

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

на правах рукописи

Мурастов Геннадий

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

**Специальность
1.4.4 - Физическая химия**

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

Научный руководитель:
PhD, профессор ИШХБМТ ТПУ
Шеремет Евгения Сергеевна

Томск – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, композитные материалы на их основе: производство, свойства и применения	11
1.1 Синтез оксида графена, структурные модели	11
1.2 Механизмы восстановления оксида графена.....	14
1.3 Методы восстановления оксида графена.....	17
1.4 Метод лазерного восстановления оксида графена.....	21
1.4.1 Влияние длины волны, энергии и длительности лазерного импульса на структуру восстановленного оксида графена.....	21
1.4.2 Влияние глубины проникновения излучения и толщины пленки.....	22
1.4.3 Влияние подложки на восстановление ОГ	23
1.5 Методы нанесения/формирования тонких пленок	24
1.6 Формирование и исследование композитных структур.....	25
Выводы по главе 1	28
Глава 2. Методы и подходы диссертационного исследования.....	29
2.1 Осаждение пленок оксида графена	29
2.2 Методика измерения толщины пленочного покрытия ОГ.....	31
2.3 Лазерный отжиг пленок ОГ в миллисекундном режиме.....	32
2.4 Наносекундные лазерные импульсы	35
2.5 Изготовление ВОГ биоэлектродов	36
2.6 Тестирование в буферных растворах	39
2.7 Спектроскопия образцов	39
2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS).....	40
2.9 Термогравиметрический анализ	40
2.10 Измерение контактного угла.....	41
2.11 Рост клеточной культуры на поверхности ВОГ электрода.....	42
2.12 Расчет сопротивления кромки ВОГ.....	43
Глава 3. Восстановление пленок ОГ под действием милли-секундных импульсов.	45
3.1 Модификация границы раздела подложка - пленка	45
3.2 Оценка структуры (степени восстановления ОГ)	48
3.3 Тестирование в буферных средах.....	50
3.3 Структура ВОГ/ПЭТ в качестве нательного (кожного) биоэлектрода	54
Выводы по главе 3	61

Глава 4. Восстановление пленок ОГ в режиме абляции	62
4.1 Восстановление ОГ наносекундными лазерными импульсами	62
3.2 Анализ морфологии поверхности кромок при абляции пленки ОГ	66
3.3 Проводимость восстановленного оксида графена	67
3.4 Выводы по главе 4.....	69
Заключение.....	71
Список сокращений и условных обозначений	73
Список литературы.....	74

Введение

Актуальность темы исследования. Графен представляет собой уникальный материал, интенсивное изучение которого начинается с 2007 года, а именно, с работы Гейма и Новоселова об экспериментальном получении и характеристике графена (монослоя атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации). Идеальный графен химически инертен, хотя все его атомы доступны для реакций. Для практических применений важны его нулевая запрещенная зона, высокая подвижность зарядов, механическая прочность и теплопроводность [1].

Благодаря его однослойной структуре, любая функционализация поверхности графена существенно влияет на все его свойства: гидрофильность, химическая активность и пр. Внесение дефектов и функциональных групп переводит углерод из состояния sp^2 в состояние sp^3 , что локализует электроны и таким образом уменьшает проводимость и создает запрещенную зону. Так, комбинируя различные подходы и методы, получены химические сенсоры, транзисторы, оптоэлектронные устройства, прозрачные проводящие пленки, суперконденсаторы на основе графена, его производных и в комбинации с нанотрубками [2–4].

В качестве масштабируемых подходов изготовления графена для устройств используются химическое осаждение из газовой фазы либо функционализация графена с последующим нанесением его из дисперсии и удалением функциональных групп. Второй подход особенно часто применяется при изготовлении компонентов гибкой электроники. Решение задач изготовления гибкой электроники требует развития методов управления функциональными группами для управления шириной запрещенной зоны, типом проводимости, подвижностью зарядов, гидрофильностью, оптическими свойствами материала.

Одним из перспективных направлений является восстановление пленок оксида графена с заданной проводимостью в зависимости от параметров облучения. Оксид графена (ОГ) представляет собой функционализированный кислородсодержащими группами графен, ввиду чего отлично диспергируется в воде и может быть использован для нанесения многослойных пленок. Данный материал относится к классу изоляторов, однако, проводя его восстановление до восстановленного оксида графена (ВОГ), возможно получить проводящие графенообразные структуры. После этого процесса материал переносят на различные подложки (в том числе и гибкие).

Однако, простое перенесение пленки ВОГ приводит к слабой адгезии между подложкой и пленкой, что значительно увеличивает риск деламации пленки. Для улучшения стабильности изделий используют адгезивные слои, либо формируют композиты. Композитные материалы объединяют в себе гибкость, пластичность, малую емкость производства полимеров и механические, электрические, оптические свойства графена, даже при малых процентах добавок

[5]. Однако, в основном, производство таких материалов ограничено методами смешивания двух компонентов в растворителях и воздействием высоких температур с последующим процессом поликонденсации и придания необходимой формы.

В свою очередь, на рынке возникает все большая необходимость в локальном структурировании свойств материалов на микро- или даже нано-уровнях [6]. С такими технологическими задачами успешно справляются методами фотолитографии, лазерного и электронно-пучкового воздействия на материалы.

В данной работе рассматривается возможность управления функциональными группами оксида графена с одновременным формированием композитных полимерных материалов за счет индуцирования фазовых переходов в термопластичном полимере (полиэтилентефталат) при лазерном облучении пленок ОГ с материалом подложки, что приводит к увеличению адгезии.

Степень разработанности темы. Основываясь на существующих сегодня теориях можно выделить три механизма лазерно-индуцированного восстановления ОГ:

- 1 - Фотохимическое действие;
- 2 - Фототермическое действие;
- 3 - Комбинация фотохимического и фототермического воздействий.

Фотовосстановление (фотохимия) пленок и суспензии оксида графита светом в основном связывают с отрывом эпоксидной и гидроксильной групп при поглощении кванта света с образованием СО и СО₂-газов. Также, под действием ультрафиолетового (УФ)-излучения с энергией кванта более 3,2 эВ имеет место изменение гибридизации атомов углерода с sp^3 на sp^2 , образование малых π -доменов. При этом предполагается механизм миграции кислородных групп вдоль нанолита графена с переходом в карбонильные, карбоксильные, циклические (например, оксиран, оксетан, 5ти и 6ти атомные фрагменты). Длительное облучение (несколько часов) образцов приводит к раскрытию колец и диссоциации карбонильной и карбоксильной групп. Отмечается, что процесс диссоциации возможен в высоко возбужденных синглетных состояниях и конкурирует с процессом внутренней конверсии [7–9]. Данные исследования проводились с использованием ртутных ламп и фильтров в диапазоне длин волн 260 — 390 нм.

Фототермическое действие подразумевает нагрев оксида графена под действием источника света (например, лазера), а решающим фактором является эффективность конверсии света в тепло. Модельный расчет на 6 слоях ОГ при плотности падающего потока $3,4 \times 10^9$ Вт/см² показал, что распределение по глубине неоднородное и для верхнего слоя температура может достигать ~500 °С всего за 10 мс [10]. По другим данным, пиковая температура при использовании мощного наносекундного ИК лазера может принимать значения 1200 °С — 1800 °С, а в центре лазерного пятна, за счет крутого фронта нагрева, может превышать эти

значения [11, 12]. Нагрев до высоких температур приводит к структурным изменениям ОГ: передача энергии связанной матрице из углерода и кислородсодержащих групп возбуждает активные центры колебаний в системе, атомы в узлах гексагональной структуры графена изменяют свою гибридизацию, свободные радикальные группы реагируют между собой и образуют различные газы (например, CO_2 , CO), стремящиеся покинуть материал и создающие давление в системе, что считается одной из основных причин образования высокопористого углеродного материала в процессе лазерного восстановления [13].

Наиболее распространена третья теория о комбинированном эффекте фототермического и фотохимического воздействия [14–19]. Предполагается, что действие света лазера вызывает фотоиндуцированный химический процесс удаления кислорода с поверхности графена, а нагрев приводит к конверсии углерода в графеновую sp^2 структуру [20]. На практике разделить данные процессы — непростая задача.

Также отметим, что лазерное излучение характеризуется множеством параметров: длиной волны, длительностью импульса, частотой генерации, мощностью (или энергией), областью воздействия, а также степенью поглощения. И если, большой кластер работ выполнен на наносекундных лазерных импульсах [12, 14–16, 21–33] и покрывает практически весь спектр частот от УФ до ИК, то работ, выполненных на пико- и фемтосекундных лазерах значительно меньше, что можно объяснить сложностью установок и их малой распространенностью [11, 14, 19, 34–39]. Необходимо также отметить, что в области более длинных импульсов парадоксально мало работ по лазерному отжигу ОГ: микросекундные лазеры [40, 41], установки миллисекундного действия [42] и непрерывного свечения [10, 14, 43]. При этом из более чем 50 работ, относящихся к теме диссертации в половине, к сожалению, указанные параметры облучения являются не полными. Таким образом существует острая проблема систематизации знаний об этих процессах.

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 шариками [44], а также получения высокоомных пленок ВОГ на поверхности силикона [45].

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.
- 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 сопоставления полученных результатов с имеющимися литературными источниками.

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

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

Основные результаты работы диссертанта представлены в следующих научных изданиях, входящих в базы данных 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)

Часть результатов также представлена в виде тезисов и докладов на следующих конференциях:

6. **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. - Tomsk: STT, 2021 - С. 141-142
7. **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
8. **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

9. **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

10. **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 - 127

11. **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

12. **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

Глава 1. Графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, композитные материалы на их основе: производство, свойства и применения

Графен является одним из уникальных наноматериалов современности. Он представляет собой двумерный монослой атомов углерода, имеет полуметаллические свойства с высоким коэффициентом прозрачности в видимом диапазоне частот. Графен обладает высокой механической стойкостью, подвижностью электрических зарядов и другими уникальными свойствами [46]. Однако для него есть два существенных ограничения: (1) отсутствие запрещенной зоны ограничивает применимость графена в сложных электронных компонентах, производство которых требует наличия не только проводников, но также диэлектриков и полупроводников; (2) сложность производства и интеграции графена в существующие процессы производства электронных компонентов.

В свою очередь, оксид графена (ОГ) нашел свое применение в роли прекурсора для формирования объемных пленок [47, 48]. Причем, суспензии получают как в водных [48, 49], так и в органических растворителях [50, 51], которые можно наносить на практически любые поверхности такими методами, как струйная печать, распыление (spray coating), спин-коатинг (spin coating), осаждение из капли (drop casting) и погружение в раствор (dip coating) [52–54]. Наличие кислородсодержащих групп (карбоксильной, карбонильной и др.) на поверхности чешуек ОГ приводит к частичному изменению гибридизации атомов углерода с sp^2 на sp^3 , что придает материалу диэлектрические свойства [50, 55]. На практике восстановление ОГ может быть осуществлено либо путем нагрева структуры, либо добавлением химических реагентов-восстановителей, при этом степень восстановления можно варьировать и, соответственно, возможно создавать различные электронные устройства из одного исходного материала [56]. Такой материал получил название восстановленный оксид графена (ВОГ). Данный термин указывает на то, что материал подвергся модификации относительно начального состояния (ОГ), но при этом остается функционализированным графеном, т.е. имеются остаточные функциональные группы и дефекты в структуре.

1.1 Синтез оксида графена, структурные модели

В хронологическом порядке методы синтеза ОГ можно представить следующей последовательностью: Броди [57], Штауденмайер [58], Хоффман и Хаммерс [59]. Касательного последнего способа синтеза, на сегодняшний день существуют две его основные модификации -

модифицированный метод Хаммерса [60] и улучшенный метод Хаммерса [61], и именно они наиболее распространены.

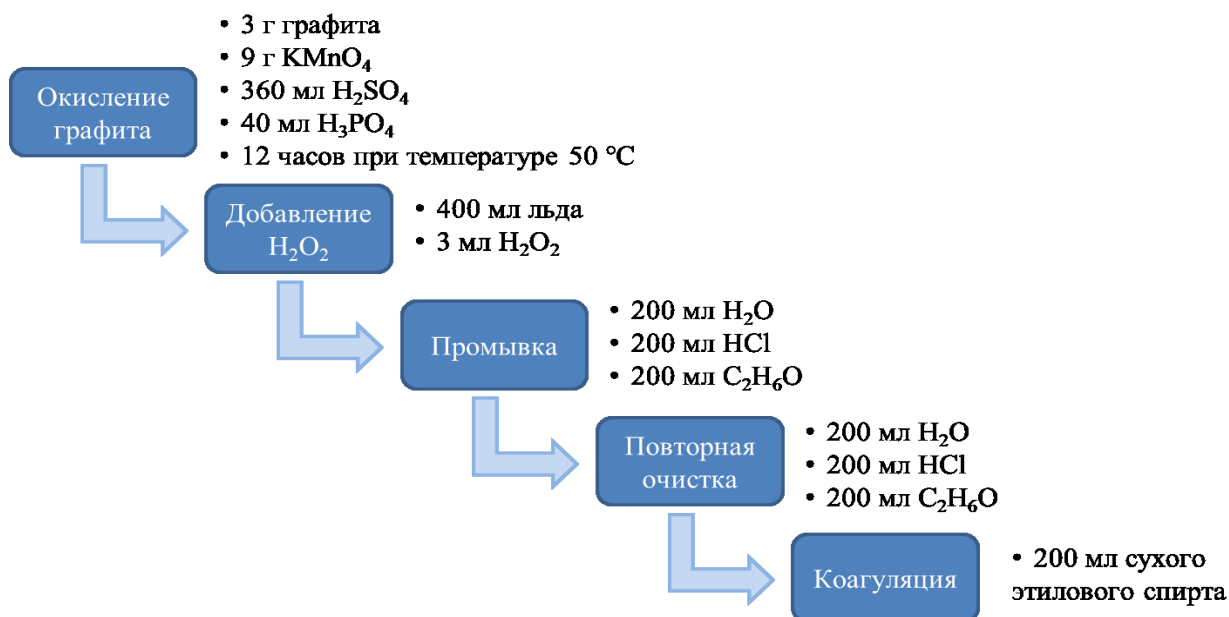


Рисунок 1.1 — Блок-схема синтеза порошков оксида графена, согласно [62].

На рисунке 1.1 представлена порядок операций синтеза по улучшенному методу Хаммерса (также в литературе можно встретить упоминание “Tour’s method”). Видно, что это достаточно затратный по стоимости и времени процесс и поэтому до сих пор проводятся поисковые работы, направленные на уменьшение времени синтеза, замену токсичных или способствующих образованию таких продуктов реагентов, уменьшение количества операций и, соответственно, стоимости процесса с одновременным увеличением выхода полезного продукта реакции (расслоенного графита и окисленного графена) [60–65]. Но стоит отметить, что, согласно данным работ [20, 66], улучшенный метод Хаммерса — самый массово используемый в производстве оксида графена на сегодняшний день.

В работе [67] проведены эксперименты, показывающие значительную роль метода синтеза, а также способа удаления функциональных групп (тепловой нагрев, применение гидразина и насыщение водой с последующим нагревом), на свойства как ОГ, так и ВОГ. Из полученных данных прослеживается следующая тенденция: метод синтеза определяет степень “окисления” и “оводнения” ОГ, т.е. отвечает за формирование отдельных чешуек графена, покрытых карбонильными, карбоксильными и др. группами, влияющими, в свою очередь, на морфологию поверхности графена (скручивание, образование дефектов, дыр и пр.), как моноатомного слоя. В случае использования метода Хаммерса были получены менее дефектные чешуйки с меньшим содержанием воды и меньшим расстоянием между слоями в порошках по

сравнению с улучшенным методом Хаммерса, где наблюдалось частичное разрушение углеродных связей, большая дефектность и содержание водных групп.

Необходимо также отметить, что параллельно с развитием методики синтеза ОГ и оксида графита было предложено несколько структурных теоретических моделей оксида графита с целью определения его точной структуры (Хоффман, Руесс, Шольц-Боем, Накаджима-Матсудо, Лерф-Клиновский) [68–70]. Сам термин “оксид графена (ОГ)”, обозначающий монослой функционализованного углеродного скелета (графена), закрепился уже после появления данных исследований, но так как авторами представлены модели для одного слоя углерода, то можно справедливо говорить именно об изучении ОГ.

На данный момент модель, предложенная Лерфом-Клиновским, является наиболее общепринятой, с поправкой на структуру со случайно распределенными окисленными областями, а кластерами, где углерод остается не функционализированным и сохраняет состояние sp^2 -гибридизации. [71]

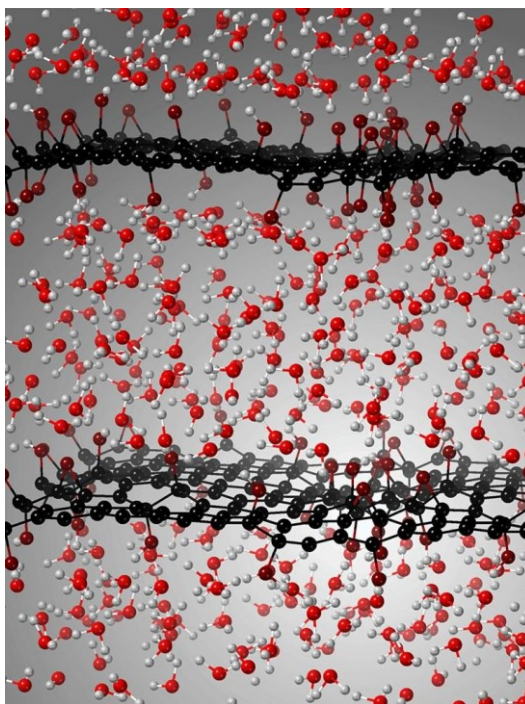


Рисунок 1.2 — Монослой оксида графена в воде [72]. Свободный доступ, рисунок позаимствован из работы [72], согласно Creative Commons CC BY license.

В работе [72] представлена расчетная модель оксида графена в водной среде. Из данных следует, что кислородные группы занимают определенные позиции, кластеры, оставляя также островки чистой углеродной решетки, что является наиболее стабильной структурой. Авторами показано, что оксид графена, к тому же, имеет отрицательный заряд, распределенный сеточно и составляющий ~ 10 мКл/м² в воде. На рисунке 1.2 представлена визуализация модели методом молекулярной динамики.

1.2 Механизмы восстановления оксида графена

Наиболее эффективным восстановлением долгое время считалось применение химических реагентов-восстановителей, например, гидразина (точнее применени паров). Так, в работе [73] была показана цепочка реакций, приводящая к замещению эпоксидных групп азотными аминами, а после их удаления — к образованию связи $C=C$. Теоретически возможные реакции ОГ с гидразином рассмотрены в статье [74]. Показано, что эпоксидные и гидроксильные группы по поверхности углеродной решетки, а также карбоксильные группы на дефектах либо краях пластины ОГ, могут быть легко удалены воздействием паров гидразина. Однако эпоксидная группа, находящаяся в плоскости углеродной решетки, образует более устойчивое соединение гидрокси-спирта. К тому же, стойкостью обладает кетоновые и гидроксильные группы на краях решетки. Более того показаны возможности образования устойчивых гидразоновых комплексов [75].

Гидразин и его соединения являются токсичными веществами, и сегодня наблюдается тенденция к “зеленому”, экологически чистому, восстановлению ОГ и, более того, в комбинации с тепловым отжигом [76]. Широко известными реагентами являются: витамин С [77, 78] и сахар [79], а из экзотических — экстракты Цейлонского железного дерева, Таро [80] и молочая разнолистного [81].

Согласно обзору [20], эффективным методом восстановления является сочетание химического и теплового действия: химические реакции замещения кислородных групп, восстановления $C-C$ и $C=C$ с образованием π -электрона, ответственного за проводимость материала с одной стороны; и тепловое действие на чешуйки ОГ с другой стороны (поток горячего газа [82], нагрев в печи [83]), что приводит к увеличению амплитуды колебаний молекул и связей, их разрыву и формированию sp^2 -гибридизированных атомов углерода, при этом наблюдается активный процесс газообразования и расщепление углеродных слоев/чешуек. Схемы протекания химических реакции превращения при нагреве представлены на рисунке 1.3.

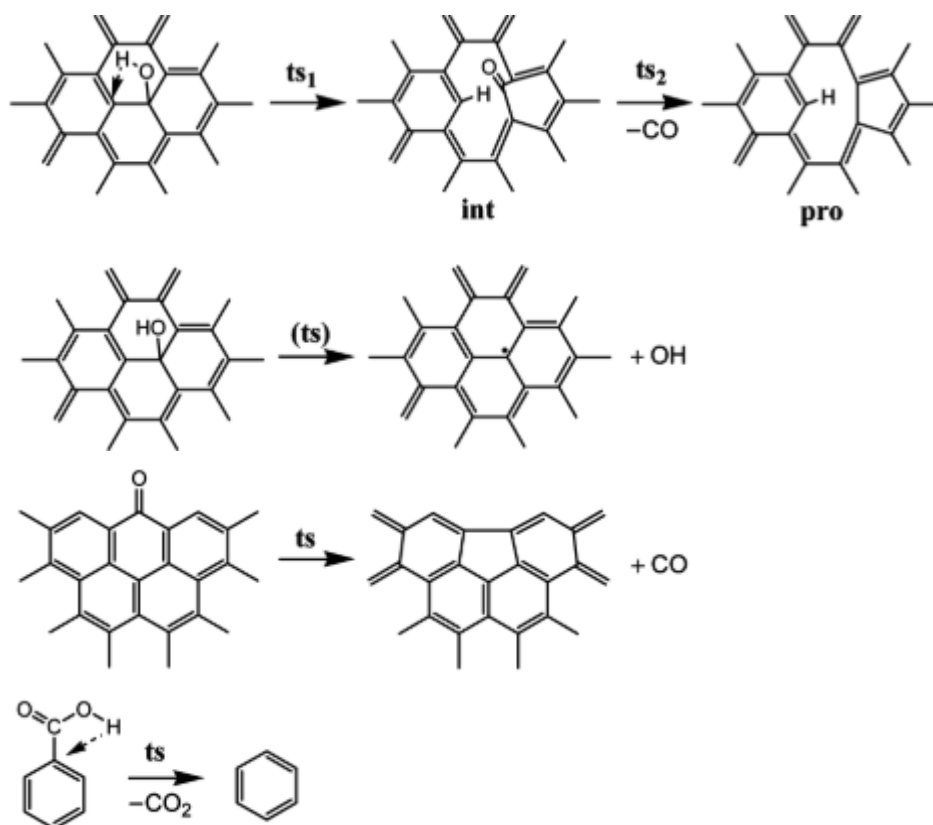


Рисунок 1.3 — Возможные реакции теплового восстановления фрагментов оксида графена, согласно [74].

В работе [82] авторы задаются вопросом — как меняется расстояние между слоями ОГ в пленках и в порошках при их нагреве в диапазоне от комнатной температуры до 1000 °C (пленки) и до 2000 °C (порошки). Для того, чтобы углерод не сгорал, эксперименты проводились в инертной среде при пониженном давлении 0,1 Па. Согласно полученным результатам, предлагается разбить весь температурный интервал на пять значимых:

1. Комнатная температура — 130 °C: сближение слоев ОГ вследствие испарения свободных молекул воды между слоями и на поверхности;
2. 140 — 180 °C: значительное испарение воды, частично протекает процесс расслаивания чешуек при интенсивном отводе газов;
3. 180 — 600 °C: удаления карбо- и гидроксильных групп, образование газов CO, CO₂;
4. 600 — 1000 °C: накопление дефектов внутри углеродной решетки при разрушении эпокси-групп, возможен разрыв связей C-C, при этом графеновая плоскость становится менее скрученной;
5. 1000 — 2000 °C (для порошков): снижается количество дефектов углеродной решетки, слои более ориентированы, расположены ближе друг к другу, структура все более похожа на графит.

Измерения межплоскостного расстояния (d_{200}) при максимальных температурах отжига показали следующие данные: 3,38 Å для пленок и 3,39 Å для порошков при начальном значении 8,07 Å для ОГ.

Тепловой отжиг ОГ на открытой печи при нормальных условиях вплоть до 450 °C показал, что максимальное расщепление слоев с образованием пористой структуры происходит при температуре 350 °C, при этом удельная площадь поверхности равна 437,62 м²/г, межплоскостное расстояние (d_{200}) составляет 3,64 Å и 70 % материала представляет углерод [83]. В работе предполагается образование тепловой ударной волны в углеродном слое, способной отрывать неустойчивые углеродные атомы на границах графенового листа и уже существующих дыр-дефектов, тем самым способствовать накоплению давления за счет газов (преимущественно, воды, CO, CO₂ и удаления карбоксильных групп), что в конечном счете приводит к эффекту расслоения структуры пленки ОГ. Расчеты, выполненные МакАлистером, показали, что давление в 40 МПа генерируется при температуре в 300 °C, в то время как для расслоения слоев необходимо 2,5 МПа на преодоление сил притяжения [84].

Согласно данным по термогравиметрическому анализу (ТГ), ОГ может терять 10 — 20 % массы в интервале 20 — 120 °C преимущественно из-за испарения воды [23, 51, 56, 73, 83, 85]. Кроме того, потеря 20 — 60 % массы образцов происходит в интервале 180 — 250 °C, а кинетика процесса и температура, при которой наблюдается интенсивная потеря массы, определяются исходным раствором ОГ [67]. Свыше 300 °C и до 1000 °C медленно теряется до 30 % массы, в основном, из-за образования газов CO и CO₂ и соответствующей потери углерода.

Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии следует, что ОГ — энергетический материал, способный к горению с выделением теплоты. Пик экзотермической реакции находится около ~200 °C, при этом необходимая энергия активации составляет 0,7 — 0,8 кДж/г, что соответствует тепловому потоку нагрева в 150 Дж/см² [86]. Удельная теплота сгорания составляет 6 — 8 кДж/г. Разброс в значениях авторами объясняется различием в содержании воды в образцах.

Кроме того, в литературе встречается один нестандартный механизм восстановления ОГ, который по производимому эффекту схож с представленными выше методами, однако существует два пути его активации: посредством возбуждения молекул воды фемтосекундным лазером на длине волны 800 нм [36], либо высокоэнергетическим электронным пучком [87], что приводит к распаду молекулы H₂O (радиолизу) с высвобождением гидратированного электрона, являющегося сильным восстановителем по отношению к кислородным группам. Таким образом, восстановление ОГ может происходить без значительного нагрева и без добавления химических реагентов.

1.3 Методы восстановления оксида графена

Методы получения ВОГ из ОГ можно классифицировать по источнику воздействия на материал: тепловой поток [82, 83], химический реагент - восстановитель [73, 88], электрический ток [89], микроволновое излучение [90], световой поток [44], лазерное облучение [35], ионное облучение [91, 92], электронный пучок [87, 93, 94], рентгеновские лучи [95], электролиз воды [96], атомно-силовая литография [97]. Далее представлен краткий обзор работ по каждому методу восстановления.

В работе [67] проведен сравнительный анализ того, как метод синтеза (метод Хаммерса и улучшенный метод Хаммерса) и используемые способы восстановления ОГ (термический, химический и гидротермический отжиг) влияют на получаемый конечный продукт. Термическое (тепловое) воздействие проводилось в азотной среде при температуре 900 °С в течение 2 ч. Для реализации химического восстановления порошок ОГ массой 100 мг диспергировали в 100 мл деионизированной воды и затем смешивали с 1 мл гидразина. Полученная смесь находилась при температуре 100 °С в течение 24 ч. При гидротермическом восстановлении использовали водную суспензию ОГ (100 мг ОГ на 40 мл воды), которую помещали в автоклав на 24 ч при температуре 180 °С, далее промывали водой и высушивали при 50 °С. По экспериментальным данным делали расчеты размеров микрокристаллитов графита (размера зерна): тепловой метод (13,3 нм) < гидротермический метод (13,9 нм) < химический метод (13,9 нм). Авторы также заявляют, что, в целом, ВОГ, полученный тепловым отжигом ОГ, синтезированного методом Хаммерса, температурно стабилен (по результатам ТГ анализа) по сравнению с образцами, приготовленными другими методами.

Возможности метода восстановления/окисления ВОГ представлены в работе по пропусканию электрического тока в прямом и обратном направлениях [89]. Гидразин-гидрат объемом 0,1 мл добавляли в водную суспензию ОГ и выдерживали в течение 1 ч при температуре 85 °С. Затем добавляли ацетон для предотвращения образования агломератов и, дополнительно, проводили ультразвуковое воздействие в течении 5 минут. Полученную дисперсию осаждали на золото-платиновые контактные площадки, разнесенные на 300 мкм. Было показано, что приложение напряжения $\pm 2,5$ В, приводит к восстановительной реакции на отрицательном потенциале и к окислению на положительном. Данные процессы обратимы при смене полярности напряжения. Однако постепенное объемное деградирование (восстановление) структуры приводит, в конечном счете, к одностороннему процессу превращения в проводящую структуру без обратимых реакций.

Воздействие микроволн изучалось на порошках ОГ, которые помещали в микроволновой

реактор мощностью 100 Вт при температуре 50 °С, давлении в 2 атм и выдерживали до 25 минут и при температуре 180 °С до 60 минут [98]. Однако, в этой работе не указано, для какого из образцов получены данные, а лишь приводится некое усреднение. Так, для ВОГ соотношение кислорода к углероду составило 17%, а средний размер кристаллической структуры — 22,08 нм.

В другой работе ВОГ, полученный в микроволновой печи путем воздействия на ОГ излучением мощностью 1000 Вт в течение 1 — 2 с в атмосфере аргона, имел: 90 % атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, размер кристаллической структуры — 180 ± 77 нм, расстояние между дефектами - 38 ± 8 нм и соответствующая плотность дефектов — $2,87 \pm 1,45 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [90]. К тому же, расчетные данные полевого транзистора на базе этого материала свидетельствуют о подвижности электронов и дырок на уровне $1000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Стоит отметить, что протокол синтеза также имел изменения, ОГ предварительно обрабатывали 1-% водным раствором CaCl_2 и проводили тепловой отжиг при температуре 300 °С в течение 1 ч.

Также, ВОГ получали под действием света, в частности, солнечного [99]. В оптической схеме использовалась одна линза диаметром 60 мм и фокусным расстоянием 15 см, при этом расчетная плотность мощности составляла $\sim 570 — 710 \text{ мВт/см}^2$ в интервале 280 — 330 нм. Образец крепился на подвижный столик с точностью позиционирования 0,5 мм и скоростью подачи 0,2 мм/с. В результате облучения из пленки ОГ образовался пористый наноматериал, который авторы использовали для создания чувствительного сенсора влажности.

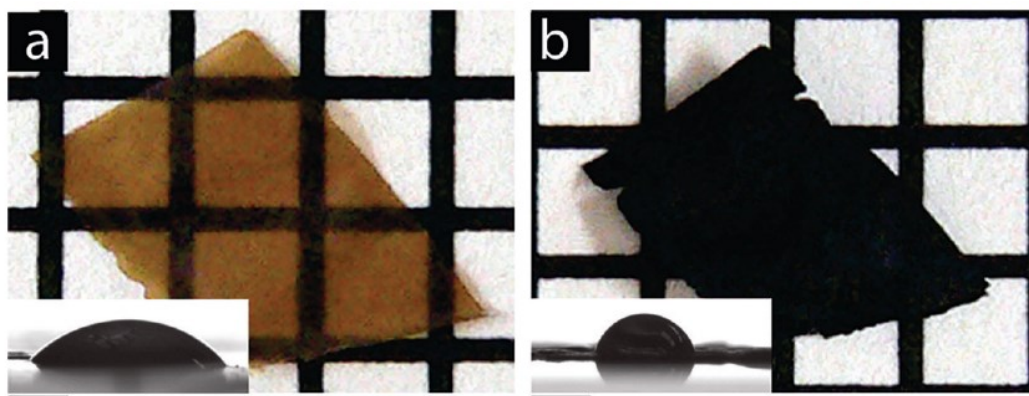


Рисунок 1.4 — а) Пленка оксида графена с полистирольными шариками, б) Композитный материал ВОГ/полистирол, облученный ксеноновой лампой [44].

На рисунке 1.4 показано изменение в светопропускании и гидрофильности поверхности пленок из ОГ и полистирола при облучении светом от профессиональной фотовспышки (ксеноновая лампа), обеспечивающей плотности энергии $0,1 — 2,0 \text{ Дж/см}^2$ для создания композитного материала. Подбор параметров облучения сводится к выбору расстояния от поверхности образца до подложки и времени экспонирования [44].

В свою очередь, в работе Парка и Кима [100] использовалась ксеноновая лампа со спектром излучения в диапазоне $380 — 950 \text{ нм}$. На образце создавалась плотность энергии $20 — 40 \text{ мДж/см}^2$ и подавалось от 1 до 5 импульсов при длительности одного импульса $5 — 20 \text{ мс}$. Авторы утверждают, что им удалось из одного слоя ОГ получить монослой графена, состоящий на 96 % из углерода, при следующих условиях облучения: один импульс длительностью 20 мс и доза (плотность) облучения 40 мДж/см^2 .

Согласно результатам, полученным в работе [101], изменения в свойствах ОГ происходят до 200°C при световом воздействии в нормальных условиях (температура 20°C и влажность 40 %). Так, при облучении пленок ОГ, нанесенных методом распыления на стекло, фотовспышкой заряженной до $3000 \text{ Вт} \cdot \text{с}$ с расстояния 14 мм, было показано, что меняется поверхностное сопротивление ($\sim 2,2 — \sim 2,6 \text{ кОм/}\square$) и содержание связанного кислорода. К тому же, для пленок толщиной 300 нм показано образование полислоистой структуры из дефектного графена, в то время как для пленок 150 и 200 нм данного эффекта не наблюдалось.

Пленки ОГ ($1,36 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$, $50 \pm 2 \text{ мкм}$) исследовали на воздействие ионов H^+ (2,5 МэВ) и He^{2+} (5,1 МэВ) [92]. Было показано значительное изменение соотношения углерода к кислороду до 3.85 из-за восстановления связей C-C и уменьшения доли C-O при потоке ионов 10^{15} см^{-2} . Также, были сопоставлены наведенные дефекты в графене со спектрами комбинационного рассеяния в углеродных монослоях [91]. Поток ионов Ar^+ (90 кэВ), направленный под углом 45° , был тщательно отрегулирован для получения “точечных”

дефектов в гексагональной решетке графена с заданными расстояниями между ними (L_D) из следующего ряда: 24, 14, 13, 7, 5 и 2 нм. Авторами представлена простая эмпирическая формула (1) связывающая интенсивность рефлексов в комбинационных спектрах, длину волны возбуждения с расстоянием между точечными дефектами в графене (справедлива при низкой плотности дефектов и $L_D > 10$ нм, соответственно).

$$L_D^2 = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, [\text{нм}^2] \quad (1)$$

где I_D — интенсивность колебания ароматического кольца, для возбуждения необходимо наличие дефектов, отн. единицы;

I_G — интенсивность колебания E_{2g} фонона в центре зоны Бриллюэна, отн. единицы;

λ_L — длина волны возбуждающего лазера, нм.

В работах [87, 93] суспензия ОГ подвергалась воздействию электронного пучка. Было показано, что при росте дозы облучения (до 200 кГр), содержание кислорода значительно снижается (до 10 — 17%), электрическое сопротивление снижается на 4 порядка, меняются оптические свойства. Однако, сорбционный показатель материала самый высокий при облучении дозой 5 кГр.

Смежная работа по отжигу пленок ОГ электронным пучком была продемонстрирована в статье [94]. Плотность потока устанавливалась от ~2 до ~88 А/см², а также варьировалось время и режим облучения. Авторы утверждают, что облучение свыше 8 минут приводит к образованию вытянутых структур, похожих на луковицы, а при снижении времени воздействия наблюдается образование нанодiamondов, а также нанографитовых и аморфных структур.

Блантон и Мажумдар [95] предложили использовать рентгеновский пучок для получения графена из ОГ. Эксперимент проводили в двух конфигурациях: в вакууме при мощности пучка 4,02 кВт, а также при мощности 0,3 кВт и тепловым отжигом в печи при температуре 400 °С. Метод оказался эффективным для получения ВОГ с содержанием углерода до 97 %.

Авторы работы [96] предлагают использовать два графитовых электрода, помещенных в воду, к которым прикладывается напряжение 8 В при комнатной температуре в течение двух дней. Механизмы образования не объясняются, но констатируется факт получения многослойной структуры с гидрофильными краями и гидрофобной плоскостью. Средний размер таких зерен колеблется от 35 до 88 нм.

Кроме того, атомно-силовая литография позволяет структурировать материалы практически на уровне атомов. Так, в работе [97] использован метод разогрева кончика зонда для восстановления полосы проводящего материала шириной 25 нм. Также представлены результаты по влиянию силы прижатия зонда на разогрев и, соответственно, на степень восстановления. На сегодняшний день это наименьшая структура, полученная в пленках ОГ.

Однако на производство тратится несколько часов и даже дней (скорость сканирования составляет 0,2 мм/с), что сильно затрудняет массовое применения такого метода.

1.4 Метод лазерного восстановления оксида графена

Из всех методов восстановления ОГ воздействие лазерного излучения на суспензии и пленки ОГ является экологичным (по сравнению с применением гидразина — токсичного и взрывоопасного реагента), прецизионно-контролируемым (по сравнению с тепловым отжигом в печах) и легко интегрируемым в современные технологические процессы фотолитографии (по сравнению с методами атомно-силовой и сканирующей растровой электронной литографии). Рассмотрим ниже основные факторы, влияющие на реализацию данного метода.

1.4.1 Влияние длины волны, энергии и длительности лазерного импульса на структуру восстановленного оксида графена

Авторами обзора по лазерному восстановлению ОГ [20] отмечается, что, в отличие от теплового отжига, лазер оказывает локальное воздействие на материал, и создаваемый градиент температуры отличается на порядки по сравнению с нагревом в печи. В результате, давление газов в объеме между слоями приводит к образованию высокопористого материала ВОГ, и этот эффект наблюдается независимо от длины волны облучения (248 нм [24], 1,06 мкм [31, 102], 10,6 мкм [102]).

Для того, чтобы увидеть влияние фотохимического эффекта на восстановление пленок ОГ используются лазеры фемтосекундного диапазона длительности импульса [35, 36]. Интересным в данном подходе представляется описание механизма действия излучения на ОГ. Авторы утверждают, что при воздействии лазера нагрева структуры не происходит, и, следовательно, не образуется дополнительных дефектов в графеновых листах (чешуйках). Однако, в процессе облучения происходит возбуждение молекул воды с дальнейшим распадом по цепочке реакции с выделением электрона, гидроксильного радикала ОН и синтеза гидрония H_3O^+ . В свою очередь, электрон, взаимодействуя с ОГ, восстанавливает его. Также при увеличении дозы облучения наблюдается образование пероксида водорода, который вновь участвует в окислительной реакции ранее восстановленной части ОГ. Таким образом, применение лазеров по такой схеме лимитировано. Тем не менее, уникальным представляется результат получения тонких пленок ВОГ толщиной 11 нм, при изначальной толщине пленки ОГ 55 нм. Сжатие в пять раз произошло при воздействии более, чем полумиллиона импульсов за время гравировки [35].

При использовании лазеров с большей длительностью импульса (в нано- и микросекундном диапазоне) все активнее проявляется тепловое преобразование пленок; в том числе, растет их толщина за счет увеличения пористости при использовании как ультрафиолетовых лазеров [24], так и когерентных источников инфракрасного диапазона [102, 103], а также применение фотовспышки от камеры, типичное время импульса света в которой десятки микросекунд, производит схожее действие [104]. Все это говорит о тепловой природе преобразования ОГ при увеличении длительности импульса.

В работах по восстановлению ОГ лампой-вспышкой [44, 100] использовались ксеноновые лампы с широким спектром излучения, перекрывающим видимый диапазон. По приведенным данным об используемых плотностях энергии и количестве импульсов (частоты облучения) можно сделать следующие выводы: с одной стороны, использование большого количества вспышек (частота 120 Гц, что составляет ~ 8 мс) и малого потока энергии (< 200 мДж/см²) позволило авторам вышеупомянутых работ гребенчатый сенсор для молекул NH₃, и при этом поверхностное сопротивление пленок ВОГ оставалось высоким, даже при увеличении мощности, отжиге в инертной среде и добавлении в объем полистирольных шариков для того, чтобы ОГ не горел, удалось достигнуть значения в $\sim 9,5$ кОм/□; с другой стороны, в работе [100] использование моноимпульса с длительностью 20 мс и плотностью энергии 40 Дж/см² привело к формированию плотноупакованных графеновых листов с поверхностным сопротивлением 17,5 Ом/□. При этом, в данной работе использовались пленки 0,5 мкм, в то время как в работе [44] — 1 мкм.

1.4.2 Влияние глубины проникновения излучения и толщины пленки

Согласно модели, представленной в работе [10], температура на поверхности пленки ОГ и в объеме разительно отличается по слоям. Так, температура верхнего и 6-го нижележащего слоя по отношению к поступающему потоку световой энергии может отличаться более чем на 100 °С. Благодаря данной теории, авторами объясняется значительный нагрев и абляция верхних слоев. В свою очередь, в работе [11] при использовании пикосекундного лазера, с одной стороны, подтверждается тот факт, что по глубине пленки ОГ температура распределена неравномерно, однако, послойная разница не так велика, за исключением верхнего слоя, где происходит основной вклад энергии лазерного импульса, и, соответственно, возможен кратковременный разогрев до высоких температур (1500 °С). При толщине слоя 1,2 мкм, основное влияние энергии лазера приходится на верхние слои, и за время 10^{-9} с система приходит в равновесие. Далее температура всей системы ВОГ/подложка медленно снижается.

Еще одна работа [105] с пленками ОГ на подложке толщиной 9 мкм показывает, что зависимость снижения температуры по глубине на интервале от 2 до 6 мкм является линейной функцией, а на границе ОГ/воздух и ПЭТ/воздух (верхнее и нижнее граничные условия, соответственно) зависимость вырождается в нелинейность, связанную с быстрым нагревом либо отводом тепла.

Таким образом, возможны следующие варианты происходящих процессов в пленках ОГ при облучении лазером:

1. Быстрое восстановление верхних слоев и экранирование дальнейшего проникновения в глубину излучения, поглощение падающего излучения и нагрев верхних слоев вплоть до абляции слоя;
2. Постепенный нагрев и восстановление всей структуры с незначительным градиентом по глубине пленки на границе раздела пленка ОГ/подложка, при этом последняя не испытывает модификаций, композит не образуется;
3. Достаточно высокие уровни облучения, при которых структура ОГ (либо ВОГ) нагревается и становится способной модифицировать поверхность подложки и, в том числе, образовывать с выбранным материалом композит;
4. Частичная либо полная абляция слоя при высоких плотностях энергии, падающей на поверхность ОГ.

1.4.3 Влияние подложки на восстановление ОГ

В последние годы публикуется множество работ по лазерному восстановлению ОГ, в которых авторы как бы соревнуются в том, насколько эффективно в конкретном поставленном эксперименте им удалось удалить оксидные группы с поверхности ОГ, восстановить связи между атомами углерода и, в конечном итоге, добиться высокой проводимости пленок, сравнимой с проводимостью графена [106–109]. При этом вариативность подложек не очень высока; в основном, использовались стекло [10], кремний [110] и его оксиды [13], ПЭТ [34]. Во многих работах авторы не отмечают зависимости между степенью восстановления и используемой подложкой. К примеру, в работе [15] подразумевается фотохимический и, соответственно, низкотемпературный механизм восстановления, что предполагает его совместимость с любыми подложками. Наряду с этим, при фототермическом воздействии на ОГ необходимо учитывать влияние границы раздела двух сред “ОГ — материал подложки”. Так, в работе [111] было показано, что добавление в матрицу ОГ полистирольных шариков способствует отводу тепла от графеновых чешуек и образованию композитного материала, а также предотвращает горение пленок ОГ. Использование силиконового материала [45] и ПЭТ

[112] в роли поверхности для нанесения и последующего восстановления ОГ показало, что граница раздела может претерпевать изменения (плавиться), что определяется высоким нагревом ОГ. Авторы данных работ старались избегать таких режимов и оптимизировать работу источников излучения для получения чистой пленки ВОГ. Кроме того, в работе [113] была предложена технология восстановления ОГ на подложке из ПЭТ с последующим переносом структуры на гибкую подложку из полидиметилсилоксана (ПДМС).

1.5 Методы нанесения/формирования тонких пленок

В таблице 1 представлены основные методы нанесения тонких пленок, согласно обзорной статьи [114], а также указаны основные области применения в виде различных исполнительных устройств..

Таблица 1. Основные методы нанесения тонких пленок и их применение.

Название метода/ (на англ.)	Краткое описание	Достоинства	Недостатки	Применение
Капельное нанесение drop-casting	Капля суспензии с двумерным материалом наносится на подложку, по мере испарения растворителя формируется пленка	Затраты исходных материалов, потери при нанесении, сушке крайне низки. Простой в использовании, нет необходимости в дорогостоящем оборудовании	При неправильном подборе растворителя/подложки может наблюдаться эффект “кофейного круга”. Гомогенность пленки очень сильно зависит от параметров сушки/растворителя	фотодетектор и датчик влажности [115], болометр [31]
Капельное нанесение с вращением spin-controlled drop-casting	тоже, при этом подложка с каплей вращается по заданному алгоритму	гомогенность	Необходимо дополнительное оборудование для вращения	Проводящие прозрачные пленки [116]
Капельное нанесение на подложки при воздействии ультразвука ultrasonic substrate vibrational-assisted drop-casting	тоже, при этом на подложка производится воздействие ультразвуком по заданному алгоритму	однородное распределение пленки по поверхности	Необходимо дополнительное ультразвуковое оборудование	Солнечная панель [117]
Центрифугирование spin-coating	Вращение подложки с высокой скоростью от 1000 до 10000 об/мин, капля может наноситься как до начала вращения. так и во время, обычно после набора полной скорости. За счет центробежной силы материал равномерно распределен по поверхности	Высокая степень интеграции в производство электроники. Использование различных материалов. Позволяет контролировать толщину пленок вплоть до единиц нм.	Затраты материалов (большая часть слетает с подложки). Необходим точный подбор концентрации, растворителя, смачиваемости поверхности подложки (иногда используют УФ-плазму для предварительной обработки) Необходимо качественное оборудование	микро-резисторы [35],

Продолжение таблицы 1. Основные методы нанесения тонких пленок и их применение.

Распыление spray-coating	Равномерное распыление суспензии на подложку с использованием давления газом либо ультразвука либо электрического напряжения как средства транспортировки	Апробированный метод в промышленности по покраске и аэрографии. Бесконтактная методика для масштабных производств	Непрокрашенные точки, участки, зерна. Потери материала на краю, низкое разрешение при использовании маски (края расплываются). Необходимо качественное оборудование	емкостной полу-прозрачный датчик касания [118]
Ленгмюра—Блоджетт, Ленгмюра—Шефера Langmuir–Blodgett, Langmuir–Schaefer (dip-coating)	Перенос сформированного слоя в ванне Ленгмюра на поверхность подложки	Высокая степень повторяемости результата и контроль получаемых пленок. Небольшие затраты материала	Высокая степень очистки исходных материалов. Вреязатратный процесс нанесения. Необходимо качественное оборудование	полевой транзистор [119]
Сухой перенос dry transfer	Сформированная сухая пленка методом фильтрации материала переносится на подложку прессованием	Практически отсутствуют загрязнения и пространственная неоднородность	Необходим предварительный шаг по осаждению пленки на фильтр под вакуумом. Слабо подходит для масштабного производства	пленка без подложки [11], гибкая проводящая пленка [120]
Струйная печать inkjet printing	Контролируемое точечное осаждение капли материала при движении печатающей головки	Контроль над пространственным разрешением. Программно контролируемый расход материала	Сложная система подбора растворителя, поверхностно активных добавок для правильного формирования капли, и печати без агрегации частиц. Необходимо качественное оборудование	полностью углеродный транзистор [121]

1.6 Формирование и исследование композитных структур

Композитные материалы на основе графена и его производных получают путем смешивания с полимерным материалом в растворах. Далее проводится их поликонденсация, полимеризация и формование. В процессе перемешивания возможно изменять процент добавки (обычно это графен). Таким образом, это позволяет управлять свойствами композита, такими как, модуль Юнга, проводимость, теплопроводность, температура кристаллизации [6]. Слабой стороной данного метода является возможность изменять свойства лишь по всему объему смешанных материалов, а не локально, что необходимо для создания нового, “программируемого”, типа материалов.

Метод поликонденсации расплава также используется для производства композита ВОГ-ПЭТ [122]. Достаточного восстановления, по мнению авторов, удалось добиться

смешивая ОГ с мономером и проводя термическую обработку с целью удаления воды, а также используя трифторуксусную кислоту в реакциях замещения при температуре выше 200 °С. В полученном композите было обнаружено различие в температурах плавления (250,8/253,5 °С, композит/ПЭТ соответственно), стеклования (77,4/81,2 °С) и кристаллизации (205,6/174,9 °С), а также степени кристалличности (30,7/29,5 %) по сравнению с ПЭТ. Авторы объяснили такое поведение образованием связей между макромолекулами полимера и графеновыми пластинками, при этом порог перколяции составил 0,5 %.

В работе [123] был использован метод горячего смешивания графена с ПЭТ при 280 °С в атмосфере азота. При добавках менее 0,2 масс.% кристаллизация ПЭТ проходит быстрее ввиду наличия свободного расстояния (более 1 мм) между частицами, однако, ситуация меняется при 0,5 и выше масс.%, когда площадь взаимодействия ПЭТ и графена возрастает, а расстояние уменьшается до ~100 нм. Несмотря на то, что эффект зародышеобразования усиливается с ростом концентрации графена, увеличение размера кристаллов подавляется и занимает большее время.

Согласно другой работе, функционализированный графен может связываться с ПЭТ матрицей и значительно влиять на свойства нанокомпозита [124]. Авторы использовали следующие методы: функционализация графена карбоксильными группами, сухого смешивания компонентов с последующим прессованием и теплового отжига в печи при температуре 170 °С. Для композита также наблюдались изменения в температуре стеклования (138/117 °С), кристалличности (274,6/235,5 °С), а также в проценте кристалличности (30,55/17,52 %), при добавке 2 % графена в ПЭТ. Необходимо отметить, что эти данные значительно отличаются от работы с ОГ [122]. Кроме того, был продемонстрирован значительный рост механической прочности композита — усилие на разрыв составило 70,5 МПа для 2-%-ного нанокомпозита по сравнению с 54,5 МПа для пластика ПЭТ, в то же время относительное удлинение для этого композита составило 3,5 % по сравнению с 7,5 % для ПЭТ.

В работе [44] применялся метод оптического нагрева лампой-вспышкой смеси ОГ и полистирольных шариков с последующим спеканием в слой проводящего композитного материала. Для структурирования свойств различных частей материала авторами использовалась маска с вырезанным необходимым рисунком, что требует дополнительной операции по изготовлению шаблонов. Указанная плотность энергии (до 2 Дж/см²) может быть достигнута с помощью лазера, однако, в литературе данных о таком спекании не обнаружено.

В свою очередь, лазерная обработка ОГ — широко известный процесс [14, 20, 35]. Данный метод заключается в прямом воздействии излучения на пленки ОГ как на подложке,

так и без нее с целью восстановления структуры решетки углеродных пластин в проводящее состояние, в основном, за счет фото термической релаксации [37]. Однако, при использовании импульсов короткой длительности доминирующим механизмом восстановления называют фотохимическое превращение вещества [34]. Практически во всех работах, вне зависимости от механизмов, указывается возможность контролировать свойства ОГ (а именно, его проводимость), оперируя разверткой пучка, длительностью воздействия, мощностью источника.

Особенно хочется подчеркнуть стремление авторов работ достигнуть значений проводимости чистого графена путем лазерного отжига оксида графена. Это может быть обоснованно тенденциями тех лет, и отчасти объясняет, почему исследователи предпочитали не использовать высокую плотность мощности при отжиге углеродных пленок на полимерах для того, чтобы избежать потери проводимости и деформации/плавления подложек [24, 125].

Выводы по главе 1

1. Лазерное восстановление оксида графена считается наиболее экологически чистым методом с широким спектром контролируемых параметров источника воздействия, возможностью быстрой развертки пучка по поверхности образцов (гравировка практически любых плоских фигур/схем) без необходимости использования литографических масок, что позволяет использовать метод для изготовления уникальных метаматериалов, структурированных электронных элементов, в том числе для гибкой электроники.
2. Лазерное восстановление оксида графена происходит при сочетании фототермического и фотохимического механизмов. При этом величина нагрева, распределение тепла, глубина проникновения света определяются особенностями взаимодействия излучения с пленками ОГ, где важными становятся параметры излучения (длина волны, длительность импульса, плотность энергии, частота следования импульсов и пр.), параметры системы “пленка-подложка” (толщина, оптические и тепловые свойства пленки и подложки), которые не влияют на “классические” тепловые и химические методы восстановления. В литературе практически отсутствуют работы с систематическим анализом таких параметров, которые позволили бы понять закономерности и фундаментальные основы их влияния на восстановление ОГ.
3. На сегодняшний день нет единого мнения о влиянии подложек на процессы, протекающие в структуре ОГ, также отсутствует адекватная модель, которая смогла бы учесть тепловые и оптические параметры выбираемых подложек в процессе лазерного отжига пленок.
4. Композитные материалы на основе ПЭТ и графена позволяют значительно повысить механическую стабильность материала при минимальных (до 2 %) добавках углеродного сырья. К тому же, предполагается, что при наличии карбоксильных групп происходит образование химических связей и усиленная адгезия между материалами.

Глава 2. Методы и подходы диссертационного исследования

2.1 Осаждение пленок оксида графена

За основу был выбран оксид графена производства компании Графения (<https://www.graphenea.com/>). Согласно техническому регламенту и проведенному анализу СЭМ и РФЭС более 95% материала это функционализированные монослои графена с элементным составом: углерод 49 — 56%, водород и азот — до 2%, сера — до 4%, кислород 41 — 50%. Водные суспензии поставляются с начальной концентрацией 4 грамма порошка оксида графена на литр очищенной воды моно- и малослойные чешуйки размером менее 10 мкм представлены на СЭМ изображении от производителя на рисунке 2.1.

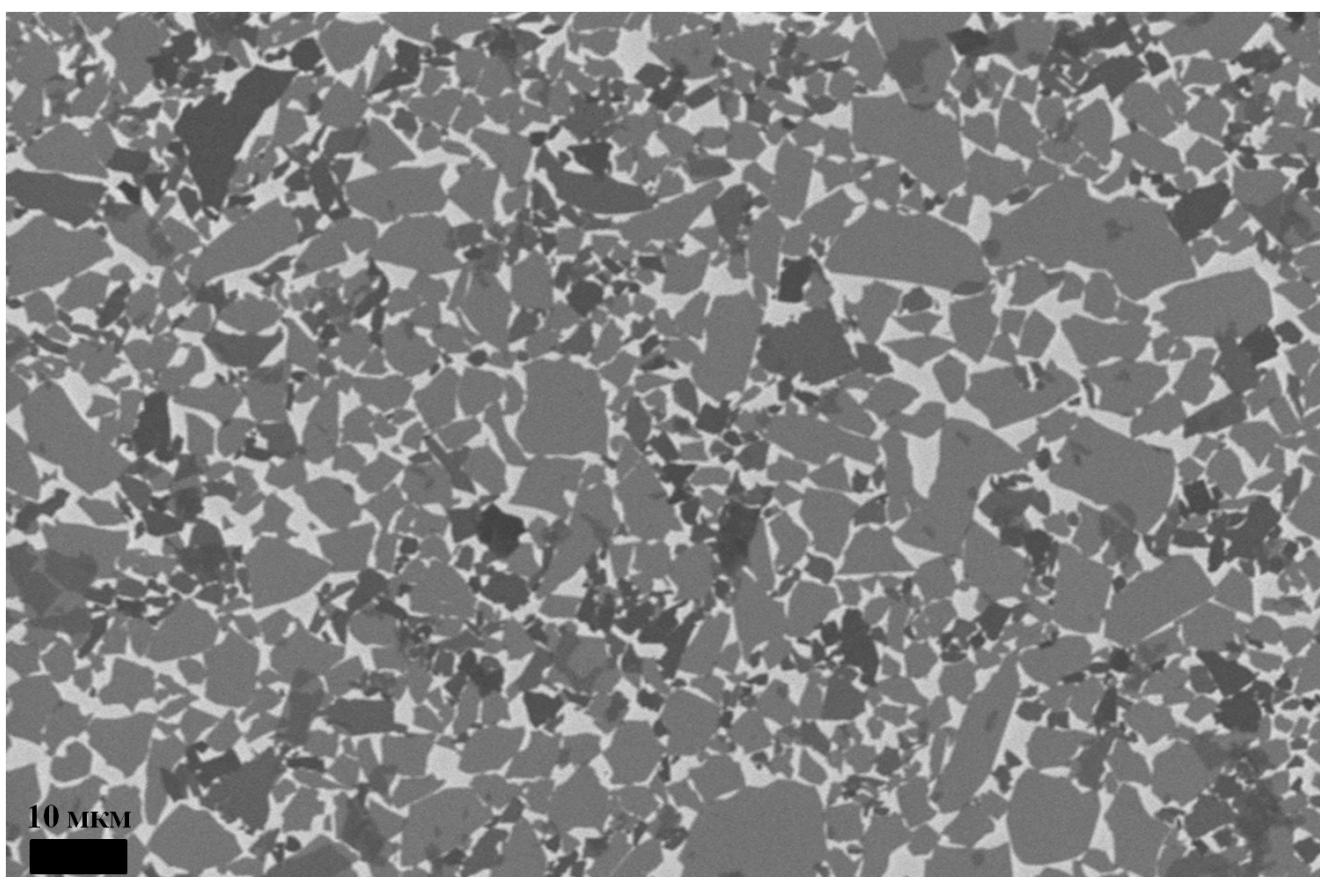


Рисунок 2.1 — СЭМ изображение слоев оксида графена, предоставлен Graphenia™.

Концентрация оксида графена в экспериментальных работах не изменялась за исключением особых оговоренных случаев, где она была уменьшена путем добавления деионизированной очищенной воды, с последующей обработкой в ультразвуковой ванне PS-40 в течение 10 — 15 минут для получения гомогенной дисперсии.

В качестве материала для исследования был выбран химически стабильный пластик полиэтилен терефталат (ПЭТ), изготовленный по ТУ 2246-010-811057157-2014 согласно

сертификата соответствия продукции компании “Novattro”, в листовом исполнении с различной толщиной прокатки от 0,1 до 1 мм. Раскрой необходимого размера пластины проводился с помощью острого канцелярского ножа. Также, для художественной и сложной резки (круг, криволинейные вырезы) использовался лазерный CO₂ гравёр Trotec Speedy 300 с точностью до десятков микрон. Очистка поверхности ПЭТа перед осаждением пленки оксида графена проводилась путем погружения пластика в этанол (C₂H₅OH) и выдержкой порядка 5 минут. После чего поверхность ополаскивали и высушивали в вытяжном шкафу.

В данной работе для получения пленок оксида графена из водной суспензии использовались два метода. Во первых, пленки толщиной до 500 нм наносились методом дип-коатинг (dip-coating, упрощенный метод Ленгмюра—Блоджетта), используемая концентрация ОГ составляла 2 мг/мл. Описание метода представлено ниже: очищенная подложка фиксировалась вертикально и со скоростью 100 — 500 мм/мин опускалась в установленную ниже емкость с ОГ, после чего выдерживалась 3 — 5 секунд. Далее проводилось вытягивание со скоростью 10 мм/мин, после чего образец переносили в сушильный отсек, для предотвращения влияния сквозняков на равномерность высыхания пленок и подвешивали в вертикальном положении при комнатной температуре. Время полного формирования одного слоя могло варьироваться от 10 до 15 минут в зависимости от температуры в комнате и контролировалось по блику отражения водяной пленки на поверхности образца. Комплекс операций, описанных выше составляет один цикл нанесения.

Вторым методом выступает капельное нанесения (drop-casting method) для получения “толстых” пленок, в среднем 1 мкм толщиной. Процедура подготовки и нанесения суспензии схоже с представленным выше методом. Перед каждым нанесением суспензия ОГ с заранее известной концентрацией помещалась в ультразвуковую ванну. Далее микропипеткой дозатором, забирался необходимый объем материала. Визуально контролируя каплю на краю носика, медленно равномерно материал наносится на всю необходимую площадь. После чего образец закрывали от сквозняков, света и сушили на протяжении не менее 6 часов при комнатной температуре. Три составляющие влияют на толщину получаемый пленок ОГ: начальная концентрация водной дисперсии ОГ, площадь покрытия и объем наносимого материала.

2.2 Методика измерения толщины пленочного покрытия ОГ

Толщина покрытия до 10 циклов покрытия, полученного методом dip-coating была оценена с помощью атомно-силовой микроскопии, а также микроинтерферометрии. Готовые пленки царапались углом чистой пластины из пластика ПЭТ, атомно-силовая микроскопия проводилась на установке NT-MDT Ntegra II в контактном режиме (измерение относительных высот) на границе очищенный ПЭТ — пленка ОГ в минимум трех точках (сканирование проводилось перпендикулярно границе для лучшего разрешения), с последующей статистической обработкой результатов при доверительной вероятности 0,95. Профиль сканирования границы раздела (ступенька) анализировалась в программном продукте Gwyddion. Также микроинтерферометрические снимки, полученные на установке МИИ-4, обрабатывались аналогично для определения периода колебания на полученном изображении и сдвига интерференционной полосы, по усредненной области границы. Снимки были сделаны в белом, зеленой и красном свете. Для расчета толщины использовалась формула (2) для зеленого света (532 нм), так как это наименьшая длина волны дает лучшее разрешения:

$$t = \frac{1}{2} \lambda \Delta N, \quad (2)$$

где t — толщина пленки, мкм;

λ — длина волны монохроматического свет, мкм;

ΔN — относительный сдвиг интерференционной полосы, безразмерная величина.

Снимки в белом и красном свете использовались для сравнения и определения ширины сдвига. Результаты расчетной толщины осаждения пленок от количества циклов нанесения представлены на рисунке 2.2.

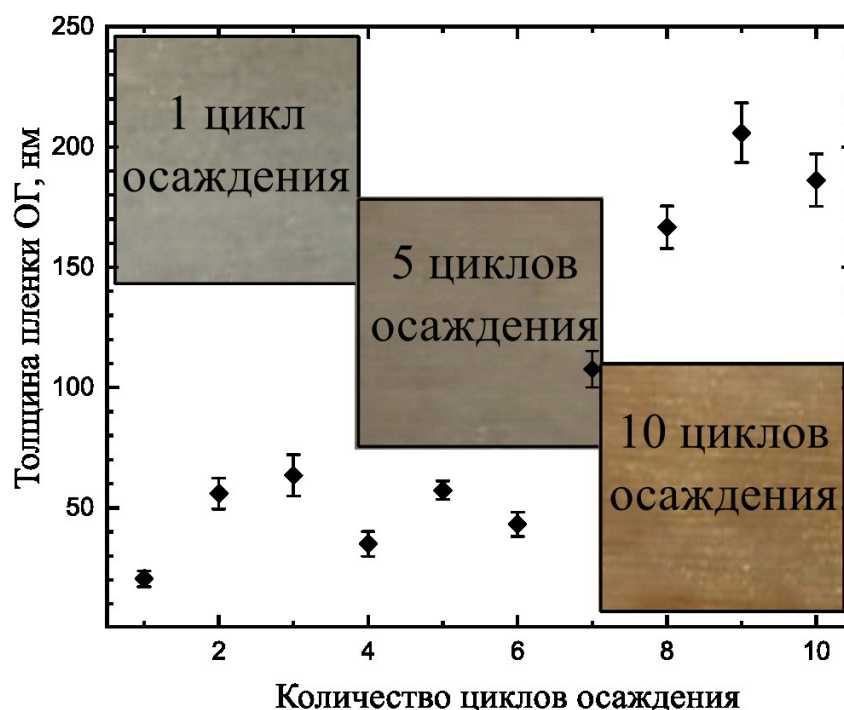


Рисунок 2.2 - Метод осаждения нанометровых пленок ОГ на ПЭТ. Показано изменение толщины покрытия от количества циклов осаждения. Доверительные интервалы приведены для двух независимых экспериментальных данных с разных образцов. На вставке к графику приведены оптически изображения пленок различной толщины.

Нелинейность роста покрытия в точках с 3 по 6 обусловлена смывом (частичным растворением уже осажденной пленки вновь в водную дисперсию. Также начиная с 5 токи виден большой разброс по данным, это очевидно связано с недостаточным временем высыхания пленок. К тому же на поверхности начинают формироваться агломераты частиц, что приводит к нано неоднородностям в толщине пленок.

2.3 Лазерный отжиг пленок ОГ в миллисекундном режиме

Лазерное облучение пленок оксида графена проводилось при помощи лазерного диода от компании Neje® длиной волны 405 нм, закрепленного на каретке оси Y. Образец закрепляется на подвижном столике оси X (рисунок 2.3). За счет смещения по обеим осям обеспечивается сканирование поверхности с максимальным размером поля 38 мм на 38 мм. Мощность источника контролировалась измерителем лазерной мощности “Coherent® LaserCheck™ 1098293” на длине волны диода (405 нм) при работе в постоянном режиме свечения и напряжении питания 5В. Потребляемая электрическая мощность равна 1 Вт, в то время как оптическая (световая) мощность составляла 170 мВт (КПД составляет 17 %). Спектральные характеристики лазера

получены с помощью спектрометра AvaSpec 2048L. На рисунке 2.4 представлены данные по тепловому сдвигу рабочей длины волны при нагреве p-i-n гетероструктуры. Для исключения данного эффекта использовался массивный радиатор охлаждения. Без использования радиатора, лазерный модуль нагревается, что приводит к смещению основной длины волны генерации в красную область спектра, а именно с 406,5 до 408,2 нм. С помощью оребренного металлического радиатора удастся стабилизировать работу на длине волны 406,7 нм. Для удобства дальнейшего изложения данный модуль будет именоваться “405 нм лазер”.

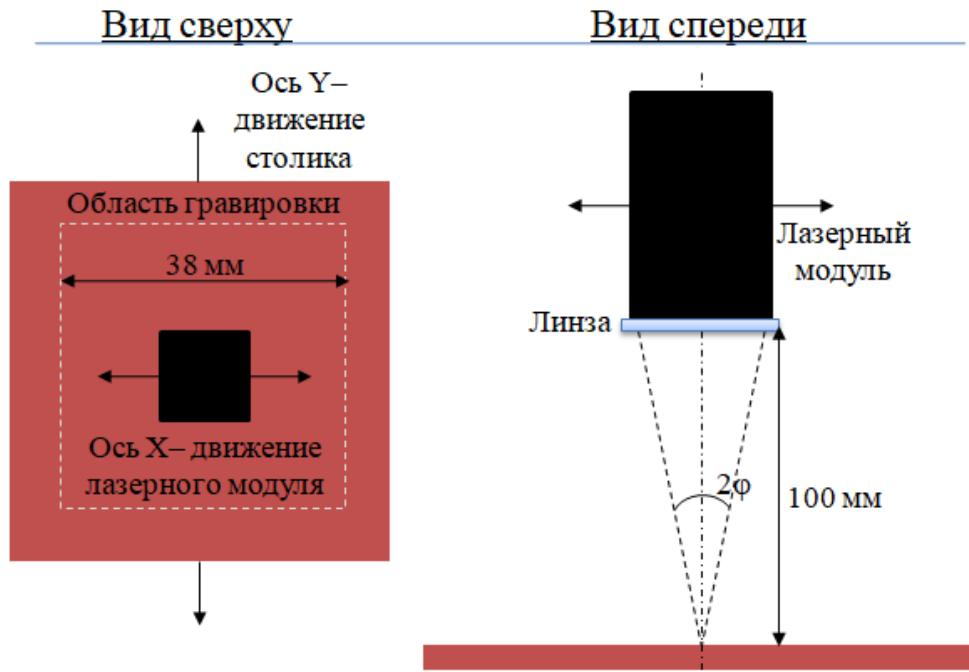


Рисунок 2.3 — Схематическое изображение лазерной гравировальной установки.

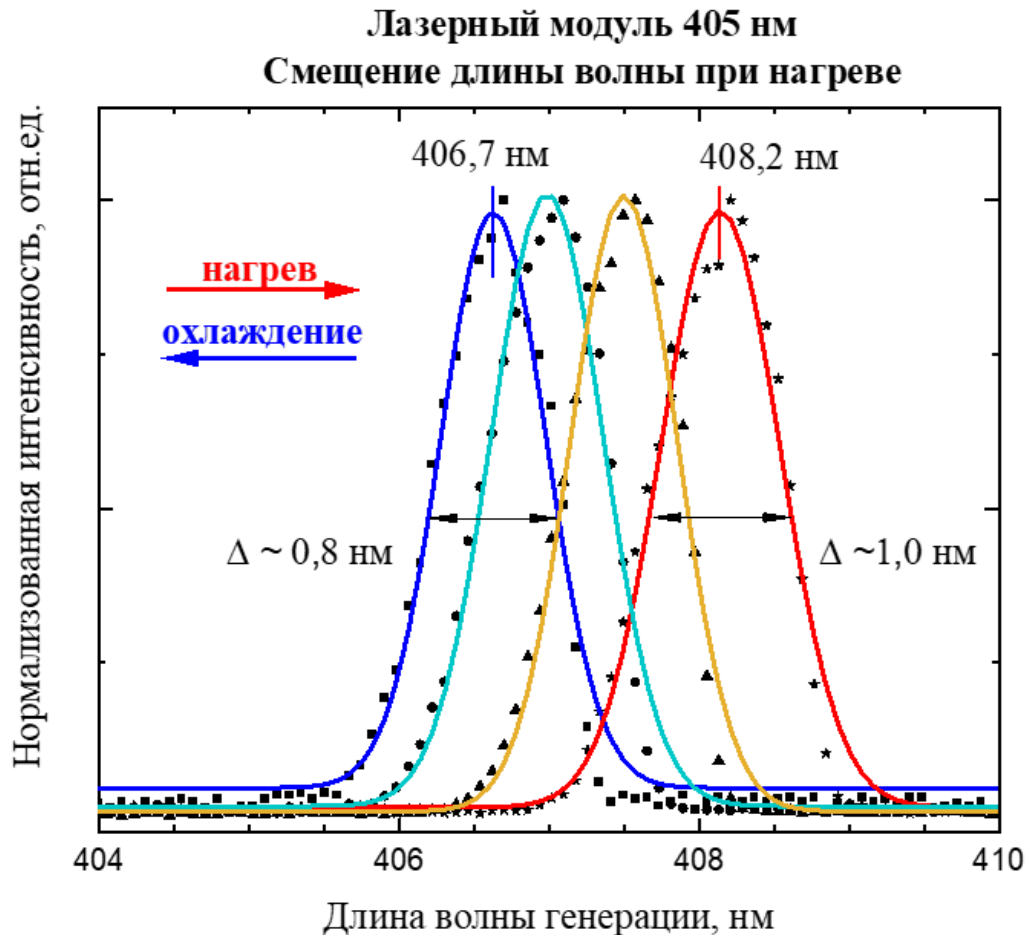


Рисунок 2.4 — Смещения частоты генерации лазерного диода (405 нм).

Фокусировка световой энергии производится при помощи одно короткофокусной линзы с фокусным расстоянием 7 мм. Вращением линзы возможно менять расстояние до диода, таким образом проекция этой точки строится в парафокальной бесконечной плоскости по другую сторону от линзы за двойным фокусным расстоянием. Такой подход позволяет выбрать безопасное расстояние для работы линзы от поверхности обрабатываемого материала. На данной установке это расстояние равно 100 мм, и настроена таким образом, что перетяжка пучка (минимальный размер) всегда находилась в плоскости столика.

Размер пятна в фокусе определял по оптическим снимкам отпечатков восстановления (потемнения) в пленках ОГ при разных плотностях энергии, для чего была добавлена система широтно-импульсной модуляции (ШИМ) питания лазера на частоте 1 кГц. Дополнительно, установкой светофильтров марки НС возможно регулировать плотность мощности излучения. Для пятна в фокусе минимальный обнаруженный размер составляет 20 мкм. К тому же, ввиду протяженности источника света форма пучка принимает выраженную овальную конфигурацию, вдоль малой оси эллипса расхожимость равна 15 мрад (полный угол 2ϕ), вдоль большой — 30 мрад (полный угол 2ϕ). Пучок ориентирован следующим образом: оси эллипса составляют по отношению к движению по осям X и Y угол в 45° .

Управление лазерным гравером осуществляется через плату Arduino UNO, посредством отправки G-code команд через преобразователь USB >> COM-порт >> UART на микроконтроллер ATmega328p. Использовались несколько режимов работы лазерного гравера, сканирование в движении и растровое (поточечное) движение. Для первого режима, задавалась постоянная частота следования импульсов в 1 кГц с соответствующей возможностью регулировки длительности импульсов в диапазоне от 1 мкс до 0,99 мс. Скорость сканирования при это независимо могла быть установлена от 10 до 1000 мм/мин. Растровый режим предполагает следующий алгоритм работы: переезд лазера в необходимую координату, облучение точки, отключение лазера, переезд в новую точку. В таком цикле операций не имеет смысла говорить о линейной скорости сканирования, скорость переезда между точками оставалась постоянной 600 мм/мин. Тогда, общее время облучения определяется длительностью воздействия (импульса свечения) в одной точке, а также количеством точек в массиве.

Точность установки положения задается шаговыми двигателями с полным одним шагом 150 мкм, однако, драйвером возможно деление шага до 1/32, что соответствует минимальной подвижке ~4,68 мкм в X и Y направлениях. На практике из-за значительного падения крутящего момента и роста тока удержания двигателя движение в растровом режиме проводится с шагом позиционирования ~72 мкм по осям X и Y. Для линейного сканирования ввиду инертности движения каретки выбираемые формы для гравировки должны быть кратны одному полному шагу, хотя само движение может происходить плавно с микрошагами ~4,68 мкм на максимальном коэффициенте деления.

2.4 Наносекундные лазерные импульсы

Воздействие высокоэнергетических лазерных импульсов исследовалось на установке Минимаркер М20 с иттербиевым импульсным волоконным лазер IPG-Photonics производства "НТО "ИРЭ-Полус", Россия. основная рабочая длина волны 1064 нм, средняя мощность 20 Вт, максимальная энергия в импульсе лазера 0,5 мДж, частота следования импульсов задается программно и составляет 20 — 100 кГц. В оптической схеме устройства установлена сканаторная головка с программно-аппаратным разрешением 2,5 мкм со скоростью развертки пучка до 8,7 м/с. Размер пятна воздействия на материал составляет 50 мкм (по паспорту).

Режимы лазерного облучения отрабатывались на образцах прессованного сахарного порошка с графитовым слоем (рисунок 2.5 (а)). При каждом импульсе наблюдался нелинейный эффект свечения зеленым (длина волны 532 нм, рисунок 2.5 (б, г)) светом, и широкий пик

свечения плазмы (рисунок 2.5 (в, г)), ассоциированный с разлетом горячих продуктов на расстояния превышающие размер каверны в несколько раз, что говорит о высоких температурах и давлениях, развиваемых на поверхности (вставка на рисунке 2.5 (г)).

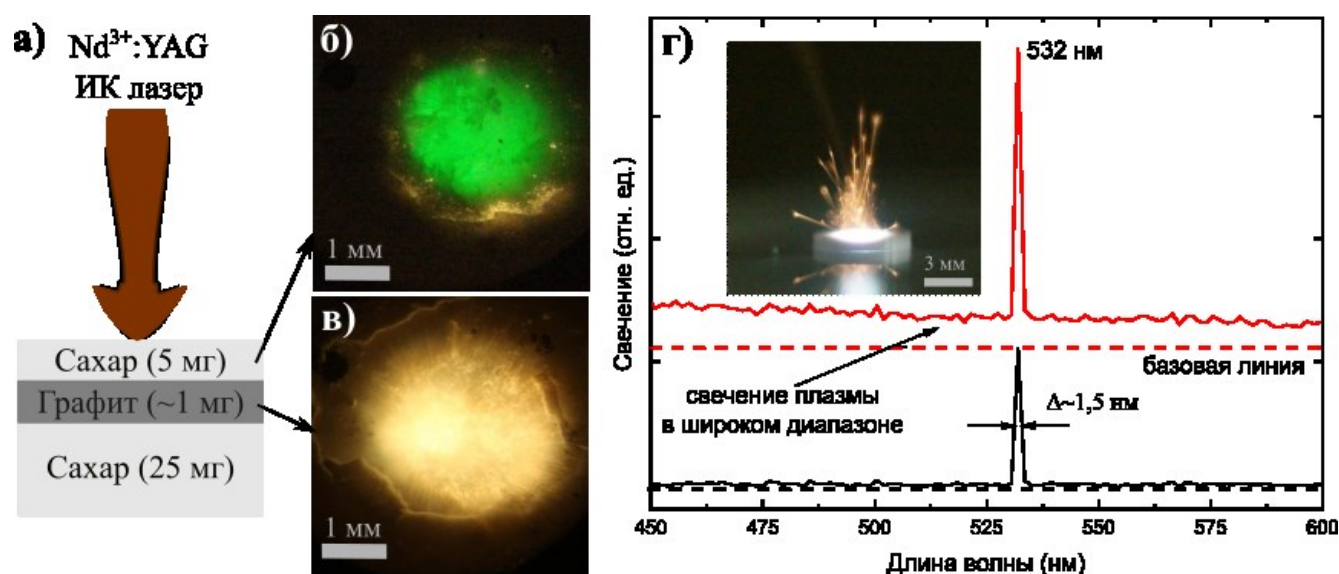


Рисунок 2.5 — Нелинейный эффект свечения молекулы сахарозы при облучении ИК лазером.

(а) принципиальная схема эксперимента; (б) зеленое узкополосное свечение всего объема сахара; (в) широкополосное свечение поверхностной плазмы (преимущественно, графит); (г) спектральный состав (б) и (в), черный и красный графики, соответственно. Вставка к спектрам демонстрирует образование плазменного факела и момент разлет частиц с высокой кинетической энергией после лазерного импульса.

По полученным данным был выбран наиболее эффективный режим для высокотемпературного восстановления ОГ и его удаления (абляции). Многоимпульсный режим воздействия наносекундными лазерными импульсами с быстрой разверткой в линию использовался в дальнейшем для отжига тонких пленок ОГ.

2.5 Изготовление ВОГ биоэлектродов

Электропроводящий двусторонний патч был изготовлен на подложке ПЭТ, толщиной 0,65 мм. Четыре сквозных отверстия в пластике выполнены методом горячего проплавления, диаметр каждой $1 \pm 0,5$ мм. После чего они были заполнены токопроводящим углеродным клеем (Контактол™). Это было необходимо для создания прочного электрического контакта между поверхностями ПЭТа.

Далее, исходя из удельной массы покрытия $\sim 0,9$ мкг/мм², на одну из сторон ПЭТ была нанесена пленка ОГ методом drop-casting (объем суспензии ОГ 200 мкл, концентрация 4 мг/мл,

площадь покрытия $\sim 900 \text{ мм}^2$). Затем, применялось растровое сканирование поверхности по заданной траектории (круг диаметром 18 мм) на лазерной установке 405 нм, длительность облучения в каждой точке составляла 100 мс, образец устанавливался выше точки фокусировки на 4 мм. Учитывая расходимость пучка, размер пятна составляет 140 мкм в диаметре. Также использовался светофильтр HC4 с 45,5 % пропусканием на длине волны 405 нм. Расчетная плотность мощности в такой конфигурации составляет $\sim 5,5 \text{ мВт/мм}^2$.

Стоит также отметить, что перед нанесением пленки ОГ, чистый ПЭТ облучался данным лазером, как в фокусе оптической системы, так и вне его при различных длительностях импульса. При этом модификации объема либо поверхности подложки не обнаружено, в виду высокой прозрачности полимера на данной длине волны ($\sim 90\%$).

После лазерного восстановления, образец переворачивался и на вторую сторону, где также осаждалась пленка ОГ на меньшую площадь, для чего объем наносимой суспензии был уменьшен до 100 мкл (удельная масса покрытия не изменялась, у все также составляла $0,9 \text{ мкг/мм}^2$), соответственно, площадь покрытия составляла $\sim 440 \text{ мм}^2$. В тех же условиях проводилось восстановление ОГ — круг, диаметром 10 мм. Схематическое представление изготовленного ВОГ био электродного патча представлено на рисунке 2.6.

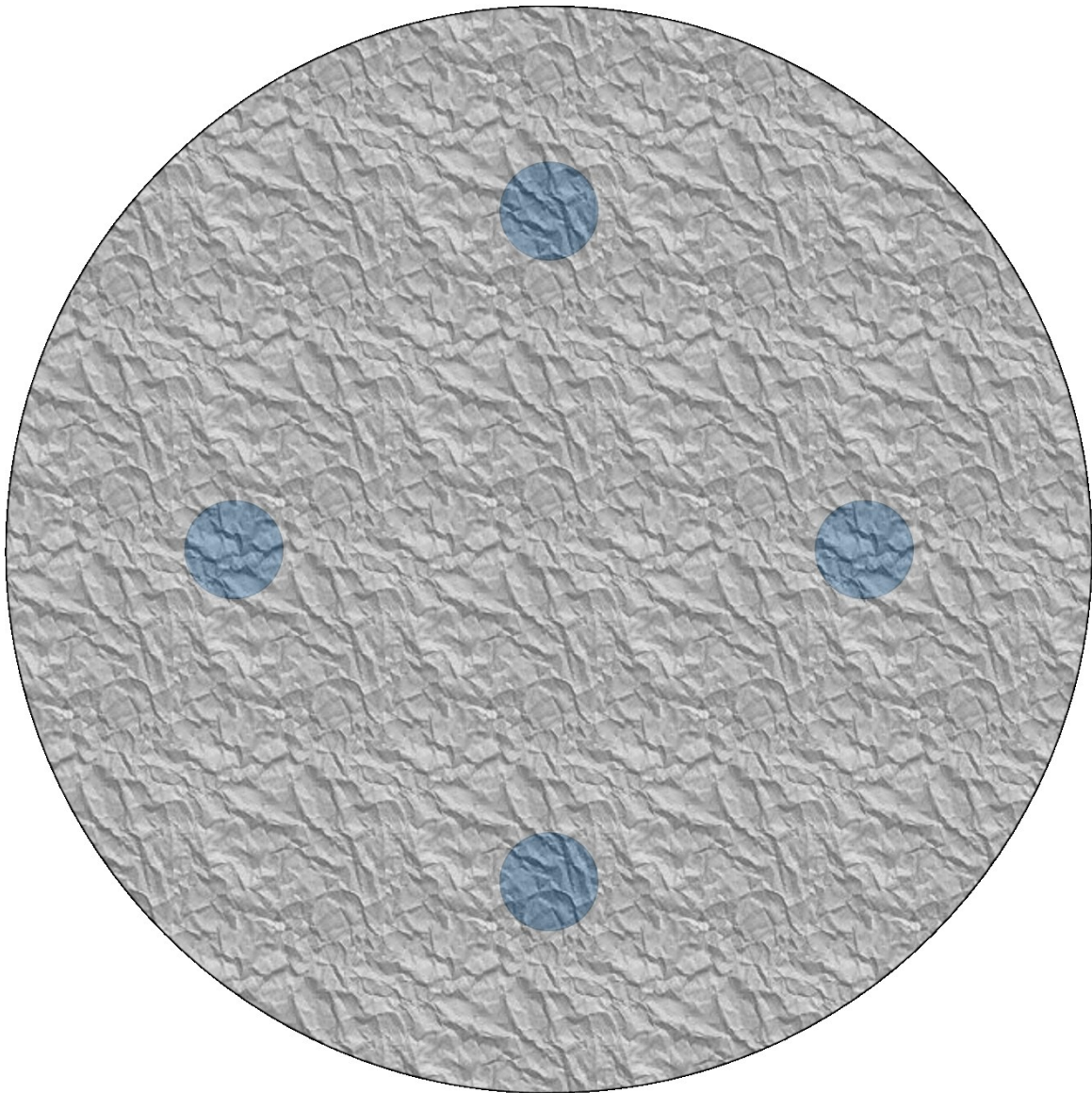
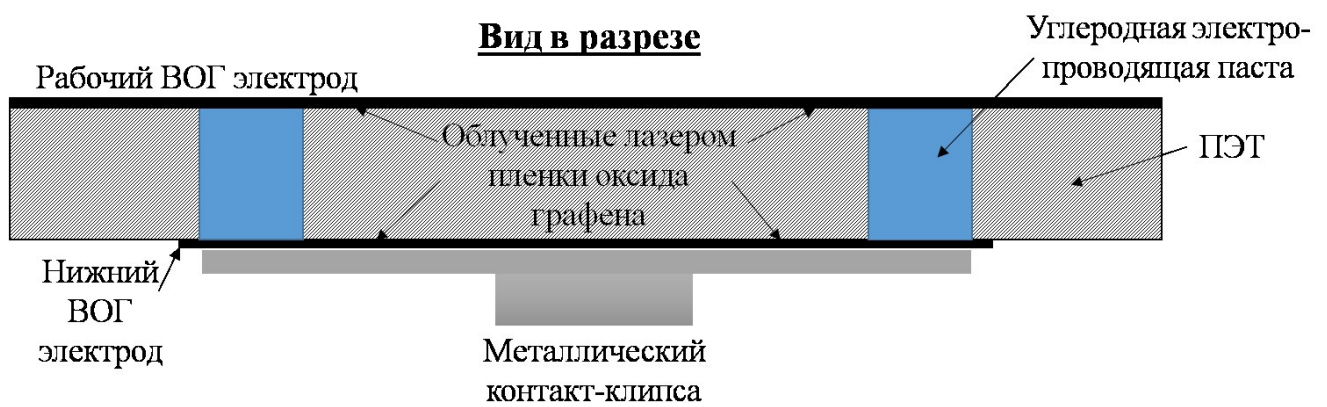
Вид сверху**Вид в разрезе**

Рисунок 2.6 — Принципиальная схема электрода на основе ВОГ. Вид сверху представляет рабочую поверхность — та часть, что находится в контакте с кожей. Металлическая клипса для считывания потенциалов крепилась с обратной стороны в ВОГ структуре, как показано в разрезе.

Стандартная измерительная аппаратура для ЭКГ мониторинга соединяется с электродами посредством металлической клипсы. Поэтому для обратной совместимости и тестирования ВОГ биоэлектрода, к ВОГ поверхности диаметром 10 мм было приклеено металлическое основание клипсы на силиконовый клей, смешанный с чистым графитовым порошком в соотношении 1:1. Таким образом были собраны 4 патча для долговременного мониторинга ЭКГ на добровольце.

2.6 Тестирование в буферных растворах

Раствор соли (0,9% NaCl) приготовлен растворением 0,9 г NaCl в 99,1 мл деионизированной воды. Растворы фосфатов с pH 4,8 и 8 готовили путем смешивания раствора гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) и раствора дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) в различных пропорциях. Раствор с pH 9,18 готовили растворением стандартной ампулы с титром в дистиллированной воде.

Измерение стабильности электродов в приготовленных растворах проводилось на электроэнцефалографе-анализаторе «Энцефалан-131-03» (модификация 08), который позволяет регистрировать распределение разности потенциалов по времени и контактного сопротивления между парами электродов. Четыре электрода были использованы для эксперимента. Электроды были соединены проводами с каналами A1, A2, A4 и N и погружены в раствор на 24 часа. В серии тестов ВОГ структур в чашке Петри использовался внешний контакт с медной проволокой посредством серебряной пасты. Дополнительное тестирование такого контакта демонстрирует хорошую воспроизводимость результатов проводимости. Для защиты контактов использовался силиконовый гель, который наносился поверх пасты и служил одновременно фиксатором и защитной оболочкой.

2.7 Спектроскопия образцов

Спектроскопия комбинационного рассеяния для серии экспериментов с буферными растворами была выполнена на оборудовании DXR2xi Raman Imaging Microscope со следующими параметрами: длина волны $\lambda = 785$ нм, спектральное разрешение $4,6 - 8,9 \text{ см}^{-1}$ (из спецификации 5 см^{-1}), дифракционная решетка — 400 линий на мм, максимальная мощность — 15 мВт, 50х объектив, лазерное пятно $\approx 1 \text{ мкм}$.

Инфракрасная спектроскопия проводилась по методу нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с приставками «Thermo Smart orbit» из алмаза и «Thermo Smart performer», Германия на приборе Thermo Nicolet Avatar 380 FTIR. Диапазон измерений $4000 - 525 \text{ см}^{-1}$.

Спектральное разрешение 4 см^{-1} . Количество измерений одного образца — 32.

Программная обработка спектров выполнена в Origin Pro. КРС пики анализировались на базе уравнения «псевдо-Voigt». Для ИК спектров проводилась фильтрация шумов и нормировка интенсивности.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поверхности выполнена на базе двухлучевого сканирующего электронного микроскопа, совмещенного со сфокусированным ионным пучком, модель «Quanta 200 3D», ускоряющее напряжение 20 кВ, детектор работал в режиме вторичных электронов. Дополнительно предусмотрена металлическая подложка и токопроводящий щуп, накладываемый непосредственно на пленку ВОГ с края, для снижения заряда поверхности. С помощью приставки энергодисперсионного анализа определялось наличие и соотношение основных элементов в материале по энергиям рассеянных электронов.

Оптический микроскоп «Альтами» использовался для получения изображений в двух режимах — отражение и пропускание для исследования состояния поверхности после тестирований в различных буферных растворах.

2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS)

Thermo Scientific K Alpha использовался для РФЭС анализа пленки ОГ-ВОГ на ПЭТе. ВОГ был получен при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны 1064 нм, плотность мощности (10^6 Вт/см^2), частота следования импульсов (90 кГц), скорость сканирования (500 мм/с), длительность импульса (50 нс), 50 мм фокусирующая линза с числовой апертурой $NA = 0,02$.

РФЭС аппарат оснащен монохроматическим рентгеновским лучом Al Ka (1486,6 эВ, с возможностью микрофокусировки пятна до 400 мкм). Образцы закрепляли на держателях образцов проводящим скотчем и дегазировали в воздушном шлюзе при 2×10^{-7} мбар перед вводом в камеру в течение ночи. Программное обеспечение Advantage версии 5.926 использовалось для цифрового сбора и обработки данных. Энергия пучка составляла 50 и 200 эВ для спектра высокого разрешения и обзорного спектра, соответственно.

2.9 Термогравиметрический анализ

ТГА проводили на порошках ОГ, полученных очисткой (скоблением) сухих пленок ОГ с лабораторного стекла, нанесенных методом drop-casting. Общая масса загрузки материала в алюминиевый тигель составила 3,2830 мг. Для нагрева и анализа использовался термогравиметрический анализатор SDT Q-600 (США, Thermo Electron Corp). Анализ

проводился на воздухе в температурном диапазоне от комнатной температуры (24 °С) до 700 °С. Результаты представлены на рисунке 2.7.

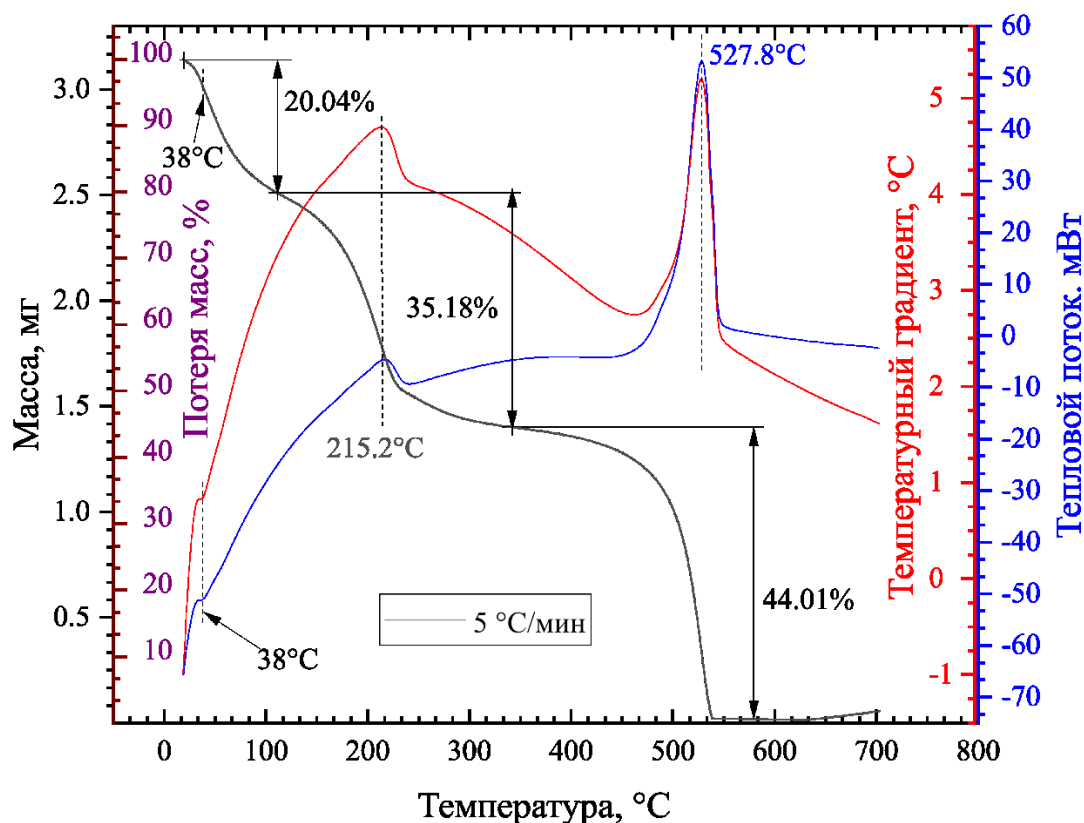


Рисунок 2.7 — Результаты термогравиметрических измерений ОГ со скоростью нагрева 5 °С/мин в воздушной атмосфере от комнатной температуры до 700 °С. Представлены три кривые: потеря массы в мг и % (черная и пурпурная, соответственно); тепловой поток (мВт, синяя линия) и разница температур между образцом и эталоном (°С, красный график).

Из проведенного анализа видно, что при значительная потеря массы до 20% происходит до 100 °С, что обычно связывают с потерей адсорбированной воды, как на поверхности, так и в объеме ОГ. Пик 215 °С описывается как основной экзотермический процесс восстановления ОГ в ВОГ с потерей массы 35 %. Резкая потеря массы (вплоть до нуля) при 527 °С связана с окислением материала и его горением в воздушной атмосфере. Представленные данные хорошо согласуются с литературными [23, 51, 56, 73, 83, 85].

2.10 Измерение контактного угла

Измерения краевого угла смачивания проводились с использованием автоматизированной системы нажатия на инсулиновый шприц (установка собрана на базе CNC3018 PRO, минимальный объем капли деионизированной воды ~8 мкл за одну подачу). Для измерения динамического угла записывалось короткое видео (минимум 1 минута), при помощи

USB-микроскопа с дополнительной задней подсветкой капли и образца. Далее видеоряд анализировался в программном обеспечении ImageJ с плагином для быстрого расчета угла смачивания по изображениям. Первое значение было рассчитано непосредственно сразу после того, как капля оставалась на поверхности, не касаясь иглы, второе спустя минуту. Для каждого образца были проведены четыре измерения, чтобы количественно определить ошибку и отклонение.

Для эксперимента о влиянии внешней среды контактный угол определялся по тому же алгоритму, после того как предварительно образцы погружали в буферы с pH 1,65, 4,01, 6,86, 9,18 на 48 ч, за исключением контрольного, который оставался храниться в комнатных условиях. После чего высушивали и проводили измерения.

2.11 Рост клеточной культуры на поверхности ВОГ электрода

Фибробласты эмбрионов 3T3-L1, полученные от мышей (ATCC CL-173), были культивированы в питательных средах DMEM (BioFroxx, Германия) с добавлением GlutaMAX (клеточная добавка № 35050061, Gibco, TFS), 10% FBS и антибиотиков (смесь пенициллина / стрептомицина, Ратесо, Россия). Фибробласты культивировали в CO₂-инкубаторе (5% углекислого газа) при 37 °C и использовались для эксперимента, при достижении 70% слияния.

Все испытанные ВОГ электроды (и подложка из ПЭТ в качестве эталона) были стерилизованы путем погружения в 70% раствор этанола на 30 мин с последующей сушкой в потоке стерильного воздуха (30 мин). Затем электроды помещали по отдельности на дно лунки 24-х луночного планшета. Каждую лунку заполняли 0,5 мл суспензии клеток 3T3-L1 в концентрации 10⁵ клеток/мл. Планшет помещали в CO₂-инкубатор при 37 °C. Оценку адгезии и роста клеток на поверхности электродов проводили через 24 ч инкубации. Дополнительно, проводилась окраска для лучшей визуализации клеток. Для этого электроды промывались в фосфатно-солевом буфере (PBS) и помещены в окрашивающий раствор с Calcein-AM 0,5 мкг/мл и Hoechst 33342 1,0 мкг/мл (Sigma) на 15 мин при 37 °C. Комбинация этих красителей позволила очень надежно отличить живые клетки, растущие на поверхности электрода, от мертвых клеток, физических частиц и других оптических артефактов. Затем все образцы промывали PBS. Эта процедура промывки представляет риск удаления клеток с поверхности в случае плохой адгезии или отслоения верхнего слоя ВОГ. Клетки на поверхности визуализировали с помощью флуоресцентного микроскопа Zeiss Axiovert-A1 со светодиодными источниками света и соответствующими наборами светофильтров. Были получены фотографии трех разных зон для каждого электрода с двух независимых образцов

при одних и тех же условиях. Полученные изображения обрабатывались программой ImageJ путем наложения двух каналов изображений от разных красителей, таким образом возможно выделить пиксельные зоны, соответствующие живым клеткам, и просуммировать их. Конечные значения плотности клеток пересчитывались на мм^2 .

2.12 Расчет сопротивления кромки ВОГ

Оценка сопротивления проводилась методом ВАХ измерений в десяти различных точках вдоль линии ВОГа (рисунок 2.8). Дополнительно, для проверки системы была измерена параллельная линия, отстоящая на расстоянии 50 $\mu\text{м}$. Кривые ВАХ демонстрируют омическое поведение, сопротивление снижается по мере уменьшения расстояния между двумя контактами (зонд и алюминиевый электрод).

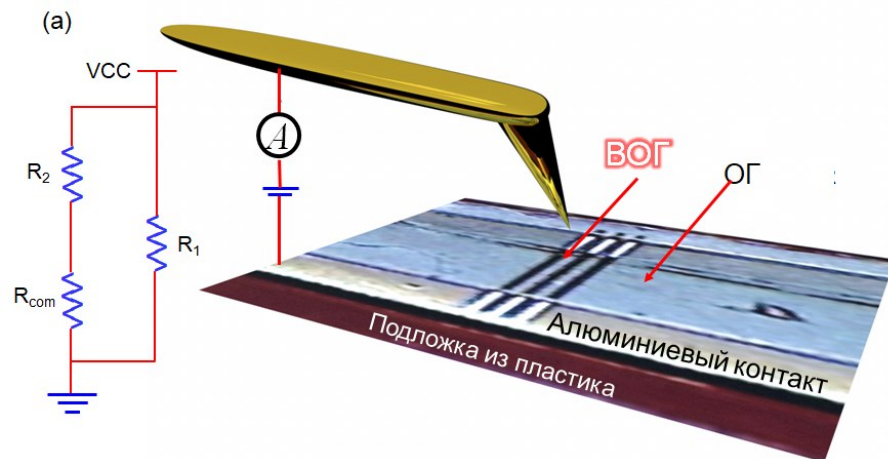


Рисунок 2.8 — Схема проведения эксперимента: (а) Эквивалентная электрическая схема: R_{com} — эквивалентное сопротивление 17-ти параллельных линий ВОГ (16 параллельных кромок, проводников плюс одна, сопряженная с измеряемой).

R_1 — сопротивление между наконечником и землей. R_2 — сопротивление между зондом и верхним электродом (общая точка для R_{com}).

Расчеты удельного сопротивления основаны на предположении, что контактное сопротивление между зондом и ВОГ остается одинаковым в каждой из точек измерения. Это предположение оправдано, так как система обратной связи АСМ поддерживает постоянной силу прижатия зонда к образцу. Для описания всех задействованных подключений и сопротивлений выгодно использовать эквивалентную схему.

Одна гравированная линия имеет два параллельных проводящих края, тогда зонд в точке касания разделит этот край на два сопротивления, сумма которых $R_1 + R_2$ будет составлять сопротивление исходной кромки. Пусть R_{com} — это сопротивление оставшихся 17 параллельных кромок, не имеющих контакта с зондом АСМ. Таким образом, в данной схеме перемещение зонда влияет на соотношение R_1 и R_2 , R_{com} при этом не изменяется и имеет постоянное значение благодаря неизменному контакту с алюминиевыми электродами.

Предполагая, что $R_2 + R_{com} \gg R_1$ во всех случаях из-за небольшого шага перемещения зонда по поверхности между точками измерения и, что напряжение на R_1 является именно напряжением источника, приложенным к зонду, тогда измеренный ток I_1 фактически определяется сопротивлением R_1 . Исходя из этих соображений, мы можем оценить сопротивление по формуле (3):

$$R_1 \simeq \frac{VCC}{I_1}, \quad (3)$$

где R_1 — сопротивление в точке посадки зонда, Ом;

VCC — напряжение, поданное на зонд, В;

I_1 — ток, измеренный с помощью наноамперметра в базе АСМ, А.

Удельное сопротивление рассчитывали по формуле (4):

$$\rho = S \frac{R_1 - R'_1}{l}, \quad (4)$$

где R_1 и R'_1 — сопротивления двух разных точек измерения, Ом;

S — площадь электрического контакта (диаметр наконечника 50 нм), м²;

l — расстояние между измеряемыми точками на кромке, м.

Глава 3. Восстановление пленок ОГ под действием милли-секундных импульсов

Согласно проведенному литературному обзору, приведенному в Главе 1 данной работы, милли-секундных диапазон воздействия на пленки ОГ освещен слабо, так как считается, что такое периодически-длительное воздействие (по отношению к большинству опубликованных работ, выполненных на нано- и фемтосекундных лазерных установках) имеет такой же тепловой эффект, как и постоянное воздействие (CW-лазеры). Однако, высокая теплопроводность графена, и как следствие близких по значениям его производных, предполагает значительное растекание тепла в плоскости между импульсами, а также наличие нелинейности в отжиге ОГ. Более того, предполагается, что милли-секундное воздействие лазерных импульсов позволяет получить композитный материал путем сплавления подложки и материала пленки по следующему механизму: нагрев пленки ОГ за счет поглощения лазерной энергии, передача тепла в контакте с полимерной подложкой свыше температуры стеклования, а также кратковременно достижение температуры плавления, что, в конечном счете, приводит к перемешиванию ВОГ\ПЭТ на границе контакта двух материалов.

Огромный опыт работы нашей группы на базе Томского политехнического университета показывает, что модификация границы раздела пленка/подложка имеет место быть при микросекундных воздействиях на пленки mod-G (функционализированный графен), порошки (Al, Ag) [126, 127].

В соответствии с вышеизложенными данными зародилась гипотеза о том, что существует такой режим лазерного воздействия при котором возможно образование устойчивого токопроводящего композитного материала полимерной матрицы подложки и нанесенной пленки ОГ.

3.1 Модификация границы раздела подложка - пленка

Анализ поперечного сечения образцов представлен на рисунке 3.1 На границе раздела между пластиком и слоями ОГ/ВОГ не обнаружено существенных различий. Существует область пластика и область ВОГ, при этом четко видна модификация поверхности первого (плавление).

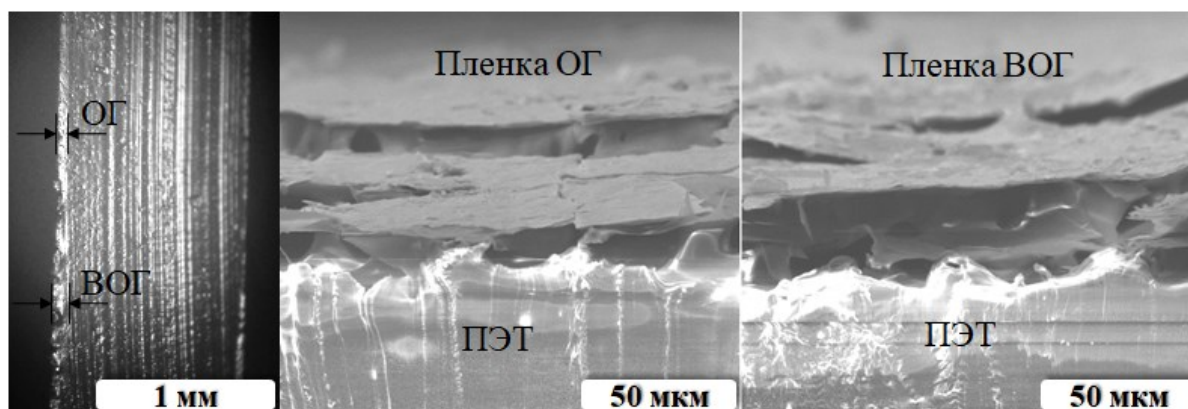


Рисунок 3.1 — Оптическое и СЭМ-изображения поперечного сечения образца.

Более того, тест на отслаивание и, соответственно, сравнение адгезии пленок ВОГ\ПЭТ и ВОГ\каптон показал, что ОГ отслаивается одинаково с обеих поверхностей, а самой стойкой оказывается поверхность ВОГ\ПЭТ. Результаты представлены на рисунке 3.2 (а, б). Это ожидаемо, так как температура плавления каптона выше 300 °С против 240 °С для ПЭТа. Наглядно представить какого рода изменения происходят на поверхности ПЭТа удалось после промывки в ультразвуковой ванне не менее двух минут (при меньшем времени воздействия пленки не изменяли своей электропроводности, а значит не были разрушены/отслоены полностью). Интерфейс между ВОГ и пластиком представляет сложную картину, с пузырями, образованием пор и пр., что представлено на оптическом изображении (рисунок 3.2 (в, г)). На тепловую природу также указывает граница перекристаллизация ПЭТа (между линиями сканирования). Этот тепловой градиент связан с отводом тепла из зоны облучения через кондуктивный механизм теплопереноса. Интересно, что этого оказывается достаточно для образования приповерхностного сплава, также устойчивого к отслаиванию (рисунок 3.2 б). Тут играет роль инертность нагрева\охлаждения подложки. Таким образом, за время действия импульса тепло, распространяясь по поверхности ПЭТ за пределы воздействия пучка лазера, способствует нагреву только приповерхностных слоев пленки и их вплавлению, верхние же слои по прежнему не устойчивы к отслаиванию.

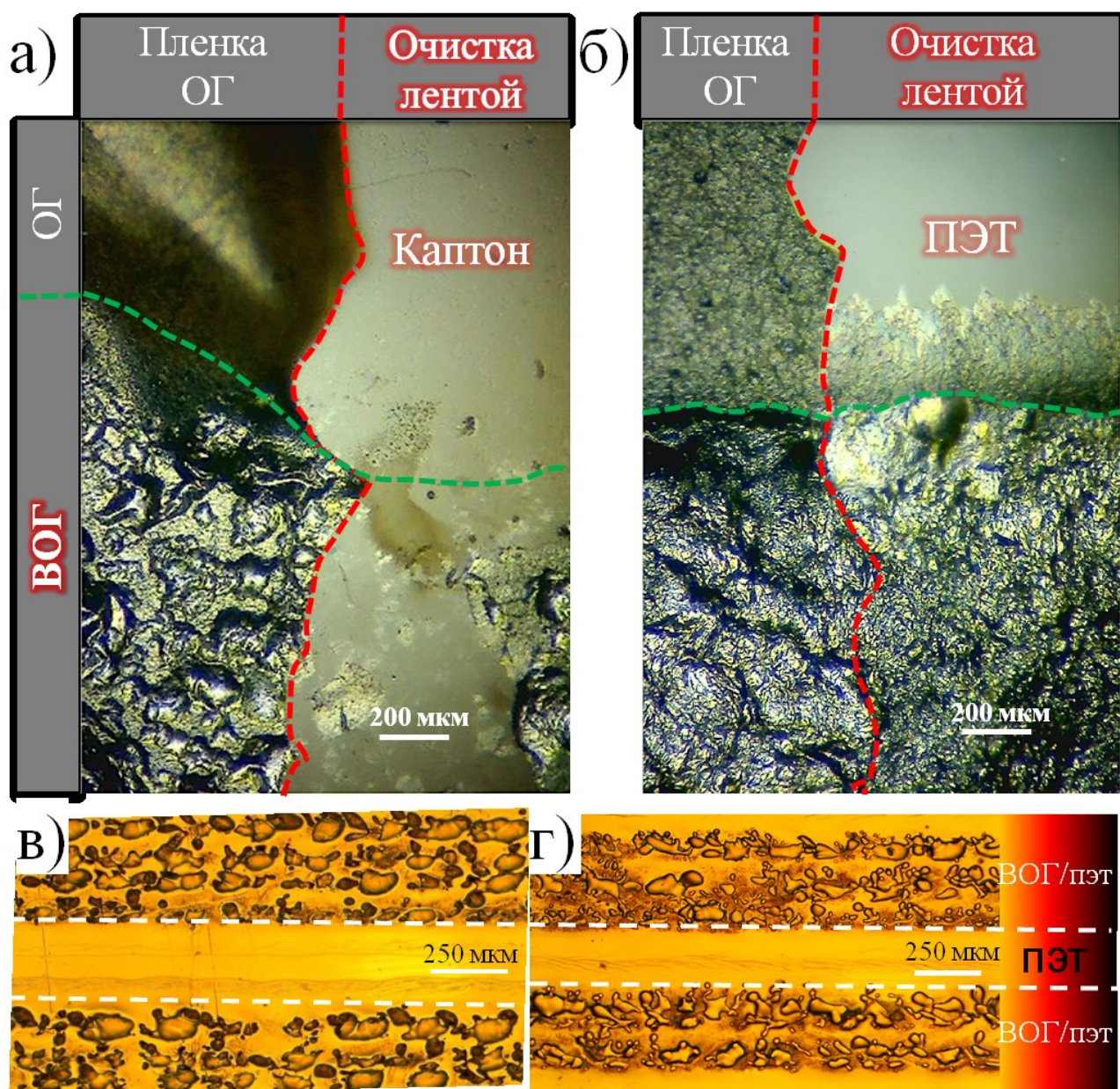


Рисунок 3.2 — Микроскопические изображения образцов каптон\ВОГ (а) и ВОГ\ПЭТ (б): горизонтальная зеленая пунктирная линия — граница раздела между ОГ и ВОГ; вертикальная красная пунктирная линия — вид исходного образца (слева) и после теста на отслаивание (справа). Оптические изображения поверхности ПЭТ: механически очищенные ватным диском под струей воды (в) и (г) по истечении 2 мин в ультразвуковой ванне.

Из выше приведенных данных представляется логичным вывод о процессах протекающих при лазерном облучении образцов. Пленки ОГ взаимодействуют с лазерным излучением, эффективно поглощая его. При достижении температуры выше 215°C (согласно данным ТГ анализа), 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 и его прогреве на интерфейсе), происходит вплавление “горячих” чешуек в структуру пластика. Тепло, распространяясь от зоны нагрева в виду температурного градиента, также способствует плавлению части ОГ\ВОГ в поверхностный слой полимерной матрицы. Таким образом, стабильность и водостойкость пленки ВОГ обусловлена образованием такого рода перемешивания исходных материалов.

3.2 Оценка структуры (степени восстановления ОГ)

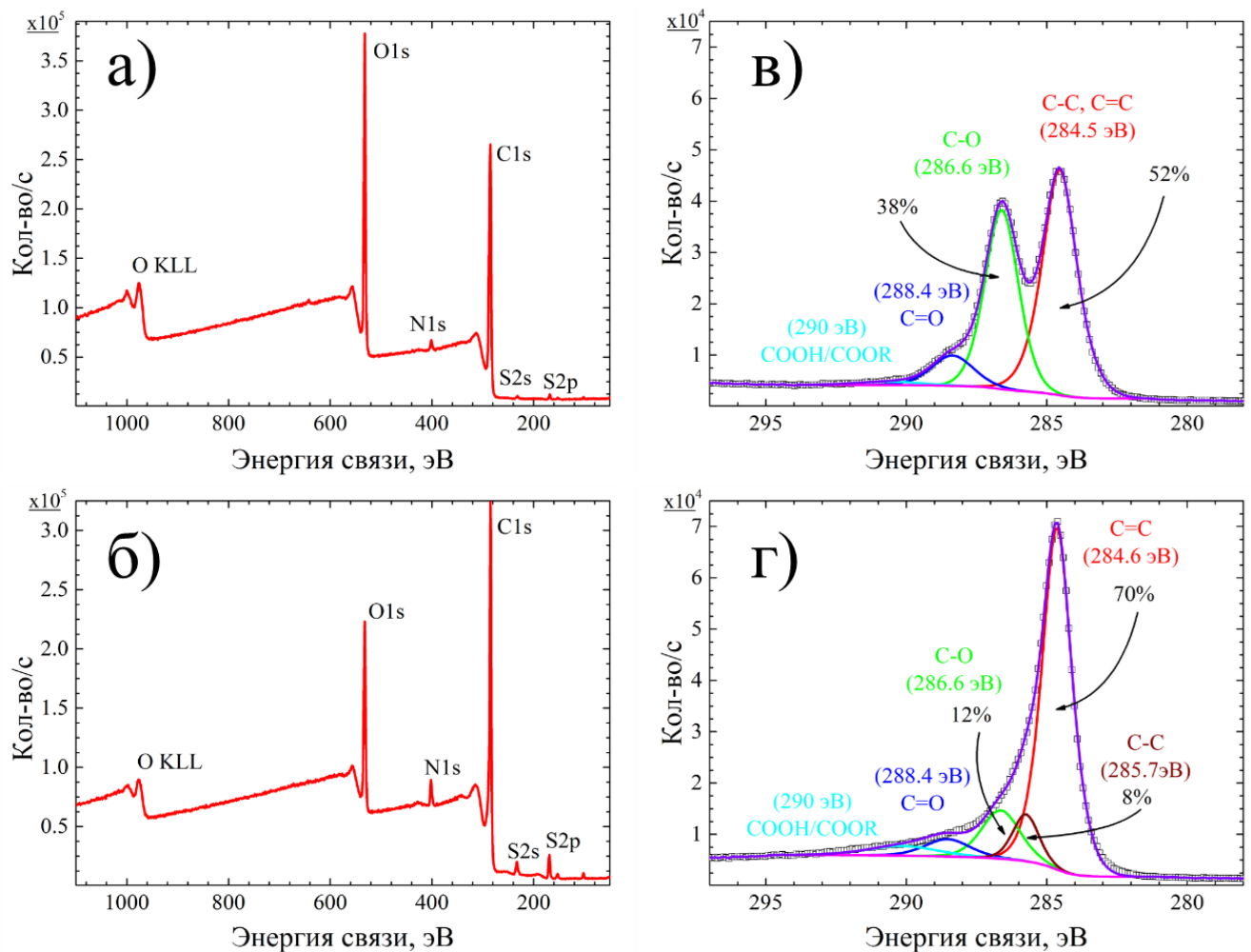


Рисунок 3.3 — (а) и (б) обзорные спектры РФЭС ОГ и ВОГ/ПЭТ структур после лазерной обработки; спектр высокого разрешения пика C1s для ОГ (в) и ВОГ/ПЭТ (г), соответственно.

На вставке в таблицах приведены позиции пиков и соотношения основных компонентов.

На рисунке 3.3 представлены данные РФЭС анализа пленок ОГ до и после облучения лазером для создания ВОГ/ПЭТ структуры. Обзорный спектр имеет два основных пика C1s (~285 эВ) и O1s (~532 эВ) как для ОГ, так и для ВОГ/ПЭТ структур. Атомарный процент углерода составляет ~69%, кислорода — ~28%, менее двух процентов азота и серы, связанный с производством водной дисперсии ОГ. Для ВОГ ~77% и ~17% составляют углерод и кислород,

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 3.3 (в) и (г)) представлены основные связи в 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 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, что представлено узким пиком C1s. Оценка доли sp^2 гибридизированных атомов после восстановления составляет ~94%. Это говорит о высокой конверсии ОГ в ВОГ и эффективном удалении групп C-O при длительном лазерном воздействии.

На рисунке 3.4 представлены результаты инфракрасной спектроскопии подложки (ПЭТ), пленки ОГ и восстановленной структуры.

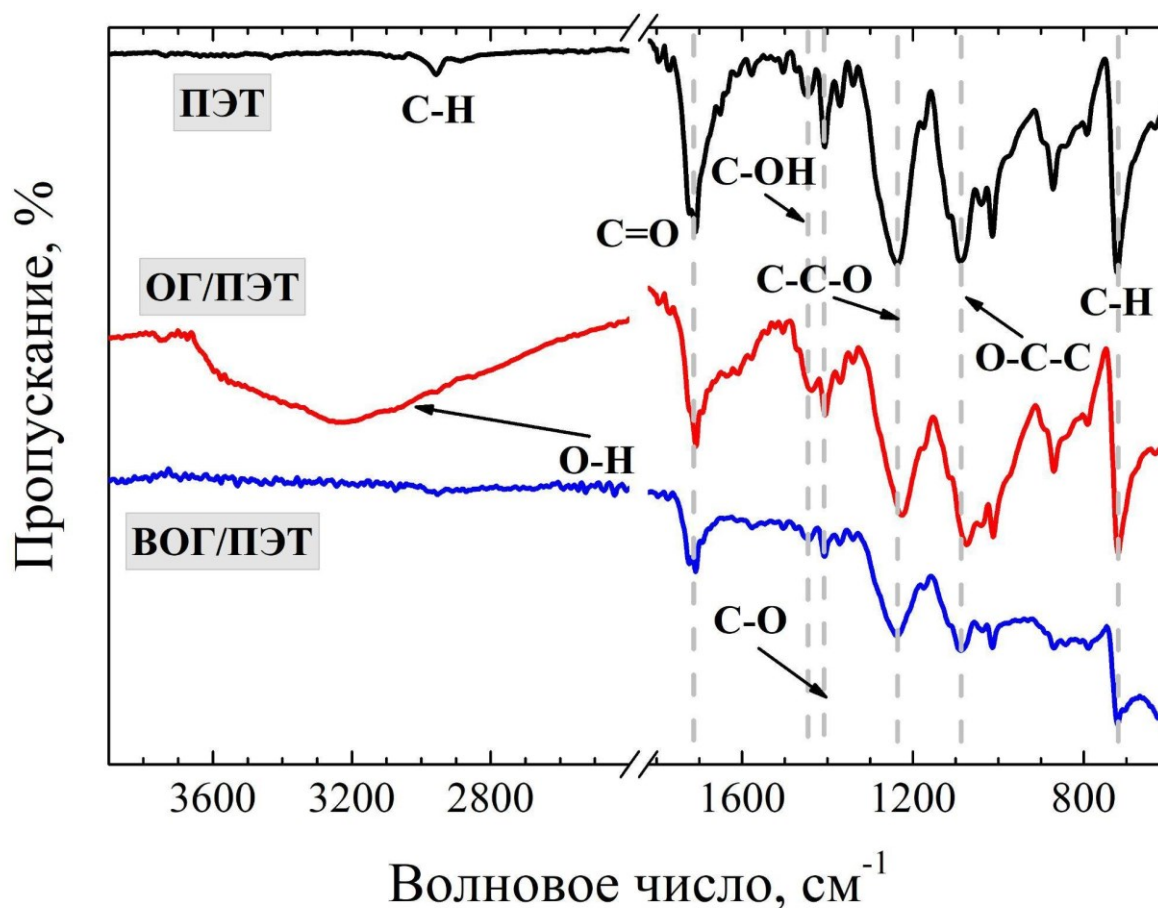


Рисунок 3.4 — ИК - спектр пластика ПЭТ, пленки ОГ и ВОГ.

Пики соответствующие колебаниям на частотах 2933 см^{-1} и 2861 см^{-1} связаны с асимметричным и симметричным растяжением CH_2 , соответственно. Яркий выраженный пик 1720 см^{-1} представляет полосу колебания групп C=O . Значительное снижение интенсивности связано с эффективным удалением кислородных групп при лазерной обработке. 1240 см^{-1} и 1186 см^{-1} связаны с асимметричными и симметричными колебаниями O-C-O связей, соответственно. Пик 1293 см^{-1} соответствует C-O и C-C колебаниям в кристаллической фазе, в то время как пик 1157 см^{-1} соответствует тем же связям в аморфной фазе.

В оксиде графена присутствует широкий пик от 3000 см^{-1} до 3670 см^{-1} , соответствующий вибрациям связи O-H гидроксильных групп, которые могут образовываться из присоединенных молекул воды или OH из фенольных, карбоксильных групп. Другой меньший пик, появляющийся при 1619 см^{-1} , соответствует колебаниям O-H воды. В свою очередь в спектре ВОГ данный пик также присутствует, к тому же сам спектр представлен как сумма пиков пластика и ОГ. Дополнительных пиков, связанных с образованием химических связей не обнаружено.

3.3 Тестирование в буферных средах

Стабильность к отслаиванию и высокая степень конверсии ОГ в ВОГ, предполагают устойчивость данных структур в буферных системах с различным уровнем pH, что потенциально может быть использовано для создания различных датчиков.

На рисунке 3.5 представлены СЭМ-изображения ОГ и ВОГ, а также фотографии поверхности образцов после нахождения в: 0,9% растворе поваренной соли (NaCl), растворе с pH 4,8, растворе с pH 8, растворе с pH 9,18.

На оптических изображениях разница практически незаметна: все так же прослеживается периодичность структуры гравировки и небольшое сглаживание поверхности, очевидно из-за смыва верхних плохо закрепленных слоев ОГ и ВОГа. Это связано в основном с гидрофильностью ОГ — его можно легко удалить с поверхности ПЭТ водой. Однако, микро-расслоение верхних слоев ВОГа также имеет место быть при движении образца в воде, поэтому хлопья материала наблюдались в объеме буферных растворов в различных тестах на устойчивость. Необходимо отметить, что значительная часть ВОГ остается на поверхности ПЭТ, так как материал гидрофобный по сравнению с ОГ и плавление в ПЭТ также способствует стабильности.

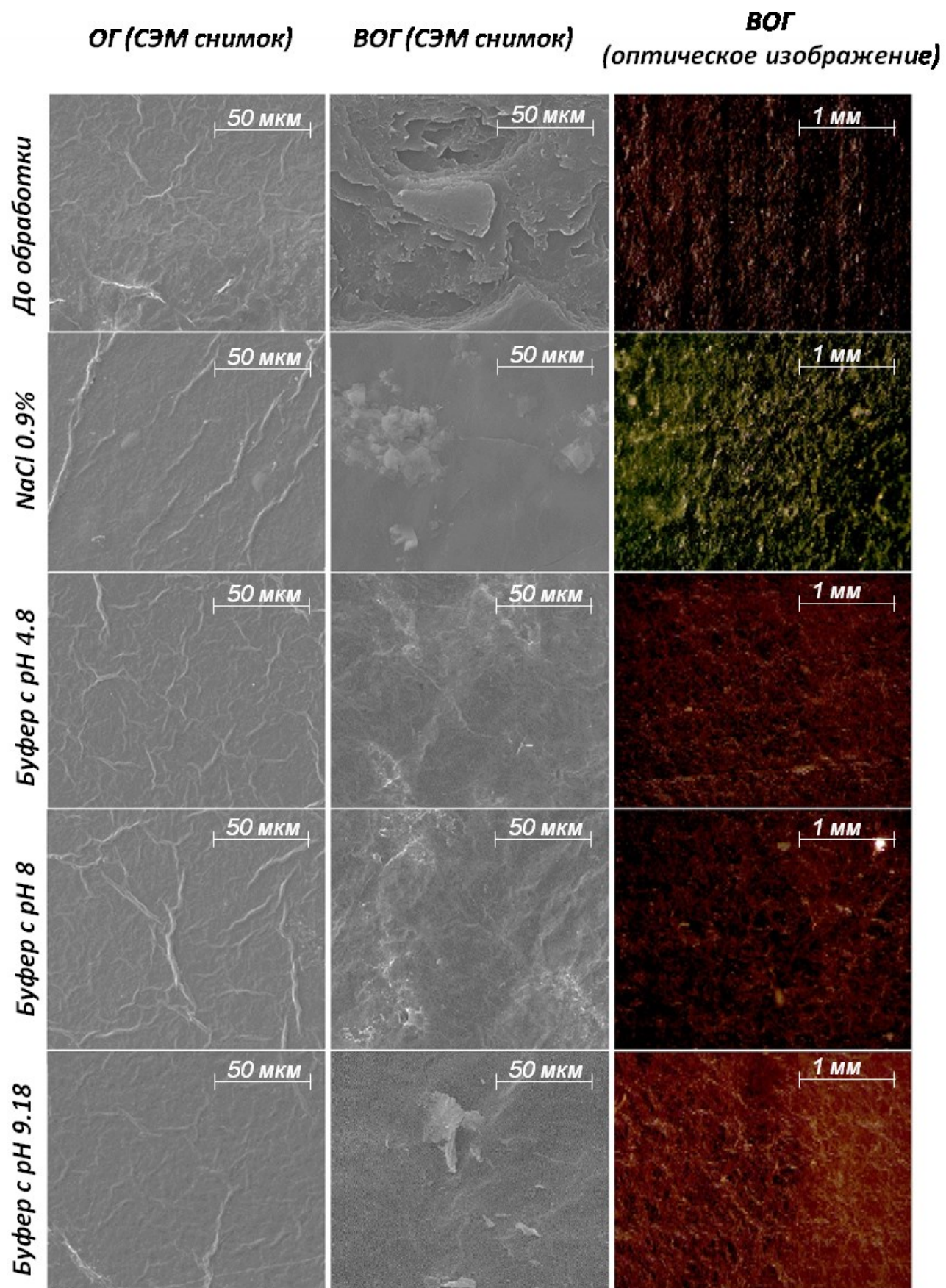


Рисунок 3.5 — Оптические и СЭМ-изображения поверхности пленок ВОГа после нахождения в течении минимум 24 часов в буферных растворах.

На микроснимках СЭМ видны изменения по поверхности в сравнении с образцом, который не находился в растворах. Изначально, пленки ОГ имеют шероховатую структуру, после отжига которой наблюдается образование кластеров графеновых стеков (микрографита). В обоих случаях, при погружении в солевой буфер, поверхность выглядит сглаженной и кристаллы NaCl формируются на поверхности после просушки образцов. В буферах с различным pH поверхность пленки ОГ не отличается от исходной, при этом поверхность ВОГа выглядит разнородной, что можно объяснить возможной конверсией между ОГ в ВОГ при изменении от pH 4,8 и 9,18. При этом в кислой среде более выражена мезопористая структура поверхности, а в щелочной микропористость.

Чтобы выяснить, есть ли изменения в материале в различных буферных растворах с уровнем pH от кислого до щелочного (pH 4,8, 5,2, 6, 8 и 9,2) были исследованы спектры комбинационного рассеяния света, которые являются информативными для анализа качества углеродных материалов, в том числе ОГ, ВОГа. Сводные результаты представлены на рисунке 3.6.

В спектрах комбинационного рассеяния ОГ и ВОГ имеются характерные углеродные пики: пик G (1580 см^{-1}) соотносят с возникновением оптической моды первого порядка E_{2g} и с колебаниями двойной связи $C=C$ в плоскости графена (графита); пик D (1350 см^{-1}) относится к “дышащей моде” A_{1g} на границе зоны Бриллюэна K. Ее интенсивность связана с количеством дефектов в графеновой плоскости. При снижении соотношения интенсивностей пика D к пику G качество восстановленного оксида графена, соответственно, возрастает, формируется структура ВОГ, обратный процесс приводит к образованию ОГ [128, 129].

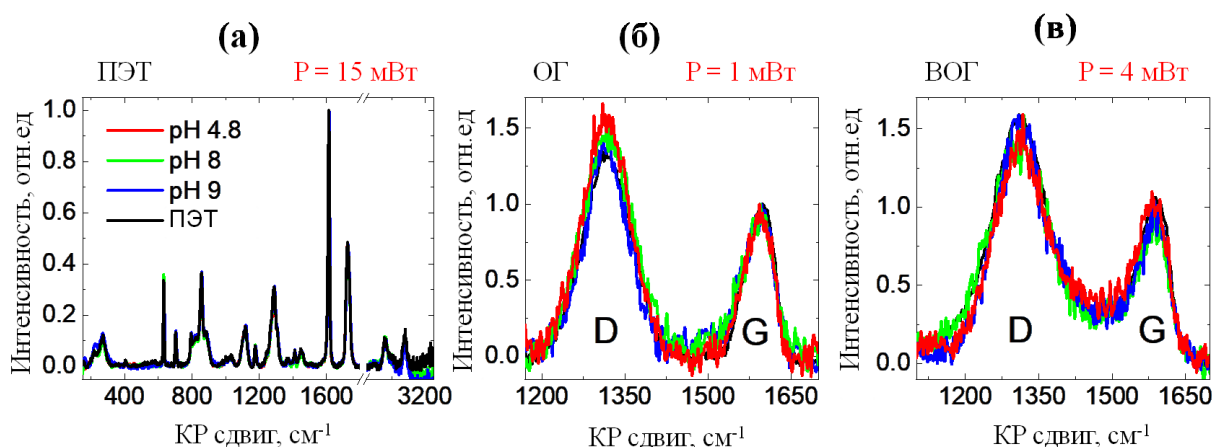


Рисунок 3.6 — Спектры комбинационного рассеяния при различных мощностях лазерного возбуждения до и после выдержки образцов в буферных растворах с уровнем pH (4,8; 8,0; 9,2): а) пластик ПЭТ, б) ОГ, в) ВОГ.

ПЭТ отличается химической стойкостью в виду чего изменений в его структуре не наблюдается, все спектры идентичны. В случае с ОГ отношение I_D/I_G составляет 1,6 и 1,25 для рН 4,8 и рН 9, соответственно. ВОГ не проявляет такой тенденции, все изменения пика D находятся на уровне шумов. Такая стабильность объясняется низкой реакционной способностью графена, удаленные кислородсодержащие группы более не способствуют взаимодействию с окружающей средой, к тому же ВОГ имеет более плотную структуру, расстояние между слоями снижается значительно при восстановлении, что снижает количество материала, находящегося в контакте с жидкостью [82, 83]. А значит, эффект наблюдаемый на СЭМ снимках имеет место быть преимущественно на поверхности структуры. Необходимо также отметить, что спектры получены при различных мощностях, что значительно затрудняет их сравнение. Причина в том, что ОГ можно легко восстановить с помощью мощностей выше 1 мВт, что отражается на спектрах. С другой стороны в случае ВОГ, мощности ниже 4 мВт дают очень слабую интенсивность сигнала (низкое соотношение сигнала к шуму). Для ПЭТ приходится также значительно поднять мощность лазера ввиду его прозрачности к излучению видимого диапазона и малого сечения рассеяния, соответственно.

Такая стабильность структуры может быть использована для электроизмерительных ячеек, поэтому дополнительно к спектрам были выполнена оценка сопротивления ВОГ для различных буферных растворов в диапазоне рН от 2 до 10. На рисунке 3.7 (а) представлен график зависимости импеданса по отношению в кислотно-щелочным средам. Снижение контактного сопротивления связано с поверхностным состоянием, так как обмен ионами происходит в приповерхностном слое в контакте с буфером (слое Гельмгольца, ДЭС-слое). Наблюдается монотонный рост значений импеданса при переходе от кислой (или щелочной) к нейтральной среде, что видимо связано с доступностью активных центров поверхности. Тем не менее поведение поверхности в буферных растворах еще не полностью изучено и требует дополнительных электрохимических измерений. Одним из возможных объяснений зависимости контактного сопротивления от рН является то, что соотношение ОГ / ВОГ в поверхностном слое электродов изменяется параллельно с рН. Сообщалось, что проводимость композита ОГ / ВОГ является функцией соотношения двух модификаций материала [130]. В жидких растворах необходимо также учитывать электрические параметры двойного электрического слоя между поверхностью электродов и раствором. Эти эффекты являются предметом будущих исследований. Также следует учитывать, что в случае высокогидрофильного ОГ изменение рН приводит к значительным физико-химическим изменениям, вызванным (де)протонированием кислородных фрагментов [131, 132]. Процесс лазерного восстановления приводит к резкому удалению функциональных групп, превращая поверхность из гидрофильной в гидрофобную. В

то же время, это изменение смачивания ВОГ увеличивает механическую стабильность, снижая чувствительность к изменениям окружающей среды, таким как pH. Влияние буферных растворов на угол смачиваемости поверхности приведено на рисунке 3.7 (b).

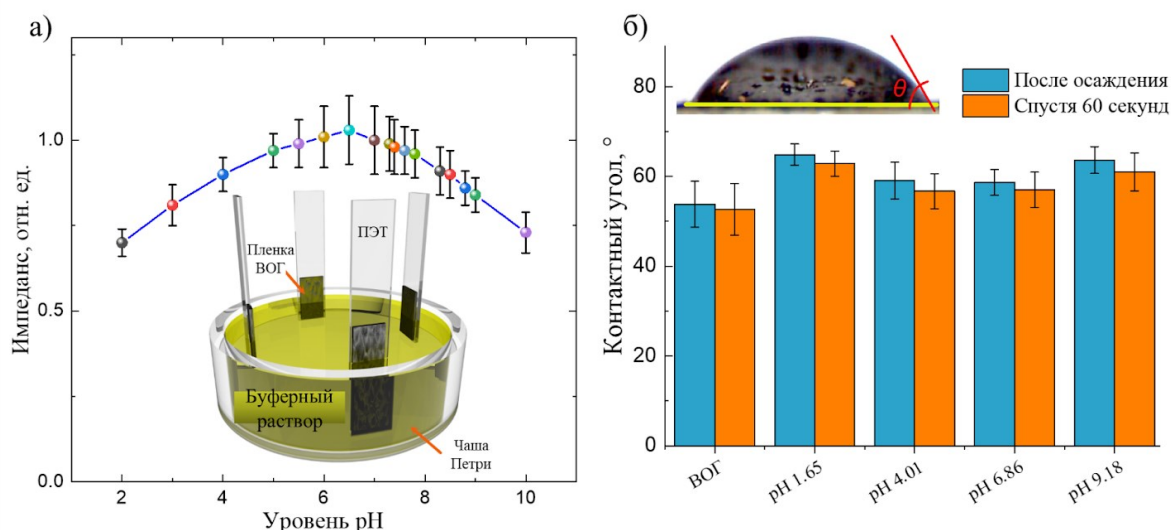


Рисунок 3.7 — Изменение импеданса в растворах с разным pH (a), данные нормированы на нейтральное значение pH 7. На вставке показана конфигурация электродов. (б) изменение контактного угла после испытания на стабильность электродов по отношению к pH.

Согласно данным, выдержка поверхности ВОГ\ПЭТ в буферных растворах (pH от 1,65 до 9,18) в течение 24 часов Влияет на гидрофобность поверхности незначительно. Так, для исходного ВОГ, угол смачивания наименьший и составляет $52 \pm 5^\circ$, для кислой и щелочной сред достигает пиковых значений в $63 \pm 4^\circ$ и $61 \pm 4^\circ$, а в условно нейтральной среде изменился до $58 \pm 4^\circ$. Это свидетельствует о значительной устойчивости электродов к внешней среде.

3.3 Структура ВОГ/ПЭТ в качестве нательного (кожного) биоэлектрода

В связи с представленными ранее исследованиями, одним из применений таких поверхностей (структур) может быть контактный био-электрод, например, для мониторинга ЭКГ. В рамках данной работы было решено протестировать полученный материал на рост клеточных культур фибробластов, а также провести длительное считывание биотоков в режиме повседневных активностей.

На рисунке 3.8 представлены снимки флуоресцентной микроскопии для подложки ПЭТ и пленок ВОГ\ПЭТ. В качестве референса использовался ПЭТ; расчетное количество выросших клеток составило 553 ± 150 единиц / мм^2 , в то время как для фибробластов на поверхности ВОГ\ПЭТ величина роста была на 15% выше 640 ± 112 единиц / мм^2 . При этом среднее значение сопротивления ВОГ\ПЭТ до эксперимента составляло $13,3 \pm 6,6$ кОм, а после увеличилось до

$50,2 \pm 19,0$ кОм. Это изменение сопротивления связано с процедурой очистки в этаноле, что приводит к частичному отслаиванию верхнего слоя ВОГ в процессе промывки (хлопья оставались плавать в растворе). Также, изменение значений абсолютного сопротивления в диапазоне кОм не оказывает существенного влияния на характеристики биоэлектрода и может быть скомпенсировано усилителем в электрической схеме.

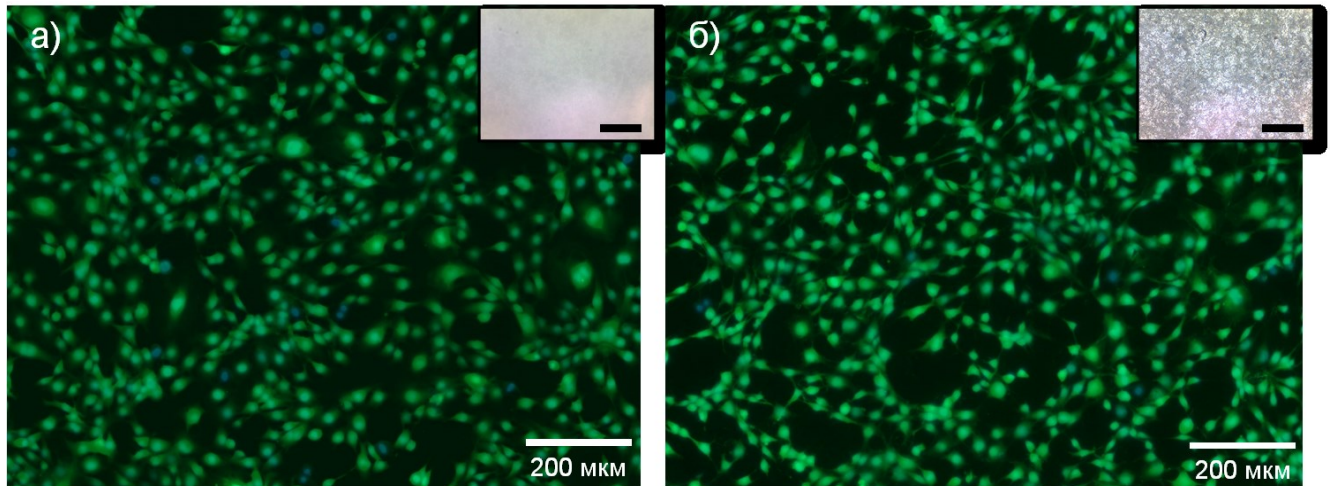


Рисунок 3.8 — Флуоресцентный анализ роста фибробластов на поверхности ПЭТ (а) и ВОГ/ПЭТ (б). На вставках представлены оптические снимки поверхности после удаления клеток. Черная риска соответствует шкале в 500 мкм.

Поскольку стабильность пленок ВОГ была показана в буферных растворах с различными рН, то применение данного материала в роли электродов для электрокардиографии (ЭКГ) представляется достойным вызовом.

Три нателных электрода из ВОГа и один стандартны на основе Ag/AgCl были выбраны для длительного испытания на временную стабильность. По схеме Вильсона электроды были присоединены в точках V1 — Ag/AgCl, V3, V6 — ВОГ биоэлектроды. Электрод сравнения располагался на два ребра ниже точки V1. Такая же схема используется в холтеровских мониторах (коммерчески доступное оборудование). На рисунке 3.9 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 электроды постоянно контактировали с кожей.

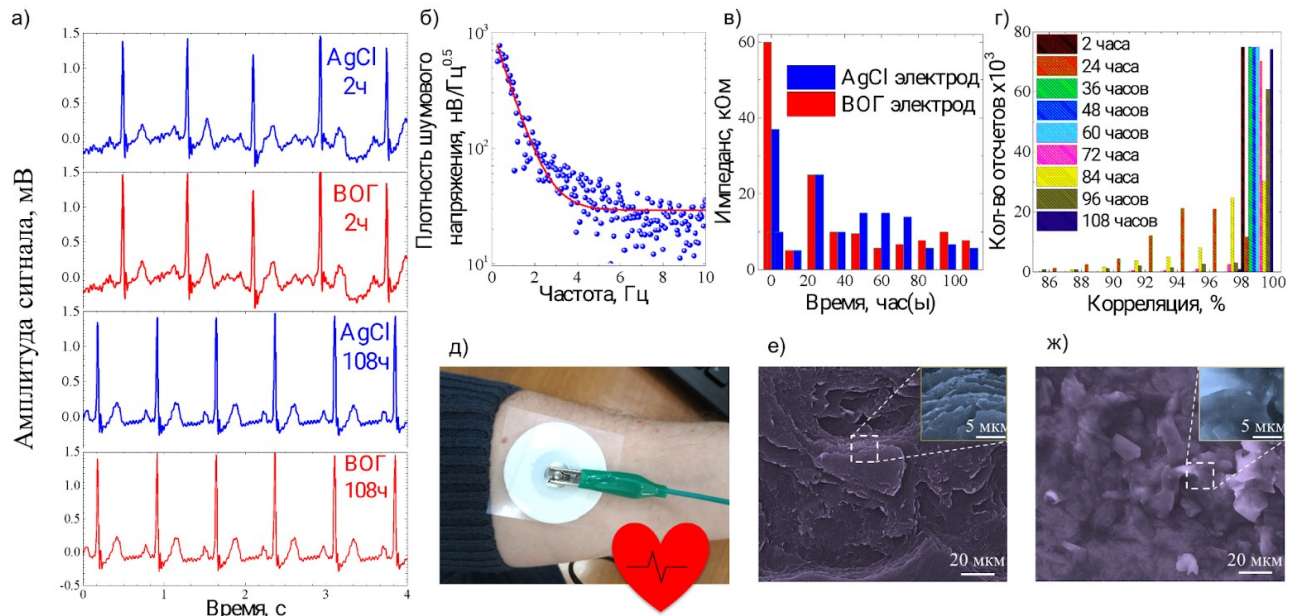


Рисунок 3.9 — *in vivo* тестирование БОГ электрода для длительного мониторинга ЭКГ: (а) сигналы ЭКГ с БОГ био-электродов по отношению к хлорсеребряным электродам в начале и через 108 часов теста (Ag/AgCl электрод был заменен на новый); (б) шумовая составляющая сигнала в зависимости от частоты; (в) изменение биоимпеданса контакта кожа — электрод во время испытания; (г) корреляция сигнала от разных электродов в 5 минутной записи сигналов в разное время (получено более 98% совпадения); (д) Реальная фотография БОГ биоэлектрода. Исследование проводилось по разрешению этического комитета 7858/1 от 17.06.2020; СЭМ-изображения биоэлектродов: (е) до и (ж) после 108 часов непрерывного контакта с кожей.

Успешно записаны осциллограммы ритма сердца на протяжении 108 часов, как с коммерческих, так и с подготовленных электродов на основе ВОГа. Расстояние между пиками соответствует интервалу времени между сердечными сокращениями (рисунок 3.9 (а)). Важное значение играет стабильность сигнала, а также отношение полезного сигнала к шумовой составляющей. На рисунке 3.9 (б) показано сравнение сигнала наведенного шума (высокочастотного шума) со значениями полезного сигнала (пиковый сигнал при сокращении сердца). Следует отметить, что для электрода ВОГ пиковые значения всегда выше, чем для электрода Ag/AgCl, а вот шум остается на том же уровне. Таким образом, большей чувствительностью обладают ВОГ электроды.

Следует отметить высокую импедансную стабильность сухих биоэлектродов на основе ВОГа (рисунок 3.9 (в)) в агрессивной среде (постоянно меняющийся уровень кислотности, изгиб поверхности и влияние микрофлоры), сравнимую с коммерческими гелевыми Ag/AgCl электродами. Механизмы такого поведения в настоящее время обсуждаются. 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.

Оценка корреляции между сигналами с электродов двух типов типов представлена на рисунке 3.9 (г) со значением порядка 98 %, что показывает насколько успешно сухой ВОГ электрод может заменить гелевый хлорсеребряный.

Анализ поверхности ВОГ-электрода показал, что поверхность остается чистой, нет выросших клеток и омертвевших клеток кожи, что говорит о нормальном функционировании кожного покрова в присутствии данного материала. Справедливости ради стоит отметить, что на площади в ~300 кв. см. были найдены 3 образца луковицы с волосом. Однако, воспалительной реакции кожи у добровольца не наблюдается. В остальном поверхность выглядит более сглаженной по сравнению с исходной. На рисунке 3.9 (е, ж) представлен вид поверхности ВОГ электрода (СЭМ), до и после ношения в контакте с кожей. Изменения в рельефе поверхности объясняются длительным временем трения о поверхность кожи с постепенным отслоением (отшелушиванием) слоев ВОГа и, соответственно, сглаживанием поверхности.

Кроме того, данные биоэлектроды имеют высокий потенциал к дальнейшему развитию. Применительно к биоимпедансометрии, любое снижение шумовых характеристик положительно влияет на качество записанного сигнала, что в свою очередь значительно повышает качество обследования пациентов. На рисунке 3.11 представлены данные фоновых шумов записанных на референсном хлорсеребряном и ВОГ электродах — одновременно в одном физиологическом растворе.

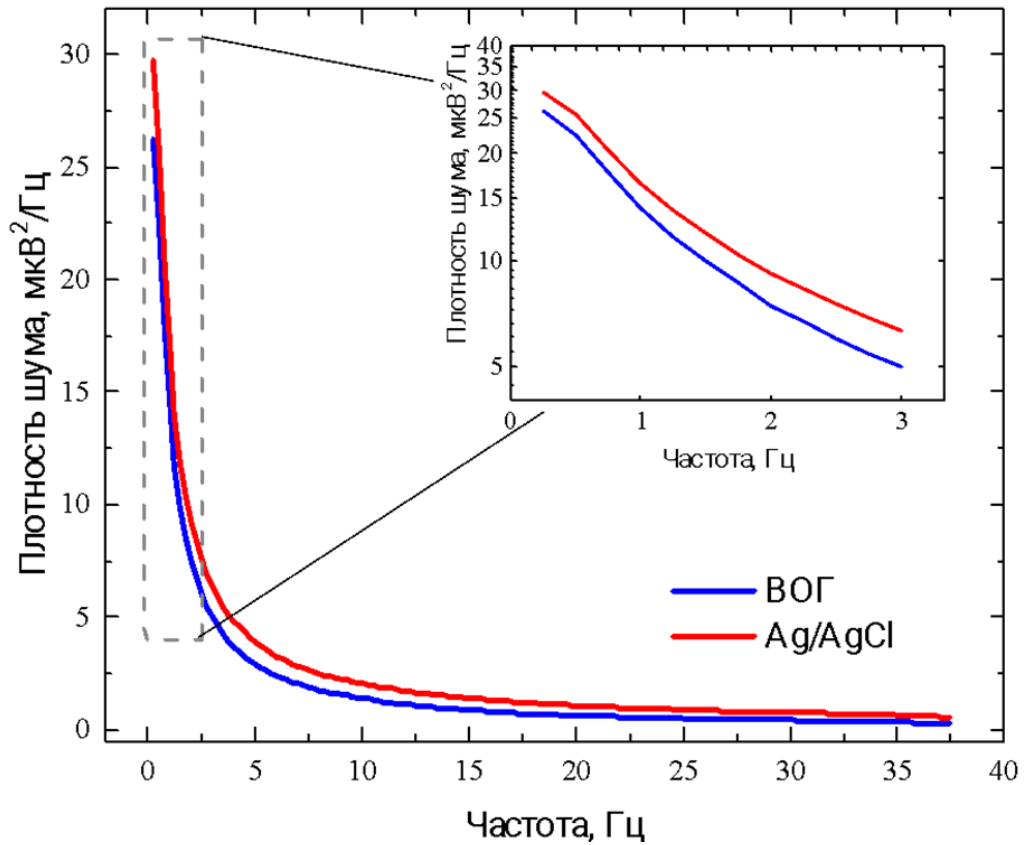


Рисунок 3.11 — Сравнение шумовой составляющей между двумя типами электродов: прямого контакта поверхности ВОГ\ПЭТ и Ag/AgCl с использованием геля.

Общий вид кривых говорит об эффективном применении данных электродов от 5 и выше Гц, при этом ВОГ электрод имеет выигрыш по соотношению сигнала к шуму. Более того, разница в низкочастотной области (менее 3 Гц) хорошо заметна в полулогарифмической шкале, указанной на вставке к рисунку 3.11. Эта область применяется для анализа энцефалограммы головного мозга и очень важна в современной медицине. ВОГ электрод выглядит значительно перспективным в этой области применения.

Для удобства сравнения с представленными на рынке биоэлектродами, данные сведены в таблицу 2. В основном они изготавливаются на базе хлорсеребряной основы с применением различных ионных буферов и гелей.

Таблица 2. Сравнение характеристик ВОГ электрода с представленными на рынке устройствами схожего типа

Наименование	Гель (ионный буфер)	Материал электрода	Подложка	Длительность использования	Ссылка на источник
SKINTACT T-60	Aqua-Wet (жидкий гель)	Ag / AgCl	Микропористая лента	24 часа	https://discountcardiology.com/Skintact-T-60-Electrodes.html
SKINTACT CT601	Aqua-Tac (твердый гель, повышенной адгезии)	Ag / AgCl	Микропористая лента	24 часа	https://www.danleemedical.com/Skintact-Diaphoretic-Hypoallergenic-AGAGCL-Clear-Tape-Aqua-Tac-Solid-Gel-Electrode-item-T601-item-CT601-item-ESCT601-P273.aspx
SKINTACT W-601	Aqua-Tac (твердый гель, повышенной адгезии)	Ag / AgCl	Мягкая ткань	24 часа	https://www.global-medical-solutions.com/Cloth-Gel-ECG-Electrode-Skintact-W-601-_p_147.html
Dormo SP50	Твердый гель	Ag / AgCl	Бумага	24 часа (для длительного монитора Холтерами)	https://www.starkmed.com.au/products/telic-dormo-50mm-solid-gel-paper-ecg-electrode?_pos=2&_sid=e3ff40e04&_ss=r
Red Dot 2239	Твердый гель	Ag / AgCl	Хирургическая лента	24 часа	https://www.medical-world.co.uk/p/ecg/electrodes/3m/electrodes-red-dot-long-term-monitoring-x-50/21111
BioProtech T717	Твердый гель	Ag / AgCl	Вспененный полиэтилен	24 часа	https://www.amazon.com/BioProtech-Universal-ECG-EKG-Electrodes/dp/B06VWVKJ5D/ref=sr_1_5?dchild=1&keywords=Long-Term+Monitoring+Electrode&qid=1586533859&sr=8-5

Продолжение таблицы 2. Сравнение характеристик ВОГ электрода с представленными на рынке устройствами схожего типа

BioProtech T815	Адгезивный слой из гидрогеля	Ag / AgCl	Ткань	24 часа	https://discountcardiology.com/T815-Bio-ProTech-Foam-Electrode.html
BioProtech T832	Адгезивный слой из гидрогеля	Ag / AgCl	Ткань	24 часа	https://discountcardiology.com/T832-Bio-ProTech-Foam-Electrode.html
Kendall 530	Гель	Ag/Ag chloride	Латекс	24 часа	https://www.usamedicalsurgical.com/colvidien-530-foam-ecg-electrodes/
BlueSensor VLC-00-S/10	“мокрый” гель	Ag / AgCl	Микропористый материал	24 часа	https://ambu-care-shop.co.uk/bluesensor-vlc
Guardian A10006-3	Проводящий “мокрый” гель	Ag/AgCl plated ABS	Вспененный полиэтилен	72 часа	https://vermed.com/ProdDescMed.aspx?pid=6500023V
Guardian A10006-3T	Проводящий “мокрый” гель	Ag/AgCl plated ABS	Полиолефиновая лента	72 часа	https://vermed.com/ProdDescMed.aspx?pid=6500028V
Guardian A10007-3	Проводящий “мокрый” гель	Ag/AgCl plated ABS	Нетканое полотно	72 часа	https://www.tenby-medical.com/products/copy-of-a10006-60t-guardian-round-tape-electrode-for-long-term-monitoring
rGO/PET (ВОГ\ПЭТ)	не требуется	ВОГ	ПЭТ	108 часов	В данной работе

Выводы по главе 3

В данной главе рассмотрено лазерное восстановление пленок оксида графена под действием сфокусированного синего (405 нм) монохроматического света. Показано, что при воздействии 100 мс импульсами в режиме растрового сканирования происходит эффективная конверсия ОГ до восстановленного состояния. Более того, представлен следующий механизм образования поверхностного композита: поглощение оптического излучения пленкой ОГ, ее нагрев и конверсия в зоне облучения, передача тепла полимерной подложке кондуктивным способом, изменение текучести материала, перемешивание с ОГ\ВОГ в приповерхностном слое, распространение тепла за пределы лазерного пучка (тепловой пробег) в подложке, нагрев и оплавление 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.

Проверку стабильности ОГ\ПЭТ структуры проводили методами сравнения на отрыв (адгезия) и тестированием в буферных растворах с разным уровнем pH. Стабильность также подтверждается микроснимками СЭМ, анализом поверхности РФЭС, ИК и КРС спектроскопией: происходит удаление карбонильных, карбоксильных, эпоксидных и гидроксильных групп, восстановление гексагональной решетки и связей C-C, что связано с реакцией теплового восстановления ОГ. Значительных модификаций объема подложки из ПЭТ не выявлено, на границе раздела ПЭТ и ВОГ имеются наплывы, деформации, виден тепловой фронт. Контраст на изображении также говорит о поверхностном оплавлении ВОГ.

Изготовленные нательные ЭКГ ВОГ-электроды оказались значительно эффективными при долговременном мониторинге (контакте с кожей) по сравнению с коммерчески доступными хлорсеребряным, которые приходилось менять каждые 40 часов по причине деградации проводящего геля. ВОГ-электродам, в свою очередь, достаточно смачиваемости в солевом растворе (кожный пот), выступающим как источника ионов и буферным раствором. Более того, стабильный контакт с поверхностью объясняется подвижностью ВОГ структуры и гибкостью пластика, что в совокупности успешно заменяет гелевый электропроводящий патч. Необходимо также отметить низкий уровень шумовой составляющей сигнала, особенно в низкочастотной области, что делает данный тип структур перспективным материалов для использования в электроэнцефалографии (ЭЭГ). Также успешные опыты по росту клеточных культур на поверхности ВОГ-электрода, позволяют предположить возможность использования для нейроинтерфейсов, причем, как для стимуляции роста клеток, так и для считывания сигналов.

Глава 4. Восстановление пленок ОГ в режиме абляции

Из представленного литературного обзора следует, что основные исследования по лазерному восстановлению ОГ проводились в режиме облучения, не приводящими к абляции материала. Соответственно, наименьший структурный элемент ВОГ, который возможно получить ограничен дифракционным пределом, зависящим в свою очередь от длины волны и используемой оптической системы. Большинство доступных лазерных систем имеют профиль пучка Гауссовой формы. Данное обстоятельство приводит к мысли о том, что существует значительная разница в плотности энергии в центральной части пятна и на его периферии, при этом фронт достаточно крутой. В соответствии с этим представлением, выдвинута гипотеза о том, что при абляции материала под действием лазерного излучения, восстановление ОГ происходит по краям оставшейся пленки.

4.1 Восстановление ОГ наносекундными лазерными импульсами

Исходя из соотношения анализируемой области в РФЭС (200 мкм) и диаметра лазерного пучка (50 мкм), провести анализ кромок этим методом после абляции не представляется возможным. Поэтому оценка структуры ВОГ сделана на той же самой установке в режиме гравировки, близком к абляционному. Эти данные показывают конверсию ОГ в ВОГ, и состояние вещества непосредственно перед его абляцией. На рисунке 4.1 представлены спектры пленок ОГ и ВОГ, показывающие изменения в элементном и химическом составе.

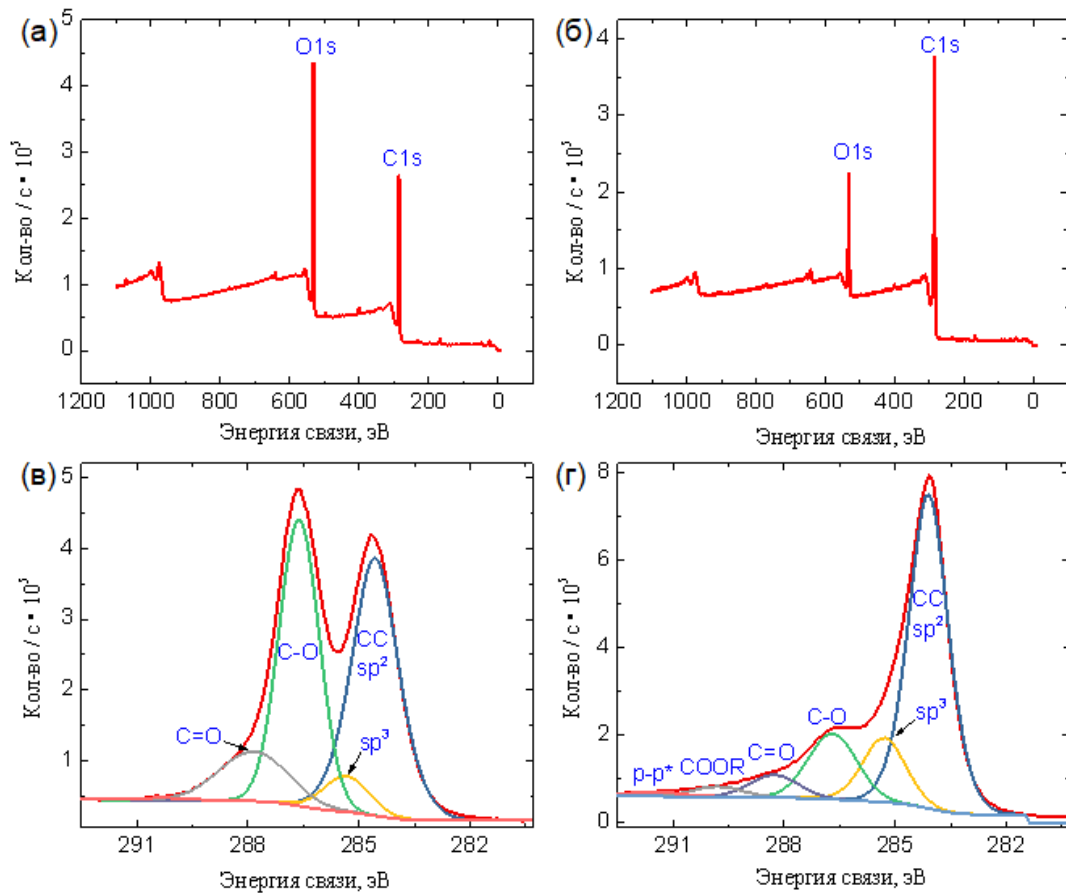


Рисунок 4.1 — Обзорные спектры РФЭС (а) ОГ и (б) ВОГ; и детальное исследование пика C1s (в) ОГ и (г) ВОГ.

На обзорных спектрах РФЭС наблюдаются два пика: C1s (285 эВ) и O1s (532 эВ); соотношение пиков O1s/C1s после восстановления равно 0,6 по сравнению с начальным значением 1,7, полученным для пленки ОГ. Значительное различие в содержании кислорода объясняется процессом лазерного восстановления ОГ до ВОГ. Вызванное лазером восстановление не приводит к 100 % расщеплению связей C-O, что привело бы к полному удалению атомов кислорода и получению графена, но вместо этого мы все еще наблюдаем спектральный рефлекс от окисленного углерода. Именно такой материал и получил название восстановленный оксид графена. Кроме того, свежеприготовленные образцы подвергались воздействию в воздушной среде, поэтому наличие кислорода в структуре возможно даже после отжига.

Пик C1s представлен четырьмя компонентами (рисунок 4.1 (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). Высокая интенсивность пика C-O связана с высокой изначально степенью окисления ОГ. После лазерного восстановления пик C1s искажен и для его описания вводятся дополнительные компоненты, COOR (289 эВ) и рефлекс от связи p-p*, которая ранее была экранирована окисленными атомами углерода

(рисунок 4.1 (г)). Интересно, что после восстановления мы видим резкое снижение относительной интенсивности компонентов C-O и C=O. Соотношение C/O изменяется с 2,1 до 5,8 для области ОГ и ВОГа, соответственно. Изменение этого соотношения связано с восстановлением окисленных атомов углерода преимущественно до C-C в sp^2 гибридизации, что должно положительно сказываться на проводимости структуры. Из спектров также необходимо отметить, что компоненты C1s (C-O при 286,5 эВ, C=O при 288 эВ и COOR при 289 эВ) составляют 51,2 % от общей площади пиков C1s для ОГ и 23,1 % — для ВОГа, т.е. общий уровень кислорода в пленках снижается в 2 раза.

Пространственная однородность такого отжига была проанализирована при сканировании 25 точек по горизонтали и 19 по вертикали, как показано на рисунке 4.2. Каждый спектр в одной линии был получен с шагом 150 мкм (доля перекрытия пучка РФЭС не более 20% процентов). В качестве маркера качества восстановления было выбрано соотношение C/O. Спектральный анализ демонстрирует превосходную воспроизводимость процесса лазерного восстановления в различных областях образца. Относительное стандартное отклонение между отношением C/O не превышало 2 % в вертикальном направлении и 4 % в горизонтальном направлении. Таким образом, можно сделать вывод, что облучение пленки ОГ наносекундными лазерными импульсами с высокой плотностью мощности позволяет достичь пространственно ограниченного образования ВОГ структуры.

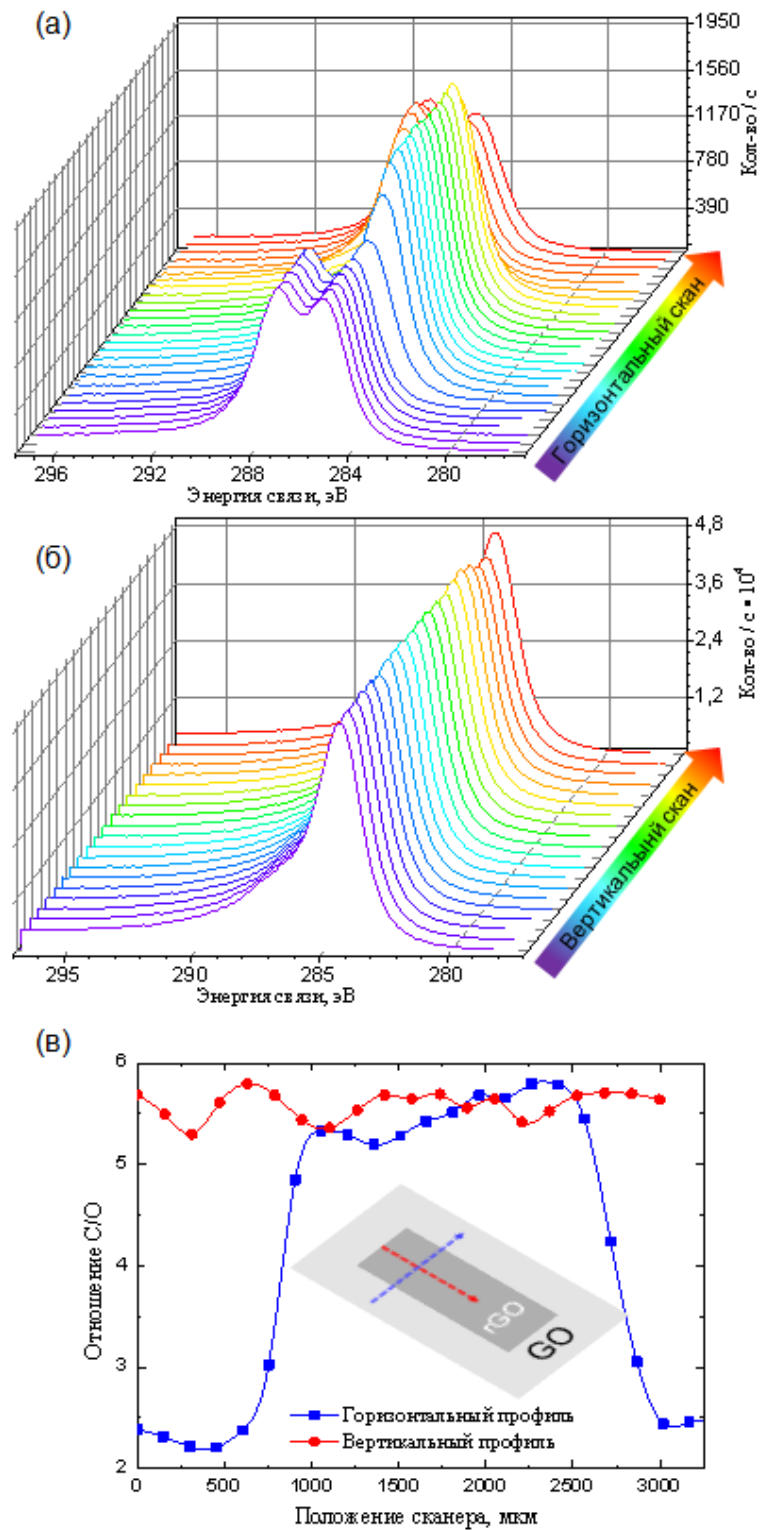


Рисунок 4.2 — Данные РФЭС, полученные из горизонтального (а) и вертикального (б) сканирований области ОГ/ВОГа; (в) изменения отношения C/O при продольном (красная линия) и поперечном (синяя линии) сканировании образца.

3.2 Анализ морфологии поверхности кромок при абляции пленки ОГ

На рисунке 4.3 представлены данные по гравировке пленки ОГ на пластиковой подложке с металлическими контактами. При облучении на длине волны 1064 нм, при плотности мощности 10^7 Вт/см² удастся добиться полной абляции ОГ в зоне действия лазерного пучка. Ширина очищенной части подложки составляет 46,5 мкм, что соответствует размеру лазерного пятна по паспорту в 50 мкм с гауссовым профилем. В середине лазерного пятна, где плотность мощности самая высокая, должно происходить самое интенсивное воздействие световых фотонов на структуру, а на края оказывается меньшее воздействие. Поверхность подложки при этом не претерпевает никаких изменений и по всей видимости никак не участвует в этом процессе. При микроскопическом исследовании никаких дефектов, наплывов, модификации нами обнаружено не было, поэтому за нулевую точку в измерениях толщины была выбрана данная поверхность.

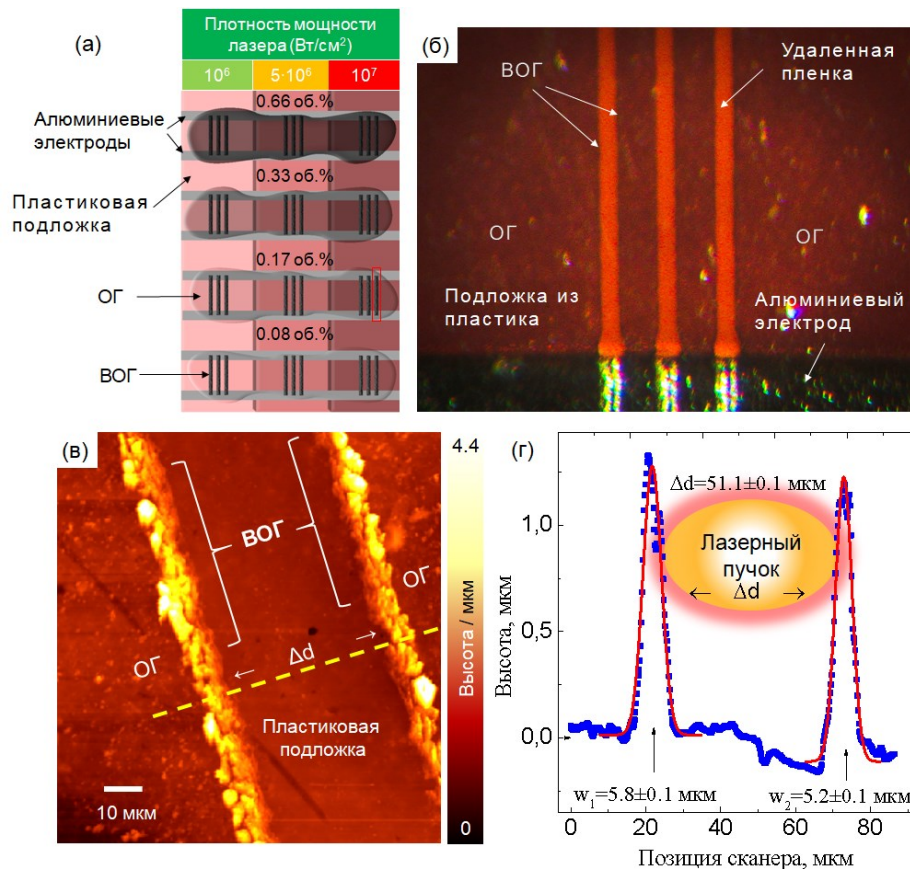


Рисунок 4.3 — (а) Схема нанесения и облучения пленок ОГ, (б) Оптическое изображение области с концентрацией ОГ 0,17 об.%, и восстановленных областей с плотностью мощности 10^7 Вт/см², (в) АСМ топография аблированной линии, (г) Сечение, взятое по рисунку (в) вдоль пунктирной линии.

Толщина пленки ОГ была определена с помощью АСМ и составила в среднем 300 нм. Необходимо отметить, что за один проход лазера формируются одновременно две кромки из ВОГ на обеих сторонах области абляции. Их ширина составляет 5 — 7 мкм, что почти в десять раз меньше размера лазерного пятна. Контрастность АСМ изображения (по высоте) достигает 4,4 мкм с максимальной высотой кромки в 3,5 мкм, как отмечено на рисунке 4.3 (г). Увеличение толщины можно объяснить интенсивным выделением газов (в основном CO_2 , CO , H_2 и воды), что приводит к образованию пористых структур в процессе восстановления [133]. Это наблюдение согласуется с предыдущими сообщениями, показывающими, что толщина пленок ВОГ может быть в 5 — 20 раз больше, чем у исходной пленки ОГ с сильной зависимостью от мощности лазера [42, 103, 134]. Более того, аблированный материал повторно осаждается по краям в виде ВОГ структур и графена.

3.3 Проводимость восстановленного оксида графена

Сопротивление образца, измеренное мультиметром, составляло 430 кОм. Этот образец по предварительному анализу в оптическом микроскопе имеет шероховатость не более 100 мкм, что позволяет применять методику определения сопротивления растекания тока на базе атомно-силового микроскопа. Также преимуществом такого подхода является возможность картирования поверхности с наноразрешением, как с точки зрения топографии, так и поверхностного сопротивления. На рисунке 4.4 (а) представлена карта распределения тока по поверхности образца. Темные области представляют не проводящий материал, цветная шкала соответствует величине измеренного тока. Отсюда видно, что пластик и пленка ОГ имеет высокое сопротивление и ток практически отсутствует в этих областях. В свою очередь, восстановленная часть пленки, которая в данном случае выступает в виде кромки на краях зоны абляции хорошо проводит ток, о чем свидетельствует ВАХ, полученная в точке посадки зонда на поверхности кромки ВОГ (рисунок 4.4 (б)). Средняя величина тока по кромке составляет 3 нА при напряжении 100 мВ. Интересно что область проводимости имеет большую ширину по сравнению с шириной кромки, определяемой из топографии. Это объясняется тепловым пробегом в пленках ОГ, посредством конвективного обмена теплотой и, соответственно, частичным дополнительным восстановлением ОГ. Это приводит к размытию границы области проводимости. Кроме того, переосаждение удаленного материала приводит к увеличению ширины проводящей области внутри зоны воздействия. Наконец, распределение тока не является однородным вдоль линии. Более того, увеличение шероховатости структуры ВОГ после обработки, а также неоднородность толщины пленки ОГ, получаемой капельным способом нанесения раствора, влияют на локальную электрическую проводимость ВОГ в наномасштабе.

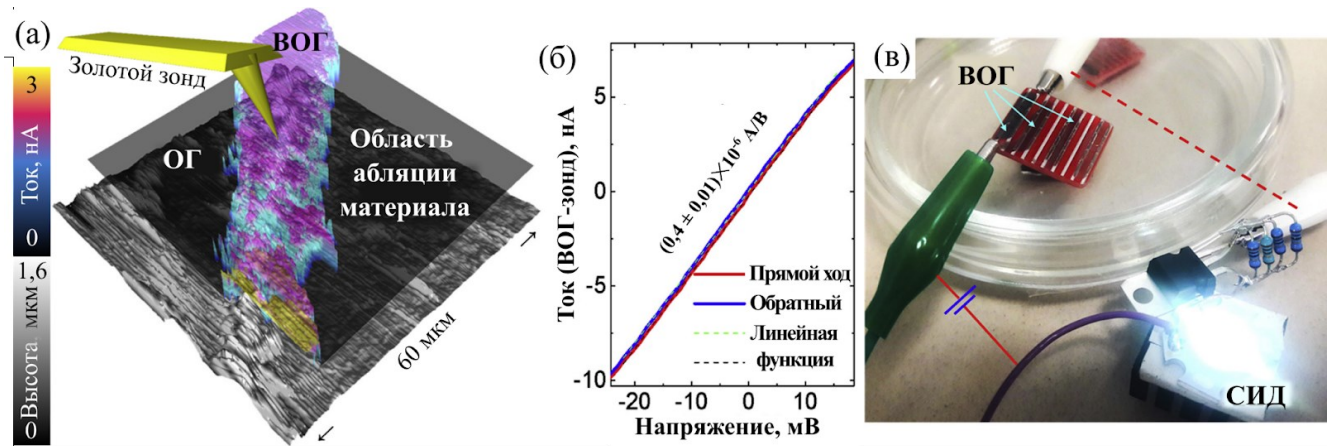


Рисунок 4.4 — (а) Результаты измерения атомно-силовой микроскопии: топография поверхности (в градациях серого) и карта проводимости (цветовая шкала); (б) ВАХ, снятая в одной точке на линии из ВОГа; (в) демонстрация электропроводности: ВОГ выступает в качестве резистора для светоизлучающего диода (СИД).

Согласно измеренным данным вдоль кромки (рисунок 4.5), значение удельного сопротивления было рассчитано по формулам (3) и (4). В приведенной структуре оно составляет $\rho = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Это значение сопоставимо со значением $\rho = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, полученным на ВОГ структурах при тепловом восстановлении пленки ОГ [135] (в работе приведено поверхностное сопротивление, которое было пересчитано на удельное сопротивление материала).

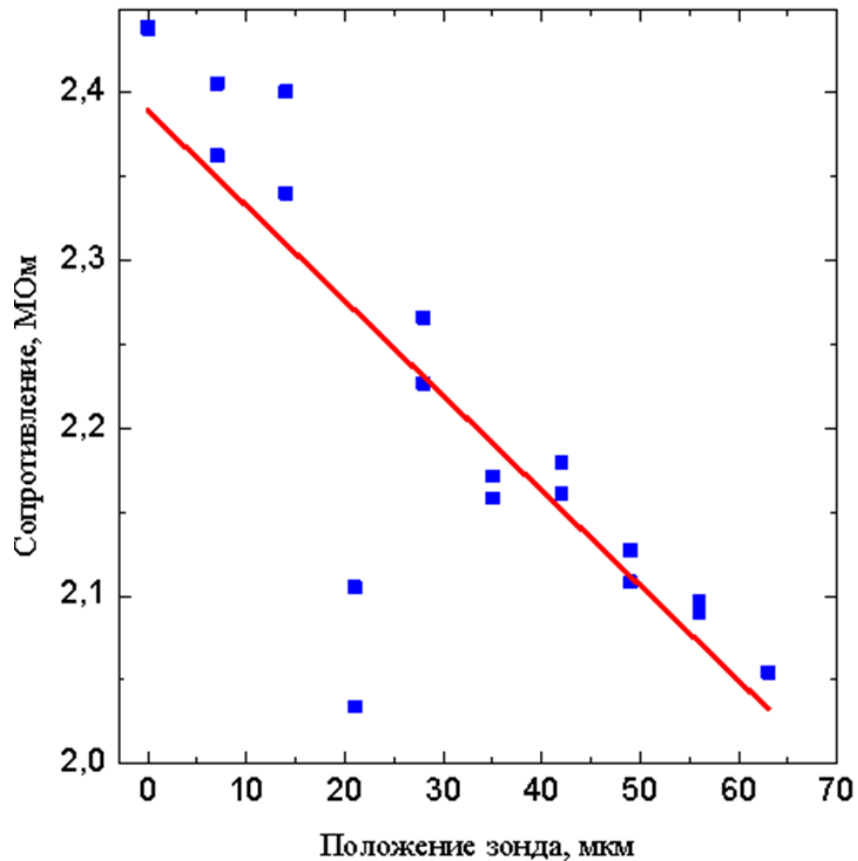


Рисунок 4.5 — Сопротивление на поверхности кромки ВОГ, при движении вдоль края абляции (каждая точка была измерена дважды, в прямом и обратном проходе).

Дополнительно, стабильность полученных структур продемонстрирована на рисунке 4.4 (в). Сверхяркий светодиод был подключен последовательно с ВОГ кромками, выполняющими функции ограничивающего резистора, при следующих параметрах: $I = 200$ мкА; напряжение на переходе $V = 2,2$ В; напряжение источника питания 12,5 В. Непрерывная и стабильная работа светодиода в течение длительного периода времени (1 час) наблюдалась без ухудшения проводимости в цепи.

3.4 Выводы по главе 4

Впервые показана возможность получать электропроводящие структуры в пленках ОГ в режиме абляции зоны облучения (инверсный способ по отношению к прямому восстановления ОГ в зоне облучения). Концепт метода основан 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. Схематически данный метод представлен на рисунке 4.6.

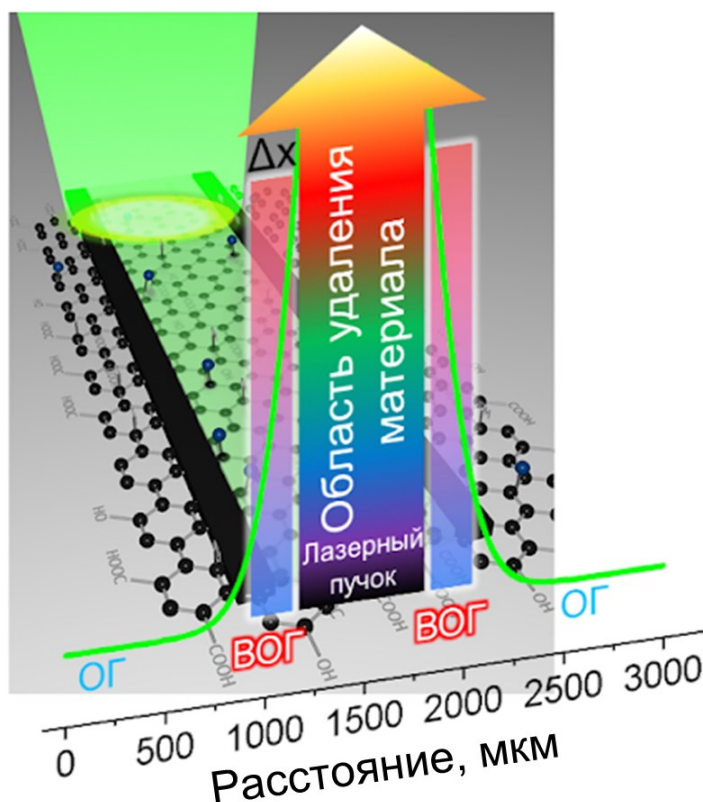


Рисунок 4.6 — Иллюстрация подхода лазерного восстановления ОГ в режиме абляции.

Результаты РФЭС показывают, что пленки ОГ эффективно восстанавливаются при воздействии лазерным излучением, о чем свидетельствует увеличение отношения С/О почти в три раза. АСМ-исследование показало, что зона абляции ОГ примерно равна диаметру лазерного пятна 50 мкм. Края на периферии данной зоны являются восстановленным ОГ с шириной почти 1/10 размера лазерного пятна и удельной величиной сопротивления $\rho = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Технологический интерес в данном случае выражен быстрым способом создания двух параллельных выровненных проводников за один цикл операций. К тому же, при абляции очищается поверхность и это можно использовать для нанесения между проводниками дополнительных материалов (например, заполнить электролитом), а также как электроды полевых транзисторов и других микроустройств. Расстояние и ширина кромок могут контролироваться размером лазерного пятна, который зависит от используемой оптики, условий фокусировки и мощности, что является материалом для будущих исследовательских работ.

Заключение

Методы преодоления дифракционного предела, управление свойствами наноструктур, получения новых композитных материалов для различных областей являются актуальными темами научных работ уже несколько десятилетий с связи с бурным развитием науки и техники.

Литературный обзор, выполненный по современным источникам в области синтеза, модификации и применения ОГ и ВОГ, выявляет основные проблемы, такие как, фрагментированность данных по лазерному восстановлению ОГ, влиянию подложки на данные процессы, происходящим процессам в режиме абляции.

Во второй главе представлены методы и подходы используемые в работы для достижения поставленных целей и задач. Выбраны основные техники, дана предварительная оценка выполнимости работы, а также проведены необходимые калибровочные и исходные данные.

Гипотеза о модификации границы раздела пластика (ПЭТ) и пленки ОГ с возможным образование композитного материала изучается в третьей главе данной работы. Данная проблема достаточно узко освещена в литературе, в основном вопросами касательно объемного смешивания, спекания материалов с одной стороны и эффективным восстановлением ОГ до графена без композитных включений. Результатом трудов явилась теоретическая модель о плавлении ПЭТа посредством нагрева именно пленки ОГ при лазерном облучении, с последующей передачей тепла подложке и его распространению в виду градиента температур. К тому же, миллисекундные лазерные импульсы не способствуют формированию проводящего объемно-смешанного композита. Наряду с этим отмечается приповерхностное вплавление ВОГ структур в полимерную матрицу, модификация полимерной поверхности, что открывает пути к новым исследованиям поверхностного упрочнения и микро композитного структурирования материалов углеродными 2Д структурами.

Сегодня медицина становится персонализированной, в связи чем большим вкладом в данную область, является работа над новыми носимыми биоэлектродными системами. Разработанные биоэлектроды на основе ВОГ показали стабильность пленок при различных уровнях кислотности с временной разверткой не менее недели, биоинертность, регистрирующую способность выше, чем хлорсеребряных электродов, а также возможность использования электродов без дополнительных гелей и смазок. Все сравнения проводились с коммерчески-доступными электродными системами.

В четвертой главе представлен уникальный подход к формированию двух параллельных проводников в едином технологическом процессе. По результатам исследований можно сделать вывод о том, что получение размеров ВОГ проводящих структур меньше лазерного пятна

возможно при облучении пленки ОГ мощными наносекундными лазерными импульсами, приводящими к абляции в центре пятна. При этом по границам зоны воздействия, в связи с температурным градиентом, происходит восстановление структур с продольными размерами менее $1/10$ диаметра пучка лазера. Использование данного знания полезно при разработке новых технологических процессов и для дальнейшего изучения возможностей данного метода, особенно для формирования нанопроводников и микро суперконденсаторов.

Список сокращения и условных обозначений

ОГ — оксид графена

ВОГ — восстановленный оксид графена

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

АСМ — атомно-силовая микроскопия

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

КРС — комбинационное рассеяния света (спектроскопия)

СИД — светоизлучающий диод

ЭКГ — электрокардиография

ЭЭГ — электроэнцефалография

ПЭТ — полиэтилентерефталат

ДЭС — двойной электрический слой

ВАХ — вольт-амперная характеристика

ТГА — термогравиметрический анализ

Список литературы

1. Geim, A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Materials*. — 2007. — Vol. 6. — № 3. — P. 183.
2. Avouris, P. Carbon-based electronics / P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos // *Nature Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 2. — P. 605.
3. Sharma, B. K. Graphene for Flexible Electronics / B. K. Sharma // *Flexible Carbon-based Electronics* / B. K. Sharma, T. Das, J.-H. Ahn. — Willey, 2019. — Chapter 5. — P. 95.
4. Cai, L. Carbon Nanotube Based Flexible and Stretchable Electronics / L. Cai // *Flexible and Stretchable Medical Devices* / L. Cai, C. Wang. — Willey, 2018. — Chapter 2. — P. 7.
5. Mohan, V. B. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations / V. B. Mohan, K.-T. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya // *Composites Part B Engineering*. — 2018. — Vol. 142. — P. 200.
6. Gudarzi, M. M. Graphene Oxide-Based Composite Materials / M. M. Gudarzi, S. H. Aboutalebi, F. Sharif // *Graphene Oxide*. — 2016. — Vol. 306. — P. 314.
7. Smirnov, V. A. Photoreduction of graphite oxide / V. A. Smirnov, A. A. Arbuzov, Y. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, E. I. Kresova // *High Energy Chemistry*. — 2011. — Vol. 45. — № 1. — P. 57.
8. Smirnov, V. A. Photoreduction of graphite oxide at different temperatures / V. A. Smirnov, Y. M. Shul'ga, N. N. Denisov, E. I. Kresova, N. Yu. Shul'ga // *Nanotechnologies in Russia*. — 2012. — Vol. 7. — № 3-4. — P. 156.
9. Plotnikov, V. G. The graphite oxide photoreduction mechanism / V. G. Plotnikov, V. A. Smirnov, M. V. Alfimov, Y. M. Shul'ga // *High Energy Chemistry*. — 2011. — Vol. 45. — № 5. — P. 411.
10. Zhou, Y. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing / Y. Zhou, Q. Bao, B. Varghese, L. A. L. Tang, C. K. Tan, C.-H. Sow, K. P. Loh // *Advanced materials*. — 2010. — Vol. 22. — № 1. — P. 67.
11. Trusovas, R. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation / R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė // *Carbon*. — 2013. — Vol. 52. — P. 574.
12. Evlashin, S. A. Ambient condition production of high quality reduced graphene oxide / S. A. Evlashin, S. E. Svyakhovskiy, F. S. Fedorov, Y. A. Mankelevich, P. V. Dyakonov, N. V. Minaev, S. A. Dagesyan, K. I. Maslakov, R. A. Khmelnitsky, N. V. Suetin, I. S. Akhatov, A. G. Nasibulin // *Advanced materials interfaces*. — 2018. — Vol. 5. — № 18. — P. 1800737.

13. Thekkekara, L. V. On-chip energy storage integrated with solar cells using a laser scribed graphene oxide film / L. V. Thekkekara, B. Jia, Y. Zhang, L. Qiu, D. Li, M. Gu // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 107. — № 3. — P. 031105.
14. 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.
15. Petridis, C. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices / C. Petridis, Y. -H. Lin, K. Savva, G. Eda, E. Kymakis, T. D. Anthopoulos, E. Stratakis // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102. — № 9. — P. 093115.
16. de Lima, B. S. 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.
17. Jiang, H.-B. Reed Leaf-Inspired Graphene Films with Anisotropic Superhydrophobicity / H.-B. Jiang, Y.-Q. Liu, Y.-L. Zhang, Y. Liu, X.-Y. Fu, D.-D. Han, Y.-Y. Song, L. Ren, H.-B. Sun // *ACS applied materials & interfaces*. — 2018. — Vol. 10. — № 21. — P. 18416.
18. Pérez, L. A. Raman spectroscopy coupled with AFM scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid materials / L. A. Pérez, N. Bajales, G. I. Lacconi // *Applied surface science*. — 2019. — Vol. 495. — P. 143539.
19. Wan, Z. Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser / Z. Wan, S. Wang, B. Haylock, J. Kaur, P. Tanner, D. Thiel, R. Sang, I. S. Cole, X. Li, M. Lobino, Q. Li // *Carbon*. — 2019. — Vol. 141. — P. 83.
20. Wan, Z. Laser-Reduced Graphene: Synthesis, Properties, and Applications / Z. Wan, E. W. Streed, M. Lobino, S. Wang, R. T. Sang, I. S. Cole, D. V. Thiel, Q. Li // *Advanced Materials Technologies*. — 2018. — Vol. 3. — № 4. — P. 1700315.
21. 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.
22. Yung, K. C. Laser direct patterning of a reduced-graphene oxide transparent circuit on a graphene oxide thin film / K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy, Z. C. Chen, K. H. Cheng, Z. X. Cai // *Journal of applied physics*. — 2013. — Vol. 113. — № 24. — P. 244903.
23. Huang, L. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide / L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, W.-Z. Shi // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49. — № 7. — P. 2431.

24. Sokolov, D. A. Excimer laser reduction and patterning of graphite oxide / D. A. Sokolov, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, T. M. Orlando // *Carbon*. — 2013. — Vol. 53. — P. 81.
25. Malinský, P. Laser modification of graphene oxide layers / P. Malinský, A. Macková, M. Cutroneo, J. Siegel, M. Boháčová, K. Klímová, V. Švorčík, Z. Sofer // *EPJ Web of Conferences*. — 2018. — Vol. 167. — P. 04010.
26. Malek Hosseini, S. M. B. Excimer laser assisted very fast exfoliation and reduction of graphite oxide at room temperature under air ambient for Supercapacitors electrode / S. M. B. Malek Hosseini, S. M. Baizae, H. R. Naderi, A. Dare Kordi // *Applied surface science*. — 2018. — Vol. 427. — P. 507.
27. Das, S. R. 3D nanostructured inkjet printed graphene via UV-pulsed laser irradiation enables paper-based electronics and electrochemical devices / S. R. Das, Q. Nian, A. A. Cargill, J. A. Hondred, S. Ding, M. Saei, G. J. Cheng, J. C. Claussen // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8. — № 35. — P. 15870.
28. Jiang, H.-B. Bioinspired fabrication of superhydrophobic graphene films by two-beam laser interference / H.-B. Jiang, Y.-L. Zhang, D.-D. Han, H. Xia, J. Feng, Q.-D. Chen, Z.-R. Hong, H.-B. Sun // *Advanced functional materials*. — 2014. — Vol. 24. — № 29. — P. 4595.
29. Ghadim, E. E. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions / E. E. Ghadim, N. Rashidi, S. Kimiagar, O. Akhavan, F. Manouchehri, E. Ghaderi // *Applied surface science*. — 2014. — Vol. 301. — P. 183.
30. Kavinkumar, T. Effect of laser irradiation on electrical and gas sensing properties of reduced graphene oxide-graphene oxide heterostructure films / T. Kavinkumar, L. R. Shobin, S. Manivannan // *Journal of alloys and compounds*. — 2019. — Vol. 784. — P. 301.
31. Evlashin, S. Controllable Laser Reduction of Graphene Oxide Films for Photoelectronic Applications / S. Evlashin, P. Dyakonov, R. Khmel'nitsky, S. Dagesyan, A. Klovov, A. Sharkov, P. Timashev, S. Minaeva, K. Maslakov, S. Svyakhovskiy, N. Suetin // *ACS applied materials & interfaces*. — 2016. — Vol. 8. — № 42. — P. 28880.
32. Cutroneo, M. Localized modification of graphene oxide properties by laser irradiation in vacuum / M. Cutroneo, L. Torrisi, V. Havranek, A. Mackova, P. Malinsky, A. Torrisi, L. Silipigni, S. Fernandes, Z. Sofer, J. Stammers // *Vacuum*. — 2019. — Vol. 165. — P. 134.
33. Rodriguez, R. D. High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes / R. D. Rodriguez, G. V. Murastov, A. Lipovka, M. I. Fatkullin, O. Nozdrina, S. K. Pavlov, P. S. Postnikov, M. M. Chehimi, J.-J. Chen, E. Sheremet // *Carbon*. — 2019. — Vol. 151. — P. 148.

34. Bobrinetskiy, I. I. Laser direct 3D patterning and reduction of graphene oxide film on polymer substrate / I. I. Bobrinetskiy, A. V. Emelianov, S. A. Smagulova, I. A. Komarov, N. Otero, P. M. Romero // *Materials Letters*. — 2017. — Vol. 187. — P. 20.
35. Zhang, Y. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction / Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H.-B. Sun, F.-S. Xiao // *Nano Today*. — 2010. — Vol. 5. — № 1. — P. 15.
36. Muttaqin Chemical surface modification of graphene oxide by femtosecond laser pulse irradiation in aqueous suspensions / Muttaqin, Muttaqin, T. Nakamura, Y. Nishina, S. Sato // *Journal of Materials Science*. — 2017. — Vol. 52. — № 2. — P. 749.
37. Li, X. Athermally photoreduced graphene oxides for three-dimensional holographic images / X. Li, H. Ren, X. Chen, J. Liu, Q. Li, C. Li, G. Xue, J. Jia, L. Cao, A. Sahu, B. Hu, Y. Wang, G. Jin, M. Gu // *Nature communications*. — 2015. — Vol. 6. — P. 6984.
38. Chen, H.-Y. Mask-free and programmable patterning of graphene by ultrafast laser direct writing / H.-Y. Chen, D. Han, Y. Tian, R. Shao, S. Wei // *Chemical physics*. — 2014. — Vol. 430. — P. 13.
39. Guan, Y. C. Fabrication of Laser-reduced Graphene Oxide in Liquid Nitrogen Environment / Y. C. Guan, Y. W. Fang, G. C. Lim, H. Y. Zheng, M. H. Hong // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 28913.
40. Комаров, И.А. / Особенности контролируемого восстановления пленок оксида графена лазерным излучением / Комаров И.А., Стручков Н.С., Данелян Э.Е. // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : Материалы XIII Международной конференции*. — Минск. Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука". — 2018. — С. 72—77.
41. Lin, J. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers / J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Yakobson, J. M. Tour // *Nature communications*. — 2014. — Vol. 5. — P. 5714.
42. 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*. — 2019. — Vol. 21. — № 19. — P. 10125.
43. Watanabe, A. / Laser reduced graphene oxide-based interdigitated electrode for sensor applications / A. Watanabe, J. Cai, S. Ogawa, E. Aoyagi, S. Ito // *Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIII*. — SPIE, 2019. — P. 164—173.

44. 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.
45. Kuhnel, D. T. Laser-Scribed Graphene Oxide Electrodes for Soft Electroactive Devices / D. T. Kuhnel, J. M. Rossiter, C. F. J. Faul // *Advanced Materials Technologies*. — 2019. — Vol. 4. — № 2. — P. 1800232.
46. Blake, P. Making graphene visible / P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91. — № 6. — P. 063124.
47. Li, X. Synthesis, Characterization, and Properties of Large-Area Graphene Films / X. Li, W. Cai, I. H. Jung, J. H. An, D. Yang, A. Velamakanni, R. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff // *ECS Transactions*. — 2009.
48. Zhou, M. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films / M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong // *Chemistry*. — 2009. — Vol. 15. — № 25. — P. 6116.
49. Si, Y. Synthesis of Water Soluble Graphene / Y. Si, E. T. Samulski // *Nano Letters*. — 2008. — Vol. 8. — № 6. — P. 1679.
50. Schniepp, H. C. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide / H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay // *The journal of physical chemistry. B*. — 2006. — Vol. 110. — № 17. — P. 8535.
51. Paredes, J. I. Graphene oxide dispersions in organic solvents / J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. — 2008. — Vol. 24. — № 19. — P. 10560.
52. Su, Y. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide / Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, R. R. Nair // *Nature communications*. — 2014. — Vol. 5. — P. 4843.
53. Le, L. T. Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide / L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs, W. Y. Lee // *Electrochemistry Communications*. — 2011. — Vol. 13. — № 4. — P. 355.
54. Nair, R. R. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes / R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim // *Science*. — 2012. — Vol. 335. — № 6067. — P. 442.

55. Zhu, Y. Correction: Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22. — № 46. — P. 5226.
56. 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*. — 2015. — Vol. 27. — № 21. — P. 7362.
57. XIII. On the atomic weight of graphite / *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. — 1859. — Vol. 149. — P. 249.
58. Staudenmaier, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure / L. Staudenmaier // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. — 1898. — Vol. 31. — № 3.
59. Hummers, W. S. Preparation of Graphitic Oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *Journal of the American Chemical Society*. — 1958. — Vol. 80. — № 6. — P. 1339.
60. Marcano, D. C. Improved Synthesis of Graphene Oxide / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4. — № 8. — P. 4806.
61. Chen, J. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide / J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi // *Carbon*. — 2013. — Vol. 64. — P. 225.
62. Lavin-Lopez, M. del P. Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method / M. del P. Lavin-Lopez, M. del Prado Lavin-Lopez, A. Romero, J. Garrido, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2016. — Vol. 55. — № 50. — P. 12836.
63. Poh, H. L. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties / H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera // *Nanoscale*. — 2012. — Vol. 4. — № 11. — P. 3515.
64. Sheshmani, S. Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets / S. Sheshmani, M. A. Fashapoyeh // *Acta chimica Slovenica*. — 2013. — Vol. 60. — № 4. — P. 813.
65. Yu, H. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method / H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — № 1.
66. Pendolino, F. Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide / F. Pendolino // *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process* / F. Pendolino, N. Armata. — Springer Cham, 2017. — P. 5.
67. Alazmi, A. Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide / A. Alazmi, S. Rasul, S. P. Patole, Pedro M F // *Polyhedron*. — 2016. — Vol. 116. — P. 153.

68. 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.
69. Hofmann, U. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd // U. Hofmann, R. Holst // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. — 1939. — Vol. 72. — № 4. — P. 754.
70. Szabó, T. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány // *Chemistry of Materials*. — 2006. — Vol. 18. — № 11. — P. 2740.
71. Pei, S. The reduction of graphene oxide // S. Pei, H.-M. Cheng // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — № 9. — P. 3210.
72. Mouhat, F. Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles // F. Mouhat, F.-X. Coudert, M.-L. Bocquet // *Nature communications*. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 1566.
73. 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.
74. Gao, X. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design // X. Gao, J. Jang, S. Nagase // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114. — № 2. — P. 832.
75. Chua, C. K. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach // C. K. Chua, M. Pumera // *Chemical Communications*. — 2016. — Vol. 52. — № 1. — P. 72.
76. Thakur, S. Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review // S. Thakur, N. Karak // *Carbon*. — 2015. — Vol. 94. — P. 224.
77. Qiu, L. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths // L. Qiu, J. Z. Liu, S. L. Y. Chang, Y. Wu, D. Li // *Nature communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 1241.
78. Zhang, J. Reduction of graphene oxide via l -ascorbic acid // J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo // *Chemical communications* . — 2010. — Vol. 46. — № 7. — P. 1112.
79. Zhu, C. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets // C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong // *ACS nano*. — 2010. — Vol. 4. — № 4. — P. 2429.
80. Thakur, S. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts // S. Thakur, N. Karak // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — № 14. — P. 5331.

81. Lingaraju, K. Biocompatible synthesis of reduced graphene oxide from (L.) and their cytotoxicity against human cancer cell lines / K. Lingaraju, H. Raja Naika, G. Nagaraju, H. Nagabhushana // *Biotechnology reports*. — 2019. — Vol. 24. — P. e00376.
82. Hun, S. Thermal Reduction of Graphene Oxide / S. Hun // *Physics and Applications of Graphene - Experiments* / S. Hun. — InTech, 2011. — P. 73—90.
83. Sengupta, I. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity / I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S. K. Pal, S. Chakraborty // *Journal of Materials Research*. — 2018. — Vol. 33. — № 23. — P. 4113.
84. McAllister, M. J. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite / M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay // *Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 19. — № 18. — P. 4396.
85. Wang, G. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets / G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112. — № 22. — P. 8192.
86. Krishnan, D. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities / D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, H. D. Jang, J. Huang // *Nano Today*. — 2012. — Vol. 7. — № 2. — P. 137.
87. Yang, Y. Controllable reduction of graphene oxide by electron-beam irradiation / Y. Yang, L. Chen, D.-Y. Li, R.-B. Yi, J.-W. Mo, M.-H. Wu, G. Xu // *RSC Advances*. — 2019. — Vol. 9. — № 7. — P. 3597.
88. Gilje, S. A Chemical Route to Graphene for Device Applications / S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7. — № 11. — P. 3394.
89. Ekiz, O. O. Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide / O. O. Ekiz, M. Urel, H. Güner, A. K. Mizrak, A. Dâna // *ACS nano*. — 2011. — Vol. 5. — № 4. — P. 2475.
90. 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*. — 2016. — Vol. 353. — № 6306. — P. 1413.
91. Cançado, L. G. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies / L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari // *Nano letters*. — 2011. — Vol. 11. — № 8. — P. 3190.

92. Malinský, P. Graphene oxide layers modified by light energetic ions / P. Malinský, A. Macková, R. Mikšová, H. Kováčiková, M. Cutroneo, J. Luxa, D. Bouša, B. Štrochová, Z. Sofer // *Physical chemistry chemical physics: PCCP*. — 2017. — Vol. 19. — № 16. — P. 10282.
93. Kwon, S.-N. Electron-beam-induced reduced graphene oxide as an alternative hole-transporting interfacial layer for high-performance and reliable polymer solar cells / S.-N. Kwon, C.-H. Jung, S.-I. Na // *Organic Electronics*. — 2016. — Vol. 34. — P. 67.
94. Huh, S. H. Electron-beam-induced Reduction of a Graphene-oxide Film and In-situ Formation of Various Carbon Nanostructures / S. H. Huh, H.-M. Ju, K. Y. Cho, C.-Y. Kim, E. Koo // *Journal of the Korean Physical Society*. — 2011. — Vol. 59. — № 6. — P. 3428.
95. Blanton, T. N. Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy / T. N. Blanton, D. Majumdar // *Powder Diffraction*. — 2013. — Vol. 28. — № 2. — P. 68.
96. Aslam, S. Facile synthesis of graphene oxide with significant enhanced properties for optoelectronic and energy devices / S. Aslam, F. Mustafa, M. A. Ahmad // *Ceramics International*. — 2018. — Vol. 44. — № 6. — P. 6823.
97. Wei, Z. Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics / Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S.-Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuente, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, W. P. King, W. A. de Heer, P. E. Sheehan, E. Riedo // *Science*. — 2010. — Vol. 328. — № 5984. — P. 1373.
98. Kimiagar, S. Investigation of the effects of temperature and time on reduction of graphene oxide by microwave hydrothermal reactor / S. Kimiagar, N. Rashidi, E. E. Ghadim // *Bulletin of Materials Science*. — 2015. — Vol. 38. — № 7. — P. 1699.
99. Han, D.-D. Sunlight-Reduced Graphene Oxides as Sensitive Moisture Sensors for Smart Device Design / D.-D. Han, Y.-L. Zhang, J.-N. Ma, Y. Liu, J.-W. Mao, C.-H. Han, K. Jiang, H.-R. Zhao, T. Zhang, H.-L. Xu, H.-B. Sun // *Advanced Materials Technologies*. — 2017. — Vol. 2. — № 8. — P. 1700045.
100. Park, S.-H. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation / S.-H. Park, H.-S. Kim // *Nanotechnology*. — 2015. — Vol. 26. — № 20. — P. 205601.
101. Chae, W. Photo-Reduction of Graphene Oxide by Using Photographic Flash-Light / W. Chae, M. Kim, D. Kim, J.-H. Park, W. Choi, J. Lee // *Science of Advanced Materials*. — 2018. — Vol. 10. — № 1. — P. 130.
102. Gao, W. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films / W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P. M. Ajayan // *Nature nanotechnology*. — 2011. — Vol. 6. — № 8. — P. 496.

103. Thekkekara, L. V. On-chip energy storage integrated with solar cells using a laser scribed graphene oxide film / L. V. Thekkekara, B. Jia, Y. Zhang, L. Qiu, D. Li, M. Gu // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 107. — № 3. — P. 031105.
104. Mukherjee, R. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries / R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6. — № 9. — P. 7867.
105. Kymakis, E. Laser-Assisted Reduction of Graphene Oxide for Flexible, Large-Area Optoelectronics / E. Kymakis, C. Petridis, T. D. Anthopoulos, E. Stratakis // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. — 2014. — Vol. 20. — № 1. — P. 106.
106. Wan, Z. Laser-Reduced Graphene: Synthesis, Properties, and Applications / Z. Wan, E. W. Streed, M. Lobino, S. Wang, R. T. Sang, I. S. Cole, D. V. Thiel, Q. Li // *Advanced Materials Technologies*. — 2018. — Vol. 3. — № 4. — P. 1700315.
107. Muttaqin Chemical surface modification of graphene oxide by femtosecond laser pulse irradiation in aqueous suspensions / Muttaqin, Muttaqin, T. Nakamura, Y. Nishina, S. Sato // *Journal of Materials Science*. — 2017. — Vol. 52. — № 2. — P. 749.
108. Zhang, Y. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction / Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H.-B. Sun, F.-S. Xiao // *Nano Today*. — 2010. — Vol. 5. — № 1. — P. 15.
109. Strong, V. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices / V. Strong, S. Dubin, M. F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B. H. Weiller, R. B. Kaner // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6. — № 2. — P. 1395.
110. Evlashin, S. Controllable Laser Reduction of Graphene Oxide Films for Photoelectronic Applications / S. Evlashin, P. Dyakonov, R. Khmelnitsky, S. Dagesyan, A. Klovov, A. Sharkov, P. Timashev, S. Minaeva, K. Maslakov, S. Svyakhovskiy, N. Suetin // *ACS applied materials & interfaces*. — 2016. — Vol. 8. — № 42. — P. 28880.
111. 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.
112. Bobrinetskiy, I. I. Laser direct 3D patterning and reduction of graphene oxide film on polymer substrate / I. I. Bobrinetskiy, A. V. Emelianov, S. A. Smagulova, I. A. Komarov, N. Otero, P. M. Romero // *Materials Letters*. — 2017. — Vol. 187. — P. 20.
113. Strong, V. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices / V. Strong, S. Dubin, M. F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B. H. Weiller, R. B. Kaner // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6. — № 2. — P. 1395.

114. Witomska, S. Production and Patterning of Liquid Phase–Exfoliated 2D Sheets for Applications in Optoelectronics / S. Witomska, T. Leydecker, A. Ciesielski, P. Samorì // *Advanced functional materials*. — 2019. — Vol. 29. — № 22. — P. 1901126.
115. Erande, M. B. Humidity Sensing and Photodetection Behavior of Electrochemically Exfoliated Atomically Thin-Layered Black Phosphorus Nanosheets / M. B. Erande, M. S. Pawar, D. J. Late // *ACS applied materials & interfaces*. — 2016. — Vol. 8. — № 18. — P. 11548.
116. Haar, S. Enhancing the Liquid-Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents upon Addition of n-Octylbenzene / S. Haar, M. El Gemayel, Y. Shin, G. Melinte, M. A. Squillaci, O. Ersen, C. Casiraghi, A. Ciesielski, P. Samorì // *Scientific reports*. — 2015. — Vol. 5. — P. 16684.
117. Eslamian, M. Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices / M. Eslamian, F. Zabihi // *Nanoscale research letters*. — 2015. — Vol. 10. — № 1. — P. 462.
118. Carey, T. Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device / T. Carey, C. Jones, F. Le Moal, D. Deganello, F. Torrisi // *ACS applied materials & interfaces*. — 2018. — Vol. 10. — № 23. — P. 19948.
119. Kaur, H. Large Area Fabrication of Semiconducting Phosphorene by Langmuir-Blodgett Assembly / H. Kaur, S. Yadav, A. K. Srivastava, N. Singh, J. J. Schneider, O. P. Sinha, V. V. Agrawal, R. Srivastava // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 34095.
120. De, S. Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions / S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman // *Small*. — 2010. — Vol. 6. — № 3. — P. 458.
121. Su, Y. Reduced graphene oxide with a highly restored π -conjugated structure for inkjet printing and its use in all-carbon transistors / Y. Su, J. Du, D. Sun, C. Liu, H. Cheng // *Nano Research*. — 2013. — Vol. 6. — № 11. — P. 842.
122. Mikhaylov, P. A. Synthesis and characterization of polyethylene terephthalate-reduced graphene oxide composites / P. A. Mikhaylov, M. I. Vinogradov, I. S. Levin, G. A. Shandryuk, A. V. Lubenchenko, V. G. Kulichikhin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2019. — Vol. 693. — P. 012036.
123. Aoyama, S. Melt crystallization of poly(ethylene terephthalate): Comparing addition of graphene vs. carbon nanotubes / S. Aoyama, Y. T. Park, T. Ougizawa, C. W. Macosko // *Polymer*. — 2014. — Vol. 55. — № 8. — P. 2077.
124. Awad, S. A. Improvement of the chemical, thermal, mechanical and morphological properties of polyethylene terephthalate–graphene particle composites / S. A. Awad, E. M. Khalaf // *Bulletin of Materials Science*. — 2018. — Vol. 41. — № 3.

125. Romero, F. J. Design, fabrication and characterization of capacitive humidity sensors based on emerging flexible technologies / F. J. Romero, A. Rivadeneyra, A. Salinas-Castillo, A. Ohata, D. P. Morales, M. Becherer, N. Rodriguez // *Sensors and actuators. B, Chemical*. — 2019. — Vol. 287. — P. 459.
126. Rodriguez, R. D. Ultra-Robust Flexible Electronics by Laser-Driven Polymer-Nanomaterials Integration / R. D. Rodriguez, S. Shchadenko, G. Murastov, A. Lipovka, M. Fatkullin, I. Petrov, T. Tran, A. Khalelov, M. Saqib, N. E. Villa, V. Bogoslovskiy, Y. Wang, C. Hu, A. Zinovyev, W. Sheng, J. Chen, I. Amin, E. Sheremet // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — Vol. 31. — № 17. — P. 2008818.
127. 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.
128. Vollebregt, S. Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers / S. Vollebregt, R. Ishihara, F. D. Tichelaar, Y. Hou, C. I. M. Beenakker // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — № 10. — P. 3542.
129. Reich, S. Raman spectroscopy of graphite / S. Reich, C. Thomsen // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2004. — Vol. 362. — № 1824. — P. 2271.
130. Gugoasa, L. A. Electrochemical determination of bisphenol A in saliva by a novel three-dimensional (3D) printed gold-reduced graphene oxide (rGO) composite paste electrode / L. A. Gugoasa, R.-I. Stefan-van Staden, J. F. van Staden, M. Coroş, S. Pruneanu // *Analytical letters*. — 2019. — Vol. 52. — № 16. — P. 2583.
131. Shih, C.-J. Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study / C.-J. Shih, S. Lin, R. Sharma, M. S. Strano, D. Blankschtein // *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. — 2012. — Vol. 28. — № 1. — P. 235.
132. Lu, Y. Theoretical insights into origin of graphene oxide acidity and relating behavior of oxygen-containing groups in water / Y. Lu, L. Huang, Y. Guo, X. Yang // *Carbon*. — 2021. — Vol. 183. — P. 355.
133. Shulga, Y. M. Carbon nanostructures reduced from graphite oxide as electrode materials for supercapacitors / Y. M. Shulga, N. Y. Shulga, Y. N. Parkhomenko // *Modern Electronic Materials*. — 2015. — Vol. 1. — № 1. — P. 1.

134. 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.

135. Wang, X. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells / X. Wang, L. Zhi, K. Müllen // Nano Letters. — 2008. — Vol. 8. — № 1. — P. 323.