

ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

На правах рукописи



Осипов Антон Владиславович

Лазерный синтез линейных углеродных структур

Специальность: 1.3.19. Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Владимир – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

- Научный руководитель:** **Кучерик Алексей Олегович**
доктор физико-математических наук, доцент, проректор по научной работе и цифровому развитию федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых".
- Официальные оппоненты:** **Хайдуков Евгений Валерьевич**
доктор физико-математических наук, проректор по науке и инновациям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
- Поляков Дмитрий Сергеевич**
кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий инженер федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «06» октября 2025 года в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.223.03 при ИОФ РАН по адресу: г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <https://diss.gpi.ru/all/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.223.03,
канд. физ.-мат. наук
тел.: +7 (499) 503-8780



Осадчий
Александр
Валентинович

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Искусственно синтезированные наноматериалы (НМ) демонстрируют сильную размерную зависимость своих физических, химических и механических свойств, по отношению к объемным материалам, из которых они изготовлены и по этой причине широко распространены в различных областях современной науки и техники. Несмотря на разнообразие методов получения таких объектов, способы синтеза, позволяющие управлять их конечными свойствами, а также методы хранения подобных структур остаются актуальными направлениями, как фундаментальных, так и прикладных исследований. Наиболее перспективными задачами в этой области нанотехнологий (НТ) являются способы синтеза нанобъектов, находящихся в стабилизированном состоянии, с заранее заданными свойствами. Необходимо отметить, что НМ и НТ стали новой междисциплинарной областью науки и техники, требующей одновременного использования различных подходов, а методы воздействия лазерного излучения на вещество, и получения за счет этого материалов с новыми свойствами – отдельным и активно развивающимся направлением.

В качестве отдельного класса материалов, получивших наибольшее распространение в НТ, можно выделить углеродные аллотропы и их наноразмерные модификации. Открытие нанотрубок, фуллеренов, проводящих полимеров, а также появление графена является основным примером знаковых научных результатов в области нанотехнологий.

Углеродные структуры широко изучаются с целью создания новых видов материалов/нанокомпозитов с беспрецедентными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Наночуглеродные материалы описываются как превосходящие по целому ряду свойств, возникающих из-за их уникальной равномерно распределенной структуры, состоящей из правильных пяти-шестиугольных sp^3 , sp^2 и в некоторых случаях одномерных sp -элементов [1, 2].

Синтез наноструктур с применением метода лазерной абляции массивного образца в объеме буферной среды – востребованный инструмент современных нанотехнологий. Данный метод позволяет сделать лазерный эксперимент максимально

гибким для прецизионного контроля параметров, создаваемых наноструктур, с сохранением стехиометрии и фазового состава исходной мишени.

Управление процессам лазерного синтеза, определяющими состав и структурную топологию нанообъектов, позволяет тонко варьировать их конечные параметры. Это имеет большое значение при создании готовых фотонных элементов и разработки устройств, функционирующих на новых физических принципах.

Развитию этой области лазерных технологий, разработке методов синтеза наноструктурированных материалов, их хранения, изучению их свойств и управлению их конечными параметрами и посвящена настоящая диссертация.

Степень разработанности темы исследования.

В диссертации изучаются вопросы лазерного синтеза линейных углеродных цепей, как с позиции фундаментальной физики взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и в прикладных аспектах, с точки зрения получения устойчивых структур и исследования их электрооптических свойств. В процессе синтеза таких цепей необходимо следовать концепции компенсации нестабильности линейных структур посредством некоторого внешнего воздействия (управление полем, механическая стабилизация и т.д.). Изучение особенностей лазерных экспериментов позволило разработать схему синтеза углеродных цепей, основанную на абляции аморфного углеродного материала (шунгитного углерода) в жидкость. При этом показано, что возможно достижение стабилизации углеродных объектов, за счет присоединения к концам линейных объектов наночастиц благородных металлов.

Изучены электрооптические свойства углеродных цепей, стабилизированных золотыми агломератами. Одноатомные линейные цепочки, зафиксированные обоими концами на поверхностях наночастиц золота и нанесенные на твердую подложку, демонстрируют изменение своих спектральных характеристик (спектр поглощения и люминесценции), в зависимости от количества атомов в линейной части одномерной цепочки.

Изучены оптические характеристики углеродных пленок, состоящих из карбиновых цепей, особенно выделяется высокая анизотропия поглощения поляризованного света высокоориентированными образцами.

Целью диссертационной работы является разработка способа лазерно-индуцированного синтеза протяженных линейных цепочек углерода с их стабилизацией

наночастицами благородных металлов, реализация эксперимента по формированию таких структур в коллоидных системах и их осаждение на твердой диэлектрической подложке, исследование процессов возбуждения экситонов на квазиодномерных углеродных массивах.

Описание фундаментального взаимодействия лазерного излучения с веществом, процессов самосборки наноструктур и возбуждения нестационарных квантовых эффектов являются главными направлениями исследований в рамках диссертационной работы и нацелены на решение следующих задач:

- лазерный синтез линейного цепочечного углерода с его последующей стабилизацией металлическими наночастицами;
- создание экспериментальных схем по осаждению получаемых наноструктур;
- изучение процессов поглощения поляризованного света образцами в системе высокоориентированных квазиодномерных линейных систем.

Методология и методы исследования.

Для обеспечения анализа получаемых наноструктур в данной работе проводилась диагностика исследуемых материалов с применением неразрушающих методов. К числу применяемых методов относятся: атомно-силовая микроскопия (АСМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), фотолюминесценция в том числе с временным разрешением (TRPL) и определением интегрального значения регистрируемых спектров. Также активно использовались высокоточные методики оптических и электрофизических измерений, в том числе с модификацией установок, для определения оптоэлектрических свойств осаждаемых тонких пленок. Для визуализации области воздействия лазерного излучения на углеродные мишени применялась диагностическая система наблюдения – «лазерный монитор» с регистрацией лазерно-индуцированных в реальном масштабе времени.

Анализ экспериментальных данных осуществлялся с использованием программных пакетов MatLab и Origin, что позволило эффективно обработать и визуализировать результаты исследований. Такой комплексный подход к методам исследования обеспечил всестороннее понимание свойств, синтезированных наноструктур и способствовал получению достоверных и обоснованных результатов.

Научная новизна работы заключается в получении комплекса новых экспериментальных и теоретических результатов, позволяющих изучить алгоритмы синтеза протяженных линейных углеродных цепей, а также в подробном изучении фундаментальных физических процессов, влияющих на конечные свойства получаемых объектов в наноразмерном масштабе. Результаты, описывающие новизну диссертационной работы, могут быть сгруппированы следующим образом:

1. Разработан двухстадийный метод лазерно-индуцированного синтеза линейных углеродных наноструктур. Показана возможность управления их структурными свойствами за счет изменения условий лазерного воздействия.

2. Показано, что фрагментация частиц шунгита в коллоидных системах с добавлением наночастиц золота, обеспечивают стабилизацию пучков линейных углеродных цепей, что препятствует их сворачиванию и превращению в другие формы.

3. Впервые продемонстрирована возможность формирования наноразмерных кристаллов, состоящих из параллельных массивов линейных углеродных цепей. Показано, что такой кристалл сохраняет свойства молекулярной структуры, и в нем возможно оптическое возбуждение экситонов, при накачке на длинах волн 370 – 390 нм.

4. Показано, что прикрепление к концам углеродных цепей золотых наночастиц приводит к легированию первых электронами, при этом интенсивность люминесценции подобных комплексов вырастает на порядок, относительно цепей, стабилизированных водородом.

5. Впервые показано, что комплексы из наночастиц золота и линейного углерода имеют спектры фотолюминесценции смещенные не только в «красную» область относительно излучения накачки, но и в «голубую» сдвинутую на 30 – 80 нм от длины волны лазера возбуждения 532 нм, обеспечивающего эффективную накачку структур плазмонами.

6. Экспериментально подтверждено, что ориентированный пучок линейных цепей взаимодействует с линейно поляризованным лазерным излучением в субволновом масштабе.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Экспериментально доказана эффективность методов лазерной абляции в жидкости для получения углеродных частиц с узкой размерной дисперсией, что открывает возможности для создания высококачественных наноматериалов для применения их в различных областях, таких как электроника, фотоника и оптоэлектроника.

2. Предложенный метод лазерного синтеза углеродных наночастиц с сохранением степени кристаллизации исходного материала способствует получению более устойчивых и функционально активных материалов, которые могут быть применены в создании катализаторов и новых типов энергосберегающих устройств.

3. Экспериментально подтвержденный эффект стабилизации линейного углерода в коллоидных системах за счет добавления наночастиц золота может привести к разработке новых методов создания высокоэффективных материалов с уникальными электрооптическими свойствами для применения в сенсорах и других нанотехнологиях.

4. Доказанная зависимость поглощения поляризованного света от угла поляризации для ориентированных систем углеродных цепей открывает возможности для создания более чувствительных оптических приборов и систем, что является важным аспектом в области оптики, спектроскопии и фотомодификации материалов.

5. Исследование условий возбуждения экситонов в цепочечных углеродных структурах, включая возможность генерации нестационарных экситонных состояний в объеме углеродного квазикристалла, открывает новые перспективы для разработки высокоэффективных устройств фотоники. Возможность управлять экситонными свойствами может привести к созданию новых типов лазеров, фотодетекторов и других оптоэлектронных компонентов, что является актуальным направлением в области квантовой оптики и нанофотоники.

Таким образом, в рамках работы представляется конкретный метод синтеза наноструктур с активно выраженными квантовыми свойствами. Эксперимент с высокой степенью повторяемости результатов позволяет говорить о готовой конкретной методике синтеза стабилизированных линейных углеродных цепей с необходимыми свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Метод абляции в воду углеродных мишеней с различной степенью графитизации под действием высокоэнергетического лазерного излучения с интенсивностью от 10^6 до 10^8 Вт/см² позволяет получать устойчивые коллоидные системы, содержащие углеродные наночастицы с контролируемыми размерами от 50 ± 30 нм до 1300 ± 30 нм с сохранением степени кристаллизации и гибридизации исходного материала.

2. Лазерная фрагментация углеродных коллоидных систем с применением излучения с длиной волны 1060 нм и длительностью импульса до 100 нс, в умеренном диапазоне интенсивности от 10^5 до 10^7 Вт/см² позволяет реализовать эффективный синтез линейных углеродных цепочечных структур с длиной от 10 до 100 атомов. Наночастицы золота, добавленные в исходную коллоидную систему, обеспечивают стабилизацию пучков линейных цепей, закрепленных между ними, в этом случае длина структуры может достигать 100 нм.

3. Формируемые в коллоидных системах структуры являются молекулярными кристаллами с постоянными решетки от 9,26 Å до 12,5 Å, сформированными за счет действия Ван-дер-Ваальсовых сил между параллельными углеродными цепями, закрепленными в виде гексагональных ячеек на поверхности золотых частиц. Такие структуры имеют спектры люминесценции типичные для линейных углеродных цепей с количеством атомов от 8 до 24, что определяется свечением участков между искажениями цепи.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем современного научно-исследовательского оборудования, методами и методиками обработки результатов и подтверждается публикациями в ведущих научных журналах и выступлениями на научных конференциях.

Основные результаты работы опубликованы в научных журналах «Scientific Reports», «Chemical Physics and Physical Chemistry», «Optical and Quantum Electronics», «Journal of Nanoparticle Research», «Journal of Nanomaterials», «Оптика и спектроскопия», «Квантовая электроника», «Доклады Академии Наук», «Известия РАН. Серия физическая», «Laser Physics», докладывались на 5-й Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2016), 16-й, 17-й и 18-й

международных конференциях Оптика Лазеров (Санкт-Петербург, Россия, 2014, 2016, 2018), VI и VII международном симпозиуме «Современные проблемы лазерной физики» (Новосибирск, Россия, 2013, 2016), Международной конференции ICONO/LAT-2016 (Минск, Республика Беларусь, 2016), V российско-китайском семинаре по лазерной физике и фотонике RCWLP&P-2015 (Новосибирск, Россия, 2015), международных конференциях ALT'17, ALT'24 (Пусан, Корея, 2017; Владивосток, Россия 2024), VIII международной конференции LANE 2014 (Фьёрт, Германия, 2014), VIII российско-китайском симпозиуме по лазерной физике и фотонике (Казань, Россия, 2018), симпозиуме PIERS 2017 (Санкт-Петербург, Россия, 2017), международной конференции по нанофотонике, метаматериалам и фотовольтаике (Тринидад, Куба, 2020).

По материалам диссертации опубликовано 29 работ, 12 из которых входят в индекс цитирования WoS и Scopus, 6 – в изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации, 2 публикации, не входящие ни в индекс цитирования WoS и Scopus, ни в число рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации, 9 публикаций в сборниках материалов научных конференций.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 140 наименований, в том числе 20 работ автора. Материал диссертации изложен на 125 страницах, сопровождается 46 рисунками и 1 таблицей.

Личный вклад.

В диссертации представлены результаты исследований, посвященные синтезу линейных стабилизированных углеродных нитей, реализованные автором лично и/или под его непосредственным руководством. Большая часть экспериментальных данных, касающиеся получения/фрагментации/стабилизации коллоидных частиц, а также их осаждения и их агломератов на поверхности твердой подложки, включая изучение их морфологических, оптических и электрических характеристик, получена в сотрудничестве с коллегами кафедры физики и прикладной математики ВлГУ.

Математическое моделирование оптических и электрофизических свойств реализовывалось с коллегами из Университета Вестлейк, Китай. Исследование взаимодействия получаемых структур с поляризованным светом проводилось совместно с исследователями из СПбГУ, Санкт-Петербург. Измерения на просвечивающем

электронном микроскопе (ПЭМ) проводились на базе ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва. Исследования люминесценции образцов при критически низкой температуре проводились в Сколковском институте науки и технологий (Сколтех), Москва.

2. СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении описывается актуальность диссертационной работы, её основные цели и задачи, определена основная методика научных исследований, проведена оценка уровня научной составляющей работы, обсуждается практическая значимость и перспективы дальнейшего развития изучаемой тематики, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведено краткое содержание по главам.

В первой главе приводится краткий литературный обзор, посвященный синтезу наноструктур в целом и целого спектра углеродных аллотропов в частности. Подробно описываются варианты их применения в различных областях науки и техники, например, при создании солнечных элементов или при организации каталитических процессов химических реакций, при создании объектов и покрытий из наноструктурированной керамики, при разработке ёмких аккумуляторов и конденсаторов, при разработках в рамках военно-промышленного комплекса. Рассмотрены общие методы синтеза и хранения наноструктур, с обсуждением их недостатков и преимуществ. Подробно представлены методы, связанные с лазерно-индуцированным синтезом нанообъектов, описаны общие механизмы самосборки и самоорганизации наноструктур, освещено многообразие форм углеродных аллотропов. Описаны примеры синтеза цепочечных углеродных структур с sp-гибридизацией (линейные структуры) с наличием уникальных магнитных, электродинамических и электротехнических свойств. В рамках литературного обзора проанализирована возможность создания тонкопленочных структур, на основе синтезируемых углеродных наноструктурированных объектов для реализации эффекта гигантского комбинационного рассеяния.

Во второй главе описывается процесс взаимодействия лазерного излучения с поверхностью углеродных мишеней как на воздухе, так и в жидкости с целью получения коллоидного раствора, содержащего микро- наночастицы с большим количеством дефектов, для их дальнейшего лазерного фрагментирования и синтеза одномерных структур.

Процесс облучения поверхности образца шунгита лазерным излучением позволил последовательно реализовать различные этапы её модификации, которые регистрировались с использованием диагностической системы наблюдения – «лазерный монитор».

После лазерного воздействия поверхность мишени исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. При диаметре лазерного пятна 1 мм на поверхности образца в центре каверны образовывались глобулы диаметром 2-5 мкм (рис. 1а), совместно с глобулами наблюдалось формирование волокон. С увеличением плотности мощности лазерного излучения в центре каверны возникала застывшая пористая пленка расплава (рис. 1б). При воздействии лазерным пучком с диаметром 250 мкм, в центре каверны образовывались структуры, показанные на рисунке 1с, наиболее типичные для неупорядоченного роста пленок при обратном осаждении, образовавшихся в процессе абляции, паров вещества.

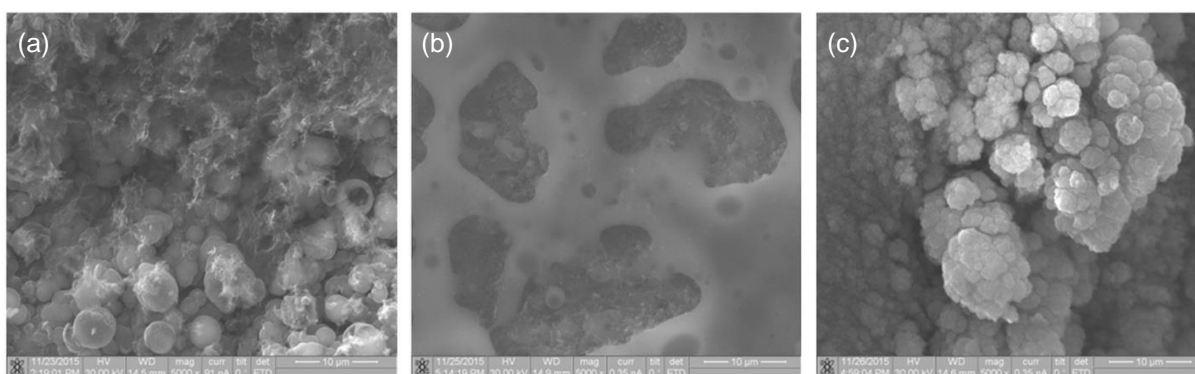


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности шунгита после лазерного воздействия: длительность импульса – 1 мс, энергия в импульсе – 5 Дж, частота повторения импульсов – 50 Гц. Диаметр лазерного пучка на поверхности мишени: а) 1 мм; б) 500 мкм; с) 250 мкм.

Скорость сканирования лазерного пучка по поверхности образца – 250 мкм/с.

Анализ структурных особенностей поверхности образца в области лазерного воздействия проводился по спектрам комбинационного рассеяния с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra Spectra и показан на рис. 2.

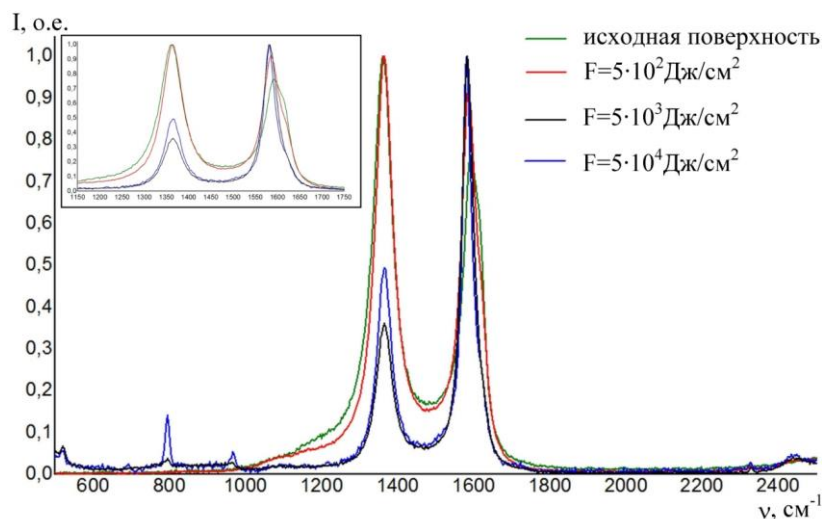


Рисунок 2 – Нормированные спектры комбинационного рассеяния для исходного образца шунгита и для областей лазерного воздействия с различной плотностью энергии F , Дж/см² (показаны справа наверху). В левом верхнем углу на вкладке показаны центральные пики спектров.

В рамках работы было проанализировано распределение частиц по размерам с помощью анализатора размеров частиц по интенсивности динамического рассеяния света – Horiba LB-550.

Для дальнейшего облучения использовалась коллоидная система, содержащая наночастицы углерода, размером не более 100 нм, для чего коллоиды обрабатывались на центрифуге с селекцией по размерам, концентрация частиц в системе составляла 1 мкг/мл. Экспериментально показано, что частицы с таким размером сохраняют структуру исходного материала; при этом увеличение количества дефектов кристаллической решетки позволяет достаточно успешно производить фрагментацию данных частиц при сравнительно умеренных интенсивностях лазерного воздействия.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования, направленные на реализацию метода коллоидного синтеза микроскопически длинных линейных углеродных цепей (карбинов), их стабилизацию и анализ структурных и оптических свойств. Метод синтеза основан на формировании углеродных нитей путем вторичной фрагментации углеродного коллоидного раствора. Стабилизация получаемых структур реализовывалась посредством добавления в систему наночастиц благородных металлов. В результате проведенных экспериментов, в спектрах комбинационного рассеяния и фотолюминесценции наблюдалось наличие полииннового аллотропа углерода.

Для синтеза карбиновых структур применялась методика, состоящая из двух этапов. На первом этапе (по методике из второй главы) в результате лазерной абляции образца шунгита, помещенного в дистиллированную воду, синтезировался коллоидный раствор разориентированных кластеров углерода.

На втором этапе эксперимента в систему добавлялись наночастицы золота, диаметром порядка 10 нм (рис. 3b и 3c). Наночастицы золота прозрачны для лазерного излучения такой длины волны из-за их небольшого размера. Золото-углеродный коллоид далее подвергался дальнейшему облучению наносекундными лазерными импульсами (волоконный лазер Yb, центральная длина волны 1,06 мкм, длительность импульса 100 нс, частота повторения импульса 20 кГц, энергия импульса до 1 мкДж, временной промежуток между импульсами ~1 мкс), которые вызывают фрагментацию углеродного компонента смешанного коллоида. Длинные линейные углеродные цепи образуются путем самосборки в периферийном объеме. Для образования карбина характерна значительная потеря цвета раствора (рис. 3d). Линейные углеродные цепи стабилизируются за счет их растяжения золотыми наночастицами.

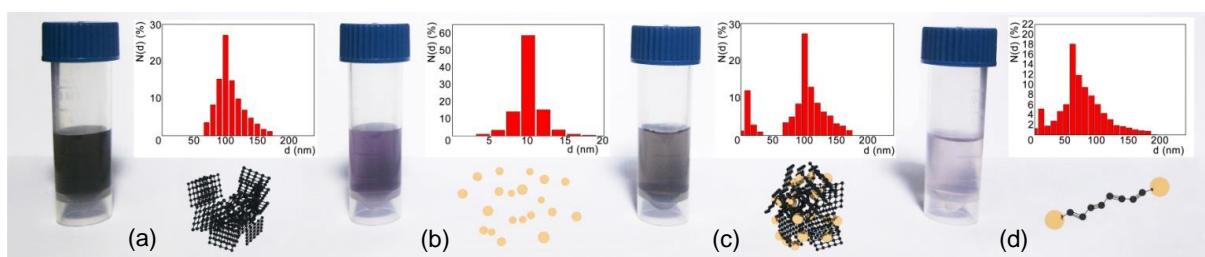


Рисунок 3 – Поэтапный синтез и стабилизация углеродных цепей.

Полученные коллоидные растворы были изучены методом спектрофотометрии. Спектры поглощения растворов, содержащих углеродные цепи (рис. 4а), обладают ярко выраженной полосой поглощения углерода в характерном диапазоне длин волн ~240-350 нм и полосой, соответствующую плазмонному поглощению наночастиц золота (~510 нм). На вставке к рис. 4а видно, что наибольшая величина поглощения обнаруживается в спектральной полосе в районе 240 нм. Эта полоса соответствует поглощению света линейными углеродными цепями, содержащими 10 атомов. В частности, наблюдаются локальные максимумы поглощения в спектральном диапазоне 240-450 нм, характерные для линейных цепочек атомов углерода C10 - C26, которые могут быть точно аппроксимированы функциями Гаусса.

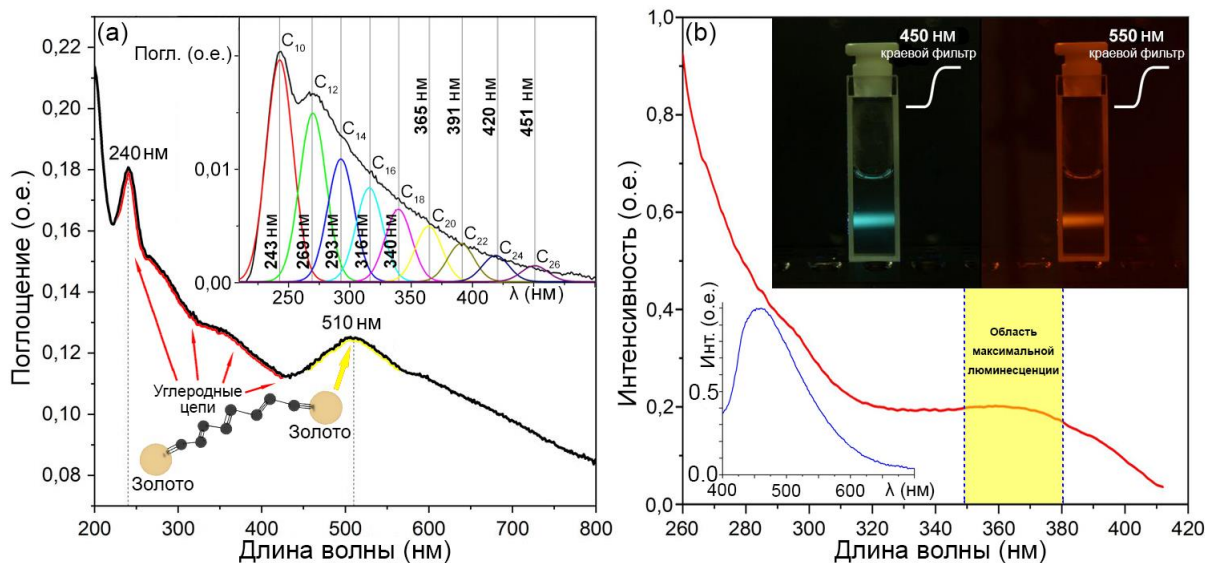


Рисунок 4 – Оптическое исследование коллоидного раствора.

Дальнейшее изучение структурных свойств синтезированных углеродных цепочек позволило проанализировать их спектры фотолюминесценции. Максимальная амплитуда поглощаемой накачки зафиксирована на длине волны 442 нм, а длина волны накачки варьировалась в диапазоне от 260 до 430 нм. Характерный рост эмиссионного сигнала был обнаружен на длинах волн возбуждения 320-430 нм (рис. 4b, красная линия). Это характерно для возбуждения фотолюминесценции через переходы между наивысшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) с последующей рекомбинацией HOMO-LUMO на 442 нм. Интересно отметить, что, что ширина запрещенной зоны в линейных углеродных цепях чувствительна к длине цепи. Дальнейшее осаждение на подложку (плавленое кварцевое стекло) реализовывалось капельным методом. На рис. 5а показано возбуждение фотолюминесценции, обнаруженной на длине волны 442 нм, а также спектр фотолюминесценции, возбужденной на длине волны 370 нм. Спектры характерны для молекулярных систем: спектры перекрываются, четко наблюдается зеркальная симметрия Левшина. Стоксов сдвиг, вызванный безызлучательными релаксационными процессами, составляет около 4400 см^{-1} . Максимумы излучения при 410, 435 и 465 нм соответствуют переходам HOMO \rightarrow LUMO в углеродных цепочках, состоящих из 8, 10 и 12 атомов соответственно. Мы аппроксимировали наблюдаемую широкую полосу фотолюминесценции набором гауссовых пиков, соответствующих разной длине углеродных цепочек. В предположении равного уширения всех гауссовых пиков, была

построена функция распределения длин прямолинейных участков углеродных цепочек, нанесенных на поверхность (рис. 5с).

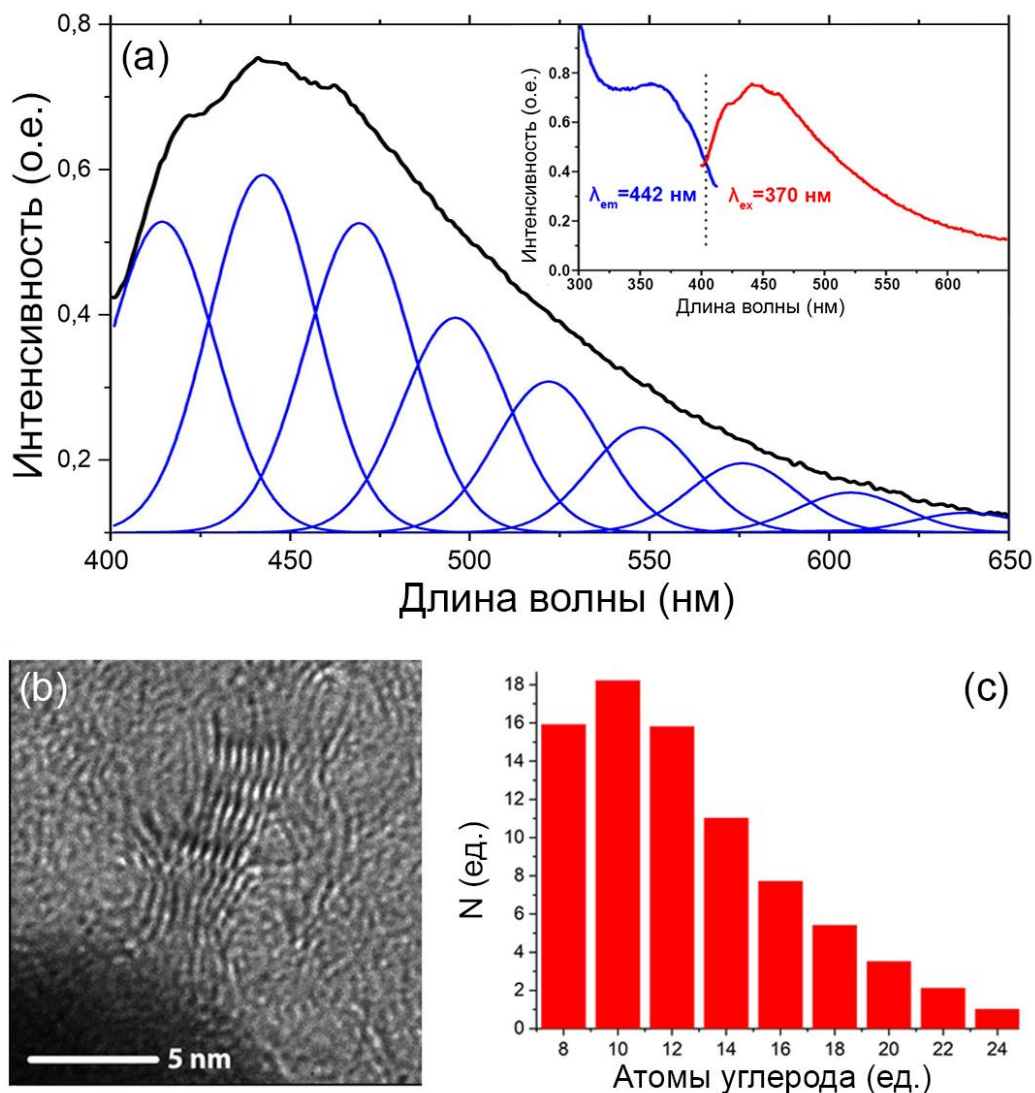


Рисунок 5 – Исследование осажденных цепей: (а) Спектр фотолюминесценции карбиновой пленки, (б) ПЭМ-изображение исследуемой пленки карбина, (с) распределение длины осажденных углеродных цепей.

Область исследования показана на рис. 5б. Можно идентифицировать цепочки, содержащие 8, 10 и 12 атомов. Предполагая линейную зависимость энергии НОМО-LUMO от числа атомов в цепи и, учитывая, что концентрация углеродных цепочек заданной длины пропорциональна величине соответствующего гауссова пика – описано поведение наблюдаемой полосы фотолюминесценции суперпозицией спектров излучения широкого распределения линейных углеродных цепочек (рис. 5с). Видно, что в спектре наиболее часто встречаются прямые линейные цепочки из 10 атомов. Очень

важно отметить, что практически все наблюдаемые линейные участки осаждаемых углеродных цепочек содержат четное число атомов, что соответствует правилу селекции для разрешенных переходов.

В четвертой главе представлены результаты исследования осажденных полииновых цепочек углерода, стабилизированных золотыми наночастицами, содержащих от 8 до 24 атомов, и их фотолюминесценция. Для подготовки исследуемых образцов была применена методика из третьей главы диссертации. Стабилизация линейных углеродных цепей достигалась путем добавления в раствор сферических НЧ золота.

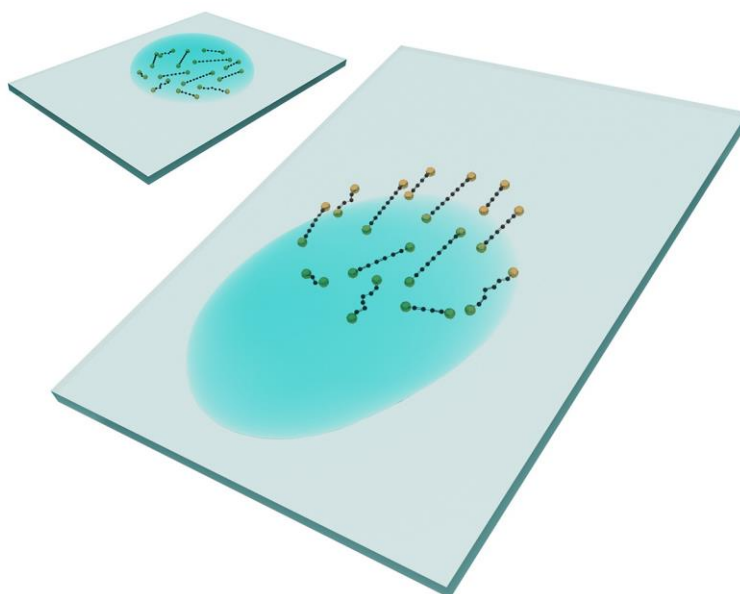


Рисунок 6 – Методика формирования высокоориентированной карбиновой пленки.

Схема осаждения (рис. 6) позволила создать структуру, представляющую собой пучок параллельных углеродных цепей. Исследование полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволяет четко их идентифицировать (рис. 7).

В рамках ряда экспериментов был зафиксирован пучок параллельных углеродных цепочек длиной более 40 нм. Ансамбль углеродных цепочек в пучке образует одномерный Ван-дер-Ваальсов кристалл, где расстояние между соседними цепочками превышает межатомное расстояние в одной цепочке примерно в 3,6 раза.

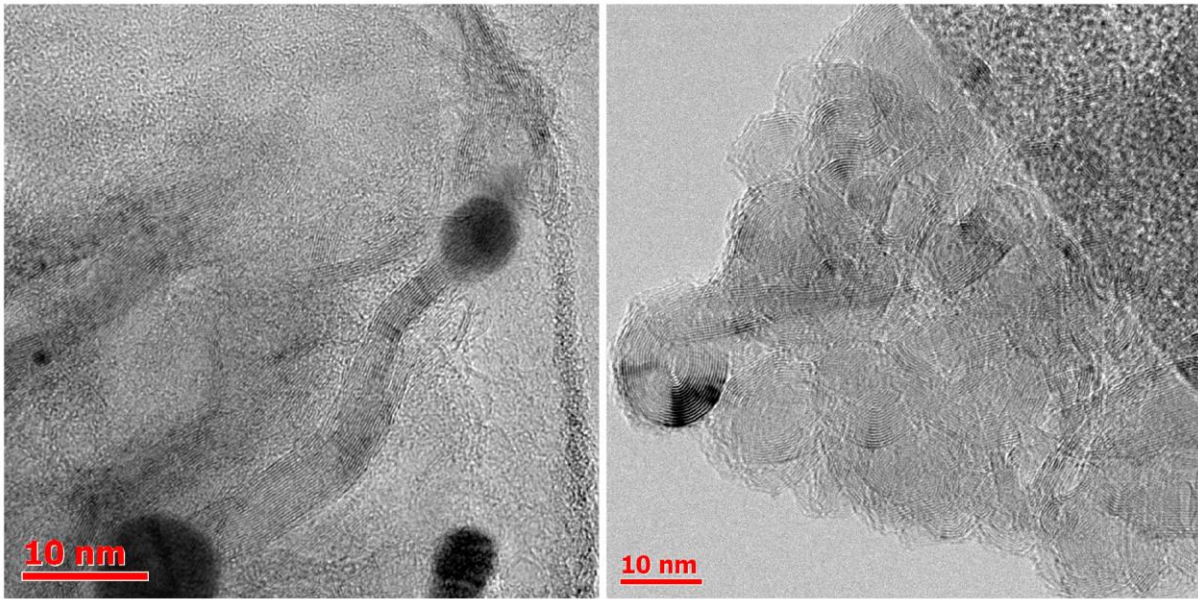


Рисунок 7 – ПЭМ-изображения осажденной коллоидной системы.

Был реализован эксперимент измерения зависимости интенсивности фотолюминесценции от угла поляризации возбуждающего излучения, схема представлена на рис. 8а. Угол между плоскостью поляризации оптического возбуждения и осью ориентации карбиновых цепочек изменялся с помощью вращающейся полуволновой пластины. Из рис. 8б хорошо видно, что образец обладает сильно анизотропным поглощением света, что проявляется в сильной зависимости интегральной интенсивности люминесценции от угла поляризации возбуждающего света.

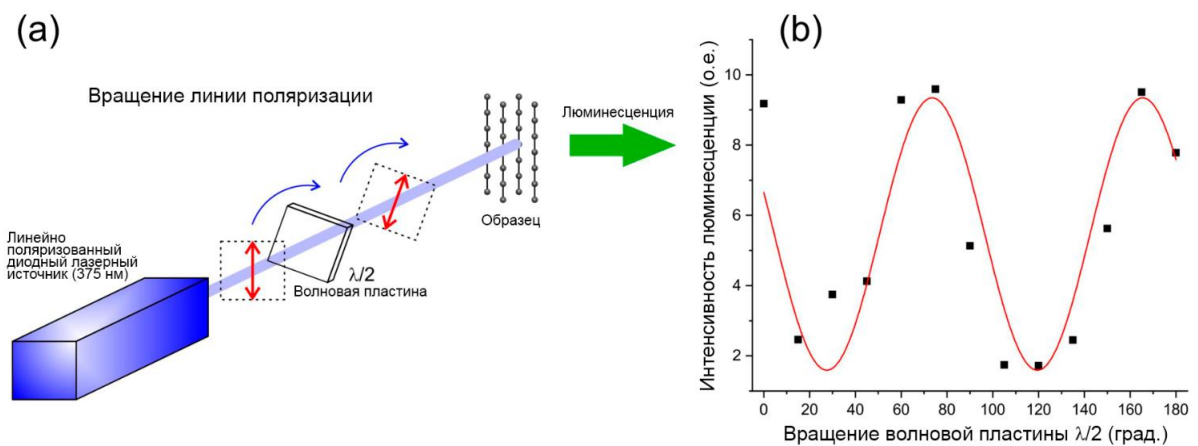


Рисунок 8 – Экспериментальная установка для измерений фотолюминесценции и их результаты.

Эксперимент, описывающий изменение зависимости интенсивности фотолюминесценции пленки из карбиновых цепочек от угла поляризации возбуждающего света, демонстрирует анизотропию распределения её оптических свойств.

Еще одна особенность карбина, стабилизированного золотыми наночастицами, заключается в значительном увеличении интенсивности его фотолюминесценции, которая на порядок превышает аналогичный показатель для образцов без золота.

Анализ интенсивности фотолюминесценции (рис. 9а) показал дискретность резонансов, соответствующих углеродным цепочкам разной длины. Самый низкоэнергетический оптический переход смещался в красную сторону с увеличением длины цепочки. При понижении температуры до 4 К (рис. 9б) на вершине каждого широкого пика ФЛ появлялась очень четкая и своеобразная тонкая структура. Почти идентичные триплетные формы сигналов наблюдались для цепочек из 10, 12 и 14 атомов. Сильный и очень узкий пик с полной шириной на полувысоте (FWHM) всего 3-4 мэВ имел два более широких нижних сателлита, сдвинутых примерно на 15 и 25 мэВ в сторону более низких энергий.

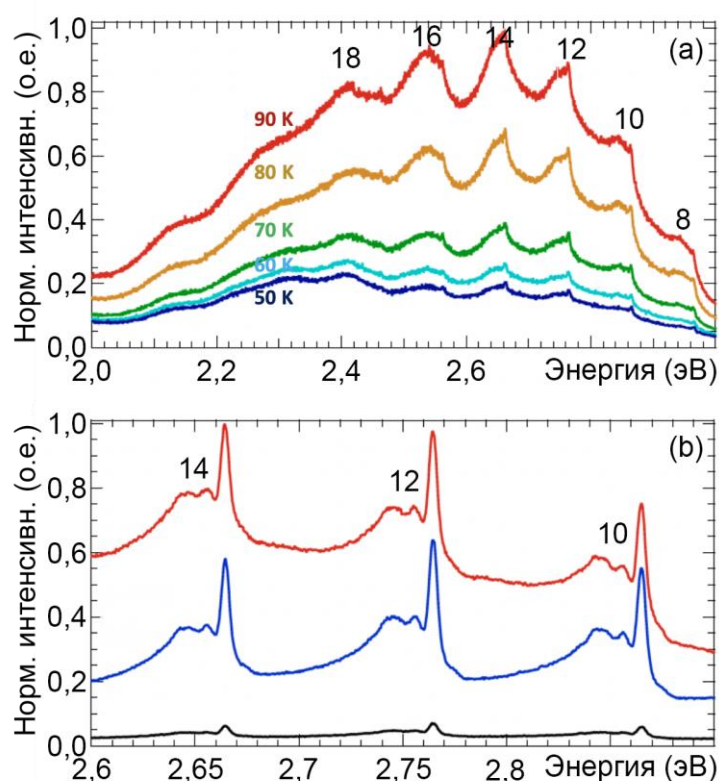


Рисунок 9 – Спектры фотолюминесценции полииновых цепочек различной длины (число атомов в цепочке указано сверху соответствующего спектрального резонанса).

Триплетные пички, возникающие при понижении температуры, свидетельствуют об экситонных переходах. Важно отметить, что классическое определение энергии связи экситона как разности энергии перехода для электронно-дырочной пары, разделенной бесконечным расстоянием, в нашем случае неприменимо, так как электрон и дырка не могут быть разделены более чем на несколько нанометров в Ван-дер-Ваальсовом нанокристалле, состоящем из нескольких углеродных цепочек. Величина, имеющая отношение к нашим экспериментальным наблюдениям, представляет собой скорее тепловую энергию диссоциации экситона. Она характеризует разность энергий перехода между электроном и дыркой, принадлежащими к одной углеродной цепи, и между электроном и дыркой, расположенными в разных (соседних) углеродных цепочках.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод лазерно-индуцированного испарения позволяет реализовать экстремально высокие температуры в области взаимодействия электромагнитного излучения с веществом мишени, при которых углеродные частицы, в процессе эксперимента могут превратиться в пары углерода, а при наличии каталитической добавки (частицы благородных металлов) возможен синтез двойных/тройных соединений углерод-металл.

Рассмотрена возможность синтеза линейных углеродных структур, предложен метод их осаждения на поверхность кварцевой подложки, изучены их электрический и оптические свойства.

В качестве **итогов**, можно отметить, что экспериментальные результаты, представленные в данной диссертационной работе, существенно дополняют и расширяют знания об оптических и электрических свойствах линейных углеродных структур. В качестве объектов исследования были выбраны линейные углеродные цепи, что объясняется их уникальными оптическими и электрическими характеристиками, а также значительной зависимостью этих свойств от размеров, ориентации в пространстве и выбора стабилизирующих концевых групп. В работе были исследованы методы лазерного синтеза карбиновых цепей в коллоидных системах, их осаждение и изучение электрических и оптических свойств. Результаты обладают важной научной и практической ценностью для лазерной физики, особенно в разработке методов синтеза sp-гибридизированного углерода, позволяющих создавать тонкие пленки и покрытия с

управляемыми свойствами, а также открывают перспективы для создания новых структур путем их интеграции с другими системами.

Рекомендации связаны с дальнейшим изучением методов синтеза и свойств углеродных линейных наноструктур. Необходимо уделить внимание более глубокому пониманию процессов, протекающих во время лазерной абляции и фрагментации. Рекомендуется провести эксперименты, сосредоточенные на механизмах превращения углеродных частиц в атмосфере газов при различном давлении. Кардинальное изменение параметров среды окажет сильное влияние на процесс синтеза, а, следовательно, и на конечное распределение размеров и морфологию получаемых наночастиц. Эти данные помогут не только оптимизировать существующие методы, но и разработать новые технологии синтеза.

Более детальный анализ взаимодействий между углеродными наноструктурами и каталитическими добавками позволит глубже понять уровень влияния модификации на оптические и электрические свойства углеродных цепей. Исследование различных благородных металлов и их сплавов даст возможность гораздо точнее управлять свойствами синтезируемых наночастиц, например, их электропроводностью и люминесценцией, что чрезвычайно важно для их применения в электронике и фотонике.

Рекомендуется разработать прототипы устройств, в которых линейные углеродные цепи могут быть использованы, например, в качестве активных элементов для сенсоров, фотовольтаических ячеек и оптических компонентов. Комплексное исследование электрических и оптических свойств в этих системах позволит понять их потенциальные применения и адаптировать технологии под требования промышленности. Также будет полезным создать междисциплинарные проекты, объединяющие специалистов в области физики, материаловедения и инженерии для реализации практических приложений на основе полученных результатов.

С точки зрения **перспектив дальнейшей разработки темы**, за материалами, изучаемыми в диссертационной работе, стоит большой потенциал применения их в создании высокопроизводительных транзисторов, сенсоров и других устройств, которые могут существенно изменить рынок современной электроники. Разработка устройств на основе углеродных материалов может привести к созданию более быстрых, компактных и эффективных элементов, а их уникальные электрические и оптические свойства обеспечат создание адаптивных фотонных устройств и сенсоров нового поколения.

В рамках диссертационной работы рассмотрена возможность синтеза линейных углеродных структур, предложен метод их осаждения на поверхность кварцевой подложки, изучены их электрический и оптические свойства.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Экспериментально подтверждено, что применение методов лазерной абляции в жидкость при воздействии импульсным высокоэнергетическим лазерным излучением позволяет получать частицы с узким размерным распределением в диапазоне 50 – 1300 нм.

2. Предложен метод лазерного синтеза углеродных наночастиц с сохранением степени кристаллизации исходного материала.

3. Показана возможность управляемого изменения размеров наночастиц от 10 до 100 нм в зависимости от условий лазерной фрагментации коллоидных систем с начальными размерами частиц 50 – 1300 нм.

4. Экспериментально продемонстрировано что лазерная фрагментация углеродных коллоидных систем позволяет синтезировать линейный углерод, а добавление наночастиц золота в коллоидный раствор обеспечивает стабилизацию получаемых цепей.

5. Предложен метод капельного осаждения высокоориентированных стабилизированных углеродных цепей на твердую поверхность за счет прилипания границы капли и дальнейшего движения по наклонной поверхности.

6. Доказано, что легирование системы пучков карбиновых структур золотыми наноструктурами позволяет допировать систему свободными электронами, что на порядок усиливает её люминесценцию.

7. Экспериментально подтверждено, что поглощение поляризованного света ориентированной системой углеродных цепей сильно зависит от угла его поляризации.

8. Получен экспериментальный результат, подтверждающий факт наличия экситонов в углеродном молекулярном кристалле и время жизни таких состояний ~ 1 пс.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hamidreza, A. Buckling strain effects on electronic and optical aspects of pentagraphene nanostructure / A. Hamidreza, N. Mosayeb, F. Negin // Superlattices and Microstructures. – 2019. – Vol. 133. – № 5. – P. 106217.
2. Chemistry of carbon nanotubes / D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106. – № 3. – P. 1105-1136.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus:

1. Polarization-Sensitive Photoluminescence from Aligned Carbon Chains Terminated by Gold Clusters / A. Kucherik, **A. Osipov**, V. Samyshkin [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2024. – Vol. 132. – № 5. – P. 056902. DOI: 10.1103/physrevlett.132.056902.
2. Formation of linear carbon chains in a combined field of an arc discharge and laser radiation / **A. Osipov**, S. Kutrovskaya, V. Samyshkin [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. – 2023. – Vol. 55. – P. 830. DOI: 10.1007/s11082-023-05007-0.
3. Laser Fabrication of Gold-sp-Carbon Films / S. Kavokina, **A. Osipov**, V. Samyshkin [et al.] // *Condensed Matter*. – 2023. – Vol. 8. – № 4. – P. 96. DOI: 10.3390/condmat8040096.
4. Exciton radiative lifetime in a monoatomic carbon chain / S. Kutrovskaya, S. Demirchyan, A. Kavokin, **A. Osipov**, V. Samyshkin, A. Kucherik, S. Baryshev, A. Zasedatelev, P. Lagoudakis, O. Pulci, D. Grassano, I. Gontrani, R. Hartmann, M. Portnoi // *New Journal of Physics*. – 2021. – Vol. 23. – № 3. – P. 033007. DOI: 10.1088/1367-2630/abe505.
5. Exciton energy spectra in polyene chains / S. Kutrovskaya, S. Demirchyan, A. Kavokin, **A. Osipov**, S. Baryshev, A. Zasedatelev, P. Lagoudakis // *Physical Review Research*. – 2021. – Vol. 3. – № 1. – P. 013071. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.013071.
6. Excitonic Fine Structure in Emission of Linear Carbon Chains / S. Kutrovskaya, S. Demirchyan, A. Kavokin, **A. Osipov**, V. Samyshkin, A. Kucherik, S. Baryshev, A. Zasedatelev, P. Lagoudakis, O. Pulci, D. Grassano, I. Gontrani, R. Hartmann, M. Portnoi // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20. – № 9. – P. 6502-6509. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02244.
7. Photosensitive free-standing ultra-thin carbyne-gold films / V. Samyshkin, A. Lelekova, **A. Osipov** [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. – 2019. – Vol. 51. – P. 394. DOI: 10.1007/s11082-019-2114-3.
8. Laser-induced synthesis of nanostructured metal-carbon clusters and complexes / S. Arakelian, S. Kutrovskaya, A. Kucherik, **A. Osipov**, A. Povolotckaia, A. Povolotskiy, A. Manshina // *Optical and Quantum Electronics*. – 2016. – Vol. 48. – P. 505. DOI: 10.1007/s11082-016-0776-7.
9. Reliable and well-controlled synthesis of noble metal nanoparticles by continuous wave laser ablation in different liquids for deposition of thin films with variable optical properties / S. M. Arakelyan, V. P. Veiko, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, **A. V. Osipov**, T. A. Vartanyan, T. E. Itina // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – Vol. 18. – P. 155. DOI: 10.1007/s11051-016-3468-0.
10. The Synthesis of Hybrid Gold-Silicon Nano Particles in a Liquid / S. Kutrovskaya, S. Arakelian, A. Kucherik, **A. Osipov**, A. Evlyukhin, A. Kavokin // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 10284. – P. 1-6. DOI: 10.1038/s41598-017-09634-y.
11. Nanocomposite Metamaterials Based on Self-assembled Titanium Dioxide Rolls with Embedded Gold Nanoparticles / S. Kutrovskaya, A. Kucherik, **A. Osipov**, V. Samyshkin, A. Istratov, A. Kavokin // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 7023. – P. 1-7. DOI: 10.1038/s41598-019-43588-7.

12. Electric field assisted alignment of monoatomic carbon chains / S. Kutrovskaya, I. Chestnov, **A. Osipov**, V. Samyshkin, I. Sapegina, A. Kavokin, A. Kucherik // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – № 9709. – P. 1-7. DOI: 10.1038/s41598-020-65356-8.

Научные статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:

1. Электрофизика углеродных 1D-структур, полученных в лазерном эксперименте: модели и демонстрация / С. В. Гарнов, Д. В. Абрамов, Д. Н. Бухаров, Т. А. Худайберганов, К.С Хорьков, **A. В. Осипов**, С. В. Жирнова, А. О. Кучерик, С. М. Аракелян // Успехи физических наук. – 2024. – Т. 194. – № 2. – С. 115-137. DOI: 10.3367/UFNr.2023.12.039620.

2. Long linear carbon chain - Laser-induced structures and possible applications / S. V. Kutrovskaya, S. M. Arakelian, A. O. Kucherik, **A. V. Osipov**, S. V. Garnov // Laser Physics. – 2019. – Vol. 29. – № 8. – P. 085901. DOI: 10.1088/1555-6611/ab183a.

3. Laser-induced formation of semiconductor nanoparticles and structures / S. Arakelian, S. Zimin, S. Kutrovskaya, A. Kucherik, A. Makarov, **A. Osipov** // Laser Physics. – 2014. – Vol. 24. – № 7. – P. 074002. DOI: 10.1088/1054-660X/24/7/074002.

4. Two-stage laser-induced synthesis of linear carbon chains / A. O. Kucherik, S. M. Arakelian, S. V. Garnov, S. V. Kutrovskaya, D. S. Nogtev, **A. V. Osipov**, K. S. Khorkov // Quantum Electronics. – 2016. – Vol. 46. – № 7. – P. 627-633. DOI: 10.1070/QEL16128.

5. Лазерно-индуцированный синтез металлоуглеродных материалов для реализации эффекта гигантского комбинационного рассеяния / А. Кучерик, С. Аракелян, Т. Вартамян, С Кутровская, **A. Осипов**, А. Поволоцкая, А. Поволоцкий, А. Маньшина // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 2. – С. 285-293. DOI: 10.7868/S0030403416080109.

6. Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость / А. А. Антипов, С. М. Аракелян, С. В. Гарнов, С. В. Кутровская, А. О. Кучерик, **A. В. Осипов** // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – С. 731-735. DOI: 10.1070/QE2015v045n08ABEH015681.

Иные публикации в журналах, не входящие ни в списки индексируемых в Web of Science и Scopus, ни в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:

1. Регистрация динамических процессов лазерного термоупрочнения поверхности изделий в реальном масштабе времени в условиях засветки от лазерного факела при передаче оптического изображения через оптический жгут с помощью лазерного усилителя яркости / С. М. Аракелян, В. Л. Евстигнеев, М. А. Казарян, М. Н Герке., А. Ф Галкин., С. В Жирнова., **A. В. Осипов**, Г. А. Евстюнин, Е. Л. Шаманская // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2018. – № 31-36. – С. 71-85. DOI: 10.15518/isjaee.2018.31-36.071-085.

2. Laser synthesis of carbon nanofibers and nanoclusters / A. A. Antipov, S. M. Arakelyan, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, **A. V. Osipov**, V. G. Prokoshev, A. A. Schekin // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Vol. 6. – P. 303-310. DOI: 10.1134/S1995078011030049.