

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Этапы дефектообразования в графеновом покрытии на медной подложке при облучении ионами гелия и аргона

Ю. В. Балакшин,^{1,2, a} Д. К. Миннебаев,^{1,2} Е. А. Воробьева,^{2,3}
 А. П. Евсеев,^{1,2} А. В. Назаров,^{1,2} А. А. Шемухин,^{1,2} В. С. Черныш.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет
 Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

² *Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына
 Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

³ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва*

Поступила в редакцию 13.04.2022, после доработки 26.04.2022, принята к публикации 28.04.2022.

Осажденное на медную подложку графеновое покрытие было облучено ионами гелия и аргона с энергией 100 кэВ. Влияние флюенса облучения на структуру графенового покрытия изучалось методами комбинационного рассеяния света. Для различных параметров ионного облучения было проведено моделирование процессов дефектообразования в графеновом покрытии методом Монте–Карло в приближении бинарных столкновений. Было показано, что переход к параметру «смещение на атом» позволяет сравнивать дефектообразование в двумерной мишени для различных параметров облучения. В работе показано, что в процессе облучения идет накопление точечных дефектов в графеновом покрытии до значений параметра «смещение на атом» близкого к величине 5×10^{-4} , после чего начинается процесс объединения дефектных областей с последующим разрушением структуры покрытия при значениях величины «смещение на атом» в диапазоне $5 \times 10^{-3} - 10^{-2}$.

Ключевые слова: графен на меди, радиационно–стимулированное дефектообразование, комбинационное рассеяние света.

УДК: 539.534.9, 620.191.4. PACS: 79.20.Rf.

ВВЕДЕНИЕ

Графеном называется аллотропная модификация углерода, находящегося в sp^2 гибридизации с толщиной слоя в один атом и составляющего гексагональную кристаллическую решетку. Электрические, химические и механические свойства графена имеют перспективы применения в таких областях как электроника, активные покрытия, композиты. Свойства графена крайне чувствительны к дефектам в его структуре. Применяемые технологические процессы не обладают возможностью однородного контролируемого создания дефектов, в чем проявляется преимущество ионного облучения, например, в исследованиях влияния дефектов упаковки атомов на свойства графеновых покрытий. В отличие от объемных материалов, в графене каждый выбитый ионами из равновесного положения атом углерода должен приводить к образованию дефекта структуры, так как смещенные атомы будут расплываться под действием облучения в отсутствие рекомбинации вакансий с междоузельными атомами [1, 2]. В ряде работ была показана специфическая особенность графена, способность к восстановлению своей структуры, однако механизмы восстановления структуры еще мало изучены [3–5]. Дефекты в структуре графена обладают пространственной подвижностью, и эта характеристика зависит от типа дефекта, имеет активационный барьер. Влиять на подвижность дефектов можно посредством увеличения температуры, электронного или фотонного облучения, электромагнитного поля, пропускания

электрического тока. На основании данного явления ведутся работы по исследованию характеристик защитных покрытий на основе графена [6].

Исследования влияния дефектообразования под действием ионного облучения на свойства графеновых покрытий ведутся достаточно интенсивно в различных научных группах. Интерпретация механизмов дефектообразования под действием ускоренных частиц возможна посредством трудоемких микроскопических исследований. Изучение дефектообразования в структуре графена, в частности локально расположенных дефектов, проводится методами сканирующей туннельной микроскопии [7], просвечивающей электронной микроскопии [8, 9]. Усредненные по площади данные по дефектности структуры получают методами комбинационного рассеяния света [10] и рядом других методов спектроскопии. В отличие от объемных материалов, где распространен подход, основанный на приближении парных столкновений в сочетании со статистическими алгоритмами, моделирование дефектообразования в графене проводится с применением теории функционала плотности в сочетании с аналитическими потенциалами взаимодействия, а также ресурсоемкими методами молекулярной динамики [11, 12]. Большое внимание в процессе моделирования дефектообразования в наноструктурированных объектах уделяется вопросу диссипации энергии, накопленной мишенью в процессе облучения, в частности теплообмену с окружающей средой.

Цель данной работы заключается в изучении влияния параметров ионного облучения на эволюцию этапов разрушения структуры графенового покры-

^a E-mail: balakshiny@gmail.com

тия. Выбор в качестве исследуемой мишени графенового покрытия был обусловлен высоким потенциалом применения углеродных материалов в различных областях науки и техники. Применяемые ионно-пучковые методы позволяют контролируемо и с высокой точностью проводить модификацию облучаемых мишеней, в частности создавать дефекты в упорядоченной структуре.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе было проведено облучение графенового покрытия, полученного на медной фольге методами газозащитного осаждения. Количество слоев графена в покрытии составляло несколько единиц. Облучение графенового покрытия проводилось на ускорительном комплексе HVEE-500 НИИЯФ МГУ [13] с использованием ионов He^+ и Ar^+ при энергии 100 кэВ. Флюенс составлял от 10^{12} до 10^{13} ион/см² для ионов аргона и от 10^{13} до 10^{16} ион/см² для ионов гелия. Эксперименты проводились при различных температурных режимах, однако, в данной работе будут представлены результаты, полученные при облучении образца при комнатной температуре. Плотность тока пучка ионов поддерживалась на уровне 100 нА/см² для исключения нагрева образца в процессе облучения, температура контролировалась калиброванной термодарой. После облучения образцы исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС были получены с применением лазера с длиной волны 473 нм, мощность пучка не превышала 0.25 мВт, диаметр луча составлял 1 мкм. Моделирование дефектообразования в процессе облучения проводилось с использованием программы SRIM [14]. Перевод параметров облучения в величину параметра DPA проводился согласно [15].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры КРС для графенового покрытия, облученного ионами He^+ с энергией 100 кэВ при флюенсах в диапазоне от 10^{13} до 10^{16} ион/см² вместе со спектром от необлученного образца. Для исходной структуры образца наблюдаются две основные линии: однофоновная мода G с волновым числом 1600 см^{-1} (E_{2g} симметрия) и двухфоновная мода 2D с волновым числом 2730 см^{-1} (A_{1g} симметрия) [16, 17]. В спектре, соответствующем флюенсу 10^{13} ион/см², кроме G и 2D пиков наблюдается появление соответствующего дефектам структуры D пика с волновым числом 1370 см^{-1} , не наблюдаемого в исходном образце. Интенсивности D и G пиков становятся близкими по значению при флюенсе 10^{15} ион/см². Дальнейший рост флюенса приводит к уширению и наложению D и G пиков. При флюенсе 10^{16} ион/см² пик 2D не наблюдается, что говорит о полном разрушении графеновой структуры покрытия с переходом в аморфный углерод [18].

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния для графенового покрытия облученного ионами аргона с флюенсами 10^{12} и 10^{13} ион/см² и для сравнения ионами гелия с флюенсом 10^{13}

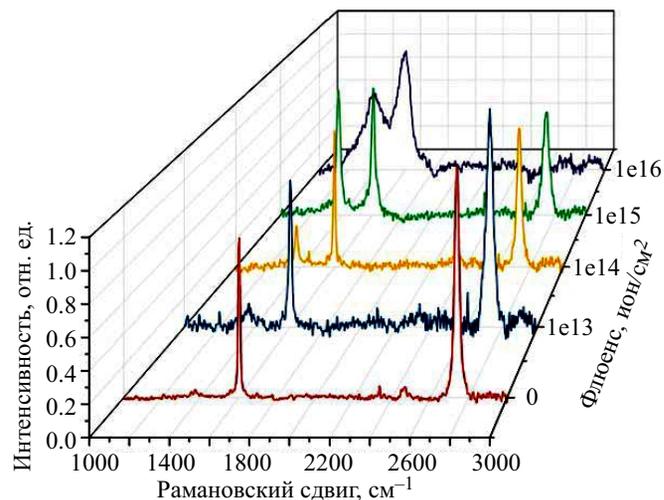


Рис. 1. Эволюция спектров КРС от графенового покрытия, облученного ионами гелия с энергией 100 кэВ, при увеличении флюенса облучения

ион/см². Согласно полученным спектрам, увеличение массы иона при одинаковом флюенсе облучения приводит к увеличению интенсивности D пика, т.е. значительному росту плотности дефектов.

В работах, посвященных изучению дефектообразования в углеродных наноструктурированных материалах, под действием облучения различными типами ионов распространена оценка дефектности структуры облучаемого материала по соотношению I_D/I_G пиков комбинационного рассеяния света [11, 19, 20]. В работе [21] сравнивается применение отношения величин интенсивностей пиков и отношения интегральных величин под пиками D и G для оценки плотности дефектов в графене. Авторами было показано, что для оценки среднего расстояния между дефектами значительной разницы не наблюдается при применении величины отношения интенсивностей пиков или отношения интегральных значений под пиками. В работах [22, 23] изучалось дефектообразование в графеновом покрытии, осажденном на стеклянную подложку под действием облучения различными видами ионов. В качестве ионов использовались атомарные He^+ , C^+ , N^+ , Ar^+ , Kr^+ , Yb^+ и молекулярные ионы CN^+ с энергиями в диапазоне 25–150 кэВ. Изменение структуры графенового покрытия исследовалось методами комбинационного рассеяния с применением Nd:YAG лазера с длиной волны 532 нм. Полученные отношения I_D/I_G представлены для различных типов ионов и флюенсов, что затрудняет сравнение влияния облучения на структуру мишени при различных параметрах пучка. Величина I_D/I_G по мере увеличения количества образовавшихся дефектов демонстрирует близкий к линейному рост, с разными производными по флюенсу при разных этапах дефектообразования, и затем выходит на максимум, после чего следует спад и выход на насыщение. Разные части зависимости величины I_D/I_G от флюенса отвечают за различные этапы дефектообразования в мишени.

В работе [24] исследуется влияние количества слоев графена в облученном покрытии на отношение интегральных интенсивностей D и G пиков,

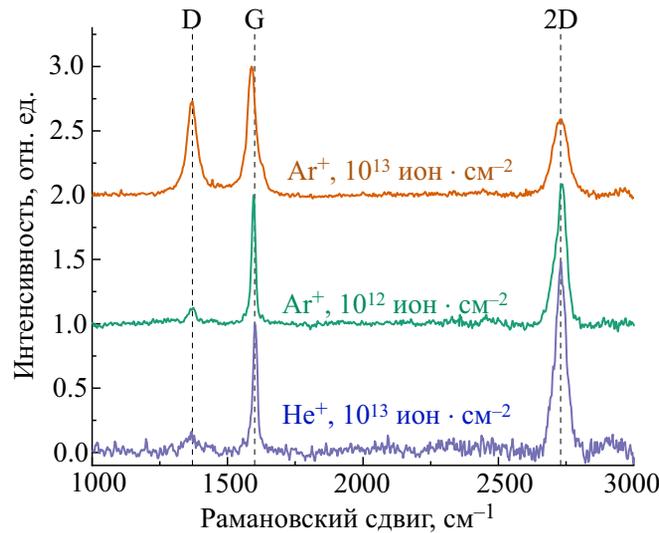


Рис. 2. Сравнение спектров КРС от графенового покрытия облученного ионами гелия и аргона с энергией 100 кэВ

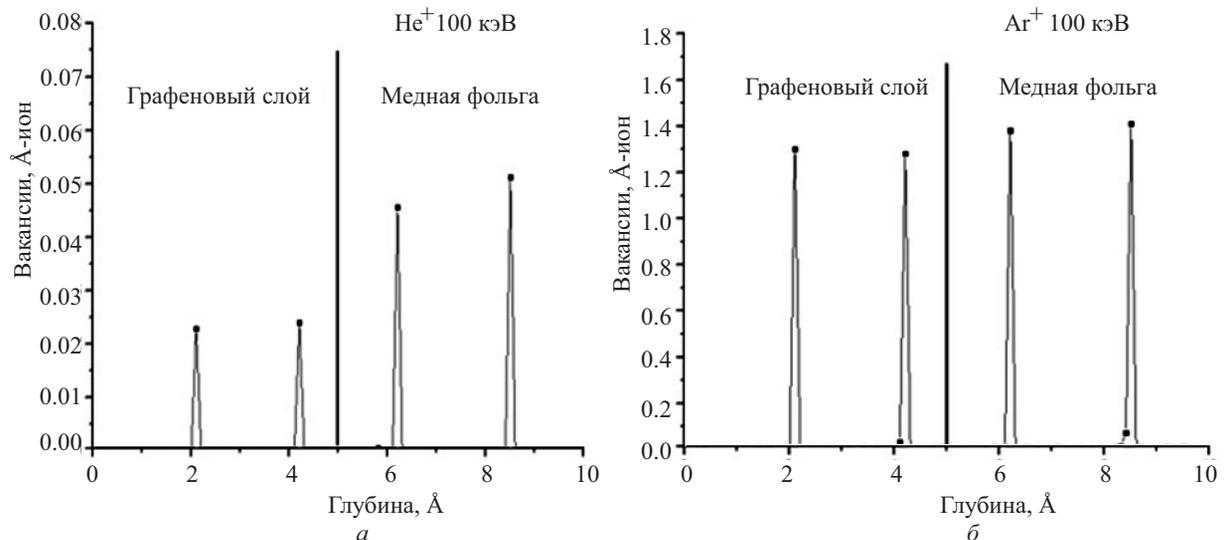


Рис. 3. Дефекты, образованные в углеродном покрытии на медной подложке для ионов гелия (а) и аргона (б) с энергией 100 кэВ

и продемонстрировано, что для однослойного покрытия наблюдается наиболее быстрый рост отношения I_D/I_G с увеличением флюенса облучения. Объясняется авторами более быстрый рост количества дефектов в однослойном графене тем, что в случае многослойной мишени выбитому из равновесного положения атому углерода сложнее покинуть графеновое покрытие и за счет миграции дефектов и межузловых атомов возможно восстановление структуры. Формы зависимости величины I_D/I_G от количества упавших ионов для графеновых покрытий разного количества слоев близки, поэтому для данной работы не является принципиальным количество слоев графена в облучаемом покрытии.

Для описания воздействия на графеновое покрытие ионных пучков при различных параметрах облучения, был применен параметр DPA, в основе которого лежит модель дефектообразования в объемных материалах. Мишень в рассматриваемой модели представляла собой медную подложку с двумя монослоями углеродного аморфного по-

крытия. Энергия, требуемая для выбивания атома углерода при столкновении с налетающим ионом, составляла 22 эВ согласно работам [12, 25]. В результате моделирования были получены значения количества вакансий, образующихся под действием облучения ионами гелия и аргона с энергией 100 кэВ (см. рис. 3) и далее параметры облучения были сопоставлены значению параметра DPA (см. табл. 1).

Также рассматривался вклад рассеянных на поверхности подложки налетающих ионов в процесс дефектообразования в графеновом покрытии. Пролетая через слои углерода, ионы гелия или аргона попадают в медную фольгу и взаимодействуют с атомами меди [26]. В результате упругих столкновений, налетающие ионы могут изменить направление своего движения, в частности, рассеяться в обратном направлении и повторно пролететь через графеновое покрытие. Моделирование процессов рассеяния ионов гелия с энергией 100 кэВ от поверхности медной мишени в программе SIMNRA показало, что ионы гелия после передачи энергии атомам меди

Таблица 1. Значение параметра DPA для ионов гелия и аргона при разных флюенсах

	10^{12} ион/см ²	10^{13} ион/см ²	10^{14} ион/см ²	10^{15} ион/см ²	10^{16} ион/см ²
He ⁺		0.58×10^{-4}	0.58×10^{-3}	0.58×10^{-2}	0.58×10^{-1}
Ar ⁺	0.33×10^{-3}	0.33×10^{-2}			
DPA					

в результате столкновения и рассеяния в обратную полусферу могут попасть в графеновое покрытие с энергией от 10 до 90 кэВ. Интегральное количество рассеянных в обратную полусферу ионов гелия составляет 1.2% от количества налетающих на мишень ионов, и они вносят незначительный вклад в процесс дефектообразования в графеновом покрытии. Аналогичным образом в обратную полусферу рассеиваются ионы аргона от атомов меди с энергией от 5 до 23 кэВ, количество обратно-рассеянных частиц от медной подложки составляет около 1.5% от количества падающих ионов, что также вносит незначительный вклад в разрушение мишени. Кроме обратного рассеяния налетающих частиц, также могут происходить процессы распыления поверхностного слоя подложки. В таком случае атомы меди, распыленные в направлении графенового покрытия, также могут вносить вклад в разрушение структуры покрытия. Согласно [27] значение коэффициента распыления меди ионами гелия с энергией 100 кэВ близко к величине 0.05, при этом значение коэффициента распыления меди ионами аргона с энергией 100 кэВ близко к величине 5. Другими словами, ионы гелия распыляют незначительное количество атомов меди и вкладом распыленных атомов в дефектообразование графена можно пренебречь. При этом на один падающий ион аргона приходится в среднем 5 атомов меди, вылетевших в направлении графенового покрытия. Согласно [28] распределение по энергии распыленных атомов имеет максимум в области поверхностной энергии связи, что для меди составляет 3.26 эВ [29]. Атомы меди с такой энергией не в состоянии выбить атомы углерода из равновесных положений путем упругих соударений, но могут передавать энергию электронной системе графена. Учитывая наномасштаб графенового покрытия, выделенная в неупругих взаимодействиях энергия может приводить к локальному нагреву, однако исследование влияния указанного эффекта на дефектообразование в данной работе не рассматривается.

В работе [30] на примере объемной монокристаллической кремниевой мишени было сопоставлено поведение зависимости величины I_D/I_G с этапами дефектообразования. В частности, было показано, что производная зависимости I_D/I_G от флюенса возрастает в точке, где наблюдается переход от накопления точечных дефектов к объединению в высокодефектные области. Полученные зависимости I_D/I_G интенсивностей пиков комбинационного рассеяния для облученного графенового покрытия будут трактоваться аналогичным образом. На рис. 4 представлены зависимости I_D/I_G от параметра DPA для облученного графенового покрытия ионами гелия и аргона. Также на рис. 4 приведены эксперимен-

тальные результаты, полученные в работе [22] для графенового покрытия облученного ионами гелия и аргона, параметры облучения сопоставлены со значениями параметра DPA описанным выше методом.

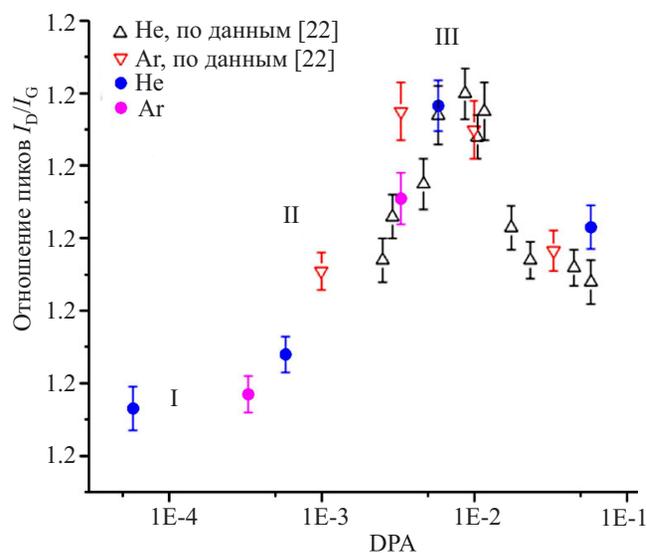


Рис. 4. Зависимость величины I_D/I_G от параметра DPA для графенового покрытия облученного ионами гелия и аргона с энергией 100 кэВ. Сопоставление с данными работы G. Gawlik et al. [22]

С ростом значения DPA для полученной зависимости I_D/I_G (DPA) можно выделить несколько областей. До значений DPA около 5×10^{-4} наблюдается рост с небольшой производной, что согласно [30] соответствует накоплению простейших дефектов в структуре графенового покрытия (область 1). Далее наблюдается значительное увеличение производной зависимости I_D/I_G (DPA) что характерно для объединения простейших дефектов в высокодефектные области (область 2), что приводит к последующему разрушению структуры графена и переходу в состояние аморфного углерода (carbonblack) (область 3) [18]. Полученная зависимость I_D/I_G (DPA) и механизм разрушения структуры графенового покрытия находят подтверждение в работе [31], где дефектообразование в графене под действием облучения ионами аргона с энергией 90 эВ моделировалось методами молекулярной динамики. Параметры облучения ионами аргона, представленные авторами, были пересчитаны в параметр DPA. Согласно представленным результатам, при значении параметра DPA 3.3×10^{-5} происходит образование точечных дефектов, с увеличением параметра DPA до 3.3×10^{-4} активные области точечных дефектов начинают объединяться, что соответствует границе областей 1 и 2 на рис. 4. При DPA равном 3.3×10^{-3} активные области точечных

дефектов почти полностью объединяются в высокодефектный слой. Дальнейшее увеличение флюенса облучения приводит к полному разрушению структуры графена, где поведение зависимости I_D/I_G (DPA) не соответствует структурно упорядоченным материалам и не рассматривается в предложенной авторами модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние параметров ионного облучения на разрушение структуры графенового покрытия осажденного на медную подложку. Методами комбинационного рассеяния света было продемонстрировано влияние флюенса облучения на разрушение структуры графенового покрытия. Применяя методы компьютерного моделирования, основанные на статистическом моделировании бинарных столкновений, были продемонстрированы этапы дефектообразования в графеновом покрытии при облучении ионами гелия и аргона с энергией 100 кэВ при различных флюенсах. Было показано, что происходит накопление точечных дефектов до значений параметра DPA близких к 5×10^{-4} , после чего начинается процесс объединения дефектов в высокодефектные области, и при значениях параметра DPA близких к 5×10^{-3} происходит разрушение порядка в расположении атомов углерода с переходом в фазу аморфного углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10118), при выполнении работы было использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V. // *ACS Nano*. 2011. **5**, N 1. P. 26.
- Garcia-Hernandez M., Coleman J. // *2D Mater*. 2016. **3**.
- Du Y., Li D., Liu L., Gai G. // *Polymers*. 2018. **10**, N 2. P. 114.
- Liu L., Qing M., Wang Y., Chen S. // *J. Mater. Sci. Technol*. 2015. **31**. 6. P. 599.
- Minnebaev D.K., Balakshin Yu.V., Nazarov A.V., Kharitonov I.D., Zaitsev E.V., Zabolotskiy A.D., Chernysh V.S., Shemukhin A.A. // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 2019. **460**. P. 189.
- Navarro M.X., Delgado R.R., Lagally M.G., Kulcinski G.L., Santarius J.F. // *Fusion Sci. Tech*. 2017. **72**. N 4. P. 713.
- Tapasztly L., Dobrik G., Nemes-Incze P., Vertesy G., Lambin P., Biry L. P. // *Phys. Rev. B*. 2008. **78**. 233407.
- Meyer J.C., Kisielowski C., Erni R., Rossell M.D., Crommie M.F., Zettl A. // *Nano Lett*. 2008. **8**, N 11. P. 3582.
- Gass M.H., Bangert U., Bleloch A.L., Wang P., Nair R.R., Geim A.K. // *Nat. Nanotechnol*. 2008. **3**, N 11. P. 676.
- Chen J.-H., Cullen W.G., Jang C., Fuhrer M.S., Williams E.D. // *Phys. Rev. Lett*. 2009. **102**. 236805.
- Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *J. Appl. Phys*. 2010. **107**. 071301.
- Lehtinen O., Kotakoski J. et.al. // *Phys. Rev. B*. 2010. **81**. 153401.
- Балакшин Ю.В., Шемухин А.А., Назаров А.В., Кожемяко А.В., Черныш В.С. // *ЖТФ*. 2018. **88**, вып. 12.
- Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2010. **268**. N 11. P. 1818.
- Karabeshkin K.V., Karaseov P.A., Titov A.I. // *Semiconductors*. 2013. **47**, N 2. P. 242.
- Calizo I., Bejenari I., Rahman M., Liu G., Balandin A.A. // *J. Appl. Phys*. 2009. **106**. 043509.
- Kondrashov I.I., Rybin M.G., Obratsova E.A., Obratsova E.D. // *Phys. Stat. Solidi B*. 2019. 1800688.
- Pawlyta M., Rouzaud J.N., Duber S. // *Carbon*. 2015. **84**, N 1. P. 479.
- Gawlik G., Ciepielewski P., Baranowski J. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2017. **406**. P. 683.
- Eckmann A. et.al. // *Nano Lett*. 2012. **12**. P. 3925.
- Jorio A. et.al. // *Phys.Stat.Sol. B*. 2010. **247**. N 11-12. P. 2980.
- Gawlik G., Ciepielewski P., Baranowski J., Jagielski J. // *Surf. Coat. Tech*. 2016. **306 A**. P. 119.
- Gawlik G., Ciepielewski P., Baranowski J., Jagielski J. // *Nucl. Instr. Meth. B* 2017. **408**. P. 228.
- Compagnini G., Giannazzo F., Sonde S., Raineri V., Rimini E. // *Carbon*. 2009. **47**, N 14. P. 3201.
- Tripathi M., Markevich A.V., Boettger R., Facsko S., Besley E., Kotakoski J., Susi T. // *ACS Nano*. 2018. **12**, N 5. P. 4641.
- Nastasi M., Mayer J.W., Wang Y. // *Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications*. London: CRC Press, 2015.
- Yamamura Y., Tawara H. // *NIFS-DATA*. 1995. **23**.
- Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под редакцией Р. Бериша. Мир, 1984.
- http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/
- Балакшин Ю. В., Кожемяко А. В., Евсеев А. П., Миннебаев Д. К., Elsehly E. M. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон*. 2020. № 3. С. 23. (Balakshin Yu V., Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Minnebaev D.K., Elsehly E.M. // *Mosc. Univ. Phys. Bull*. 2020. **75**, N 3. P. 218).
- Lucchese M. et.al. // *Carbon*. 2010. **48**. N 5. P. 1592.

Defect formation stages in graphene coating on a copper substrate under helium and argon ions irradiation

Yu.V. Balakshin^{1,a}, D.K. Minnebaev¹, E.A. Vorobyeva^{1,2}, A.P. Evseev¹, A.V. Nazarov¹, A.A. Shemukhin¹, V.S. Chernysh¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

²National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182 Russia, 123182, Moscow, Russia

E-mail: ^abalakshiny@gmail.com

A graphene coating deposited onto a copper substrate was irradiated with helium and argon ions with an energy of 100 keV. The effect produced by the radiation fluence on the structure of a graphene coating was studied by Raman light scattering. The processes of defect formation in a graphene coating was modeled at different ion

irradiation parameters by the Monte Carlo method in the approximation of binary collisions. It has been shown that the transition to the displacement per atom parameter provides the possibility to compare defect formation processes in a two-dimensional target at different irradiation parameters. It is demonstrated in this study that the accumulation of point defects occurs in a graphene coating under irradiation until the displacement per atom parameter becomes close to 5×10^{24} , after which the defect domains are joined with further coating structure destruction at a displacement per atom parameter ranged within 5×10^{-3} – 5×10^{-2} .

Keywords: graphene on copper, radiation-induced defect formation, Raman scattering of light.

PACS: 79.20.Rf.

Received 13 April 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2022. 77, No. 3. Pp. 498–503.*

Сведения об авторах

1. Балакшин Юрий Викторович — научный сотрудник; e-mail: balakshiny@gmail.com.
2. Миннебаев Дамир Кашифович — программист.
3. Воробьева Екатерина Андреевна — старший научный сотрудник.
4. Евсеев Александр Павлович — аспирант.
5. Назаров Антон Викторович — научный сотрудник.
6. Шемухин Андрей Александрович — заведующий лабораторией.
7. Черныш Владимир Савельевич — заведующий кафедрой.