

08,11,03

## Электросопротивление лазерно-индуцированного графена, синтезированного непрерывным CO<sub>2</sub>-лазером

© К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Н.В. Чучкалов, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: k.mikheev@udman.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2024 г.

В окончательной редакции 15 января 2024 г.

Принята к публикации 17 января 2024 г.

Лазерно-индуцированный графен (ЛИГ) является новым перспективным материалом для широкого применения в электронике и медицине. В данной работе представлены результаты исследований по измерению его удельной электропроводности  $\sigma$ , поверхностного сопротивления  $R_s$ , а также контактного сопротивления  $R_c$  и удельного контактного сопротивления  $\rho_c$  медного электрода с пленочной структурой ЛИГ, синтезированной на поверхности полиимидной пленки методом пиролиза ее приповерхностного слоя при построчном сканировании сфокусированного пучка непрерывного углекислотного лазера. Установлено, что синтезированная пленочная структура ЛИГ обладает анизотропией электрического сопротивления, обусловленной построчным сканированием. Показано, что  $\sigma$ ,  $R_s$ ,  $R_c$  и  $\rho_c$  существенно зависят от плотности энергии  $F$  падающего лазерного излучения. Измеренные значения  $\sigma$ ,  $R_s$  и  $\rho_c$  при увеличении  $F$  с 31 до 137 J/cm<sup>2</sup> варьировались в диапазонах 7.7 ÷ 10 S/cm, 26 ÷ 49 Ω/sq и 9 ÷ 43 Ω · mm<sup>2</sup> соответственно.

**Ключевые слова:** лазерно-индуцированный графен, поверхностное сопротивление, удельная электропроводность, контактное сопротивление, удельное контактное сопротивление.

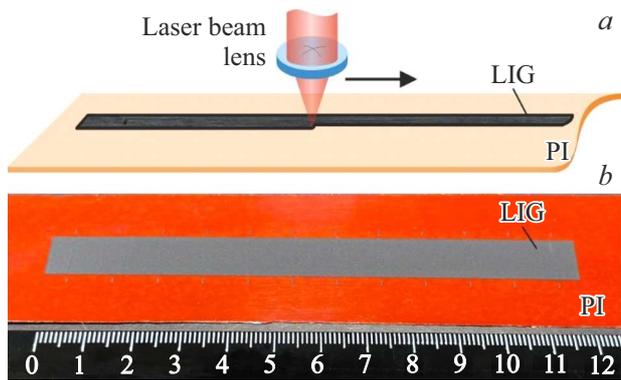
DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57252.5

### 1. Введение

Лазерно-индуцированный графен (ЛИГ) является новым материалом и представляет собой трехмерный пористый графен [1–3]. Его можно синтезировать при пиролизе углеродосодержащего прекурсора, в открытой воздушной атмосфере без создания специальных условий с помощью малоомощного непрерывного углекислотного лазера [4–6]. Популярным прекурсором для этих целей является полиимидная (ПИ) пленка с химической структурой, состоящей из ароматических и имидных повторяющихся звеньев [7]. Известно применение и других углеродосодержащих материалов для синтеза ЛИГ (см., например, [8–10]). Простота синтеза и уникальные физико-химические свойства ЛИГ (высокая удельная поверхность — 340 м<sup>2</sup>/г, высокая термическая стабильность — > 900 °С, хорошая электрическая проводимость — 5 ÷ 25 S/cm) [11] делает его привлекательным для применения в различных областях техники, в том числе, в механике [12], электронике [11,13–19], оптоэлектронике [20,21] и медицине [22,23]. Например, ЛИГ можно использовать при разработке и создании различных гибких электронных устройств для непрерывного контроля физиологических параметров человека в процессе его жизнедеятельности [14,24,25]. Одним из таких устройств является датчик растяжения, принцип работы которого основан на измерении меняющегося при растяжении электрического сопротивления пленочной структуры ЛИГ, перенесенной на

эластичную основу [26,27]. Вместе с тем, ЛИГ обладает свойствами полупроводника. При измерении его электрического сопротивления двухточечным методом, полученный результат может зависеть от контактного сопротивления  $R_c$  [28], возникающего между ЛИГ и измерительным металлическим щупом, изготовленным, например, из меди. В свою очередь,  $R_c$  зависит от удельного контактного сопротивления  $\rho_c$ , имеющего размерность Ω · mm<sup>2</sup> [29]. Однако несмотря на огромное количество публикаций, посвященных исследованию ЛИГ, в настоящее время работы, направленные на определение  $\rho_c$  между ЛИГ и металлическими электродами, отсутствуют.

Целью данной работы является исследование электрических характеристик пленочной структуры ЛИГ, синтезированной с помощью непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера на поверхности ПИ пленки при разных плотностях энергии падающего излучения. В результате проведенных исследований было показано, что поверхностное сопротивление ЛИГ, а также контактное сопротивление и удельное контактное сопротивление ЛИГ с медным электродом заметно зависят от плотности энергии лазерного излучения, используемого при синтезе ЛИГ. С помощью стандартного четырехточечного метода установлено, что поверхностные сопротивления синтезированной пленочной структуры ЛИГ вдоль линии и перпендикулярно линии сканирования луча лазера отличаются друг от друга на 5 ÷ 30% относительно среднего значения в зависимости от плотности энергии лазера.



**Рис. 1.** Схема синтеза ЛИГ (а) и фотография синтезированной пленочной структуры ЛИГ размерами 10 × 120 mm на поверхности ПИ пленки (b).

## 2. Объекты и методы исследований

В наших экспериментах в качестве прекурсора для синтеза ЛИГ использовалась коммерческая ПИ пленка толщиной 100 μm. Для получения плоских образцов пленочной структуры ЛИГ полоски ПИ пленки с помощью двустороннего скотча закреплялись на гладких текстолитовых подложках. Далее производилось построчное облучение их сфокусированным пучком непрерывного углекислотного лазера (см. рис. 1, а), сопряженно с автоматизированным двухкоординатным столиком по методике, подробно описанной в наших недавних публикациях [30,31]. Полученные образцы ЛИГ имели прямоугольную форму размерами 10 × 120 mm (см. рис. 1, b). При синтезе ЛИГ сфокусированный пучок лазера диаметром  $d = 120 \mu\text{m}$  двигался параллельно длинной стороне „рисуемого“ прямоугольника со скоростью  $v = 220 \text{ mm/s}$ . Мощность излучения лазера  $P$ , падающего на ПИ пленку варьировалась в диапазоне  $1.7 \div 7.6 \text{ W}$ , а расстояние между соседними строками  $\Delta$  при построчном облучении составляло  $25 \mu\text{m}$ . При этом плотность энергии  $F_1$ , падающая на ПИ пленку при однократном строчном сканировании и рассчитываемая по формуле  $F_1 = P/(vd)$ , варьировалась в пределах  $6.4 \div 28.8 \text{ J/cm}^2$ . С учетом того, что при диаметре пучка  $d$  расстояние между строками составляло  $\Delta$ , то в целом пленка формировалась при плотности энергии, определяемой по формуле  $F = F_1 \cdot (d/\Delta)$  [6]. При этом  $F$  варьировалась в пределах  $31 \div 137 \text{ J/cm}^2$ .

Мощность лазерного излучения, падающего на поверхность ПИ пленки, измерялась с помощью измерителя мощности PM100D, сопряженного с датчиком тепловой мощности S425C-L (Thorlabs), чувствительным в широком диапазоне длин волн  $0.19 \div 20 \mu\text{m}$  падающего излучения. Морфология поверхности синтезированных пленок исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Termo Fisher Scientific Quattro S. Для идентификации синтезируемого углеродного материала использовался спектрометр комби-

национного рассеяния света (КРС) HORIBA HR800 с возбуждающим излучением гелий-неонового лазера на длине волны 632.8 nm. Во избежание сильного нагрева в области воздействия лазерного пучка [32] плотность мощности возбуждающего лазерного излучения была менее  $1 \text{ kW/cm}^2$ . Для каждого образца ЛИГ было измерено более 10 спектров, которые затем усреднялись. В усредненных спектрах производилось вычитание фона люминесценции и разложение на отдельные полосы. Толщина полученных пленок ЛИГ определялась с помощью РЭМ и оптического микроскопа Neophot-32, сопряженного с цифровой фотокамерой TopCam U3ISPM18000KPA (USB3.0). Фотографии изготовленных образцов были получены с помощью цифровой фотокамеры Canon EOS 20D.

Контактное сопротивление  $R_c$  синтезированных образцов ЛИГ определялось двухэлектродным методом, предложенным Шоттки, получившим в англоязычной литературе название „Transmission Line Model Measurements“ [33]. Суть этого метода заключается в экстраполяции экспериментальной зависимости электрического сопротивления  $R_T$  между двумя металлическими электродами, расположенными на поверхности исследуемой пленки, от расстояния между ними  $L$  и нахождения значения  $R_T$  при  $L = 0$  (см. рис. 2, а). В соответствии с [33]:

$$R_T = 2R_c + R_s L/Z, \quad (1)$$

где  $R_s$  — поверхностное сопротивление исследуемой пленки;  $Z$  — ширина электрода, измеряемая вдоль направления перпендикулярного к направлению протекающего тока;

$$R_s = \rho/h, \quad (2)$$

$\rho$  и  $h$  — удельное сопротивление и толщина, соответственно, пленочного материала,  $R_s$  имеет размерность  $\Omega/\text{sq}$ . Из рис. 2 следует, что  $R_s$  исследуемой пленки можно найти из соотношения  $\text{tg } \alpha = R_s/Z$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой  $R_T(L)$  к оси абсцисс. Значение  $R_T$  при  $L = 0$ , найденное в результате экстраполяции зависимости  $R_T(L)$ , представляет собой  $2R_c$ . На рис. 2, а можно видеть, что  $R_T = 0$  при  $L = -2L_T$ , где  $L_T$  — так называемая „длина перехода“ („transfer length“ [29]). В соответствии с [29]  $L_T$  определяется следующим образом:

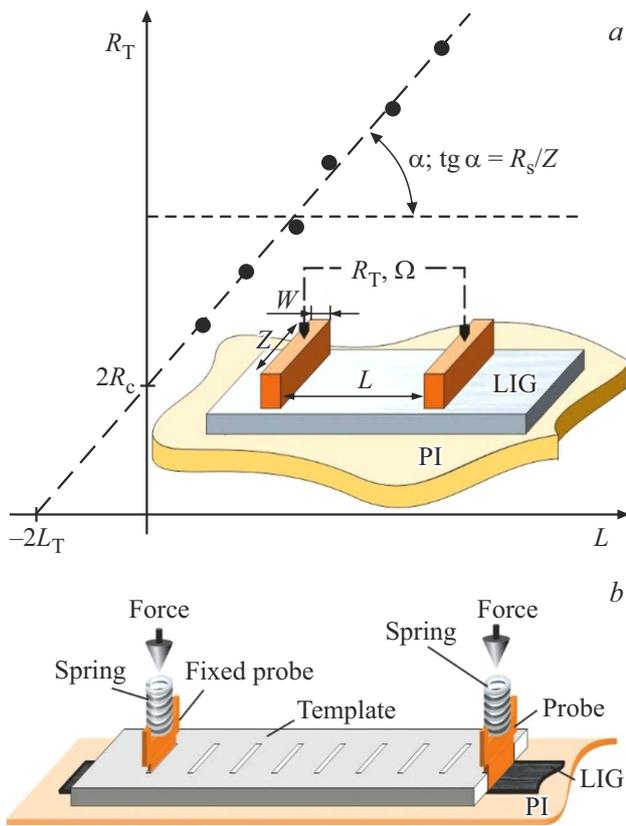
$$L_T = (\rho_c/R_s)^{1/2}. \quad (3)$$

В [29] приведено выражение для контактного сопротивления в виде

$$R_c = (L_T/Z)R_s \coth(W/L_T), \quad (4)$$

где  $W$  — длина электрода вдоль направления тока (см. рис. 2), которое справедливо при  $Z \gg W$ ,  $Z \gg L_T$  и при пренебрежении сопротивлением металлических электродов. Из формулы (4) с учетом (3) можно получить выражение для  $\rho_c$  в следующем виде:

$$\rho_c = R_c Z L_T / \coth(W/L_T). \quad (5)$$



**Рис. 2.** Иллюстрация методики определения контактного сопротивления  $R_c$  и поверхностного сопротивления  $R_s$  по измеренной зависимости сопротивления  $R_T$  между двумя электродами прямоугольной формы размерами  $Z \times W$  от расстояния  $L$  между ними (а), также схематическое изображение пленочной структуры ЛИГ и размещенного на ней специального шаблона с отверстиями для фиксации в них подпружиненных измерительных электродов (б).

Для простых вычислений можно иметь в виду, что при  $W < 0.5L_T$  и  $W \geq 1.5L_T$  справедливы приближения  $\rho_c \approx RcZW$  и  $\rho_c \approx RcZL_T$  соответственно, так как при указанных условиях  $\coth(W/L_T)$  с хорошим приближением можно заменить на  $L_T/W$  и 1 соответственно. В данной работе при вычислении  $\rho_c$  мы пользовались формулой (5).

Для определения  $R_c$  и  $\rho_c$  по вышеизложенному методу из органического стекла был изготовлен специальный шаблон в виде вытянутого прямоугольника (см. рис. 2, б). Он имел 12 отверстий, вырезанных с помощью углекислотного лазера в виде узких прямоугольников длиной  $Z_0 = 10$  мм и шириной  $W_0 = 1$  мм. Отверстия располагались параллельно друг другу на расстоянии 10 мм вдоль длинной стороны шаблона. Таким образом, расстояние между крайними отверстиями составило 110 мм. Для измерений зависимости  $R_T$  от  $L$  изготовленный шаблон закреплялся над поверхностью синтезированной пленки так, чтобы оставался минимальный зазор между поверхностями пленки и шаблона.

Затем в крайнее левое отверстие шаблона вставлялся и фиксировался первый подпружиненный медный электрод в виде удлиненного плоского прямоугольного параллелепипеда, размеры сечения измерительной части которого ( $Z = 9.2$  мм,  $W = 0.68$  мм) были близки линейным размерам отверстий шаблона. Далее в крайнее правое отверстие шаблона вставлялся второй подпружиненный медный электрод, линейные размеры которого совпадали с размерами первого электрода. Оба электрода прижимались к исследуемой пленке ЛИГ с силой 4.3 Н и создавали на поверхности ЛИГ давление  $0.7$  Н/мм<sup>2</sup>. Следует отметить, что электроды видимых следов на поверхности ЛИГ не оставляли. После фиксации электродов производилось измерение электрического сопротивления пленки между ними, т. е. измерялось  $R_T$  при  $L = 110$  мм. Затем правый электрод перемещался и устанавливался в соседнее отверстие, находящегося на расстоянии  $L = 100$  мм от левого электрода. Снова производилось измерение сопротивления  $R_T$  между электродами при  $L = 100$  мм. Далее эта процедура повторялась еще восемь раз. Таким образом, можно было получить экспериментальные зависимости  $R_T$  от  $L$  для пленочных структур ЛИГ, синтезированных при различных мощностях лазерного излучения.

При шести фиксированных плотностях энергии лазера  $F$  были синтезированы по пять образцов пленок ЛИГ. По усредненным значениям, найденным в результате обработки экспериментальных данных  $R_T$  от  $L$ , были определены значения  $R_s$ ,  $R_c$  и  $\rho_c$  пленочных структур ЛИГ для каждого из этих значений  $F$ .

Поверхностное сопротивление  $R_s$  синтезированных пленок дополнительно измерялось четырехточечным методом на East Tester ET4510 LCR с помощью щупа, имеющего четыре измерительных электрода, расположенных на одной прямой линии на расстоянии 2 мм друг от друга (см. вставку к рис. 7, д). Измерительные электроды щупа были выполнены в виде цилиндрических наконечников с площадью основания  $S_1 = 1.3$  мм<sup>2</sup>, а давление под измерительными электродами составляло  $0.43$  Н/мм<sup>2</sup>. Для исключения краевых эффектов измерения проводились в центральной части образцов ЛИГ размером  $25 \times 25$  мм, фотографии двух из которых представлены рис. 3, а.

### 3. Результаты и их обсуждение

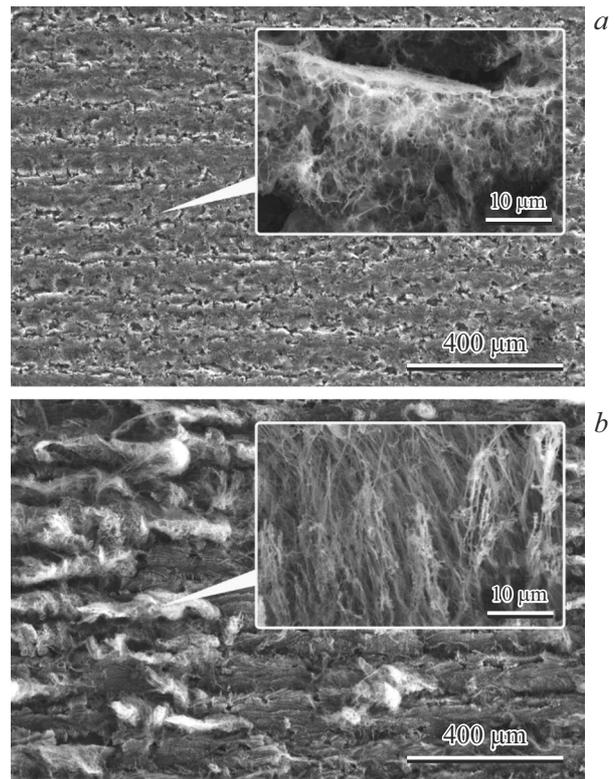
На рис. 3, а показаны фотографии образцов ЛИГ размером  $25 \times 25$  мм, синтезированных при разных плотностях энергии  $F$  лазерного излучения. Они отличаются друг от друга по цветовому оттенку: образцы ЛИГ, синтезированные при больших  $F$ , имеют более насыщенный серый цвет.

На рис. 4, а, б приведены изображения СЭМ образцов ЛИГ, синтезированных при  $P = 3.7$  Вт и  $P = 7.55$  Вт, что соответствует  $F = 67$  Дж/см<sup>2</sup> и  $F = 137$  Дж/см<sup>2</sup> соответственно. При  $F = 67$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4, а) поверхность ЛИГ

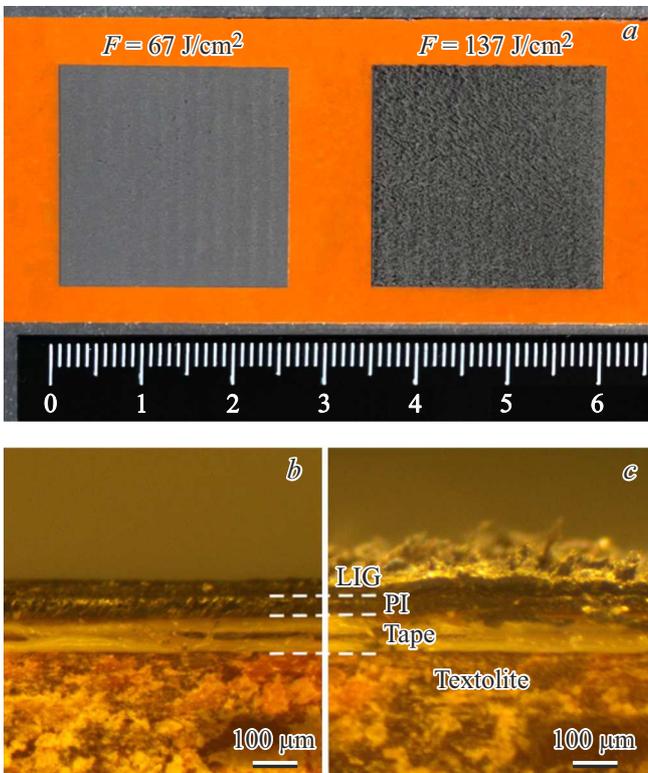
практически однородна, и представляет собой пористую структуру, которая образуется вследствие выделения газов при пиролизе. При увеличении плотности энергии появляется множество волокнистых образований, которые нарастают поверх пористой структуры (рис. 4, *b*, вставка), что также наблюдалось в [34,35]. За счет этого растет толщина ЛИГ, что хорошо видно из сравнения изображений торцов пленок ЛИГ, полученных при  $F = 67 \text{ J/cm}^2$  и  $F = 137 \text{ J/cm}^2$ , показанных на рис. 3, *b* и рис. 3, *c* соответственно. Таким образом, с увеличением  $F$  структура ЛИГ меняется с пористой на волокнистую, что приводит к увеличению толщины ЛИГ.

На рис. 5, *a* приведены спектры КРС пленочных структур ЛИГ, синтезированных при  $F = 31 \div 137 \text{ J/cm}^2$ . Спектры нормированы на интенсивность G-полосы для наглядности.

Видно, что на всех спектрах присутствуют характерные для ЛИГ полосы, подробно описанные в [30]. Отношения интенсивностей D и G полос  $I_D/I_G$ , а также 2D- и G-полос  $I_{2D}/I_G$ , полученные при различных плотностях энергий, указывают на то, что плотность дефектов и структура укладки углеродных атомов в ЛИГ изменяются в зависимости от плотности энергии лазера (см. рис. 5, *b*).  $I_D/I_G$  отражает плотность дефектов: большее  $I_D/I_G$  соответствует большей плотности дефектов ЛИГ [36]. Видно, что при увеличении плотности энергии



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности ЛИГ, синтезированного с помощью непрерывного  $\text{CO}_2$  лазера при плотности энергии  $67$  (*a*) и  $137 \text{ J/cm}^2$  (*b*). Во вставках показаны участки соответствующих изображений в увеличенном масштабе.



**Рис. 3.** Фотографии двух образцов ЛИГ размером  $25 \times 25 \text{ mm}$ , синтезированных на поверхности ПИ пленки при плотностях энергии  $67$  и  $137 \text{ J/cm}^2$  и скорости сканирования  $220 \text{ mm/s}$  (*a*), а также фотографии их торцов (*b*) и (*c*) соответственно.

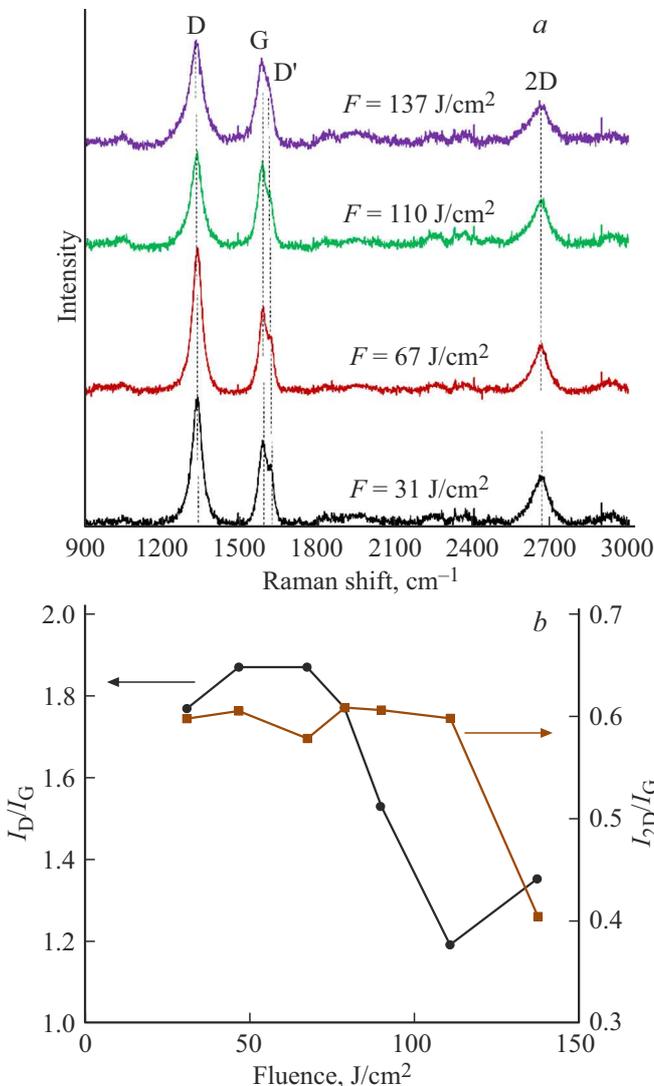
с  $31$  до  $67 \text{ J/cm}^2$  происходит незначительное увеличение  $I_D/I_G$ . При дальнейшем увеличении  $F$  до  $110 \text{ J/cm}^2$  происходит резкое уменьшение  $I_D/I_G$  с  $1.9$  до  $1.2$ . Последующее увеличение  $F$  снова приводит к увеличению  $I_D/I_G$  до  $1.4$ . Таким образом, минимальное количество дефектов в ЛИГ наблюдается при  $F = 110 \text{ J/cm}^2$ . Отношение  $I_{2D}/I_G$  используется для определения доли упорядоченного графена в ЛИГ [37]: большее  $I_{2D}/I_G$  указывает на большую степень графенизации. В диапазоне плотностей энергий от  $31$  до  $110 \text{ J/cm}^2$   $I_{2D}/I_G$  остается практически неизменным на уровне  $0.6$  и резко падает при  $F = 137 \text{ J/cm}^2$  до  $0.4$  (см. рис. 5, *b*), что свидетельствует о снижении доли упорядоченного графена [37].

Уменьшение плотности дефектов при  $F = 67 \div 110 \text{ J/cm}^2$  обусловлено большей степенью графитизации, т.е. увеличением доли упорядоченного  $\text{sp}^2$  углерода. Отметим, что при этом не наблюдается роста степени графенизации. При дальнейшем увеличении  $F$  пористая структура ЛИГ начинает преобразовываться в волокнистую (см. рис. 3, *c* и 4, *b*), что приводит к увеличению плотности дефектов и уменьшению степени графенизации.

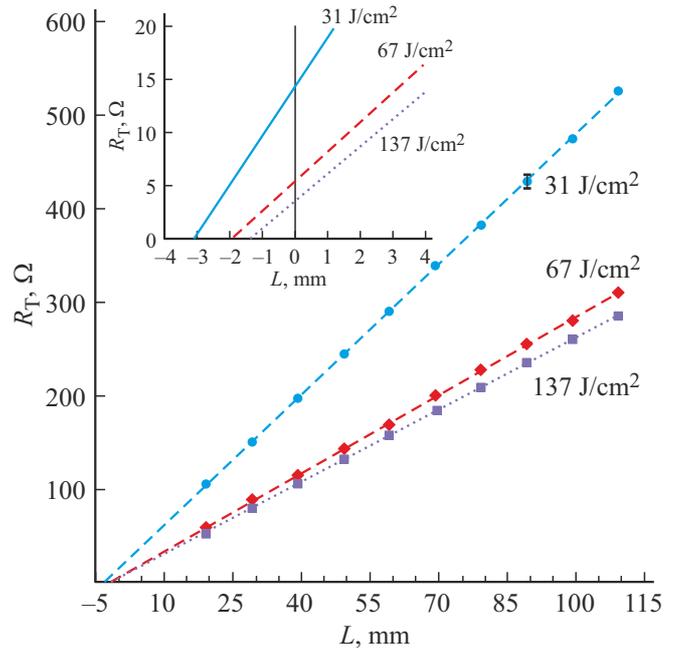
Измеренные значения  $R_T$  в зависимости от  $L$  для образцов ЛИГ, синтезированных при трех различных плотностях энергии  $F$ , показаны на рис. 6. Видно,

что все экспериментальные точки  $R_T(L)$ , полученные для любого фиксированного  $F$ , хорошо укладываются на одной прямой, причем точка пересечения каждой прямой с осью ординат больше нуля. Это свидетельствует о том, что между медным электродом и ЛИГ имеется контактное сопротивление  $R_c$  отличное от нуля. Для каждой выбранной плотности энергии  $F$  аппроксимация измеренного массива данных  $R_T(L, F = \text{const})$  прямолинейной зависимостью по формуле (1) позволяет найти значения  $R_s$ ,  $R_c$  и  $L_T$ , схематически показанные на рис. 2, *a*.

Найденные зависимости  $R_s$  и  $R_c$  от  $F$  представлены на рис. 7, *a, b*. Из рис. 7, *a* видно, что с увеличением  $F$  с 31 до 137 J/cm<sup>2</sup> происходит заметное уменьшение  $R_s$



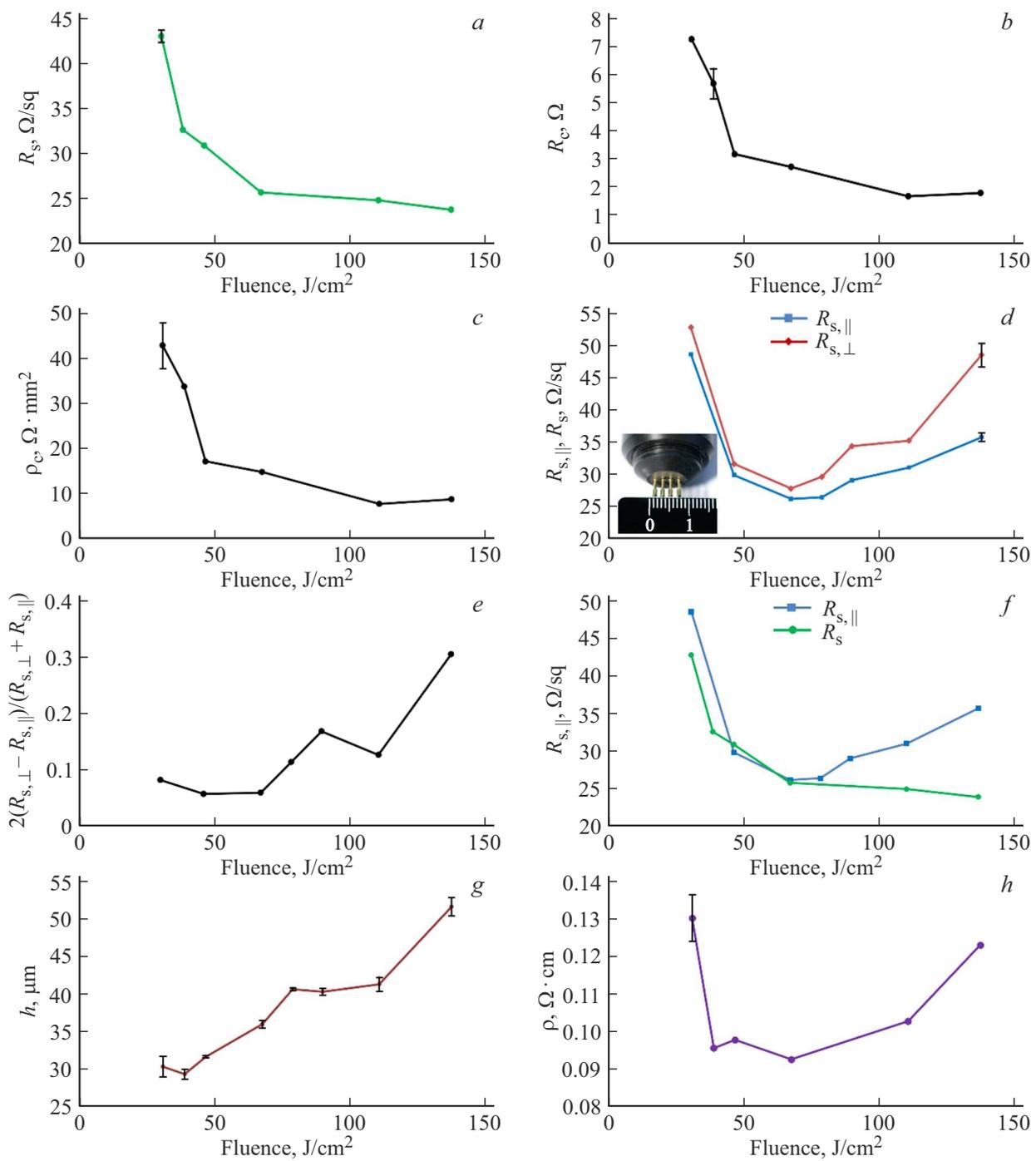
**Рис. 5.** Спектры КРС образцов ЛИГ, синтезированных при плотностях энергии 31, 67, 110, 137 J/cm<sup>2</sup>, нормированные на интенсивность G-полосы и разнесенные по вертикальной оси для удобства восприятия (*a*). Зависимости отношения интенсивности D- и G-полос  $I_D/I_G$  (круги) и 2D- и G-полос  $I_{2D}/I_G$  (квадраты) от плотности энергии (*b*).



**Рис. 6.** Зависимости сопротивлений  $R_T$ , измеренные между двумя медными электродами на пленочной структуре ЛИГ, синтезированной при различной плотности энергии  $F$ , от расстояния между ними  $L$ . Во вставке показаны соответствующие зависимости в увеличенном масштабе вблизи начала двухкоординатной системы  $R_T(L)$ .

с 43 до 24 Ω/sq, что сопровождается более существенным уменьшением  $R_c$  от 7 до 1.8 Ω (см. рис. 7, *b*). Следует отметить, что зависимости  $R_s(F)$  и  $R_c(F)$  носят нелинейный характер. Нелинейное уменьшение  $R_s$  при увеличении  $F$  наблюдалось во многих работах [1,28,38–40], хотя в некоторых публикациях [35,41] экспериментально найденные зависимости  $R_s(F)$  аппроксимировались линейно спадающими функциями. Заметим, что  $R_s$ , полученное при фиксированном  $F$ , уменьшается в результате повторного или многократного сканирования лазерного луча по одной и той же поверхности ЛИГ, что согласуется с результатами работ [30,42]. Более существенного уменьшения  $R_s$  можно добиться путем нанесения на ЛИГ жидкого металла [43].

Совокупность найденных параметров  $R_c$  и  $L_T$  по формуле (5) с учетом геометрических размеров измерительных электродов (см. выше) позволяет рассчитать удельное контактное сопротивление  $\rho_c$  для каждого выбранного значения  $F$ . Рассчитанные значения  $\rho_c$  ЛИГ в зависимости от  $F$  приведены на рис. 7, *c*. Видно, что найденная зависимость  $\rho_c(F)$  подобна зависимости  $R_c(F)$ . При наименьшем значении  $F = 31$  J/cm<sup>2</sup>, при котором еще возможен синтез ЛИГ,  $\rho_c = 43 \Omega \cdot \text{mm}^2$ , а при увеличении  $F$  до 137 J/cm<sup>2</sup> удельное контактное сопротивление  $\rho_c$  уменьшается почти в пять раз и составляет 8.8 Ω · mm<sup>2</sup>. Таким образом, при заданной скорости сканирования луча поверхностное сопротивление



**Рис. 7.** Зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  (a), контактного сопротивления  $R_c$  (b) и удельного контактного сопротивления  $\rho_c$  (c) ЛИГ от плотности энергии  $F$  лазера, найденные из экспериментов по двухэлектродному методу. Зависимости поверхностного сопротивления  $R_{s,\parallel}$  и  $R_{s,\perp}$  пленочной структуры ЛИГ, измеренные четырехточечным методом параллельно и перпендикулярно линии сканирования луча лазера соответственно, от  $F$  (d); на вставке представлена фотография шупа, измерительного прибора East Tester ET4510 LCR. Зависимость  $2(R_{s,\perp} - R_{s,\parallel}) / (R_{s,\perp} + R_{s,\parallel})$  от  $F$  (e). Зависимости  $R_s$  и  $R_{s,\parallel}$  от  $F$ , представленные для сравнения друг с другом (f). Зависимости толщины  $h$  (g) и удельного сопротивления  $\rho$  (h) ЛИГ от  $F$ .

ние пленки  $R_s$  синтезированной пленочной структуры ЛИГ, а также контактное сопротивление  $R_c$  и удельное контактное сопротивление  $\rho_c$  ЛИГ/металл уменьшаются с увеличением плотности энергии  $F$ , при которой формируется ЛИГ. Следует отметить, что в работе [28] при

исследовании контактного сопротивления ЛИГ, синтезированного с помощью лазерного диода на длине волны 405 nm, изменение  $R_c$  при варьировании мощности лазера (следовательно, и плотности энергии) не обнаружено. В наших экспериментах мы наглядно показали, что  $R_c$ ,

следовательно и  $\rho_s$ , существенно зависят от условий синтеза, в частности, от плотности энергии  $F$ .

На рис. 7, *d* приведены измеренные четырехточечным методом значения поверхностного сопротивления для образцов ЛИГ квадратной формы (см. рис. 3), синтезированных при различных значениях  $F$ . Измерения были выполнены при ориентации прямой линии ( $l$ ), проходящей через четыре электрода измерительного зонда, параллельно ( $R_{s,\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $R_{s,\perp}$ ) лазерным строкам ( $ll$ ). Видно, что зависимости  $R_{s,\perp}(F)$  и  $R_{s,\parallel}(F)$  подобны друг другу и имеют спадающие и возрастающие участки при малых и больших значениях  $F$  соответственно. Однако поверхностное сопротивление  $R_{s,\perp}$ , полученное при  $l \perp ll$ , во всем диапазоне  $F$  несколько больше поверхностного сопротивления  $R_{s,\parallel}$ , измеренного при  $l \parallel ll$ . Таким образом, ЛИГ, синтезированный построчным сканированием, обладает анизотропией поверхностного электрического сопротивления. Мерой анизотропии поверхностного сопротивления может служить параметр  $\eta = 2 \cdot (R_{s,\perp} - R_{s,\parallel}) / (R_{s,\perp} + R_{s,\parallel})$ , зависимость которого от  $F$  представлена на рис. 7, *e*. Видно, что параметр  $\eta$  меняется в пределах от 0.08 до 0.3, причем, с увеличением  $F$  значение  $\eta$  возрастает. Следует отметить, что анизотропия аналогичной пленочной структуры ЛИГ также проявляется в угловом спектре рассеянного на ее поверхности света [5]. Отличия электрических характеристик пленочных структур ЛИГ, синтезированных при параллельном и перпендикулярном сканировании, ярко проявляются в экспериментах по их растяжению [44], а также при генерации импульсов фототока при эффекте увлечения (ЭУ) [45]. На рис. 7, *f* приведены зависимости  $R_s$  и  $R_{s,\parallel}$  от  $F$ , измеренные двухэлектродным методом (см. выше) и четырехточечным методом при  $l \parallel ll$  соответственно. Из него видно, что результаты измерения поверхностного сопротивления образцов указанными методами практически совпадают при малых значениях  $F$ , но отличаются примерно на 50% при  $F = 137 \text{ J/cm}^2$ . Как видно из рис. 7, *f*, такое отличие возникает за счет того, что при  $F > 67 \text{ J/cm}^2$  зависимости  $R_s(F)$  и  $R_{s,\parallel}(F)$  убывают и возрастают соответственно. На наш взгляд, возрастающие участки  $R_{s,\parallel}(F)$  и  $R_{s,\perp}(F)$  (см. рис. 7, *d*) можно объяснить увеличением пористости ЛИГ при больших значениях  $F$  и малой площадью сечения наконечников измерительных электродов ( $S_1 = 1.3 \text{ mm}^2$ ), используемых при измерении поверхностного сопротивления четырехточечным методом. Чем выше пористость ЛИГ, тем глубже „вонзаются“ в него измерительные электроды, увеличивая площадь разрыва электрического контакта между ЛИГ и боковой поверхностью цилиндрического наконечника. В экспериментах, результаты которых представлены на рис. 6, площадь сечения  $S_2$  прямоугольных электродов, контактирующих с ЛИГ значительно больше ( $Z = 9.2 \text{ mm}$ ,  $W = 0.68 \text{ mm}$ ,  $S_2 = 6.3 \text{ mm}^2$ ), и поэтому разрыв электрического контакта между ЛИГ и электродом возникает в меньшей степени.

Уменьшение  $R_s$  при увеличении  $F$ , в соответствии с формулой (2), может быть связано с одновременными изменениями удельного электрического сопротивления  $\rho$  и толщины  $h$  пленочного материала ЛИГ. Результаты экспериментов, выполненных по измерению  $h$ , представлены на рис. 7, *g*. Из него видно, что с увеличением  $F$  происходит постепенное возрастание толщины  $h$ , что, в соответствии с формулой (2), должно приводить к уменьшению  $R_s$  (см. рис. 7, *a*). В наших экспериментах измерения  $R_s$  и  $h$  при различных значениях  $F$  выполнены независимыми методами. Следовательно, из зависимостей  $R_s(F)$  и  $h(F)$  можно определить влияние  $F$  на удельное сопротивление  $\rho$  ЛИГ. Для этого можно использовать выражение  $\rho = R_s \cdot h$ , следующее из формулы (2). Найденная зависимость  $\rho(h)$  показана на рис. 7, *h*, которая отличается немонотонным характером изменения  $\rho$  от  $h$ .

Известно, что при пороговом значении  $F = F_0$ , когда начинается пиролиз ПИ пленки, происходит внушительное уменьшение (до 16 порядков) удельного сопротивления ее поверхностного слоя [7], поскольку полиимид — это диэлектрик. При незначительном превышении  $F$  над  $F_0$  ( $F \sim 31 \text{ J/cm}^2$ ) происходит дальнейшее уменьшение  $\rho$  за счет образования сплошного слоя ЛИГ, о чем свидетельствует начальный участок зависимости  $\rho(F)$ , показанной на рис. 7, *h*. Из этого рисунка также следует, что при  $F \geq 67 \text{ J/cm}^2$  увеличение  $F$  приводит к заметному росту  $\rho$ . Такое возрастание удельного сопротивления с увеличением  $F$  можно объяснить структурными изменениями ЛИГ, возникающими при больших  $F$ , что наглядно демонстрируются изображениями РЭМ (см. рис. 4). Таким образом, из рис. 7, *h* следует, что  $\rho$  принимает значения от 0.09 до  $0.13 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , и существует диапазон  $F = 67 \div 110 \text{ J/cm}^2$ , при котором удельное сопротивление ЛИГ принимает минимальное значение. Примечательно, что в соответствии с данными КРС, представленными на рис. 5, *b*, в этом диапазоне наблюдается минимальное количество дефектов в ЛИГ. Найденные нами значения  $\rho$  для ЛИГ позволяют рассчитать его электропроводность  $\sigma$ . Из рис. 7, *h* следует что в зависимости от  $F$  электропроводность  $\sigma$  синтезированного ЛИГ изменяется диапазоне  $7.7 \div 10 \text{ S/cm}$ , что находится в согласии с данными [11].

Следует отметить, что измеренные значения толщины  $h$  и удельной проводимости  $\rho$  пленочной структуры ЛИГ близки к значениям, полученным в резистивных Ag/Pd пленках [46], где наблюдается ЭУ [47,48], приводящий к генерации зависящего от направления волнового вектора фототока [49]. ЭУ также наблюдается в пленочных структурах ЛИГ [4,45]. Однако импульсы фототока ЭУ в ЛИГ, в отличие от фототока в резистивных Ag/Pd пленках, практически повторяют временную форму наносекундных лазерных импульсов [4,45], что позволяет использовать ЛИГ в качестве быстродействующего фотоприемника, работающего в широком спектральном диапазоне. В отличие от резистивных Ag/Pd пленок, а

также нанографитовых пленок [50] и пленок из углеродных наностенок [51], синтезируемых методом химического осаждения, где также наблюдается генерация ориентационно-чувствительного „быстрого“ фототока, ЛИГ является более дешевым материалом. Это позволяет рассматривать пленочные структуры ЛИГ в качестве недорогого материала для создания быстродействующих фотоприемников.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние плотности энергии лазерного излучения на электросопротивление пленочных структур ЛИГ, образующихся на поверхности ПИ пленки при лазерном пиролизе ее приповерхностного слоя. Измерения поверхностного сопротивления ЛИГ, а также контактного сопротивления и удельного контактного сопротивления между ЛИГ и медным электродом проводились двухэлектродным методом путем определения зависимости сопротивления между двумя электродами от расстояния между ними. Установлено, что вышеперечисленные электрические характеристики ЛИГ существенно зависят от плотности энергии лазерного излучения. В частности, удельное контактное сопротивление между медным электродом и пленочной структурой ЛИГ, синтезированной при сканировании пучка лазера со скоростью 220 mm/s, при увеличении плотности энергии с 31 до 137 J/cm<sup>2</sup> уменьшалось с 43 до 9 Ω · mm<sup>2</sup>. Измерениями, проведенными четырехточечным методом, поверхностного сопротивления вдоль и перпендикулярно направлениям сканирования пучка лазера, установлено, что пленочная структура ЛИГ обладает анизотропией поверхностного сопротивления, которая растет с увеличением плотности энергии при синтезе ЛИГ. Определением зависимостей поверхностного сопротивления ЛИГ и его толщины от плотности энергии установлено, что существует оптимальная плотность энергии, при которой удельное сопротивление ЛИГ принимает минимальное значение, соответствующее удельной электропроводности 10 S/cm.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке различных датчиков, принцип работы которых основан на измерении сопротивления ЛИГ, изменяющегося при внешнем воздействии. Новые знания, полученные в данной работе относительно электрических свойств ЛИГ, также могут быть использованы для оптимизации параметров быстродействующих преобразователей света в фототок на основе ЛИГ.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за анализ образцов ЛИГ на РЭМ.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00017, <https://rscf.ru/project/22-72-00017/>. Эксперименты выполнены использованием оборудования центра коллективного пользования „Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] 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 Commun.* **5**, 5714 (2014).
- [2] R. Ye, D.K. James, J.M. Tour. *Adv. Mater.* **1803621**, 1803621 (2019).
- [3] K. Muzyka, G. Xu. *Electroanalysis* **34**, 574 (2022).
- [4] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, А.Е. Фатеев, Г.М. Михеев. *Письма в ЖТФ* **46**, 51 (2020).
- [5] K.G. Mikheev, R.G. Zonov, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, G.M. Mikheev. *Opt. Laser Technol.* **141**, 107143 (2021).
- [6] A. Velasco, Y.K. Ryu, A. Hamada, A. de Andrés, F. Calle, J. Martinez. *Nanomaterials* **13**, 788 (2023).
- [7] T. Feurer, R. Sauerbrey, M.C. Smayling, B.J. Story. *Appl. Phys. A* **56**, 275 (1993).
- [8] B. Kulyk, B.F.R. Silva, A.F. Carvalho, P. Barbosa, A.V. Girão, J. Deuermeier, A.J.S. Fernandes, F.M.L. Figueiredo, E. Fortunato, F.M. Costa. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, 2101311 (2022).
- [9] C.T. Long, J.H. Oh, A.D. Martinez, C.I. Sanchez, A.Sarmah, K. Arole, M.T. Rubio, M.J. Green. *Carbon* **200**, 264 (2022).
- [10] S. Remesh, M. Vasudevan, V. Perumal, M. Ovinis, S. Karuppanan, T.N.J.I. Edison, P.B. Raja, M.N.M. Ibrahim, C.H. Voon, N. Arumugam, R.S. Kumar. *J. Environ. Chem. Eng.* **11**, 110600 (2023).
- [11] A. Kaidarova, J. Kosel. *IEEE Sens. J.* **21**, 12426 (2021).
- [12] P. Xue, Z. Huang, C. Chen. *Lubricants* **10**, 239 (2022).
- [13] L. Cheng, W. Guo, X. Cao, Y. Dou, L. Huang, Y. Song, J. Su, Z. Zeng, R.Ye. *Mater. Chem. Front.* **5**, 4874 (2021).
- [14] H. Wang, Z. Zhao, P. Liu, X. Guo. *Biosensors* **12**, 55 (2022).
- [15] H. Zhang, Y. Zhang, C. Chen, P. Yu, L.-M. Wang, G. Li. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 15 (2023).
- [16] Q. Zhang, F. Zhang, X. Liu, Z. Yue, X. Chen, Z. Wan. *Adv. Mater. Technol.* **8**, 2300244 (2023).
- [17] S.G. Jo, R. Ramkumar, J.W. Lee. *Chem. Sus. Chem.* **e202301146** (2023).
- [18] S. Xi, X.-W. Gao, X.-M. Cheng, H.-L. Liu. *New Carbon Mater.* **38**, 913 (2023).
- [19] A.V. Syugaev, R.G. Zonov, K.G. Mikheev, A.N. Maratkanova, G.M. Mikheev. *J. Phys. Chem. Solids* **181**, 111533 (2023).
- [20] Y.P. Suhorukov, A.V. Telegin, K.G. Mikheev, R.G. Zonov, L.I. Naumova, G.M. Mikheev. *Opt. Mater. (Amsterdam)* **133**, 112957 (2022).
- [21] Y. Wang, C. Han, Y. Zhou, C. Ke, Y. Fan, Y. Yang, Z. Chen, Y.S. Wang. *Carbon Trends* **11**, 100255 (2023).
- [22] J. Liu, H. Ji, X. Lv, C. Zeng, H. Li, F. Li, B. Qu, F. Cui, Q. Zhou. *Microchim. Acta* **189**, 54 (2022).

- [23] S.Y. Jeong, J.U. Lee, S.M. Hong, C.W. Lee, S.H. Hwang, S.C. Cho, B.S. Shin. *Nanomaterials* **11**, 951 (2021).
- [24] Z. Wan, N.T. Nguyen, Y. Gao, Q. Li, *Sustain. Mater. Technol.* **25**, e00205 (2020).
- [25] L. Cheng, G. Fang, L. Wei, W. Gao, X. Wang, Z. Lv, W. Xu, C. Ding, H. Wu, W. Zhang, A. Li. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 7290 (2023).
- [26] R. Rahimi, M. Ochoa, W. Yu, B. Ziaie. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 4463 (2015).
- [27] Y. Zou, M. Zhong, S. Li, Z. Qing, X. Xing, G. Gong, R. Yan. *Polymers (Basel)* **15**, 3553 (2023).
- [28] F.J. Romero, A. Salinas-Castillo, A. Rivadeneyra, A. Albrecht, A. Godoy, D.P. Morales, N. Rodriguez. *Nanomaterials* **8**, 517 (2018).
- [29] D.K. Schroder, D.L. Meier. *IEEE Trans. Electron Devices* **31**, 637 (1984).
- [30] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, А.В. Сюгаев, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **64**, 587 (2022).
- [31] К.Г. Михеев, А.В. Сюгаев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **65**, 353 (2023).
- [32] K.G. Mikheev, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, N.A. Nunn, O.A. Shenderova, G.M. Mikheev. *Appl. Sci.* **10**, 3329 (2020).
- [33] G.K. Reeves, H.B. Harrison. *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-3**, 111 (1982).
- [34] X.L. Duy, Z. Peng, Y. Li, J. Zhang, Y. Ji, J.M. Tour. *Carbon* **126**, 472 (2018).
- [35] M. Liu, J.N. Wu, H.Y. Cheng. *Sci. China Technol. Sci.* **65**, 41 (2022).
- [36] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
- [37] I.R. Hristovski, L.A. Herman, M.E. Mitchell, N.I. Lesack, J. Reich, J.F. Holzman. *Nanomaterials* **12**, 1241 (2022).
- [38] B. Kulyk, B. Silva, A. Carvalho, S. Silvestre, A. Fernandes, R. Martins, E. Fortunato, F. Costa. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 10210 (2021).
- [39] J.L. Beckham, J.T. Li, M.G. Stanford, W. Chen, E.A. McHugh, P.A. Advincula, K.M. Wyss, Y. Chyan, W.L. Boldman, P.D. Rack, J.M. Tour. *ACS Nano* **15**, 8976 (2021).
- [40] A. Minhas-Khan, S. Nambi, G. Grau. *Carbon* **181**, 310 (2021).
- [41] J.D. Kim, T. Kim, J. Pak. *Trans. Korean Inst. Electr. Eng.* **67**, 406 (2018).
- [42] J. de la Roche, I. López-Cifuentes, A. Jaramillo-Botero. *Carbon Lett.* **33**, 587 (2023).
- [43] H. Tetik, E. Markgraf, K. Kato, V.N. Chan, M.H. Malakooti. *Flex. Print. Electron.* **8**, 035001 (2023).
- [44] Y.H. Yen, C.S. Hsu, Z.Y. Lei, H.J. Wang, C.Y. Su, C.L. Dai, Y.C. Tsai. *Micromachines* **13**, 1220 (2022).
- [45] K.G. Mikheev, A.E. Fateev, R.G. Zonov, D.L. Bulatov, G.M. Mikheev. *J. Phys. Conf. Ser.* **1695**, 012113 (2020).
- [46] Г.М. Михеев, А.С. Саушин, О.Ю. Гончаров, Г.А. Дорофеев, Ф.З. Гильмутдинов, Р.Г. Зонов. *ФТТ* **56**, 2212 (2014).
- [47] Г.М. Михеев, А.С. Саушин, В.В. Ванюков, К.Г. Михеев, Ю.П. Свирко. *ФТТ* **58**, 2262 (2016).
- [48] G.M. Mikheev, A.S. Saushin, V.V. Vanyukov, K.G. Mikheev, Y.P. Svirko. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 39 (2017).
- [49] E.L. Ivchenko. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*. Springer (2004).
- [50] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко, А.П. Волков. *Приборы и техника эксперимента* **84** (2005).
- [51] R. Zonov, A. Fateev, A. Obraztsov, G. Mikheev. *Phys. Status Solidi B* **260**, 2200540 (2023).

Редактор Т.Н. Василевская