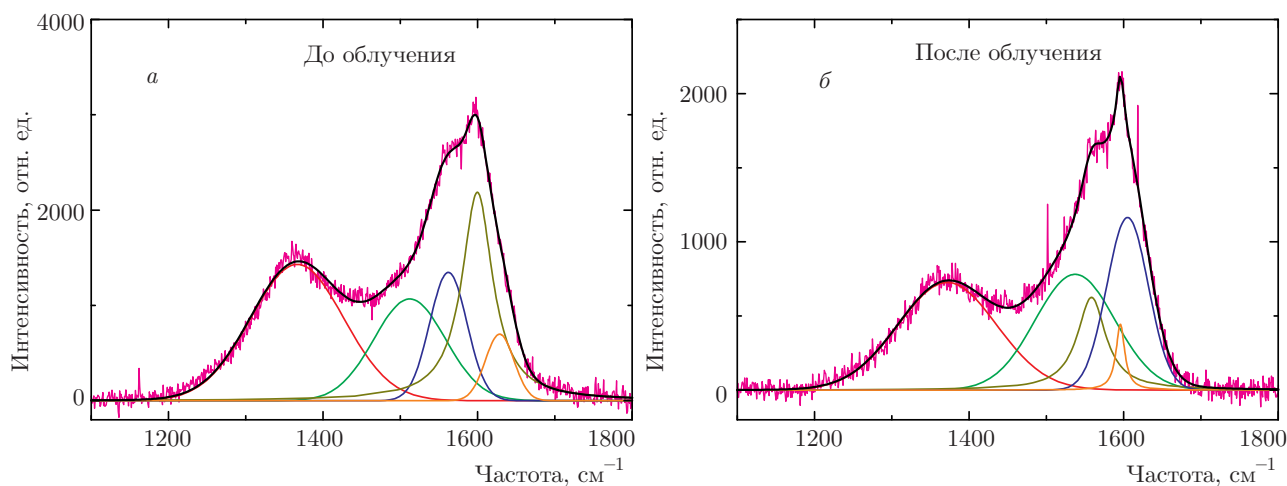


Рис. 6. (В цвете онлайн) *а*) Представление узкодиапазонного спектра комбинационного рассеяния, полученного до облучения образца (черная линия), в виде комбинации четырех гауссианов на частотах 1367, 1512, 1562 и 1629 см^{-1} , а также лоренциана на частоте 1600 см^{-1} (цветные линии). *б*) То же самое для спектра, полученного на облученном образце: гауссианы на частотах 1370, 1541, 1562 и 1625 см^{-1} , лоренциан на частоте 1597 см^{-1}

D' -линию. Есть указания и на присутствие некоторой доли почти не поврежденного графена, дающего относительно узкую дополнительную G -линию на частоте 1600 см^{-1} . Данные ультрабыстрой дифракции электронов также указывают на наличие неповрежденного графена, дающего четкие рефлексы на рис. 1 как до, так и после облучения.

Сравнение спектров комбинационного рассеяния, полученных для образцов, не подвергнутых и подвергнутых облучению, позволяет заметить единственное качественное различие между ними, которое заключается в появлении после облучения сильной линии на частоте 300 см^{-1} , объясняемой, предположительно, образованием CuO . В то же время узкодиапазонный спектр в районе D - и G -линий, характеризующий свойства наложенного на медную сетку графена, не демонстрирует заметных количественных или качественных изменений в ходе облучения. В ряде работ была изучена модификация графена импульсным лазерным излучением ниже порога абляции [9, 32] либо непрерывным излучением в течение определенного времени [33–35]. Как показано в этих работах, помимо накопления дефектов, постепенно сменяющегося аморфизацией [36], в ходе облучения в графене могут происходить различные процессы: допирование графена за счет присоединения примесей, усиление и ослабление деформаций либо уменьшение допирования за счет удаления примесей. В нашем случае детальный анализ такого рода процессов затруднен из-за наличия медной подложки и заметной фракции сильно поврежденного графена.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной работе однослойный графен, полученный методом химического газофазного осаждения, и закрепленный на медной сетке, подвергнут продолжительному воздействию фемтосекундного лазерного излучения (длина волны $\lambda \approx 800$ нм, частота следования лазерных импульсов $f = 1$ кГц, длительность лазерных импульсов $\tau \approx 50$ фс, интенсивность $I_{las} \approx 3 \cdot 10^{10}$ Вт/ см^2 , давление в вакуумной камере $P \approx 3 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.). После облучения лазером в течение нескольких часов обнаружена модификация образца и образование новых продуктов, при этом был использован метод сверхбыстрой дифракции электронов, позволивший проводить измерения онлайн в вакууме. Дополнительно в целях диагностики использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния на воздухе.

Для анализа экспериментальных данных, полученных на фемтосекундном твердотельном электронографе, выполнены расчеты дифракционных картин от ряда химических соединений: поликристаллов меди, ее оксидов и графена. Расчеты электронограмм этих веществ, структуры которых хорошо известны, осуществлялись двумя способами. В первом случае в расчете формировался кристаллический кластер, состоящий из нескольких тысяч атомов, и для него осуществлялся расчет дифракционной картины по известным методикам электронографии. Второй способ, который отвечал случаю больших кристаллитов, основан на расчете положений рефлексов при различных ориентациях кри-

сталла с последующим усреднением по всем возможным его ориентациям. В результате получено хорошее согласие эксперимента с теорией.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния подтвердили образование оксидов меди и разрушение графена в результате облучения образца мощными лазерными импульсами. Поскольку чувствительность регистрации Cu_2O и CuO методами фемтосекундной дифракции электронов и КРС могла быть существенно различной, затруднительно количественно сравнивать результаты, полученные этими методами. Тем не менее оба метода убедительно свидетельствуют в пользу окисления меди как основного канала появления новых продуктов в результате длительного облучения графеново-медной подложки мощным фемтосекундным лазерным излучением в вакуумных условиях. Также стоит упомянуть о возможном образовании связи Cu-C под действием фемтосекундного лазерного излучения, хотя детальный анализ наличия подобных соединений в облученном образце затруднен в силу отсутствия необходимой информации о структуре карбидов меди.

Таким образом, установлено, что в условиях, типичных для работ в области сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии с использованием излучения мощного Ti:Sa -лазера при частоте 1 кГц, продолжительность эксперимента ограничена 3–4 ч, после чего дифракционная картина от графена на медной сетке претерпевает существенные изменения. Это важно учитывать при использовании углеродного листа в качестве подложки для исследования нанесенных на графен структур в сверхбыстром электронографе. Так, при времени формирования одного кадра электронной дифракции, равном 1 с (например, как в работе [8]), лазерно-индуцированный процесс в веществе можно успеть зарегистрировать примерно при 10^4 различных задержках относительно «запускающего» лазерного импульса. При более детальном исследовании, требующем более продолжительного эксперимента, становится принципиально важным учитывать все те изменения в дифракционной картине, которые проиллюстрированы в данной работе.

Эксперименты проведены на уникальной научной установке (УНУ) «Многоцелевой фемтосекундный лазерно-диагностический спектрометрический комплекс» Института спектроскопии Российской академии наук.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (проект № RFMEFI61316X0054).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Akbar, M. Kollahdouz, Sh. Larimian et al., *J. Mater Sci: Mater. Electron.* **26**, 4347 (2015).
2. A. Yurtsever A, R. M. van der Veen, and A. H. Zewail, *Science* **335**, 59 (2012).
3. А. А. Ищенко, С. А. Асеев, В. Н. Баграташвили и др., *УФН* **184**, 681 (2014).
4. А. А. Ischenko, P. M. Weber, and R. J. D. Miller, *Chem. Rev.* **117**, 11066 (2017).
5. G. Sciaini, M. Harb, S. G. Kruglik et al., *Nature* **458**, 56 (2009).
6. http://www.tedpella.com/Support_Films_html/Graphene-TEM-Support-Film.htm.
7. S. M. Angel, L. F. Katz, D. D. Archibald et al., *Appl. Spectroscopy* **42**, 1327 (1988).
8. Б. Н. Миронов, В. О. Компанец, С. А. Асеев и др., *ЖЭТФ* **151**, 494 (2017).
9. A. Roberts, D. Cormode, C. Reynolds et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 051912 (2011).
10. Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, А. А. Ищенко и др., *КЭ* **48**, 145 (2018).
11. A. D. Fortes, E. Suard, M.-H. Lemée-Cailleau et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **131**, 13508 (2009).
12. S. S. Hafner and S. Nagel, *Phys. Chem. Minerals* **9**, 19 (1983).
13. H. Yamada, Y. Soejima, M. Kawaminami et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **25**, 1199 (2000).
14. D. P. Volanti, M. O. Orlandi, J. Andrés et al., *Cryst-EngComm* **6**, 1696 (2010).
15. L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 10232 (2012).
16. X. Crispin, C. Bureau, V. M. Geskin et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 3237 (1999).
17. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et al., *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
18. R. Beams, L. G. Cancado, and L. Novotny, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 083002 (2015).
19. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair et al., *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).

20. J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim et al., *Nat. Commun.* **3**, 1024 (2012).
21. M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijäs et al., *ACS Nano* **8**, 7432 (2014).
22. S. R. Na, X. Wang, R. D. Piner et al., *ASC Nano* **10**, 9616 (2016).
23. O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy et al., *Carbon* **68**, 440 (2014).
24. A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, *AIP Adv.* **2**, 032183 (2012).
25. A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe et al., *Carbon* **43**, 1731 (2005).
26. J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon et al., *Carbon* **44**, 1833 (2006).
27. R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia et al., *Sci. Rep.* **2**, 682 (2012).
28. R. Rao, N. Pierce, Q. Xu et al., *Carbon* **80**, 513 (2014).
29. W. X. Wang, S. H. Liang, T. Yu et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 07C501 (2011).
30. J. Lee, K. S. Novoselov, and H. S. Shin, *ACS Nano* **5**, 608 (2011).
31. C. Qiu, H. Zhou, B. Cao et al., *Carbon* **59**, 487 (2013).
32. E. Alexeev, J. Moger, and E. Hendry, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 151907 (2013).
33. B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae et al., *Phys. Rev. B* **79**, 165428 (2009).
34. C. Coleman, R. Erasmus, and S. Bhattacharyya, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 253102 (2016).
35. Yu. Stubrov, A. Nikolenko, V. Strelchuk et al., *Nano-scale Res. Lett.* **12**, 297 (2017).
36. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).