



(51) МПК  
*C01B 32/198* (2017.01)  
*C01B 32/184* (2017.01)  
*B01J 19/12* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*C01B 32/198* (2019.02); *C01B 32/184* (2019.02); *B01J 19/121* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018147207, 28.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.12.2018

Дата регистрации:  
14.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2018

(45) Опубликовано: 14.08.2019 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС, для Нелюба  
(МИЦ КМ)

(72) Автор(ы):

Комаров Иван Александрович (RU),  
Стручков Николай Сергеевич (RU),  
Антипова Ольга Михайловна (RU),  
Данелян Эдуард Ервандович (RU),  
Калинников Александр Николаевич (RU),  
Нелюб Владимир Александрович (RU),  
Бородулин Алексей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Московский государственный  
технический университет имени Н.Э.  
Баумана (национальный исследовательский  
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2017/0018712 A1, 19.01.2017. US  
9099376 B1, 04.08.2015. US 8828193 B2,  
09.09.2014. RU 2654517 C2, 21.05.2018.

(54) СПОСОБ ЛОКАЛЬНОГО КОНТРОЛИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА  
ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам модификации тонких пленок с помощью электромагнитного (лазерного) излучения с целью получения заданных электрофизических свойств модифицированных областей и контроля степени функционализации этих областей. Способ включает формирование пленки оксида графена из жидкой фазы на гибкой полимерной подложке с дальнейшим восстановлением части пленки в заданных областях с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм. При формировании рисунка восстановленной области, в зависимости от задач, меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать или

слабовосстановленную проводящую область восстановленного оксида графена при малых значениях флюенса или область с более высокой проводимостью и структурированностью. Обеспечивается формирование проводящей области восстановленного оксида графена с сопротивлением не более 300 кОм, при этом в материале присутствуют функциональные группы, которые в дальнейшем обеспечат связывание чувствительных веществ с восстановленным оксидом графена, формируя, таким образом, трансдьюсер. 4 з.п. ф-лы. 4 ил., 1 табл.

RU 2 697 471 C1

RU 2 697 471 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C01B 32/198 (2019.02); C01B 32/184 (2019.02); B01J 19/121 (2019.02)*

(21)(22) Application: 2018147207, 28.12.2018

(24) Effective date for property rights:  
28.12.2018

Registration date:  
14.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: 28.12.2018

(45) Date of publication: 14.08.2019 Bull. № 23

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,  
MGTU im. N.E. Baumana, TSIS, dlya Nelyuba  
(MITS KM)

(72) Inventor(s):

Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),  
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU),  
Antipova Olga Mikhajlovna (RU),  
Danelyan Eduard Ervandovich (RU),  
Kalinikov Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Baumana  
(natsionalnyj issledovatelskij universitet)"  
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)

**(54) METHOD OF LOCAL CONTROLLED REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE FOR SENSOR APPLICATIONS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to methods of modifying thin films using electromagnetic (laser) radiation in order to obtain given electrophysical properties of modified regions and controlling degree of functionalisation of said regions. Method involves forming a film of graphene oxide from a liquid phase on a flexible polymer substrate with further reduction of a portion of the film in given regions using a microsecond laser at wavelength of 442 nm. When forming the pattern of the reduced region, depending

on the tasks, the fluence of the laser is changed so as to obtain either a low-reduced conductive region of the reduced graphene oxide at low fluence values or an area with higher conductivity and structure.

EFFECT: providing formation of conductive region of reduced graphene oxide with resistance of not more than 300 kOhm, wherein material is present functional groups, which further provide binding of sensitive substances with reduced graphene oxide, thereby forming transducer.

5 cl, 4 dwg, 1 tbl

2 6 9 7 4 7 1 C 1

R U 2 6 9 7 4 7 1 C 1

Изобретение относится к способам модификации тонких пленок с помощью электромагнитного (лазерного) излучения с целью получения заданных электрофизических свойств модифицированных областей и контроля степени функционализации этих областей.

5 Известны способы модификации поверхности электромагнитным излучением видимого диапазона, при этом используются как некогерентные источники излучения, так и лазеры разного типа (как импульсные, так и постоянного действия) с различными длинами волн и длительностью импульса. Также в целом описанные способы направлены на создания высокопроводящих и/или оптически прозрачных областей  
10 восстановленного оксида графена.

В работе [1] описан способ восстановления оксида графена с помощью сфокусированного пучка солнечного света а также с помощью сфокусированного излучения лампы накаливания. При этом использовании солнечного света (длины волн 250-2500 нм) измеренная плотность потока излучения составляла от 1,77 до 2,03 Вт/  
15 см<sup>2</sup>. При указанных значениях плотности потока температура за 1-2 с возрастает до 150-200°C. При этом в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается наличие D-полосы (1360 см<sup>-1</sup>), G-полосы (1570 см<sup>-1</sup>) с соотношением ID/IG=0,20, что довольно близко к графиту (ID/IG=0,07) при этом проводимость таких образцов  $1.494 \times 10^3$  См/м,  
20 что также подобно графиту ( $10^5$  См/м) при этом проводимость оксида графена примерно на 8 порядков ниже ( $\sim 10^{-5}$  См/м). Толщина графеновый пленки составляла от 0,9 до 1,4 нм. В случае с искусственным светом использовалась 100 Вт галогеновая лампа накаливания, излучение которой проходило через полосовой фильтр, обеспечивающий длины волн в области 580-700 нм. При этом мощность светового потока составила  
25 около 2 Вт. При таком воздействии температура в области облучения достигает 175°C, а пленка меняет свой цвет с черного на коричневый, как и в случае облучения солнечным светом.

Однако, как можно судить из описания, недостатком такого метода является невозможность контроля параметров получаемого восстановленного оксида графена  
30 с высокой точностью и повторяемостью.

В патенте США [2] описан способ формирования рисунка восстановленного оксида графена и метод производства электрической схемы на основе восстановленного оксида графена. Данные схемы за счет высокой прозрачности в первую очередь предлагаются для использования в сенсорных экранах. Пленка оксида графена наносится на  
35 предварительно

оработанную подложку методом спин-коатинга со скоростью вращения 400-700 об/мин. Для восстановления оксида графена в данном патенте используется 248 нм наносекундный лазер (длина импульса 20 нс, пятно прямоугольное размерами 10×10 мкм) при этом оптический коэффициент пропускания составляет порядка 83% (на длине волны 555 нм) и проводимостью  $7,142 \times 10^3$  См/м и толщина пленки при этом составляет  
40 12,2 нм. Результаты восстановления оксида графена (при плотностях энергии 60-100 МДж/см<sup>2</sup>) в данном патенте описываются с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния. Структурированность восстановленного оксида графена определялась по появлению 2D пика в спектрах комбинационного рассеяния. Тем не менее, данный патент не лишен недостатков: в частности хотя появление 2D пика, говорящего о структуризации восстановленного оксида графена и отмечено, однако в явном виде не описано влияние наличия этого пика на свойства формируемой области восстановленного оксида графена и соотношения интенсивности пиков D,G и 2D,

говорящие о возможности применения восстановленного таким способом оксида графена для более широкого спектра задач, чем сенсорные дисплеи. Кроме того, ограничивают использование метода применение стеклянной подложки и относительно дорогого наносекундного лазера.

- 5 Наиболее близким к предлагаемому способу является способ, описанный в патенте США [3]. А именно способ создания проводящего и частично прозрачного слоя на основе восстановленного оксида графена, включающий в себя нанесение слоя оксида графена на подложку и нагрев части слоя оксида графена с помощью лазерного излучения мощностью 0,036 Вт, которое вызывает химическое восстановление оксида
- 10 графена до графена с сопутствующим уменьшением толщины пленки за счет абляции. Итогом такого метода обработки является получение слоя оксида графена с требуемыми параметрами прозрачности и проводимости. Показана возможность регулирования получаемого сопротивления за счет изменения мощности лазера и времени воздействия в точке. Недостатком же указанного патента является направленность на получение
- 15 таких электрофизических показателей как удельное электрическое сопротивление и оптический коэффициент пропускания, что является актуальным для создания прозрачных проводящих покрытий, однако не решает задачу формирования трансдьюсера химических или биологических сенсоров.

Особенностями восстановления оксида графена в указанных патентах являются

20 формирование пленки оксида графена из растворов с широким диапазоном толщин получаемых пленок на различных подложках. При этом основное внимание уделяется проводимости (сопротивлению) формируемых областей восстановленного оксида графена.

#### Раскрытие изобретения

25 Задачей предлагаемого изобретения является обеспечение формирования проводящей области восстановленного оксида графена с сопротивлением в пределах не более 300 кОм, при этом, однако, в материале должны присутствовать функциональные группы, которые в дальнейшем обеспечат связывание чувствительных веществ с восстановленным оксидом графена, формируя, таким образом, трансдьюсер.

30 Способ локального контролируемого восстановления оксида графена для сенсорных применений состоит из подготовки подложки и формирования слоя оксида графена на поверхности подложки с последующим локальным восстановлением заданной области оксида графена с помощью лазерного излучения. Причем формирование пленки оксида графена производят на гибкой полимерной подложке в несколько итераций способом

35 капельного нанесения жидкой среды - водной дисперсии оксида графена. Формирование рисунка области восстановленного оксида графена проводят с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм, при этом при формировании рисунка восстановленной области, в зависимости от задач, меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать или слабовосстановленную проводящую область восстановленного

40 оксида графена при малых значениях флюенса, что может быть использовано для задач формирования сенсорных структур, или область с более высокой проводимостью и структурированностью, предполагаемую для использования в качестве проводников и межсоединений в гибких электронных схемах. Толщина пленки оксида графена обычно составляет до 1000 нм. Восстановление проводят обычно в среде инертного газа.

45 Минимальное значение величины флюенса 15 Дж/см<sup>2</sup> позволяет обеспечить максимальное число функциональных групп, с которыми можно связать химически или биологически чувствительные вещества, а значение флюенса 50 Дж/см<sup>2</sup> обеспечивает максимальную структурированность области паттернирования.

Перечень фигур

Фиг. 1 - зависимость сопротивления от флюенса

Фиг. 2 - спектры комбинационного рассеяния

Фиг. 3 - зависимости соотношений интенсивностей КР пиков от флюенса,

Фиг. 4 - Фурье-ИК спектры структуры, сформированной при флюенсе 25 Дж/см<sup>2</sup>.

Осуществление изобретения

Для обеспечения локального восстановления оксида графена с целью формирования электрических схем или электронных устройств последний требуется нанести равномерным слоем на поверхность подложки.

Общая последовательность операций формирования области восстановленного оксида графена состоит из следующих шагов:

1) Предварительная механическая очистка подложки с помощью 2-пропанола (ОСЧ) с дальнейшей отмыvkой в потоке деионизованной воды;

2) Сушка поверхности подложки в потоке очищенного воздуха или азота;

3) Подготовка раствора оксида графена заданной концентрации;

4) Нанесение раствора указанной концентрации. Число итераций и концентрация раствора выбираются исходя из требуемой толщины пленки и метода нанесения.

5) Термообработка (сушка) подложки с испарением растворителя;

6) Помещение подложки со сформированной пленкой в рабочую камеру лазерной установки;

7) Восстановление оксида графена. Параметры лазерного излучения и рисунок (паттерн) восстанавливаемых областей задаются в зависимости от требуемой степени восстановления и применения паттернированной заготовки.

8) Контроль степени восстановления оксида графена различными методами (ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, измерения контактного угла смачивания).

В качестве подложки могут применяться как гибкие полимерные подложки, предпочтительно такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ) или полиэтиленнафтальат, как обеспечивающие относительно высокие физико-механические и термические характеристики, так и твердые подложки, а именно, кремний с оксидным слоем, кварц или стекло. В качестве методов нанесения могут быть использованы методы капельного нанесения (drop-casting), аэрозольного нанесения (spray-coating), центрифугирования (spin-coating) нанесение струйным принтером (inkjet printing) и т.д. с формированием пленки толщиной от 30 нм до нескольких мкм. Для восстановления оксида графена могут применяться как лазеры постоянного излучения, так и импульсные, причем длина импульса может варьироваться в широких пределах от микро до фемтосекунд.

В примере исполнения использовались ПЭТ подложки толщиной 175 мкм и размерами 40×40 мм. В примере исполнения пленка оксида графена была нанесена на гибкую подложку методом капельного нанесения жидкой среды - водной дисперсии оксида графена с формированием пленки толщиной около 1000 нм. Толщина пленки имеет ограничение по минимальной толщине, которая составляет порядка 30 нм, т.к. при применении 442 нм импульсного лазера при меньшей толщине пленки происходит не только абляция графенового материала но и термическая деструкция и расплавление

подложки. В приведенном примере использовался импульсный микросекундный лазер с длиной волны 442 нм и длиной импульса 1,4-2,85 мкс, флюенс варьировался от 15 до 60 Дж/см<sup>2</sup>. Паттерны (топологические рисунки) поверхности задаются в программах управления лазерными установками или в совместимых с такими программами графических редакторах. Пленка оксида графена была нанесена методом

капельного нанесения (drop-casting), итоговая толщина пленки составила порядка 1000 нм. Далее пленка была высушена при комнатной температуре в течении 24 часов.

После формирования пленки были сформированы прямоугольные области восстановленного оксида графена с целью исследования свойств полученного материала, 5 а именно степени графитизации наличия дефектов кристаллической решетки графена (которые включают в том числе функциональные группы) путем получения спектров комбинационного рассеяния от указанных областей. Также была измерена проводимость (сопротивление) сформированных областей. Параметры восстановления приведены в таблице 1. После восстановления областей оксида графена была измерено их 10 сопротивление и выявлена зависимость сопротивления от флюенса, приведенная на фиг. 1.

Кроме того, для областей восстановленного оксида графена получены спектры комбинационного рассеяния, приведенные на фиг. 2. При этом выявлена следующая корреляция сопротивления структуры и полученных КР спектров: при наибольшем 15 сопротивлении спектр восстановленного оксида графена максимально близок к спектру исходного оксида графена, что означает наличие большого числа функциональных групп, при этом, однако, очевидно происходит формирование электропроводящих путей в восстановленном оксиде графена, что как раз наиболее полно отвечает задаче формирования трансдьюсера для сенсоров. Кроме того, из фиг. 2 видно, что 2D пик 20 возрастает и достигает максимума интенсивности у структуры №4, после чего идет спад как интенсивности 2D пика, так и сопротивления структур. Также важно отметить, что при росте флюенса до  $\sim 50$  Дж/см<sup>2</sup> соотношение интенсивности пиков ID/IG уменьшается что показывает уменьшение числа дефектов, а значит данный режим более подходит для создания гибких проводящих покрытий интенсивность. Увеличение 25 интенсивности 2D пика при увеличении флюенса говорит о структуризации восстановленного оксида графена с образованием «пактов» многослойного графена. Кроме того, очевидно, что имеется пороговое значение флюенса (в случае настоящего изобретения - в диапазоне между 50 и 60 Дж/см<sup>2</sup>) при котором происходит процесс 30 албляции графена. На фиг. 3 приведены зависимости соотношений интенсивностей КР пиков от флюенса, а также приведена корреляция с подобным соотношением, указанным в работе [4].

Присутствие функциональных групп можно определить методом ИК-спектроскопии. На фиг. 4 приведены Фурье-ИК спектры структуры сформированной при флюенсе 25 35 Дж/см<sup>2</sup>. На фиг. 4 видны пики на  $\sim 1700$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 1630$  см<sup>-1</sup>, отвечающие, согласно публикациям [5,6] за карбоксильные группы.

Таблица 1. Параметры лазерного излучения, воздействовавшего на пленку оксида графена.

Восстановленная область	Длина импульса, мкс	Средняя мощность, мВт	Флюенс, Дж/см <sup>2</sup>
1	1,39	10,23	15,2
2	1,76	17,7	26,2
3	2,12	25,15	37,3
4	2,48	32,6	48,3
5	2,85	40,1	59,4

Присутствие функциональных групп можно определить методом ИК-спектроскопии. На фиг. 4 приведены Фурье-ИК спектры структуры, сформированной при флюенсе 25 45 Дж/см<sup>2</sup>. На фиг. 4 видны пики на  $\sim 1700$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 1630$  см<sup>-1</sup>, отвечающие, согласно

публикациям [5,6] за карбоксильные группы.

Таким образом можно сказать, что при малых значениях флюенса возможно обеспечить формирование пленки восстановленного оксида графена, которая с одной стороной является проводящей, а с другой - имеет в своем составе функциональные, в частности карбоксильные, группы, что позволяет задавать параметры восстановления таким образом, чтобы получать области восстановленного оксида графена, пригодные для использования в различных сенсорных структурах, где требуется ковалентное связывание чувствительного вещества с электропроводящей областью.

#### Источники информации

- 10 1. Патент США US 8828193 B2.
2. Патент США US 9099376 B1.
3. Патент США US 20170018712A1 - прототип
4. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses. Maren Kasischke, Stella Maragkaki, Sergej Volz, Andreas Ostendorf, Evgeny L. Gurevich. Applied Surface Science, 2018, vol.445, Pages 197-203.
- 15 5. Yan Cui, Young Hee Lee, Jung Woon Yang. Impact of Carboxyl Groups in Graphene Oxide on Chemoselective Alcohol Oxidation with Ultra-Low Carbocatalyst Loading. Scientific Reports, 2017, vol. 7, Article number: 3146.
6. Akbar Bagri, Cecilia Mattevi, Muge Acik, Yves J. Chabal, Manish Chhowalla and Vivek B. Shenoy. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. Nature Chemistry, 2010, Vol. 2, pp.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ локального контролируемого восстановления оксида графена для сенсорных применений, состоящий из подготовки подложки, формирования слоя оксида графена на поверхности подложки с последующим локальным восстановлением заданной области оксида графена с помощью лазерного излучения, отличающийся тем, что формирование пленки оксида графена производят на гибкой полимерной подложке в несколько итераций способом капельного нанесения жидкой среды - водной дисперсии оксида графена, формирование рисунка области восстановленного оксида графена проводят с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм, при этом при формировании рисунка восстановленной области, в зависимости от задач, меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать или слабовосстановленную проводящую область восстановленного оксида графена при малых значениях флюенса, что может быть использовано для задач формирования сенсорных структур, или область с более высокой проводимостью и структурированностью, предполагаемую для использования в качестве проводников и межсоединений в гибких электронных схемах.

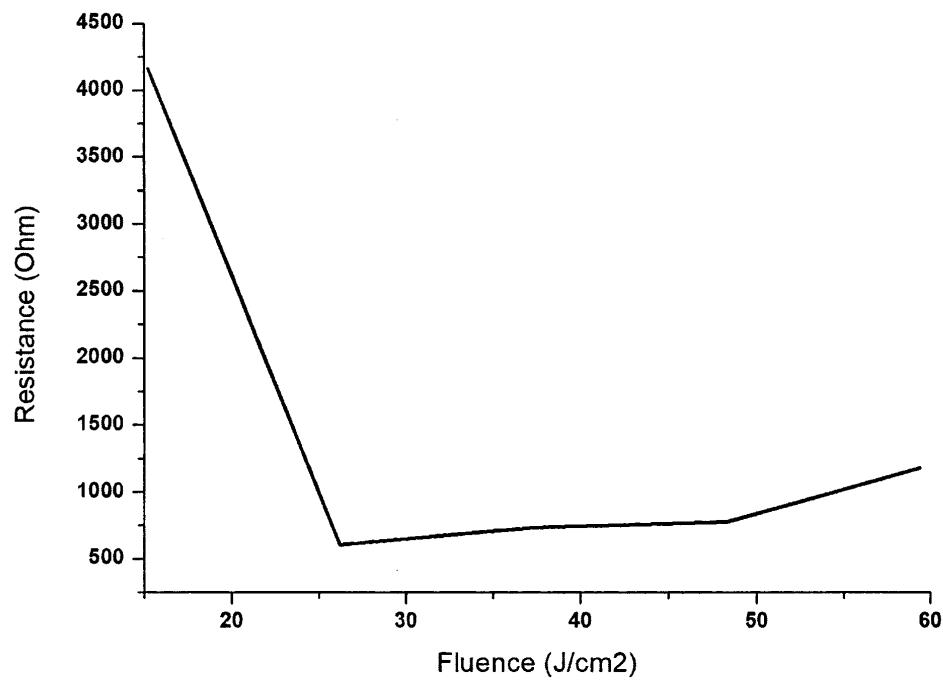
20 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что толщина пленки оксида графена составляет до 1000 нм.

30 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют минимальное значение величины флюенса 15 Дж/см<sup>2</sup>, которое позволяет обеспечить максимальное число функциональных групп.

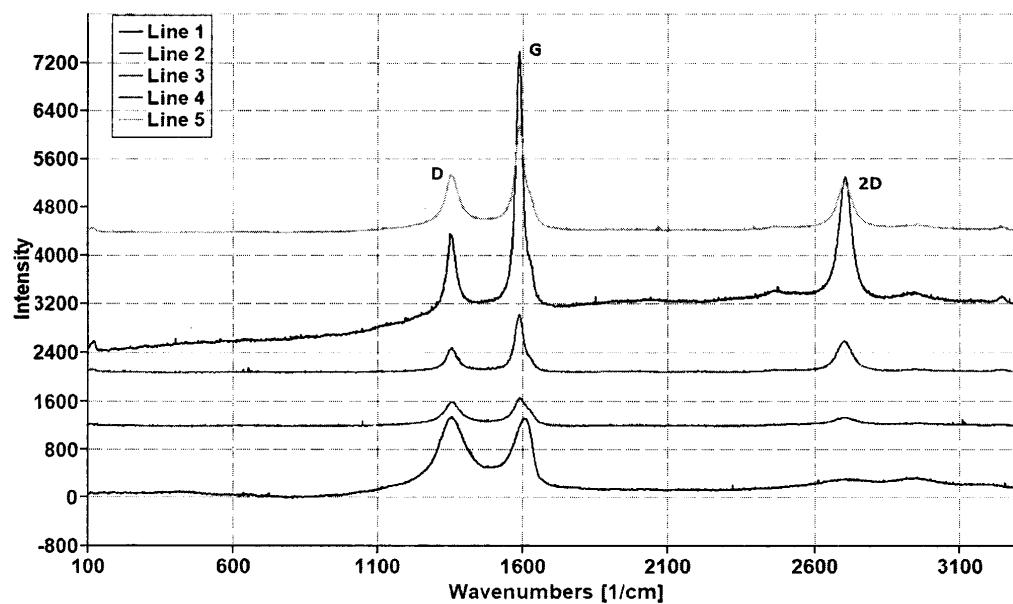
40 4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют значение флюенса 50 Дж/см<sup>2</sup>, что обеспечивает максимальную структурированность области паттернирования.

45 5. Способ по п. 1, отличающийся проведением восстановления в среде инертного газа.

1

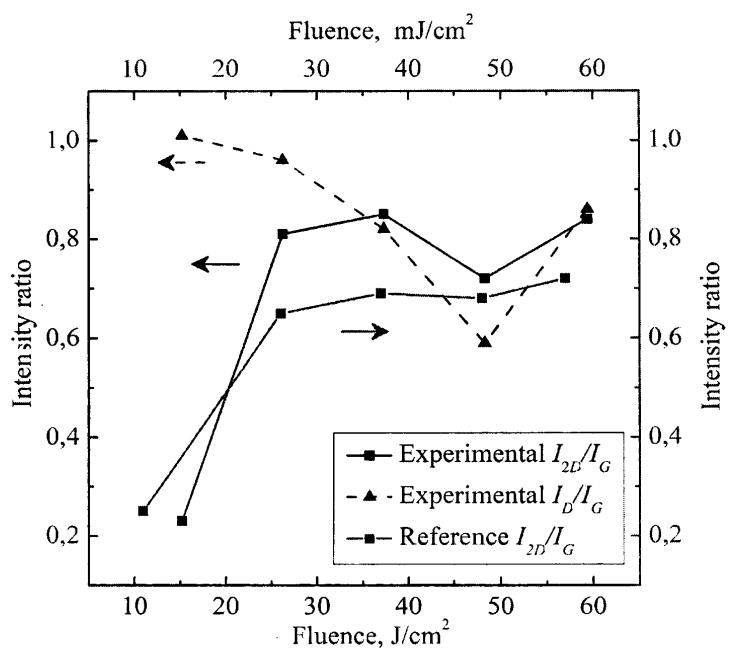


Фиг.1

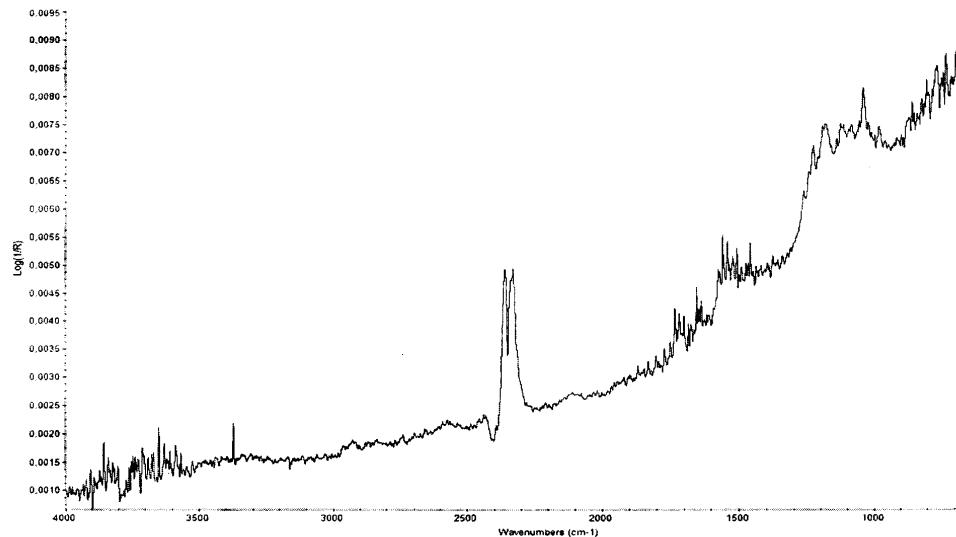


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4