

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Murastov Gennadiy', is written over the text 'На правах рукописи'.

Мурастов Геннадий

**Химические трансформации тонких пленок оксида
графена на поверхности полимера под действием
лазерного облучения**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", г. Томск.

Научный руководитель: ИШХБМТ ТПУ PhD, профессор
Шермет Евгения Сергеевна

Официальные оппоненты:

Окотруб Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов федерального государственного бюджетного учреждения науки, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Маньшина Алина Анвяровна, доктор химических наук, профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, зам директора института химии по науке Санкт-Петербургского государственного университета, Институт химии, г. Санкт-Петербург.

Защита состоится "28" февраля 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55; и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «29» декабря 2022 г.

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



М.В. Киргина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Графен - уникальный материал, представляющий монослой атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации и имеющий нулевую запрещенную зону, высокую подвижность зарядов, механическую прочность и теплопроводность.¹ Известно, что геометрия и химия поверхности играет ключевую роль в проявляемых свойствах наноматериалов. В связи с этим развивается целое направление синтеза, функционализации, восстановления и модификации графена.² Так, различная степень функционализации кислородсодержащими группами (карбонильной (C=O), карбоксильной -COOH, эпоксидами (оксиранами) и пр.) графенового монослоя позволяет изменять гидрофильность, проводимость, оптические характеристики материала в значительном интервале. Более того, различное соотношение данных групп позволяет получать материал с различной степенью “окисления\восстановления”, что напрямую влияет на его свойства.

Одним из перспективных методов трансформации структуры оксида графена (ОГ) является лазерная обработка пленок и суспензий ОГ. Возможность локальной обработки и тонкой регулировки параметров облучения позволяют получать (в комбинации с другими материалами) органические светодиоды, полевые транзисторные устройства, солнечные панели, гибкие прозрачные токопроводящие пленки в составе тачскринов и дисплеев, суперконденсаторы, датчики различного назначения и др.^{3,4}

В свою очередь, гибкая электроника требует получения стабильных структур на гибких полимерных подложках. Поэтому в данной работе рассматривается не только механизмы воздействия лазерного излучения на трансформации функционализированного кислородными группами графена, но и поиск путей стабилизации полученных структур на поверхности пластиков.

¹ Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2007. Vol. 6, № 3. P. 183–191.

² Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials // Composites Part B. Elsevier, 2017. Vol. 121. P. 34–57.

³ Du J. et al. 25th anniversary article: carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices // Adv. Mater. 2014. Vol. 26, № 13. P. 1958–1991.

⁴ Han T.-H. et al. Graphene-based flexible electronic devices // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2017. Vol. 118. P. 1–43.

Степень разработанности темы

В литературе предложено множество методов трансформации функциональных групп ОГ и получения ВОГ для различных применений (суперконденсаторы, актуаторы, датчика газов, сенсоры движения, светодиоды и пр.), при этом для восстановления пленок ОГ в подавляющем большинстве используется химическая, тепловая и лазерная обработка, а также совместное применение нескольких подходов для получения высокопроводящего ВОГ⁵⁻⁸.

Литературный обзор показал, что вопрос о влиянии подложки на восстановление пленки ОГ при лазерном воздействии освещен слабо, предпочтение отдается анализу электропроводности ВОГ. А работы по образованию композитов в системе ОГ - полимерная подложка при лазерном облучении единичны: облучение смеси ОГ с полистирольными шариками⁹, а также получения высокоомных пленок ВОГ на поверхности силикона¹⁰.

Воздействие миллисекундных лазерных импульсов на пленки ОГ, нанесенные на полиэтилентерефталат, и сверхплотных лазерных пучков (свыше 10^7 Вт/см²) не рассматривалось.

Целью диссертационного исследования является фундаментальное изучение процессов трансформации функциональных групп на поверхности оксида графена под действием лазерного излучения для разработки полезных устройств (нательных биосовместимых датчиков, локально-ограниченных проводников и др.)

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

1. Оптимизировать метод нанесения тонких пленок оксида графена с заданными характеристиками (толщина, равномерность осаждения) на полимерную подложку.
2. Исследовать влияние режимов лазерного облучения на степень конверсии поверхностных функциональных групп.

⁵ Wan Z. et al. Laser-Reduced Graphene: Synthesis, Properties, and Applications // *Advanced Materials Technologies*. 2018. Vol. 3, № 4. P. 1700315.

⁶ Ye, R., James, D. K. & Tour, J. M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Adv. Mater.* **31**, e1803621 (2019).

⁷ Kumar, R. et al. Laser-assisted synthesis, reduction and micro-patterning of graphene: Recent progress and applications. *Coord. Chem. Rev.* **342**, 34–79 (2017).

⁸ Tarcan, R. et al. Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem.* **8**, 1198–1224 (2020).

⁹ Cote, L. J., Cruz-Silva, R. & Huang, J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11027–11032 (2009).

¹⁰ Kuhnel, D. T., Rossiter, J. M. & Faul, C. F. J. Laser-Scribed Graphene Oxide Electrodes for Soft Electroactive Devices. *Advanced Materials Technologies* vol. 4 1800232 (2019).

3. Изучить природу процессов, протекающих на границе раздела оксид графена/полиэтилентерефталат под действие лазерного импульса.
4. Разработать методы получения функциональных материалов и устройств на основе оксида графена и определить границы их применимости (стабильность, токсичность, электрохимические свойства).
5. Изучить особенности химической трансформации пленок оксида графена при локализованной лазерной абляции материала.

Научная новизна

1. Показано, что облучение тонких пленок оксида графена лазерным излучением (405 нм, 170 мВт, 100 мс, растровое сканирование) приводит к отщеплению кислородсодержащих групп (преимущественно за счет разрушения С-О связей), сопровождающимся изменением гибридизации атомов углерода от sp^3 к sp^2 и восстановлению структуры графена.
2. Обнаружено, что действие лазерного излучения на тонкие пленки оксида графена приводит к сложному комплексу химических и физических превращений на границе раздела фаз ПЭТ/оксид графена, приводящим к эффективному восстановлению ОГ с одновременным плавлением ПЭТ и образованием композита.
3. Показано, что локализованное лазерное излучение высокой мощности приводит к частичной абляции ОГ, сопровождающейся отщеплением кислородсодержащих групп на границе контакта ОГ-лазерный луч и образованием ВОГ.

Практическая значимость работы.

1. Разработан простой и технологичный метод формирования двух параллельных проводников из ВОГ с одновременной очисткой абляцией области между ними.
2. Разработан дизайн и эффективные методы получения электродных материалов биологического назначения на основе ВОГ для использования в медицине в качестве альтернативы классическим коммерческим электродам.
3. Предложены эффективные, простые и доступные методы формирования 2D-композитов на основе тонких пленок ВОГ на полимерных подложках с использованием лазерной обработки.

В работе были использованы следующие **методы исследования**: метод капельного и погружного (drop-casting, dip-coating) нанесения пленок для формирования пленок ОГ; лазерное восстановление ОГ; проведена атомно-силовая микроскопия (АСМ) поверхности, в том числе использован

метод сопротивления растеканию тока; методы сканирующей электронной микроскопии; спектроскопический анализ в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах, а также комбинационного рассеяния; прямые измерения электрических свойств; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Оценка взаимодействия с биологическими объектами проводилась на тестах по росту клеток, а также по анализу влияния уровня кислотности на поверхностное состояния электродов, методами импедансометрии.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Химическая трансформация функциональных групп ОГ на поверхности ПЭТ под действием лазерных миллисекундных импульсов;
2. Эффект и механизм формирования композитных материалов ВОГ/ПЭТ при импульсном лазерном воздействии на тонкие пленки оксида графена;
3. Дизайн электродов на основе ВОГ/ПЭТ и их операционные свойства;
4. Локализованная лазер-индуцированная реакция восстановления ОГ на границе зоны облучения.

Достоверность результатов, представленных в диссертации подтверждается их согласованностью, применением комплекса современных взаимодополняющих методов исследования и статистической обработки, а также сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными источниками.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и форумах:

1. Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-24 (Россия, г. Томск, 2018);
2. 8-ая Международная конференция «Graphene 2018» (Германия, г. Дрезден, 2018);
3. международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Россия, г. Томск, 2017);
4. форум молодых ученых U-NOVUS (Россия, г. Томск, 2019);
5. XV Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров – AMPL-2021 (Россия, г.Томск, 2021).

Публикации. Результаты диссертационной работы представлены в 5 научных публикациях, из них 4 статьи входящих в базу данных Scopus / Web of Science и 1 статья опубликована журнале из перечня ВАК.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, посвященных разработке и исследованию производства, методов восстановления и применения оксида графена, в постановке цели и задач диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных

исследований, и анализе полученных данных, формулировке выводов, подготовке публикаций и докладов по теме работы.

Соответствие специальности 1.4.4 - Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.2 “Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов”, п.5 “Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений” и п.7 “Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация” паспорта специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения с выводами, изложенных на 86 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 2 таблицы и список используемой литературы, из 135 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, показана степень ее разработанности, определена цель работы и задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели, сформулирована научная новизна и практическая значимость исследования, описана методология и методы исследования, сформулированы выносимые на защиту положения, обоснована достоверность результатов, приведены сведения об апробации работы и личном вкладе соискателя, приведены структура и краткое содержание диссертации.

В главе 1 представлен литературный обзор, представляющий собой исторический экскурс в области химии оксидов графита, графена и оксида графена (ОГ). В обзоре рассмотрены основные подходы к их получению и применению, основные закономерности изменения структуры и свойств. Описаны механизмы и методы получения восстановленного оксида графена (ВОГ), его структура, свойства и области применения.

Глава 2 посвящена описанию методов и подходов, используемых в диссертационном исследовании. Приведены основные физико-химические характеристики исходных материалов, параметры лазерных установок, а также условия экспериментов. Также описаны методики измерения и подходы к обработке и анализу данных.

В главе 3 представлены результаты экспериментов по химическим трансформациям тонких пленок оксида графена, нанесенных на ПЭТ, происходящим под действием миллисекундных лазерных импульсов на длине волны 405 нм.

Под действием сфокусированного лазерного излучения за время действия одного импульса (длительностью 100 мс) происходит локальный

нагрев пленок ОГ, что способствует запуску химической реакции восстановления. Находящийся в контакте с подложкой ВОГ передает тепло матрице ПЭТ, достаточное для изменения агрегатного состояния приповерхностного слоя. Переход в текущую фазу поверхностного слоя и высокая температуры способствует перемещиванию и диффузии ВОГ пластинок и полимера.

Изучение полученных материалов методами РФЭС, ИК, КР, СЭМ, АСМ, импедансометрии позволило показать процесс формирования композита и его применение в биомедицинских приборах.

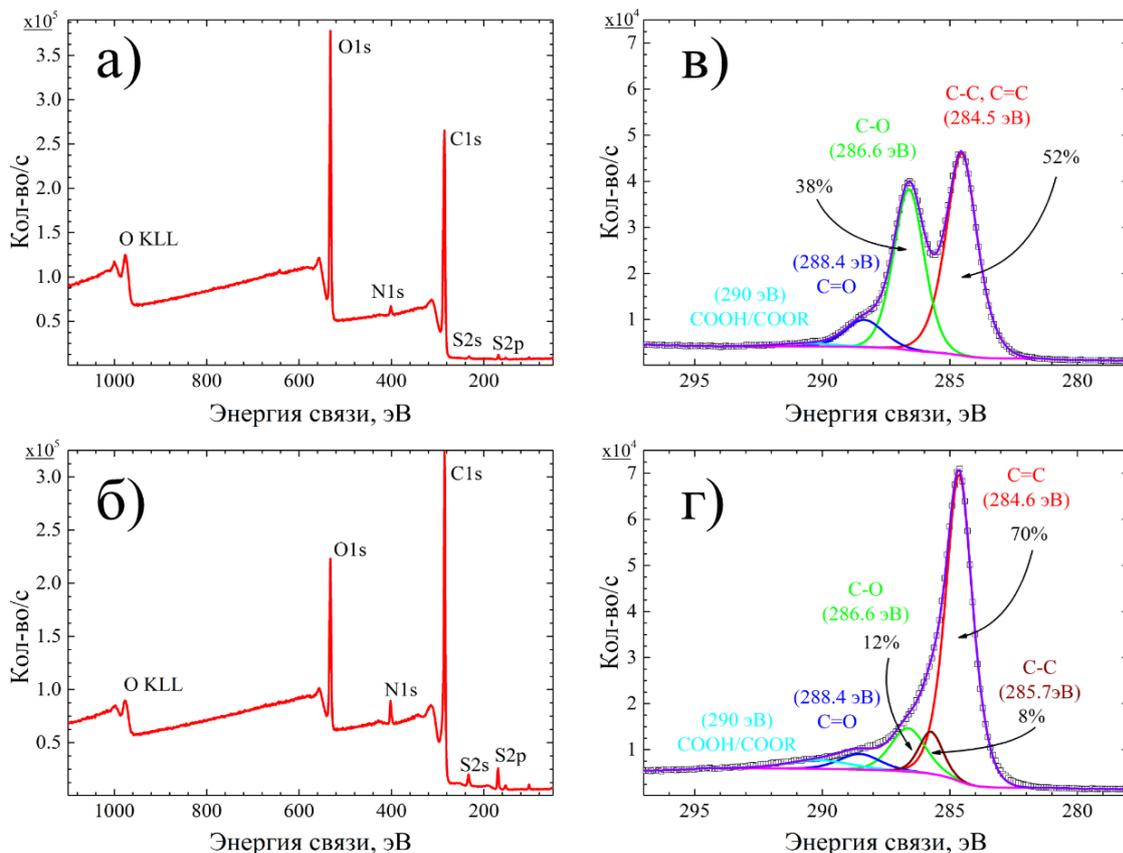


Рисунок 1 - (а) и (б) обзорные спектры РФЭС ОГ и ВОГ/ПЭТ структур после лазерной обработки; спектр высокого разрешения пика C1s для ОГ (в) и ВОГ/ПЭТ (г), соответственно. На вставке в таблицах приведены позиции пиков и соотношения основных компонентов

На рисунке 1 представлены данные РФЭС анализа пленок ОГ на поверхности ПЭТ до и после облучения лазером. Обзорный спектр имеет два доминирующих пика C1s (~285 эВ) и O1s (~532 эВ), как для ОГ, так и для ВОГ/ПЭТ структур. Атомарный процент углерода составляет ~69%, кислорода ~29%, также наблюдается содержание азота и серы в структурах (менее двух процентов суммарно), что связано с технологией производства водной дисперсии ОГ. Для ВОГ - углерод составляет ~77% и кислород ~17%, соответственно. Данное снижение содержания кислорода

происходит из-за деградации преимущественно кислородсодержащих групп. Уменьшение концентрации кислородсодержащих групп приводит к относительному увеличению содержания серы и азота, соединения которых, очевидно, являются более стабильными в условиях облучения лазером.

На спектрах высокого разрешения (рисунок 1в и 1г) представлены $C1s$ регионы ОГ и ВОГ, а также их деконволюция: $C=C$ (284,5 эВ), $C-O$ (286,6 эВ), $C=O$ (288,8 эВ) и широкий пик $COOH$ (290,3 эВ). Так, анализ приведенных спектров позволяет выявить значительное снижение процентного содержания доли кислорода связанного с углеродом с 48% до 22% в пленках оксида графена после лазерной обработки. Основная доля при этом приходится на пик $C-O$ (286,6 эВ), интегральная площадь которого уменьшается более чем в 3 раза с 38% для ОГ до 12% для ВОГ. Соотношение C/O составляет 1,08 и 3,55 для ОГ и ВОГ, соответственно. Отщепление кислородсодержащих групп способствует восстановлению структуры графена-графита, что представлено узким пиком $C1s$. Также необходимо отметить, что, не беря в расчет углерод, связанный с кислородными группами, можно утверждать следующее: доля sp^2 гибридизированных атомов после восстановления составляет ~94%, а оставшиеся ~6% находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Это говорит о высокой конверсии ОГ в ВОГ и эффективном удалении групп $C-O$ при длительном лазерном воздействии.

Анализ ИК-спектров проводился для изучения структурно-группового состава полученных материалов (рисунок 2).

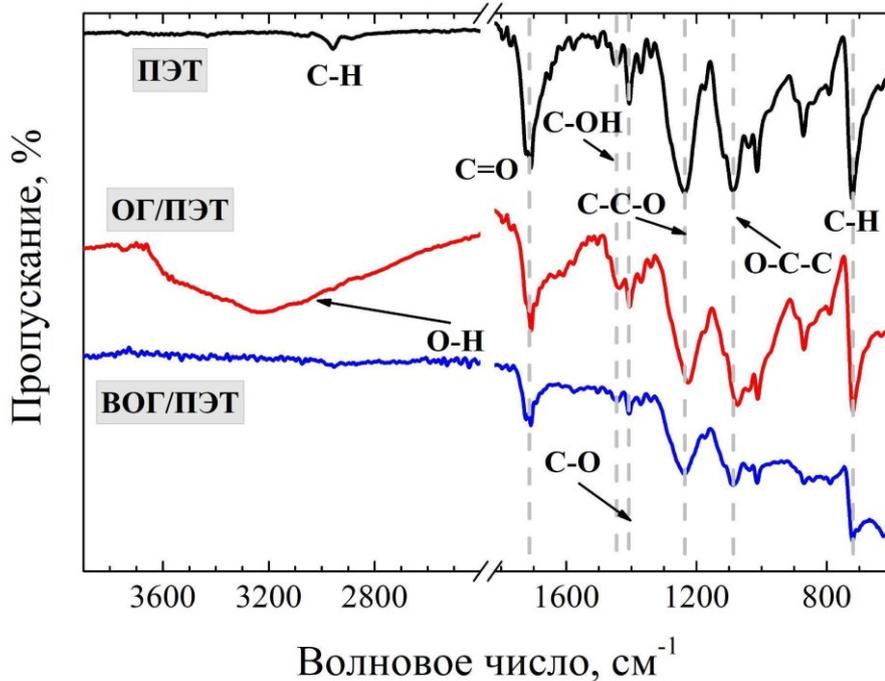


Рисунок 2 - ИК - спектры ПЭТ, пленки ОГ, нанесенной на подложку и структуры ВОГ/ПЭТ после облучения лазером

Спектральный диапазон $4000..2000\text{ см}^{-1}$ для образца чистого ОГ представлен широким пиком на 3200 см^{-1} , ассоциированного, в основном, с колебаниями гидроксильных групп $-(\text{O}-\text{H})$, адсорбированной воды и $-\text{OH}$ фенольных и карбоксильных групп. Никаких пиков в спектре ВОГ/ПЭТ в этой области не наблюдается,

Ярко выраженный пик на 1720 см^{-1} представляет полосу колебания связи $\text{C}=\text{O}$ и присутствует во всех трех образцах. Пики на 1240 см^{-1} и на 1086 см^{-1} связаны с асимметричными и симметричными колебаниями $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ связей, соответственно, и по большей части относятся к подложке ПЭТ, так как соотношение пиков $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ для ВОГ/ПЭТ практически такое же как для чистого ПЭТ. Пики 1410 см^{-1} и 1450 см^{-1} соответствуют $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{OH}$ колебаниям в длинных полимерных цепях ПЭТ, однако, ввиду большого количества кислородных групп в ОГ, данная область ($1330..1480\text{ см}^{-1}$) имеет дополнительно в основании широкий пик.

Хочется отметить, практически полную аттенюацию пика на 1630 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{C}$). Ввиду высокой проникающей способности ИК излучения и значительного влияния материала подложки, спектральные кривые представляют суперпозицию спектров материала покрытия и ПЭТ. Однако, поглощение растет при уменьшении волнового числа и росте длины волны соответственно, что связано с наличием графеновых материалов в структуре.

Оценка структуры и морфологии границы раздела проводилась на основе анализа микроскопических изображений поперечного сечения образцов (рисунок 3). На границе раздела между пластиком и слоями ОГ/ВОГ не обнаруживается существенных различий. Локализуется область ПЭТ и область ВОГ, при этом четко визуализируется плавление поверхности первого.

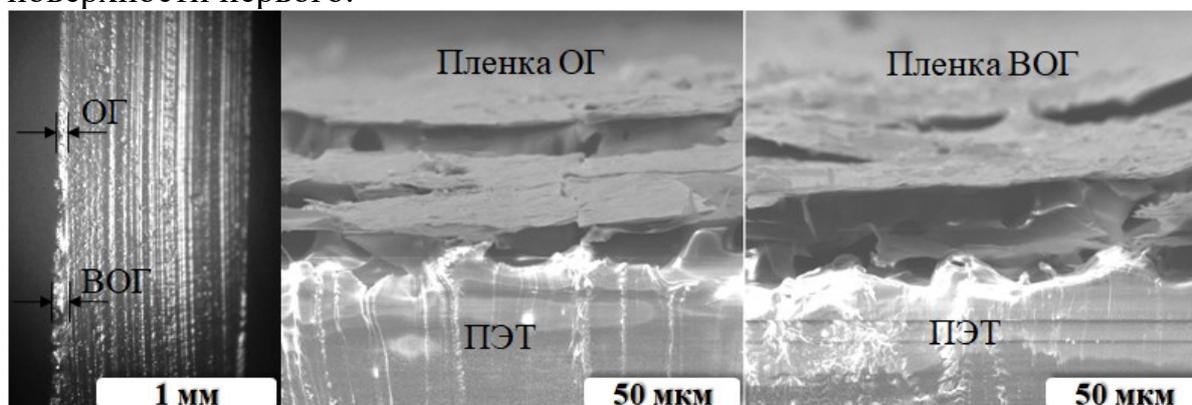


Рисунок 3 - Оптическое и РЭМ-изображения поперечного сечения пленок ОГ и ВОГ

Наглядно проанализировать изменение морфологии поверхности ПЭТ удалось после механической очистки и промывки в ультразвуковой ванне в течение 2х минут. Контакт между ВОГ и пластиком представляет

сложную развитую поверхность с открытыми и закрытыми порами и кавернами (рисунок 4). По всей видимости, это связано с передачей тепла ПЭТ от нагретого ВОГ под действием лазерного импульса. На оптических изображениях видно, что края восстановленного оксида графена обрамлены “расплавленной кромкой”.

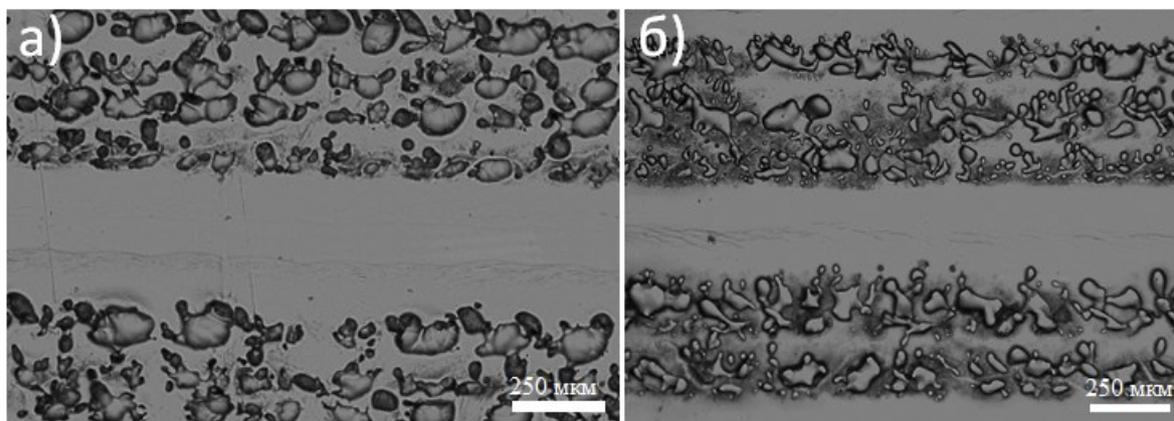


Рисунок 4 - Оптические изображения отмытой механически поверхности (а) и после ультразвуковой ванны (б)

Гипотетически, при лазерном облучении образцов, пленки ОГ эффективно поглощают лазерное излучение и при достижении температуры ~ 215 °С, происходит активное восстановление пленки в ВОГ, что способствует еще большему поглощению лазера от последующих импульсов и большему нагреву пленки, соответственно. При достижении температуры плавления ПЭТа (~ 240 °С), происходит вплавление “горячих” чешуек графена в структуру пластика. Полученные таким образом пленки обладают водостойкостью в виду гидрофобности графена и ПЭТ и могут быть использованы в носимой электронике. Для проверки последнего утверждения три нательных электрода из ВОГ были изготовлены для снятия электрокардиограммы.

Электроды из ВОГа и один стандартный на основе Ag/AgCl были подключены по схеме Вильсона: в точке V1 - Ag/AgCl, и точках V3, V6 - ВОГ биоэлектроды. Электрод сравнения из пленки ВОГа располагался на два ребра ниже точки V1. Такая же схема используется в холтеровских мониторах. На рисунке 5 представлены обобщенные результаты, полученные с помощью электроэнцефалографа-анализатора «Энцефалан-131-03» (модификация 08). Интервал между измерениями составлял 12 часов, а продолжительность теста - 108 часов. Этого окна достаточно для того, чтобы врач мог обнаружить большинство нарушений сердечного ритма, в отличие от обычного однодневного мониторинга. Все это время ВОГ электроды постоянно контактировали с кожей, а Ag/AgCl электроды заменялись каждые 48 часов.

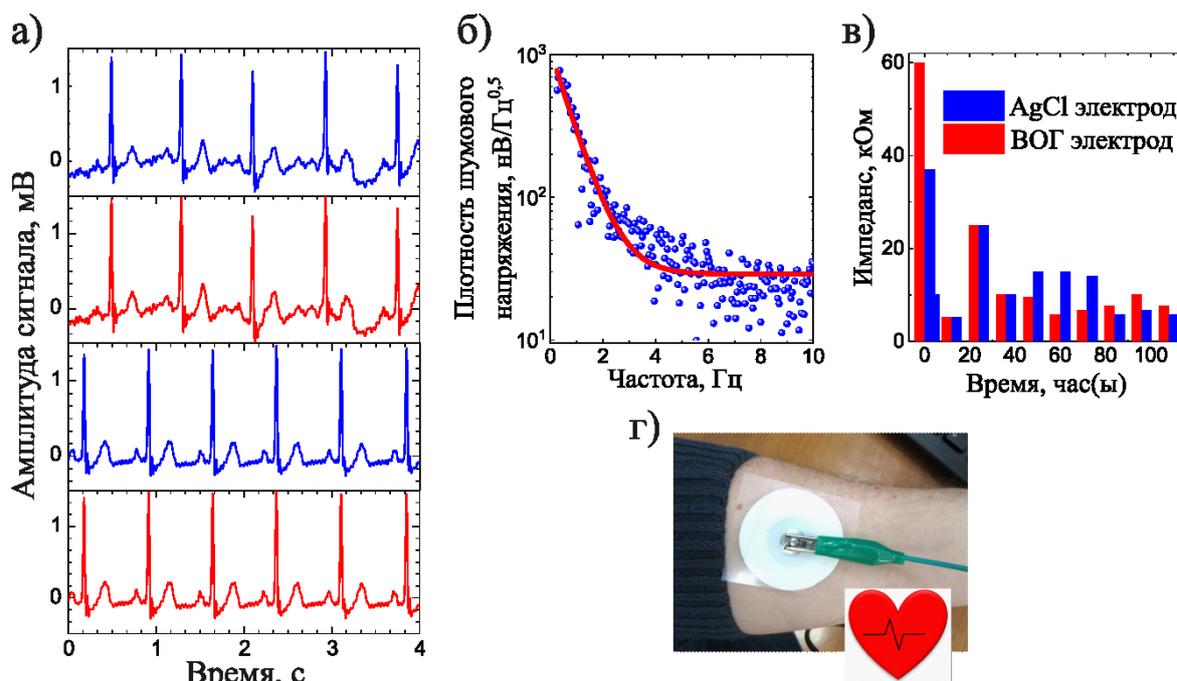


Рисунок 5 - Данные обработки ЭКГ: (а) сигналы ЭКГ получены от ВОГ-биоэлектрода по сравнению с электродом Ag/AgCl; (б) шумовое загрязнение по частотам; (в) изменение биоимпеданса контакта кожи с электродом во время теста; (г) общий вид готового ВОГ патча на руке.

Расстояние между пиками соответствует интервалу времени между сердечными сокращениями. Важное значение играет стабильность сигнала, а также отношение полезного сигнала к шуму. На рисунке 5б показано сравнение сигнала наведенного шума (высокочастотного шума). Снижение шумовых составляющих на порядок в диапазоне выше 4 Гц предполагает возможное применение данных электродов в энцефалографии. Сравнение ВОГ-электродов с коммерческими позволило выявить большую чувствительность и высокую импедансную стабильность в агрессивных средах (постоянно меняющийся уровень кислотности, изгиб поверхности и влияние микрофлоры) ВОГ электродов. Предполагается, что чешуйки оксида графена позволяют плоскостям графена перемещаться относительно друг друга, что обеспечивает хорошие характеристики при изгибах, а высокая эффективная площадь поверхности биоэлектрода обеспечивает надежный контакт даже в отсутствие проводящего контактного геля.

Также импеданс данных электродов практически не изменялся, находясь в контакте с кожей длительное время (рисунок 3в). Общий вид изготовленного к тесту ВОГ патча представлен на рисунке 3г.

На рисунке 6 представлен внешний вид поверхности ВОГ электрода, полученный посредством растрового электронного микроскопа, до и после проведения эксперимента. На поверхности не обнаруживалось биологической контаминации, а изменения в рельефе поверхности

объясняются длительным временем трения о поверхность кожи с постепенным отслоением (отшелушиванием) слоев ВОГ и, соответственно, сглаживанием поверхности.

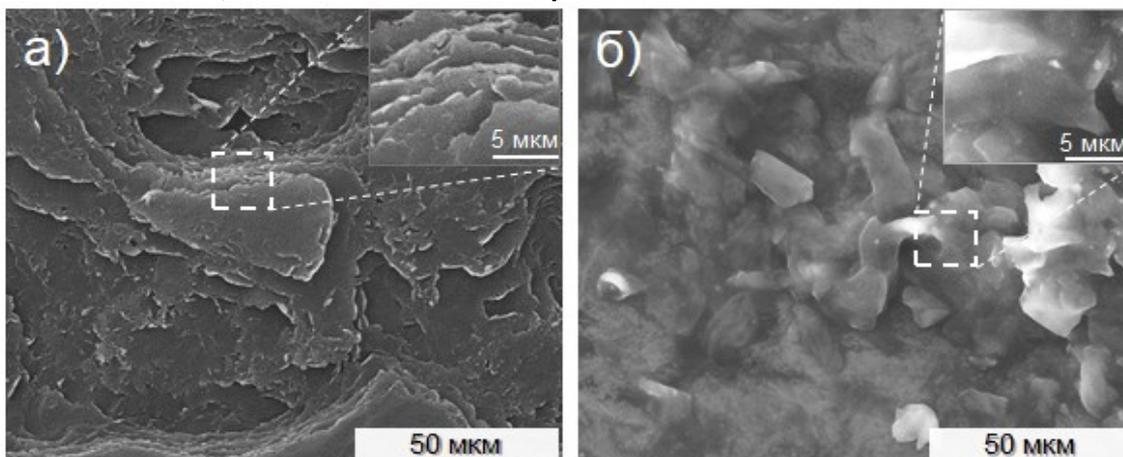


Рисунок 6 - РЭМ - изображения поверхности ВОГ - электрода: (а) до использования, (б) после 108 часового контакта с кожей

Таким образом, нами показано, что при воздействии 100 мс импульсов в режиме растрового сканирования происходит эффективная конверсия ОГ до восстановленного состояния. Более того, нами предложен следующий механизм образования поверхностного композита: поглощение оптического излучения пленкой ОГ, ее нагрев и конверсия в зоне облучения, передача тепла полимерной подложке через механизм теплопроводности, изменение текучести материала, перемешивание с ОГ\ВОГ в приповерхностном слое, распространение тепла за пределы лазерного пучка (тепловой пробег) в подложке, нагрев и сплавление приповерхностного слоя ОГ\ВОГ за пределами зоны действия лазера. Также необходимо учитывать, что рассмотренный выше механизм, будет повторяться от точки к точке во время сканирования поверхности пленки и каждый следующий импульс приходится на уже подогретую поверхность, что способствует эффективному восстановлению ОГ.

Четвертая глава показаны возможности по восстановлению пленок ОГ на поверхности полимера при плотностях мощности свыше 10^6 Вт/см², наносекундным импульсно-периодическим ИК лазером. Происходит испарение ОГ в зоне облучения, однако, по краям лазерного пятна существует значительный градиент мощности, что позволяет одновременно достичь высокой конверсии ВОГ и не удалять материал.

На рисунке 7 представлены спектры пленок ОГ и ВОГ, показывающие изменения в элементном и химическом составе.

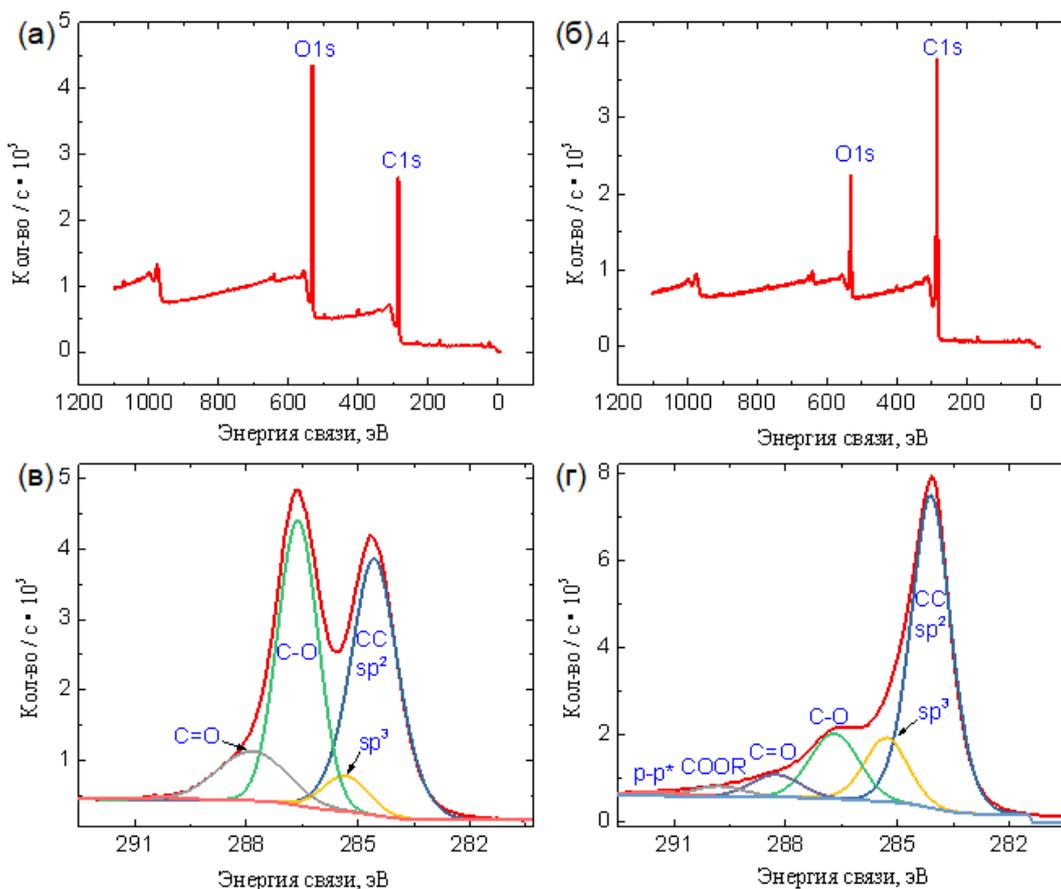


Рисунок 7 - Спектры РФЭС: (а) - исходный ОГ; (б) - ВОГ, край; деконволюция C1s пика: (в) для ОГ и (г) для ВОГ

На спектрах ОГ наблюдаются пики C1s (285 эВ) и O1s (532 эВ); после восстановления можно заметить значительное уменьшение отношения интенсивностей O1s/C1s. Вызванное лазером восстановление не приводит к 100% разрыву связей C-O, что привело бы к полному удалению атомов кислорода и получению графена, но вместо этого мы все еще наблюдаем пик от окисленного углерода. Пик C1s от ОГ представлен четырьмя компонентами (рисунок 7в) с центрами в 284,6 эВ (sp^2 -углерод), 285,5 эВ (sp^3 -углерод и C-N связь), 286,5 эВ (C-O) и 288 эВ (C=O). К тому же, появление сателлита π - π^* , который ранее был экранирован, говорит о значительном восстановлении структуры графена. Соотношение C/O изменяется с 2,1 до 5,8 для областей ОГ и ВОГа, соответственно. Изменение этого соотношения связано с восстановлением окисленных атомов углерода в результате отрыва кислородсодержащих групп. Кроме того, компоненты пика C1s (C-O при 286,5 эВ, C=O при 288 эВ и COOR при 289 эВ) составляют 51 % от общей площади пиков C1s для ОГ и 23 % - для ВОГа.

На Рисунке 8 представлены оптические и АСМ изображения материала после облучения пленки лазером с плотностью мощности 10^7 Вт/см² с концентрацией 1 мг/мл ОГ (0,17 об. %), где визуализируется

зона абляции. Этот образец был использован для исследований структуры и свойств проводящих краев абляционной зоны в микромасштабе. Ширина очищенной от ОГ части подложки составляет 46,5 мкм в середине лазерного пятна, где плотность мощности самая высокая, что определяется профилем интенсивности лазерного луча, имеющего гауссово распределение. По паспортным данным оптическая система лазерной гравировки данной установки позволяет получать размер лазерного пятна 50 мкм (измеренное значение по уровню $1/e^2$).

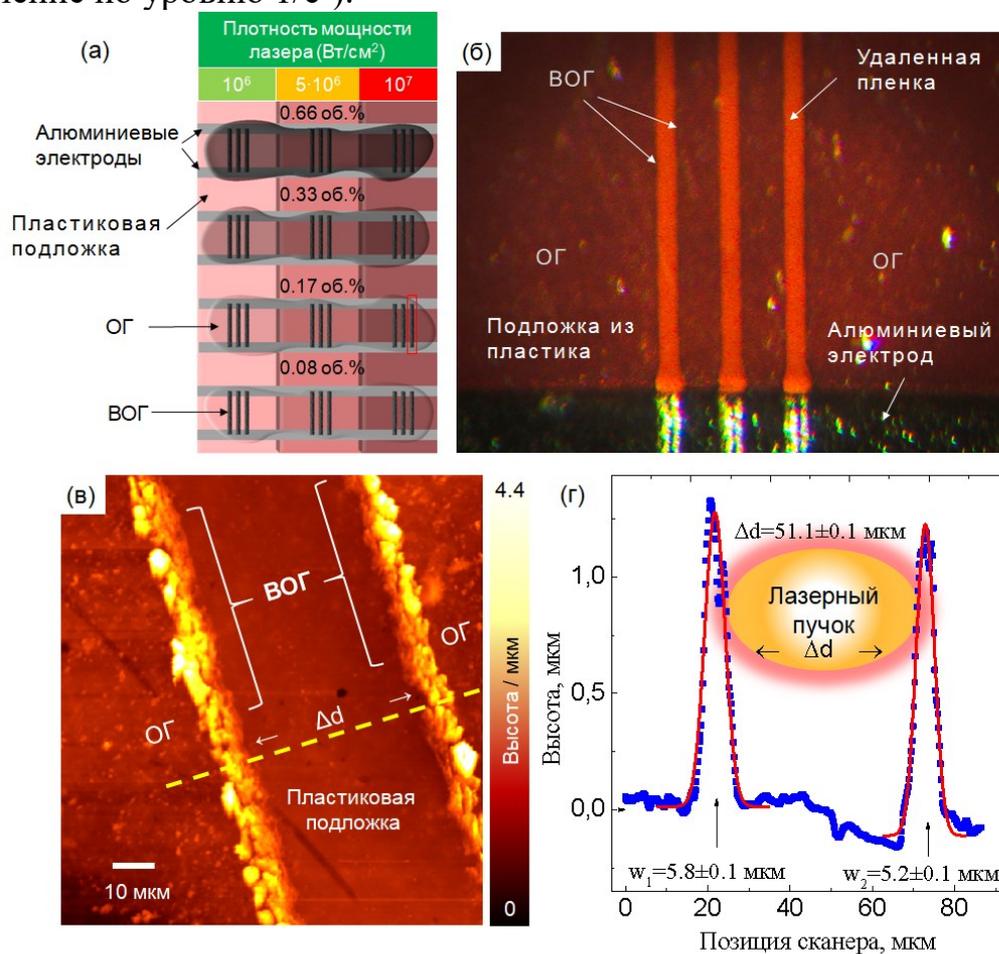


Рисунок 8 - (а) Макет схемы нанесения и облучения пленок ОГ, (б) Оптическое изображение области с концентрацией ОГ 0,17 об.%, и восстановленных областей с плотностью мощности 10^7 Вт/см², (в) АСМ топография линии; (г) Сечение, взятое вдоль пунктирной линии (рисунок в)

Толщина пленки ОГ была определена с помощью атомно-силовой микроскопии и составила в среднем 300 нм. Необходимо отметить, что за один проход лазера формируются одновременно две кромки из ВОГа по обеим сторонам области абляции. Их ширина варьируется от 5 мкм до 7 мкм, что в десять раз меньше размера лазерного пятна. Увеличение толщины можно объяснить интенсивным выделением газов (в основном

CO₂, CO, H₂ и паров воды), что приводит к образованию пористых структур в процессе восстановления. Это наблюдение согласуется с предыдущими работами, показывающими, что толщина пленок ВОГ может быть в 5-20 раз больше, чем у исходной пленки ОГ, и зависит от мощности лазера. Более того материал при испарении может содержать фуллерены и фрагменты углеродных кластеров. При столкновении с воздушной массой, они могут реагировать и образовывать островки графена, графита, который также осаждается вблизи края зоны воздействия.

Методика АСМ (режим измерения сопротивления растекания тока) использовалась для определения проводимости структур. В свою очередь, одним из контактов являлся алюминиевый электрод на подложке, а вторым токопроводящий зонд АСМ. Согласно нашей оценке, значение удельного сопротивления в приведенной структуре составляет $\rho = 1,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot м$.

Дополнительно, стабильность полученных структур продемонстрирована непрерывной и стабильной работой светодиода в течение нескольких дней без ухудшения проводимости в цепи при следующих параметрах: $I = 200$ мкА; напряжение на переходе $V = 2,2$ В; напряжение источника питания 12,5 В.

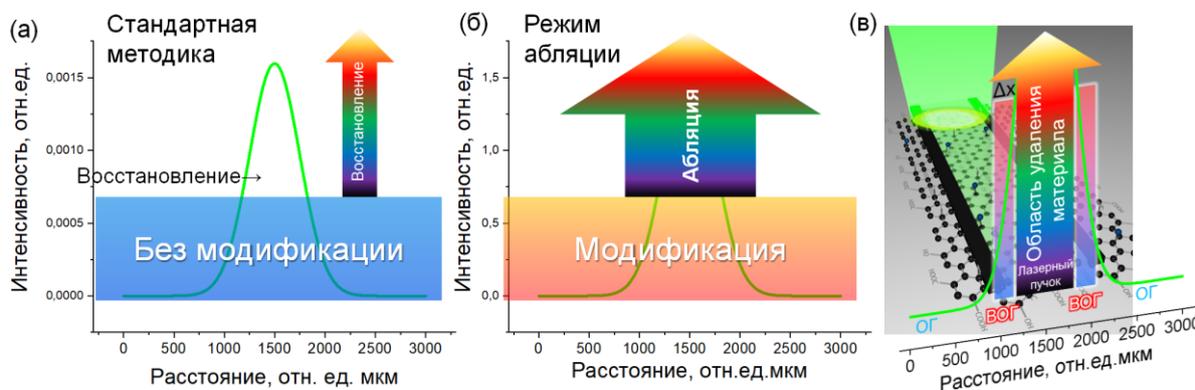


Рисунок 9 - Иллюстрация подходов по лазерному восстановлению ОГ.

Зеленая кривая показывает гауссов профиль лазерного луча (интенсивность в произвольных единицах).

(а) Классический способ; (б) Режим абляции, предлагаемый в данной работе; (с) Схематическое изображение метода

На рисунке 9 представлена концепция метода восстановления ОГ в режиме абляции. Используя различную реакцию пленок ОГ на распределение мощности лазера внутри лазерного пятна, удаляется центральная часть пленки (рисунок 3б), которая в противном случае была бы восстановлена, что и привело бы к образованию проводящих областей по всей площади облучения (рисунок 3а) - классический путь. Рисунок 3в показывает, как создаются условия, при которых на границах (вокруг области абляции), оставшиеся края превращаются в восстановленный и электропроводящий материал.

Технологический процесс в данном случае имеет важное преимущество как метод быстрого создания двух параллельных самосовмещенных проводников за одну операцию. К тому же, при абляции очищается поверхность и это можно использовать для нанесения между проводниками дополнительных материалов, например, при создании полевых транзисторов, светодиодов, микро-приводов и других микроустройств. Расстояние и ширина кромок могут контролироваться размером лазерного пятна, который зависит от используемой оптики, условий фокусировки и мощности.

Таким образом, впервые показана возможность получать электропроводящие структуры в пленках ОГ в режиме абляции зоны облучения (инверсный способ по отношению к прямому восстановлению ОГ в зоне облучения). Концепция метода основана на использовании Гауссова профиля пучка, что отражается на интенсивности электромагнитного поля, где в центре имеется наивысшая точка концентрации, а на периферии наименьшая. Данный градиент позволяет реализовать удаление материала в центре с одновременным восстановлением ОГ по краям зоны облучения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) Изучены зависимости трансформации кислородсодержащих групп в тонких пленках ОГ под действием лазерных импульсов и установлены оптимальные условия для восстановления ОГ. Показано, что восстановление ОГ происходит преимущественно за счет отрыва С-О групп и с образованием CO_2 .

2) Установлено, что воздействие миллисекундными импульсами позволяет эффективно прогревать пленки ОГ, что приводит к селективному разрушению групп С-О с последующим образованием С=С связей в структуре ВОГ, а воздействие наносекундными импульсами приводит к абляции материала в зоне облучения, образованию пористой электропроводящей структуры по краям, за счет быстропротекающего процесса выделения газов при восстановлении ОГ и частичного переосаждения ВОГ.

3) Обнаружено, что теплопередача от пленок ОГ к полимерной подложке приводит к её нагреву выше температуры плавления полимера и модификации ВОГ\ПЭТ на границе контакта двух материалов за счет импульсно-периодического воздействия, что приводит к увеличению адгезии проводящих пленок к подложке.

4) Показана стабильность образцов ВОГ\ПЭТ в растворах с уровнем рН от 2 до 9, длительном контакте с кожей и клеточными культурами.

5) Измерена зависимость электрического импеданса ВОГ электродов погруженных в буферные растворы с уровнем рН от 2 до 10. Показано снижение контактного сопротивления при отклонении от нейтрального рН, что связано с изменением поверхностного состояния и кинетикой ионного обмена в приповерхностном слое.

6) Предложены удобные и практичные методы получения нательных безгелевых электродов, обладающих высокой механической и химической стабильностью, для длительной циклической записи электрокардиограмм и показана запись ЭКГ по отношению в хлор-хлорсеребряным электродам на протяжении 108 часов.

7) Предложен простой и удобный метод формирования параллельных проводников с размерами на порядок меньшими, чем диаметр лазерного пятна и низким удельным сопротивлением $1,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{м}$.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, Scopus и Web of Science:

1. **Murastov, G.** 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. Rodriguez, E. Sheremet // Biosensors and Bioelectronics. – 2020. – Vol. 166. – P. 112426. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112426> (Q1, IF 10.257).
2. **Murastov, G.** High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes / R. Rodriguez, **G. Murastov**, A. Lipovka, M. Fatkullin, O. Nozdrina, S. Pavlov, P. Postnikov, M. Chehimi, J. Chen, E. Sheremet // Carbon. – 2019. – Vol. 151. – P. 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.049> (Q1, IF 8.821).
3. **Murastov, G.V.** Nonlinear and Quantum Optics on the Nature of Sugar Emission Excited by the First Harmonic of a Nd Laser / V.I. Oleshko, V.P. Tzipilev, A.N. Yakovlev, **G.V. Murastov**, N.A. Alekseev // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 124. – P. 834-837. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060206> (Q3, IF 0.839).
4. **Murastov, G.** Reduced graphene oxide nanostructures by light: Going beyond the diffraction limit / R. Rodriguez, Ma Bing, A. Ruban, S. Pavlov, A. Al Hamry, V. Prakash, M. Khan, **G. Murastov**, A. Mukherjee, Z. Khan, S. Shah // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1092. – P. 012124. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1092/1/012124> (Q4, IF 0.599)
5. **Мурастов Г.В.** Лазерное восстановление оксида графена: локальное управление свойствами материала / **Г.В. Мурастов**, А.А. Липовка, М.И. Фаткуллин, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет // Успехи физических наук – 2022. – одобрена в печать (11 декабря 2022). <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.12.039291> (Q2, IF 3.36)

Тезисы докладов на конференции:

1. **Murastov G.** Laser-assistant reduction threshold of graphene oxide / **G. Murastov**, R. Rodriguez, E. Sheremet // XV Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров – AMPL-2021, Томск, 12-17 сентября 2021. - Томск: STT, 2021 - С. 141-142
2. Форум молодых ученых U-NOVUS (Россия, г. Томск, 2019)

3. **Murastov G.V.** The substrate matters in the laser-reduction of graphene oxide / M. I. Fatkullin, R. D. Rodriguez , **G. V. Murastov**, A. A. Lipovka, V. M. Bogoslovskiy, E. Sheremet // The 9th edition of the largest European Event in Graphene and 2D Materials - Graphene 2019, Италия, Рим, 25-29 июля 2019. - abstract book - С. 337

4. **Мурастов Г. В.** Возможность создания тонких проводников в структуре оксиде графена (для микро и наноэлектроники) / **Г. В. Мурастов**, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет, Ма Бин, А. А. Липовка, М. И. Фаткуллин, С. К. Павлов // Сборник тезисов, материалы Двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых - ВНКСФ-24, Томск, 31 марта - 07 апреля 2018. - Томск: издательство АСФ России - С. 135

5. **Мурастов Г. В.** Исследование электрической проводимости восстановленного оксида графена / М. И. Фаткуллин, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет, Ма Бин, А. А. Липовка, **Г. В. Мурастов** // Сборник тезисов, материалы Двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых - ВНКСФ-24, Томск, 31 марта - 07 апреля 2018. - Томск: издательство АСФ России - С. 142

6. **Murastov G.V.** Thin conductors of rGO in 2D graphene oxide structure / **G. Murastov**, R. Rodriguez, A. Lipovka, O. Nozdrina, Ma Bing, O. Kanoun, A. Al-Hamry, V. Prakash, S. Mehta, E. Sheremet // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2018) : сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / под ред. А.Н. Яковлева - Томск, 26 – 30 ноября 2018. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета - С. 126.

7. **Murastov G.V.** Aabrication of 2B based pn junctions with improved performance by selective laser annealing / Ma Bing, R. D. Rodriguez, A. Lipovka, T. Nekrasova, **G. Murastov**, O. Nozdrina // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2018) : сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / под ред. А.Н. Яковлева - Томск, 26 – 30 ноября 2018. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета - С. 125

8. **Murastov G.V.** Electronic tattoos for health tracking based on graphene oxide / A. Lipovka, **G. Murastov**, O. Nozdrina, E. Sheremet, O. Kanoun, A. Al-Hamry, V. Prakash, S. Mehta // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2018) : сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / под ред. А.Н. Яковлева - Томск, 26 – 30 ноября 2018. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета - С. 123 - 124