08,13

Влияние скорости сканирования пучка непрерывного CO_2-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 электроемкости ЛИГ при уменьшении v.

Ключевые слова: полиимидная пленка, лазерный пиролиз, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав, допирование 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 высокопористую 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_2-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_2-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 наблюдалась 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 красно-коричневый 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 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 (определяемая 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 $P(P_{\text{per}})$. 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 $v < 10$ mm/s из-за сильного коробления полиимидной пленки получение качественных пленок ЛИГ было затруднительно. В экспериментах образцы ЛИГ размером 10×10 mm синтезировались при разных P и v. При этом для каждой фиксированной скорости v выбиралась такая мощность $P = P_{\text{opt}}$, 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.

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

Исследования химического состава приповерхностного слоя ЛИГ проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на модернизированном спектрометре ЭС-2401. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение MgK_α 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

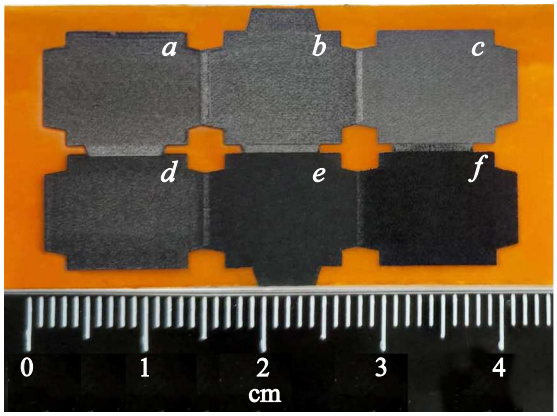

Рис. 1. Фотографии шести образцов ЛИГ, синтезированных на одном куске полиимидной пленки при скоростях сканирования *a* — 10, *b* — 30, *c* — 60, *d* — 120, *e* — 220 и *f* — 400 mm/s при оптимальных мощностях 0.55, 0.8, 1.2, 2, 3.1 и 4.5 W соответственно.

с относительной погрешностью ±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 He-Ne лазера на длине волны $\lambda_{ex} = 632.8$ nm. При этом использовался объектив с увеличением ×50. Результирующий 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_{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-

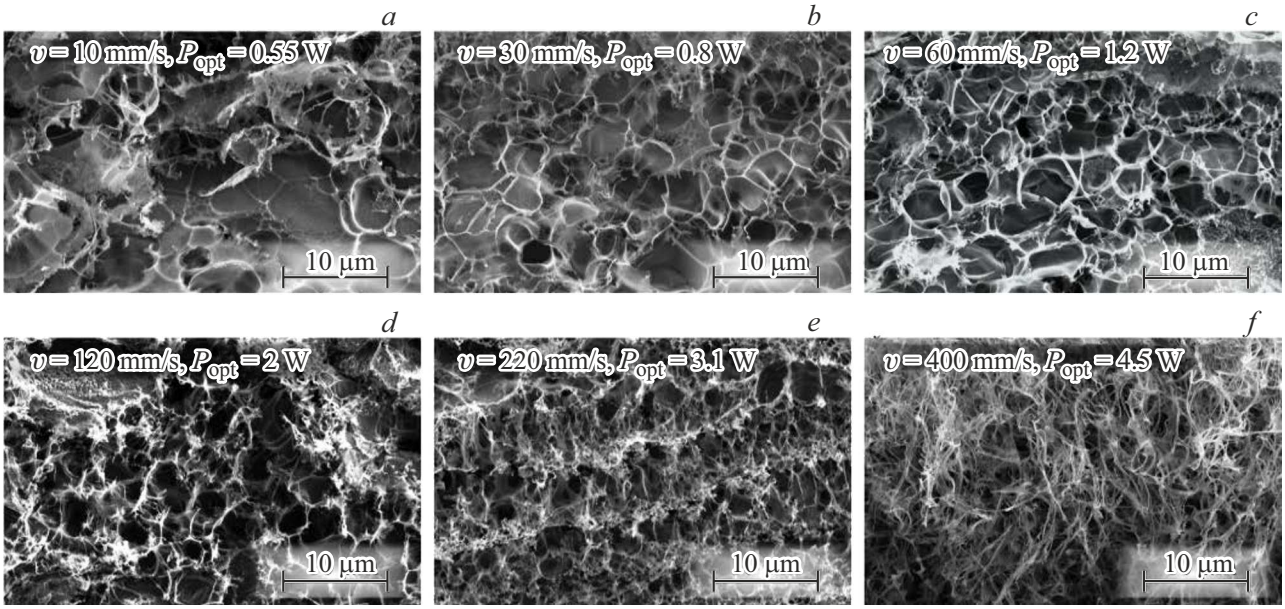

Рис. 2. РЭМ-изображения шести образцов ЛИГ, синтезированных при скоростях сканирования *a* — 10, *b* — 30, *c* — 60, *d* — 120, *e* — 220 и *f* — 400 mm/s при оптимальных мощностях 0.55, 0.8, 1.2, 2, 3.1 и 4.5 W соответственно.

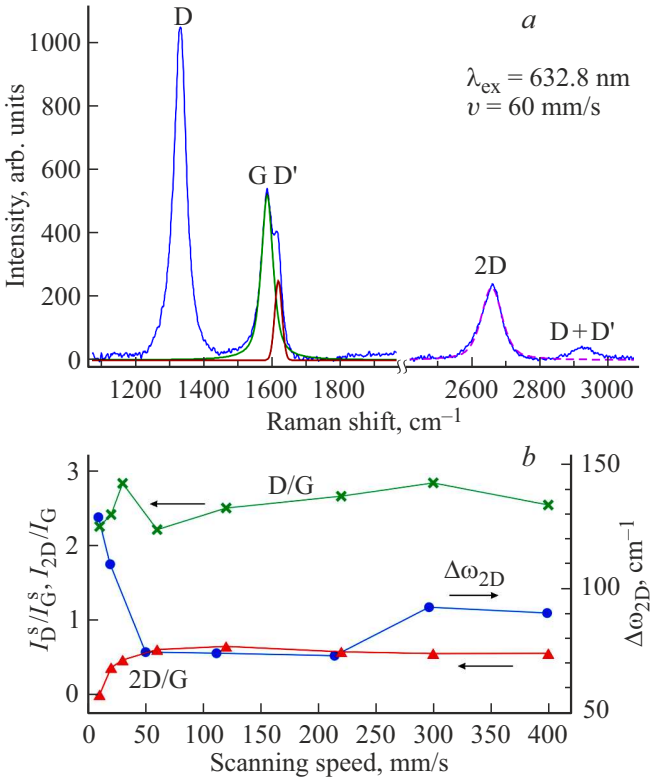

Рис. 3. *a* — спектр КРС ЛИГ, синтезированного при $v = 60$ mm/s, $P_{opt} = 1.2$ W (штриховой линией указана аппроксимация 2D-полосы функцией Лоренца); *b* — зависимости отношений I_D^s/I_G^s, I_{2D}/I_G и $\Delta\omega_{2D}$, характеризующих спектры КРС, от скорости сканирования пучка лазера.

ем сети углеродных волокон. Подобные волокна ранее были получены на поверхности полиимидной пленки при ее пиролизе импульсным [41] и непрерывным [30,42] излучением CO_2-лазера.

Типичный спектр КРС наноуглеродной пленочной структуры, синтезированной при $v = 30-400$ 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 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 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 ω_{2D}. Полоса 2D однослойного графена описывается одной лоренцевой кривой с $\Delta\omega_{2D} = 25$ 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 ω_{2D} с 2640 cm^{-1} до 2688 cm^{-1} при $\lambda_{ex} = 632.8$ nm [47]. Из рис. 3 следует, что 2D-полоса синтезированного нами материала с $\omega_{2D} \approx 2653$ cm^{-1} описывается одной лоренцевой кривой. При этом в зависимости от скорости сканирования $\Delta\omega_{2D}$ принимает значения от 73 до 120 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 $\omega_{2D} = 2663$ cm^{-1} (при $\lambda_{ex} = 632.8$ nm) [48] описывается одной лоренцевой кривой с $\Delta\omega_{2D} \approx (50-60)$ 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 $L_a\,[\text{nm}] = (2.4 \cdot 10^{-10})\lambda_{ex}^4 (I_D^s/I_G^s)^{-1}$. Из рис. 3, *b* следует, что в широком диапазоне изменений v отношение I_D^s/I_G^s не претерпевает значительных из-

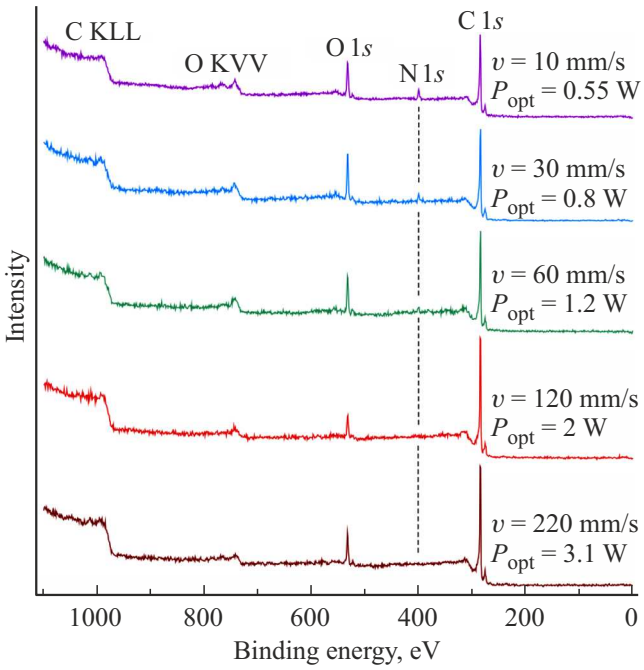

Рис. 4. Обзорные РФЭС-спектры пяти образцов ЛИГ, синтезированных при различных v и P_{opt}.

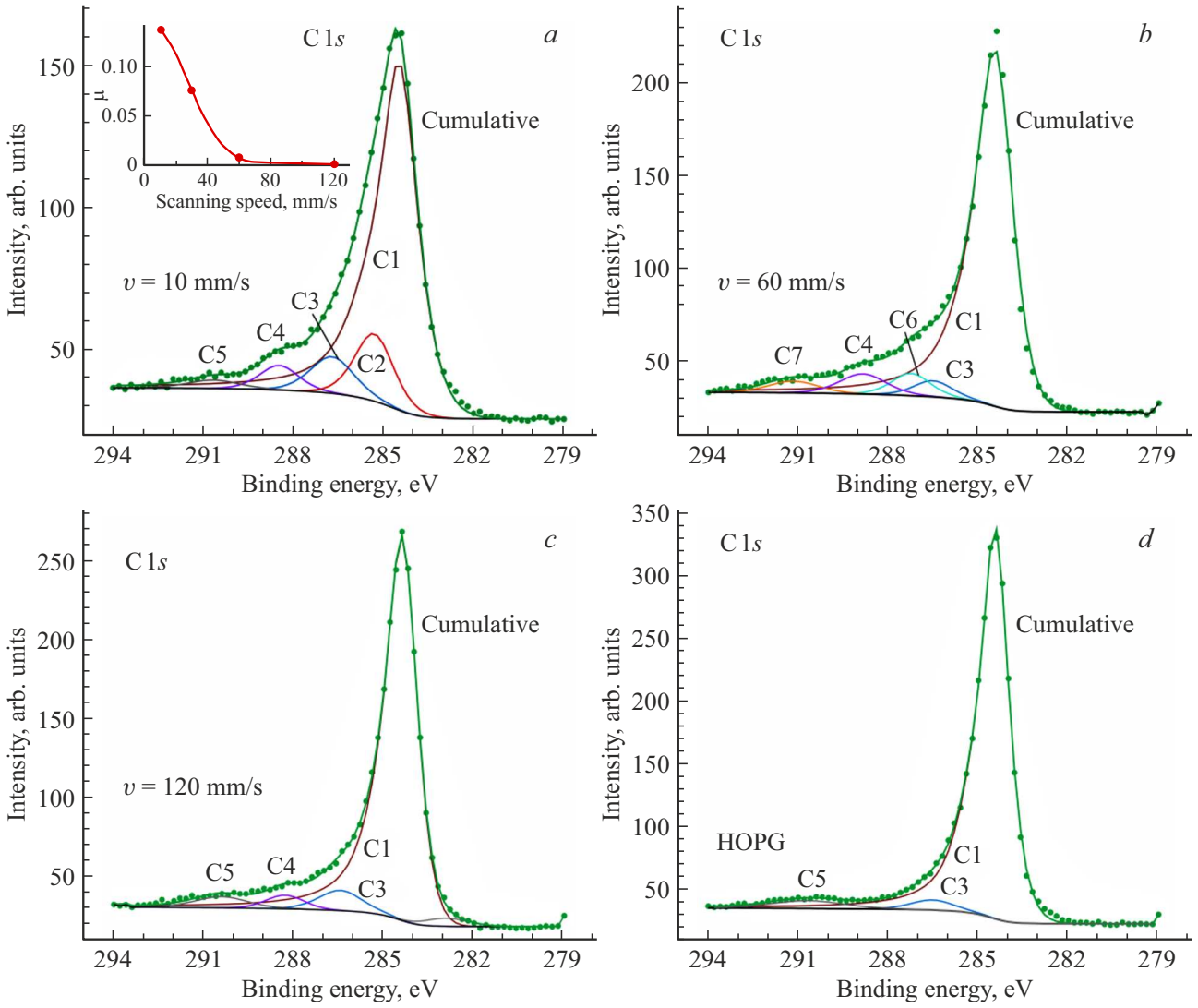

Рис. 5. C1s-спектры: трех образцов ЛИГ, синтезированных при $\upsilon = 10$ (*a*), 60 (*b*), 120 mm/s (*c*) и *d* — высокоориентированного пиролетического графита, со следующими пиками разложения по энергиям связи (химическим связям): C1 — 284.4 eV (C–C), C2 — 285.3 eV (C–N), C3 — 286.7 eV (C–O), C4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

менений и принимает минимальные и максимальные значения 2.2 и 2.8 при $\upsilon = 60$ и 30 mm/s соответственно, откуда следует, что при изменении скорости υ 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 $\upsilon \geq 60$ mm/s, но существенно уменьшается при $\upsilon < 60$ mm/s и обращается в нуль при $\upsilon = 10$ 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 $\upsilon = 10$ mm/s, по морфологии своей поверхности мало отличается от ЛИГ, синтезированного, например, при $\upsilon = 30$ mm/s, а его электрическая емкость в несколько раз больше электрической емкости ЛИГ, синтезированного при $\upsilon = 30$ 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 υ_10_P_0.55 и υ_30_P_0.8, синтезированных при скоростях $\upsilon = 10$ и 30 mm/s, также отчетливо видны линии азота N1s, но они практически не проявляются у образцов υ_120_P_2 и υ_220_P_3.1, синтезированных при $\upsilon = 120$ и 220 mm/s соответственно.

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

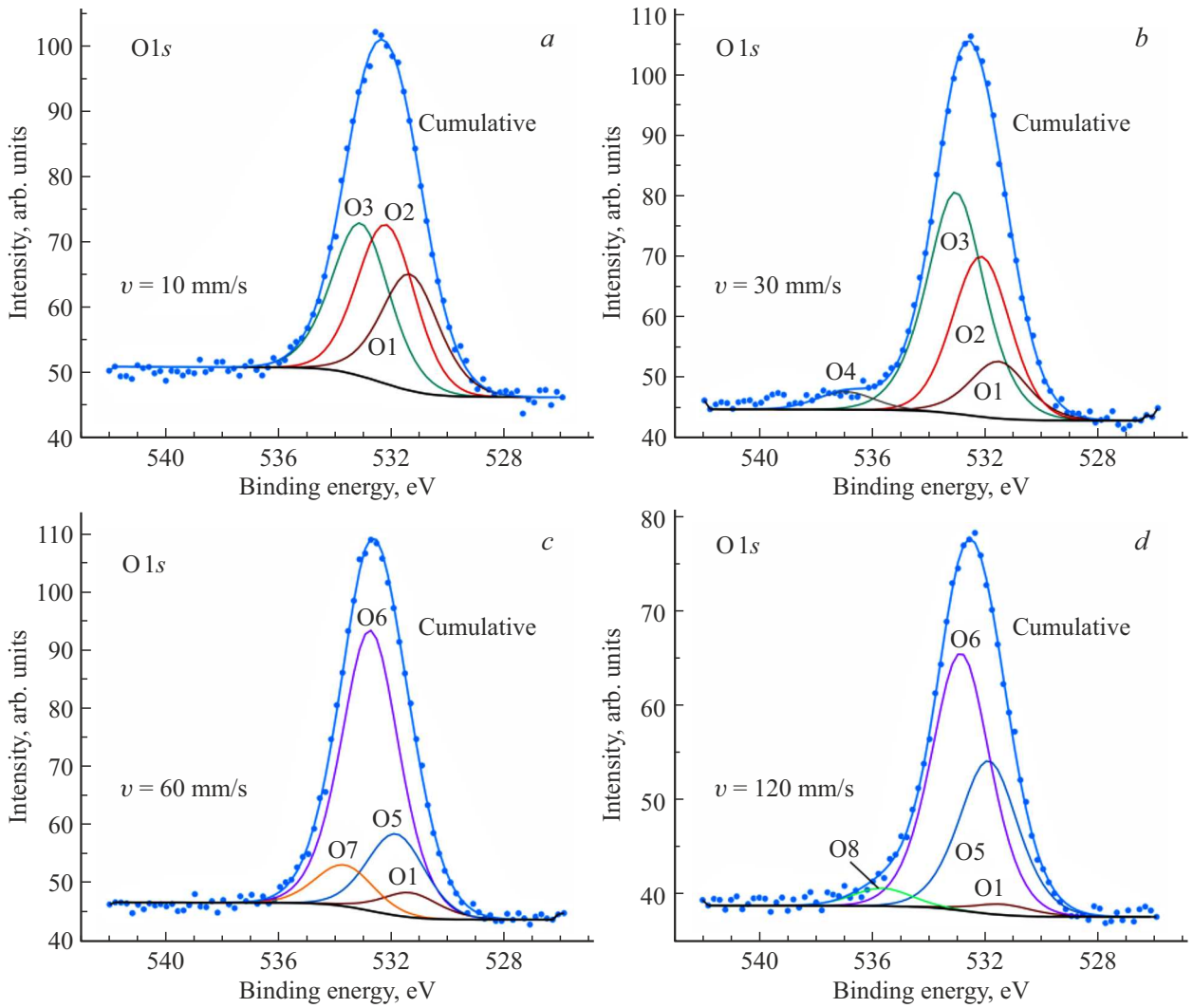

Рис. 6. O1s-спектры образцов ЛИГ, синтезированных при $\upsilon = 10$ (*a*), 30 (*b*), 60 (*c*), 120 mm/s (*d*). Пики O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7 и O8 соответствуют энергиям связи 531.4, 532.2, 533.2, 537.0, 532.0, 532.8, 533.8 и 535.8 eV соответственно.

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

Из рис. 5, *d* следует, что C1s-спектр ВОПГ имеет максимум при энергии связи $E_b = 284.4$ 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 $E_b = 290.8$ eV (связь $\pi-\pi^*$, сателлит shake-up), которая по энергии связи удалена на 6.4 eV от основного пика. Она соответствует пику потерь слабо связанных π-электронов и характеризует графитовый материал [55]. Третий слабоинтенсивный пик с энергией связи 286.7 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 eV.

Однако форма линий C1s спектров ЛИГ, синтезированных при разных условиях, заметно отличаются друг от друга по полной ширине, измеренной на половине высоты, ΔE_{C1s}. Это хорошо видно из рис. 8, *a*, показывающего уменьшение ΔE_{C1s} с увеличением υ. При увеличении скорости сканирования ΔE_{C1s} приближается к значению 1.35 eV, полученного для C1s-спектра ВОПГ. Таким образом, при уменьшении υ спектр C1s уширяется. C1s-спектр образца υ_10_P_0.55, полученного при самой маленькой скорости $\upsilon = 10$ mm/s, может быть разложен на пять составляющих (рис. 5, *a*), максимумы которых соответствуют следующим значениям E_b (химическим связям): 284.4 eV (C–C, sp^2), 285.3 eV (C–N), 286.7 eV (C–O), 288.5 eV (C=O), 290.6 eV ($\pi-\pi^*$).

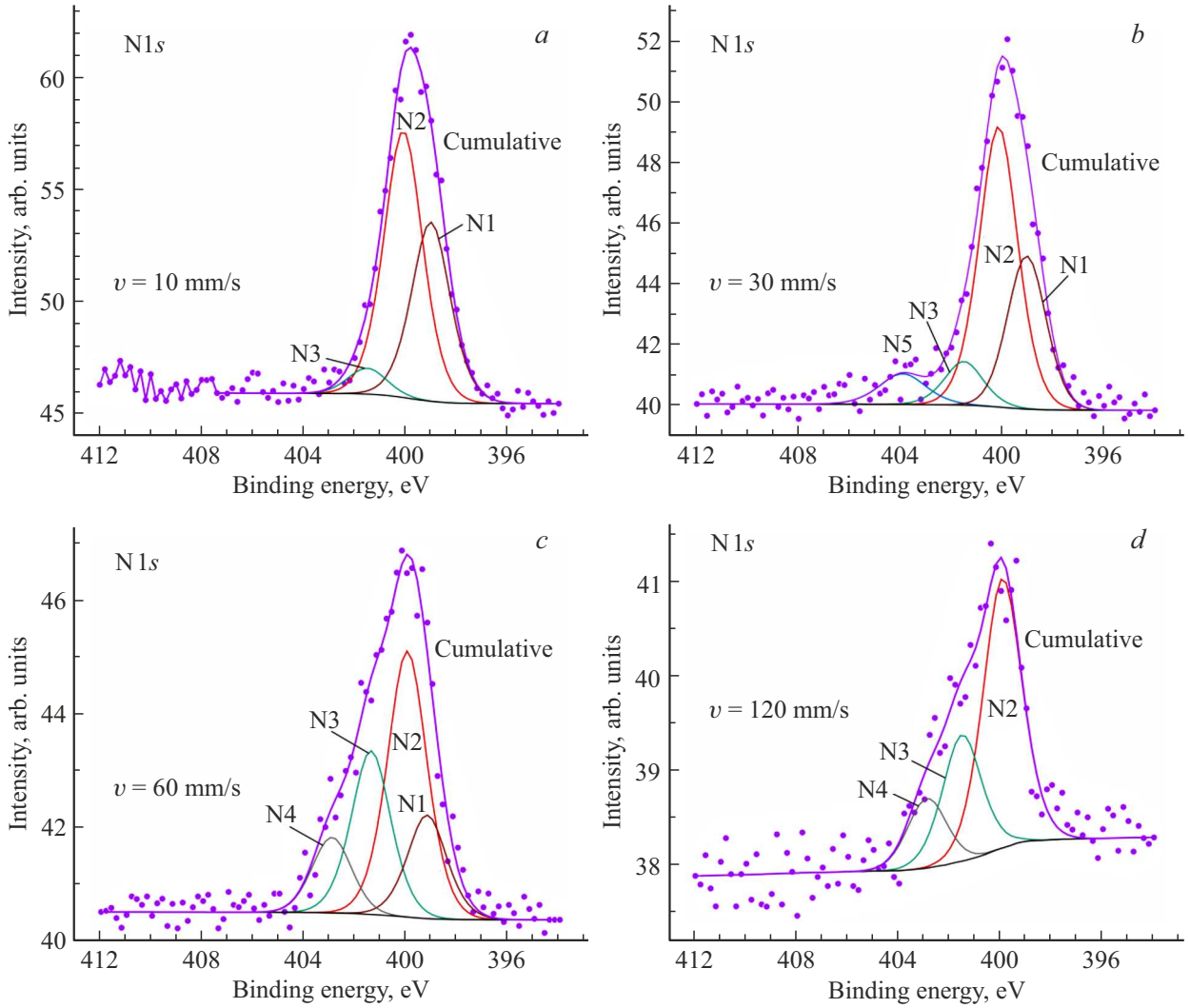

Рис. 7. N1s-спектры образцов ЛИГ, синтезированных при $v = 10$ (*a*), 30 (*b*), 60 (*c*), 120 mm/s (*d*) с пиками разложения, соответствующими пиридиновой N1 ($E_b = 399.0$ eV), пиррольной N2 ($E_b = 400.1$ eV), графитоподобной N3 ($E_b = 401.5$ eV) конфигурациям. Пики N4 и N5 с $E_b = 402.9$ и 403.9 eV соответствуют окисленному азоту пиридиновой конфигурации и нитриту NO_2^- соответственно.

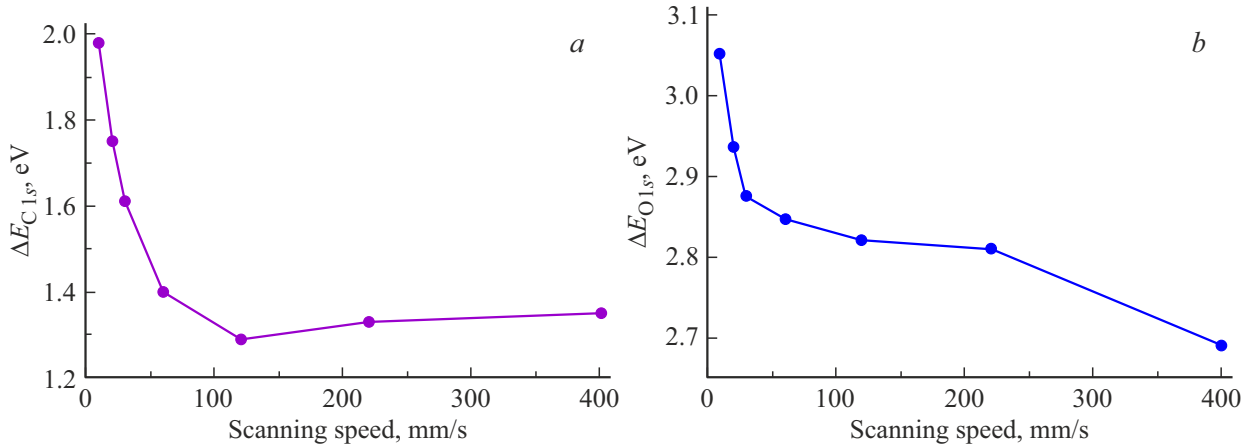

Рис. 8. Зависимости полной ширины линий на полувысоте полос C1s (*a*) и O1s (*b*) РФЭС-спектров образцов ЛИГ от скорости сканирования лазерного пучка при их синтезе.

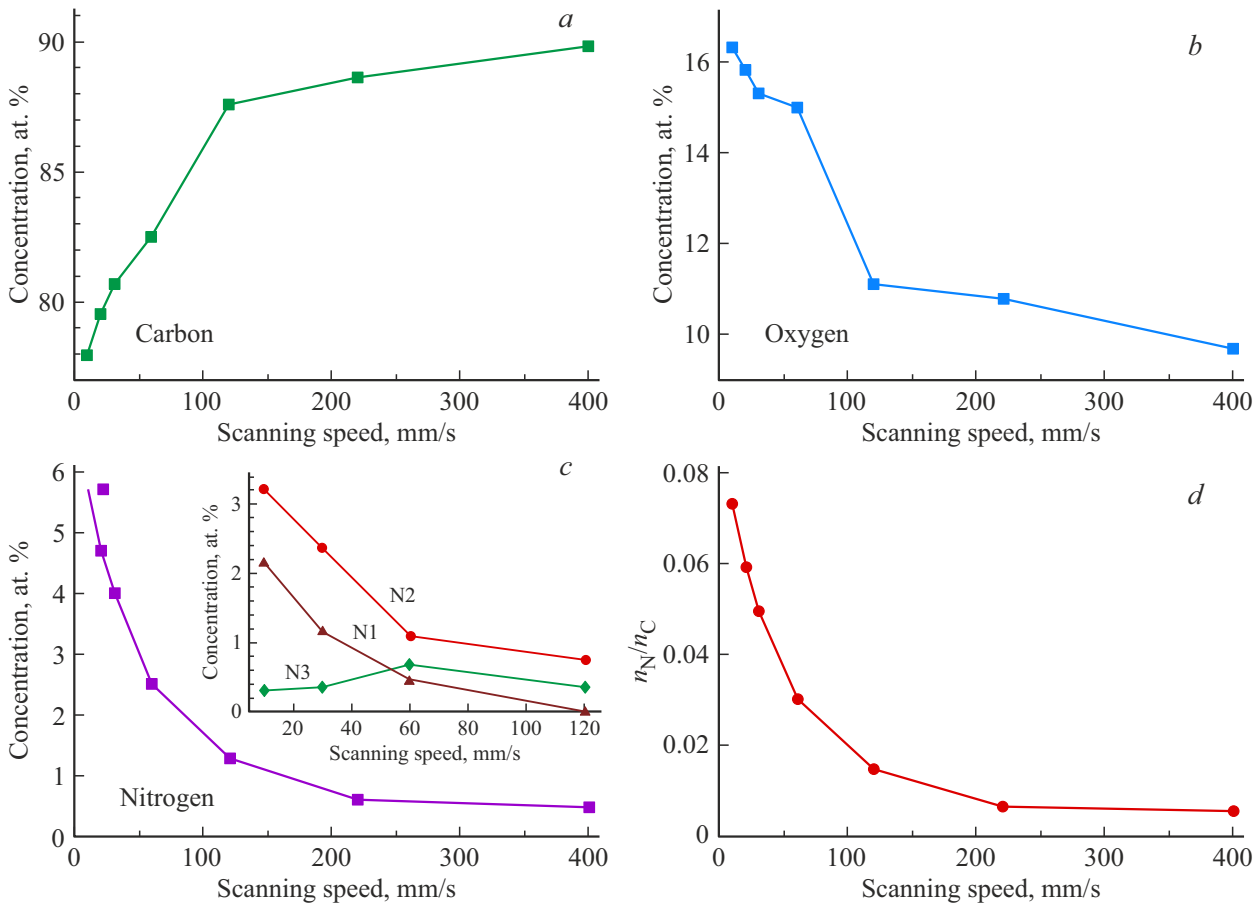

Рис. 9. Зависимости: концентрации атомов углерода n_C (*a*), кислорода n_O (*b*) и азота n_N (*c*); и отношения n_N/n_C (*d*) в приповерхностном слое ЛИГ от скорости сканирования лазерного пучка. На вставке приведены зависимости концентраций пиридиновой (N1), пиррольной (N2) и графитоподобной (N3) конфигураций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

Энергии связи первых из этих четырех пиков совпадают с данными, полученными в работах [32,57]. Примечательно, что отношение μ площади $S_{C\text{-}N}$ под C2 (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,

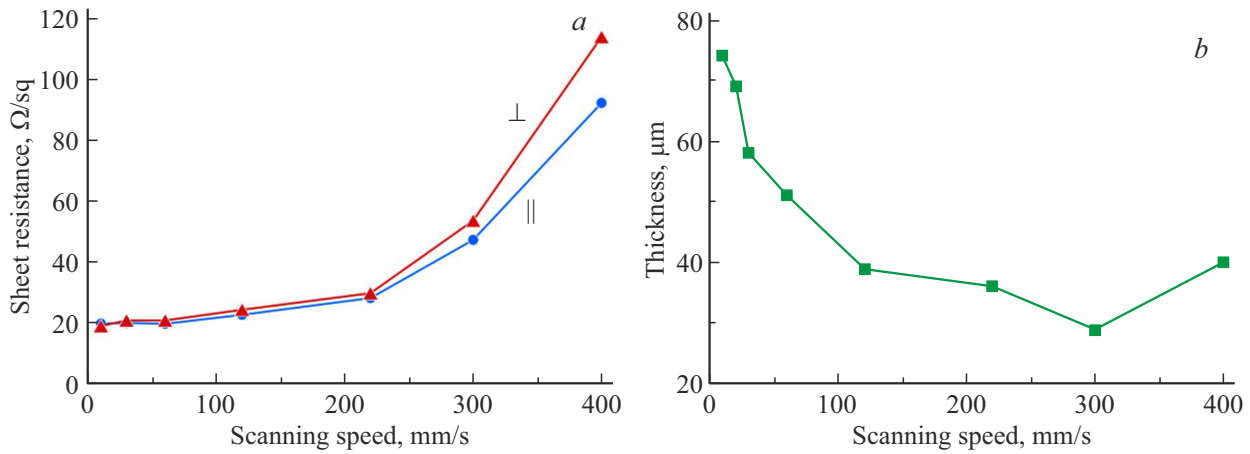

Рис. 10. *a* — поверхностное сопротивление ЛИГ, измеренное четырехзондовым методом параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) линиям сканирования лазерного пучка; *b* — толщина ЛИГ в зависимости от скорости сканирования.

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 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 $v = 10$ mm/s, $P_{opt} = 0.55$ W и $v = 400$ mm/s, $P_{opt} = 4.5$ 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 самодопирование азотом, причем чем меньше скорость сканирования, тем больше концентрация азота. Допирование 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 $P = P_{opt}$, уменьшаются в несколько раз. Следует отметить, что самодопирование 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. Стяпшин, 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. Trinchi, 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. Piscanec, 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 Cárdenas, 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.В. 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