

# Модификация графеново-медной подложки в вакууме под действием фемтосекундного лазерного излучения

Б.Н.Миронов, С.А.Асеев, А.А.Ищенко, И.В.Кочиков, С.В.Чекалин, Е.А.Рябов

*С помощью компактного фемтосекундного электронографа исследовано воздействие интенсивного фемтосекундного лазерного излучения на однослойный графен, закреплённый на медной мелкоячеистой сетке. Обнаружена модификация графеново-медной подложки. Выполнен анализ состава образующихся соединений. Показано, что основным новым продуктом являются оксиды меди. Проанализированы перспективы использования такой подложки в методе сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии.*

**Ключевые слова:** фемтосекундное лазерное излучение, электронная дифракция, графен.

## 1. Введение

Как хорошо известно, графен представляет собой двумерные слои углерода и обладает целым рядом интересных свойств, позволяющих рассматривать его как перспективный материал для различных областей науки и техники, включая, например, альтернативу традиционной полупроводниковой электронике – наноплазмонику, фотонику и многое другое. В качестве сверхтонкой подложки графен стал использоваться в быстроразвивающемся направлении исследований – сверхбыстрой электронной микроскопии (УЕМ) [1]. Это в первую очередь обусловлено его уникальными свойствами: большой механической прочностью, высокими электропроводностью, теплопроводностью и порогом радиационных повреждений, хорошей кристаллографической упорядоченностью. Последняя может оказаться также весьма ценной при получении электронной дифрактограммы от исследуемых образцов, не искажённой наличием двумерной подложки из очень лёгкого химического элемента. Напомним, что метод УЕМ основан на комбинации электронного микроскопа и фемтосекундных лазеров для достижения высокого пространственно-временного разрешения при исследовании лазерно-индуцированных процессов в веществе [2, 3].

При развитии метода УЕМ исследование воздействия мощных фемтосекундных лазерных импульсов непосредственно на саму подложку, в составе которой содержится графен, приобретает самостоятельный интерес. Это продиктовано тем, что для надёжной регистрации лазерно-индуцированных процессов в веществе (например, сверх-

быстрых фазовых превращений в полупроводнике) методом УЕМ требуются достаточно большие плотности энергии возбуждающих лазерных импульсов, порядка нескольких мДж/см<sup>2</sup> и выше (1 мДж/см<sup>2</sup> приблизительно соответствует 1 эВ/Å<sup>2</sup>). Последующие измерения кинетики процессов, индуцированных мощными фемтосекундными лазерными импульсами, проводятся путем накопления сигнала на позиционно-чувствительном детекторе при различных значениях задержки (после нахождения нулевой точки  $t = 0$ ) между возбуждающими световыми и зондирующими электронными импульсами [4–6]. В связи с этим необходимо исследовать влияние продолжительного воздействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения на графеново-медную подложку с сопутствующей регистрацией картины электронной дифракции в различные моменты времени. Также важно провести анализ веществ, полученных в результате индуцируемых фемтосекундным лазерным излучением фотохимических реакций.

## 2. Эксперимент

Настоящая работа выполнена на созданном нами фемтосекундном электронографе с использованием ультракороткого электронного пучка и высокочувствительной схемы его регистрации (прибор подробно описан в работе [5]). В этом приборе реализовано зондирование фотоэлектронными сгустками тонкого твёрдотельного образца, облучённого фемтосекундным лазером. В качестве накачки использовано излучение Ti:сапфирового лазера с длиной волны 800 нм при длительности лазерного импульса  $\tau \approx 50$  фс и частоте следования импульсов  $f = 1$  кГц. Для зондирования облучённого образца использовался фотоэлектронный пучок, формируемый при облучении полупрозрачного фотокатода (тонкой плёнки Ag) третьей гармоникой излучения того же титан-сапфирового лазера. Кинетическая энергия фотоэлектронов была равна 20 кэВ, а диаметр фотоэлектронного пучка в области исследуемого образца составлял  $\sim 0.1$  мм. Энергия электронного пучка определялась потенциалом, приложенным к вытягивающему электроду в ускоряющем промежутке. Для фокусировки электронов служила

**Б.Н.Миронов, С.А.Асеев, С.В.Чекалин, Е.А.Рябов.** Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: isanfemto@yandex.ru

**А.А.Ищенко.** Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86

**И.В.Кочиков.** Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 25 октября 2017 г., после доработки – 15 декабря 2017 г.

линза на основе постоянного магнита. Импульсный электронный пучок регистрировался позиционно-чувствительным детектором, состоящим из пары микроканальных пластин и люминофорного экрана. Сигнал с люминофора считывался CCD-камерой и направлялся в компьютер. Давление в вакуумной камере составляло  $\sim 3 \times 10^{-8}$  мм рт. ст., расстояние от образца до детектора было равно около 200 мм.

Образцом служил однослойный графен, закрепленный на медной мелкоячеистой сетке с размером ячейки  $\sim 6.5$  мкм (TED PELLA, Inc [7]). В эксперименте он облучался излучением на основной частоте титан-сапфирового лазера в течение  $\sim 3$  ч. Лазерный пучок падал на мишень под углом  $45^\circ$ , интенсивность лазерного излучения  $I_{\text{las}}$  при этом составляла  $\sim 3 \times 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>.

### 3. Полученные результаты и их анализ

Электроннограмма от графена на медной подложке до воздействия на образец мощных фемтосекундных лазерных импульсов содержала характерные рефлексы, отвечающие дифракции электронного пучка на углеродном листе (рис.1,а). Однако нами было замечено, что в процессе длительного облучения (3–4 ч) наблюдаемая дифракционная картина существенным образом менялась. Во-первых, регистрировалось уменьшение, приблизительно в два раза, яркости рефлексов от графена. Во-вторых, были обнаружены дополнительные дифракционные кольца (рис. 1,б, в). Падение яркости рефлексов от графена, на наш взгляд, связано с разрывом углеродных связей в процессе длительного облучения образца мощными лазерными импульсами и, в принципе, не противоречит результатам работы [8], в которой детально проанализирована лучевая стойкость графена в сильных лазерных полях. В этой работе продемонстрировано, что характерное время устойчивости структуры графена к воздействию мощного фемтосекундного лазерного излучения падало пропорционально  $I_{\text{las}}^{-2}$  и при  $I_{\text{las}} \approx 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> (титан-сапфировый лазер,  $\tau \approx 50$  фс,  $f = 1$  кГц) составляло 30–40 ч. Соответственно при увеличении интенсивности лазерного излучения в три раза образец должен выдерживать несколько часов непрерывной работы, что согласуется с нашими измерениями. По истечении трех-четырех часов эксперимента можно было уверенно регистрировать дифракцию электронного пучка на графене. Дальнейшее облучение исследуемого образца в течение шести-восьми часов приводило к тому, что соответствующие рефлексы становились ненаблюдаемыми.

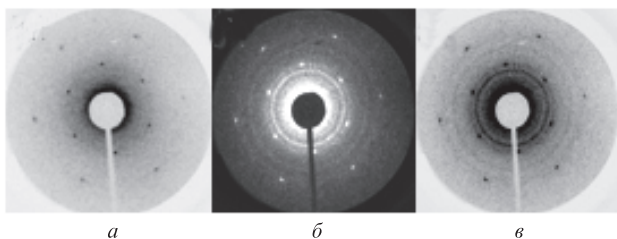


Рис.1. Электроннограмма однослойного графена на медной подложке: до облучения мощными лазерными импульсами (а, негатив) и после облучения (б, позитив, и в, негатив). Негативы изображений даны для лучшего восприятия картины электронной дифракции. Внутренний круг рефлексов на рис.а отвечает плоскостям (10), внешний – плоскостям (11).

Из полученных экспериментальных данных (рис.1), в частности – появления дифракционных колец, следует, что на поверхности исследуемого образца возникли новые химические соединения, образованные в результате индуцированных мощным фемтосекундным лазерным излучением фотохимических реакций. В качестве возможных кандидатов можно рассмотреть карбиды и оксиды меди; при этом источником углерода мог быть графен, а остаточный кислород мог присутствовать на подложке в адсорбированном состоянии.

Для выяснения этого вопроса выполнен анализ полученных электроннограмм. Положения рефлексов, а также размеры дифракционных колец на экране детектора зависят от основных параметров экспериментальной установки (длина волны де-Бройля, которая для электронов с энергией 20 кэВ равна  $0.086 \text{ \AA}$ , и расстояние от образца до экрана). Для уточнения этих характеристик была проведена калибровка электронографа по положениям дифракционных максимумов графена (рис.1), поскольку его структура и межатомные расстояния хорошо известны. В результате параметры прибора были подобраны так, чтобы положения рефлексов соответствовали межатомному расстоянию в графене  $r(\text{C} - \text{C}) = 1.42 \text{ \AA}$ . В этом случае наиболее яркие серии рефлексов для плоскостей (01) соответствуют параметру рассеяния  $s = 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ , а для плоскостей (11) –  $s = 5.11 \text{ \AA}^{-1}$ . Эти рефлексы хорошо видны на рис.1. Следующая серия для плоскостей (02) соответствует  $s = 5.90 \text{ \AA}^{-1}$  и находится на краю области детектирования, радиус которой в этих же единицах составляет примерно  $7 \text{ \AA}^{-1}$ . После уточнения параметров электронографа перейдем к анализу дифракционной картины, отвечающей образовавшемуся химическому соединению.

В рамках анализа были выполнены расчеты электроннограмм поликристаллов меди и ее оксидов, структура которых хорошо известна. (Отметим, что у нас отсутствуют данные о структуре карбидов меди.) Расчеты осуществлялись двумя способами. Первый предполагает создание кристаллического кластера из нескольких тысяч атомов и расчет электроннограммы по известным методикам электронографии. В этом случае электроннограмма имеет вид набора пиков с ширинами, определяемыми размерами кластера. Второй способ – расчет положений рефлексов при различных ориентациях кристалла с последующим усреднением по всем возможным его ориентациям, что соответствует предельному случаю больших кристаллитов.

Как известно из литературных источников [9–12], медь образует кубическую гранцентрированную решетку со стороной куба  $3.58 - 3.62 \text{ \AA}$  (разброс значений может быть связан с различием температур, при которых выполнялись эксперименты). В элементарной ячейке Cu присутствуют четыре атома с кристаллографическими координатами  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  и  $(0, 1/2, 1/2)$ .

Кристалл оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (I) имеет также кубическую структуру с размером ячейки  $4.25 - 4.27 \text{ \AA}$ . В элементарной ячейке присутствуют два атома кислорода с кристаллографическими координатами  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 1/2)$  и четыре атома меди с координатами  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ,  $(3/4, 1/4, 3/4)$  и  $(3/4, 3/4, 1/4)$ .

Из всех рассматриваемых веществ оксид меди  $\text{CuO}$  (II) имеет наиболее сложную кристаллическую структуру. Он относится к моноклинной сингонии с параметрами ячейки  $a = 4.684 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.423 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.129 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.54^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  [12]. В элементарной ячейке присутствуют

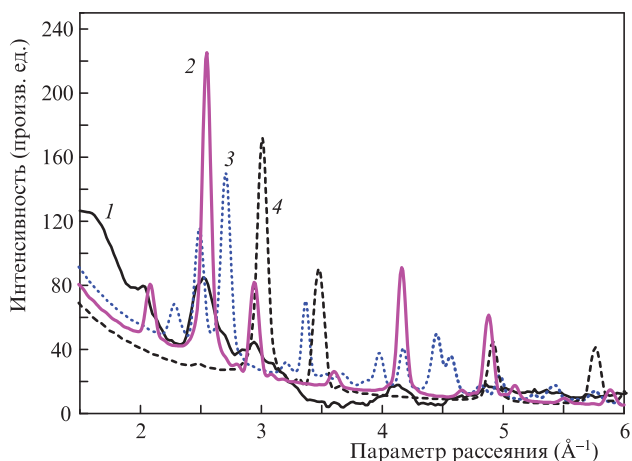


Рис.2. Радиальные профили интенсивности для сечений картин электронной дифракции, полученных в эксперименте (1), и рассчитанные значения Cu<sub>2</sub>O (2), CuO (3) и Cu (4).

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 экспериментальное определенное значение  $u = 0.083$ . Результаты расчёта в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис.2.

Подчеркнём, что экспериментальное сечение не проходит через рефлексы графена (рис.1). Расчёты электронограмм от поликристаллов проведены с кластерами следующих характерных размеров: 5.4 нм (Cu), 6.4 нм (Cu<sub>2</sub>O) и 6.0 нм (CuO). Размер кластеров для вычисления дифракционных кривых от меди и ее оксидов выбирался из тех соображений, чтобы полученные ширины пиков, зависящие от размера кластера, примерно соответствовали  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , как и на реальной электронограмме. Заметим, что

Табл.1. Экспериментально полученные и рассчитанные радиусы дифракционных колец.

Эксперимент	Радиусы дифракционных колец ( $\text{\AA}^{-1}$ )			
	Расчет			
	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	
2.05		2.0898	2.2849	
2.55		2.5595	2.4845	
			2.4907	
			2.7063	
2.95	3.0105	2.9554	2.7206	
				3.3666
	3.4762			3.9768
4.1–4.2		4.1796	4.1748	
			4.4332	
			4.4595	
			4.5596	
4.6			4.5697	
			4.9690	
4.9	4.9161	4.9010	4.9814	
				5.4126
				5.4367
				5.7589
				5.7646

размеры в районе 5 нм вполне характерны для поликристаллов.

В силу большей сложности строения кристалла в этом случае присутствует большое число близко расположенных колец, которые не всегда разрешимы в условиях эксперимента. В табл.1 даны радиусы основных дифракционных колец, как регистрируемых в эксперименте, так и рассчитанных для меди и ее оксидов.

Анализ данных электронографии (рис.2, табл.1) приводит к заключению, что все дифракционные кольца, возникшие в результате облучения образца мощными фемтосекундными лазерными импульсами, можно объяснить появлением оксидов меди. Причем по электронографическим данным основной вклад дает Cu<sub>2</sub>O. Вклад оксида двухвалентной меди CuO по этим же данным оказался меньше. Таким образом, при длительном облучении образца уменьшение яркости рефлексов графена сопровождалось появлением дифракционных колец, отвечающих оксидам меди.

#### 4. Заключение и выводы

В работе исследовано воздействие интенсивного фемтосекундного лазерного излучения ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ ,  $I_{\text{las}} \approx 3 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ ) на коммерчески доступную графеново-медную подложку, находящуюся в условиях вакуума ( $\sim 3 \times 10^{-8} \text{ мм рт. ст}$ ). Для диагностики образца использован метод электронной дифракции, позволивший осуществлять измерения в режиме on-line. Оказалось, что в результате длительного облучения образца мощными лазерными импульсами наблюдаемая картина электронной дифракции претерпевала качественные изменения. Как показал анализ, это происходило за счёт образования оксидов меди и уменьшения сигнала от графена. Падение яркости рефлексов от самого графена можно связать с разрушением углеродных связей и сопутствующим образованием нанокристаллитов, что не противоречит работе [8]. Для увеличения продолжительности экспериментов и уменьшения влияния оксида меди измерения целесообразно проводить после предварительного отжига образца, в условиях сверхвысокого вакуума.

Практически значимым результатом работы является раскрытие возможностей и анализ ограничений использования графенового листа в методах сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии при исследовании твердотельных образцов. Такая сверхтонкая подложка, прозрачная для электронов с кинетической энергией в несколько десятков кэВ, может быть использована в настольном приборе для наблюдения времяразрешённой электронной дифракции. (Для сравнения: весьма проблематично создать металлическую плёнку толщиной менее 10 нм, не обладающую фрактальной структурой.)

Графеновый лист является удобной площадкой для совмещения оптических и электронных импульсов в пространстве и во времени: индикатором этого может служить отклик, связанный с эффектом Дебая–Уоллера (рост среднеквадратичного стохастического смещения атомов после импульсного лазерного возбуждения образца), с сопутствующим резким спадом дифракционного сигнала. Это позволит решить проблему определения начального времени ( $t = 0$ ) в методах сверхбыстрой дифракции и микроскопии [2, 3], что невозможно сделать, например, с помощью стандартной стрик-камеры.

Как показано в настоящей работе, эксперименты с графеновым образцом при облучении его в вакууме мощными лазерными импульсами (плотность энергии несколько мДж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 1 кГц) ограничены несколькими часами работы, после чего картина электронной дифракции от подложки существенно усложняется.

При числе электронов в одном зондирующем импульсе 10<sup>3</sup> временное разрешение нашего настольного электронографа составляет ~400 фс [5], и шаг 100 фс в исследовании лазерно-индуцированной динамики является вполне оправданным. При частоте следования импульсов 1 кГц на детектор за 1 с попадут 10<sup>6</sup> электронов, что достаточно для надёжной регистрации одного кадра электронной дифракции [3]. Тогда за несколько часов можно провести наблюдения динамики лазерно-стимулированных процессов в исследуемом образце с высокой степенью детализации в широком временном диапазоне (от сотен фемтосекунд до сотен пикосекунд).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект № RFMEFI61316X0054).

1. Yurtsever A., van der Veen R.M., Zewail A.H. *Science*, **335**, 59 (2012).
2. Ищенко А.А., Асеев С.А., Баграташвили В.Н., Панченко В.Я., Рябов Е.А. *УФН*, **184**, 681 (2014).
3. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. *Chem. Rev.*, **117**, 11066 (2017).
4. Badali D.S., Gengler R.Y.N., Miller R.J.D. *Struct. Dyn.*, **3**, 034302 (2016).
5. Миронов Б.Н., Компанец В.О., Асеев С.А., Ищенко А.А., Кочиков И.В., Мисочко О.В., Чекалин С.В., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **151**, 494 (2017).
6. Андреев С.В., Асеев С.А., Баграташвили В.Н., Воробьев Н.С., Ищенко А.А., Компанец В.О., Малиновский А.Л., Миронов Б.Н., Тимофеев А.А., Чекалин С.В., Шашков Е.В., Рябов Е.А. *Квантовая электроника*, **47**, 116 (2017) [*Quantum Electron.*, **47**, 116 (2017)].
7. [http://www.tedpella.com/Support\\_Films\\_html/Graphene-TEM-Support-Film.htm](http://www.tedpella.com/Support_Films_html/Graphene-TEM-Support-Film.htm).
8. Roberts A., Cormode D., Reynolds C., Newhouse-Illige T., LeRoy Br.J., Sandhu Arv.S. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 051912 (2011).
9. Fortes A.D., Suard E., Lemée-Cailleau M.-H., Picard C.J., Needs R.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13508 (2009).
10. Hafner S.S., Nagel S. *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 19 (1983).
11. Yamada H., Soejima Y., Kawaminami M., Zheng X.G. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **25**, 1199 (2000).
12. Volanti D.P., Orlandi M.O., Andrés J., Longo E. *Cryst. Eng. Commun.*, **6**, 1696 (2010).