

08,13

## Влияние скорости сканирования пучка непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера на состав лазерно-индуцированного графена

© Р.Г. Зонов, В.Л. Воробьев, Ф.З. Гильмутдинов, Т.Н. Могилева, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: mikheev@udman.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2025 г.

В окончательной редакции 6 августа 2025 г.

Принята к публикации 13 августа 2025 г.

Пленочные образцы лазерно-индуцированного графена (ЛИГ) синтезировались на поверхности полиимидной пленки построчным сканированием сфокусированного пучка непрерывного углекислотного лазера. Исследовались структура и химический состав приповерхностного слоя синтезируемого материала в зависимости от скорости сканирования  $v$  пучка лазера. Установлено, что при уменьшении  $v$  с 400 до 10 mm/s происходит увеличение концентрации азота более чем в 11 раз. При оптимальной мощности лазера 0.55 W и  $v = 10$  mm/s концентрация азота достигает 5.7 at.%. Показано, что увеличение концентрации азота при уменьшении  $v$  происходит за счет пиридиновой и пиррольной конфигураций азота в нанокристаллической структуре графита и сопровождается существенным уменьшением поверхностного сопротивления ЛИГ. Полученные результаты коррелируют с установленным ранее многократным возрастанием электропроводности ЛИГ при уменьшении  $v$ .

**Ключевые слова:** полиимидная пленка, лазерный пиролиз, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав, допирирование азотом.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61334.184-25

### 1. Введение

Первая четверть XXI в. ознаменовалась бурным развитием нанотехнологий, приведшим, в частности, к открытию графена и других наноуглеродных материалов, обладающих большим потенциалом для практических применений. Одним из таких материалов является лазерно-индуцированный графен (ЛИГ), впервые синтезированный на полиимидной пленке методом лазерного пиролиза ее приповерхностного слоя на воздухе при обычных условиях с помощью импульсно-периодического углекислотного лазера [1]. ЛИГ представляет собой высококористную электропроводящую пленочную структуру, состоящую из нанокристаллитов турбостратного графита, спектр комбинационного рассеяния света (КРС) которого напоминает спектр КРС графена с дефектами [2]. Благодаря технологической простоте синтеза пленочные структуры ЛИГ представляют большой интерес для самых различных приложений и нашли широкое применение в разработке и создании разнообразных электронных устройств различного назначения, всевозможных датчиков и сенсоров. К ним относятся датчики различных газов [3–5], фотодетекторы [6–8], гибкие носимые на теле человека различные биосенсоры [9,10], микросуперконденсаторы [11–15] и др.

В качестве прекурсора для синтеза ЛИГ можно использовать различные углеродосодержащие материалы [16–20]. Известно получение ЛИГ на поверхности органических материалов, например, на дереве, хлебе и на поверхности плода кокоса [21]. Однако широко

распространенным прекурсором для синтеза ЛИГ является полиимидная пленка [22–24], выпускаемая в промышленных масштабах. Она обладает превосходной эластичностью и термостойкостью, что позволяет получить гибкие пленочные структуры ЛИГ на ее поверхности для создания различных электронных устройств.

ЛИГ на полиимидной пленке можно синтезировать с помощью импульсно-периодических [1,4] или непрерывных CO<sub>2</sub>-лазеров [6,13,25] с длиной волны 10.6 μm, а также с применением импульсно-периодических коротковолновых диодных лазеров с длиной волны 405 и 450 nm [10,26,27], излучение которых хорошо поглощается полиимидной пленкой [28]. Для синтеза ЛИГ на поверхности полиимидной пленки используются и другие лазеры, например, фемтосекундные, работающие на других длинах волн [29].

ЛИГ, синтезированный на поверхности полиимидной пленки, можно использовать в качестве электродов для производства гибких микросуперконденсаторов. Для изготовления таких ЛИГ-электродов хорошо подходят непрерывные CO<sub>2</sub>-лазеры мощностью до нескольких десятков ватт, выпускаемые промышленностью для резки дерева и пластика. При мощности на уровне всего нескольких ватт они позволяют синтезировать ЛИГ со значительно большей производительностью, чем в случае применения импульсно-периодических диодных лазеров.

Известно, что электрическая емкость электродов ЛИГ, синтезируемых при построчном сканировании пучка лазера по поверхности полиимидной пленки, существен-

но зависит от их толщины, удельной поверхности и электрических свойств. На эти параметры ЛИГ, в свою очередь, оказывают влияние режимы синтеза, такие как мощность лазера  $P$ , диаметр сфокусированного пучка  $d$ , скорость движения пучка  $v$  при построчном сканировании, расстояние между строками [13,30,31]. Электрическая емкость ЛИГ может быть увеличена также за счет легирования углеродного каркаса гетероатомами, такими как N, B, S и P [32,33]. Из перечисленных элементов, атомы N содержатся в составе самой полиимидной пленки (исходного прекурсора для синтеза ЛИГ), состоящей из имидных и ароматических групп (см., например, [34]). При лазерном пиролизе полиимидной пленки разрушаются ковалентные связи C–N, C–O и C=O; в результате выделяются низкомолекулярные газы, происходит изменение и перестройка атомной структуры приповерхностного слоя пленки с образованием графеноподобного материала. При этом атомы азота могут встраиваться в кристаллическую структуру углеродного материала, что наблюдалось во многих работах по синтезу ЛИГ на поверхности полиимидной пленки [32,35–37]. На процесс формирования и элементный состав ЛИГ — в частности, на концентрацию N — могут оказывать режимы лазерного синтеза. Однако за исключением отдельных работ [16,37], где изучалось влияние лазерной мощности на элементный состав ЛИГ, такие исследования отсутствуют.

Недавно нами было показано, что электрическую емкость ЛИГ-электродов, синтезированных на поверхности полиимидной пленки, можно во много раз увеличить за счет уменьшения скорости сканирования пучка непрерывного  $CO_2$ -лазера и подбором мощности лазера [38]. Обнаруженный эффект объяснялся увеличением толщины и удельной поверхности синтезируемого наноуглеродного материала. Однако другим существенным фактором, приводящим к увеличению электроемкости ЛИГ, может являться изменение концентрации атомов азота в синтезируемом материале. В связи с этим представляет интерес исследование влияния скорости сканирования лазерного пучка на элементный и химический состав ЛИГ при его синтезе, что является целью настоящей работы.

## 2. Объекты и методы исследований

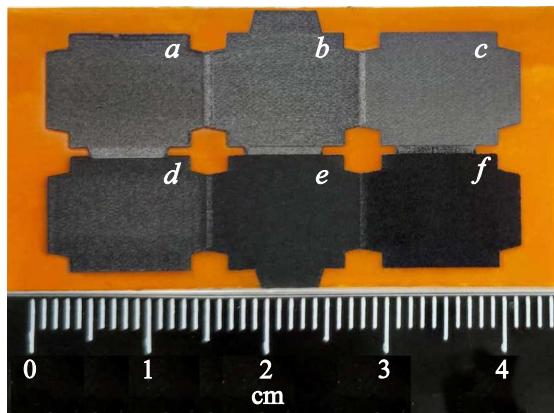
Пленочная структура ЛИГ формировалась на поверхности полиимидной пленки Kapton H. толщиной  $h = 200 \mu m$ , приобретенной в ООО „Эстроком“, г. Москва (ТУ 6-19-102-78 с изм. 1–3, партия № П1826С). Пленка является полупрозрачным материалом, имеющим характерный насыщенный краснокоричневый цвет. Спектральные зависимости оптических констант исследуемой пленки, найденные в диапазоне длин волн 240–2500 nm, приведены в [28]. Синтез ЛИГ осуществлялся с помощью непрерывного  $CO_2$ -лазера ( $10.6 \mu m$ ) на воздухе построчным сканированием

Режимы синтеза исследуемых образцов ЛИГ

Условное обозначение образцов	Условия синтеза	
	Скорость $v$ , mm/s	Мощность $P_{opt}$ , W
$v_{10\_P\_0.55}$	10	0.55
$v_{20\_P\_0.69}$	20	0.69
$v_{30\_P\_0.8}$	30	0.8
$v_{60\_P\_1.2}$	60	1.2
$v_{120\_P\_2.0}$	120	2
$v_{220\_P\_3.1}$	220	3.1
$v_{400\_P\_4.5}$	400	4.5

сфокусированного пучка диаметром  $120 \mu m$ . Построчное движение пучка лазера по поверхности полиимидной пленки осуществлялось с помощью двух отражающих зеркал, установленных на автоматизированном двухкоординатном столике. Мощность лазера в относительных единицах (определенная в процентах от максимальной мощности)  $P_{per}$ , скорость движения пучка  $v$  вдоль строки и расстояние между строками ( $25 \mu m$ ) задавались программным способом на блоке управления работой лазера. Фактическая мощность  $P$  излучения лазера, падающая на полиимидную пленку, определялась по заранее измеренной калибровочной зависимости  $P(P_{per})$ . Скорость  $v$  движения лазерного пучка варьировалась в диапазоне от 10 до 400 mm/s. Верхняя граница скорости 400 mm/s ограничивалась параметрами системы сканирования лазерного пучка, а при  $v < 10 \text{ mm/s}$  из-за сильного коробления полиимидной пленки получение качественных пленок ЛИГ было затруднительно. В экспериментах образцы ЛИГ размером  $10 \times 10 \text{ mm}$  синтезировались при разных  $P$  и  $v$ . При этом для каждой фиксированной скорости  $v$  выбиралась такая мощность  $P = P_{opt}$ , при которой электроемкость пленочной структуры ЛИГ, синтезированной при данной скорости  $v$ , была максимальной [38]. В результате для проведения исследований при квазипостоянных условиях лаборатории (в течение одного рабочего дня) на воздухе были изготовлены семь пар образцов ЛИГ, условные обозначения и режимы синтеза которых представлены в таблице.

Исследования химического состава приповерхностного слоя ЛИГ проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на модернизированном спектрометре ЭС-2401. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение  $MgK\alpha$  с энергией квантов 1253.6 eV. Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи электронов Au  $4f_{7/2}$  (84.0 eV) и Cu  $2p_{3/2}$  (932.8 eV). Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика Au  $4f_{7/2}$  составляет 1.0 eV. Полученные спектры РФЭС обрабатывались с применением программного пакета CasaXPS (версия 2.1.34). При этом определение концентрации элементов осуществлялось



**Рис. 1.** Фотографии шести образцов ЛИГ, синтезированных на одном куске полиимидной пленки при скоростях сканирования  $a = 10$ ,  $b = 30$ ,  $c = 60$ ,  $d = 120$ ,  $e = 220$  и  $f = 400$  mm/s при оптимальных мощностях 0.55, 0.8, 1.2, 2, 3.1 и 4.5 W соответственно.

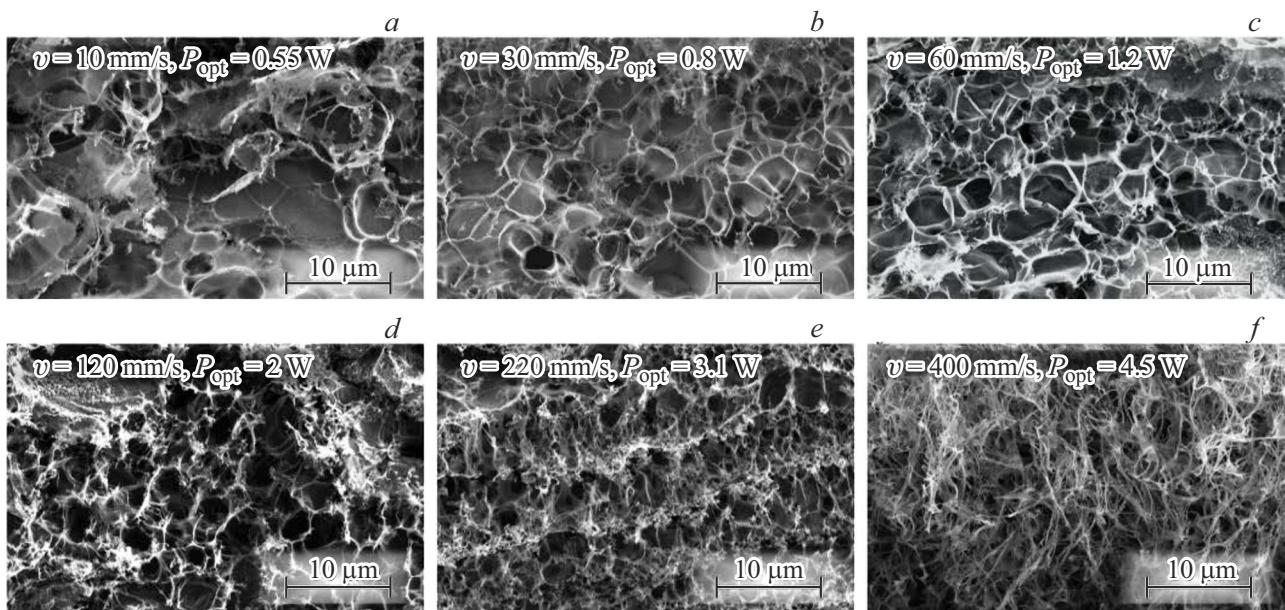
с относительной погрешностью  $\pm 3\%$ . При проведении РФЭС исследований в качестве эталона был использован образец высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Для проведения РФЭС исследований пленочные структуры ЛИГ синтезировались на полиимидной пленке, закрепленной на стеклянной подложке с помощью двустороннего углеродного скотча.

Синтезированные образцы ЛИГ также исследовались с помощью спектрометра КРС (HORIBA HR800). Возбуждение спектров КРС осуществлялось излучением Не-Не лазера на длине волны  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm. При этом использовался объектив с увеличением  $\times 50$ . Результиру-

ющий спектр находился усреднением спектров, записанных в разных точках поверхности ЛИГ в количестве не менее пяти. Для получения увеличенного изображения поверхности ЛИГ применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) (Thermo Fisher Scientific Quattro S). Поверхностное сопротивление пленок измерялось четырехточечным методом (JG ST2258C) с измерительными электродами, расположенными вдоль одной линии. Измерение поверхностного сопротивления проводилось при ориентации линии электродов перпендикулярно и параллельно направлению сканирования лазерного пучка по поверхности полиимидной пленки.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотографии шести образцов ЛИГ, полученных при различных совокупных параметрах ( $v$ ,  $P_{\text{opt}}$ ) лазерного синтеза на одном куске полиимидной пленки. Видно, что цветовая гамма образцов зависит от режимов синтеза. Наиболее насыщенным черным цветом обладает образец  $v=400, P=4.5$ , синтезированный при наибольшей скорости сканирования лазерного пучка  $v = 400$  mm/s. РЭМ-изображения этих же образцов ЛИГ представлены на рис. 2. Из него следует, что ЛИГ является губчатым материалом, и он состоит из переплетенных сетей открытых полостей разнообразной формы и различного размера. На поверхности ЛИГ также видны пластинчатые образования различной пространственной ориентации. Такая структура является характерной для ЛИГ, синтезированного на поверхности полиимидной пленки, и наблюдалась во многих работах (см., например, [6, 39, 40]). Структура ЛИГ, полученная при больших скоростях  $v$  (рис. 2,  $f$ ), отличается наличи-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения шести образцов ЛИГ, синтезированных при скоростях сканирования  $a = 10$ ,  $b = 30$ ,  $c = 60$ ,  $d = 120$ ,  $e = 220$  и  $f = 400$  mm/s при оптимальных мощностях 0.55, 0.8, 1.2, 2, 3.1 и 4.5 W соответственно.

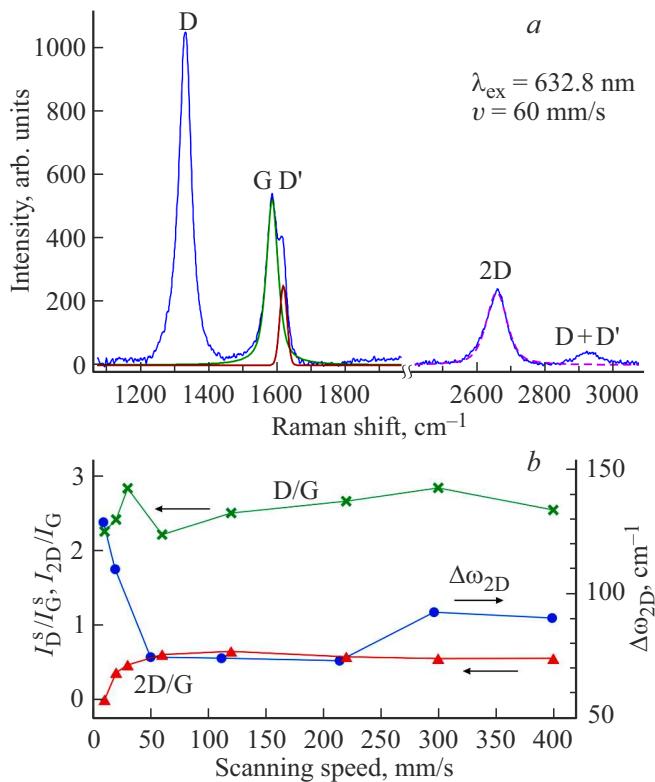


Рис. 3. *a* — спектр КРС ЛИГ, синтезированного при  $v = 60 \text{ mm/s}$ ,  $P_{\text{opt}} = 1.2 \text{ W}$  (штриховой линией указан аппроксимация 2D-полосы функцией Лоренца); *b* — зависимости отношений  $I_D^s/I_G^s$ ,  $I_{2D}/I_G^s$  и  $\Delta\omega_{2D}$ , характеризующих спектры КРС, от скорости сканирования пучка лазера.

ем сети углеродных волокон. Подобные волокна ранее были получены на поверхности полиимидной пленки при ее пиролизе импульсным [41] и непрерывным [30, 42] излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

Типичный спектр КРС наноуглеродной пленочной структуры, синтезированной при  $v = 30\text{--}400 \text{ mm/s}$ , приведен на рис. 3, *a*. Он включает хорошо известные D-, G-, D'- и 2D-полосы рассеяния с частотными сдвигами  $1330$ ,  $1583$ ,  $1616$  и  $2653 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Такой спектр КРС является характерным для ЛИГ, и он описан в большом количестве работ (см., например, [17, 23, 38, 43]). В спектре рассеяния также имеется полоса D+D' с частотным сдвигом  $2923 \text{ cm}^{-1}$ , которая является комбинацией D- и D'-полос [44, 45]. В целом, такой спектр КРС также характерен для углеродных нановолокон [46]. Известно, что спектры КРС дефектных графена и графита содержат все перечисленные полосы рассеяния. Однако их спектры существенно отличаются от представленного на рис. 3, *a* спектра по следующим характеристикам 2D-полосы: 1) спектральная форма полосы; 2) значение  $\Delta\omega_{2D}$  полуширины на полувысоте; 3) частотный сдвиг  $\omega_{2D}$ . Полоса 2D однослоистого графена описывается одной лоренцевой кривой с  $\Delta\omega_{2D} = 25 \text{ cm}^{-1}$ , а 2D-полоса графита описывается

двумя лоренцевыми кривыми, заметно отличающимися по частотным сдвигам. Увеличение количества слоев графена приводит к отклонению от лоренцевой огибающей 2D-полосы с одновременным увеличением ее частотного сдвига  $\omega_{2D}$  с  $2640 \text{ cm}^{-1}$  до  $2688 \text{ cm}^{-1}$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$  [47]. Из рис. 3 следует, что 2D-полоса синтезированного нами материала с  $\omega_{2D} \approx 2653 \text{ cm}^{-1}$  описывается одной лоренцевой кривой. При этом в зависимости от скорости сканирования  $\Delta\omega_{2D}$  принимает значения от  $73$  до  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Отсюда следует, что спектральные характеристики 2D-полосы ЛИГ существенно отличаются от таковых для графена и графита. С другой стороны, из литературных данных известно, что 2D-полоса турбостратного графита с  $\omega_{2D} = 2663 \text{ cm}^{-1}$  (при  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ) [48] описывается одной лоренцевой кривой с  $\Delta\omega_{2D} \approx (50\text{--}60) \text{ cm}^{-1}$  [47, 49]. На основе этого и данных, полученных в других работах по микроскопии высокого разрешения (см., например, [1]), можно считать, что при лазерном пиролизе полиимидной пленки синтезируется углеродный материал, состоящий из нанокристаллитов турбостратного графита.

Важными параметрами спектров КРС являются интегральные характеристики  $I_G^s$  и  $I_D^s$ , представляющие собой площади под кривыми зависимостей интенсивности полос G и D соответственно, от частотного сдвига. В соответствии с [50], интегральные характеристики  $I_G^s$  и  $I_D^s$  можно использовать для оценки размеров нанокристаллитов  $L_a$  вдоль графеновых слоев по формуле  $L_a [\text{nm}] = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{\text{ex}}^4 (I_D^s/I_G^s)^{-1}$ . Из рис. 3, *b* следует, что в широком диапазоне изменений  $v$  отношение  $I_D^s/I_G^s$  не претерпевает значительных из-

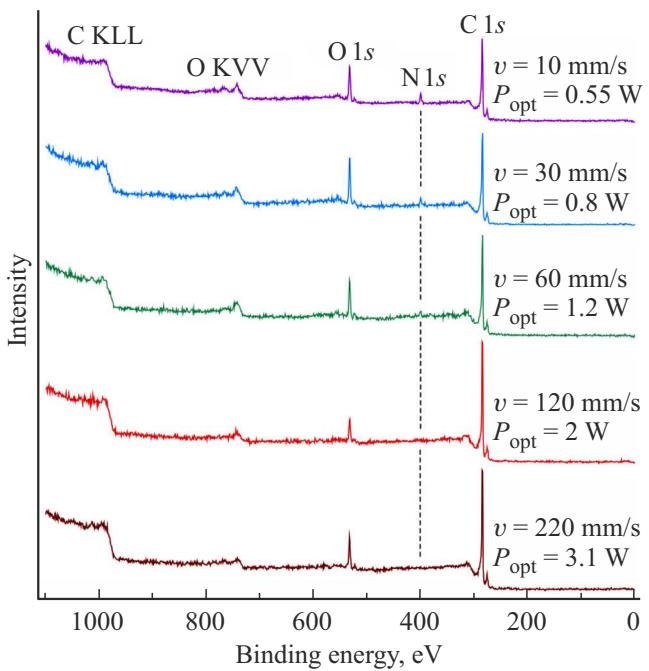
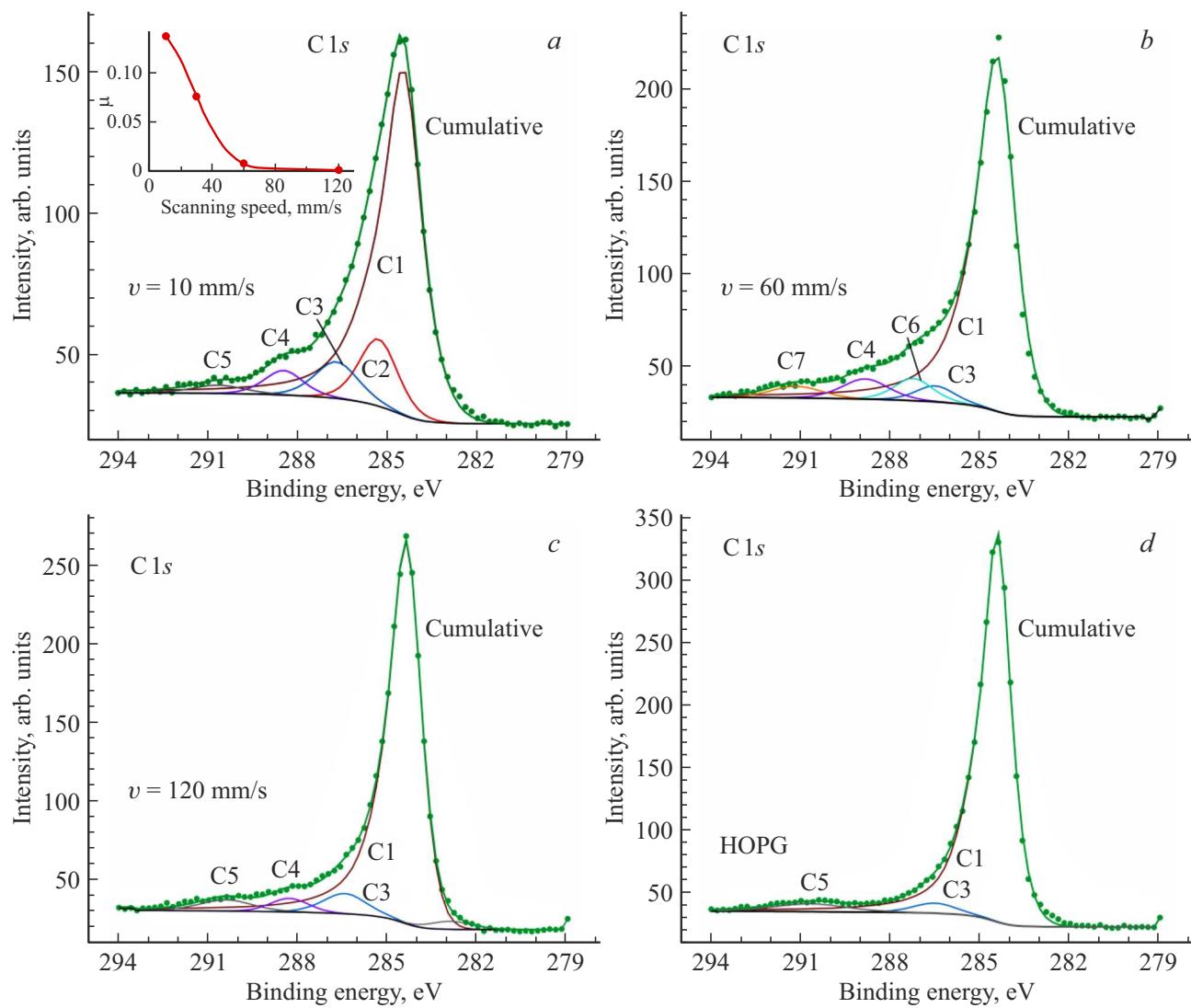


Рис. 4. Обзорные РФЭС-спектры пяти образцов ЛИГ, синтезированных при различных  $v$  и  $P_{\text{opt}}$ .



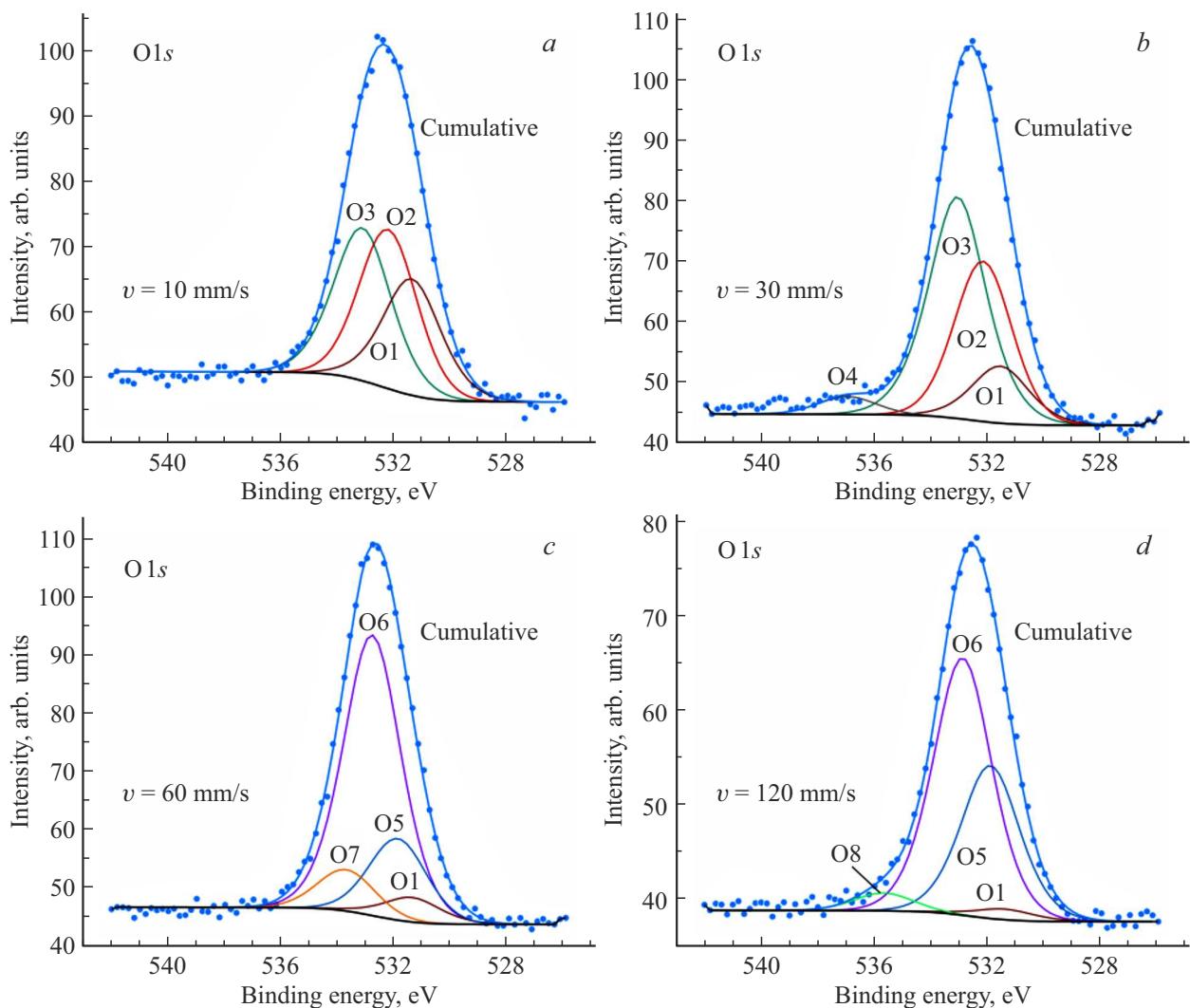
**Рис. 5.** C1s-спектры трех образцов ЛИГ, синтезированных при  $v = 10$  (a), 60 (b), 120 mm/s (c) и d — высокоориентированного широлетического графита, со следующими пиками разложения по энергиям связи (химическим связям): C1 — 284.4 eV (C—C), C2 — 285.3 eV (C—N), C3 — 286.7 eV (C—O), C4 — 288.5 eV (C=O), C5 — 290.6 eV ( $\pi-\pi^*$ ), C6 — 287.2 eV, C7 — 291.2 eV. На вставке приведена зависимость отношения  $\mu$  площади под C2 (второй составляющей)  $S_{\text{C}_2}$  с  $E_b = 285.3$  eV к полной площади  $S_{\text{C1s}}$  спектра C1s от  $v$ .

менений и принимает минимальные и максимальные значения 2.2 и 2.8 при  $v = 60$  и 30 mm/s соответственно, откуда следует, что при изменении скорости  $v$  от 10 до 400 mm/s  $L_a$  меняется в небольшом диапазоне 13–17 nm. Однако из рис. 3, b следует, что отношение  $I_{2D}/I_G$  (где  $I_{2D}$  и  $I_G$  интенсивности пиков  $I_{2D}$  и  $I_G$  соответственно) остается практически неизменным при  $v \geq 60$  mm/s, но существенно уменьшается при  $v < 60$  mm/s и обращается в нуль при  $v = 10$  mm/s. В соответствии с [51], исчезновение 2D-полосы в спектре КРС свидетельствует о существенном увеличении концентрации дефектов в нанокристаллитах графита. В то же время, в соответствии с рис. 1 и 2, ЛИГ, синтезированный при  $v = 10$  mm/s, по морфологии своей поверхности мало отличается

от ЛИГ, синтезированного, например, при  $v = 30$  mm/s, а его электрическая емкость в несколько раз больше электрической емкости ЛИГ, синтезированного при  $v = 30$  mm/s [38].

На рис. 4 приведены обзорные спектры РФЭС для пяти образцов ЛИГ, синтезированных при различных режимах. Видно, что на всех спектрах, кроме линий углерода C1s, наблюдаются линии кислорода O1s. В спектрах образцов  $v_{10\_P\_0.55}$  и  $v_{30\_P\_0.8}$ , синтезированных при скоростях  $v = 10$  и 30 mm/s, также отчетливо видны линии азота N1s, но они практически не проявляются у образцов  $v_{120\_P\_2}$  и  $v_{220\_P\_3.1}$ , синтезированных при  $v = 120$  и 220 mm/s соответственно.

На рис. 5 приведены C1s-спектры РФЭС для эталонного образца ВОПГ и трех образцов ЛИГ, синтезиро-



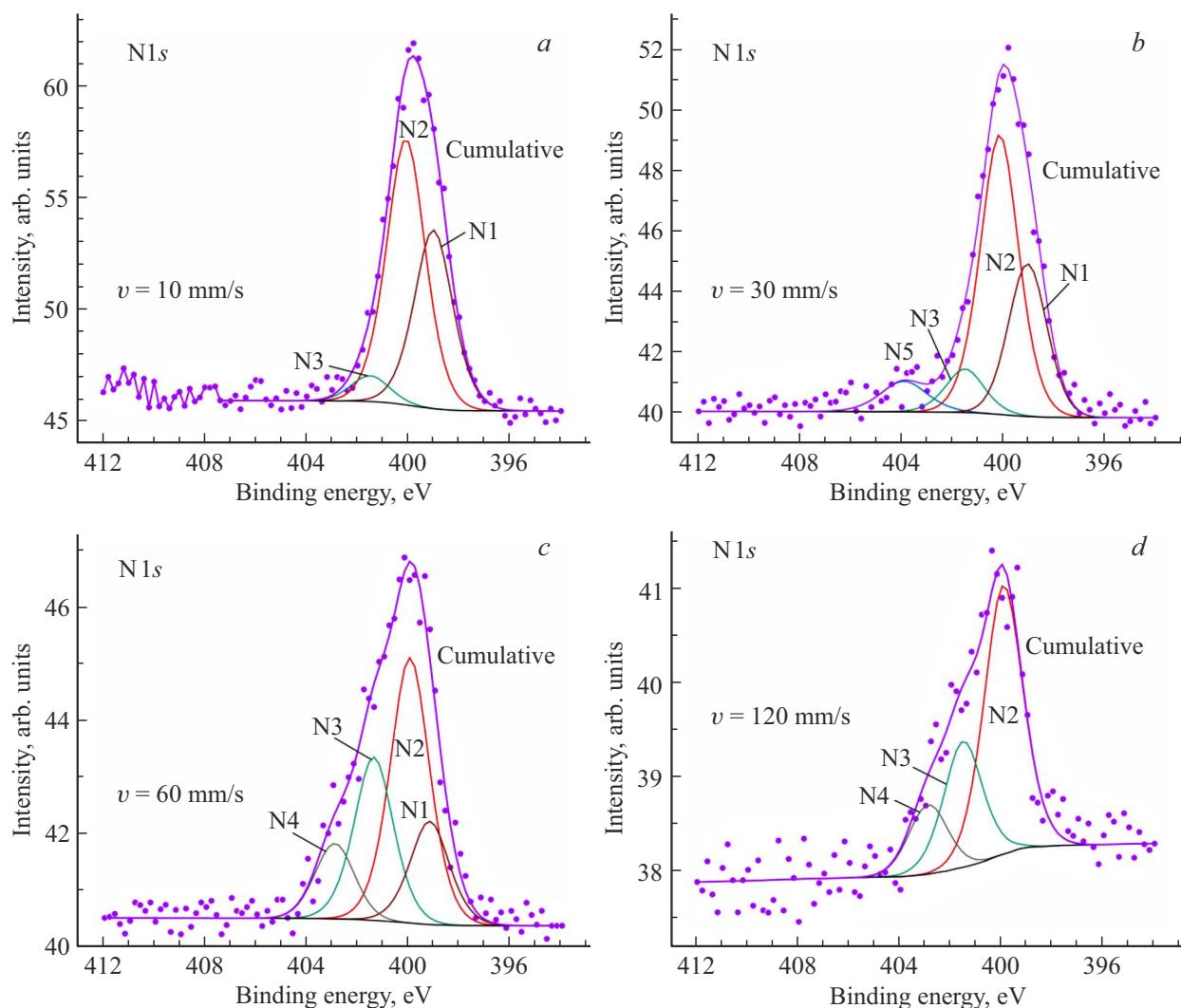
**Рис. 6.** O1s-спектры образцов ЛИГ, синтезированных при  $v = 10$  (a), 30 (b), 60 (c), 120 mm/s (d). Пики O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7 и O8 соответствуют энергиям связи 531.4, 532.2, 533.2, 537.0, 532.0, 532.8, 533.8 и 535.8 eV соответственно.

ванных при  $v = 10, 60$  и  $120 \text{ mm/s}$ . На рис. 6 и 7 представлены спектры кислорода O1s и азота N1s для четырех образцов ЛИГ, синтезированных при  $v = 10, 30, 60$  и  $120 \text{ mm/s}$ .

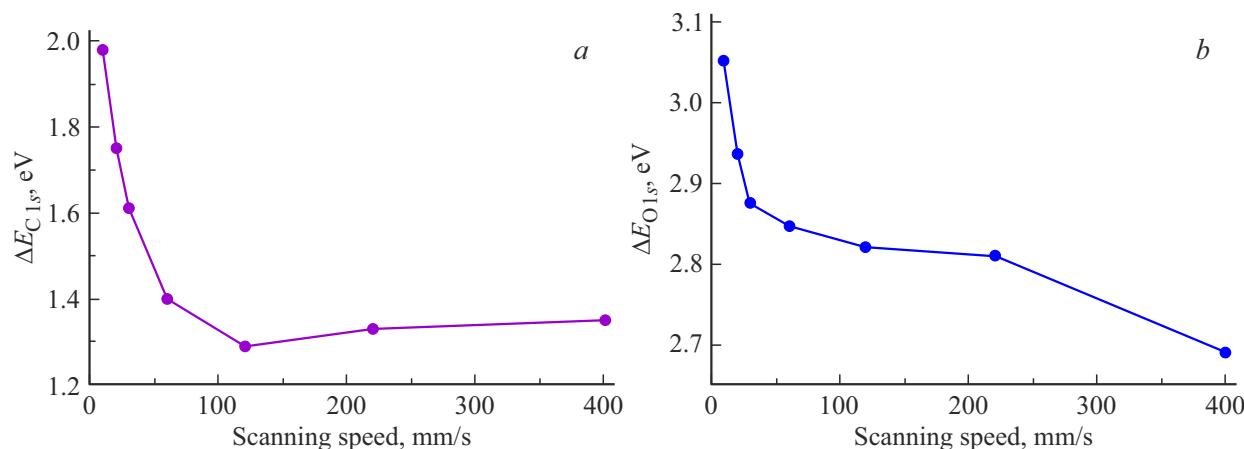
Из рис. 5, d следует, что C1s-спектр ВОПГ имеет максимум при энергии связи  $E_b = 284.4 \text{ eV}$ . Эта спектральная линия соответствует связям C–C атомов графита, т.е.  $sp^2$ -гибридизации (см., например, [52,53]). Асимметрия пика на полувысоте составила 1.6:1. В соответствии с [54] асимметрия C1s спектра обусловлена наличием поверхностных дефектов. Кроме этой основной компоненты, C1s-спектр ВОПГ включает дополнительную компоненту при  $E_b = 290.8 \text{ eV}$  (связь  $\pi-\pi^*$ , сателлит shake-up), которая по энергии связи удалена на  $6.4 \text{ eV}$  от основного пика. Она соответствует пику потерь слабо связанных  $\pi$ -электронов и характеризует графитовый материал [55]. Третий слабоинтенсивный пик с энергией связи  $286.7 \text{ eV}$  может быть обусловлен влиянием следовых количеств кислорода, адсорбированного на

поверхности и взаимодействующего с углеродом [56]. Анализ полученных РФЭС-спектров показывает, что пиковые интенсивности C1s спектров всех образцов ЛИГ, синтезированных при разных скоростях, также соответствуют энергии связи  $284.4 \text{ eV}$ .

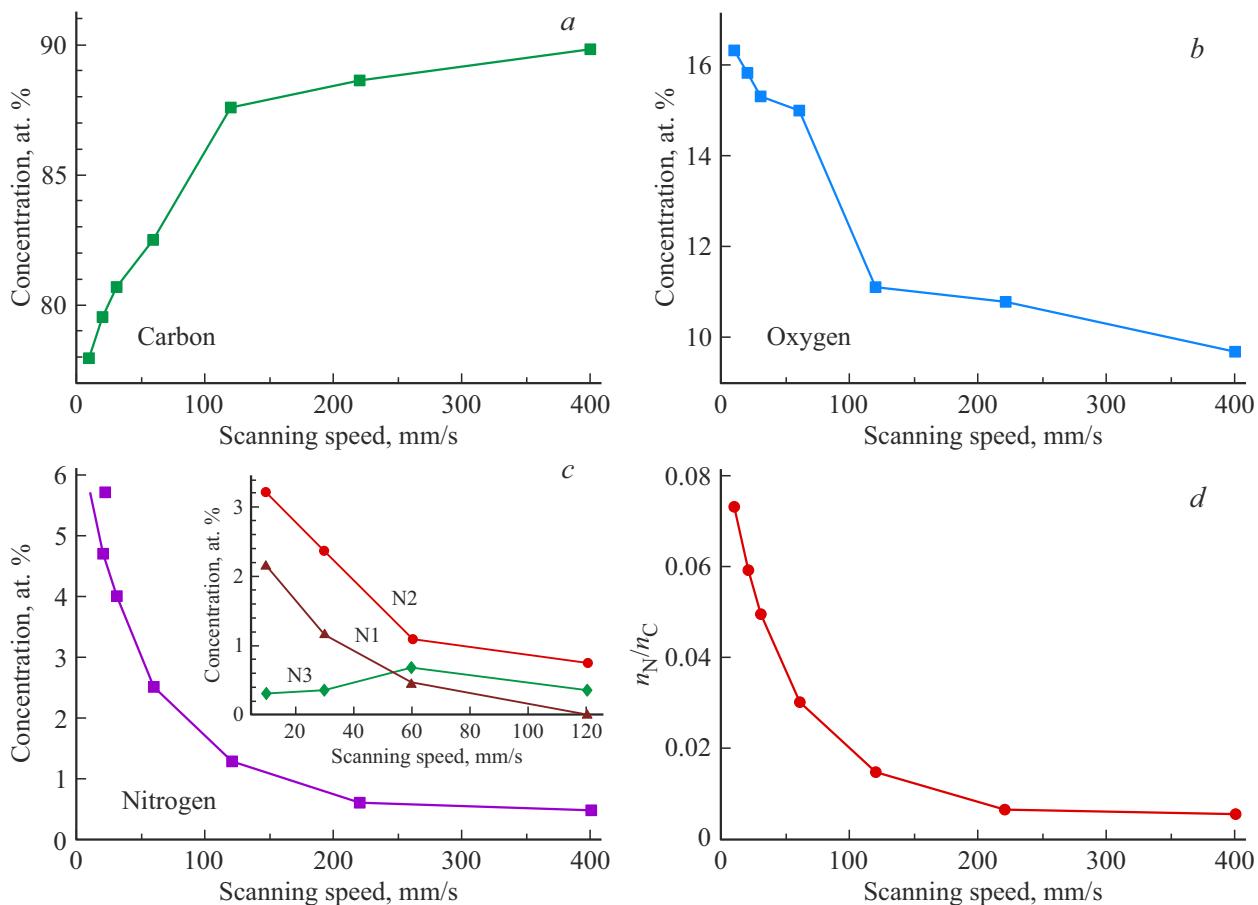
Однако форма линий C1s спектров ЛИГ, синтезированных при разных условиях, заметно отличаются друг от друга по полной ширине, измеренной на половине высоты,  $\Delta E_{C1s}$ . Это хорошо видно из рис. 8, a, показывающего уменьшение  $\Delta E_{C1s}$  с увеличением  $v$ . При увеличении скорости сканирования  $\Delta E_{C1s}$  приближается к значению  $1.35 \text{ eV}$ , полученного для C1s-спектра ВОПГ. Таким образом, при уменьшении  $v$  спектр C1s уширяется. C1s-спектр образца  $v_{10}P_{0.55}$ , полученного при самой маленькой скорости  $v = 10 \text{ mm/s}$ , может быть разложен на пять составляющих (рис. 5, a), максимумы которых соответствуют следующим значениям  $E_b$  (химическим связям):  $284.4 \text{ eV}$  (C–C,  $sp^2$ ),  $285.3 \text{ eV}$  (C–N),  $286.7 \text{ eV}$  (C–O),  $288.5 \text{ eV}$  (C=O),  $290.6 \text{ eV}$  ( $\pi-\pi^*$ ).



**Рис. 7.** N1s-спектры образцов ЛИГ, синтезированных при  $v = 10$  (a), 30 (b), 60 (c), 120 mm/s (d) с пиками разложения, соответствующими пиридиновой N1 ( $E_b = 399.0$  eV), пиррольной N2 ( $E_b = 400.1$  eV), графитоподобной N3 ( $E_b = 401.5$  eV) конфигурациям. Пики N4 и N5 с  $E_b = 402.9$  и 403.9 eV соответствуют окисленному азоту пиридиновой конфигурации и нитриту  $\text{NO}_2^-$  соответственно.



**Рис. 8.** Зависимости полной ширины линий на полувысоте полос C1s (a) и O1s (b) РФЭС-спектров образцов ЛИГ от скорости сканирования лазерного пучка при их синтезе.



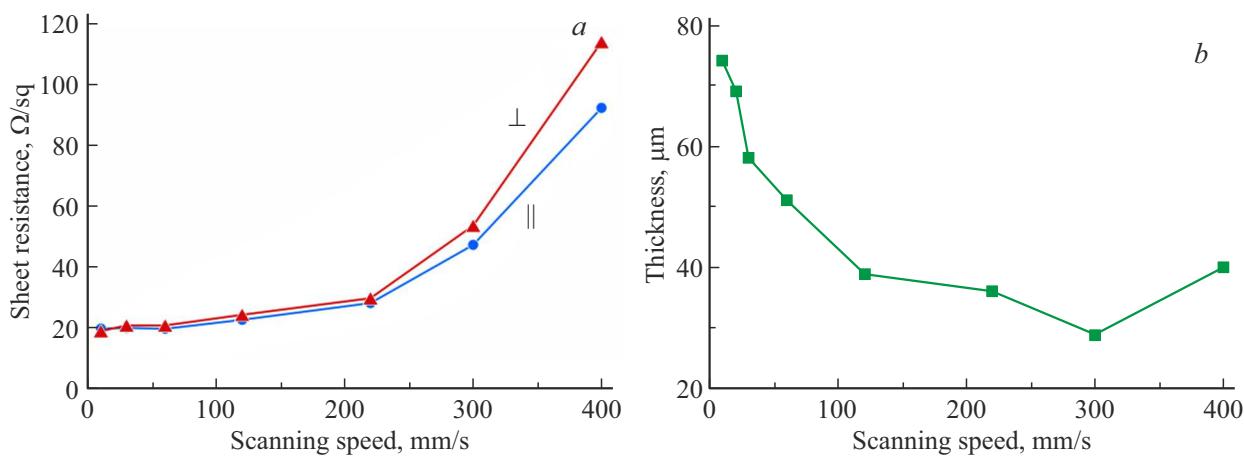
**Рис. 9.** Зависимости: концентрации атомов углерода  $n_C$  (a), кислорода  $n_O$  (b) и азота  $n_N$  (c); и отношения  $n_N/n_C$  (d) в приповерхностном слое ЛИГ от скорости сканирования лазерного пучка. На вставке приведены зависимости концентраций пиридиновой (N1), пиррольной (N2) и графитоподобной (N3) конфигураций азота от скорости сканирования.

Энергии связи первых из этих четырех пиков совпадают с данными, полученными в работах [32, 57]. Примечательно, что отношение  $\mu$  площади  $S_{C-N}$  под  $C_2$  (второй составляющей) с  $E_b = 285.3$  eV к полной площади  $S_{C1s}$  спектра  $C1s$  стремительным образом уменьшается при увеличении  $v$  (рис. 5, a, вставка), так что в  $C1s$ -спектре образца  $v_{120}P_2.0$ , синтезированного при  $v = 120$  mm/s, эта составляющая отсутствует (рис. 5, c).

Из рис. 6 следует, что  $O1s$ -спектр образца  $v_{10}P_0.55$  может быть разложен на три составляющие ( $O1$ ,  $O2$  и  $O3$ ) с энергиями связи 531.4, 532.2 и 533.2 eV. Согласно [58–60], пики  $O1$ ,  $O2$  и  $O3$  могут быть отнесены к связям карбонильного кислорода хининов,  $O=C$  и  $O-C$  соответственно. В разложении  $O1s$ -спектра образца  $v_{30}P_0.8$  содержится дополнительный пик  $O4$  с энергией связи 537.0 eV, который можно отнести к связям  $C-H_2O$  [61]. Образец  $v_{60}P_1.2$  характеризуется пиком  $O1$  и тремя другими пиками  $O5$ ,  $O6$  и  $O7$ , с энергиями связи 532.0, 532.8 и 533.8 eV соответственно. Согласно [62], пик  $O7$  может быть связан с адсорбированной влагой.  $O1s$ -спектр образца  $v_{120}P_2.0$  может быть разложен на четыре составляющие —  $O1$ ,  $O5$ ,  $O6$  и  $O8$ , с максимальным значением последней

при энергии связи 535.7 eV. Точная идентификация всех перечисленных выше пиков затруднена, так как значения энергии связи одного и того же типа химической связи многих авторов из известных литературных источников отличаются друг от друга на 0.1 eV и более. Однако рис. 6 наглядно показывает, что скорость сканирования лазерного пучка при его синтезе сложным образом влияет на спектр  $O1s$ .

Из рис. 7 следует, что  $N1s$ -спектр образца  $v_{10}P_0.55$  может быть разложен на три азотные составляющие,  $N1$ ,  $N2$  и  $N3$ , с пиковыми значениями энергии связи 399.0, 400.1 и 401.5 eV, соответствующие пиридиновой (pyridinic N), пиррольной (pyrrolic N) и графитоподобной (graphitic N) [53, 63–65] конфигурациям соответственно. Они относятся к атомам азота, находящимся в различных конфигурациях кристаллической структуры дефектного графена [63]. В  $N1s$ -спектрах образцов  $v_{60}P_1.2$  и  $v_{120}P_2.0$  имеются дополнительные пики с энергией связи азота  $N4$ . Он соответствует 402.9 eV, которую согласно [66] можно приписать окисленному азоту пиридиновой конфигурации ( $N^+-O^-$ ), т. е. атому азота, связанному с двумя атомами углерода и одним атомом кислорода. Примечательно,



**Рис. 10.** *a* — поверхностное сопротивление ЛИГ, измеренное четырехзондовым методом параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) линиям сканирования лазерного пучка; *b* — толщина ЛИГ в зависимости от скорости сканирования.

что энергии связи четырех перечисленных конфигураций азота, приведенных выше, совпадают со значениями, полученными в [66,67]. N1s-спектр образца  $v\_30\_P\_0.8$  отличается наличием в его разложении пика с энергией связи 403.9 eV, соответствующей нитриту  $\text{NO}_2^-$  [68,69].

Обработка C1s-, O1s- и N1s-спектров синтезированных образцов позволила определить влияние скорости сканирования на концентрации  $n_C$ ,  $n_O$  и  $n_N$  в них углерода, кислорода и азота соответственно (рис. 9). Видно, что возрастание концентрации кислорода и азота при уменьшении скорости сканирования  $v$  сопровождается уменьшением концентрации углерода. При уменьшении  $v$  во всем диапазоне ее варьирования уменьшение и увеличение концентраций углерода и кислорода составляют 1.15 и 1.68 раз соответственно. В то же время из полученных данных следует, что концентрации азота в приповерхностном слое ЛИГ, синтезированного при  $v = 10 \text{ mm/s}$ ,  $P_{\text{opt}} = 0.55 \text{ W}$  и  $v = 400 \text{ mm/s}$ ,  $P_{\text{opt}} = 4.5 \text{ W}$  составляют 5.7 и 0.5 at.% соответственно. Это означает, что за счет уменьшения скорости сканирования лазерного пучка с 400 до 10 mm/s и подбором лазерной мощности можно увеличить концентрацию азота в синтезируемом углеродном материале более чем в 11 раз. При этом в соответствии с данными, представленными на вставке рис. 9, *c*, концентрации  $n_{N1}$ ,  $n_{N2}$  и  $n_{N3}$  различных форм азота N1, N2 и N3 соответственно зависят от  $v$  по отличающимся закономерностям. Видно, что существенное возрастание суммарной концентрации азота при уменьшении скорости  $v$  происходит за счет увеличения концентраций пиридиновой и пиррольной конфигураций азота. Примечательно, что удельная концентрация всех атомов азота в нанокристаллической структуре углерода монотонно возрастает с уменьшением  $v$  (рис. 9, *d*). Таким образом, при синтезе ЛИГ происходит его самодопирирование азотом, причем чем меньше скорость сканирования, тем больше концентрация азота. Допирирование углеродного материала азотом должно приводить к уменьшению его электрического сопротивления, что

и наблюдается в эксперименте (рис. 10, *a*). Из рисунка видно, что действительно при уменьшении  $v$  с 400 до 10 mm/s значения поверхностного сопротивления образцов, синтезированных при  $P = P_{\text{opt}}$ , уменьшаются в несколько раз. Следует отметить, что самодопирирование азотом синтезируемого материала при малых  $v$  является лишь одной из причин уменьшения поверхностного сопротивления. При уменьшении  $v$  заметно возрастают толщина пленочной структуры ЛИГ (рис. 10, *b*) и ее плотность [2], что также способствует уменьшению его поверхностного сопротивления.

Вышеприведенные результаты исследований состава пленочной структуры ЛИГ относятся к его приповерхностному слою. Между тем, известно, что состав ЛИГ может быть неоднородным по глубине, о чем свидетельствуют отличающиеся спектры КРС, записанные на различных точках среза пленочной структуры ЛИГ, находящихся на различных глубинах [14]. Исследование изменения состава и свойств ЛИГ в зависимости от его глубины представляет собой отдельную нетривиальную задачу и может служить предметом дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние скорости построчного сканирования сфокусированного пучка непрерывного углекислотного лазера на химический состав наноуглеродной пленочной структуры, синтезированной на поверхности полиимидной пленки при ее лазерном пиролизе. Для образцов ЛИГ, синтезированных в диапазоне скоростей сканирования  $v$  от 10 до 400 mm/s и мощностях, обеспечивающих максимальную их электрическую емкость, получены спектры РФЭС. В синтезированных образцах ЛИГ обнаружены пики C1s, O1s и N1s, соответствующие атомам углерода, кислорода и азота соответственно. Показано, что при увеличении скорости  $v$  происходит

существенное уменьшение ширины C1s-спектра. Разложение N1s-спектра образца ЛИГ, полученного при  $v = 10$  mm/s, показывает, что атомы азота в нанокристаллической структуре графитового материала находятся в пиридиновой, пиррольной и графитоподобной конфигурациях, концентрации первых двух из которых монотонно уменьшаются с увеличением  $v$ . При уменьшении скорости сканирования с 400 до 10 mm/s концентрация азота в приповерхностном слое ЛИГ возрастает в 11.4 раза и составляет 5.7 at.%, тогда как концентрация углерода уменьшается в 1.15 раза, с 89.8 до 78 at.%. Увеличение концентрации азота в синтезируемом пленочном материале сопровождается уменьшением его поверхностного сопротивления и находится в согласии с ранее установленной закономерностью о существенном возрастании электроемкости ЛИГ при уменьшении скорости построчного сканирования при его синтезе до 10 mm/s.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность К.Г. Михееву (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований на спектрометре комбинационного рассеяния света.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер госрегистрации 1022040600237-3-1.3.2). Эксперименты выполнены с 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.G. Zonov, K.G. Mikheev, D.L. Bulatov, T.N. Mogileva, A.V. Syugaev, G.M. Mikheev. *Diam. Relat. Mater.* **157**, 112529 (2025).
- [3] M. Dosi, I. Lau, Y. Zhuang, D.S.A. Simakov, M.W. Fowler, M.A. Pope. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 6, 6166 (2019).
- [4] M.G. Stanford, K. Yang, Y. Chyan, C. Kittrell, J.M. Tour. *ACS Nano* **13**, 3, 3474 (2019).
- [5] C. Francis, A. Rektor, T. Valayil-Varghese, N. McKibben, I. Estrada, J. Forbey, D. Estrada. *Front. Chem.* **12**, 1448205 (2024).
- [6] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, А.Е. Фатеев, Г.М. Михеев. Письма в ЖТФ **46**, 9, 51 (2020). [K.G. Mikheev, R.G. Zonov, D.L. Bulatov, A.E. Fateev, G.M. Mikheev. *Tech. Phys. Lett.* **46**, 5, 458 (2020).]
- [7] Y.P. Suhorukov, A.V. Telegin, K.G. Mikheev, R.G. Zonov, L.I. Naumova, G.M. Mikheev. *Opt. Mater. (Amst.)* **133**, 112957 (2022).
- [8] Y. Wang, C. Han, Y. Zhou, C. Ke, Y. Fan, Y. Yang, Z. Chen, Y.S. Wang. *Carbon Trends* **11**, 100255 (2023).
- [9] J. Liu, H. Ji, X. Lv, C. Zeng, H. Li, F. Li, B. Qu, F. Cui, Q. Zhou. *Microchimica Acta* **189**, 2, 54 (2022).
- [10] T.S.D. Le, H.P. Phan, S. Kwon, S. Park, Y. Jung, J. Min, B.J. Chun, H. Yoon, S.H. Ko, S.W. Kim, Y.J. Kim. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 48, 2205158 (2022).
- [11] W. Song, J. Zhu, B. Gan, S. Zhao, H. Wang, C. Li, J. Wang. *Small* **14**, 1, 1702249 (2018).
- [12] A.V. Syugaev, R.G. Zonov, K.G. Mikheev, A.N. Maratkanova, G.M. Mikheev. *J. Phys. Chem. Solids* **181**, 111533 (2023).
- [13] A. Velasco, Y.K. Ryu, A. Hamada, A. de Andrés, F. Calle, J. Martinez. *Nanomater.* **13**, 5, 788 (2023).
- [14] К.Г. Михеев, А.В. Сюгаев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **65**, 2, 353 (2023). [K.G. Mikheev, A.V. Syugaev, R.G. Zonov, D.L. Bulatov, G.M. Mikheev. *Phys. Solid State* **65**, 2, 347 (2023).]
- [15] S.G. Jo, R. Ramkumar, J.W. Lee. *Chem. Sus. Chem.* **17**, 5, e202301146 (2024).
- [16] H. Liu, Y. Xie, J. Li, Z. Sun, J. Liu, K. Moon, L. Lu, Y. Chen, Y. Tang, X. Chen, C.P. Wong. *Chem. Eng. J.* **404**, 126375 (2021).
- [17] M. Wu, F. Wang, X. Gao, Y. Li, C. Zhang, Y. Bao, Y. Ruan, M. Zhang, Z. Su. *Diam. Relat. Mater.* **150**, 111701 (2024).
- [18] H. Zhang, J. Li, M. Sheng, Y. Guo, S. Guo, Y. Li. *Diam. Relat. Mater.* **144**, 111055 (2024).
- [19] Y. Houeix, S. Habboush, S. Gomez-Gijon, N. Rodriguez, F.J. Romero, A. Rivadeneyra. *Flex. Print. Electron.* **9**, 3, 035010 (2024).
- [20] J. Vandervelde, Y. Yoon, R. Shahriar, S.B. Cronin, Y. Chen. *Small Sci.* **5**, 6, 2500022 (2025).
- [21] Q. Zhang, F. Zhang, X. Liu, Z. Yue, X. Chen, Z. Wan. *Adv. Mater. Technol.* **8**, 16, 2300244 (2023).
- [22] J.D. Kim, T. Kim, J. Pak. *Trans. Korean Inst. Electr. Eng.* **67**, 3, 406 (2018).
- [23] K.G. Mikheev, R.G. Zonov, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, G.M. Mikheev. *Opt. Laser Technol.* **141**, 107143 (2021).
- [24] J. de la Roche, I. López-Cifuentes, A. Jaramillo-Botero. *Carbon Lett.* **33**, 2, 587 (2023).
- [25] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, А.В. Сюгаев, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **64**, 5, 587 (2022). [K.G. Mikheev, R.G. Zonov, A.V. Syugaev, D.L. Bulatov, G.M. Mikheev. *Phys. Solid State* **64**, 5, 579 (2022).]
- [26] M. Burke, C. Larrigy, E. Vaughan, G. Paterakis, L. Sygellou, A.J. Quinn, G. Herzog, C. Galiotis, D. Iacopino. *ACS Omega* **5**, 3, 1540 (2020).
- [27] В.М. Степшин, И.А. Злобин, К.Г. Михеев, Е.И. Рябов, Г.М. Михеев. *Квантовая электроника* **55**, 1, 36 (2025).
- [28] В.С. Антропова, И.А. Злобин, Г.М. Михеев. *Журнал прикладной спектроскопии* **92**, 4, 445 (2025).
- [29] A. Rabti, S. Baachaoui, M. Zouari, N. Raouafi. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **Open 5**, 100069 (2025).
- [30] M. Liu, J.N. Wu, H.Y. Cheng. *Sci. China Technol. Sci.* **65**, 1, 41 (2022).

- [31] R.G. Zonov, K.G. Mikheev, A.A. Chulkina, I.A. Zlobin, G.M. Mikheev. *Diam. Relat. Mater.* **148**, 111409 (2024).
- [32] M. Khandelwal, C.V. Tran, J.B. In. *Appl. Surf. Sci.* **576, Part A**, 151714 (2022).
- [33] M. Khandelwal, C.V. Tran, J. Lee, J.B. In. *Chem. Eng. J.* **428**, 131119 (2022).
- [34] T. Feurer, R. Sauerbrey, M.C. Smayling, B.J. Story. *Appl. Phys. A* **56**, 3, 275 (1993).
- [35] A. Basu, K. Roy, N. Sharma, S. Nandi, R. Vaidhyanathan, S. Rane, C. Rode, S. Ogale. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31841 (2016).
- [36] J. Cai, C. Lv, C. Hu, J. Luo, S. Liu, J. Song, Y. Shi, C. Chen, Z. Zhang, S. Ogawa, E. Aoyagi, A. Watanabe. *Energy Storage Mater.* **25**, 404 (2020).
- [37] Z. Wan, M. Umer, M. Lobino, D. Thiel, N.-T. Nguyen, A. Trinch, M.J.A. Shiddiky, Y. Gao, Q. Li. *Carbon* **163**, 385 (2020).
- [38] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, А.В. Сюгаев, Г.М. Михеев. *Письма в ЖТФ* **50**, 20, 3 (2024).
- [39] M. He, Y. Wang, S. Wang, S. Luo. *Carbon* **168**, 308 (2020).
- [40] S. Bai, L. Ruan, H. Chen, Y. Du, H. Deng, N. Dai, Y. Tang. *Chem. Eng. J.* **493**, 152805 (2024).
- [41] L.X. Duy, Z. Peng, Y. Li, J. Zhang, Y. Ji, J.M. Tour. *Carbon* **126**, 472 (2018).
- [42] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Н.В. Чучкалов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **66**, 2, 280 (2024).
- [43] G. Bhattacharya, S.J. Fishlock, S. Hussain, S. Choudhury, A. Xiang, B. Kandola, A. Pritam, N. Soin, S.S. Roy, J.A. McLaughlin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 27, 31109 (2022).
- [44] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi. *Phys. Rev. B* **88**, 3, 035426 (2013).
- [45] A.C. Ferrari, D.M. Basko. *Nature Nanotechnol.* **8**, 4, 235 (2013).
- [46] D.W. Boukhvalov, I.S. Zhidkov, A. Kiryakov, J.L. Menéndez, L. Fernández-García, A.I. Kukharenko, S.O. Cholakh, A.F. Zatsepin, E.Z. Kurmaev. *Nanoscale Res. Lett.* **16**, 1, 153 (2021).
- [47] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Pisacane, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 18, 187401 (2006).
- [48] D.L. Mafra, G. Samsonidze, L.M. Malard, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. B* **76**, 23, 233407 (2007).
- [49] N. Kumar, R. Pandian, P.K. Das, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 39, 395305 (2013).
- [50] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 16, 163106 (2006).
- [51] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi. *Nano Lett.* **12**, 8, 3925 (2012).
- [52] J.L. Hueso, J.P. Espinós, A. Caballero, J. Cotrino, A.R. González-Elipe. *Carbon* **45**, 1, 89 (2007).
- [53] A. Ghosh, S. Kaur, G. Verma, C. Dolle, R. Azmi, S. Heissler, Y.M. Eggeler, K. Mondal, D. Mager, A. Gupta, J.G. Korvink, D.-Y. Wang, A. Sharma, M. Islam. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 31, 40313 (2024).
- [54] D.-Q. Yang, E. Sacher. *Langmuir* **22**, 3, 860 (2006).
- [55] A. Ashraf, S.A. Dastgheib, G. Mensing, M.A. Shannon. *J. Supercrit. Fluids* **76**, 32 (2013).
- [56] X. Chen, X. Wang, D. Fang. *Fullerenes Nanotubes. Carbon Nanostructures* **28**, 12, 1048 (2020).
- [57] A.K. Thakur, B. Lin, F.H. Nowrin, M. Malmali. *ACS Environ. Sci. Technol. Water* **2**, 1, 75 (2022).
- [58] S. Alotibi, T.F. Qahtan, A.M. Alansi, T.O. Owolabi, S.T. Hameed, N. Afzal, S. Bilal, D. Salah. *Coatings* **14**, 5, 534 (2024).
- [59] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan. *Carbon* **45**, 4, 785 (2007).
- [60] K.C. Yung, D.W. Zeng, T.M. Yue. *Appl. Surf. Sci.* **173**, 3–4, 193 (2001).
- [61] G. Simões dos Reis, C.M. Subramaniyam, A. Duarte Cádenas, S.H. Larsson, M. Thyrel, U. Lassi, F. García-Alvarado. *ACS Omega* **7**, 46, 42570 (2022).
- [62] J. Onoe, K. Takeuchi, K. Ohno, Y. Kawazoe. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2, 385 (1998).
- [63] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu. *Adv. Mater.* **23**, 8, 1020 (2011).
- [64] F.M. Hassan, V. Chabot, J. Li, B.K. Kim, L. Ricardez-Sandoval, A. Yu. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8, 2904 (2013).
- [65] В.Б. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, Ю.А. Стенькин. *Омский научный вестник* **4** (148), 119 (2016).
- [66] Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin. *J. Mater. Chem.* **20**, 35, 7491 (2010).
- [67] Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin. *ACS Nano* **4**, 4, 1790 (2010).
- [68] F. Munakata, Y. Akimune, Y. Shichi, M. Akutsu, H. Yamaguchi, Y. Inoue. *Chem. Commun.* **1**, 63 (1997).
- [69] N. Tabet, M. Faiz, A. Al-Oteibi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **163**, 1–3, 15 (2008).

Редактор Е.В. Толстякова