

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Фаткуллин Максим Ильгизович

**Фотоиндуцируемые трансформации функциональных групп оксида графена:
физико-химические основы протекания процессов и их использование для
создания композитных структур**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск 2025

Работа выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий (ИШХБМТ) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Рауль Давид Родригес Контрерас

PhD, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Официальные оппоненты:

Евлашин Станислав Александрович

доктор химических наук, старший преподаватель, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Пономарев Александр Николаевич

доктор физико-математических наук, заведующий лаборатории молекулярного имиджинга и фотоакустики, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится 25.12.2025 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
кандидат технических наук, доцент ИШПР ТПУ

A handwritten signature in blue ink, located to the left of the name M.V. Kirgina. The signature is stylized and appears to be a cursive representation of the initials and surname.

М.В. Киргина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Индустрия наносистем входит в Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. При этом одним из наиболее распространенных и интенсивно исследуемых наноматериалов является графен, за открытие которого была присуждена нобелевская премия в 2010 году. Однако из-за технологических препятствий, связанных с отсутствием технологий для производства высококачественного графена в больших количествах и его сложностью в обработке, все больший интерес исследователей прикован к графеноподобным материалам.

Яркими примерами функционализированного графена являются фторированный графен; графен, функционализированный солями диазония и оксид графена. В общем случае каждый из примеров функционализированного графена, имеет отличные от графена свойства за счет наличия различного рода функциональных групп. В первую очередь наличие функциональных групп приводит к появлению запрещенной зоны за счет локализации π -электронов. Также, например, в случае оксида графена функциональные группы являются полярными, что дает возможность формирования стабильных дисперсий в различных широкодоступных и безопасных растворителях (вода, спирты) делая работу с материалом значительно более простой.

За счет вышеупомянутых преимуществ оксид графена является перспективным материалом для трансфера графеновых технологий из лабораторий в индустрию. Ключевым аспектом, определяющих перспективность материала, является возможность точной настройки свойств путем удаления функциональных групп или же, другими словами, восстановлением (то есть материал проявляет различные свойства в зависимости от степени восстановления или соотношения остаточных функциональных групп). В связи с этим большие усилия исследователей были направлены на изучение различных методов восстановления и выявления закономерностей проявления того или иного набора свойств у восстановленного оксида графена. Одним из наиболее перспективных методов для инициации химических трансформация в оксиде графена является лазерное восстановление, которое позволяет не только точно контролировать свойства получаемого материала, но и дает возможность формирования проводящих структур произвольной формы, что является критически важным, например для создания печатных плат и интегральных схем.

Помимо вышеупомянутого, лазерная обработка может быть использована для создания композитных структур с восстановленным оксидом графена, например за счет лазерного спекания.

Степень разработанности темы исследований. Лазерная обработка оксида графена достаточно широко представлена в литературе, при этом несмотря на большое количество работ, все еще остается много вопросов относительно механизма протекания процесса.

В общем случае, все работы придерживаются модели, согласно которой восстановление может происходить по фотохимическому, фототермическому либо по смешанному механизму. При этом принято считать, что фототермический путь имеет доминирующую роль при восстановлении излучением инфракрасного диапазона, а фотохимический - при облучении в ультрафиолетовом спектральном диапазоне. В то же время механизм восстановления в видимой области спектра остается предметом интенсивных исследований.

Помимо лазерного восстановления оксида графена, лазерная обработка позволяет формировать композитные структуры, где восстановленный оксид графена выступает в качестве проводящего нанонаполнителя. Представленные в литературе подходы к формированию композитов обычно предполагают замешивание восстановленного оксида графена в объем матрицы, например в случае полимерных материалов в процессе экструзии или полимеризации.

В основе данной работы лежит изучение механизма лазерного восстановления с использованием непрерывных лазеров с длинами волн 405, 532 и 633 нм, которые являются реперными точками в видимом спектральном диапазоне. При этом использование именно непрерывных лазеров позволяет избежать циклического нагрева/остывания, связанного с обработкой импульсными лазерами. Так, непрерывные лазеры и *in situ* спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) и КР термометрией позволяют достоверно определить механизм лазерного восстановления.

Однако независимо от того, какой механизм определяет протекание процесса лазерного восстановления, наличие фототермического нагрева является неизбежным. Данный эффект был использован для создания композитных покрытий из восстановленного оксида графена и некоторых диэлектриков. Реализованы экстремальные температурные режимы, позволяющие получать восстановленный оксид

графена (вОГ) высокого качества и формировать композиты с температурно-стабильными подложками.

Целью диссертационной работы является выявление процессов, протекающих в разных температурных режимах при лазерном восстановлении оксида графена в видимом спектральном диапазоне, а также создание метода формирования лазерно-индуцированных композитов вОГ/диэлектрик с использованием полученных фундаментальных знаний о природе взаимодействия.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследовать физико-химические процессы, протекающие при лазерной обработке оксида графена непрерывными лазерами с длинами волн в видимом спектральном диапазоне.
2. Изучить процессы, происходящие на границе раздела оксид графена/нейлон при облучении импульсным лазером с длиной волны 436 нм.
3. Изучить процессы, происходящие на границе раздела оксид графена/стекло при облучении импульсным лазером с длиной волны 436 нм в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса.

Научная новизна.

- Впервые доказано критическое влияние фотохимической активации в процессах восстановительного элиминирования кислородсодержащих групп в структуре оксида графена, в условиях активации непрерывными лазерами видимого диапазона.
- Впервые показано, что использование импульсных лазерных источников с длиной волны 436 нм приводит к синергетическим физико-химическим процессам на границе раздела фаз оксид графена/нейлон сочетающим термо-индуцируемые фазовые переходы полимерной матрицы и фото- и термо-индуцируемое восстановление оксида графена.
- Впервые показано, что в условиях лазерного-индуцированного обратного переноса без доступа воздуха лазерное воздействие на границе раздела фаз оксид графена/стекло приводит к плавлению стекла, сопровождающемуся восстановлением диоксида кремния с образованием кремниевых кластеров и композитного проводящего покрытия вОГ/стекло.

Практическая значимость.

- Метод получения функциональных композитных покрытий ВОГ/текстиль путем простой одноступенчатой лазерной обработки пленки оксида графена, которые могут быть использованы для изготовления резистивных сенсоров с потенциальным применением в “умной” одежде.
- Метод получения функциональных композитных покрытий ВОГ/стекло в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса, позволяющий получать проводящие, механически прочные структуры произвольной формы на поверхности стекла.

Методология и методы диссертационного исследования. В основе диссертационного исследования лежит лазерная обработка пленок оксида графена, нанесенного на различные подложки. В первую очередь исследовался механизм лазерного восстановления оксида графена, путем облучения пленок, нанесенных на стекло с покрытием из оксида индия-олова. Для исследования механизма лазерного восстановления использовались следующие методы: нанесение пленок оксида графена методом погружения; облучение непрерывными полупроводниковыми лазерами с длинами волн 405, 532 и 633 нм; спектроскопия комбинационного рассеяния света; КР термометрия; термогравиметрический анализ; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; атомно-силовая микроскопия в режиме измерений методом зонда Кельвина и режиме сопротивления растеканию тока.

В основе создания композитных структур ВОГ/текстиль и ВОГ/стекло лежит метод лазерной обработки пленок оксида графена, нанесенных на подложку, и облучение полупроводниковым импульсным лазером. Таким образом, для формирования и исследования свойств композитных структур использовались следующие методы: нанесение пленок оксида графена на подложку капельным методом; лазерная обработка с использованием полупроводникового импульсного лазера с длиной волны 436 нм; спектроскопия комбинационного рассеяния света; сканирующая электронная микроскопия; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; четырехконтактный метод измерения поверхностного сопротивления.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы механизма фотоиндуцированной трансформации функциональных групп оксида графена под действием лазерного излучения видимого диапазона, приводящее к восстановлению оксида графена.
2. Физико-химические процессы на границе раздела оксид графена/нейлон, приводящие к формированию механически прочного композитного покрытия с низким электрическим сопротивлением.
3. Физико-химические аспекты процессов интеграции оксида графена в стекло в условиях фото- и фототермо- активации в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса.

Достоверность результатов. Полученные в ходе диссертационного исследования экспериментальные данные являются согласованными и воспроизводимыми. Полученные в рамках исследования структуры были исследованы с помощью взаимодополняющих методов физико-химического анализа. Все результаты, представленные в диссертационном исследовании, были опубликованы в высокорейтинговых журналах первого квартиля, что подтверждает их высокую значимость и достоверность.

Апробация работы. Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены в виде 4 устных докладов на 3 всероссийских и международных конференциях:

1. XXIV международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке" имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, Томск, Россия, 15 - 19 мая 2023 г.
2. 22-ая международная конференция "Advanced Laser Technologies (ALT 22)", Москва, Россия, 11- 16 сентября 2022 г.
3. Четвертая Российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл», Новосибирск, Россия, 14–18 августа 2023 г. (2 доклада)

Соответствие паспорту специальности 1.4.4 "Физическая химия".

Диссертационная работа соответствует п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.», п.8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц» и п.12 «Физико-химические основы

процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 “Физическая химия”.

Личный вклад автора. Экспериментальные данные, за исключением отдельных измерений, были получены непосредственно автором диссертационной работы. Измерения, проведенные другими людьми отмечены в разделах “Методы и подходы исследования”, с указанием операторов установок, проводивших измерения. Обработка данных, описание результатов и написание научных статей проводилось автором.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, двух глав, заключения и списка литературы. Работа описана на 97 страницах и содержит 24 рисунка. В работе приводится 86 ссылок на литературные источники.

Для удобства восприятия и структуризации диссертации, каждая глава имеет отдельный обзор литературы, так как первая глава полностью посвящена исследованию механизма восстановления, в то время как вторая глава отражает методы и механизмы формирования лазерно-индуцированных композитных структур. Исходя из содержания глав, *первая глава включает в себя одно защищаемое положение*. Вторая глава содержит *три раздела, первый из которых представляет собой краткий обзор литературы, а второй и третий содержит по одному защищаемому положению*.

В конце работы представлено обобщенное заключение и библиографический список.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, отражающая ее актуальность, цели и задачи, методы исследования, краткое описание современного состояния исследований. Во введении также отражена новизна исследования, сформулирована практическая значимость и личный вклад автора.

Первая глава посвящена изучению механизма лазерного восстановления оксида графена под действие непрерывного лазерного излучения с длинами волн в видимом спектральном диапазоне. В главе приведен литературный обзор, посвященный текущему состоянию исследований относительно подходов к синтезу, изучению структурных особенностей и методов восстановления оксида графена. Детальный обзор современного состояния исследований показал, что фотовосстановление, в частности лазерное восстановление, является перспективным методом создания проводящих углеродных структур из восстановленного оксида графена, в то время как механизм восстановления все еще является предметом интенсивных дебатов. Общепринятым является, что процесс

восстановления протекает по фотометрическому пути при использовании лазеров с длиной волны в инфракрасном спектральном диапазоне, в то время как считается, что в ультрафиолетовом диапазоне доминирует фотохимическое восстановление. При этом видимая часть спектра остается до сих пор не до конца изученной, где относительно механизма протекания восстановления до сих пор ведутся интенсивные споры. В данной работе было проведено исследование механизма протекания процесса лазерного восстановления под воздействием лазерного излучения видимого спектрального диапазона.

Далее в главе приведено детальное описание экспериментальных методик исследования, а именно процесса *in situ* восстановления и записи КР спектров, а также исследование получаемых структур.

Спектр КР необлученного оксида графена (ОГ) представляет собой комбинацию мод комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. КР моды представляют собой типичные для углеродных аллотропов D и G пики. Появление пика D связано с дефектами и разупорядоченностью в кристаллической структуре, в то время как мода G возникает вследствие рассеяния на E_{2g} фоне в sp^2 гибридованных кластерах. При этом сигнал фотолюминесценции представляет собой широкую полосу, расположенную в диапазоне ~400–850 нм с центром в районе 690–730 нм (1,7–1,8 эВ). Далее спектральные изменения для вОГ в зависимости от мощности лазерного облучения будут рассмотрены на примере лазера с длиной волны 532 нм.

По мере увеличения мощности лазерного излучения было отмечено существенное падение сигнала фотолюминесценции. Данное падение было оценено путем построения интеграла интенсивности каждого спектра как функции от мощности лазерного облучения (рисунок 1б). Количественная оценка показала, что существенное падение люминесценции наблюдается для мощностей, не превышающих 300 мкВт, в то время как при достижении данной мощности и дальнейшем ее увеличении сигнал фотолюминесценции полностью отсутствует. Построенная зависимость сигнала фотолюминесценции от мощности лазерного излучения описывается функцией экспоненциального затухания. Такое поведение сигнала фотолюминесценции наблюдалось для каждой длины волны лазерного излучения, используемых в работе (рисунки 1в–г).

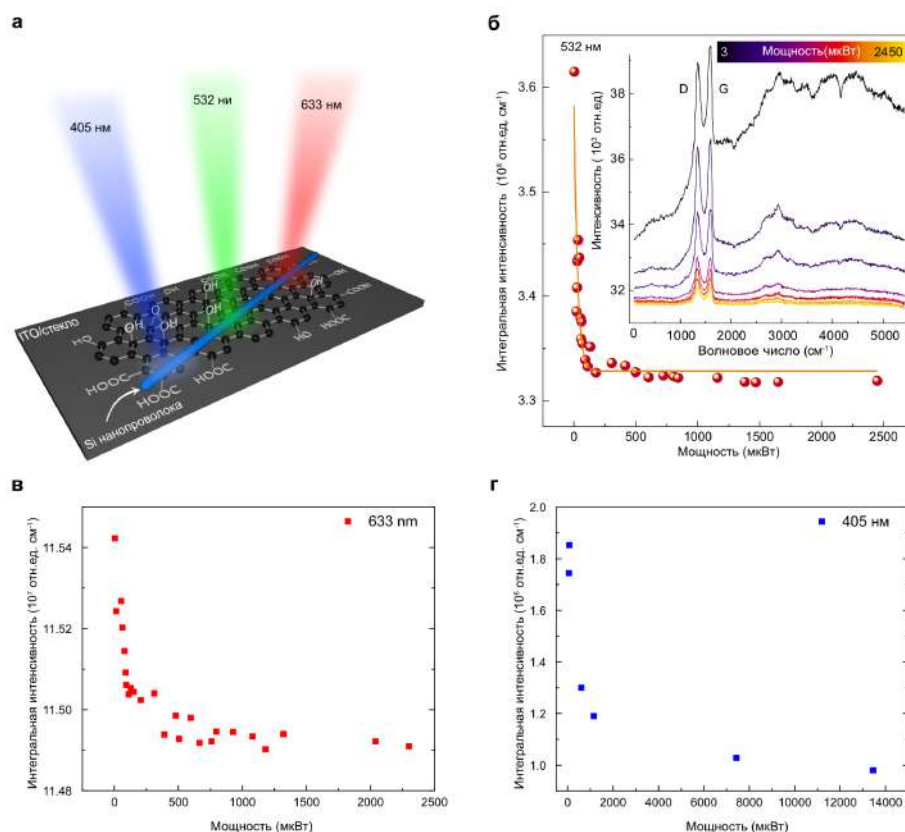


Рисунок 1 — а) Схематическое изображение эксперимента. б-г) Падение сигнала фотолюминесценции в зависимости от мощности лазерного излучения при облучении оксида графена лазером с длиной волны 532 нм (б), 633 нм (в) и 405 нм (г).

Экспериментальное определение значений температур было выполнено методом КР термометрии, которая позволяет с достаточной точностью определять температуру в пространстве, ограниченном лазерным пятном. Измеренные значения температуры показывают, что наибольшее падение сигнала фотолюминесценции наблюдается при мощностях, вызывающих локальный нагрев, не превышающий 120 °С для всех длин волн лазерного излучения.

В качестве контрольного эксперимента плёнка ОГ нагревалась вплоть до 200 °С с помощью нагревательного столика, при этом производилась запись спектров КР начиная с 80 °С и далее с шагом в 20 °С. Такой эксперимент показал наличие порогового значения термического восстановления в диапазоне температур от 120 °С до 140 °С, которое было подтверждено с помощью термогравиметрического анализа. С другой стороны, падение сигнала фотолюминесценции может быть вызвано эффектом температурного тушения, влияние которого может проявляться при температурах значительно ниже 140 °С. В

связи с этим для исключения влияния температурного тушения люминесценции были проведены контрольные эксперименты, в которых плёнки ОГ нагревались до 100 °С, 120 °С и 140 °С. Сигналы фотолюминесценции записывались с необработанного ОГ, при достижении заданной температуры и после остывания образца до комнатной температуры. Полученные данные показали, что при нагреве вплоть до 120 °С сигнал фотолюминесценции полностью восстанавливается после остывания образца до комнатной температуры, в то время как при нагреве до 140 °С сигнал фотолюминесценции падает необратимо, что в очередной раз подтверждает наличие порогового значения температуры.

Наличие эффекта температурного тушения было проверено для лазерного восстановления. В данном случае были измерены сигналы фотолюминесценции сразу после лазерной обработки, а также через 1, 5 и 10 минут после нее. Полученные сигналы сравнивались с сигналом от необработанного ОГ. Лазерная обработка проводилась при мощности излучения около 86 мВт, что соответствует локальному нагреву до температуры 50 °С. При сравнении спектральных данных было обнаружено, что падение сигнала фотолюминесценции является необратимым. Это явление также наблюдается при использовании лазера с длиной волны 633 нм.

Оценка изменения химической структуры была проведена путём сравнения соотношения атомного содержания C/O, рассчитанного из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), которое является стандартной метрикой, отражающей степень восстановления (рисунок 2а). Так, соотношение C/O для необлучённой плёнки ОГ составило 0,9, что соответствует содержанию атомов углерода 47,7%. С увеличением мощности лазерного излучения до 0,3 мВт происходит значительное увеличение соотношения C/O до 2,5, что соответствует содержанию атомов углерода 76,7%. Дальнейшее увеличение мощности не приводило к изменению соотношения C/O (рисунок 10а), что соответствует поведению сигнала фотолюминесценции, который также становится неизменным при достижении мощности в 0,3 мВт. К сожалению, оценка соотношения C/O для меньших мощностей с использованием такой экспериментальной конфигурации не представляется возможной из-за инструментальных ограничений.

Изменение соотношения C/O связано преимущественно с уменьшением компоненты спектра, относящейся к связи C—O, то есть с удалением гидроксильных групп. Это было выявлено при анализе спектров высокого разрешения в области C1s

образца до облучения и после облучения с мощностью 0,3 мВт (Рисунок 2б–в соответственно). Кроме того, помимо увеличения относительного содержания атомов углерода, наблюдается увеличение компоненты, связанной с sp^2 -гибридизованными атомами углерода.

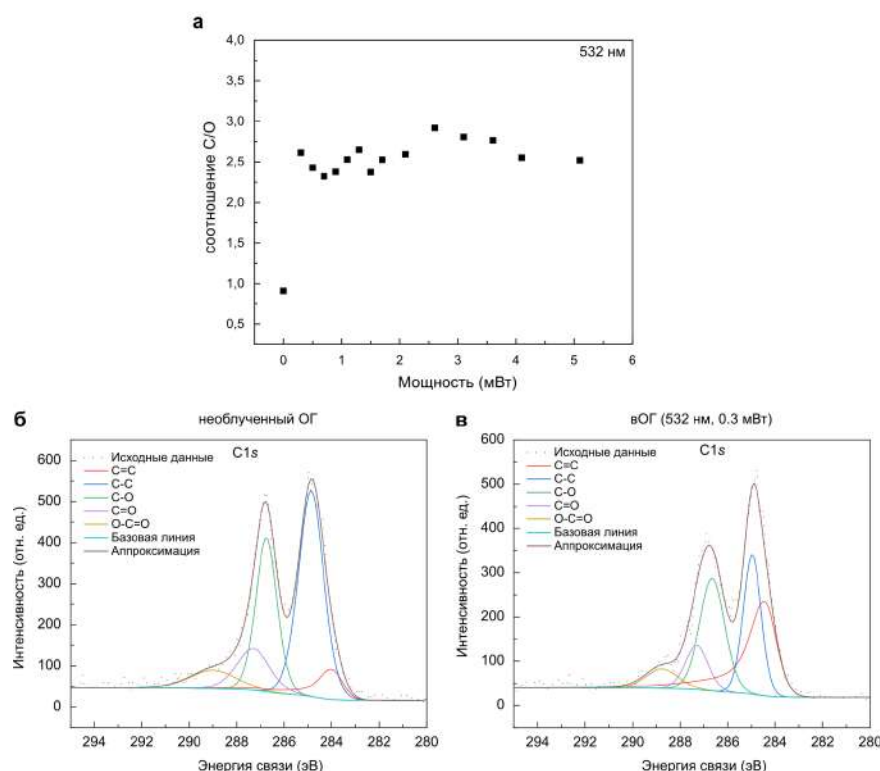


Рисунок 2 — а) Изменение атомного соотношения C/O как функция от мощности лазерного излучения при облучении ОГ лазером с длиной волны 532 нм. б) РФЭС спектр высокого разрешения с области C1s необлученного ОГ. в) РФЭС спектр высокого разрешения с области C1s ОГ, обработанного лазером с длиной волны 532 нм мощностью 0,3 мВт.

Продолжая сравнивать процессы термического и лазерного восстановления, было исследовано влияние толщины пленки на кинетику падения сигнала фотолюминесценции. Кинетика падения сигнала фотолюминесценции была измерена для плёнок ОГ, толщина которых была определена с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и составила 50, 110 и 500 нм (Рисунок 3а–в соответственно). Каждая из плёнок была подвергнута лазерной обработке с одновременной регистрацией спектров фотолюминесценции. В результате сравнения было установлено, что падение

сигнала фотолюминесценции в зависимости от мощности лазерного излучения не зависит от толщины пленки ОГ.

Также было изучено влияние на скорость этого процесса таких факторов, как мощность лазерного излучения, температура образца и энергия кванта. При варьировании каждого из параметров сигнал фотолюминесценции записывался как функция времени облучения. Это позволило определить и сравнить константы скорости падения сигнала фотолюминесценции в зависимости от каждого из факторов. Было установлено, что кинетика протекания данного процесса при изменении всех исследуемых параметров описывается кинетическим уравнением первого порядка и не зависит от них. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм фотохимического восстановления является независимым от указанных параметров в исследованном диапазоне их изменения.

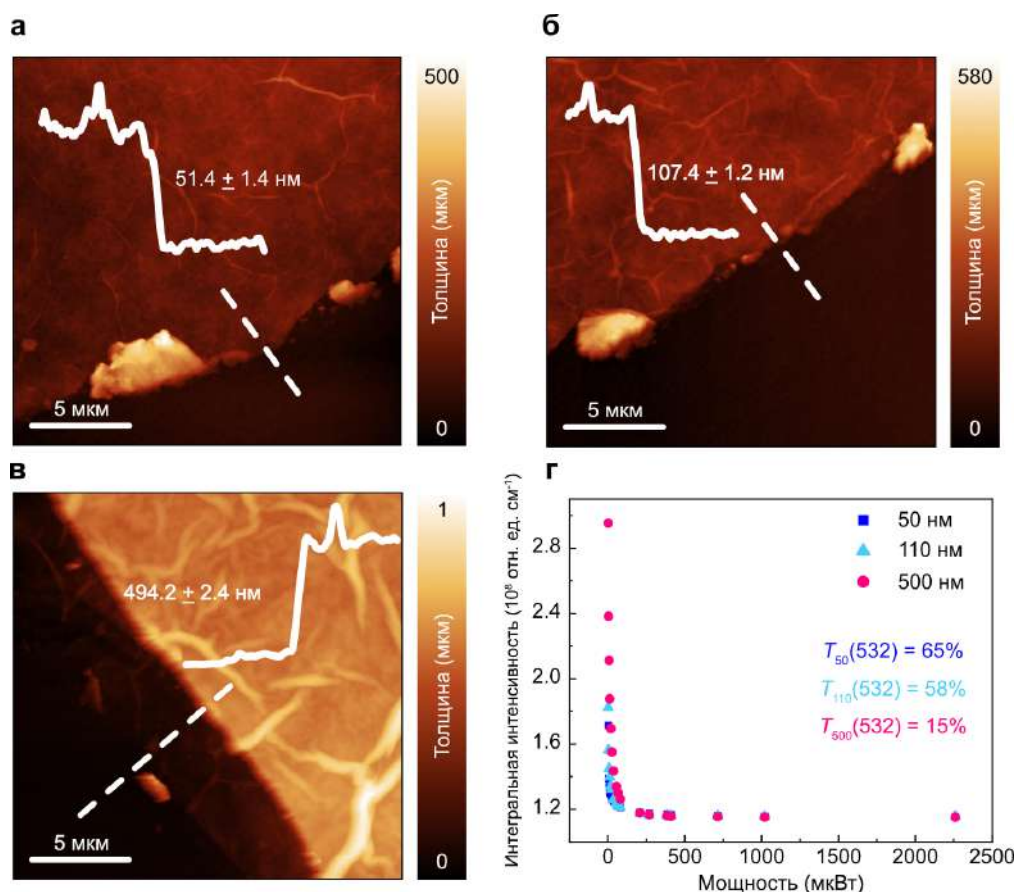


Рисунок 3— Изображения атомно-силовой микроскопии, показывающие толщину пленок ОГ а) 50 нм; б) 110 нм; в) 500 нм. г) Падение сигнала фотолюминесценции как функции мощности лазерного излучения, снятые с пленок разной толщины.

Таким образом, инвариантность процесса падения сигнала фотолюминесценции, связанного с восстановлением оксида графена, является ещё одним подтверждением фотохимической природы лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне.

Вторая глава посвящена использованию лазерной обработки оксида графена для формирования композитных структур между восстановленным оксидом графена и диэлектрической подложкой.

Первый раздел второй главы представляет собой краткий литературный обзор, освещающий механизмы появления электрической проводимости в подобного рода композитах, а также существующие методы получения композитов, в которых восстановленный оксид графена выступает в качестве проводящего наполнителя.

Второй раздел второй главы отражает способ и механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль. Приведено описание экспериментальных условий получения композита вОГ/текстиль, методы исследования и тестирования композита в качестве мультисенсорной платформы.

На рисунке 4 схематически изображен экспериментальный протокол формирования композита вОГ/текстиль вместе с фотографией/микрофотографией получаемых структур. После облучения подвергались ультразвуковой обработке, в процессе которой наблюдалась деламинация необлученных областей с подложки, в то время как области, обработанные лазером, не претерпевали никаких изменений. Подобная адгезия может говорить о формировании стабильной композитной структуры.

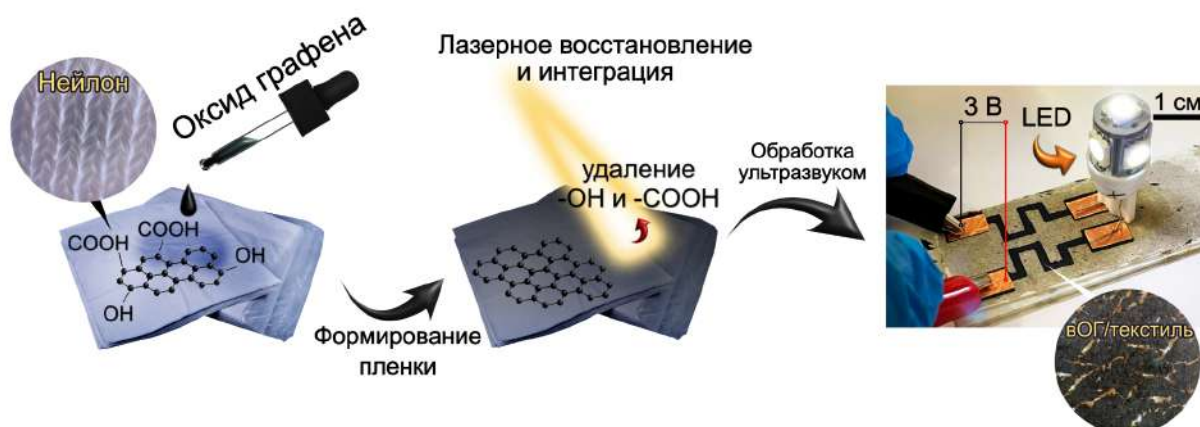


Рисунок 4 — Схематическое изображение экспериментального протокола с фотографией и микрофотографией получаемых образцов.

Полученные композитные структуры были охарактеризованы методами КР спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 5а-г). На основе результатов характеристики и стабильности полученного композита вОГ/текстиль при ультразвуковой обработке нами был описан механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль. В первую очередь под действием лазерного излучения происходит восстановление оксида графена с сопутствующим фототермическим нагревом. По мере восстановления ОГ происходит изменение его оптических свойств: увеличение степени восстановления приводит к уменьшению оптической прозрачности во всем видимом диапазоне. Таким образом, изменение оптических свойств приводит к еще более интенсивному нагреву. Вследствие протекания процесса теплопереноса, в определенный момент температура на границе раздела вОГ/текстиль становится достаточной для плавления полимерных волокон. Собственно наличие жидкой фазы полимера обуславливает формирование композитного слоя, так как чешуйки вОГ проникают в расплав и при конденсации полимера остаются интегрированными в его структуре обеспечивая механическую стабильность композитного материала.

Использование текстильной основы в комбинации с восстановленным оксидом графена открывает возможность для потенциального применения композитного материала в области носимых сенсоров.

В первую очередь для демонстрации потенциала лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль нами была протестирована возможность его применения в качестве сенсора для распознавания жестов. Для детектирования мышечной активности мы разместили изготовленный образец на предплечье добровольца (Рисунок 6а). На рисунке 6б показаны данные, полученные при воспроизведении добровольцем трех разных жестов, причем каждый из жестов был повторен троекратно. Каждый жест показал свой уникальный и воспроизводимый сигнал/ Также мы испытали композит

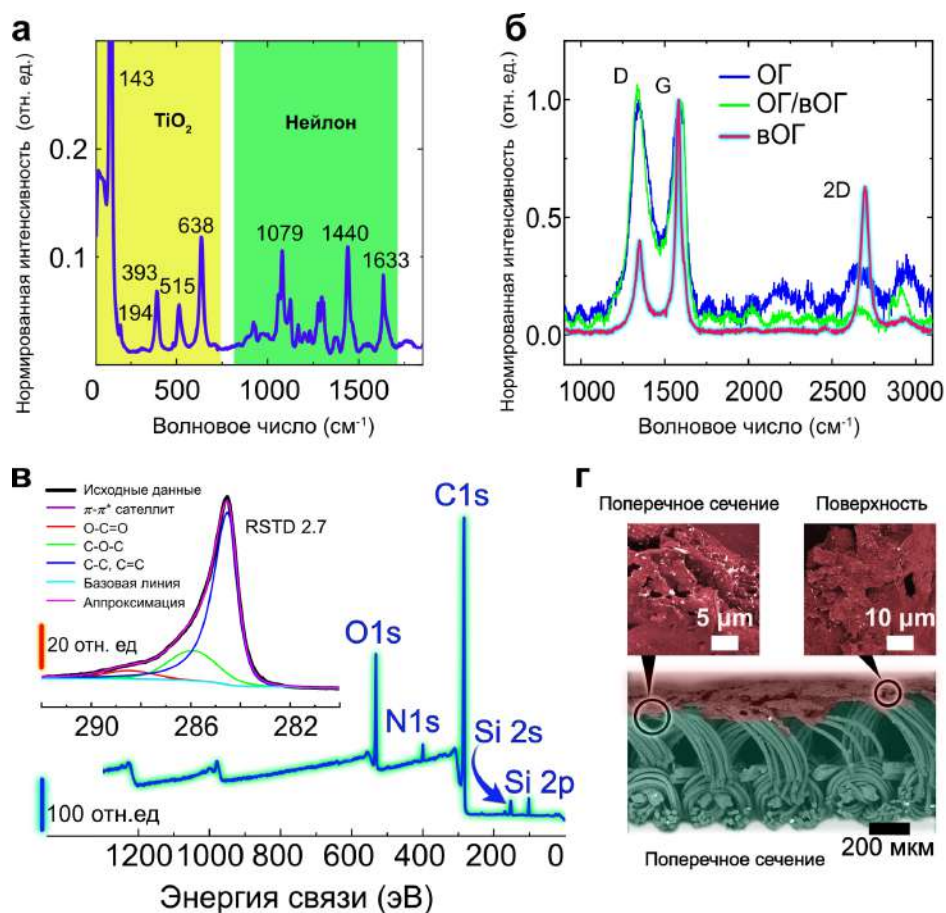


Рисунок 5 — а) Спектр КР исходного текстиля. б) Спектры КР после нанесения пленки ОГ и после лазерного облучения (с поверхности и с низлежащих волокон). в) Обзорный РФЭС спектр и спектр высокого разрешения с области C1s, полученный с композита ВОГ/текстиль. г) Изображения поверхности и поперечного сечения композита ВОГ/текстиль, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии.

ВОГ/текстиль в качестве сенсора для распознавания речи. В данном случае сенсор был помещен над выступом гортани добровольца, и регистрация сигнала проводилась таким же образом, как и для считывания жестов (Рисунок 6в). Регистрация сигнала проводилась при трехкратном произнесении добровольцем слов “Ok”, “Pressure” и “Sensor”. Полученные данные, представленные на рисунке 6г, показывают, что сигнал для каждого из слов имеет свою уникальную, но воспроизводимую форму. Далее ВОГ/текстиль был протестирован в качестве сенсора для измерения частоты сердечных сокращений (ЧСС). Для измерения ЧСС сенсор был размещен на сонной артерии добровольца (Рисунок 6в). Полученные данные, показанные на рисунке 6д, на которых отчетливо видны изменения напряжения, сопряженные с сердцебиением. Рассчитанная

по данному сигналу ЧСС составила 76 ударов в минуту, что соответствует нормальным значениям для взрослого человека.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что все представленные сенсоры работают по одному и тому же принципу. Данный принцип заключается в изменении электрического сопротивления вследствие деформации сенсора, возникающего при мышечной активности, произнесении слов, или же пульсации сонной артерии. В данном случае композитный сенсор оказался чувствителен даже к маленьким деформациям сонной артерии в связи с тем, что деформация ткани существенно нарушает образованные в процессе лазерно-индуцированного формирования композита ВОГ/текстиль проводящие каналы, что приводит к значительному изменению электрического сопротивления.

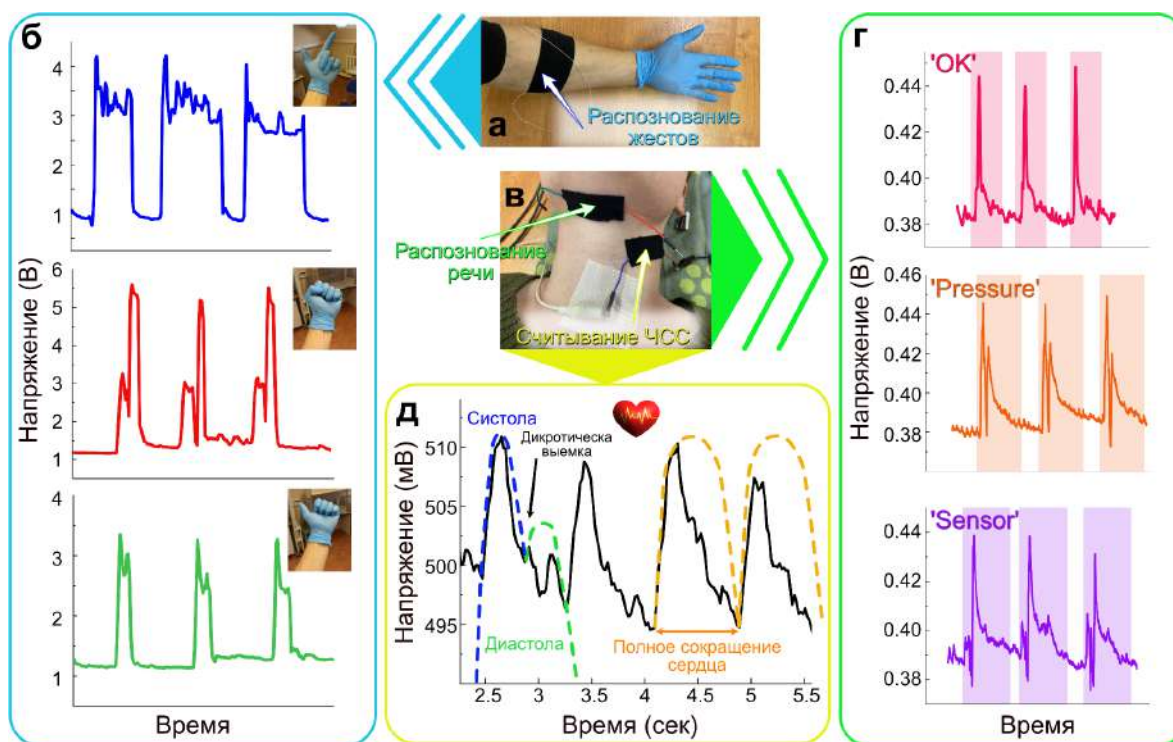


Рисунок 6 — а) Фотография расположения сенсора распознавания жестов. б) Сигнал, полученный с сенсора при воспроизведении добровольцем различных жестов. в) Фотография расположения сенсора распознавания речи и измерения ЧСС. г) Сигнал, полученный с сенсора при воспроизведении добровольцем различных слов. д) Сигнал, полученный с сенсора при измерении ЧСС.

Данный процесс должен быть применим и к коммерчески доступной одежде схожего состава и структуры, поэтому была приобретена коммерчески доступная пара

спортивных перчаток, состоящих из нейлона (70%), спандекса (20%) и полиэстера (10%). Нами были получены проводящие композиты ВОГ/текстиль на пальцах перчатки (Рисунок 7а). Перчатка с изготовленными на ней сенсорами была надета на руку добровольца и протестирована на возможность детектирования сгиба пальца. При движении пальцем вверх и вниз наблюдается уменьшение и увеличение электрического сопротивления (Рисунок 7б). Кроме того, полученные данные при различных углах изгиба пальца, представленные на рисунке 7в, показывают, что сигнал с сенсора изменяется по величине при изменении угла сгиба пальца (больший угол сгиба дает большее изменение сопротивления).

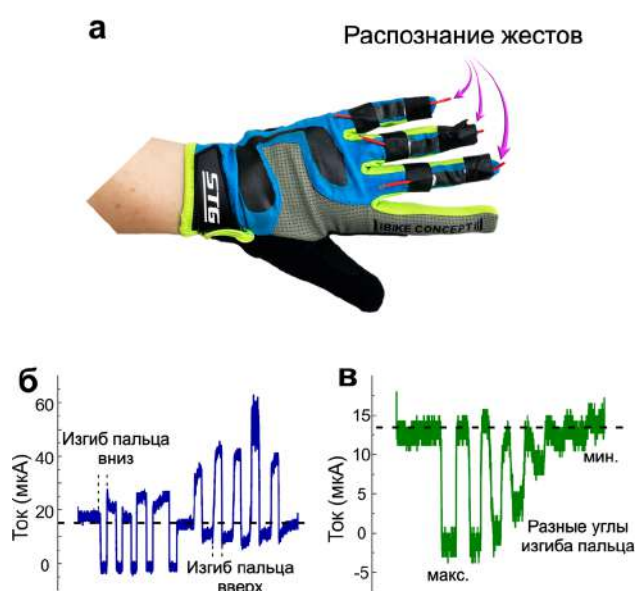


Рисунок 7 — а) Фотография внешнего вида перчатки с изготовленными на ней сенсорами изгиба. б) Сигнал сенсора, полученный при сгибе пальца вниз и вверх. в) Сигнал сенсора, полученный при разных углах изгиба пальца вниз.

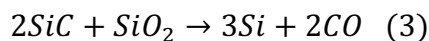
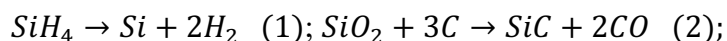
Третий раздел второй главы посвящен способу и механизму формирования композита ВОГ/стекло. В разделе приведено описание экспериментальных условий получения композита ВОГ/стекло и методы исследования.

Представленная на рисунке 8а схема иллюстрирует экспериментальный процесс лазерно-индуцированного формирования композита ВОГ/стекло, который заключается в облучении пленки ОГ, нанесенной на полиэтилен терефталат (ПЭТ), сквозь предметное стекло, помещенное на нее. Облучение в такой конфигурации называется лазерно-

индуцированным обратным переносом, в процессе которого происходит интеграция (образование композита) между вОГ и стеклом, которое располагается поверх него.

Основываясь на результатах анализа полученного композита, можно предложить фазы процесса формирования композита вОГ/стекло в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса (Рисунок 8б). В первую очередь происходит восстановление оксида графена, сопровождающееся локальным ростом температуры и выделением газовых продуктов реакции. Выделение газовых продуктов способствует формированию обедненной кислородом атмосферы, что препятствует повторному окислению вОГ, а также процессу массопереноса вОГ к стеклу. Под воздействием высоких температур происходит плавление стекла и интеграция перенесенного вОГ в расплав с формированием композитной структуры (Рисунок 8в). При выбранных параметрах сканирования на одну точку приходится несколько импульсов, то есть при облучении после лазерно-индуцированного обратного переноса может запускаться процесс лазерно-индуцированного прямого переноса, где оксид графена, интегрированный в поверхность стекла, переносится обратно на нижнюю подложку, причем данные процессы происходят циклически.

Также было обнаружено формирование кремниевых кластеров в процессе лазерного облучения. Формирование кремниевых кластеров происходит в несколько этапов. Во-первых, происходит восстановление SiO_2 до силанов, которые в свою очередь распадаются до кремния и водорода. При этом выделяемый водород дальше участвует в образовании силанов, которые также восстанавливаются до кремния. Альтернативным путем образования кремниевых кластеров является термическое восстановление SiO_2 в присутствии углерода до карбида кремния, следы присутствия которого были обнаружены в РФЭС спектрах, снятых с нижней подложки. Сформированный карбид кремния вступает в реакцию с SiO_2 с образованием кремния и монооксида углерода.



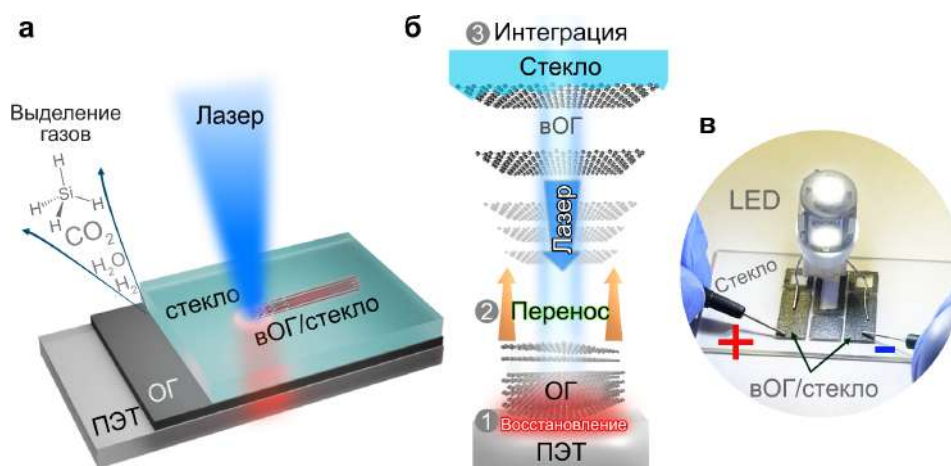


Рисунок 8 — а) Схематичное изображение эксперимента. б) Схема предложенного механизма протекания процесса лазерно-индуцированного обратного переноса. в) Фотография образца с композитом ВОГ/стекло.

Так как предложенные механизмы формирования композита ВОГ/стекло и появление кремниевых кластеров предполагают наличие высоких температур, нами была подготовлена численная модель для оценки температур, достигаемых в процессе лазерного облучения. При моделировании использовались все параметры, полностью повторяющие экспериментальные, за исключением того, что лазер был смоделирован в виде теплового потока, имеющего нормальное распределение мощности по профилю пучка, которым проводилось сканирование вдоль образца. Полученные результаты показывают, что максимальное значение температуры, достигаемое при лазерной обработке, составило 2390 °С (Рисунок 9), что существенно превышает температуру плавления стекла и подтверждает описанный выше механизм формирования композита.

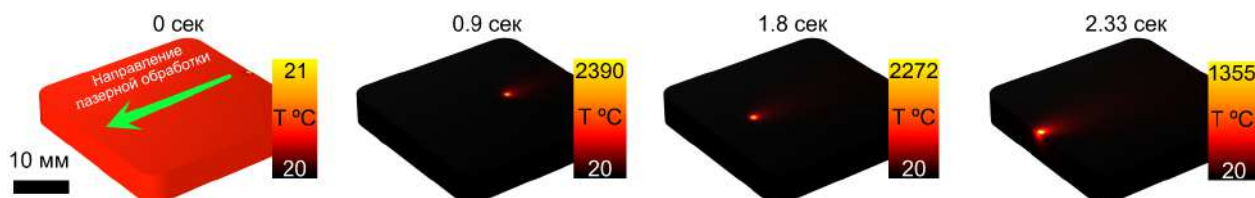


Рисунок 9 — Модель лазерного нагрева при облучении образца стекло/ОГ/ПЭТ в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию лазерного восстановления оксида графена. В первую очередь был исследован механизм лазерного восстановления оксида графена с использованием непрерывных лазеров с длинами волн в видимом диапазоне (405, 532 и 633 нм). Такой набор лазеров в комбинации с *in situ* спектроскопией комбинационного рассеяния света позволяет не только проводить анализ структурных изменений, но и измерения локальной температуры с использованием методики рамановской термометрии. Полученные данные были сопоставлены с данными при термической обработке оксида графена, что позволило сделать вывод о фотохимической природе восстановления. Кроме того, данная теория была подтверждена независимостью кинетики протекания процесса восстановления от толщины пленки оксида графена, мощности лазерного излучения, температуры образца и энергии кванта.

Наличие фототермического нагрева было далее использовано для создания лазерно-индуцированных композитных структур. В первую очередь нами был продемонстрирован способ получения лазерно-индуцированного композита ВОГ/текстиль, который формируется за счет локального нагрева текстиля, что приводит к его плавлению и интеграции чешуек ВОГ в расплав. Данный композит использовался для демонстрации принципиальной возможности изготовления носимых сенсоров, которые включают в себя сенсор распознавания жестов и речи, а также сенсор для измерения частоты сердечных сокращений.

При увеличении мощности лазерного излучения и создании атмосферы, обедненной кислородом, путем размещения стекла поверх пленки, позволяет формировать композитные структуры ВОГ/стекло. В данном случае формирование композитной структуры путем лазерно-индуцированного обратного переноса, при этом за счет наличия высоких температур помимо плавления стекла происходит его восстановление в присутствии углерода, приводящее к образованию кремниевых кластеров.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. **Fatkullin, M.** Photochemistry dominates over photothermal effects in the laser-induced reduction of graphene oxide by visible light / **M. Fatkullin**, D. Cheshev, A. Averkiev, A. Gorbunova, G. Murastov, J. Liu, P. Postnikov, C. Cheng, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // Nature Communications. — 2024. — Vol. 15. — № 1. — P. 9711.
2. Lipovka, A. Textile Electronics with Laser-Induced Graphene/Polymer Hybrid Fibers / A. Lipovka, **M. Fatkullin**, S. Shchadenko, I. Petrov, A. Chernova, E. Plotnikov, V. Menzelintsev, S. Li, L. Qiu, C. Cheng, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2023. — Vol. 15. — № 32. — P. 38946.
3. Rodriguez, R. D. Laser-Engineered Multifunctional Graphene-Glass Electronics / R. D. Rodriguez, **M. Fatkullin**, A. Garcia, I. Petrov, A. Averkiev, A. Lipovka, L. Lu, S. Shchadenko, R. Wang, J. Sun, Q. Li, X. Jia, C. Cheng, O. Kanoun, E. Sheremet // Advanced Materials. — 2022. — Vol. 34. — № 43. — P. e2206877.