

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
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**

1.4.4 — Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

PhD, профессор ИШХБМТ ТПУ

Рауль Давид Родригес Контрерас

Томск — 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Лазерное восстановление оксида графена.....	12
1.1. Литературный обзор.....	12
1.1.1 Графеноподобные и производные от графена материалы	13
1.1.2. Оксид графена: получение и свойства	15
1.1.2.1. Получение оксида графена.	15
1.1.2.2. Структура и свойства оксида графена.	17
1.1.3. Подходы к восстановлению оксида графена.....	20
1.1.3.1. Химическое восстановление.....	20
1.1.3.2. Термическое восстановление.	22
1.1.3.3. Фотовосстановление.....	25
1.1.3.4. Лазерное восстановление.....	31
1.2. Экспериментальная часть. Исследование механизма лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне.....	39
1.2.1 Исходные реагенты	39
1.2.2. Формирование пленок ОГ.....	39
1.2.3. Лазерное облучение пленок ОГ.....	39
1.2.4. Экспериментальное определение значений температуры, достигаемой при лазерном облучении.....	40
1.2.5. Характеризация полученных структур.....	41
1.3. Результаты и обсуждение. Механизм лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне.	43
1.3.1. Оценка температурного воздействия при лазерном восстановлении.....	45
1.3.2. Структурные изменения, связанные с падением сигнала фотолюминесценции.....	50
1.3.3. Зависимость кинетики падения сигнала фотолюминесценции от толщины, длины волны лазерного излучения и температуры образца.....	55
1.3.4. Исследование электронных и электрических свойств методами АСМ	58
Заключение. Положение, выносимое на защиту.....	61
Глава 2. Формирование лазерно-индуцированных композитов вОГ/диэлектрик	63
2.1 Литературный обзор.....	63
2.2. Лазерно-индуцированное композитное покрытие вОГ/текстиль для изготовления мультисенсорной платформы.....	67

2.2.1 Экспериментальная часть.....	67
2.2.1.1. Формирование лазерно-индуцированного композитного покрытия вОГ/текстиль.....	67
2.2.1.2. Изучение свойств композитного покрытия вОГ/текстиль.....	67
2.2.2. Результаты и их обсуждение.....	69
2.2.2.1. Характеризация и механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль.....	69
2.2.2.2. Мультисенсорная платформа на основе композита вОГ/текстиль.....	73
Заключение. Положение, выносимое на защиту.	77
2.3 Лазерно-индуцированный композит вОГ/стекло.....	78
2.3.1. Экспериментальная часть.....	78
2.3.1.1. Формирование лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло.....	78
2.3.1.2. Характеризация композита лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло.....	78
2.3.1.2. Моделирование методом конечных элементов.....	79
2.3.1.3. Высокоскоростная съемка процесса лазерного облучения.....	80
2.3.2. Результаты и их обсуждение. Лазерно-индуцированный композит вОГ/стекло.....	80
2.3.2.1 Характеризация лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло.....	81
2.3.2.2. Механизм лазерно-индуцированного формирования композита вОГ/стекло.....	86
Заключение. Положение выносимое на защиту.....	88
Заключение	89
Список сокращений, принятых в рукописи.....	91
Список литературы.....	92

Введение

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 использовано 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 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 термоиндуцируемые фазовые переходы полимерной матрицы и фото- и термоиндуцируемое 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".

Результаты работы были опубликованы в следующих работах:

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.

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 100 страницах и содержит 24 рисунка. В работе приводится 86 ссылок на литературные источники.

В главе 1 представлен литературный обзор посвященный графену и графеноподобным материалам. В литературном обзоре рассмотрены методы получения функционализированного графена, в частности оксида графена. Также описаны свойства оксида графена и подходы к его восстановлению, с упором и подробном описании метода лазерного восстановления. Также глава 1 содержит описание экспериментальных результатов по исследованию механизма лазерного восстановления оксида графена с использованием лазеров с длинами волн в видимом спектральном диапазоне.

Глава 2 содержит три раздела, первый из которых литературный обзор и два раздела, посвященных экспериментальным результатам по получению лазерно-индуцированных композитов на основе восстановленного оксида графена. Литературный обзор посвящен описанию методам формирования композитов, где графен и графеноподобные материалы используются в качестве наполнителей. Кроме того, описаны механизмы появления электрической

проводимости в таких композитах. Раздел 2 главы 2 содержит описание экспериментального метода получения лазерно-индуцированного композита между восстановленным оксидом графена и текстилем. Раздел 3 главы 2 посвящен получению лазерно-индуцированного композита между восстановленным оксидом графена и стеклом.

В конце работы приведено заключение, обобщающее все выводы, полученные в работе и библиографический список.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Р.Д. Родригесу Контрерасу за всестороннюю помощь, плодотворную совместную работу, а также соруководителю научной группы — профессору Е.С. Шеремет. Автор благодарит директора ИШХБМТ ТПУ, профессора М.Е. Трусову за помощь в оснащении лаборатории и поддержку инициатив. Автор выражает благодарность профессору П.С. Постникову за помощь в выполнении работы, предоставление инфраструктуры и обсуждение полученных результатов. Также автор выражает благодарность Г. Мурастову, А.А. Иванову, Ф.И. Губареву, А.А. Аверкиеву, И.С. Петрову, Д.Л. Чешеву и А. Горбуновой за выполнение некоторых экспериментальных работ и предоставление оборудования, и всему коллективу ИШХБМТ за поддержку и помощь в выполнении работы.

Глава 1. Лазерное восстановление оксида графена

1.1. Литературный обзор

Графен с момента его открытия и получения за него Нобелевской премии стал предметом интенсивных исследований среди всего мирового сообщества. Сам материал представляет собой тонкий слой, состоящий из атомов углерода, выстроенных в гексагональную кристаллическую решетку. Такое строение графена и отсутствие Ван-дер-ваальсовых взаимодействий с другими слоями придает ему уникальные свойства, которые значительно отличаются от его многослойной трехмерной формы - графита. Среди свойств графена наибольшую значимость имеют его высокие удельная площадь поверхности ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$) и подвижность электронов ($2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), теплопроводность ($5000 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$), причем наличие делокализованных электронов обуславливает его высокую электропроводность $\sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ См/м}$. [1–3]

Такая комбинация свойств позволяет использовать графен в различных практических применениях, среди которых наиболее активно развивается исследование возможности применения графена в области энергонакопителей, электроники и сенсорике. Для всех упомянутых применений значительную роль имеют высокая электропроводность, удельная площадь поверхности и химическая стабильность. [4] Кроме того, на текущий момент уже существуют компании, напрямую внедрившие графен в свои технологические процессы и готовую продукцию.

Несмотря на все преимущества графена, его нетехнологичность (сложность в получении и обращении) ограничивает его распространение и смещает фокус исследований на поиск альтернативных решений, одним из которых являются графеноподобные и производные от графена материалы. Такие материалы уступают по свойствам самому графену, при этом более просты в получении и технологичны.

1.1.1 Графеноподобные и производные от графена материалы

Нетехнологичность графена в совокупности с необходимостью сложного дорогостоящего оборудования для его производства привели к большому количеству исследований, связанных с получением материалов, схожих с графеном по свойствам и строению, но при этом имеющих значительные технологические преимущества.

Одним из наиболее распространенных подходов к получению производных от графена материалов является его химическая функционализация. Подходы химической функционализации представляют широкие возможности тонкой настройки свойств функционализированного графена за счет большого разнообразия функциональных групп. Примером химической функционализации является модификация графена солями диазония (Рисунок 1а).[5] Был показан простой одноэтапный метод одновременного электрохимического расщепления графита до графена и его функционализация арильными группами. В данном случае диазониевая химия позволяет контролировать смачиваемость получаемого материала, путем варьирования заместителей в пара-положении фенильной группы. Что касается изменения электрических свойств, ковалентная функционализация базальной плоскости арильными группами приводит к локализации π -электронов и, соответственно, превращению графена в полупроводник или диэлектрик в зависимости от стехиометрии (соотношения атомов углерода в sp^2 гибридизации к функциональным группам). В работе была изучена возможность функционализации графена 4-карбоксибензолдиазоний тозилатом и 4-аминобензолдиазоний тозилатом, которые соответственно позволяют получить супергидрофильный и гидрофобный материалы.[6]

Другим примером химической функционализации графена является фторированный графен (Рисунок 1б). В данном случае функционализация заключается в прививке фтора к графеновым листам и получению фторированного графена с брутто формулой CF_x ($x = 0..1,12$), причем стоит отметить, что тип связи C-F сильно зависит от условий, при которых проводится

фторирование и может проявлять характеристики как ионной, так и ковалентной связей. В результате фторирования графен теряет свою электропроводность и получившийся материал классифицируется как диэлектрик с электрическим сопротивлением, превышающим 10 ГОм и оптической запрещенной зоной равной 3,8 эВ.[7] Стратегии получения фторированного графена условно можно разделить на две группы: фторирование графита и его последующее расщепление до графена; прямое фторирование двумерного графена.[8] Общими чертами обоих подходов является использование фторсодержащих соединений и термического нагрева. Так, например, графит может быть фторирован с использованием F_2 в присутствии фторсодержащих катализаторов (HF , IF_5 , BF_3), что позволяет получать фторированный графит с высоким атомным соотношением фтора к углероду ($F/C > 1$), где фтор связан с углеродом ковалентной связью.[9, 10] С точки зрения фторирования графена хотелось бы отметить методы, связанные с использованием плазмы как источника радикального фтора. Была показана возможность фторирования многослойного графена с использованием SF_6 и CF_4 плазмы, с достижением высокого содержания фтора в структуре (~25 ат. % при длительности обработки 20 секунд).[11] В данном случае плазма высокой плотности необходима для достижения высокого соотношения F/C , так как радикальный фтор обладает большей энергией нежели фтор содержащие ионы (CF_3^+ , CF_4^+ , F^-).[8]

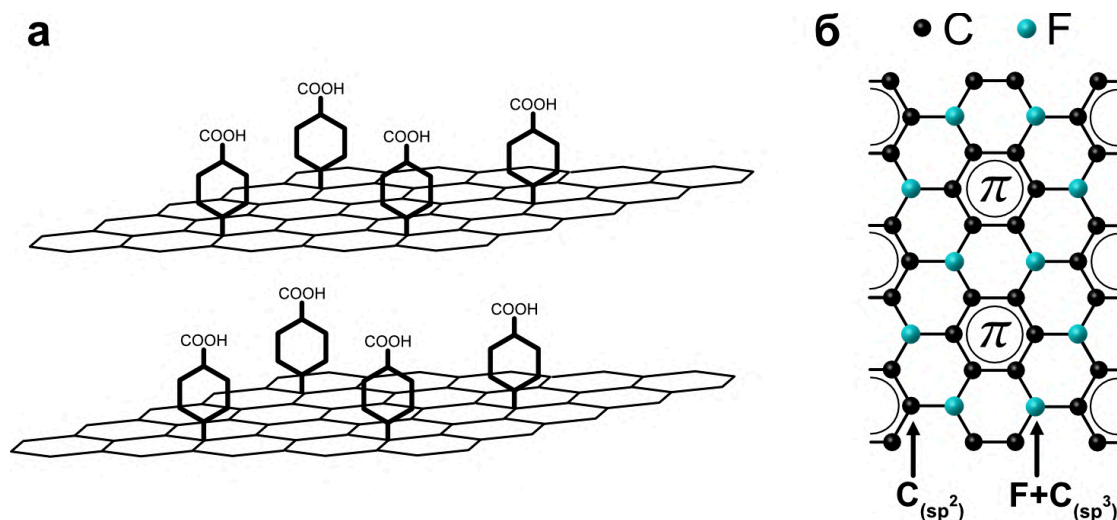


Рисунок 1 — а) Структура графена, функционализированного диазониевой солью 4-карбоксибензолдiazоний тозилат.[5] б) Структура фторированного графена.[7]

Тем не менее наибольшую распространенность среди различных форм функционализированного графена получил оксид графена, который представляется собой монослой графена с ковалентно связанными кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильные, эпоксидные, карбонильные, карбоксильные) на базальной плоскости и по краям. Свою широкую распространенность оксид графена получил благодаря относительно простой процедуре синтеза, гидрофильности и возможности легко и прогнозируемо варьировать свойств. Как и в ранее описанных примерах, физико-химические свойства оксида графена сильно зависят от способа и условий синтеза. Так электрическое сопротивление самого оксида графена варьируется в пределах от единиц до десятков мегаОм. В тоже время оптическая запрещенная зона может иметь значения в диапазоне от 2,4 до 4 эВ (450 - 310 нм), [12, 13] что означает что материал может быть охарактеризован как широкозонный полупроводник или диэлектрик. Немаловажно, что наличие полярных функциональных групп на базальной плоскости препятствует агрегации материала в дисперсиях на основе различных растворителей, что существенно упрощает работу с материалом. [14]

Данная работа посвящена исследованию оксида графена, механизмов его лазерного восстановления и возможности формирования новых функциональных материалов на его основе. Далее более детально будут рассмотрены стратегии получения и восстановления оксида графена, фундаментальные аспекты протекания процесса восстановления и практические применения восстановленной формы оксида графена.

1.1.2. Оксид графена: получение и свойства

1.1.2.1. Получение оксида графена.

На данный момент выделяются три основных метода синтеза оксида графена: метода Броди, метод Стауденмайера и метод Хаммерса, а также модифицированные и улучшенные вариации данных методов. [15] Все из упомянутых методов включают в себя первоначальное окисление графита

кислотами с последующей интеркаляцией щелочных металлов для расщепления оксида графита до оксида графена. Далее будут более подробно рассмотрены каждый из упомянутых методов.

Метод Броди, основанный на окислении графита в присутствии хлората калия и бородымной азотной кислоты был впервые продемонстрирован Сэром Бенджамином Коллинзом Броуди в 1859 году.[16] Суть метода заключается в обработке графитового порошка хлоратом калия в концентрированной азотной кислоте. В результате такой обработки Броди был получен материал с относительным содержанием атомов С:Н:О равным 61,04:1,85:37,11 процентов, согласно которому была предложена следующая брутто формула соединения $C_{11}H_4O_5$ и ему было присвоено название графитовой кислоты. Кроме того, самим Броди была показана возможность восстановления “графитовой кислоты” путем термической обработки при $220^{\circ}C$, в результате которой относительное содержание атомов С:Н:О изменилось до 80,13:0,58:19,29 процентов.

Продолжением и усовершенствованием метода Броди является метод, предложенный Людвигом Стауденмайером в 1898 году, принципиальное отличие которого заключается в использовании избыточного количества окислительного агента и добавления серной кислоты. Следуя методу Броди, Стауденмайер внес коррективы, которые заключались в постоянном добавлении хлората калия в реакционную массу и дополнительном добавлении концентрированной серной кислоты с целью увеличения кислотности среды.[17] Такая модификация позволяла получать оксид графита с высокой степенью окисления при более упрощенной процедуре, при этом процесс синтеза все еще занимал большое количество времени (синтез проводился в течении недели). Кроме того, к недостаткам метода относят выделение взрывоопасного диоксида хлора.

Последним и наиболее распространенным методом является метод, предложенный Хаммерсом и Оффеманом в 1958 году.[18] В оригинальной методике графитовый порошок был окислен в присутствии серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия. Изначально графитовый порошок и нитрат

натрия были диспергированы в концентрированной серной кислоте, после чего суспензия была охлаждена до 0 °С. После охлаждения в суспензию был добавлен перманганат калия при постоянном перемешивании. В процессе синтеза суспензия разбавлялась горячей водой и 3% раствором перекиси водорода с целью восстановления остатков перманганата калия и оксида магния до сульфата магния. После чего полученная суспензия многократно промывалась и фильтровалась теплой водой для удаления растворимых солей меллитовой кислоты. Заключительным шагом в процедуре синтеза является центрифугирование и дегидрирование.

Из всех перечисленных методов для изготовления оксида графена наиболее простым, быстрым и экологичным является метод Хаммерса, благодаря чему он и завоевал свою популярность среди исследовательского сообщества.

1.1.2.2. Структура и свойства оксида графена.

Как уже было упомянуто, оксид графена представляет собой монослой графена, декорированный различными кислородсодержащими группами (гидроксильные, эпоксидные, карбонильные, карбоксильные). Присоединение кислородсодержащих групп кардинально изменяет свойства материала. Так локализация электронов за счет ковалентного связывания с функциональными группами приводит к появлению в материале запрещенной зоны шириной 2,4 - 4 эВ в зависимости от степени окисления (под степенью окисления в данном случае подразумевается атомное соотношение C/O). С точки зрения структурных изменений, на данный момент общепринятой является модель Лерфа-Клиновского (Рисунок 2а), согласно которой оксид графена представляет собой графен с хаотично распределенными функциональными группами как на базальной плоскости так и по краям с наличием нефункционализированных областей, представляющих собой кластеры sp^2 гибридизованных атомов углерода.[19] При этом считается, что функциональные группы селективно присоединяются к структурным дефектам и краевым неоднородностям таким

образом, что базальная плоскость в основном содержит гидроксильные и эпоксидные группы, в то время как карбонильные и карбоксильные группы присоединяются к краевым неоднородностям.

Появление запрещенной зоны в материале приводит к изменению электрических и оптических свойств. С точки зрения электрических свойств оксид графена классифицируется как полупроводник или диэлектрик (в зависимости от ширины запрещенной зоны), при этом электрическое сопротивление материала может достигать значений в десятки мегаОм. С другой стороны, наличие запрещенной зоны значительно отражается на оптических свойствах ОГ, делая его прозрачным (пропускание $>90\%$) в видимом спектральном диапазоне. При этом спектры поглощения ОГ демонстрируют два ярко выраженных пика поглощения, расположенных на 230 и 300 нм (Рисунок 2б). Данные пики связаны с наличием π - π^* электронных переходов характерных для $C=C$ связей в ароматических соединений (нефункционализированные sp^2 кластеры в структуре ОГ) и n - π^* электронных переходов, обусловленных наличием $C=O$ связей в кислородсодержащих функциональных группах, соответственно.[20, 21] По мере восстановления (удаления кислородсодержащих функциональных групп) наблюдается снижение интенсивности пика поглощения, связанного с наличием функциональных групп, уширение пика π - π^* и значительное увеличение оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне в связи с восстановлением структуры, близкой к графену.[22, 23]

Также наличие функциональных групп обуславливает наличие фотолюминесценции ОГ. В литературе показано два основных типа эмиссии в диапазонах 350-450 нм и 500-800 нм (рисунок 2в).[22, 24, 25] Первый тип эмиссии связан с электронно-дырочной рекомбинацией в микроскопических sp^2 кластерах, ограниченных sp^3 гибридными атомами углерода в результате функционализации кислородсодержащими группами. Второй же тип эмиссии включает в себя эмиссию, связанную с локализованной электронной структурой, наличием функциональных групп, sp^2 кластерами, окруженными sp^3 гибридными атомами углерода, или изменением длины связей, приводящей к

расщеплению спектральных линий. Наличие большого количества факторов, обуславливающих фотолюминесценцию с учетом хаотичного распределения функциональных групп в структуре ОГ наблюдаются sp^2 кластеры различного размера (так называемых графеновых нанодисков), что приводит к эмиссии в широком диапазоне при узкой полосе возбуждения. Объясняется это тем, что наличие sp^2 кластеров различного размера, окруженных sp^3 гибридными атомами углерода, выступающими в качестве потенциального барьера, учитывая, что электроны в графене являются безмассовыми фермионами, приводит к дискретным значениям энергий и, соответственно, локализованная запрещенная зона может быть описана уравнением:

$$E_{gap} = \frac{v_F h}{2d} \quad (1);$$

где E_{gap} - ширина запрещенной зоны, v_F - скорость Ферми электрона, d - диаметр sp^2 кластера.[22]

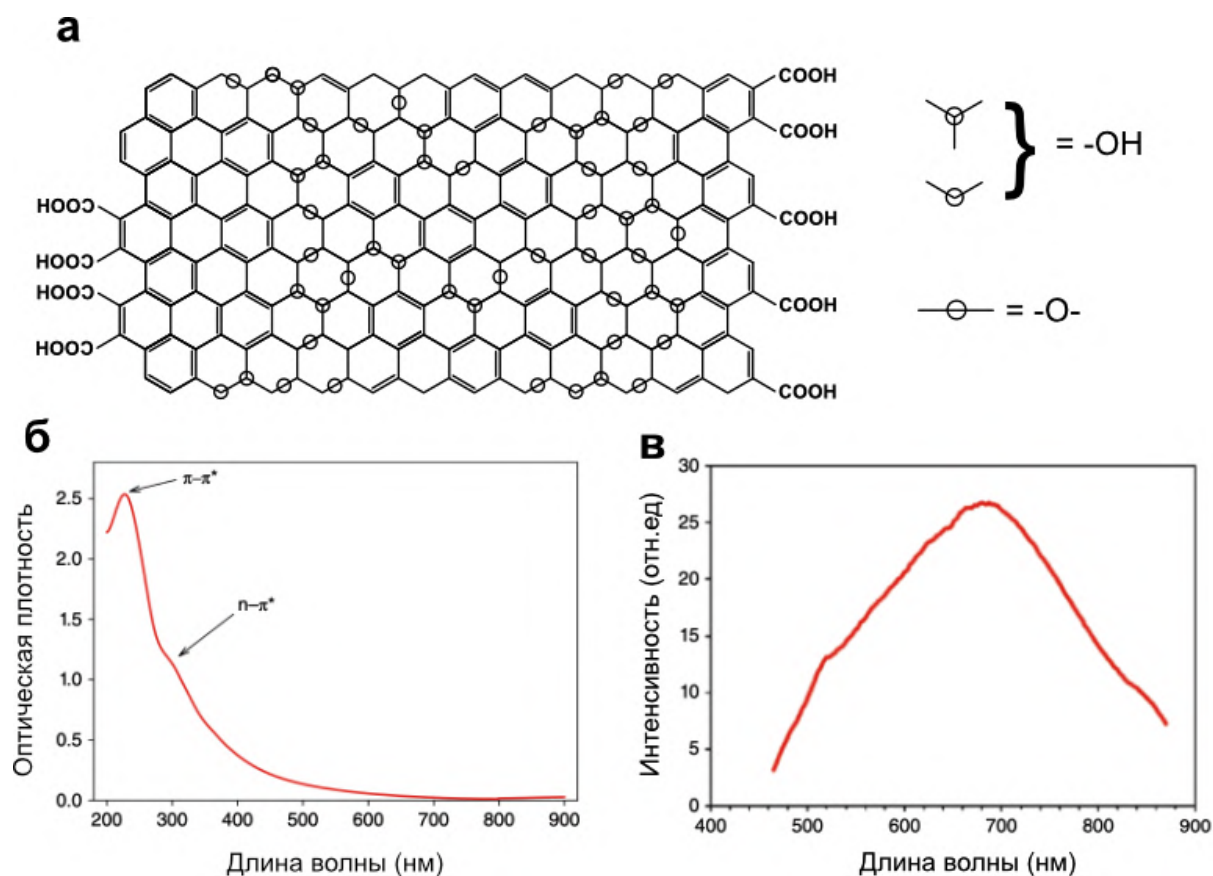


Рисунок 2 — а) Структура оксида графена, согласно модели Лерфа-Клиновского.[19] б)

Спектр поглощения оксида графена. в) Сигнал фотолюминесценции оксида графена.

1.1.3. Подходы к восстановлению оксида графена.

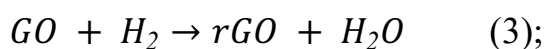
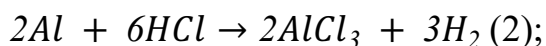
Все методы восстановления оксида графена принято классифицировать на химические, термические и фотоиндуцированные. Далее детально будут рассмотрены каждый из классов методов восстановления и проведен их сравнительный анализ.

1.1.3.1. Химическое восстановление.

Химическое восстановление подразумевает под собой использование восстановительных агентов для удаления кислородсодержащих групп из структуры оксида графена. Так наиболее распространенным восстановителем является моногидрат гидразина,[26] при помощи которого было продемонстрировано множество работ, достигающих высокого атомарного соотношения C/O и высокой удельной проводимости вплоть до $\sim 3 \times 10^3$ См м⁻¹. [27] В литературе предложено несколько механизмов протекания восстановления оксида графена гидразином. Первый предполагает, что гидразин в первую очередь реагирует с эпоксидными группами, образуя гидроксигидразин и соединения аминоазиридина, которые подвергаются термическому элиминированию с образованием двойных связей C=C (Рисунок 3а).[28, 29] Кроме того, при восстановлении гидразином наблюдается формирование пиразольных колец в структуре восстановленного оксида графена, то есть происходит его допирование азотом (Рисунок 3б). Невзирая на преимущества восстановления гидразином, выделяются три основных недостатка такого подхода: высокая токсичность гидразина, допирование азотом, выделение побочных продуктов.[26]

Альтернативой гидразину для химического восстановления оксида графена служат металлические катализаторы. Первым из таких является алюминий, который в присутствии соляной кислоты реагирует с ней до получения хлорида алюминия и водорода (2). В свою очередь, водород реагирует с кислородсодержащими группами в структуре оксида графена и восстанавливает его (3). Использование алюминия и соляной кислоты для восстановления оксида графена позволило добиться удельной проводимости,

равной $2,1 \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$. [30] По такому же механизму в качестве восстановителя используется цинк. [31]



где GO - оксид графена, rGO - восстановленный оксид графена.

Органические растворители, как диметилформамид (DMF), метанол (MeOH), этанол (EtOH), изопропанол (iPrOH), фенилметанол (BnOH) также могут быть использованы для восстановления оксида графена. На примере восстановления в DMF при нагреве до 153°C в течении одного часа была показана возможность получения восстановленного оксида графена со значениями удельной проводимости, достигающими $6,4 \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$. Авторами был предложен механизм восстановления, который заключается в разложении DMF до диметил амина и монооксида углерода. Выделение монооксида углерода, являющегося сильным восстановителем, обуславливает протекание процесса восстановления оксида графена. Среди спиртов наиболее эффективным для восстановления оксида графена оказался бензиловый спирт, позволивший получить значения удельной проводимости $4,6 \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$, в то время как для неароматических спиртов были получены значения равные $1 \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$ (iPrOH), $1,8 \times 10^{-4} \text{ См м}^{-1}$ (EtOH) и $3,2 \times 10^{-5} \text{ См м}^{-1}$ (MeOH). [32]

Среди всех методов химического восстановления отдельно стоит выделить восстановление с помощью аскорбиновой кислоты, так как на данный момент данный подход является наиболее экологичным и простым, эффективным и вариативным. С точки зрения вариативности, в литературе отмечается что в зависимости от количества аскорбиновой кислоты, используемой для восстановления, значения получаемой удельной проводимости могут находиться в диапазоне от $4,1 \times 10^{-7}$ до $0,3 \text{ См м}^{-1}$. [33] Механизм восстановления оксида графена аскорбиновой кислотой представлен на рисунке 3в. [34]

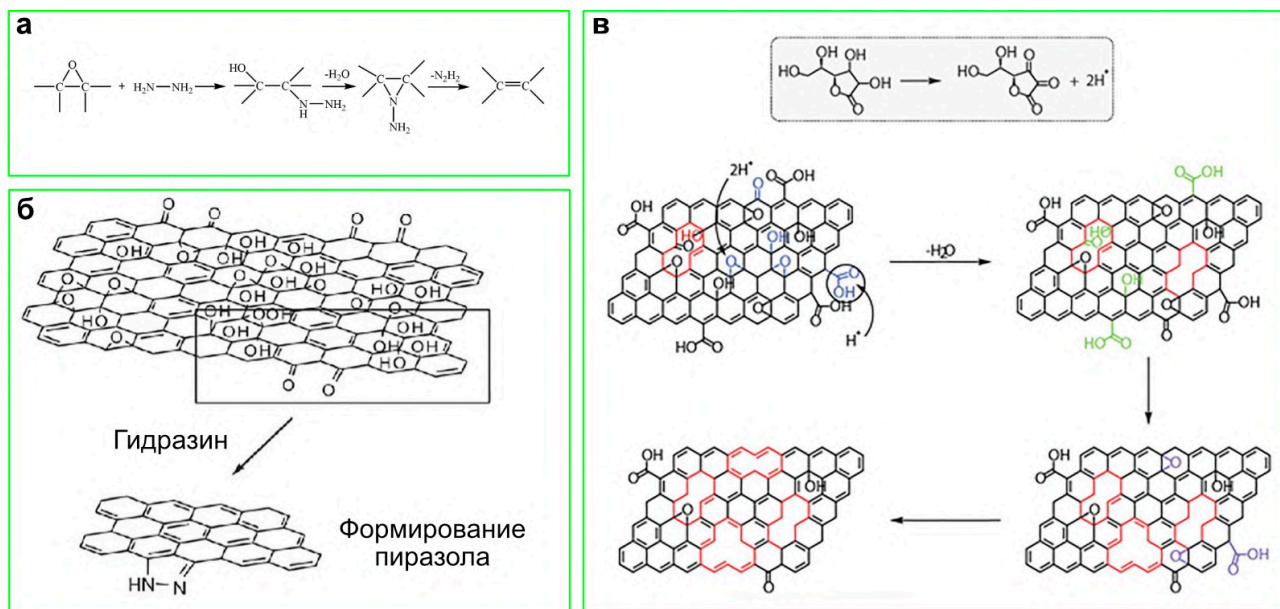


Рисунок 3 — а) Схема реакции гидразина с эпоксидными группами в структуре оксида графена.[35] б) Схема формирования пиразольных колец при восстановлении оксида графена гидразином.[36] в) Схема восстановления оксида графена аскорбиновой кислотой.[34]

Помимо перечисленных в данной работе методов, существует огромное количество способов химического восстановления оксида графена, детальное рассмотрение которых в рамках данной работы является нецелесообразным. При этом стоит отметить, что большинство химических методов имеют схожие преимущества и недостатки, которые будет описаны в заключении раздела 1.1.

1.1.3.2. Термическое восстановление.

Термическое восстановление осуществляется за счет подвода термической энергии тем или иным способом, которая в свою очередь активирует удаление кислородсодержащих функциональных групп.[37–39] Термическое восстановление является одним из самых распространенных методов, благодаря возможности точного контроля степени восстановления и свойств конечного восстановленного оксида графена. Такой контроль достигается путем варьирования времени и температуры, при которых проводится восстановление. Исходя из этого, большое количество работ направлено на исследование кинетики протекания процесса термического восстановления (температурные диапазоны для удаления различных функциональных групп, перестройка

кристаллической решетки и т.д.), точное понимание которой позволит наиболее прецизионно контролировать степень восстановления и свойства термически восстановленного оксида графена.

Исходя из доминирующего процесса в каждом из температурных диапазонов, исследователями термического восстановления в атмосфере азота были выделены основные температурные диапазоны. Первым процессом, происходящим при нагреве до температур в диапазоне 140 - 180 °С, является десорбция воды с поверхности и из межслойного пространства оксида графена. Последующее увеличение температуры вплоть до 600 °С приводит преимущественно к удалению карбоксильных групп. В диапазоне температур с 600 до 800 °С происходит полное удаление остаточных карбоксильных групп и начинается частичное удаление гидроксильных групп. При дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С происходит удаление остаточных гидроксильных групп, частичное удаление эпоксидных групп, сопровождающееся формированием большого количества структурных дефектов, связанных с разрывом С=С связей.[40] Процессы, происходящие при более высоких температурах, были описаны Янгом и соавторами с использованием моделирования молекулярной динамики. Согласно их выводам, при температурном отжиге вплоть до 1500 К доминируют процессы, связанные с удалением кислородсодержащих групп, сопровождающиеся формированием точечных дефектов. При этом удаление эпоксидных групп наблюдается при температурах в диапазоне от 3000 до 5000 К. Последним этапом, протекающим при температуре в 5000 К, была выделена смена гибридизации атомов углерода с sp^3 на sp^2 , которая происходит параллельно с процессом перехода восстановленного оксида графена в аморфную фазу.[41]

Термическое восстановление также может быть реализовано с использованием микроволнового излучения, которое в отличие от традиционного температурного отжига дает возможность производить эффективное восстановление за короткие временные промежутки. Механизм микроволнового восстановления был исследован при помощи моделирования

методом реактивной молекулярной динамики с привязкой к температурной зависимости удаления кислородсодержащих функциональных групп, которая протекает без разрушения гексагональной кристаллической решетки. Согласно результатам моделирования карбонильные группы удаляются первыми при температурах до 600 К. Далее при достижении температур близких к 1500 К наблюдается удаление гидроксильных групп с последующим удалением карбоксильных групп при температуре 2200 К. В последнюю очередь наблюдается удаление эпоксидных функциональных групп, которое происходит при температурах превышающих 2800 К. Стоит отметить, что моделирование было проведено для времени реакции, равном 100 пс.[42]

Таким образом можно сказать, что основным преимуществом термических методов восстановления является возможность селективного удаления функциональных групп, что свою очередь обеспечивает прецизионный контроль степени восстановления и свойств восстановленного оксида графена.

Одним из ярких примеров прецизионного контроля свойств восстановленного оксида графена полученного путем термического восстановления является работа Ту и соавторов. В данной работе была показана возможность контроля типа проводимости восстановленного оксида графена путем варьирования значений температуры при восстановлении. Так в оксид графена, восстановленный при температурах в диапазонах 300 - 450 °С и 800 - 1000 °С, демонстрирует электронный тип проводимости, в то время как восстановление при температурах в диапазоне 450 - 800 °С приводит к дырочной проводимости восстановленного оксида графена. Такая смена основных носителей заряда объясняется варьированием количества и соотношения акцепторных и донорных кислородсодержащих групп (Рисунок 4). Относительно оксида графена электронно-акцепторными функциональными группами считаются карбоксильные, карбонильные и связанные с sp^3 гибридизованными атомами углерода гидроксильные, эфирные и эпоксидные группы, в то время как электронно-донорными являются связанные с sp^2

гибридизованными атомами углерода (краевые) гидроксильные, эфирные и эпоксидные группы.[43]

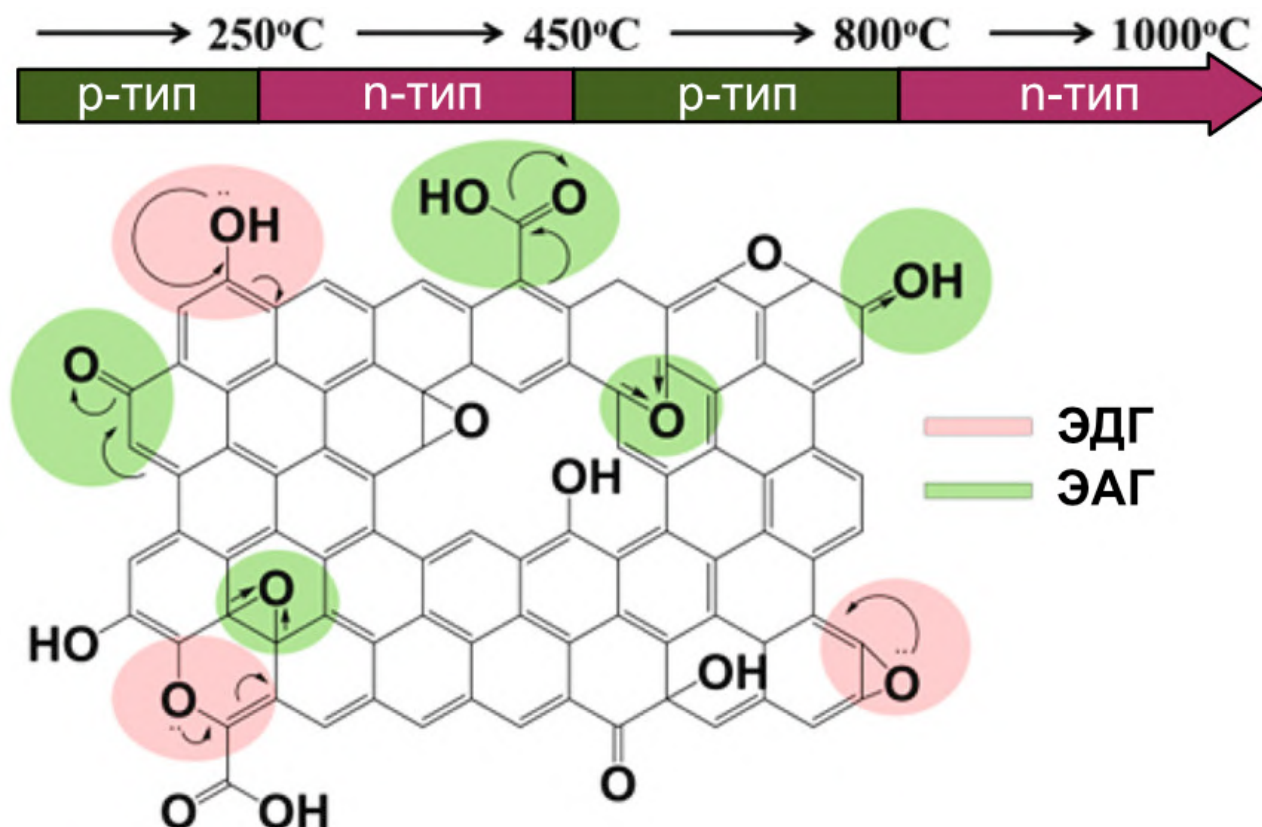


Рисунок 4— Изменения типа проводимости вОГ при термическом восстановлении. Схематично объяснение такого эффекта за счет варьирования электронно-донорных (ЭДГ) и электронно-акцепторных (ЭАГ) групп.[43]

1.1.3.3. Фотовосстановление

Фотовосстановление заключается в использовании излучения оптического диапазона для инициации процесса восстановления. В зависимости от длины волны и условий проведения восстановления, механизмы, стоящие за фотовосстановлением, могут быть различными. В большинстве своем фотовосстановление описывается либо фототермическим преобразованием в оксиде графена, либо фотохимическим восстановлением (прямое удаление функциональных групп посредством поглощения фотона), или же комбинацией двух механизмов. В данной секции будет детально рассмотрены подходы к фотовосстановлению оксида графена, а также предложенные механизмы для описания протекания процесса.

Фотовосстановление может быть реализовано с помощью плазмы, при этом утверждается, что такое восстановление полностью исключает наличие фототермического эффекта. Была продемонстрирована возможность восстановления атмосферной плазмой, протекающее за счет генерации заряженных частиц в плазме. Авторы выделили три составляющих протекания процесса восстановления под действием атмосферной плазмы. Первая составляющая заключается в бомбардировке оксида графена ионами, генерируемыми в плазме и обладающими низкой кинетической энергией, которые обуславливают отрыв кислородсодержащих групп с выделением ионов кислорода, который в свою очередь связывается с другими формами кислорода для образования O_2 . Вторым аспектом выделяется взаимодействие свободных электронов с кислородом из воздуха для образования адсорбатов кислорода (O^{2-} и O_2^-), которые в свою очередь отдают свои свободные электроны оксиду графену. И третьей составляющей являются реакции атмосферных кислорода и азота с образованием высокоактивного и нестабильного монооксида азота, реагирующего с кислородсодержащими группами в структуре оксида графена, одновременно восстанавливая его и образуя диоксид азота.[44]

Такой же многоэтапный процесс был описан для восстановления метан/аргоновой плазмой. В первую очередь происходит диссоциация метана до радикалов CH_x ($x < 4$) и активных атомов водорода. При этом образованные радикалы далее могут диссоциировать с выделением водорода, который в свою очередь и обеспечивает удаление кислородсодержащих групп. Наличие CH_x ($x < 4$) радикалов также играет важную роль в процессе восстановления, так как они участвуют в восстановлении структуры через устранение дефектов, образованных при удалении кислородсодержащих групп.[45]

Фотовосстановление также может быть проведено по фотокаталитическому пути с использованием фотоинициаторов или же фотокаталитических наночастиц. В данном случае суть методов восстановления заключается во взаимодействии излучения с фотокаталитическим агентом для генерации свободных радикалов, электронов или электронно-дырочных пар, которые

обуславливают восстановление оксида графена. Такой подход может быть реализован с использованием УФ-активируемых органических молекул, которые под действием ультрафиолетового (УФ) излучения образуют радикалы, реагирующие с кислородсодержащими группами, то есть восстанавливая оксид графена. Так, при использовании фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксида в качестве фотоинициатора в паре с моноэтаноламином в качестве агента, ингибирующего кислород, был получен восстановленный оксид графена с удельной проводимостью $3,7 \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$ при облучении светом с длиной волны 395 нм.[46]

Касаемо использования наночастиц, как фотоактиватора восстановления оксида графена, стоит отдельно обсудить плазмонные и фотокаталитические наночастицы. Использование плазмонных наночастиц было показано на примере серебряных наночастиц, имеющих резонансный пик в видимом спектральном диапазоне. В данной работе свеж синтезированные серебряные наночастицы были добавлены в суспензию оксида графена в диметилформамиде. Восстановление проводилось при облучении ксеноновой лампой ($\lambda > 420 \text{ нм}$) в течении 40 минут. Предложенный авторами механизм восстановления включает в себя генерацию локального электромагнитного поля за счет возникновения поверхностного плазмона в серебряных наночастицах. Вследствие возникновения локализованного поверхностного плазмона возбужденные электроны переходят в зону проводимости оксида графена, приводя к его восстановлению и сопутствующему окислению серебряных наночастиц. В свою очередь диметилформамид взаимодействует с фотогенерируемыми дырками и восстанавливает серебряные наночастицы.[47] Другим подходом является использование фотокаталитических наночастиц, которые под действием оптического излучения (преимущественно УФ диапазона) генерируют свободные радикалы, которые восстанавливают оксид графена. Такой подход был продемонстрирован на примере наночастиц оксида цинка, нанесенных на пленку оксида графена.[48]

Фотовосстановление оксида графена может быть реализовано напрямую без использования каких-либо реактивов или фотоинициаторов. Например, была показана возможность восстановления оксида графена путем его облучения ксеноновой импульсной лампой с энергией импульса в диапазоне 0,1-2 Дж см⁻². Предложенный авторами механизм включает в себя исключительно фототермический эффект, то есть удаление кислородсодержащих групп достигается посредством нагрева оксида графена при облучении ксеноновой лампой. Именно фототермическая природа восстановления подтверждается исходя из энергетических параметров. Так авторами была произведена оценка количества энергии, необходимого для термического восстановления методом дифференциальной сканирующей калориметрии, которая показала, что для нагрева пленки оксида графена толщиной 1 мкм до 100 °С необходим поток энергии, равный 70 мДж см⁻². При этом поток энергии за один импульс ксеноновой лампы, равный 1 Дж см⁻², который будет поглощен оксидом графена (с учетом того что поглощение пленки оксида графена толщиной 1 мкм составляет приблизительно 63%) приблизительно равен 630 Дж см⁻². Таким образом, получается что один импульс ксеноновой лампы предоставляет энергию, достаточную для нагрева оксида графена до температуры, значительно превышающей необходимую для инициации термического восстановления (180 °С согласно данным термогравиметрического анализа). Стоит отметить, что в данном случае не учитываются динамические изменения свойств оксида графена в процессе восстановления, а именно увеличение оптического поглощения, что в свою очередь должно приводить к увеличению значения температуры вследствие фототермического преобразования.[49]

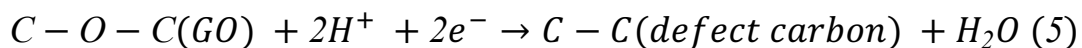
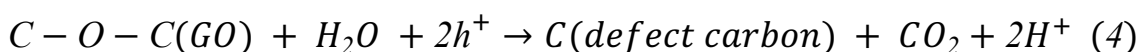
Другая работа, посвященная восстановлению оксида графена с использованием ксеноновой лампой, как источника света наиболее близко схожего с солнечным излучением (280 - 700 нм), описывает механизм восстановления как фотохимический. В данной работе водная суспензия оксида графена подвергалась длительному облучению (вплоть до 500 часов) ксеноновой лампой. Авторы описывают механизм восстановления как реакции,

опосредованные разделением электрон-дырочных пар. При этом сама реакция заявляется как диспропорционирование, где возбужденные электроны участвуют в реакциях восстановления с формированием восстановленного оксида графена, в то время как дырки обуславливают реакции окисления, например формирование CO_2 . При этом авторы указывают, что основные изменения в структуре оксида графена, которые сопровождаются интенсивным выделением CO_2 происходят в первые 10 часов, в то время как последующее облучение значительно снижает выделение CO_2 и протекает с незначительными структурными изменениями.[50]

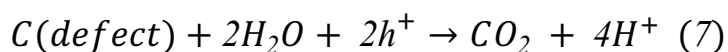
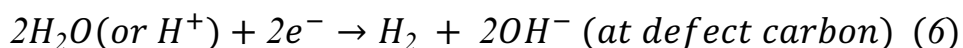
Прямое фотовосстановление оксида графена также было показано с использованием ртутной лампы, спектр излучения которой располагается в диапазоне от 280 до 450 нм со следующим примерным относительным распределением интенсивности: 15% в диапазоне 280-320 нм, 40% в диапазоне 320-390 нм, 45% в диапазоне 390-450 нм. В данной работе облучение оксида графена проводилось в суспензии. Авторы описывают механизм восстановления как в чистом виде фототермический. Согласно данным спектрофотометрии, оксид графена имеет сильные полосы поглощения в УФ области, связанные с электронными переходами. Возбужденные электроны релаксирует с переходом энергии в тепловую, локально увеличивая температуру суспензии. Локальный нагрев в свою очередь запускает процесс температурного восстановления оксида графена. При этом авторы не исключают вклад растворителя (воды), которая вследствие нагрева становится более реактивной и может участвовать в реакциях дегидрирования, высокая вероятность чего была подтверждена зависимостью протекания процесса восстановления от pH среды.[51]

Другая работа, посвященная восстановлению оксида графена светом УФ диапазона, заявляет о фотохимической природе восстановления, с энергией активации равной 3,2 эВ (~390 нм). При этом механизм протекания восстановления принимается схожим с диссоциацией многоатомных ароматических молекул.[52] Такая энергия активации была подтверждена в другой работе. Авторы проводили восстановление оксида графена в водной

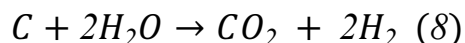
суспензии и отслеживали выделение H_2 и CO_2 как продуктов фотоиндуцированных реакций. Авторы подчеркивают, что процессы, связанные с восстановлением оксида графена и выделением газов, связаны с генерацией электронно-дырочных пар, и протекают в основном за счет высокоэнергетического излучения (<390 нм), что было подтверждено благодаря использованию краевого фильтра. Касаясь механизма реакции, авторы обнаружили, что скорость выделения водорода растет пропорционально времени облучения, что объясняется преобладанием реакций, связанных с восстановлением оксида графена на начальных этапах. Напротив, на начальных этапах наблюдалось интенсивное выделение CO_2 , который является продуктом реакций, связанных с восстановлением оксида графена. Выделение CO_2 (восстановление оксида графена) сопровождается образованием структурных дефектов, которые в свою очередь являются активными каталитическими центрами для реакции выделения водорода. Таким образом, фотоиндуцированные реакции в водной суспензии оксида графена протекают поэтапно, где изначально происходит восстановление оксида графена с образованием высокодефектного восстановленного оксида графена, в присутствии которого запускаются реакции выделения водорода. Авторы предложили следующие реакции для описания происходящих процессов:



В данном случае появление h^+ и e^- является следствием фотоиндуцированного образования электронно-дырочных пар в sp^2 кластерах в структуре оксида графена. Реакции 4 и 5 являются описанием процесса восстановления оксида графена, который замедляется с увеличением времени облучения, и в конечном итоге все кислородсодержащие группы будут восстановлены до углеродных дефектов, которые будут являться инициаторами для реакций:



В общем виде реакции 6 и 7 могут быть записаны как:



Следует отметить что восстановление оксида графена описано в основном через реакции с эпоксидными функциональными группами, так как согласно данным, представленным в работе, именно они являются наиболее реактивными и подвергаются удалению в первую очередь.[12]

1.1.3.4. Лазерное восстановление

Среди всех методов фотовосстановления хотелось бы отдельно выделить лазерное восстановление, так как лазерное восстановление включает в себя огромное количество параметров, которые могут непосредственно определять механизм, по которому протекает восстановление. Среди всех методов фотовосстановления именно лазерная обработка предоставляет возможность локального восстановления (ограниченного размером лазерного пятна) без необходимости изготовления масок или каких-либо дополнительных шагов, что является одним из ключевых факторов для практического применения восстановленного оксида графена.

При рассмотрении лазерного восстановления, работы и механизмы восстановления будут разделены для лазеров инфракрасного, видимого и ультрафиолетового спектральных диапазонов. Кроме того, для каждого из спектральных диапазонов будут рассмотрены влияние длительности импульсов и мощности лазерного излучения для наиболее детального освещения всех процессов.

1.1.3.4.1. Инфракрасные и ультрафиолетовые лазеры

Наиболее изученным и понятным с точки зрения механизма процесса восстановления является использование лазеров в инфракрасном спектральном диапазоне. Так, например, использование непрерывного CO₂ лазера (длина волны 10,6 мкм) приводит к получению восстановленного оксида графена, имеющего структуру максимально близкую к графену. Авторы работы описывают механизм восстановления как фототермический вследствие того, что

оксид графена имеет высокое оптическое поглощение в инфракрасной области спектра. Кроме того, было исследование влияние параметров лазерной обработки, таких как мощность излучения, скорость сканирования и расстояние между линиями, на степень восстановления. Авторы выявили закономерность, что степень восстановления оксида графена (атомарное соотношение C/O) прямо пропорционально мощности излучения и обратно пропорционально скорости сканирования, что объясняется с точки зрения температурного воздействия. Точно также расстояние между линиями имеет обратно пропорциональную зависимость со степенью восстановления. Авторы отмечают, что высокотемпературное воздействие позволяет получать восстановленный оксид графена высокого качества, в котором практически полностью отсутствуют кислородсодержащие группы, что подтверждается близким к графену межслойным расстоянием равным 3,44 Å (межслойное расстояние графена 3,36 Å).[53] Описание механизма лазерного восстановления с использованием CO₂ лазеров как фототермического является общепринятым среди литературных источников.[54]

Также было показано восстановление оксида графена с использованием CO₂ лазера в импульсном режиме. В данном случае механизм восстановления не отличается от непрерывных лазеров, но при этом вносятся некоторые оговорки, связанные с длительностью импульса. Так, авторы отмечают необходимость соотнесения длительности импульса и скорости сканирования для достижения равномерного восстановления. Другими словами, при высокой скорости сканирования и большой длительности импульса в пленках оксида графена появляются необработанные участки. Кроме того отмечается, что при восстановлении пленок с относительно большой толщиной, необходимо подбирать скорость сканирования и длительность импульса таким образом, чтобы обеспечивалось перекрытие лазерных пятен. Появление такого условия связано с процессами теплопереноса в оксиде графена, в котором импульсное облучение может приводит к нагреву только приповерхностных слоев. В таком

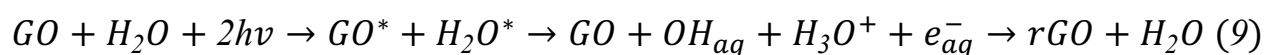
случае обеспечение перекрытия лазерных пятен обеспечивает нагрев, необходимый для восстановления всей толщи материала.[55]

1.1.3.4.2. Ультрафиолетовый диапазон

Далее рассмотрим УФ диапазон. Согласно литературным данным, механизм лазерного восстановления оксида графена с использованием УФ лазеров соотносится с уже описанным выше фотохимическим механизмом восстановления для УФ ламп, где восстановление обуславливается прямым поглощением фотона C-O/C=O связями, что приводит к их диссоциации. Так как энергия кванта напрямую расходуется на разрыв связей, принято использовать понятие энергии активации - минимальной энергии кванта, необходимой для инициации фотохимического процесса, которая равна 3,2 эВ (390 нм). В своей работе Б.С. де Лима и соавторы исследовали влияние энергии кванта на протекания процесса восстановления и структурные особенности восстановленного оксида графена, полученного при облучении лазерами с длинами волн 1064, 532, 355 и 266 нм. Интересным наблюдением авторов стало то, что при восстановлении лазерами УФ диапазона (355 и 256 нм) происходит наиболее эффективное удаление кислородсодержащих групп (содержание кислорода после облучения 1,74% и 1,25% соответственно) с формированием дефектной структуры восстановленного оксида графена, характеризующейся высоким содержанием sp^3 гибридизованных атомов углерода. Такие структурные особенности связываются с протеканием процесса восстановления по фотохимическому пути, при этом влияние фототермического нагрева не может быть исключено вследствие того, что использовались высокомоощные лазеры. С другой стороны, восстановление с помощью 532 и 1064 нм лазеров приводит к получению структур с большим содержанием кислорода (8,89% и 3,68% соответственно), при этом происходит более интенсивное восстановление sp^2 -конъюгированной структуры, что объясняется фототермической природой восстановления. Авторы отмечают, что фотохимическое восстановление является наиболее эффективным с точки зрения удаления функциональных групп, в то время как фототермический эффект обуславливает перестройку

решетки и восстановление sp^2 -конъюгированной структуры. Кроме того, было показано что последовательная лазерная обработка с использованием УФ и инфракрасных (ИК) лазеров (фотохимическая и фототермическая обработка) позволяет существенно уменьшить количество кислорода в структуре (вплоть до 0,94%), а также получить наименьшее количество дефектов.[56]

В другой работе исследовалось восстановление водной суспензии оксида графена УФ лазером. В данном случае использовался лазер, генерирующий сверхкороткие импульсы (70 фс) на длине волны 266 нм. Сверхкороткие лазерные импульсы были использованы для изучения кинетики протекания восстановления. В отличие от предыдущих работ, в данном случае авторы описывают механизм восстановления оксида графена за счет его взаимодействия с сольватированными электронами, которые образуются в результате фотоионизации воды. Сверхкороткие лазерные импульсы с энергией кванта 4,6 эВ взаимодействуют с водой путем двухфотонного поглощения и инициируют ее фотоионизацию (энергия активации фотоионизации воды составляет 6,5 эВ) с образованием следующих продуктов: OH_{aq} , H_3O^+ и e^-_{aq} . Полученные сольватированные электроны в свою очередь обуславливают восстановление оксида графена. В общем виде реакция, по которой протекает процесс может быть записана следующим образом:



За счет измерений фемтосекундной абсорбционной спектроскопии авторами была выявлена динамика протекания процесса, согласно которой ионизация воды и генерация электрон-дырочных пар в оксиде графена протекают в первые 0,5 - 1 пс, в то время как процесс восстановления оксида графена с участием сольватированных электронов занимает до 250 пс. При этом авторы утверждают, что прямое поглощение УФ излучения в оксиде графена без участия сольватированных электронов должно приводить к его окислению, а не восстановлению.[57]

Восстановление оксида графена было показано с использованием лазера с длиной волны в глубоком УФ (46,9 нм; 26,4 эВ). В данном случае был рассмотрен

механизм восстановления, а использование глубокого УФ излучения с маленькой интенсивностью позволяло минимизировать фототермический нагрев для получения меньшего размера восстановленных структур. Механизм восстановления в глубоком УФ описывается как в чистом виде фотохимический, с учетом того, что энергия кванта лежит в диапазоне между пороговым значением энергии активации фотохимических процессов (3,2 эВ) и энергии, необходимой для разрушения C-C/C=C связей в монослое графена (200-300 эВ). Отмечается, что использования света с энергией кванта 26,4 эВ также обуславливается резонансом с электронными состояниями в атомах кислорода O 2s, то есть возможности прямого поглощения фотона атомами кислорода и расхода энергии на диссоциацию связей C-O. Другим интересным наблюдением, сделанным в данной работе, является селективное удаление кислородсодержащих групп, а именно эпоксидных и гидроксильных, при этом количество карбонильных/карбоксильных групп остается неизменным. Такое наблюдение показывает, что наиболее фотоактивными группами являются те, которые расположены на базальной плоскости.[58]

Таким образом можно заключить, что восстановление оксида графена с использованием лазеров инфракрасного и ультрафиолетового спектральных диапазонов является хорошо изученным. При этом, в большинстве своем исследователи сходятся во мнении, что восстановление в инфракрасном диапазоне обусловлено фототермическим механизмом, в то время как в ультрафиолетовом диапазоне принято описывать восстановления с точки зрения фотохимии, где общепринятой энергией активации является 3,2 эВ.

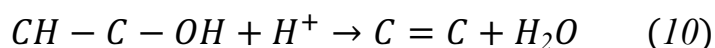
1.1.3.4.3. Видимый спектральный диапазон

Видимый диапазон - небольшой спектральный отрезок, расположенный между ультрафиолетовым и инфракрасным с длинами волн 400 - 700 нм. С точки зрения происходящих процессов он может представлять собой интерес, так как теоретически может включать в себя вклады от обоих механизмов восстановления. Кроме того, именно видимый диапазон представляет собой

большой практический интерес, так как большинство недорогих полупроводниковых лазеров имеют излучение именно в этом спектральном диапазоне, что может значительно снизить сложность и стоимость оборудования, необходимого для лазерного восстановления оксида графена. При этом, видимый спектральный диапазон является наименее изученным с точки зрения протекания процесса восстановления и является предметом интенсивных дебатов среди исследовательского сообщества.

Так, в некоторых работах утверждается, что восстановление оксида графена с использованием лазеров видимого диапазона протекает по фототермическому пути. Была показана возможность восстановления оксида при помощи полупроводникового лазера с длиной волны 450 нм. В данном случае авторы также сравнили процесс восстановления на воздухе и в обедненной кислородом атмосфере. Авторы отмечают, что при облучении на воздухе восстановление оксида графена происходит вследствие локального нагрева. При этом интенсивное выделение газов, связанное с удалением кислородсодержащих групп, приводит к абляции материала в центре лазерного пятна. При этом богатая кислородом атмосфера обуславливает процесс частичного окисления сформированного восстановленного оксида графена. С другой стороны, создание обедненной кислородом атмосферы, путем прижатия предметного стекла к пленке оксида графена и облучения сквозь него, позволяет избежать повторного окисления восстановленного оксида графена. В данном случае обедненная кислородом атмосфера достигается за счет выделения газовых продуктов (H_2O , CO_2 , CO , SO_2) вследствие удаления кислородсодержащих групп, эти газы вытесняют атмосферный кислород и препятствуют его проникновению к области облучения, которая может быть подвержена окислению за счет высокой локальной температуры. Кроме того, в данной работе также была проведена оценка температур, достигаемых при лазерной обработке, при помощи численного моделирования. Так, для используемых экспериментальных параметров лазерной обработки максимальное значение температуры составило 1450 К.[59]

Более детальное описание лазерного восстановления оксида графена в видимом диапазоне с точки зрения фототермического процесса было дано Лонго и соавторами. В своей работе авторы исследовали структурные особенности восстановленного с помощью лазера с длиной волны 532 нм оксида графена. Исходя из сделанных наблюдений было отмечено, что при такой обработке происходит практически полное удаление гидроксильных функциональных групп. Проведя комплексный анализ химической структуры авторами был предложен следующий механизм восстановления:



при этом в такой реакции инициатором выступает тепло, выделяемое вследствие фототермического преобразования.[60]

С другой стороны, Арул и соавторы предположили общий механизм лазерного восстановления оксида графена, покрывающий диапазоны длин волн от УФ до ближнего ИК. По версии авторов, восстановление включает в себя два процесса, первым из которых является фотохимическое удаление кислородсодержащих групп, в то время как второй процесс связан с перестройкой кристаллической решетки до конъюгированной sp^2 структуры. Такой вывод был обоснован для диапазона длин волн 248 - 800 нм, что полностью включает в себя видимый диапазон. Авторы обосновывали свои выводы использованием разной длительности импульса при разных длинах волн, так для лазера с длиной волны 248 нм использовались наносекундные импульсы, для 800 нм фемтосекундные импульсы, а 788 нм лазер оперировал в непрерывном режиме. Такое разделение по длительности импульсов позволило авторам контролировать фототермические эффекты - для сверхкоротких импульсов (фс) температурное воздействие практически отсутствует, в то время как нс и непрерывное облучение приводит к существенному нагреву. В результате такого набора экспериментов было обнаружено, что облучение лазером с длиной волны 800 нм с фс длительностью импульса приводит к удалению кислородсодержащих групп, при этом формируя высокодефектный восстановленный оксид графена. С другой стороны, восстановление лазерами с

длинами волн 248 нм и 788 нм, имеющими наносекундные импульсы и непрерывный режим работы, соответственно, также приводит к удалению кислородсодержащих групп, но при этом также инициируют процесс восстановления кристаллической решетки. Также авторами отмечено, что прямое фотохимическое восстановление (800 нм; фс) приводит к селективному удалению карбоксильных и карбонильных групп, то есть удалению из структуры оксида графена в большинстве своем подвержены краевые функциональные группы, нежели те, что расположены на базальной плоскости.[61]

Таким образом можно сделать вывод о том, что механизм лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне до сих пор остается не исследован, так как часть работ утверждает о фототермической природе восстановления, в то время как другие работы придерживаются теории о фотохимическом механизме. Кроме того, встречаются противоречия с точки зрения протекания процесса, где встречаются расхождения о фотоактивности функциональных групп.

1.2. Экспериментальная часть. Исследование механизма лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне

1.2.1 Исходные реагенты

Для формирования пленок оксида графена (ОГ) использовался коммерчески доступная водная суспензия ОГ (GraphenOx, Россия) с чистотой 99,5%. Изначальная концентрация ОГ в суспензии составляла 4 мг/мл. Химический состав ОГ включает в себя остаточные после синтеза продукты, связанные с использованием серной кислоты и нитрата натрия, выраженные в относительном содержании атомов серы и азота в количестве 1,5% и 1,8%, соответственно.

1.2.2. Формирование пленок ОГ

Для нанесения пленок на подложку из стекла, покрытого оксидом индия-олова (ИТО/стекло), суспензия ОГ была разбавлена дистиллированной водой до концентрации 2 мг/мл. Нанесение пленок производилось методом погружения. В данном случае подложка ИТО/стекло вертикально погружалась в суспензию ОГ и вытягивалась со скоростью 50 мм/мин, после чего подложка с нанесенным ОГ высушивалась в нормальных условиях. Толщина получаемых таким методом пленок составляла ~10 нм.

1.2.3. Лазерное облучение пленок ОГ

Для наиболее корректной оценки механизма восстановления было принято решение использовать непрерывные лазеры, так как они позволяют избежать циклического нагрева/остывания. Кроме того, при использовании непрерывных лазеров исключается возможность влияния нелинейных оптических эффектов, связанных с двухфотонным поглощением. Отсутствие двухфотонного поглощения объясняется временем жизни электронов в возбужденном состоянии - в оксиде графена время релаксации электрона на оптический фонон составляет 0,37 пс и время релаксации на акустический фонон 4,3 пс, то есть для инициации двухфотонного поглощения необходимо использовать лазеры с длительностью импульса меньше чем время релаксации.[62] Кроме того, облучение проводилось в стационарном режиме, то есть исключалось влияние разной

скорости сканирования. Облучение проводилось полупроводниковыми лазерами с длинами волн 405, 532 и 633 нм, сфокусированными на образце через объектив с увеличением 100×. Диаметры лазерных пятен (полная ширина на полувысоте) составили 631 ± 42 нм для длины волны 633 нм, 520 ± 40 нм для длины волны 532 нм и 1,2 мкм для 405 нм. Для варьирования мощности оптического излучения использовался нейтральный фильтр с оптической плотностью в диапазоне 0 - 4 с шагом 0,1. Восстановление проводилось в течение 60 секунд.

1.2.4. Экспериментальное определение значений температуры, достигаемой при лазерном облучении.

Для оценки температуры, достигаемой при лазерном облучении, был использован метод Рамановской термометрии. Для этого на готовые пленки ОГ были нанесены кремниевые нанопроволоки (SiNWs), которые выступают в роли наноразмерных температурных зондов. Расчет температуры производится исходя из изменения положения пика кремния в спектрах КР, появляющегося вследствие присутствия SiNWs. В данном случае принимается, что при нормальных условиях (25 °C) позиция пика, связанного с продольным оптическим фононом в SiNWs (Si LO пик), составляет $520,7 \text{ см}^{-1}$. При нагреве происходит термическое расширение, связанное с изменением параметра решетки типа алмаза SiNWs и смещение позиции пика Si LO в низкочастотную область, которое описывается температурным коэффициентом сдвига, равным $-0,022 \text{ см}^{-1} \text{ °C}^{-1}$. [63, 64]

Для подтверждения коэффициента температурного сдвига, известного из литературы, были проведены калибровочные измерения позиции пика Si LO при нагреве SiNWs. Экспериментально определенный коэффициент температурного сдвига составил $-0,024 \text{ см}^{-1} \text{ °C}^{-1}$, небольшое расхождение которого с литературным значением объясняется погрешностью измерений. В связи с этим в работе будет использоваться литературное значение коэффициента температурного сдвига.

Кроме того, для оценки корректности измерения температуры ОГ при лазерном облучении (исключении влияния собственного нагрева SiNWs под

действием излучения) были произведены измерения позиции пика Si LO в виде функции, зависящей от мощности лазерного излучения, в отсутствии ОГ (Рисунок 5). При использовании экспериментальных параметров, совпадающих с используемыми для восстановления ОГ, не было обнаружено измеримого сдвига позиции пика Si LO, что говорит о применимости данного метода для оценки фототермического нагрева ОГ.

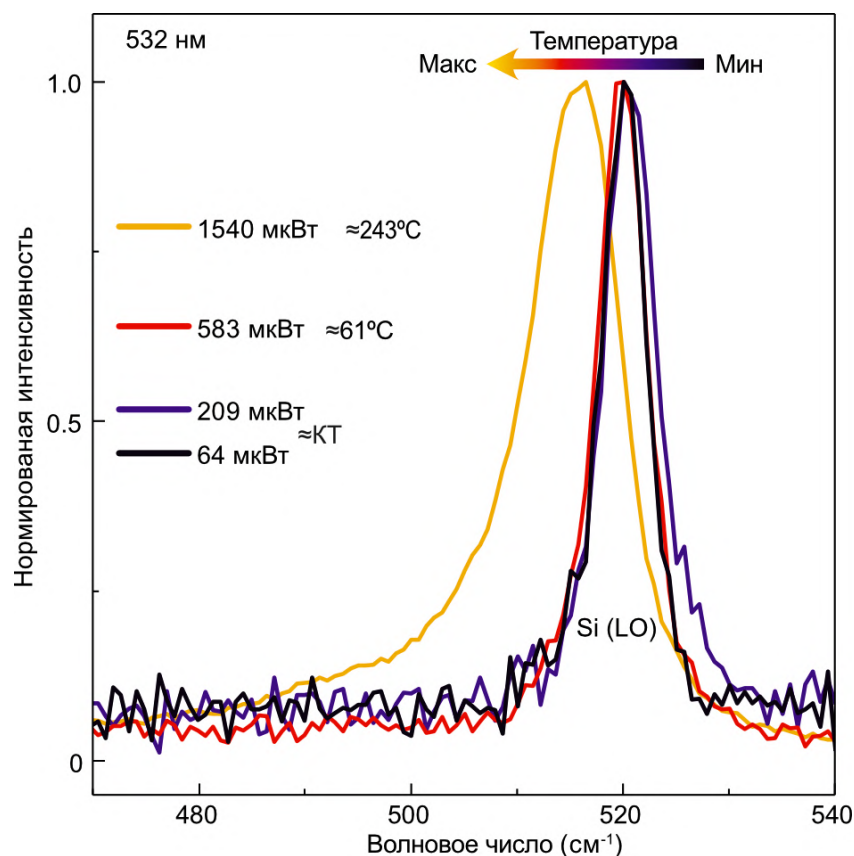


Рисунок 5 — Сдвиг положения пика Si LO в зависимости от температуры.

1.2.5. Характеризация полученных структур

- **Спектроскопия комбинационного рассеяния света.** Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР или Рамановская спектроскопия) является одним из наиболее распространенных методов анализа структуры углеродных аллотропов. В данной работе запись КР спектров проводилась с использованием научно-технического комплекса NTEGRA II, представляющего собой совмещенные КР спектрометр и атомно-силовой микроскоп. Запись спектров проводилась сразу же после восстановления с использованием лазера той же длины волны. Во избежание внесения изменений в структуру ОГ и вОГ,

мощность лазерного излучения для каждого из лазеров выставлялась на минимальное возможное значение. Спектры записывались при времени экспозиции 15 секунд и 8-кратном накоплении. Все спектральные данные, представленные в данной главе, не подвергались какой-либо постобработке.

● **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** Комбинированные измерения РФЭС и Рамановской спектроскопии проводились с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K α , работающим при энергии 1486,6 эВ, и Рамановского спектрометра Thermo Scientific iXR с лазером 532 нм соответственно. Обзорные спектры записывались с использованием энергии пропускания 200 эВ и энергетического разрешения 1 эВ. Для спектров высокого разрешения энергия пропускания составляла 50 эВ, а энергетическое разрешение — 0,1 эВ. Анализируемая область составляла 10 мкм². Коррекция значений энергии по энергии связи C–C (C1s область) не применялась.

РФЭС-картирование выполнялось по области площадью 0,13 мм² с шагом 25 мкм (232 точки). Обзорные и спектры высокого разрешения (в областях C1s и O1s) были получены для каждой точки. Карта соотношения C/O была построена путем сопоставления соотношения интенсивностей сигналов C1s и O1s (при 285 и 533 эВ соответственно) из обзорных спектров.

Для более прецизионной оценки изменения химического состава восстановленного оксида графена, восстановление было произведено с помощью 532 нм непрерывного лазера входящего в состав РФЭС установки. В данном случае имелась принципиальная возможность совмещения положения рентгеновского пучка для снятия РФЭС спектров с облученными областями. Кроме того, с каждой из восстановленных областей были сняты КР спектры при мощности 0,1 мВт с экспозицией 120 секунд.

Измерения проводились младшим научным сотрудником ИШХБМТ ТПУ, Горбуновой Алиной.

- **Атомно силовая микроскопия (АСМ).** Измерения атомно-силовой микроскопии выполняли с помощью NTEGRA II AFM при комнатных условиях. Измерения проводились с использованием нескольких режимов работы атомно-силового микроскопа: микроскопия зонда Кельвина и АСМ в режиме растекания тока. Микроскопия зонда Кельвина позволяет оценивать изменения электронной структуры при восстановлении, в то время как АСМ в режиме растекания тока позволяет измерять изменение электрических свойств.

1.3. Результаты и обсуждение. Механизм лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне.

Следуя экспериментальной методике, описанной выше, было проведено восстановление оксида графена с использованием непрерывных лазеров с длинами волн в видимом диапазоне. Для каждого из лазеров восстановление проводилось при разных мощностях излучения, при этом мощность варьировалась от нескольких мкВт до нескольких мВт. Сразу после облучения с каждой облученной области записывались КР спектры, которые сравнивались со спектрами необлученного ОГ. Схематическое изображение эксперимента представлено на рисунке ба.

Спектр необлученного ОГ представляет собой комбинацию мод комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. КР моды представляют собой типичные для углеродных аллотропов D и G пики. Первый из которых связан с дефектами и разупорядоченностью в кристаллической структуре, в то время как мода G возникает вследствие рассеяния на E_{2g} фоне в sp^2 гибридизованных 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, используемого для восстановления ОГ, было отмечено существенное падение сигнала

фотолюминесценции. Данное падение сигнала фотолюминесценции было оценено путем построения интеграла интенсивности каждого спектра как функции от мощности лазерного облучения (рисунок 6б). Такая 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 практически полностью отсутствует. Построенная зависимость сигнала фотолюминесценции от мощности лазерного излучения описывается функцией экспоненциального затухания. Стоит отметить, что такое поведение сигнала фотолюминесценции наблюдалось для каждой длины волны лазерного излучения, используемого в работе (рисунки 6в–г).

С другой стороны, более типичным спектральным изменением при восстановлении ОГ принято считать изменение соотношения интенсивностей КР-мод D и G (I_D/I_G), которое в большинстве своём используется для оценки степени восстановления. В нашем случае изменение соотношения I_D/I_G не наблюдалось для всех используемых длин волн лазерного излучения при всех мощностях. Такая особенность представлена в нескольких других работах и объясняется формированием высокодефектной структуры вОГ при условии отсутствия перестройки кристаллической решетки.[61, 65, 66]

вызывающих локальный нагрев, не превышающий 120 °С для всех длин волн лазерного излучения (рисунок 7а–в).

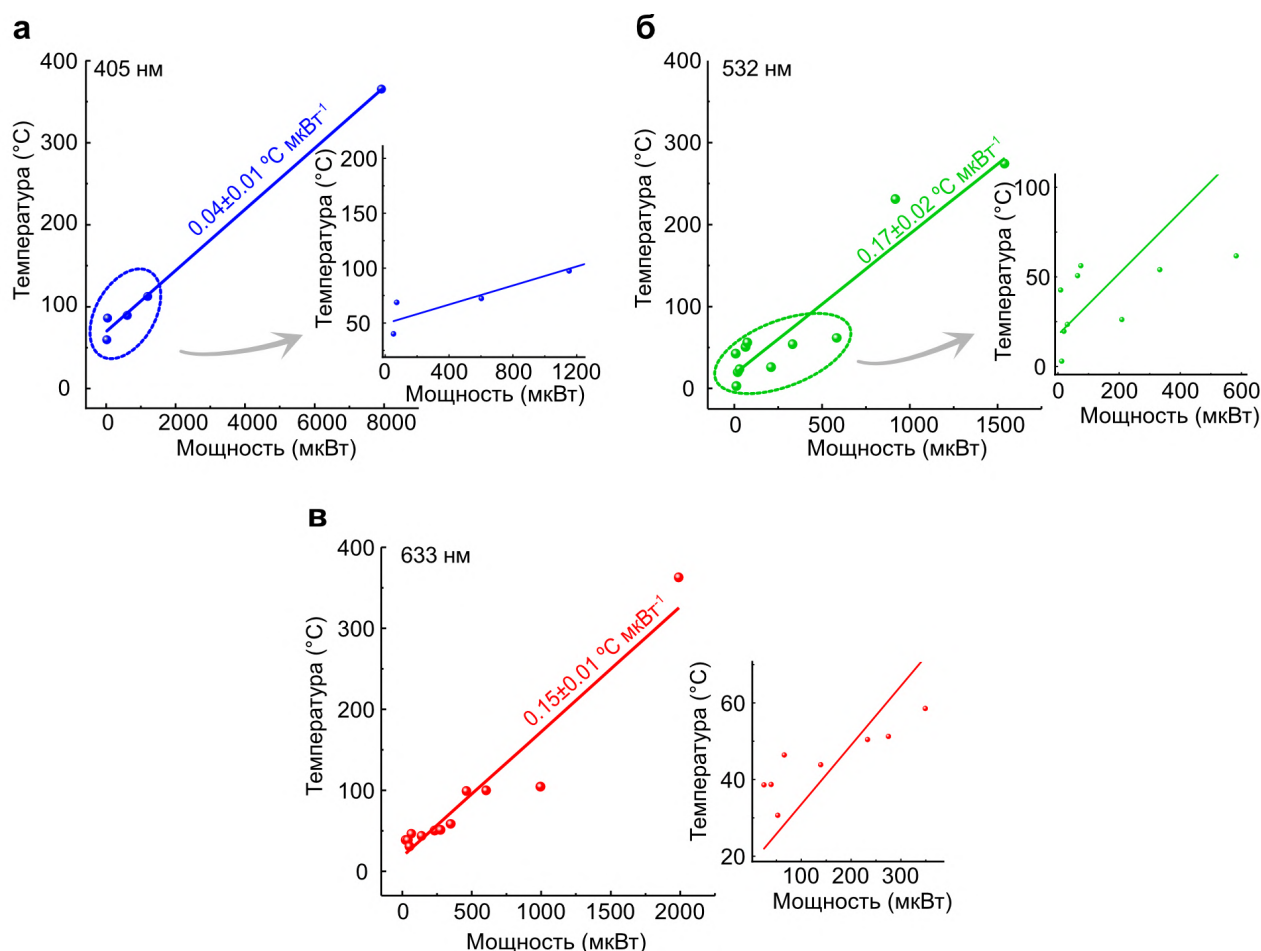


Рисунок 7 — Данные рамановской термометрии, полученные при облучении ОГ лазерами с длинами волн а) 405 нм; б) 532 нм; в) 633 нм.

Следующим шагом является изучение поведения сигнала фотолюминесценции при температурном отжиге. В данном случае плёнка ОГ последовательно нагревалась вплоть до 200 °С, при этом производилась запись спектров КР начиная с 80 °С и далее с шагом в 20 °С. Интересным наблюдением стало то, что падение сигнала фотолюминесценции повторяет тренд, полученный при лазерной обработке, при этом наблюдается скачок в диапазоне температур от 120 °С до 140 °С, после чего сигнал фотолюминесценции не изменяется (отсутствует) (рисунок 8а). Предварительно такое поведение может быть связано с переходом порогового значения температуры, при котором инициируется процесс термического восстановления. Наличие порогового

значения температуры было проверено методом термогравиметрического анализа (рисунок 8б). В полученных данных можно выделить три диапазона температуры, в которых происходит потеря массы. Первая потеря массы, связанная с десорбцией воды (сорбируется на ОГ вследствие наличия полярных кислородсодержащих групп), наблюдается при температурах вплоть до 100 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению второго падения массы в диапазоне температур от ~140 °С до ~220 °С, которое соответствует термическому восстановлению (удалению кислородсодержащих групп). Последнее падение массы наблюдается при температурах, превышающих ~540 °С, что объясняется сгоранием вОГ. Таким образом, можно сказать, что поведение сигнала фотолюминесценции и пороговое значение, определенное исходя из спектральных данных, действительно связано с инициацией процесса термического восстановления.

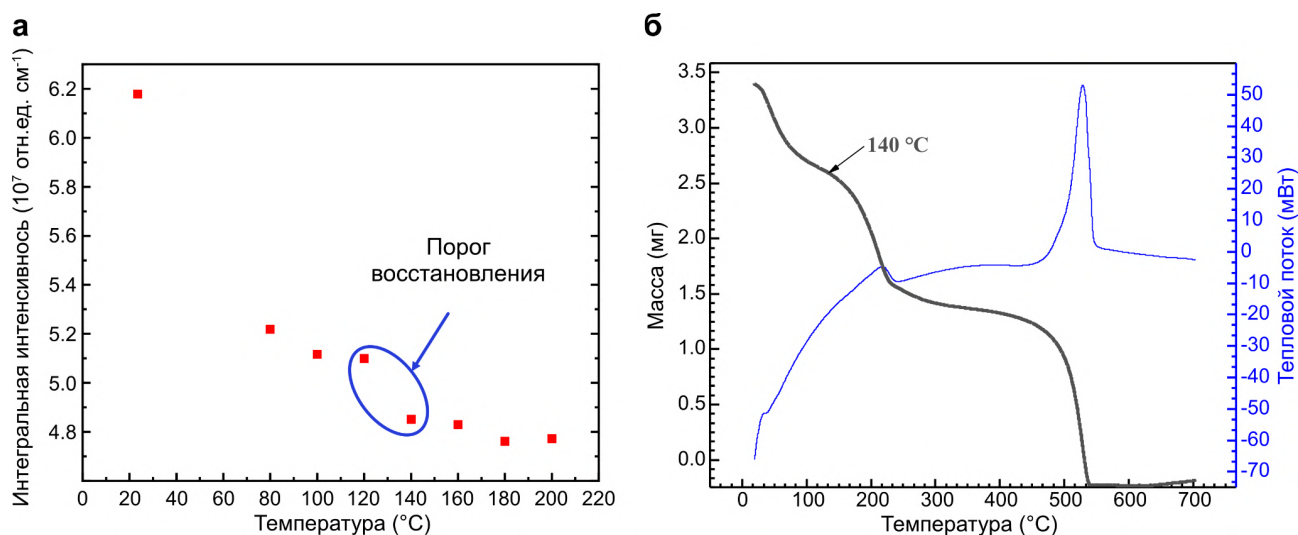


Рисунок 8 — а) Падения сигнала фотолюминесценции как функции температуры нагрева. б) Данные термогравиметрического анализа.

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 установления влияния температурного тушения люминесценции были проведены контрольные эксперименты, в которых плёнки ОГ нагревались до 100 °С, 120 °С и 140 °С (рисунки 9а–в соответственно). 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 безвозвратно. Такое поведение может быть объяснено двумя факторами, первым из которых является вышеупомянутое температурное тушение люминесценции. Вторым фактором, вносящим вклад в такое поведение, может являться десорбция воды, которая при условии неизменности структуры (отсутствии восстановления) сорбируется обратно по мере остывания ОГ. Присутствие воды связывается с фотолюминесценцией в некоторых работах. При этом при переходе порога восстановления (140 °С) происходит удаление кислородсодержащих групп, что приводит к увеличению гидрофобности материала и, соответственно, усложнению адсорбции молекул воды.

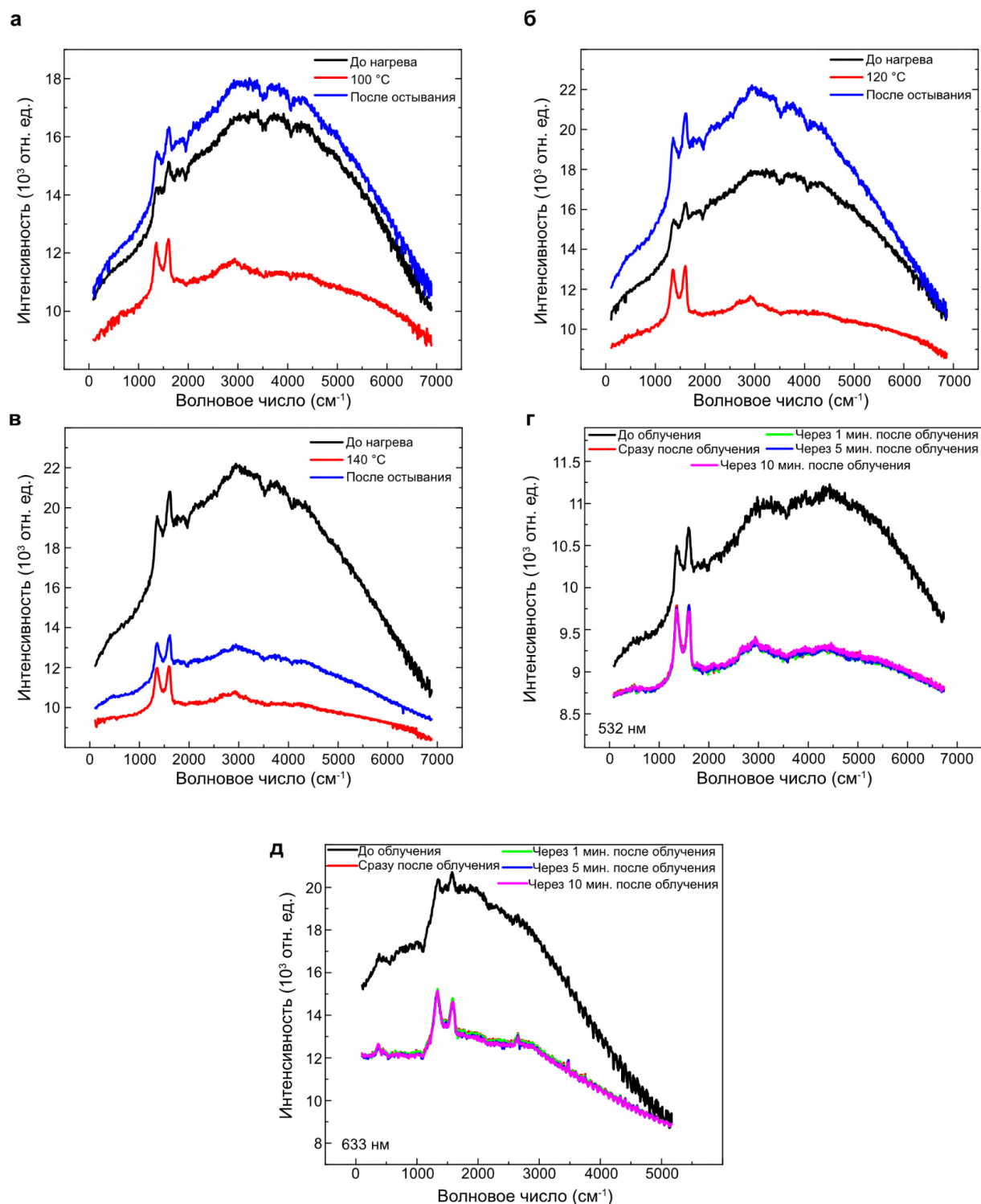


Рисунок 9 — Изменения сигнала фотолюминесценции при нагреве пленки ОГ до а) 100 °C; б) 120 °C; в) 140 °C. Изменения сигнала фотолюминесценции при облучении ОГ лазерами с длинами волн г) 532 нм; д) 633 нм.

Принимая во внимание результаты по температурному тушению люминесценции, необходимо проверить влияние данного фактора на падение

сигнала фотолюминесценции при лазерном облучении. Это важно, поскольку лазерное облучение вызывает локальный нагрев до сопоставимых температур. 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 (рисунок 9г). При сравнении спектральных данных было обнаружено, что падение сигнала фотолюминесценции является необратимым. Это явление также наблюдается при использовании лазера с длиной волны 633 нм (рисунок 9д).

1.3.2. Структурные изменения, связанные с падением сигнала фотолюминесценции

Для оценки структурных изменений, связанных с падением сигнала фотолюминесценции, лазерное восстановление и запись спектров КР были проведены с использованием интегрированного в установку РФЭС КР спектрометра с лазером на длине волны 532 нм. В этом случае, полностью повторяя эксперимент, была построена зависимость интегральной интенсивности от мощности лазерного излучения. При этом совместное использование РФЭС и КР спектрометра позволяет точно позиционировать рентгеновский пучок для оценки изменения химического состава вследствие лазерной обработки.

Оценка изменения химической структуры была проведена путём сравнения соотношения атомного содержания С/О, которое является стандартной метрикой, отражающей степень восстановления (рисунок 10а). Так, соотношение С/О для необлученной пленки ОГ составило 0,9, что соответствует содержанию атомов углерода 47,7%. С увеличением мощности лазерного излучения до 0,3 мВт происходит значительное увеличение соотношения С/О до 2,5, что соответствует содержанию атомов углерода 76,7%. Дальнейшее увеличение мощности не приводило к изменению соотношения С/О (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.

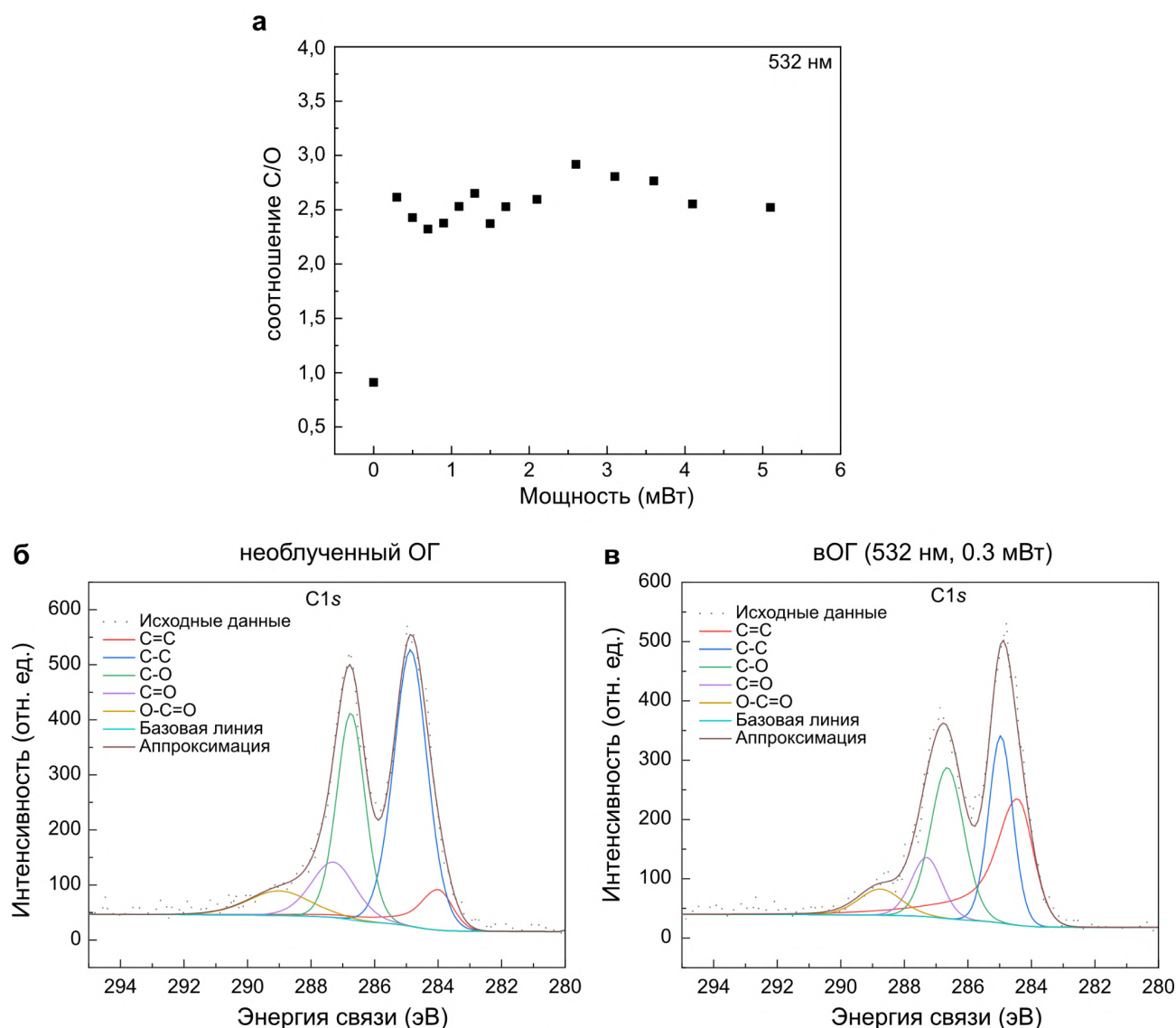


Рисунок 10 — а) Изменение атомного соотношения C/O как функция от мощности лазерного излучения при облучении ОГ лазером с длиной волны 532 нм. б) РФЭС спектр высокого разрешения с области C1s необлученного ОГ. в) РФЭС спектр высокого разрешения с области C1s ОГ обработанного лазером с длиной волны 532 нм мощностью 0,3 мВт.

Изменение соотношения C/O связано преимущественно с уменьшением компоненты, 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 10б–в соответственно). Кроме того, помимо увеличения относительного содержания атомов углерода, наблюдается увеличение компоненты, связанной с sp^2 -гибридизованными атомами углерода.

Опираясь на схожесть протекания процесса падения сигнала фотолюминесценции для всех длин волн лазерного излучения, используемых в работе, было решено исследовать изменения химического состава при восстановлении лазером с длиной волны 405 нм. Так как РФЭС оборудован только лазером с длиной волны 532 нм, для исследования изменений, внесенных лазером с длиной волны 405 нм, восстановление было проведено отдельно с использованием объектива с увеличением $\times 5$, чтобы размеры восстановленной области были сопоставимы с минимальным размером пятна РФЭС. Поскольку в данном случае отсутствует возможность точного позиционирования рентгеновского пучка относительно восстановленной области, было проведено картирование этой области для наиболее точной оценки изменения химической структуры. Как и ранее, изменения химической структуры были оценены с использованием соотношения C/O. Таким образом, нами была построена карта распределения соотношения C/O, на которой отчетливо видны все облученные области. При этом, как и ожидалось, отмечается увеличение C/O по мере увеличения мощности лазерного излучения (Рисунок 11а). При этом сравнение спектров высокого разрешения в области C1s для необлученного ОГ и ОГ, восстановленного при мощности 1,2 мВт (Рисунок 11б–в соответственно), также показывает, что преимущественно происходит уменьшение компоненты, относящейся к связи C-O (гидроксильных групп).

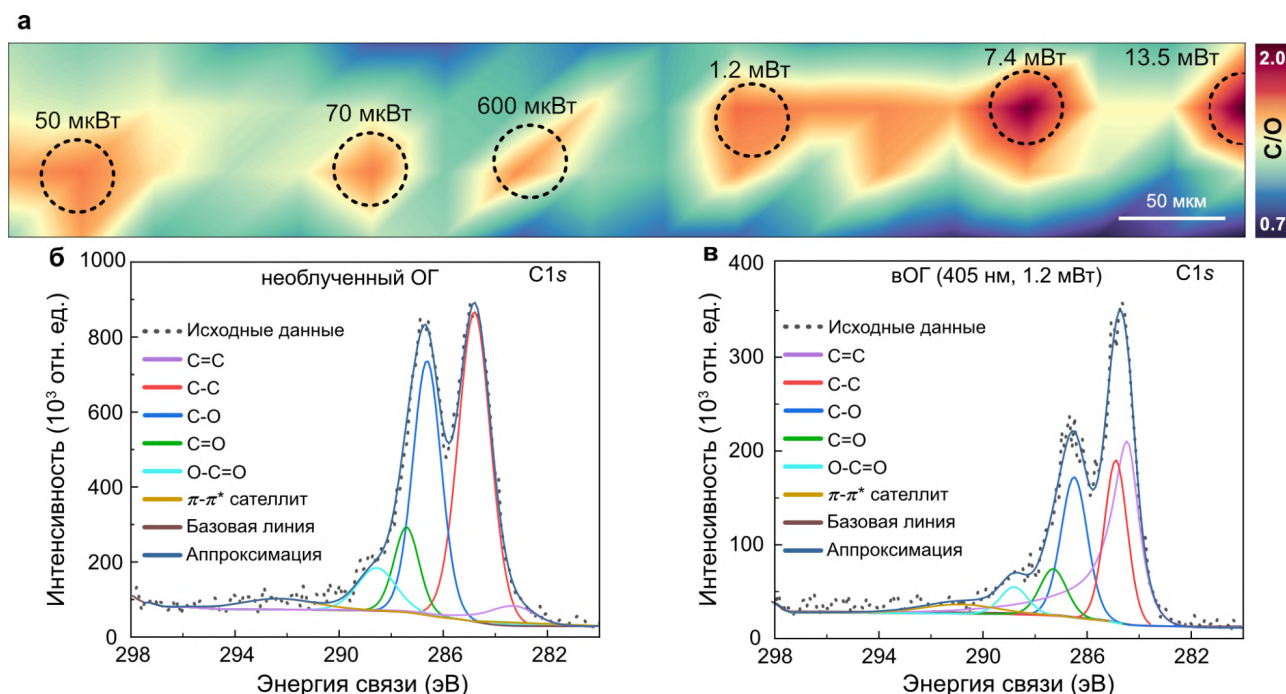


Рисунок 11 — а) Карта атомного соотношения C/O, полученная из РФЭС. б) РФЭС спектр высокого разрешения области C1s необлученного ОГ. в) РФЭС спектр высокого разрешения области C1s ОГ, обработанного лазером с длиной волны 405 нм и мощностью 1,2 мВт.

Далее, для более корректного сравнения процессов термической и лазерной обработки, были также записаны и проанализированы РФЭС спектры образцов, которые были подвергнуты температурному отжигу при температурах 80, 100, 120 и 140 °С. Сравнение проводилось со спектром необлученного ОГ (Рисунок 12а–д соответственно). Наиболее значительные изменения в спектрах РФЭС были обнаружены для плёнки ОГ, обработанной при температуре 140 °С. Здесь наблюдается уменьшение C-O компоненты в спектрах высокого разрешения в области C1s. Это в очередной раз подтверждает выявленный порог термического восстановления. Спектры остальных образцов, подвергнутых отжигу при температурах 80, 100 и 120 °С, также были проанализированы, однако существенных изменений в компоненте C-O не выявлено, что позволяет четко разграничить процессы термической и лазерной обработки.

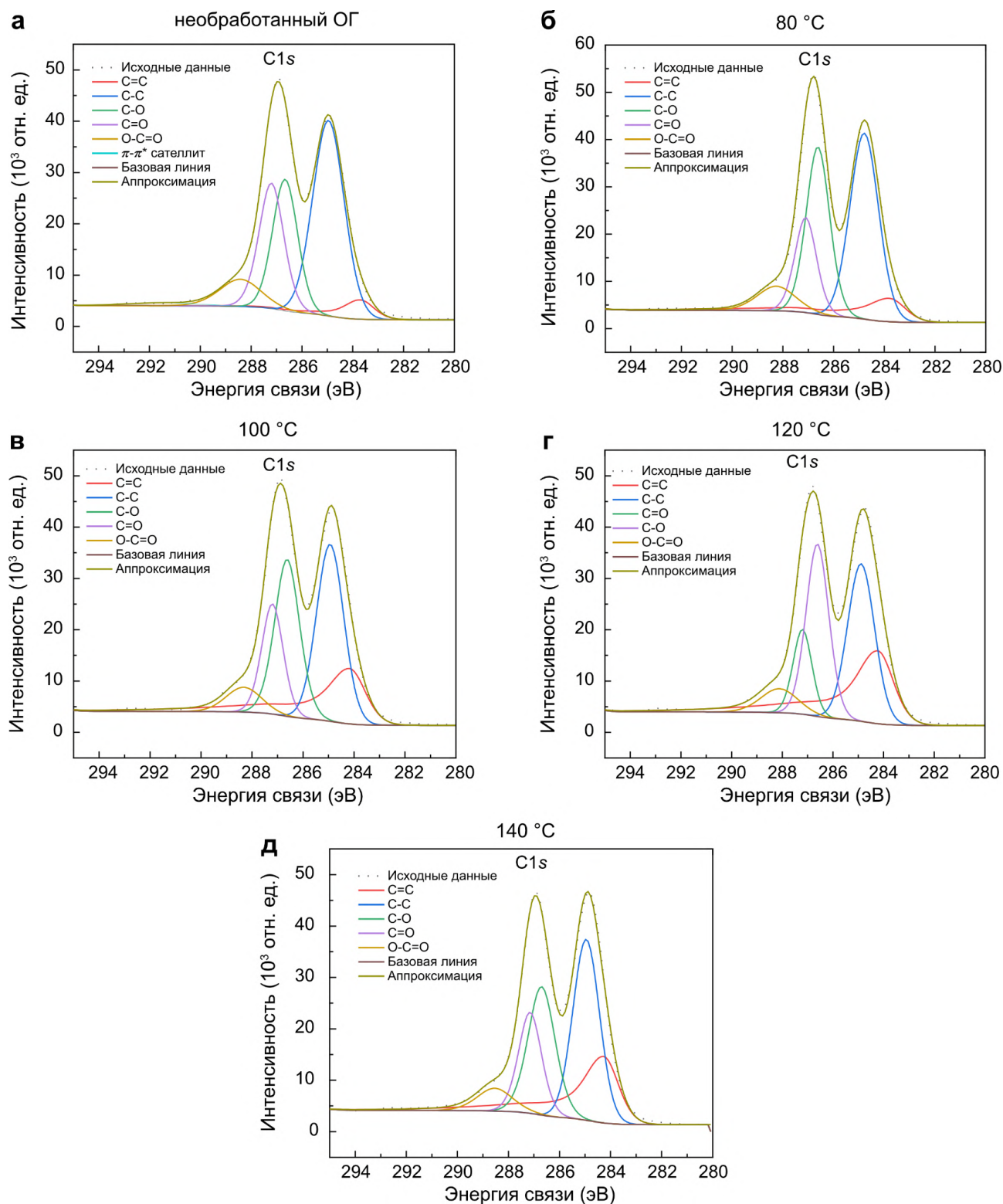


Рисунок 12 — РФЭС спектр высокого разрешения с области C1s а) необработанного ОГ, и термически обработанного при температурах б) 80 °C; в) 100 °C; г) 120 °C; д) 140 °C.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемое падение сигнала фотолюминесценции связано с удалением кислородсодержащих групп, то есть с процессом восстановления. Это, в совокупности с результатами,

полученными относительно принципиального различия в поведении падения сигнала фотолюминесценции при температурном отжиге и лазерной обработке, позволяет сделать предварительное заключение о фотохимической природе восстановления.

1.3.3. Зависимость кинетики падения сигнала фотолюминесценции от толщины, длины волны лазерного излучения и температуры образца.

Продолжая сравнивать процессы термического и лазерного восстановления, было решено исследовать влияние толщины пленки на кинетику падения сигнала фотолюминесценции. Это сравнение имеет критическое значение, так как увеличение толщины пленки приводит к значительному уменьшению светопропускания. В свою очередь, это должно вызывать повышение температуры, достигаемой в процессе лазерной обработки. Кинетика падения сигнала фотолюминесценции была измерена для плёнок ОГ, толщина которых была определена с помощью АСМ и составила 50, 110 и 500 нм (Рисунок 13а–в соответственно). Каждая из плёнок была подвергнута лазерной обработке с одновременной регистрацией спектров фотолюминесценции. Затем изменение сигнала фотолюминесценции было представлено как функция мощности лазерного излучения, и проведено сравнение кинетики протекания процесса (Рисунок 13г). В результате сравнения было установлено, что падение сигнала фотолюминесценции в зависимости от мощности лазерного излучения не зависит от толщины пленки ОГ. Также следует отметить, что интегральная интенсивность при предположительно полном восстановлении (то есть полное отсутствие фотолюминесценции) принимает одинаковое значение для всех исследованных толщин. В то же время интегральная интенсивность необработанного ОГ демонстрирует прямо пропорциональную зависимость от толщины плёнки.

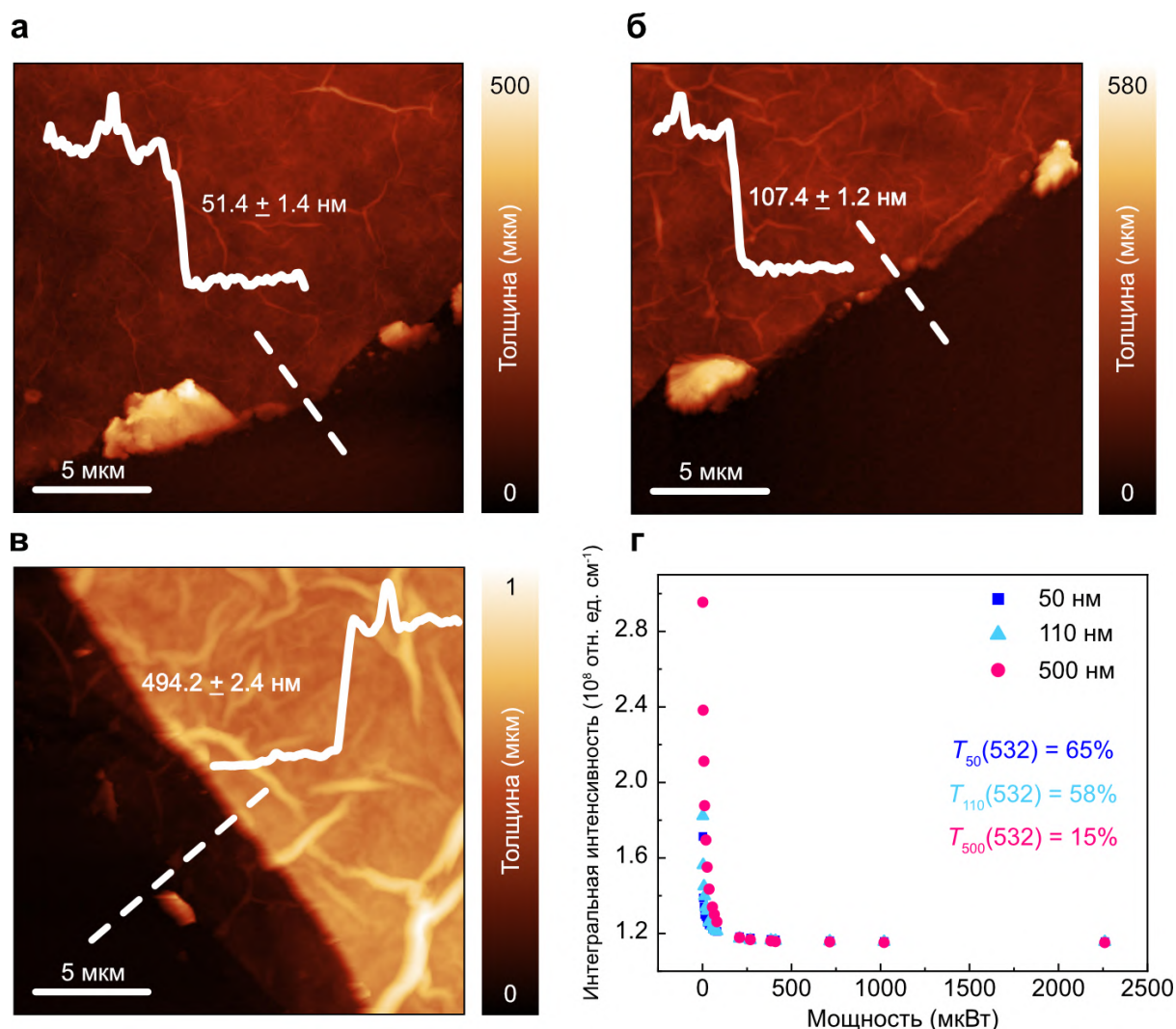


Рисунок 13 — Изображения атомно-силовой микроскопии, показывающие толщину пленок ОГ а) 50 нм; б) 110 нм; в) 500 нм. г) Падение сигнала фотолюминесценции как функции мощности лазерного излучения, снятые с пленок разной толщины.

Продолжая рассматривать кинетики падения сигнала фотолюминесценции, нами было изучено влияние на скорость этого процесса таких факторов, как мощность лазерного излучения, температура образца и энергия кванта (Рисунок 14а–в соответственно). 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. Иными словами, падение фотолюминесценции

происходит за одинаковое время независимо от мощности лазерного излучения (в диапазоне от 8 до 62 мкВт), температуры образца (в диапазоне от комнатной температуры до 80 °С) и энергии кванта (от 1,58 до 2,33 эВ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм фотохимического восстановления является независимым от указанных параметров в исследованном диапазоне их изменения.

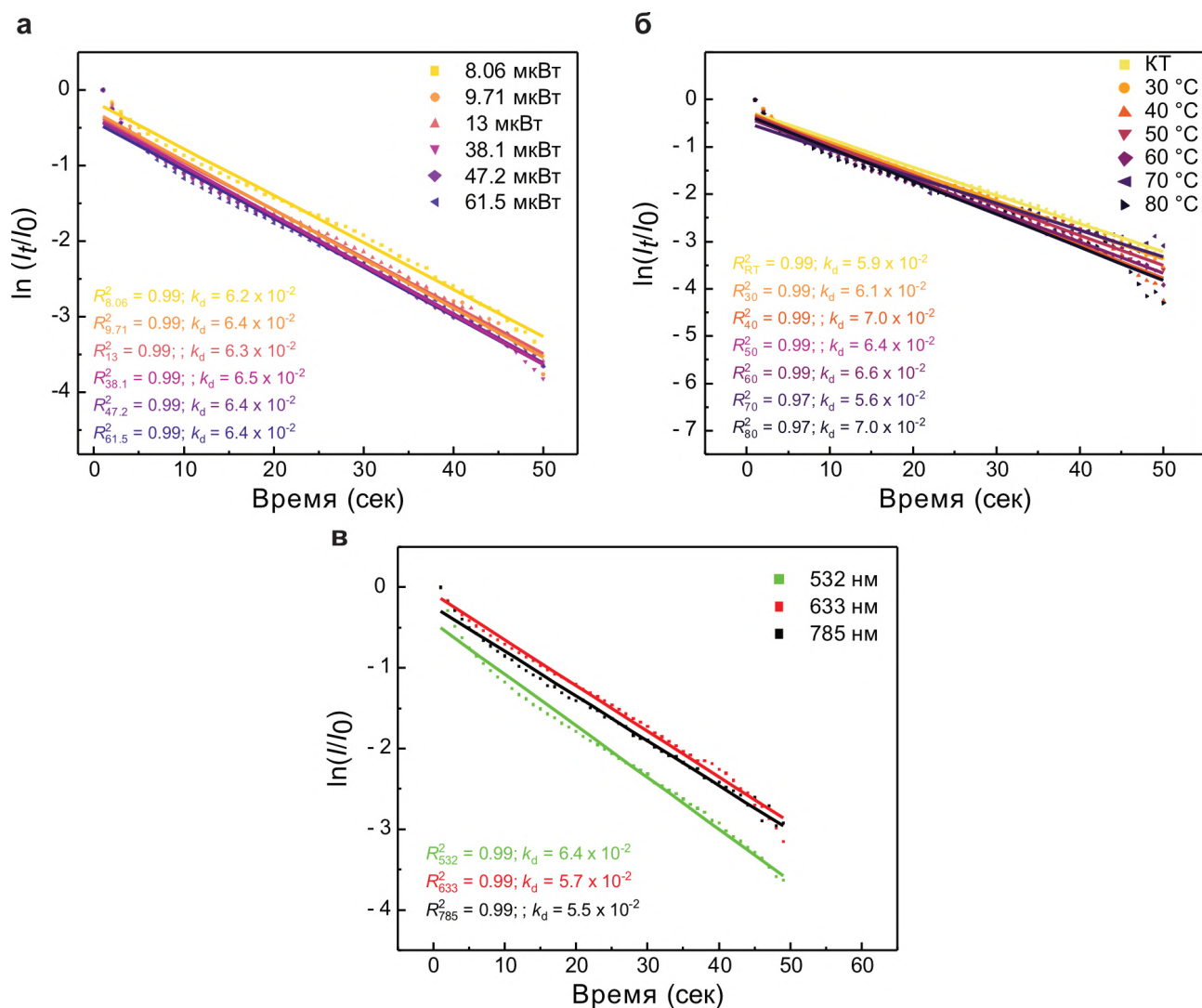


Рисунок 14 — Скорость падения сигнала фотолюминесценции при варьировании а) мощности лазерного излучения; б) температуры образца; в) энергии кванта.

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.

1.3.4. Исследование электронных и электрических свойств методами АСМ

В связи с тем, что восстановление ОГ обычно сопровождается не только изменением химической структуры, но и переходом материала из диэлектрического состояния в полупроводниковое или проводящее (в зависимости от степени восстановления), нами была использована АСМ в режимах метода зонда Кельвина и растекания тока для исследования изменений электронных и электрических свойств восстановленного ОГ в зависимости от длины волны и мощности лазерного излучения, используемого для восстановления.

Атомно-силовая микроскопия в режиме метода зонда Кельвина позволяет определять работу выхода материала путем измерения контактной разности потенциалов при известной работе выхода зонда. Таким образом, измерения в этом режиме могут предоставить информацию об изменении электронной структуры оксида графена в процессе восстановления. В предыдущих исследованиях было показано, что увеличение степени восстановления приводит к уменьшению работы выхода (и увеличению контактной разности потенциалов).[14, 61] Такое поведение наблюдалось при исследовании восстановления с помощью лазера с длиной волны 532 нм, где даже облучение с относительно небольшой мощностью (52,7 мкВт) приводило к измеримому изменению контактной разности потенциалов (CPD), как показано на рисунке 15а. Более того, для некоторых мощностей наблюдалось появление так называемых колец Эйри, которые возникают вследствие интерференции (рисунок 15б). Наличие колец Эйри может быть связано с фотохимическим восстановлением, как уже было показано в литературе. Также увеличение CPD наблюдалось и для восстановленных областей, полученных при облучении лазером с длиной волны 633 нм (рисунок 15в).

В то же время для вОГ, полученного при облучении лазером с длиной волны 405 нм, контактная разность потенциалов уменьшалась по мере увеличения мощности лазерного излучения, что соответствует увеличению работы выхода (рисунок 15г). Такое поведение работы выхода может быть объяснено структурными особенностями вОГ. Ранее было продемонстрировано, что работа выхода вОГ зависит не только от степени восстановления, но и от количества структурных дефектов. Так, для вОГ с высокой кристалличностью (малое содержание дефектов) наблюдалось увеличение работы выхода, в то время как высокодефектные структуры показывали снижение работы выхода.[67] Контактная разность потенциалов вОГ, полученного при облучении лазером с длиной волны 405 нм, была построена как функция мощности лазерного излучения (рисунок 15д). Изначально для низких мощностей наблюдалось резкое снижение контактной разности потенциалов, которое замедлялось при достижении 1,1 мВт. При этом, в отличие от сигнала фотолюминесценции, контактная разность потенциалов продолжала снижаться (рисунок 15д), что может быть отражением влияния высоких температур на кристаллическую решётку вОГ при мощностях 7,4 и около 14 мВт (температура $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

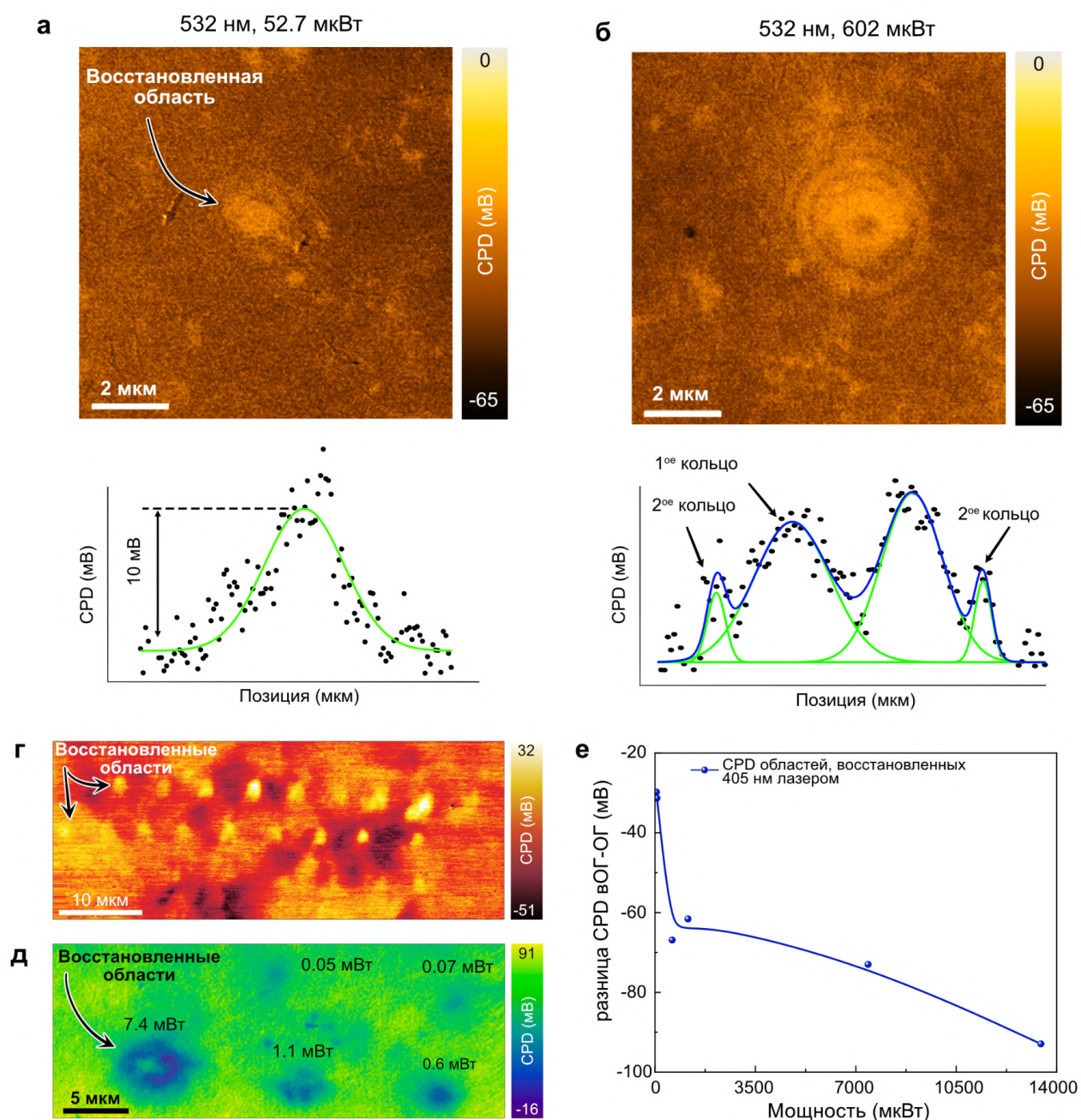


Рисунок 15 — а) Карта распределения и профиль CPD с восстановленной областью (532 нм, 52,7 мВт), окруженной ОГ. б) Карта распределения и профиль CPD с восстановленной областью (532 нм, 602 мВт), окруженной ОГ. в) Карта распределения CPD с восстановленными областью 633 нм лазером с разными мощностями. г) Карта распределения CPD с восстановленными областью 405 нм лазером с разными мощностями. д) Изменение CPD как функция от мощности лазерного излучения для 405 нм лазера.

Далее нами было исследовано изменение электрической проводимости вследствие восстановления ОГ для каждой длины волны лазерного излучения. Электрическая проводимость была измерена с использованием АСМ в режиме

растекания тока. Полученные значения электрической проводимости были построены как функция мощности лазерного излучения (Рисунок 16). Полученные зависимости демонстрируют появление измеримой электрической проводимости для всех трех длин волн. При этом для каждой из них измеримые значения возникают при мощностях, которые соответствуют значениям температуры значительно ниже порога термического восстановления. При этом наблюдается зависимость от энергии кванта: при большей энергии кванта переход из диэлектрического состояния наблюдается при меньших мощностях. Такое поведение может быть объяснено более эффективным восстановлением при увеличении энергии кванта излучения. Кроме того, в данном случае измеряемой величиной является внеплоскостная проводимость, то есть необходимым условием для ее появления является восстановление всей толщи образца.

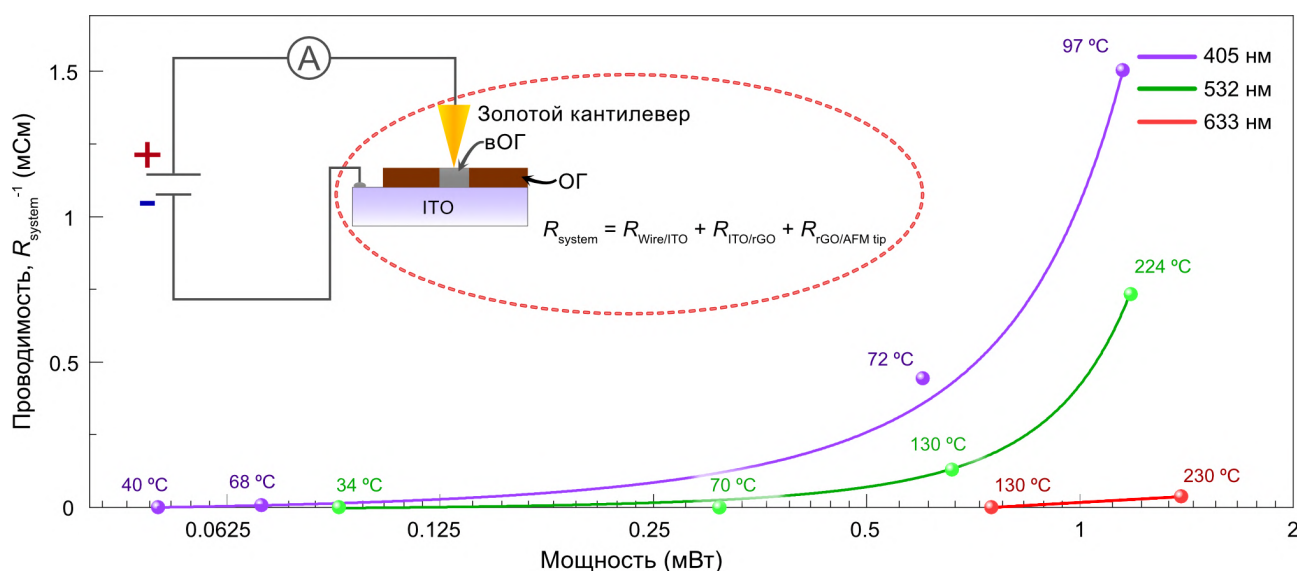


Рисунок 16 — Проводимость ВОГ полученного при облучении лазерами с длинами волн 405, 532 и 633 нм при разных мощностях.

Заключение. Положение, выносимое на защиту.

Глава 1 посвящена изучению механизма протекания процесса лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне. В главе представлен обзор литературы, в котором освещаются структурные особенности

оксида графена, методы его получения и подходы к восстановлению. Особое внимание уделено методам фотовосстановления, для которых подробно рассмотрены предложенные в литературе механизмы протекания процесса. В рамках фотовосстановления рассмотрены механизмы протекания процесса для УФ, ИК и видимого диапазонов. Отмечается, что в большинстве случаев принято считать, что в ИК диапазоне восстановление протекает по фототермическому пути, в то время как в УФ диапазоне — по фотохимическому. При этом видимая область спектра остаётся предметом дебатов, так как механизм лазерного восстановления до сих пор непонятен. Приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. В результатах показано, что по мере восстановления наблюдается существенное снижение сигнала фотолюминесценции, связанного с присутствием кислородсодержащих функциональных групп. Другими словами, падение сигнала фотолюминесценции связано с восстановлением оксида графена под действием лазерного излучения. Опираясь на падение сигнала фотолюминесценции при облучении непрерывными лазерами с длинами волн 405, 532 и 633 нм и сравнивая поведение с термической обработкой, был сделан вывод о фотохимической природе лазерного восстановления оксида графена в видимом спектральном диапазоне.

Положение, выносимое на защиту: Физико-химические основы механизма фотоиндуцированной трансформации функциональных групп оксида графена под действием лазерного излучения видимого диапазона, приводящее к восстановлению оксида графена.

Глава 2. Формирование лазерно-индуцированных композитов вОГ/диэлектрик

2.1 Литературный обзор

С практической точки зрения особый интерес представляют композитные структуры, в которых графен или графеноподобные материалы выступают в качестве наполнителей для придания определенных свойств материалам - матрицам. Зачастую в качестве матриц выступают различного рода полимеры. В большинстве своем формирование композитов с графеноподобными материалами направлено на придание проводящих свойств диэлектрическим материалам, при этом в большинстве случаев использованием углеродных аллотропов в качестве наполнителей приводит также и к изменению механических и оптических свойств. Далее более детально будут рассмотрены стратегии получения композитных материалов графен/диэлектрик с описанием получаемых свойств и областей потенциального практического применения.

В связи с тем, что в большинстве своем композиты графен/диэлектрик ориентированы на практические применения, где определяющим свойством является электрическая проводимость, начать рассмотрение таких композитов стоит с теоретических основ, описывающих возникновение проводимости в композитах. В большинстве своем возникновение проводимости в композитных материалах (диэлектрическая матрица, проводящий наполнитель) описывается с использованием теории перколяции. В данной теории описывается внезапное возникновение проводимости при достижении определенного значения загрузки наполнителя, которое называется пределом перколяции. Таким образом, при построении график зависимости электрической проводимости от загрузки наполнителя имеет S-образную форму с тремя выраженными областями, которые соответствуют отсутствию проводимости, перколяции и режиму проводимости (Рисунок 17). Поведение электрической проводимости в выделенных трех режимах может быть объяснено с точки зрения микроструктуры композита. Первый режим - отсутствие проводимости возникает при малых (недостаточных) нагрузках наполнителя, вследствие чего

отсутствует формирование проводящих путей, в то время как при больших загрузках, достаточных для формирования непрерывной проводящей структуры наблюдается режим проводимости. Между ними находится режим перколяции, при котором формируются проводящие каналы наличие электрической проводимости в которых, при принятии условия разупорядоченности системы, обусловлено комбинацией омических контактов, эффектом туннелирования электронов и прыжковой проводимостью.[68–70]

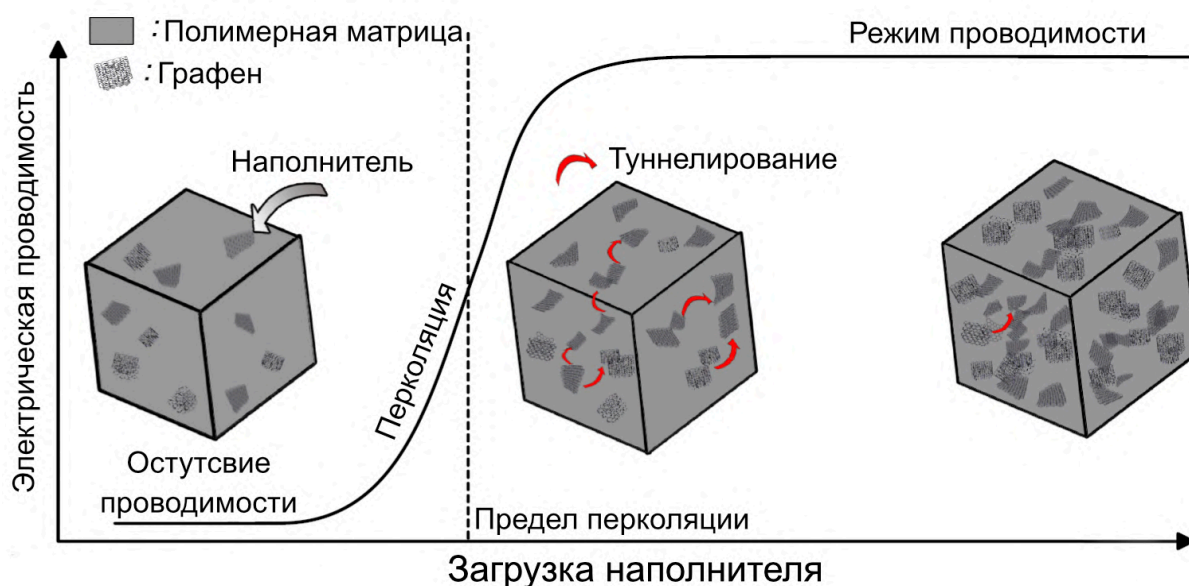


Рисунок 17 — Типичный график зависимости электрической проводимости от загрузки наполнителя для графен/полимерных композитов.[70]

К стандартным методам формирования композитов вОГ/полимер относят экструзию. В данном случае полимерные гранулы замешиваются вместе с ОГ/вОГ для формирования монолитной композитной структуры. Такой подход был продемонстрирован на примере изотактического поли(пропилена) (iPP), поли(стирол-ко-акрилонитрила) (SAN), полиамида 6 (PA6) и поликарбоната (PC). Каждый из этих термопластичных полимеров был замешан с термически восстановленным ОГ (соотношение сторон >200) в двухшнековом экструдере. Полученные результаты показали, что термически восстановленный ОГ может быть равномерно распределен по полимерной матрице в процессе экструзии. Наименьший предел перколяции был получен для PC и составил 2,5% (массовые доли), позволяя получить значение проводимости равное $7,7 \times 10^{-6}$ См м⁻¹. При

этом наибольшее значение проводимости равно 2 См м^{-1} для композита на основе SAN при загрузке термически восстановленного ОГ равной 12%. [71] Другие работы также продемонстрировали возможность образования композита вОГ/полимер путем смешивания вОГ с расплавом полимера. Так термически восстановленный ОГ был смешан с малеинированным линейным полиэтиленом низкой плотности и его производными с пиридиновыми ароматическими группами. В данном случае полученный предел перколяции составил 0,5 - 0,9 объемных %. [72] Другие подходы, также связанные с добавлением вОГ в объем полимера включают в себя поликонденсацию, *in situ* полимеризацию и т.д. [73–75] В некоторых случаях для формирования композитных материалов используется ОГ, который подвергается восстановлению в процессе формирования композитного материала. Например, такой подход был продемонстрирован путем смешивания ОГ, обработанного фенил изоцианатом, с полистиролом, причем ОГ был *in situ* восстановлен гидратом гидразина. Предел перколяции, полученный с использованием данного подхода составил 0,1 объемных %. [76]

Такие подходы подразумевают под собой модификацию всего объема полимерной матрицы, хотя для многих практических применений в этом нет необходимости. Лазерная обработка позволяет формировать композитные структуры с модификацией поверхности полимера, другими словами, образование проводящего композитного покрытия, при этом не изменяя структуры и свойств всего объема матрицы. Такой подход может быть реализован для создания различного рода сенсоров, энергонакопителей и тд. Реализация лазерно-индуцированного формирования композитов графен/полимер была продемонстрирована на примере полиэтилентерефталата (ПЭТ) и графена, функционализированного солями диазония. В данном случае пленки графена, функционализированного солями диазония (Mod-G) наносились на поверхность ПЭТ и подвергались лазерной обработке. Под действием лазерного излучения происходило два параллельных процесса. Первый связан с восстановлением структуры, близкой к графену - удаление арильных

функциональных групп из структуры Mod-G.[5] Второй процесс - формирование лазерно-индуцированного композита, который описывается через фототермическое преобразование в Mod-G. Под действием лазерного облучения оптически непрозрачный Mod-G подвергается локальному нагреву, при этом при определенных мощностях значение температуры становится достаточным для плавления поверхности полимерной подложки и “смешивания” обработанного лазером Mod-G (LMod-G) в расплав, после чего происходит рекристаллизация расплавленного полимера с интегрированным в него LMod-G. Полученное авторами композитное покрытие обладает значениями поверхностного сопротивления 30 Ом/кв. Авторами были показаны потенциальные практические применения полученного композитного покрытия в качестве электрохимического сенсора, антенны и газового сенсора.[6] Более того, такой подход к формированию лазерно-индуцированных композитов был показан и для ОГ. В нескольких работах была продемонстрирована возможность формирования композитного проводящего покрытия вОГ/ПЭТ для создания сенсоров биопотенциалов и электрохимических сенсоров.[77, 78]

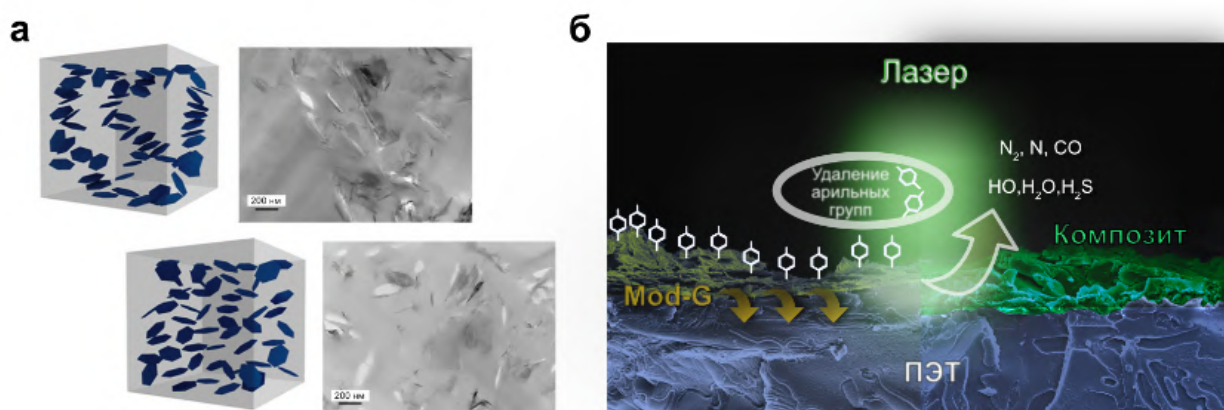


Рисунок 18 — а) Композитная структура графен/полиуретан, полученная путем замешивания наполнителя в расплав полимера.[72] б) Композитная структура LMod-G/ПЭТ, полученная методом лазерной обработки.[6]

2.2. Лазерно-индуцированное композитное покрытие вОГ/текстиль для изготовления мультисенсорной платформы

2.2.1 Экспериментальная часть

2.2.1.1. Формирование лазерно-индуцированного композитного покрытия вОГ/текстиль

Оксид графена (Graphenea, Испания) был нанесен на текстиль (нейлон) из водной суспензии (концентрация 4 мг/мл) капельным методом в объеме 1,5 мкл/мм² и помещен на плитку при температуре 50 °С до полного высыхания и формирования пленки. Далее пленка ОГ на текстиле подвергалась лазерной обработке полупроводниковым импульсным лазером с длиной волны 436 нм (мощность 500 мВт, длительность импульса 250 мкс, частота следования импульсов 2,8 кГц). После лазерной обработки образцы помещались в ультразвуковую ванну на 10 минут для удаления остатков неинтегрированного ОГ/вОГ.

2.2.1.2. Изучение свойств композитного покрытия вОГ/текстиль

- **Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)** использовалась для изучения морфологии поверхности и снятия изображений поперечного сечения. Изображения, представленные в работе, были получены при регистрации вторичных электронов. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3LMU на базе центра коллективного пользования ТГУ.
- **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия** использовалась для изучения химического состава образцов. Запись РФЭС спектров производилась с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K Alpha, имеющим энергию кванта 1486,6 эВ. Обзорные спектры были записаны с энергией пропускания 200 эВ и разрешением по энергии 1 эВ. Для спектров высокого разрешения энергия пропускания составляла 50 эВ, а разрешение по энергии было равно 0,1 эВ. Площадь пятна составляла 200 мкм².

- **Спектроскопия комбинационного рассеяния света** использовалась для отслеживания изменения химической структуры поверхности на каждом этапе модификации текстиля. Запись спектров проводилась с использованием научно-технического комплекса NTEGRA II, представляющего собой совмещенные КР спектрометр и атомно-силовой микроскоп. В работе использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм, мощность которого была выставлена на 40 мВт при помощи нейтрального фильтра. Лазерный пучок был сфокусирован на образце при помощи объектива с 20× увеличением. Спектры записывались при времени экспозиции равном 1 секунде и накоплением 60 раз.

- **Измерения поверхностного сопротивления** проводились с использованием четырехконтактного метода измерения на микронзондовой станции MST 4000A. Микронзондовая станция MST 4000A позволяет размещать четыре зонда (изготовленные из вольфрама с золотым покрытием) на поверхности образца по углам квадрата со стороной 400 мкм. Для измерения падения напряжения использовался потенциостат/гальваностат Р-45Х. Поверхностное сопротивление рассчитывается по формуле:

$$R_{sheet} = \frac{2\pi V}{\ln(2)I} \quad (12)$$

где R_{sheet} - поверхностное сопротивление, I - ток, который подавался на два зонда, расположенных на одной стороне квадрата, V - падение напряжения, измеренное на двух зондах расположенных на параллельной стороне квадрата.

- **Применение ВОГ/текстиль в качестве мультисенсорной платформы.** В первую очередь композит ВОГ/текстиль был протестирован в качестве сенсора распознавания речи и измерения частоты сердечных сокращений (ЧСС). В обоих случаях нами были изготовлены образцы композита ВОГ/текстиль размерами 30×10 мм. Для изучения возможности использования композита ВОГ/текстиль в качестве сенсора распознавания речи образец был помещен тыльной стороной над выступом гортани добровольца, для избежания контакта ВОГ с кожей. На образец подавался постоянный ток (2 мА) и

проводились измерения изменения падения напряжения при произнесении добровольцем различных слов. Измерение и подача постоянного тока проводилась при помощи потенциостата/гальваностата Р-45Х. Такой же протокол использовался для записи ЧСС, при этом в данном случае сенсор был помещен на сонную артерию. Также композит вОГ/текстиль был протестирован на возможность распознавания жестов. Для этого был изготовлен образец размером 200×15 мм, который закреплялся на предплечье. На образец подавался постоянный ток (10 или 20 мкА) и проводились измерения изменения падения напряжения при воспроизведении добровольцем различных жестов. Измерение и подача постоянного тока проводилась при помощи потенциостата/гальваностата Р-45Х. Все измерения были проведены с разрешения этического комитета СибГМУ № 7858/1 от 17.06.2020.

2.2.2. Результаты и их обсуждение

Возвращаясь к результатам, полученным в предыдущей главе, где показано, что даже малые мощности лазерного излучения приводят к фототермическому нагреву, а также литературные данные, нами была выдвинуто предположение, что данное фототермическое преобразование может быть использовано для формирования лазерно-индуцированного композита с плавкими материалами. Ориентируясь на практическое применение, было решено исследовать принципиальную возможность, а также механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль, где текстиль представлял собой нейлоновую ткань.

2.2.2.1. Характеризация и механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль

Формирование лазерно-индуцированного композита вОГ/текстиль было проведено в соответствии с протоколом, описанным в разделе 2.1.1.1. На рисунке 19 схематически изображён экспериментальный протокол формирования композита вОГ/текстиль вместе с фотографией/микрофотографией получаемых

структур. Так как образцы 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 свидетельствовать о формировании стабильной композитной структуры.

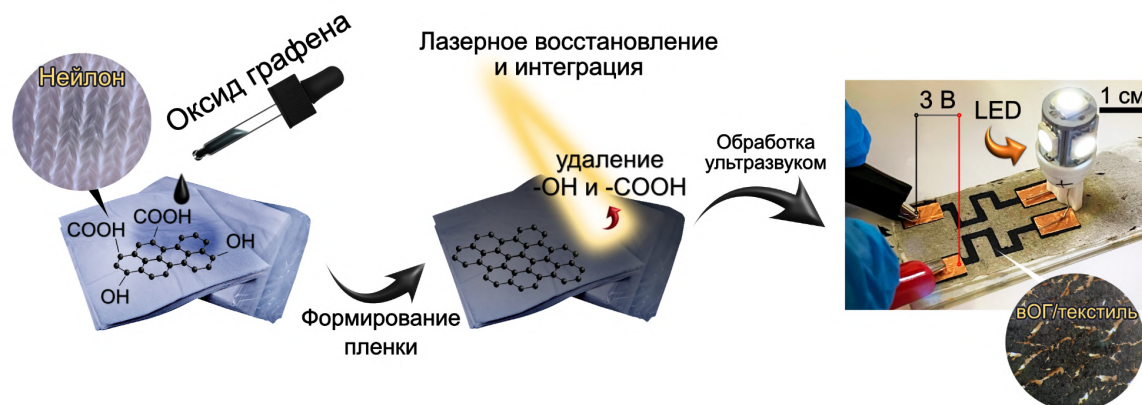


Рисунок 19 — Схематическое изображение экспериментального протокола с фотографией и микрофотографией получаемых образцов.

Полученные структуры были охарактеризованы методами КР спектроскопии, СЭМ и РФЭС. На КР спектрах, снятых с необработанного текстиля, наблюдалось большое количество пиков. Первая группа пиков, расположенных на 143, 194, 393, 515 и 638 см^{-1} , была отнесена к E_g , E_g , B_{1g} , B_{1g} и E_g фононам в диоксиде титана (TiO_2) в фазе анатаза.[79] Диоксид титана часто используется в текстильной промышленности в качестве белого красителя, поэтому появление его характеристических пиков в спектрах КР было ожидаемо. Вторая группа пиков, расположенная на 1079, 1440 и 1633 см^{-1} , была отнесена к колебаниям связей C-C, CH_2 и амидной групп в структуре нейлона соответственно (Рисунок 20а).[80] После нанесения плёнки ОГ, КР спектры представлены исключительно характерными для него модами D и G. При этом ОГ полностью экранирует текстильную подложку, о чём свидетельствует отсутствие пиков, связанных с текстилем, в КР спектрах. После лазерного

облучения наблюдалось появление моды 2D — обертона моды D.[65] Помимо появления нового пика, наблюдалось изменение соотношения интенсивностей I_D/I_G с 1,0 (для необлученного ОГ) до 0,4 (ОГ после лазерной обработки) (Рисунок 20б). Такие спектральные изменения свидетельствуют о восстановлении ОГ и одновременно показывают влияние фототермического эффекта, так как изменение соотношения интенсивностей I_D/I_G связано с количеством дефектов и изменениями кристаллической структуры. При этом, принимая во внимание структуру текстиля, которая представляет собой периодическое плетение волокон, нами были измерены КР спектры с нижележащих волокон. Эти спектры оказались идентичны спектрам необлученного ОГ, что может означать как отсутствие восстановления, так и восстановление с формированием высокодефектной структуры.[81]

Обзорные спектры РФЭС были сняты с композита вОГ/текстиль и показали наличие пиков, связанных с присутствием в структуре атомов O, C, N, Si. При этом атомы N и Si присутствуют в малых количествах. Спектры высокого разрешения в области C1s были разложены на пики, соответствующие связям C-C/C=C, C-O-C, O-C=O. Доминирующей компонентой является пик, отнесенный к связям C-C/C=C (Рисунок 20в). Полученные спектры соответствуют спектрам вОГ, представленным в литературе.

Морфология поверхности композита вОГ/текстиль была исследована с помощью СЭМ. На СЭМ-изображениях видна развитая поверхность, состоящая из чешуек оксида графена. СЭМ-изображения поперечного сечения образцов композита вОГ/текстиль содержат два различных региона. Первый регион представляет собой немодифицированный текстиль, расположенный под слоем композита. Собственно, второй регион представляет собой композитное покрытие вОГ/текстиль, толщина которого составила приблизительно 120 мкм (Рисунок 20г).

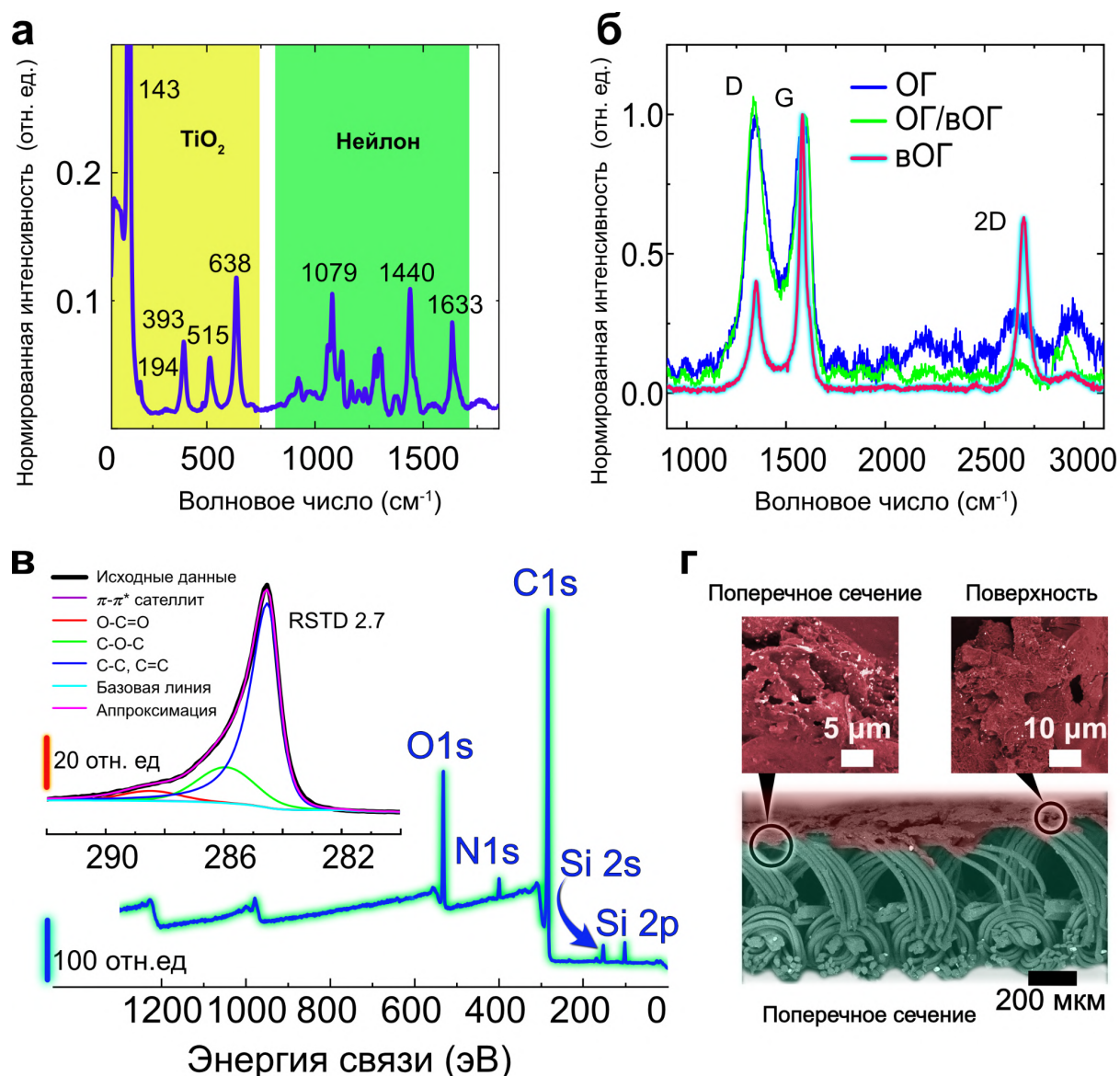


Рисунок 20 — а) Спектр КР исходного текстиля. б) Спектры КР после нанесения пленки ОГ и после лазерного облучения (с поверхности и с низлежащих волокон). в) Обзорный РФЭС спектр и спектр высокого разрешения с области C1s, полученный с композита ВОГ/текстиль. г) СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения композита ВОГ/текстиль.

Так как композитное покрытие ВОГ/текстиль планируется использовать в качестве мультисенсорной платформы, последним шагом в характеризации его свойств стало измерение поверхностного сопротивления. Поверхностное сопротивление композитного покрытия ВОГ/текстиль составило $87,6 \pm 36,2$ Ом/кв, что сопоставимо со значениями поверхностного сопротивления, представленными в литературе.

Суммируя полученные результаты характеристики и стабильность 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 всём видимом диапазоне. Таким образом, изменение оптических свойств приводит к ещё более интенсивному нагреву. Вследствие протекания процесса теплопереноса, в определённый момент температура на границе раздела вОГ/текстиль становится достаточной для плавления полимерных волокон. Собственно, наличие жидкой фазы полимера и обуславливает формирование композитного слоя, так как чешуйки вОГ проникают в расплав. При конденсации полимера они остаются интегрированными в его структуре, обеспечивая механическую стабильность композитного материала.

2.2.2.2. Мультисенсорная платформа на основе композита вОГ/текстиль

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. В данной работе было предложено проводить распознавание жестов за счёт мышечной активности мышц предплечья при воспроизведении того или иного жеста с помощью кисти. Для детектирования мышечной активности мы разместили изготовленный образец на предплечье добровольца (Рисунок 21а), на образец подавался постоянный ток. Регистрировалось изменение напряжения при воспроизведении различных жестов. На рисунке 21б показаны данные,

полученные при воспроизведении добровольцем трёх разных жестов, причём каждый из жестов был повторен троекратно. Полученные данные показывают, что каждый жест имеет различимый и отличный от других сигнал, который в достаточной мере воспроизводится при повторении одного и того же жеста. Кроме того, при возвращении кисти в начальное положение происходит восстановление сигнала до изначального уровня.

Расширяя линейку возможностей сенсора для считывания деформаций, возникающих в теле человека, мы испытали композит ВОГ/текстиль в качестве сенсора для распознавания речи. В данном случае сенсор был помещён над выступом гортани добровольца, и регистрация сигнала проводилась таким же образом, как и для считывания жестов (Рисунок 21в). Регистрация сигнала проводилась при троекратном произнесении добровольцем слов «Ok», «Pressure» и «Sensor». Полученные данные, представленные на рисунке 21г, показывают, что сигнал для каждого из слов имеет свою уникальную, но воспроизводимую форму. Более того, мы обнаружили, что при произнесении разных звуков, например, гортанного звука «А» и продолжительного звука «Р», сигнал может изменяться по-разному. Так, для гортанного звука «А» наблюдалось уменьшение напряжения, в то время как для продолжительного звука «Р» напряжение увеличивалось, показывая принципиальные различия в произнесении данных звуков.

Последней демонстрацией принципиальной возможности использования композита ВОГ/текстиль в качестве сенсора, регистрирующего деформации, возникающие в человеческом теле, является сенсор для измерения частоты сердечных сокращений. Для измерения ЧСС сенсор был размещён на сонной артерии добровольца (Рисунок 21в). Измерения проводили, повторяя протокол, описанный ранее. Полученные данные, представленные на рисунке 21д, наглядно демонстрируют изменения напряжения, сопряженные с сердцебиением. Более того, при детальном анализе сигнала можно выделить тоны пульса, соответствующие систоле и диастоле, а также дикротическую выемку. Частота сердечных сокращений, рассчитанная по полученным данным,

составила 76 ударов в минуту, что соответствует нормальным показателям для взрослого человека. Этот результат подтверждает эффективность использования композита ВОГ/текстиль в качестве неинвазивного и удобного сенсора для мониторинга жизненно важных показателей организма.[82]

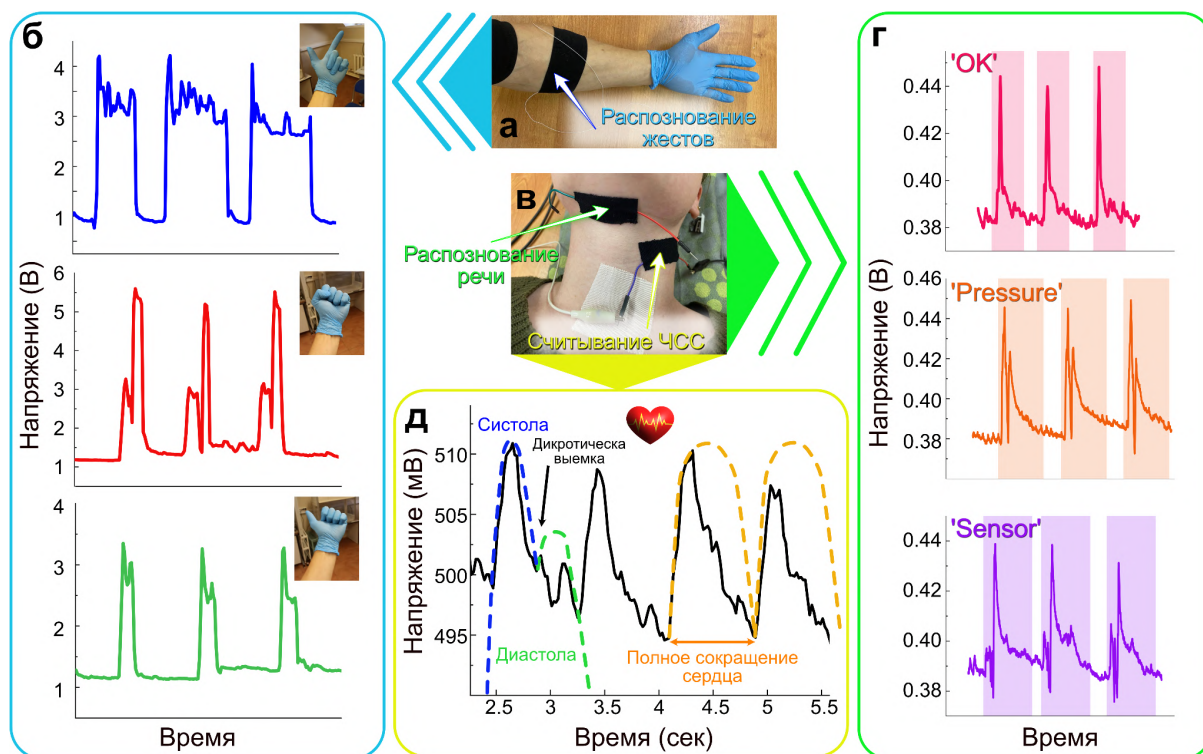


Рисунок 21 — а) Фотография расположения сенсора распознавания жестов. б) Сигнал, полученный с сенсора при воспроизведении добровольцем различных жестов. в) Фотография расположения сенсора распознавания речи и измерения ЧСС. г) Сигнал, полученный с сенсора при воспроизведении добровольцев различных слов. д) Сигнал, полученный с сенсора при измерении ЧСС.

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

Кроме того, высокую чувствительность сенсора также обуславливает структура композитного материала, которая содержит высококачественный вОГ на поверхности, в то время как на нижележащих волокнах остается слабовосстановленный или невосстановленный оксид графена. Наличие такой периодической структуры приводит к значительному изменению сопротивления даже при малых деформациях.

Переходя к реальным применениям, нами была куплена коммерчески доступная пара спортивных перчаток, состоящих из нейлона (70%), спандекса (20%) и полиэстера (10%). В данном случае концепция заключается в том, что композитные сенсоры можно изготовить непосредственно на полимерной перчатке. Например, сенсор считывает изгиб пальцев. Полностью повторяя экспериментальную процедуру, нами были получены проводящие композиты вОГ/текстиль на пальцах перчатки (Рисунок 22а). 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 22б), что в очередной раз подтверждает выдвинутый ранее принцип работы сенсора на основе вОГ/текстиль. Кроме того, полученные данные при различных углах изгиба пальца, представленные на рисунке 22в, показывают, что сигнал с сенсора изменяется по величине при изменении угла сгиба пальца. Большой угол сгиба даёт большее изменение сопротивления.

а

Распознавание жестов

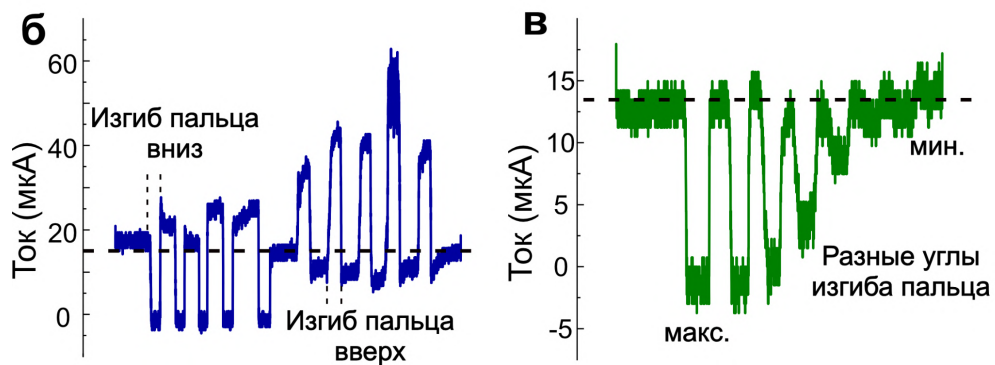


Рисунок 22 — а) Фотография внешнего вида перчатки, с изготовленными на ней сенсорами изгиба. б) Сигнал сенсора, полученный при сгибе пальца вниз и вверх. в) Сигнал сенсора, полученный при разных углах изгиба пальца вниз.

Заключение. Положение, выносимое на защиту.

Раздел 2 главы 2 посвящен получению лазерно-индуцированного композита ВОГ/текстиль. В разделе описан способ получения лазерно-индуцированного композита ВОГ/текстиль путём облучения пленок ОГ, нанесённых на текстиль (нейлон). Также приведена характеристика полученного композита различными методами физико-химического анализа. Было показано, что композит формируется в приповерхностном слое толщиной около 120 мкм. При этом, в связи с особенностью структуры ткани, поверхность представлена высококачественным ВОГ, в то время как на нижележащих волокнах наблюдается наличие слабовосстановленного или невосстановленного оксида графена. На основе данных характеристики был предложен механизм формирования лазерно-индуцированного композита ВОГ/текстиль. Механизм

закljučается в плавлении полимерных волокон и интеграции вОГ в них в процессе конденсации. Полученный композит был протестирован для применения в области носимых сенсоров для распознавания жестов, голоса и измерения частоты сердечных сокращений.

Положение, выносимое на защиту: Физико-химические процессы на границе раздела оксид графена/нейлон, приводящие к формированию механически прочного композитного покрытия с низким электрическим сопротивлением.

2.3 Лазерно-индуцированный композит вОГ/стекло

2.3.1. Экспериментальная часть

2.3.1.1. Формирование лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло

Пленка ОГ (Graphenea, концентрация 4 мг/мл) предварительно подвергалась ультразвуковой обработке в течении 5 минут, после чего наносилась на подложку из полиэтилентерефталата (толщина 0,7 мм) капельным методом в объеме 1,8 мкл/мм². После нанесения образец сушился при комнатной температуре до полного высыхания и формирования пленки ОГ.

Для формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло использовался метод лазерно-индуцированного обратного переноса. Для реализации данного метода поверх пленки ОГ, нанесенной на ПЭТ, помещалось предметное стекло, которое прижималось для уменьшения зазора между стеклом и ОГ. После чего образец подвергался лазерному облучению сквозь помещенное предметное стекло. Облучение производилось при помощи полупроводникового импульсного лазера с длиной волны 436 нм (мощность 1,42 Вт, длительность импульса 350 мкс).

2.3.1.2. Характеризация композита лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло

- **Сканирующая электронная микроскопия** использовалась для изучения морфологии поверхности и снятия изображений поперечного сечения.

Изображения, представленные в работе, были получены при регистрации вторичных электронов. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3LMU. **Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия** использовалась для анализа элементного состава образцов. Измерения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проводились с использованием AztecLive Advanced Ultim Max 40. Измерения проводились на базе центра коллективного пользования ТГУ.

- **Спектроскопия комбинационного рассеяния света** использовалась для отслеживания изменения химической структуры поверхности на каждом этапе модификации текстиля. Запись спектров проводилась с использованием научно-технического комплекса NTEGRA II, представляющего собой совмещенные КР спектрометр и атомно-силовой микроскоп. В работе использовался полупроводниковый лазер возбуждения с длиной волны 633 нм. Лазерный пучок был сфокусирован на образце при помощи объектива со 100× увеличением.

- **Измерения поверхностного сопротивления** проводились с использованием четырехконтактного метода измерения на микрозондовой станции MST 4000A. Микрозондовая станция MST 4000A позволяет размещать четыре зонда (изготовленные из вольфрама с золотым покрытием) на поверхности образца по углам квадрата со стороной 400 мкм. Для измерения падения напряжения использовался потенциостат/гальваностат Р-45Х. Поверхностное сопротивление рассчитывается по формуле:

$$R_{sheet} = \frac{2\pi V}{\ln(2)I} \quad (13)$$

где R_{sheet} - поверхностное сопротивление, I - ток, который подавался на два зонда, расположенных на одной стороне квадрата, V - падение напряжения, измеренное на двух зондах расположенных на параллельной стороне квадрата.

2.3.1.2. Моделирование методом конечных элементов

Метод конечных элементов использовался для моделирования лазерного нагрева. Моделирование выполнялось в программном обеспечении COMSOL

Multiphysics с использованием модуля Time-Dependent Heat Transfer in Solids. Лазерный пучок моделировался как тепловой поток, падающий ортогонально на поверхность с течением времени. Образец состоял из трех слоев снизу вверх: PET толщиной 0,65 мм, GO толщиной 6 мкм и стекло толщиной 1 мм. Мощность лазера была установлена равной 1423 мВт. Ширина лазерного импульса была установлена равной 9,4 мс с периодом 11,4 мс; диаметр лазерного пятна был измерен и установлен равным 148 мкм. Время нагрева было установлено как 2330 мс. Все параметры, используемые при моделировании, соответствуют экспериментальным.

2.3.1.3. Высокоскоростная съемка процесса лазерного облучения

Высокоскоростная видеосъемка производилась в одной точке высокоскоростной системой визуализации (изображение записывается путем подсветки образца лазером на парах CuBr).

2.3.2. Результаты и их обсуждение. Лазерно-индуцированный композит вОГ/стекло

Представленная схема на рисунке 23а показывает экспериментальный процесс лазерно-индуцированного формирования композита вОГ/стекло, который заключается в облучении пленки ОГ, нанесенной на 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.

Предварительно нами были выделены фазы протекания процесса, представленные на рисунке 23б. В первую очередь под действием лазерного излучения происходит процесс восстановления ОГ, который сопровождается выделением большого количества тепла. Помимо тепла, отщепление кислородсодержащих групп приводит к выделению продуктов реакции в виде газов, которые в свою очередь могут переносить чешуйки ОГ к стеклу. По мере

нарастания температуры, в условиях изолированной системы происходит плавление стекла и интеграция в него наиболее восстановленных (легких) частиц вОГ, получивших достаточную кинетическую энергию для их переноса в верхнюю подложку. Стоит обратить внимание, что температура плавления стекла выходит за пределы диапазона температурной стабильности ОГ, что при наличии кислорода должно приводить к разрушению материала. Однако наличие “условно изолированной” системы, при учете интенсивного выделения газов позволяет локально достигать атмосферы, обедненной кислородом, что приводит не только к сохранению структурной целостности вОГ, но и перестройки кристаллической решетки до состояния близкого к графену.

После лазерного облучения нами была исследована стеклянная подложка, имеющая в себе вкрапления вОГ, видимые даже невооруженным взглядом (рисунок 23в). При этом данные включения оставались неизменными даже после ультразвуковой обработки в течении 10 минут, что является первым индикатором формирования композитной структуры.

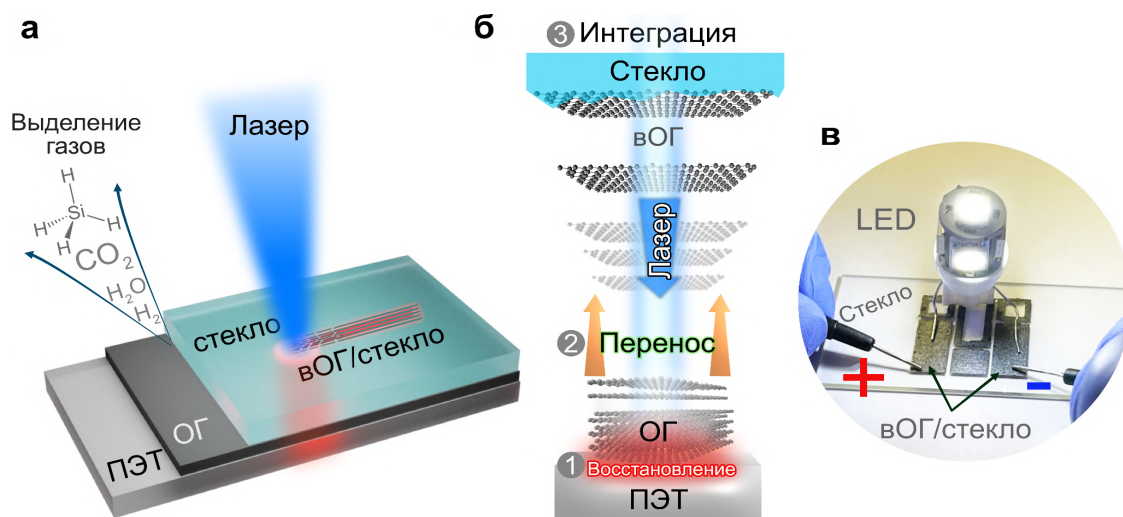


Рисунок 23 — а) Схематичное изображение эксперимента. б) Схема предложенного механизма протекания процесса лазерно-индуцированного обратного протокола. в) Фотография внешнего вида композита вОГ/стекло.

2.3.2.1 Характеризация лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло

В первую очередь структурные изменения были охарактеризованы с помощью КР спектроскопии. КР спектры полученные с композита вОГ/стекло

представляют собой типичный для углеродных набор пиков - D, G и 2D (Рисунок 24а). Неожиданным результатом стало то, что КР спектры в большинстве своем схожи со спектрами графена, а не восстановленного оксида графена. Такая схожесть была выявлена путем анализа полной ширины на полувысоте пика 2D, значение которой составило 60 см^{-1} , в то время как значение данного параметра для монослойного графена, полученного методом CVD, составляет 42 см^{-1} . При этом, например, для значения данного параметра в литературе показанного для химически восстановленного оксида графена составляет 90 см^{-1} , а наименьшее значение, достигнутое для лазерно-восстановленного оксида графена, составляет 68 см^{-1} . [83] Такая полная ширина на полувысоте пика 2D показывает наличие высококачественного ВОГ, который по своей структуре близок к многослойному графену.

Следующим шагом характеристики стало картирование КР спектров по поверхности. На рисунке 24б представлено наложение двух карт одной и той же области, первая из которых показывает интенсивность пика 2D, в то время как вторая показывает интенсивность пика LO кремния. По распределению сигналов КР по поверхности отчетливо видно, что существуют области, насыщенные углеродом и области, насыщенные кремнием, при том, что в данном случае сигнал кремния появляется вследствие восстановления стекла, так как стекло (SiO_2) не дает сигнала в КР спектроскопии. Из анализа распределения было отмечено, что в центре карты наблюдается область, в которой отсутствуют какие-либо сигналы, при этом данная область окружена областью, насыщенной кремнием. Далее по мере удаления от центра появляются области, насыщенные углеродом. Такое распределение сигналов КР было связано с распределением мощности в лазерном пучке, которое описывается Гауссовой линией. То есть в центре лазерного пятна наблюдается наиболее высокая мощность и, соответственно, наиболее высокая температура, которая приводит к интенсивной абляции материала, после того как композит был сформирован. Далее следуя уменьшению мощности в лазерном пучке, появляются области

кремния и вОГ, причины и механизм появления которых будут рассмотрены ниже.

Морфология поверхности композита вОГ/стекло была исследована с помощью СЭМ. На полученном изображении наблюдается морфология поверхности характерная для восстановленного оксида графена, который представлен в форме “хлопьев” (Рисунок 24в). Далее с помощью ЭДС нами были получены карты распределения элементов по поверхности, на которых также, как и на картах КР, выделяются области, насыщенные кремнием и углеродом (Рисунок 24г). Однако в данном случае области, насыщенные кремнием, могут быть отнесены как к восстановленному кремнию, так и к стеклу вследствие того, что метод анализа не дает информацию о химических связях, а в чистом виде показывает наличие того или иного элемента на поверхности. Помимо поверхности, нами были получены изображения поперечного сечения, которые имеют отчетливо различимые границы между композитом вОГ/стекло на поверхности и объемом стеклянной подложки (Рисунок 24д). Толщина полученного композитного слоя составила 20 мкм.

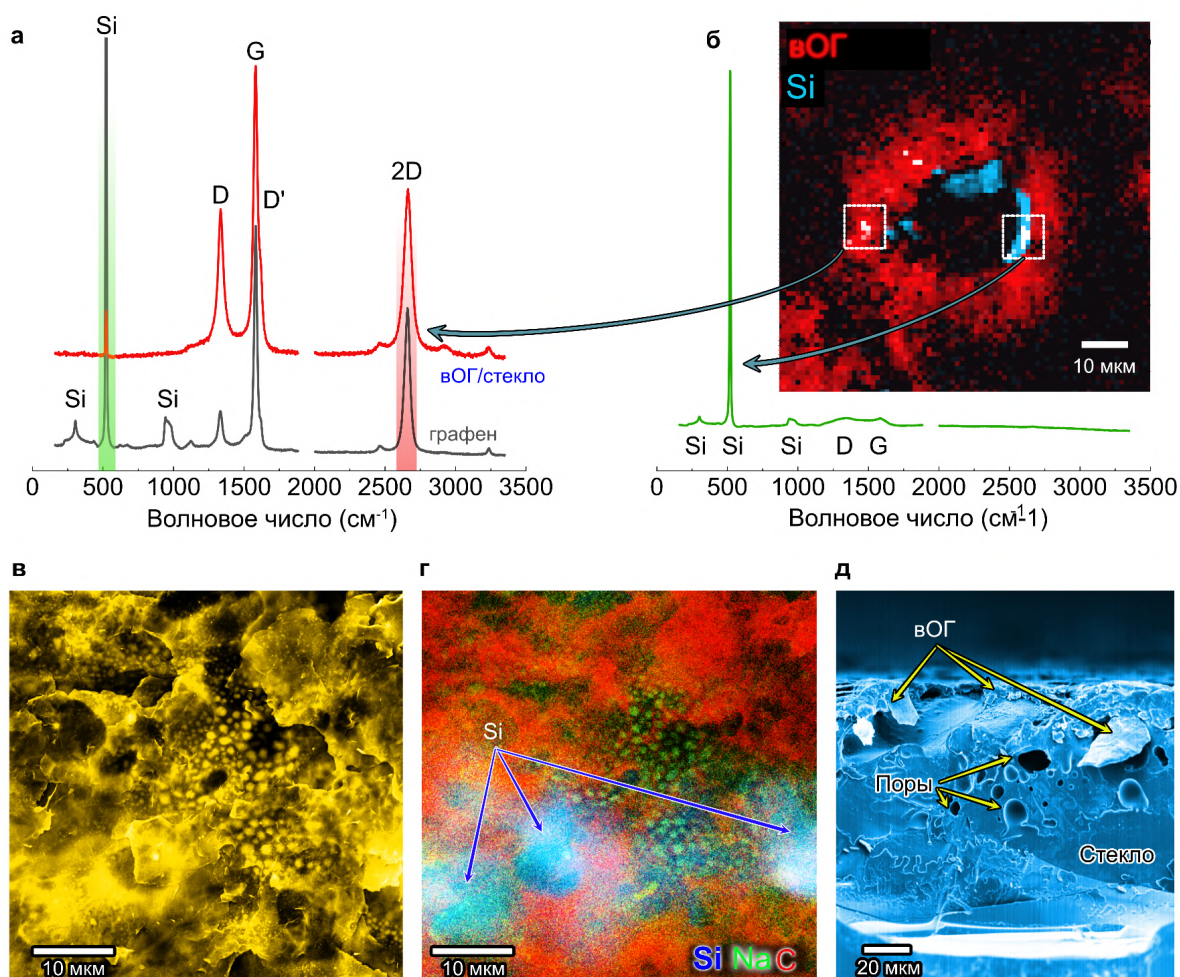


Рисунок 24 — а) Спектры КР композита вОГ/стекло и монослойного графена. б) Картирование КР спектров по поверхности. в) СЭМ изображение поверхности вОГ/стекло. г) Изображение ЭДС поверхности вОГ/стекло. д) СЭМ изображение поперечного сечения композита вОГ/стекло.

Заключительным этапом характеристики химической структуры композита вОГ/стекло стало измерение спектров РФЭС. Полученные обзорные спектры отражают наличие в структуре кислорода, углерода и кремния (Рисунок 25а). Спектр высокого разрешения с области $C1s$ были разложены на компоненты, соответствующие связям $C-C/C=C$ (285,5 эВ), $C-O-C$ (285 эВ) и $O-C=O$ (288 эВ), при этом данный спектр показывает высокую степень восстановления оксида графена, о чем свидетельствует высокое соотношение интенсивностей пика $C-C/C=C$ к пикам отнесенным к углероду, связанному с кислородом (Рисунок 25б). В тоже время, спектры высокого разрешения с области $Si2p$ представлены всего одним пиком отнесенным к диоксиду кремния

(Рисунок 25в), что противоречит результатам, полученным методом КР спектроскопии. Такое расхождение между двумя данными методами может быть объяснено неравномерным распределением кремниевых кластеров по поверхности, в то время как присутствие SiO_2 ожидается на всей поверхности. РФЭС спектры также были записаны с нижней подложки (ВОГ/ПЭТ). Наибольшим отличием в спектральных данных стало наличие пика связанного с карбидом кремния в спектрах высокого разрешения с области $\text{Si}2p$ (Рисунок 25г). Кроме того, в структуре ВОГ/ПЭТ наблюдается большее присутствие углерода, связанного с кислородом, что объясняется структурными особенностями подложки ПЭТ, которая содержит данные связи.

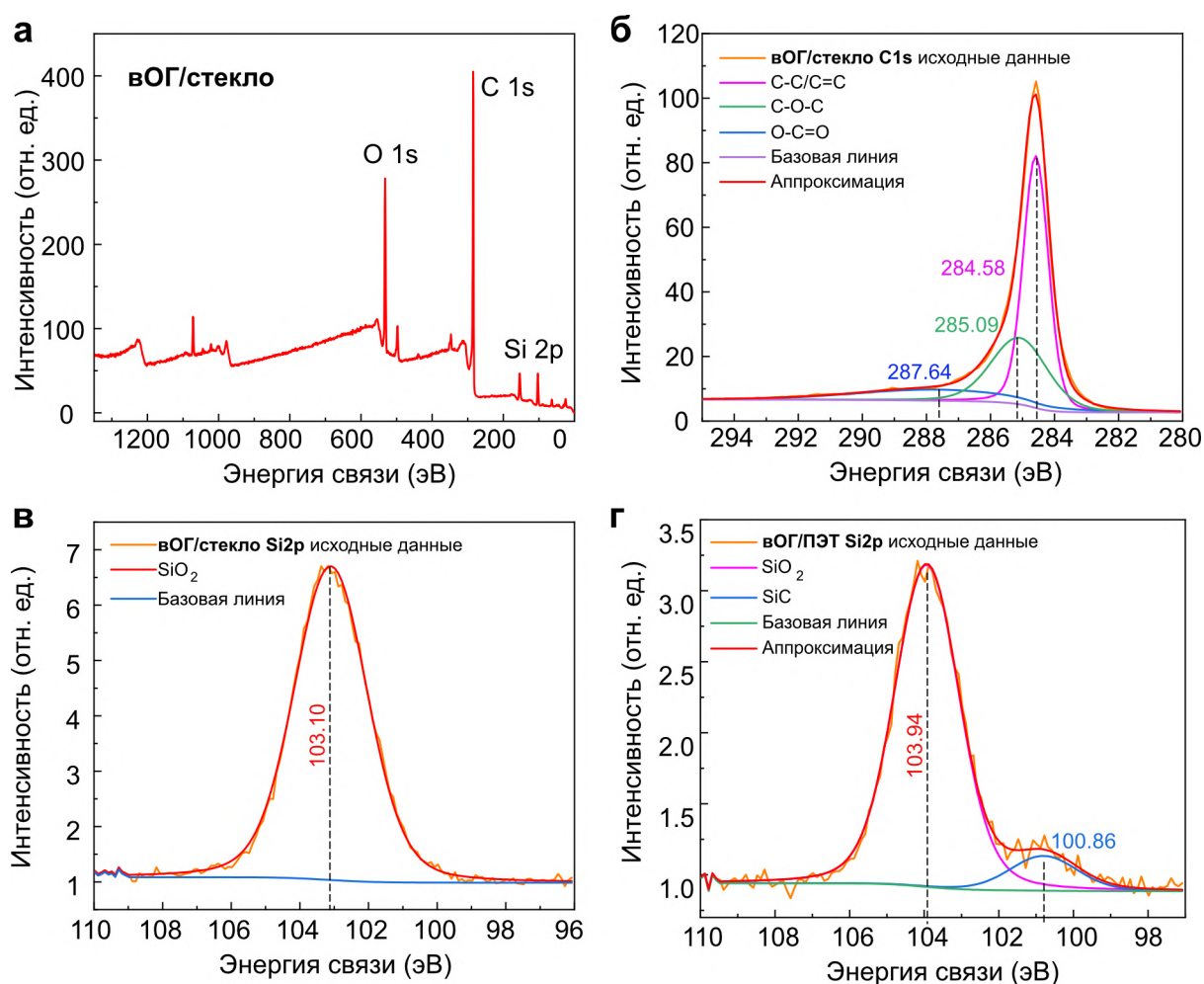


Рисунок 25 — а) Обзорный РФЭС спектр, полученный с поверхности ВОГ/стекло. б) РФЭС спектр высокого разрешения с области $\text{C}1s$ полученный с поверхности ВОГ/стекло. г) РФЭС спектр высокого разрешения с области $\text{Si}2p$ полученный с поверхности ВОГ/стекло. д) РФЭС спектр высокого разрешения с области $\text{Si}2p$ полученный с поверхности ВОГ/ПЭТ.

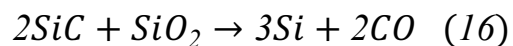
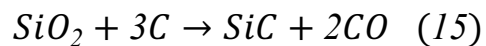
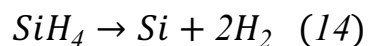
Так как изначальная цель заключалась в создании проводящего композита вОГ/стекло, нами было измерено поверхностное сопротивление образцов, которое составило 160 ± 40 Ом/кв. Также поверхностное сопротивление было измерено на образцах после обработки ультразвуком в течении 5 минут и полученные значения показали что ультразвуковая обработка не приводит к изменению электрических свойств. Стабильность поверхностного сопротивления при ультразвуковой обработке в очередной раз подтверждает формирование композитной структуры.

2.3.2.2. Механизм лазерно-индуцированного формирования композита вОГ/стекло

Суммируя результаты характеристики можно описать механизма формирования композита вОГ/стекло в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса. В первую очередь происходит восстановление оксида графена, сопровождающееся локальным ростом температуры и выделением газовых продуктов реакции. Выделение газовых продуктов способствует формированию обедненной кислородом атмосфере, что препятствует повторному окислению вОГ. С другой стороны, выделение газовых продуктов способствует процессу массопереноса вОГ к стеклу. Под воздействием высоких температур происходит плавление стекла и интеграция перенесенного вОГ в расплав. При этом в данном случае, учитывая скорость сканирования и частоту следования импульсов на одну точку приходится несколько импульсов, что означает, что при облучении после лазерно-индуцированного обратного переноса запускается процесс лазерно-индуцированного прямого переноса, где оксид графена, интегрированный в поверхность стекла, переносится обратно на нижнюю подложку, при этом данные процессы происходят циклически. Такие циклические процессы совместно с явлением конвекции Бенарда-Марангони объясняют появление областей, в которых отсутствовал сигнал в КР спектроскопии. Присутствие конвективного массопереноса было подтверждено путем высокоскоростной видеозаписи процесса лазерной обработки, в которой

отчетливо видно так называемое “биение” расплава, вызванное конвекцией Бенарда-Марангони.[84]

Также помимо зоны отсутствия сигнала КР, нами 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.[85] 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.[86]



Так как предложенные механизмы формирования композита ВОГ/стекло и появление кремниевых кластеров предполагают наличие высоких температур, нами была подготовлена модель для оценки температур, достигаемых в процессе лазерного облучения. При моделировании использовались все параметры, полностью повторяющие экспериментальные, за исключение 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 26), что существенно превышает температуру плавления стекла и подтверждает описанный выше механизм формирования композита.

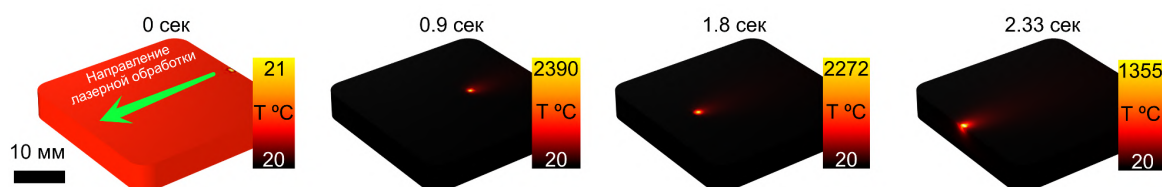


Рисунок 26 — Модель лазерного нагрева при облучении образца стекло/ОГ/ПЭТ в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса.

Заключение. Положение выносимое на защиту

Раздел 3 главы 2 посвящен получению композита вОГ/стекло в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса. В разделе описан способ получения лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло путем облучения пленок ОГ, в конфигурации лазерно-индуцированного обратного переноса. Также приведена характеристика полученного композита, различными методами физико-химического анализа. Было показано, что композит формируется в приповерхностном слое толщиной ~ 20 мкм, при этом в связи с достижением высоких температур (более 2000 °C по результатам моделирования) поверхность представлена высококачественным вОГ, близким по структуре к монослойному графену. Достижение высоких температур также обуславливает восстановление стекла с формированием кремниевых кластеров. Механизм формирования лазерно-индуцированного композита вОГ/стекло включает в себя восстановление оксида графена, перенос вОГ к стеклу, расположенному над ним и интеграцию вОГ в расплав стекла.

Положение, выносимое на защиту: Физико-химические аспекты процессов интеграции оксида графена в стекло в условиях фото- и фототермоактивации 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 независимость кинетики протекания процесса восстановления от толщины пленки оксида графена, мощности лазерного излучения, температуры образца и энергии кванта.

При этом измерения Рамановской термометрии показали наличие существенного фототермического нагрева при относительно высоких мощностях лазерного излучения. Наличие фототермического нагрева было далее использовано для создания лазерно-индуцированных композитных структур, в которых восстановленный оксид графена использовался в качестве проводящего наполнителя.

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.

Таким образом все исследования, сделанные в рамках диссертационной работы, согласуются между собой и показывают разные аспекты протекания процесса лазерного восстановления оксида графена.

Список сокращений, принятых в рукописи

КР – комбинационное рассеяние света;

ОГ – оксид графена;

вОГ – восстановленный оксид графена;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

ИТО – оксид индия олова;

SiNWs – кремниевые нанопроволоки;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

CPD – контактная разность потенциалов;

ИК – инфракрасное излучение;

ПЭТ – полиэтилен терефталат;

Mod-G – графен, функционализированный солями диазония;

LMod-G – обработанный лазером графен, функционализированный солями диазония;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

CVD – осаждение из газовой фазы;

ЧСС – частота сердечных сокращений.

Список литературы

1. Urade, A. R. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review / A. R. Urade, I. Lahiri, K. S. Suresh // JOM (Warrendale, Pa. : 1989). — 2023. — Vol. 75. — № 3. — P. 614.
2. Lim, S. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy / S. Lim, H. Park, G. Yamamoto, C. Lee, J. W. Suk // Nanomaterials (Basel, Switzerland). — 2021. — Vol. 11. — № 10.
3. Liu, X. Facile fabrication of ultrathin graphene film with ultrahigh electrical conductivity and superb electromagnetic interference shielding effectiveness / X. Liu, W. Wu, B. Guo, M. Cui, H. Ma, Z. Zhang, R. Zhang // Journal of materials chemistry. C, Materials for optical and electronic devices. — 2021. — Vol. 9. — № 1. — P. 214.
4. Zhang, F. Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications / F. Zhang, K. Yang, G. Liu, Y. Chen, M. Wang, S. Li, R. Li // Composites. Part A, Applied science and manufacturing. — 2022. — Vol. 160. — № 107051. — P. 107051.
5. Rodriguez, R. D. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics / R. D. Rodriguez, A. Khalelov, P. S. Postnikov, A. Lipovka, E. Dorozhko, I. Amin, G. V. Murastov, J.-J. Chen, W. Sheng, M. E. Trusova, M. M. Chehimi, E. Sheremet // Materials horizons. — 2020. — Vol. 7. — № 4. — P. 1030.
6. Lipovka, A. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering / A. Lipovka, I. Petrov, M. Fatkullin, G. Murastov, A. Ivanov, N. E. Villa, S. Shchadenko, A. Averkiev, A. Chernova, F. Gubarev, M. Saqib, W. Sheng, J.-J. Chen, O. Kanoun, I. Amin, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // Carbon. — 2022. — Vol. 194. — P. 154.
7. Robinson, J. T. Properties of fluorinated graphene films / J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, E. S. Snow // Nano letters. — 2010. — Vol. 10. — № 8. — P. 3001.
8. Padamata, S. K. Fluorination of two-dimensional graphene: A review / S. K. Padamata, A. Yasinskiy, S. Stopic, B. Friedrich // Journal of fluorine chemistry. — 2022. — Vol. 255-256. — № 109964. — P. 109964.
9. Guérin, K. Synthesis and characterization of highly fluorinated graphite containing sp^2 and sp^3 carbon / K. Guérin, J. P. Pinheiro, M. Dubois, Z. Fawal, F. Masin, R. Yazami, A. Hamwi // Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society. — 2004. — Vol. 16. — № 9. — P. 1786.
10. Delabarre, C. Highly fluorinated graphite prepared from graphite fluoride formed using BF_3 catalyst / C. Delabarre, K. Guérin, M. Dubois, J. Giraudet, Z. Fawal, A.

Hamwi // Journal of fluorine chemistry. — 2005. — Vol. 126. — № 7. — P. 1078.

11. Struzzi, C. Probing plasma fluorinated graphene via spectromicroscopy / C. Struzzi, M. Scardamaglia, N. Reckinger, H. Sezen, M. Amati, L. Gregoratti, J.-F. Colomer, C. Ewels, R. Snyders, C. Bittencourt // Physical chemistry chemical physics: PCCP. — 2017. — Vol. 19. — № 46. — P. 31418.

12. Matsumoto, Y. Photoreaction of graphene oxide nanosheets in water / Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Ida, S. Hayami, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, S. Amano // The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces. — 2011. — Vol. 115. — № 39. — P. 19280.

13. Sharif, A. Extensive reduction of graphene oxide on thin polymer substrates by ultrafast laser for robust flexible sensor applications / A. Sharif, N. Farid, A. Collins, A. Jilani, G. M. O'Connor // Applied surface science. — 2023. — Vol. 613. — № 156067. — P. 156067.

14. Murastov, G. V. Laser reduction of graphene oxide: local control of material properties / G. V. Murastov, A. A. Lipovka, M. I. Fatkullin, R. D. Rodriguez, E. S. Sheremet // Physics--Uspekhi. — 2023. — Vol. 66. — № 11.

15. Singh, R. K. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications / R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh // RSC advances. — 2016. — Vol. 6. — № 69. — P. 64993.

16. Brodie, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // Philosophical transactions of the Royal Society of London. — 1859. — Vol. 149. — № 0. — P. 249.

17. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / L. Staudenmaier // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. — 1898. — Vol. 31. — № 2. — P. 1481.

18. Hummers, W. S., Jr Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman // Journal of the American Chemical Society. — 1958. — Vol. 80. — № 6. — P. 1339.

19. Lerf, A. Structure of graphite oxide revisited / A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski // The journal of physical chemistry. B. — 1998. — Vol. 102. — № 23. — P. 4477.

20. Shang, J. The origin of fluorescence from graphene oxide / J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, G. G. Gurzadyan // Scientific reports. — 2012. — Vol. 2. — P. 792.

21. Zhang, X.-F. Dual fluorescence of graphene oxide: a time-resolved study / X.-F. Zhang, X. Shao, S. Liu // The journal of physical chemistry. A. — 2012. — Vol. 116. — № 27. — P. 7308.

22. Eda, G. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide / G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla // *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.). — 2010. — Vol. 22. — № 4. — P. 505.
23. Li, D. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets / D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace // *Nature nanotechnology*. — 2008. — Vol. 3. — № 2. — P. 101.
24. Galande, C. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide / C. Galande, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman, P. M. Ajayan // *Scientific reports*. — 2011. — Vol. 1. — P. 85.
25. Luo, Z. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide / Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, J. M. Kikkawa // *Applied physics letters*. — 2009. — Vol. 94. — № 11. — P. 111909.
26. Stankovich, S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Carbon*. — 2007. — Vol. 45. — № 7. — P. 1558.
27. Wang, R. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms / R. Wang, Y. Wang, C. Xu, J. Sun, L. Gao // *RSC Advances*. — 2012. — Vol. 3. — № 4. — P. 1194.
28. Agarwal, V. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review / V. Agarwal, P. B. Zetterlund // *Chemical engineering journal* (Lausanne, Switzerland: 1996). — 2021. — Vol. 405. — № 127018. — P. 127018.
29. Lahti, P. M. Aziridinamine chemistry, I. -- Thermal decomposition of and -2,3-diphenylaziridinamine / P. M. Lahti // *Tetrahedron letters*. — 1983. — Vol. 24. — № 23. — P. 2339.
30. Fan, Z. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder / Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao // *Carbon*. — 2010. — Vol. 48. — № 5. — P. 1686.
31. Mei, X. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature / X. Mei, J. Ouyang // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49. — № 15. — P. 5389.
32. Dreyer, D. R. Reduction of graphite oxide using alcohols / D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Vol. 21. — № 10. — P. 3443.

33. Guex, L. G. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry / L. G. Guex, B. Sacchi, K. F. Peuvot, R. L. Andersson, A. M. Pourrahimi, V. Ström, S. Farris, R. T. Olsson // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — № 27. — P. 9562.
34. Kuang, B. Chemical reduction dependent dielectric properties and dielectric loss mechanism of reduced graphene oxide / B. Kuang, W. Song, M. Ning, J. Li, Z. Zhao, D. Guo, M. Cao, H. Jin // *Carbon*. — 2018. — Vol. 127. — P. 209.
35. Ren, P.-G. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate / P.-G. Ren, D.-X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z.-M. Li // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22. — № 5. — P. 055705.
36. Park, S. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping / S. Park, Y. Hu, J. O. Hwang, E.-S. Lee, L. B. Casabianca, W. Cai, J. R. Potts, H.-W. Ha, S. Chen, J. Oh, S. O. Kim, Y.-H. Kim, Y. Ishii, R. S. Ruoff // *Nature communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 638.
37. Tegou, E. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications / E. Tegou, G. Pseiropoulos, M. K. Filippidou, S. Chatzandroulis // *Microelectronic engineering*. — 2016. — Vol. 159. — P. 146.
38. Sánchez-Campos, D. Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide / D. Sánchez-Campos, V. Rodríguez-Lugo, F. C. Sánchez-Vargas, D. Mendoza-Anaya, E. S.- Rodríguez, L. E.- Alarcón, M. I. Reyes-Valderrama // *Materials chemistry and physics*. — 2020. — Vol. 242. — № 122325. — P. 122325.
39. Saleem, H. et al. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide / H. Saleem, M. Haneef, H. Y. Abbasi // *Materials chemistry and physics*. — 2018. — Vol. 204. — P. 1.
40. Huh, S. H. Thermal Reduction of Graphene Oxide / S. H. Huh // 2011.
41. Yang, Z. Pyrolysis mechanisms of graphene oxide revealed by ReaxFF molecular dynamics simulation / Z. Yang, Y. Sun, F. Ma, Y. Lu, T. Zhao // *Applied surface science*. — 2020. — Vol. 509. — № 145247. — P. 145247.
42. Voiry, D. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide / D. Voiry, J. Yang, J. Kupferberg, R. Fullon, C. Lee, H. Y. Jeong, H. S. Shin, M. Chhowalla // *Science (New York, N.Y.)*. — 2016. — Vol. 353. — № 6306. — P. 1413.
43. Tu, N. D. K. Remarkable conversion between n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature / N. D. K. Tu, J. Choi, C. R. Park, H. Kim // *Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society*. —

2015. — Vol. 27. — № 21. — P. 7362.

44. Alotaibi, F. Scanning atmospheric plasma for ultrafast reduction of graphene oxide and fabrication of highly conductive graphene films and patterns / F. Alotaibi, T. T. Tung, M. J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D. N. H. Tran, D. Losic // *Carbon*. — 2018. — Vol. 127. — P. 113.

45. Yang, C. Fast room-temperature reduction of graphene oxide by methane/argon plasma for flexible electronics / C. Yang, J. Gong, P. Zeng, X. Yang, R. Liang, Q. Ou, S. Zhang // *Applied surface science*. — 2018. — Vol. 452. — P. 481.

46. Xue, B. A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction / B. Xue, Y. Zou, Y. Yang // *Journal of materials science*. — 2017. — Vol. 52. — № 21. — P. 12742.

47. Wu, T. Surface plasmon resonance-induced visible light photocatalytic reduction of graphene oxide: using Ag nanoparticles as a plasmonic photocatalyst / T. Wu, S. Liu, Y. Luo, W. Lu, L. Wang, X. Sun // *Nanoscale*. — 2011. — Vol. 3. — № 5. — P. 2142.

48. Akhavan, O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol / O. Akhavan // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49. — № 1. — P. 11.

49. Cote, L. J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite / L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131. — № 31. — P. 11027.

50. Hou, W.-C. Photochemical transformation of graphene oxide in sunlight / W.-C. Hou, I. Chowdhury, D. G. Goodwin Jr, W. M. Henderson, D. H. Fairbrother, D. Bouchard, R. G. Zepp // *Environmental science & technology*. — 2015. — Vol. 49. — № 6. — P. 3435.

51. Guardia, L. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation / L. Guardia, S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, R. Rozada, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — № 3. — P. 1014.

52.

53. Bhattacharjya, D. Fast and controllable reduction of graphene oxide by low-cost CO₂ laser for supercapacitor application / D. Bhattacharjya, C.-H. Kim, J.-H. Kim, I.-K. You, J. B. In, S.-M. Lee // *Applied surface science*. — 2018. — Vol. 462. — P. 353.

54. Gómez-Mancebo, M. B. Comparison of Thermal and Laser-Reduced Graphene Oxide Production for Energy Storage Applications / M. B. Gómez-Mancebo, R.

Fernández-Martínez, A. Ruiz-Perona, V. Rubio, P. Bastante, F. García-Pérez, F. Borlaf, M. Sánchez, A. Hamada, A. Velasco, Y. K. Ryu, F. Calle, L. J. Bonales, A. J. Quejido, J. Martínez, I. Rucandio // *Nanomaterials* (Basel, Switzerland). — 2023. — Vol. 13. — № 8.

55. Tran, T. X. Laser-Induced Reduction of Graphene Oxide by Intensity-Modulated Line Beam for Supercapacitor Applications / T. X. Tran, H. Choi, C. H. Che, J. H. Sul, I. G. Kim, S.-M. Lee, J.-H. Kim, J. B. In // *ACS applied materials & interfaces*. — 2018. — Vol. 10. — № 46. — P. 39777.

56. de Lima, B. S. et al. Wavelength effect of ns-pulsed radiation on the reduction of graphene oxide / B. S. de Lima, M. I. B. Bernardi, V. R. Mastelaro // *Applied surface science*. — 2020. — Vol. 506. — № 144808. — P. 144808.

57. Gengler, R. Y. N. Revealing the ultrafast process behind the photoreduction of graphene oxide / R. Y. N. Gengler, D. S. Badali, D. Zhang, K. Dimos, K. Spyrou, D. Gournis, R. J. D. Miller // *Nature communications*. — 2013. — Vol. 4. — P. 2560.

58. Prezioso, S. Large area extreme-UV lithography of graphene oxide via spatially resolved photoreduction / S. Prezioso, F. Perrozzi, M. Donarelli, F. Bisti, S. Santucci, L. Palladino, M. Nardone, E. Treossi, V. Palermo, L. Ottaviano // *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. — 2012. — Vol. 28. — № 12. — P. 5489.

59. Chuquitarqui, A. New fabrication method for producing reduced graphene oxide flexible electrodes by using a low-power visible laser diode engraving system / A. Chuquitarqui, L. C. Cotet, M. Baia, E. György, K. Magyari, L. Barbu-Tudoran, L. Baia, M. Díaz-González, C. Fernández-Sánchez, A. Pérez Del Pino // *Nanotechnology*. — 2020. — Vol. 31. — № 32. — P. 325402.

60. Longo, A. Graphene oxide prepared by graphene nanoplatelets and reduced by laser treatment / A. Longo, R. Verucchi, L. Aversa, R. Tatti, A. Ambrosio, E. Orabona, U. Coscia, G. Carotenuto, P. Maddalena // *Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28. — № 22. — P. 224002.

61. Arul, R. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement / R. Arul, R. N. Oosterbeek, J. Robertson, G. Xu, J. Jin, M. C. Simpson // *Carbon*. — 2016. — Vol. 99. — P. 423.

62. Zhao, X. Ultrafast carrier dynamics and saturable absorption of solution-processable few-layered graphene oxide / X. Zhao, Z.-B. Liu, W.-B. Yan, Y. Wu, X.-L. Zhang, Y. Chen, J.-G. Tian // *Applied physics letters*. — 2011. — Vol. 98. — № 12. — P. 121905.

63. Doerk, G. S. Temperature dependence of Raman spectra for individual silicon nanowires / G. S. Doerk, C. Carraro, R. Maboudian // *Physical review. B, Condensed*

matter and materials physics. — 2009. — Vol. 80. — № 7.

64. Saltonstall, C. B. Single element Raman thermometry / C. B. Saltonstall, J. Serrano, P. M. Norris, P. E. Hopkins, T. E. Beechem // *The Review of scientific instruments*. — 2013. — Vol. 84. — № 6. — P. 064903.

65. Ma, B. The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide / B. Ma, R. D. Rodriguez, A. Ruban, S. Pavlov, E. Sheremet // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. — 2019. — Vol. 21. — № 19. — P. 10125.

66. Physics and applications of graphene - experiments / 2011.

67. Negishi, R. Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy / R. Negishi, K. Takashima, Y. Kobayashi // *Japanese journal of applied physics* (2008). — 2018. — Vol. 57. — № 6S1. — P. 06HD02.

68. Nan, C.-W. Physical properties of composites near percolation / C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma // *Annual review of materials research*. — 2010. — Vol. 40. — № 1. — P. 131.

69. Trionfi, A. Direct imaging of current paths in multiwalled carbon nanofiber polymer nanocomposites using conducting-tip atomic force microscopy / A. Trionfi, D. A. Scrymgeour, J. W. P. Hsu, M. J. Arlen, D. Tomlin, J. D. Jacobs, D. H. Wang, L.-S. Tan, R. A. Vaia // *Journal of applied physics*. — 2008. — Vol. 104. — № 8. — P. 083708.

70. Marsden, A. J. Electrical percolation in graphene-polymer composites / A. J. Marsden, D. G. Papageorgiou, C. Vallés, A. Liscio, V. Palermo, M. A. Bissett, R. J. Young, I. A. Kinloch // *2d materials*. — 2018. — Vol. 5. — № 3. — P. 032003.

71. Steurer, P. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide / P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt // *Macromolecular rapid communications*. — 2009. — Vol. 30. — № 4-5. — P. 316.

72. Vasileiou, A. A. A noncovalent compatibilization approach to improve the filler dispersion and properties of polyethylene/graphene composites / A. A. Vasileiou, M. Kontopoulou, A. Docoslis // *ACS applied materials & interfaces*. — 2014. — Vol. 6. — № 3. — P. 1916.

73. Guo, Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior / Y. Guo, C. Bao, L. Song, B. Yuan, Y. Hu // *Industrial & engineering chemistry research*. — 2011. — Vol. 50. — № 13. — P. 7772.

74. Eswaraiah, V. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding

/ V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, S. Ramaprabhu // *Macromolecular materials and engineering*. — 2011. — Vol. 296. — № 10. — P. 894.

75. Lee, Y. R. Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method / Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, B. K. Kim // *Macromolecular chemistry and physics*. — 2009. — Vol. 210. — № 15. — P. 1247.

76. Stankovich, S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Nature*. — 2006. — Vol. 442. — № 7100. — P. 282.

77. Murastov, G. et al. Flexible and water-stable graphene-based electrodes for long-term use in bioelectronics / G. Murastov, E. Bogatova, K. Brazovskiy, I. Amin, A. Lipovka, E. Dogadina, A. Cherepnyov, A. Ananyeva, E. Plotnikov, V. Ryabov, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // *Biosensors & bioelectronics*. — 2020. — Vol. 166. — P. 112426.

78. Fatkullin, M. Nanomaterials/polymer-integrated flexible sensors: A full-laser-processing approach for real-time analyte monitoring / M. Fatkullin, E. Dogadina, I. 'ya Bril', A. Ivanov, A. Matkovic, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // *IEEE sensors journal*. — 2024. — Vol. 24. — № 9. — P. 13816.

79. Balachandran, U. Raman spectra of titanium dioxide / U. Balachandran, N. G. Eror // *Journal of solid state chemistry*. — 1982. — Vol. 42. — № 3. — P. 276.

80. Menchaca, C. Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation / C. Menchaca, A. Alvarez-Castillo, G. Martinez-Barrera, H. Lopez-Valdivia, H. Carrasco, V. M. Castano // *International Journal of Materials and Product Technology*. — 2003.

81. Hun, S. Thermal reduction of graphene oxide / S. Hun // *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. — 2011.

82. Avram, R. Real-world heart rate norms in the Health eHeart study / R. Avram, G. H. Tison, K. Aschbacher, P. Kuhar, E. Vittinghoff, M. Butzner, R. Runge, N. Wu, M. J. Pletcher, G. M. Marcus, J. Olgin // *NPJ digital medicine*. — 2019. — Vol. 2. — P. 58.

83. Antonelou, A. Efficient defect healing and ultralow sheet resistance of laser-assisted reduced graphene oxide at ambient conditions / A. Antonelou, L. Sygellou, K. Vrettos, V. Georgakilas, S. N. Yannopoulos // *Carbon*. — 2018. — Vol. 139. — P. 492.

84. Rudenko, A. High-frequency periodic patterns driven by non-radiative fields coupled with Marangoni convection instabilities on laser-excited metal surfaces / A.

Rudenko, A. Abou-Saleh, F. Pigeon, C. Mauclair, F. Garrelie, R. Stoian, J. P. Colombier // *Acta materialia*. — 2020. — Vol. 194. — P. 93.

85. Jasinski, J. M. Silicon chemical vapor deposition one step at a time: fundamental studies of silicon hydride chemistry / J. M. Jasinski, S. M. Gates // 2002.

86. Wai, C. M. Free energy minimization calculation of complex chemical equilibria: Reduction of silicon dioxide with carbon at high temperature / C. M. Wai, S. G. Hutchison // *Journal of chemical education*. — 1989. — Vol. 66. — № 7. — P. 546.