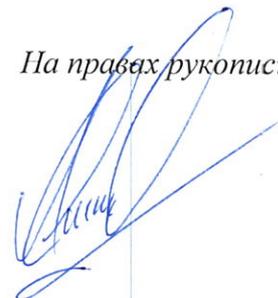


ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

На правах рукописи



Осипов Антон Владиславович

Лазерный синтез линейных углеродных структур

Специальность: 1.3.19. Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н. Кучерик А.О.

Владимир 2025

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы. Лазерный синтез и анализ углеродных структур	11
1.1. Наноматериалы.....	11
1.2. Лазерный синтез наноматериалов	13
1.3. Углеродные наноструктурированные объекты.....	17
1.4. Цепочечный углерод и способы его синтеза	22
1.5. КР-анализ углеродных нитей и их люминесценция	26
Заключение по Главе 1	32
Глава 2. Синтез углеродных наноструктур.....	35
2.1. Модификация поверхности углеродной мишени при прямом лазерном воздействии	37
2.2. Модификация поверхности углеродной мишени, помещенной в воду, при лазерном воздействии	41
2.3. Лазерный синтез наночастиц в жидкости	44
2.4. Спектроскопия КР коллоидных систем	49
Выводы по Главе 2	51
Глава 3. Синтез и стабилизация линейных углеродных цепей	53
3.1. Синтез линейных углеродных цепей в жидкости	53
3.2. Стабилизация линейных углеродных цепей.....	63
3.3. Осаждение стабилизированных углеродных цепочек на подложку	73
Выводы по Главе 3	76
Глава 4. Исследование оптических свойств осаждённых карбиновых структур	79
4.1. Синтез упорядоченной карбиновой пленки.....	80
4.2. Люминесценция упорядоченных карбиновых структур	84
4.3. Модели дипольных оптических переходов для люминесценции упорядоченной карбиновой пленки.....	87
4.4. Возбуждённые электронные состояния в кристаллах карбина	91
Выводы по Главе 4	99
Заключение.....	101
Список литературы	105
Приложение А. Список публикаций по теме диссертации	122

Введение

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. В работах [1, 2, 3] наноуглеродные 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.

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 накачки 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.

Глава 1. Обзор литературы. Лазерный синтез и анализ углеродных структур

1.1. Наноматериалы

Наноматериалы (НМ) представляют собой материалы, структурными единицами которых являются наноразмерные объекты, а именно наночастицы. Активное использование НМ в различных областях науки и техники обусловлено их уникальными характеристиками. Одной из ключевых особенностей НМ является возможность радикального изменения их физических, химических и механических свойств по сравнению с объемными материалами, из которых они изготовлены. Таким образом, создание искусственно синтезированных нанообъектов с заранее определенными свойствами, находящимися в стабилизированном состоянии, представляет собой одну из наиболее важных задач современных нанотехнологий.

На сегодняшний день можно выделить по меньшей мере три основные подгруппы наноматериалов, которые классифицируются по методам их производства: наноматериалы, образованные в природной среде, искусственно синтезированные наноматериалы и наноструктурированные макрообъекты.

Исследование процессов формирования естественных нанообъектов опирается на возможность копирования природных процессов при их синтезе. Например, фотонные кристаллы, аналогом которых являются крылья бабочек, оптоволокно, схожее с усами морского ежа, и сверхпрочные материалы, наподобие паутины, имеют искусственные аналоги, полученные благодаря бионике [4]. Однако такой подход ограничивает возможности синтеза нанообъектов по материалам и свойствам. Большой интерес вызывают наночастицы и наноструктурированные материалы, синтезированные в лабораторных условиях и на предприятиях высокотехнологической промышленности. Исследование процессов синтеза структур размером от 5 до 100 нм позволяет разрабатывать

методы создания наноматериалов с контролируемым градиентным изменением физических и химических параметров. Этот подход расширяет спектр используемых материалов, таких как металлы, полупроводники, гибридные ансамбли наночастиц, углеродные соединения и другие. Научно-производственная отрасль часто применяет наноматериалы в технологических процессах для модификации и улучшения свойств существующих материалов:

- инвазивные модификации материалов наноразмерными добавками и/или реализация экспериментов по полимеризации с участием нанокатализаторов определяют динамику отклонения баллистической энергии в бронежилетах [5];

- наночастицы, включенные в текстиль, позволяют создавать долговечные, моющиеся «умные ткани», оснащенные наноразмерными датчиками и электроникой с активными способностями мониторинга состояния здоровья, а также преобразования солнечной энергии и аккумуляирования энергии при двигательной активности [6];

- наноматериалы активно применяются в автомобильной промышленности, с их помощью становится технически возможным производство мощных аккумуляторных систем; материалы, обладающие особыми термоэлектрическими свойствами активно применяются в задачах контроля температуры автомобильных агрегатов; с применением нанотехнологий создают шины с низким сопротивлением качению и топливные присадки для очищения выхлопного газа и повышения компрессионных параметров в цилиндрах ДВС; производство смазочных материалов и моторных масел с добавлением специальных наночастиц значительно снижают износ фрикционных поверхностей [7];

- объекты и покрытия из наноструктурированной керамики имеют показатели ударной вязкости гораздо выше, чем классические покрытия, стойкие на износ [8];

- нанотехнологии часто применяются для реализации каталитического эффекта в химических реакциях. Такой подход значительно уменьшает расход реагентов необходимых в эксперименте [9];

– солнечные элементы могут создаваться с использованием наночастиц и наноструктурированных материалов, такие технологии способствуют более эффективному преобразованию солнечной энергии в электрическую, что обеспечит недорогую энергию в будущем. Помимо энергетических параметров, нанотехнологии позволяют изменить форму, пластичность солнечных батарей (гибкие солнечные элементы), а также упростить их производство (для синтеза элементов могут быть использованы печатные процессы) [10].

В качестве материалов для таких приложений могут выступать металлические [11]; гибридные [12, 13]; полупроводниковые наночастицы [14, 15]; диэлектрические наноразмерные структуры [16]. Отдельную нишу занимают углеродные наноструктуры, разнообразие и спектр применения которых крайне широк, в сравнении с упомянутыми выше ввиду наличия большого числа аллотропных форм.

1.2. Лазерный синтез наноматериалов

Синтез частиц методом лазерной абляции основан на прямом выбрасывании нанокластеров из области лазерного воздействия в объем индуцированного газопарового облака с последующей его конденсацией на холодной (относительно температуры плазменного факела) подложке. Размеры наночастиц, синтезированных таким образом, могут варьироваться от одного нанометра до десятков микрометров (такие частицы лежат вне зоны наноразмерности), согласно параметрам лазерного эксперимента. Параметры самого лазерного источника обуславливают динамику образования лазерно-индуцированного факела и механизм выброса материала; параметры окружающей среды могут, в свою очередь, влиять на термодинамические и кинетические свойства факела. Существуют модели синтеза наночастиц в условиях низких давлений и вакуумной среде [17], в атмосферных условиях [18], в жидких средах [19].

В отличие от распространения плазменного факела в вакууме, появление внешней среды существенно усложняет оценку динамики и детерминацию получаемых результатов ввиду проявления процессов затухания, термализации взвеси аблированных частиц, взаимного проникновения, рекомбинацию, образование ударных волн и кластеризацию [18]. При условии, что эксперимент будет реализован в жидкости, возникающая ударная волна в процессе расширения плазменного факела, будет способствовать достижению такого термодинамического состояния плазменного облака, при котором такие параметры, как температура, давление и плотность будут значительно выше по сравнению с первоначально образованной плазмой [20]. Однако, независимо от параметров, созданных окружающей средой, синтез наноматериалов происходит в несколько этапов, проиллюстрированных на рис. 1.1.

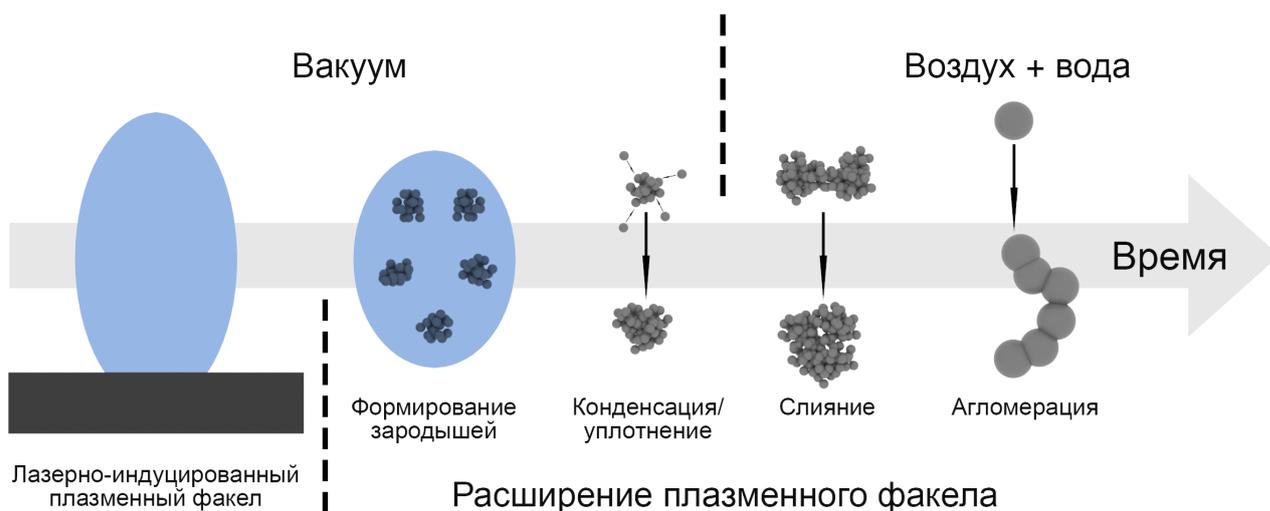


Рисунок 1.1 – Визуализация лазерного синтеза наноматериалов по этапам, распределенным во времени.

Процессы испарения (при условии воздействия наносекундными импульсами) и распыления (при условии воздействия импульсами фемтосекундной длительности) поверхностного слоя составляют основную часть абляции атомов и ионов. Кроме выброса атомов/ионов, фазовый взрыв, механическое расслоение/расщепление и гидродинамическое распыление приводят к прямому выбросу кластеров с различным распределением по размерам.

Высокая температура и плотность выбрасываемого материала вблизи области лазерного воздействия приводят к высокому давлению в узко

локализованном объеме, которое на много порядков превышает нормальное, создавая расширяющую движущую силу. В процессе адиабатического расширения тепловая энергия преобразуется в кинетическую, что приводит к быстрому остыванию плазмы. В вакууме такое расширение линейно во времени, и скорости охлаждения могут достигать 10^{10-11} К/с [21]. Применение лазерного источника с фемтосекундной длительностью импульса может позволить увеличить скорость остывания до 10^{12-18} К/с [22]. В ограничивающих условиях расширение факела может описываться условиями свободного полета до состояния, когда масса факела не станет сравнимой с массой внешней ударной волны [23]. В газовой среде низкого давления проявление сил сопротивления буферного газа начинается примерно через 100 нс после образования плазмы [24]. Чрезвычайно быстрое охлаждение переводит плазму в режим сильного перенасыщения, при котором нуклеация (зародышевый рост) становится энергетически предпочтительным процессом.

Согласно классической теории нуклеации [25], граничные условия для формирования сферического кластера радиусом r определяются по формуле (1.1)

$$W(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3(n\Delta\mu) + 4\pi r^2\sigma + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_c}\right)\left(\frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a}\right), \quad (1.1)$$

где $\Delta\mu = kT \ln S$ – разница химических потенциалов между конденсированными и неконденсированными атомами, S – коэффициент насыщения, σ – поверхностное натяжение, n – плотность атомов, ε_c – эффективная диэлектрическая проницаемость кластера, Q – ионный заряд, and r_a – радиус «одетых» ионов. Учитываются силы сцепления между атомами в жидкой фазе, энергетический барьер согласно поверхностному натяжению и ионизацию плазмы. В диэлектрическом материале индуцированное ионами электрическое поле приводит к его поляризации. Следовательно, заряженные ионы имеют тенденцию быть «одетыми» в оболочку окружающих поляризованных атомов. В результате снижается энергетический барьер нуклеации, что приводит к более высокой скорости зародышеобразования.

Такой эффект в процессе образования частиц имеет важное значение ввиду того, что степень ионизации лазерно-индуцированной плазмы, контактирующей с внешней средой, значительно выше, чем при тех же параметрах лазерного излучения, но в вакууме [26]. Критический радиус частиц, при котором реализуется поатомный рост, определяется максимумом $W(r)$, и состоит из нескольких атомов до нескольких десятков атомов. Такой процесс называется гомогенным синтезом, поскольку кластеры образуются непосредственно из атомов пара. Если кластеры уже присутствуют в паровом облаке во время расширения, то необходимо учитывать спонтанную конденсацию. В этом случае уже образовавшиеся ядра действуют как центры конденсации, и их роль на более поздней стадии конденсации становится доминирующей. Этот процесс имеет большое значение, особенно для фемтосекундной лазерной абляции, когда большая часть вещества выбрасывается в виде кластеров.

После создания зародышевых центров, состояние вещества можно охарактеризовать системой жидкость – пар. Динамика синтеза наночастиц определяется степенью перенасыщения системы и увеличивается наряду с образованием новых зародышевых центров и с ростом существующих кластеров. В процессе конденсации рост кластеров подчиняется кинетическим законам и останавливается, когда столкновения агломератов с атомами становятся незначительными. В вакууме конденсация прекращается менее чем за 1 с и, как правило, приводит к образованию нанокластеров размером менее 1 нм.

В этом случае дополнительный рост за счет коалесценции обычно прекращается из-за быстрого увеличения агломератов, что приводит к активному уменьшению плотности кластеров. В газовой или водной среде конденсированные кластеры удерживаются в передней части плазменного факела и взаимодействуют в течение гораздо более длительного времени. Столкновения и коалесценция частиц приводят к уменьшению общего числа частиц и увеличению их среднего размера. Коалесценция в системе пар – жидкость происходит спонтанно ввиду уменьшенной общей активной площади поверхностей частиц, что соответствует значительно меньшей свободной энергии Гиббса в системе. Таким образом,

учитывая, что синтезируемые наночастицы и плазма имеют одинаковую температуру, можно сделать вывод, что агломерация продолжается вплоть до достижения температуры плазмы, равной порогу плавления аблируемого материала [27]. Далее твердые наночастицы коагулируют благодаря Ван-дер-Ваальсовым и электростатическим силам, создавая агломераты более крупных размеров, состоящие из гораздо более мелких частиц. Образование агрегатов – характерная черта лазерного синтеза НЧ в газах или жидкостях, если окружающая среда не содержит каталитических или стабилизирующих агентов.

1.3. Углеродные наноструктурированные объекты

Необходимо отметить, что на всем протяжении развития наноструктурированных материалов углеродные материалы и наноструктуры активно наращивают потенциал и играют все более важную роль в науке и технике. Открытие нанотрубок, фуллеренов, проводящих полимеров и появление графена является набором основных примеров знаковых научных результатов в данной области [28]. Карбоновые структуры широко изучаются с целью создания новых видов материалов/нанокомпозитов с беспрецедентными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. В работах [2, 3] наноуглеродные 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 sp -элементов. Углерод – один из самых интересных элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева, который может быть представлен тремя (рис. 1.2) гибридизациями.

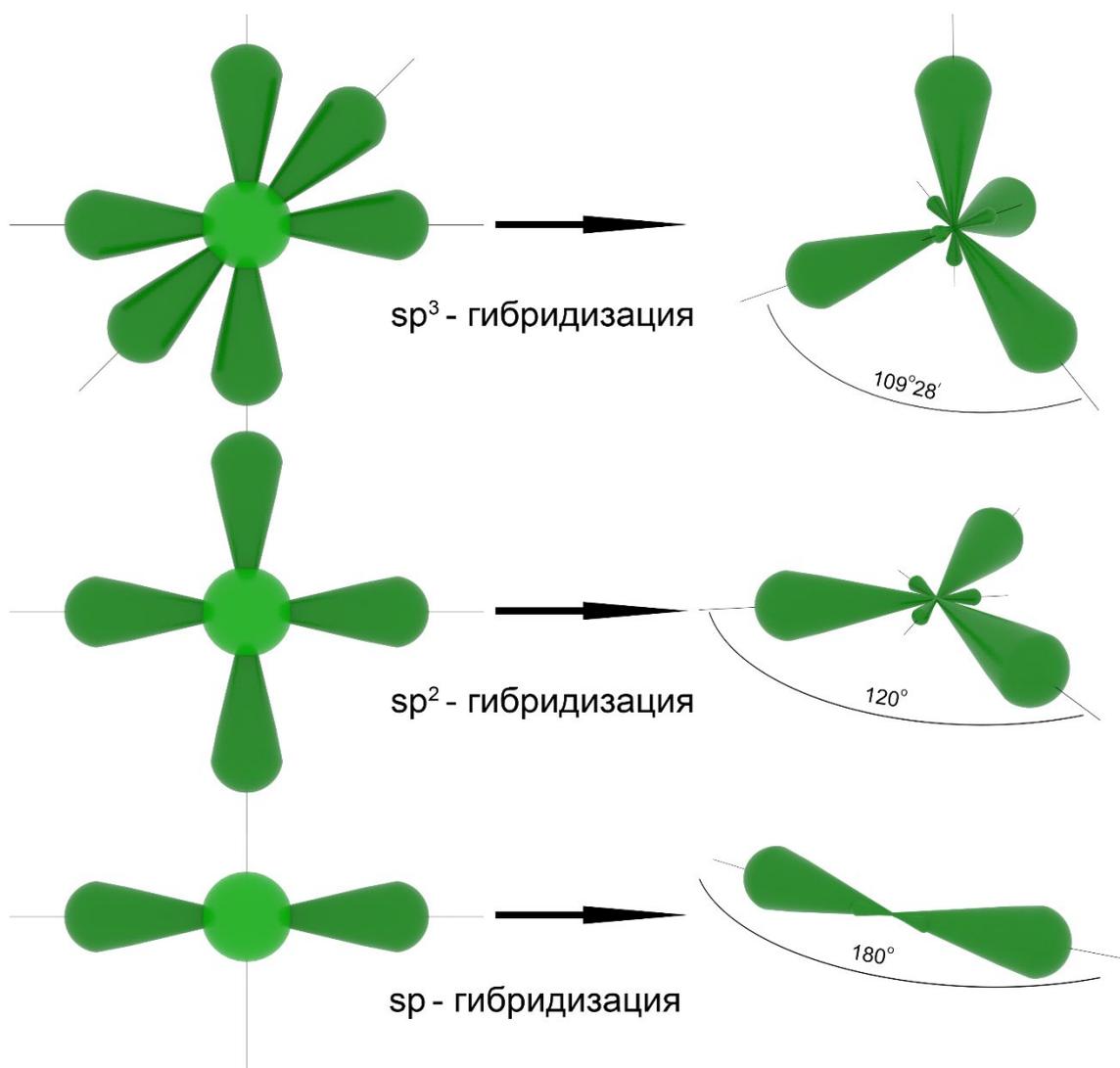


Рисунок 1.2 – Гибридизации различных углеродных аллотропных форм.

Наличие возможных гибридизаций обуславливает широкий спектр различных аллотропных форм:

– sp^3 -гибридизированный углерод является суммой (выравнивание по энергии и форме) одной s- и трех p-орбиталей и представляет собой атом с четырьмя симметрично пространственно ориентированными sp^3 -орбиталями под углом $109^{\circ}28'$. Примерами таких материалов являются алмаз, лонсдейлит, 3d сети из нанотрубок, Q-углерод, суперпризмы, ректангуланы, протомен [29] и др (рис. 1.3). Естественным результатом объединения набора sp^3 – гибридных атомов углерода в один кристалл, будет являться типичная алмазная структура. Трехмерная структура sp^3 обеспечивает равномерную и очень сильную прочность связей между соседними атомами углерода, поэтому, алмаз является одним из

самых твердых материалов. У алмаза большая ширина запрещенной зоны, порядка 5 эВ, что соответствует изолятору. Визуально прозрачный внешний вид алмаза говорит о том, что, невозможно возбудить электроны из валентной зоны в зону проводимости электромагнитным излучением в оптическом диапазоне.

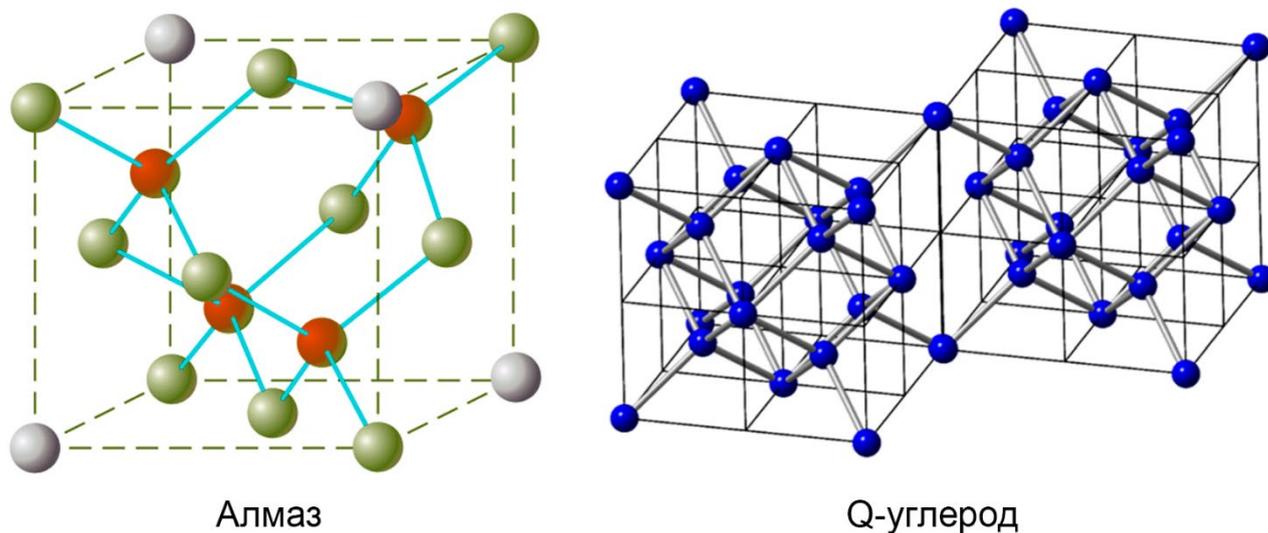
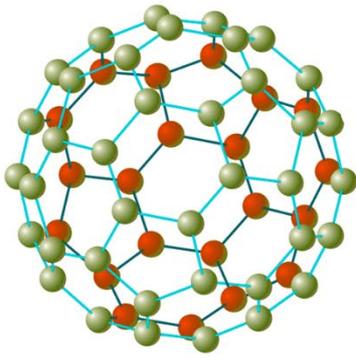
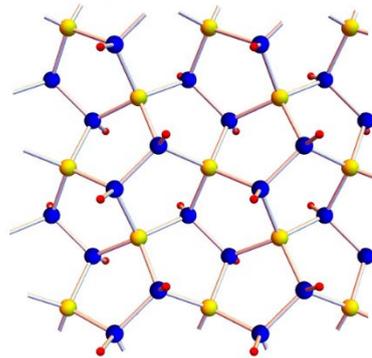


Рисунок 1.3 – Примеры углеродных материалов с sp^3 -гибридизацией.

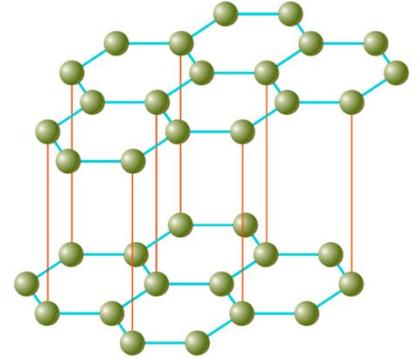
– атом sp^2 -гибридизированного углерода является суммой одной s - и двух p -орбиталей и представляет собой атом с тремя sp^2 -орбиталями, расположенными в одной плоскости и направлены к вершинам треугольника под углом 120° между ними. Примерами таких материалов являются графит, графен, графан, М-графен, графин, киш-графит, 2d-наноленты, геккелитовые поверхности (рис. 1.4). Углерод с sp^2 -гибридизацией, как правило, представлен слоистыми структурами. В плоскостях основных слоев, sp^2 -орбитали (σ -связь) создают структуру с сильной связью, в отличие от связей между слоями, между которыми создается π -связь, обусловленная слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Если рассматривать в качестве основного примера sp^2 -гибридизированного углерода один из самых известных материалов – графен.



Фуллерен



Графен

Графитовый
кристаллРисунок 1.4 – Примеры углеродных материалов с sp^2 -гибридизацией.

Графен является составляющей частью кристалла графита, а его зонная структура такими свойствами, что валентная зона и зона проводимости, «соприкасаются» в точке К (рис. 1.5), поэтому графит можно назвать полуметаллом. Соединение двух полос влияет на возможность легко возбуждать электроны из валентной зоны в зону проводимости, независимо от длины волны, таким образом графен является очень хорошим электрическим непрозрачным проводником.

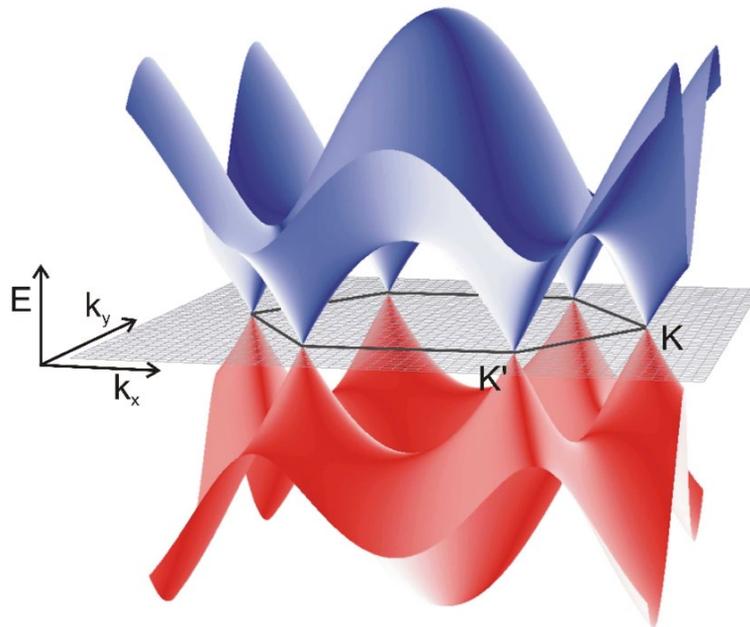


Рисунок 1.5 – Зонная структура графена.

– sp -гибридизированный углерод является суммой одной s - и одной p -орбиталей и представляет собой атом с двумя sp -орбиталями, расположенными на одной линии, направленными в противоположные стороны от ядра атома и образуют развернутый угол, равный 180° . Примерами таких материалов являются цепочечный углерод, циклокарбон, карбин и др (рис. 1.6). Одной их наиболее перспективных для использования аллотропных форм углерода является цепочечный углерод и его различные модификации. Он представляет минимально возможную молекулярную структуру – одномерную моноатомную цепочку, также именуется «углеродным полимером».

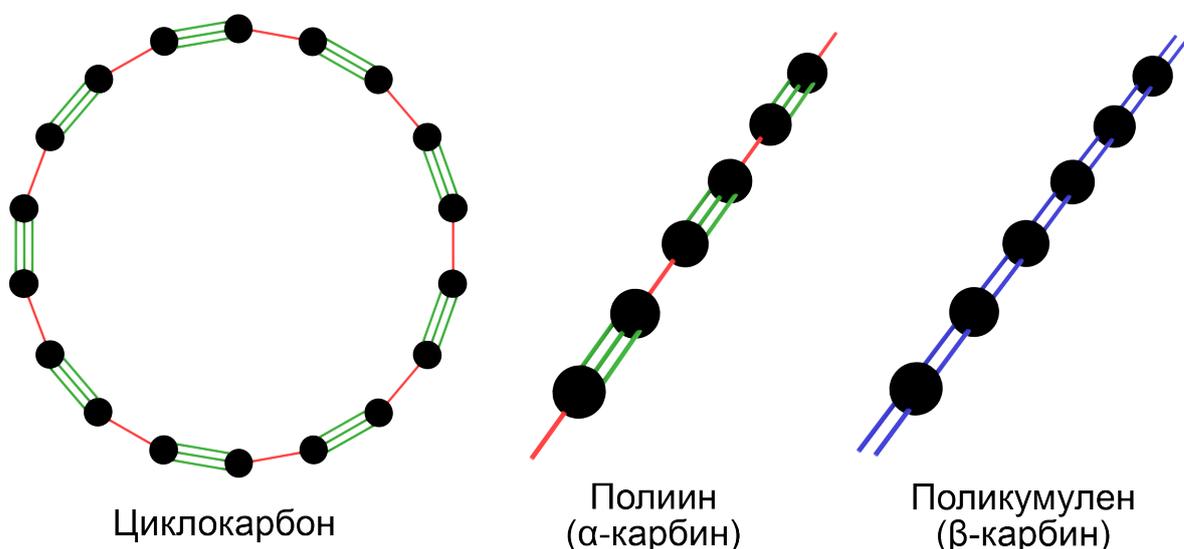


Рисунок 1.6 – Примеры углеродных материалов с sp^1 -гибридизацией.

Цепочечный углерод может синтезироваться в форме кумулена $(=C=)_n$, повторяющейся формы с двойными связями по всей его длине или в форме полиина, которая подразумевает под собой попеременное чередование одинарной и тройной связей $(-C \equiv C-)_n$, и такая форма более энергетически выгодна ввиду того, что энергии связей атомов углерода равны $C - C$ 326 кДж/моль, $C = C$ 586 кДж/моль, $C \equiv C$ 808 кДж/моль, и сумма двух двойных связей значительно больше, чем сумма тройной и одинарной. Цепочечный углерод обладает относительно высокой осевой жесткостью при растяжении благодаря

своему моноатомному поперечному сечению. Благодаря своей относительной химической стабильности, механическим свойствам и природному содержанию углерода, применение цепочечного углерода может стать лидером в области нанотехнологий. Такой молекулярный кабель/стержень актуален с точки зрения создания эффективного провода или структурного элемента на наноуровне [30, 31, 32].

1.4. Цепочечный углерод и способы его синтеза

Попытки синтеза, поиска и изучения углеродных нитей (карбинов) нередко приводили к неожиданным результатам. Так в 1985 году состоялось случайное открытие фуллерена, которое было стимулировано sp -углеродом, когда Гарольд Крото (Harold Kroto) из лаборатории химии Английского Университета Сассекса (University of Sussex) находился в поисках коротких линейных углеродных цепей, подходящих для астрофизических и астрохимических исследований, изучающих присутствие агрегатов углерода в межзвездной среде, в одной из итераций эксперимента получил фуллереноподобную структуру [33].

Несмотря на то, что первые упоминания о sp -гибридизированном углероде датируются концом XIX века, современные разработки и исследования в сфере графена и материалов, подобным графену, пробуждают интерес к одномерным углеродным моноатомным цепочкам, рассматриваемым как потенциально новые наноструктуры. Линейные углеродные цепи различных длин, кольцевые структуры, дендритные формы, а также углеродные нанотрубки и сплавленные sp/sp^2 -углеродные пленки вместе с другими типами углеродных кластеров и аллотропов стали объектом изучения для нескольких научных групп, которые стремились узнать больше об их структуре, стабильности и спектроскопических характеристиках [34, 35]. Органические полимеры проявляют исключительные магнитные и электродинамические свойства. Например, проводимость этих

соединений на постоянном токе изменяется более чем на 10 порядков и может достигать 10^4 Ом^{-1} при введении донорных или акцепторных противоионов [36]. Это открытие раскрывает высокий потенциал их применения в молекулярной электронике.

Гибридные sp -орбитали углерода формируют строение конечного объекта, представляющего собой одномерную атомарную цепочку. Благодаря своим отличительным особенностям, линейные углеродные цепи привлекают внимание ученых по всему миру. Такие протяженные структуры углеродных атомов являются химически крайне активными и неустойчивыми в условиях окружающей среды благодаря их одномерной структуре. Теоретические исследования линейных углеродных цепей показывают, что они обладают более высоким модулем упругости и жесткостью, чем графен, УНТ и алмаз, а величину их запрещенной зоны можно варьировать, механически деформируя синтезированные нити [37]. Кроме того, линейные углеродные цепи необходимы для понимания фундаментальной физики твердого тела в области квантовой проводимости.

Применение методов химического или физического синтеза позволило разработать ряд алгоритмов получения разноразмерных линейных углеродных цепей и провести полноценные спектроскопические исследования, результатом которых стали известны их структурные, колебательные и электронные свойства [30, 32, 38, 39]. Наряду с экспериментальными исследованиями были реализованы работы, связанные с теоретическим моделированием и прогнозированием параметров sp -углеродных цепей, раскрывающие их перспективные свойства. Цепи из атомов углерода показывают явную зависимость электронных свойств от длины и структуры цепи, но основная проблема таких материалов заключается в высокой реакционной способности. Атомы углерода в форме sp -углерода имеют тенденцию очень активно реагировать и сшиваться в структуры с sp^2 - или sp^3 -гибридизацией. Это является причиной сложности синтеза длинных цепей карбина, и сейчас это одна из основных проблем у химиков-органиков, занимающихся синтезом линейных углеродных цепей. Важным этапом в этом направлении стало применение углеродных концевых групп типа sp^2 для сшивания цепей sp -

гибридизированного углерода, использовавшихся в роли спейсеров между молекулами, позволяющими создавать стабильные системы [40]. Помимо возможности их стабилизации, стало очевидно, что правильный выбор концевых групп существенно влияет на структуру блока sp -гибридизированных доменов, электронных, оптических и спектроскопических свойств. Таким образом, правильное проектирование молекулярных систем, основанных на цепочках атомов углерода (карбин), позволяет рассматривать их как фундаментальные строительные блоки для дизайна новых материалов со смешанной гибридизацией sp - sp^2 и sp - sp^3 , и создавать структуры с заранее детерминированными свойствами, представляющими интерес для потенциальных прикладных научных задач в области нанотехнологий. Такой подход открыл возможность интеграции цепей с другими углеродными системами, такими, как графен, графиты, графдины, алмазы или расширенные трехмерные структуры на основе цепей атомов углерода. Для исследования будущих возможностей молекулярной электроники, благодаря недавно проводимым экспериментам, была измерена проводимость одиночной цепи, моделирующей графин [41].

Со стороны фундаментальной науки, интерес к линейному углероду постоянно растет. Методология оптического мультиплексирования реализована на базе блоки из 20 полииновых цепей с различными длинами и конечными якорями, что в свою очередь обеспечивает расширение спектра комбинационных частот для повышения контрастности визуализации живых клеток, а также и для увеличения возможного объема хранения данных. Такие схемы позволяют реализовать квантовые усиливающие матрицы для обеспечения эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) при анализе малых концентраций частиц [42].

Известны работы, посвященные синтезу углеродных sp -структур из sp^2 -структур. Такие структуры создавали из слоев графита (форма Verbal AB). Классический графит формируется при температурах 2900 ~ 3300 °К и обладает хорошей микрокристаллической структурой, что способствует созданию других аллотропных форм при условии наличия достаточной энергии для перестройки и/или разрыва существующих связей. В работе [43] приводятся примеры синтеза и

существования метастабильной формы графита со структурой AA'. Такой аллотроп графита AA' синтезируется методом высокоэнергетического воздействия на графеновые нанопорошки при ~ 1800 °К. В результате формируются двухслойные графеноподобные структуры, что приводит к формированию монокристаллического AA' графита в виде нанолент (1D) толщиной в несколько нанометров. Способность создавать такие материалы с заранее заданными параметрами позволяет создавать образцы с уникальной кристаллической характеристикой и с квазилинейной динамикой изменения зонной структуры.

Известны работы по изучению проводимости углеродных наноструктур, а именно по их сверхпроводимости и увеличению температуры эксперимента с сохранением их электронных свойств [44]. Углеродные наноструктуры создавались методом лазерного плавления массивного углеродного образца импульсно-периодическим излучением наносекундной длительности. Сопротивление и магнитная восприимчивость в зависимости от температуры показывала второй тип сверхпроводимости при средней температуре $36,0 \pm 0,5$ К и максимальным показателем магнитного поля 5,4 Тл. Такой процесс включает быструю закалку сильно переохлажденного массива наноструктур. Система характеризуется более высокой электронной плотностью состояний вблизи уровня Ферми, а также более высокими температурой Дебая и фононной частотой, от которой зависит температура сохранения условий сверхпроводимости. Таким образом неравновесный синтез в условиях сверхохлаждения может быть использован для изготовления углеродных материалов со свойствами высокотемпературных сверхпроводников [45].

На начальной стадии, синтез sp-гибридизированных углеродных цепей возможен при формировании сравнительно небольших кластеров, когда фазы sp² и sp³ менее энергетически выгодны. Интересной особенностью углерода с sp-гибридизацией является то, что каждая из цепочек может рассматриваться, как отдельная макромолекула со всеми молекулярными свойствами, в том числе и характеристиками люминесценции.

1.5. КР-анализ углеродных нитей и их люминесценция

Моноатомный цепочечный углерод с sp-гибридизацией изучается методами вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) и его модификацией методом «гигантского комбинационного рассеяния» (ГКР). КР-спектроскопия – мощный метод исследования карбиновых структур [46]. Каждый из КР-спектров моноатомных углеродных цепочек содержит информацию о количественном и фазовом составе молекулярных и твердых углеродных систем. Отдельно стоящие sp-цепи формируют модельную систему, позволяющую оценить и изучить фундаментальные основы параметров микрообъекта, характерных sp-углеродной фазе. Так же углеродный материал позволяет создавать матрицу усиления для регистрации чрезвычайно слабых сигналов. Сам феномен усиления называется эффектом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), которое способно поднять чувствительность метода анализа до определения одной молекулы. Такой метод применялся при исследовании нанотрубок [47] и позволяет анализировать КР-сигнал sp-гибридизированных углеродных цепей, и, в случае создания матрицы из таких структур, создавать плазмонные ловушки ГКР-усиления [48].

Важной задачей в научных исследованиях представляется создание люминесценции углеродных материалов в условиях окружающей среды. В рамках темы диссертационной работы была проанализирована публикация [49], в которой ученые исследовали синтез белого углерода (кристаллов, полученных из коллоидного раствора карбина), полученного методом лазерной абляции в жидкость и очищенного с помощью жидкостной хроматографии, а также возможность его накачки и люминесценции. Пленки фуллеренов C₆₀ не являются люминесцентными при комнатной температуре, и крайне слабо генерируют излучение в диапазоне 700 – 1000 нм при температуре 20 °К [50]. Отдельно стоящие одностенные нанотрубки (ОНТ), излучают флуоресценцию в ИК-диапазоне [51], но в состоянии агломерации нескольких таких трубок флуоресценция гасится. Графеновые структуры не люминесцируют из-за

отсутствия в них запрещенной зоны [52], в отличие от углеродных квантовых точек, которые находятся в особом краевом состоянии, насчитывающие несколько атомов углерода и с непосредственной связью с функциональными группами C=O (карбонильные и карбоксильные группы). Таким образом, причиной люминесценции является не внутренняя запрещенная зона, а барьер, создаваемый дефектами [53]. Люминесценция углеродных материалов также является важной задачей для оптоэлектронных приложений.

В диссертационной работе описываются реализованные эксперименты по лазерному синтезу и стабилизации длинных линейных цепочек углерода (карбина), а также характеристики получаемых структур. Линейные углеродные цепи считаются идеальным одномерным (1D) углеродным материалом. Полииновые структуры обладают полупроводниковой проводимостью ввиду локализованных р-электронов на тройных связях, а линейные структуры с кумуленовым строением обладают металлической проводимостью из-за присутствия делокализованных электронов, которые представляют из себя электронный газ, характерный для металлов (тела с электронной проводимостью). Полииновые карбиновые цепи являются механически зависимыми полупроводниками, чувствительными к деформации, тогда как кумуленовые структуры проявляют омическое поведение [54].

Варьирование параметрами лазерного воздействия позволяет синтезировать образцы материалов с заранее детерминированными свойствами как в приповерхностном слое, так и относящимися ко всему объему образца. Результатом такого воздействия может быть синтез нового материала с присущими только ему механическими и электрофизическими свойствами, при чем лазерное воздействие является едва ли ни единственным инструментом, позволяющим (благодаря когерентности излучения) создавать крайне высокую плотность направленной мощности за короткий промежуток времени, ограниченный длительностью одного импульса. Такая природа генерации лазерного излучения позволяет подбирать параметры эксперимента для обеспечения необходимых условий синтеза наноразмерных частиц (НЧ) из широкого спектра твердых тел.

Высокая скорость проявления кристаллической фазы в сочетании с малой скоростью ее роста определяют кинетику процесса синтеза углеродных НЧ, такие принципы обуславливают техническую реализацию их формирования.

Для синтеза и дальнейшего изучения параметров, протяженных карбиновых структур необходима их стабилизация. Вариантом такой стабилизации является улавливание их между слоями графена с использованием *in situ* ТЕМ [55].

В настоящий момент активно изучаемый способ стабилизации линейных карбиновых структур заключается в помещении их в полые углеродные нанотрубки (УНТ) в качестве сердечника. Экспериментально доказано наличие линейных углеродных цепей внутри углеродных многослойных нанотрубок (УМНТ), результаты были получены с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) [56]. Длинные карбиновые углеродные цепи были синтезированы внутри УМНТ посредством атмосферного дугового разряда без катализатора [57]. Изолированный от внешней среды механизм роста УМНТ в дуговом управляемом разряде крайне благоприятен для синтеза химически активных линейных углеродных цепей внутри УМНТ, альтернативный эксперимент был успешно реализован в работе [58].

Научная группа Лей Ши из университета Сунь Ятсена (Sun Yat-sen University) реализовала эксперимент по синтезу карбиновых углеродных цепей путем термической (до 1773 °К) обработки двуслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ) [59]. ДУНТ были синтезированы каталитически, и поэтому диаметры их внутренних трубок равны 0,5 – 1,0 нм. Такая полая область оптимальна для стабилизации линейных моноатомных структур. Теоретический анализ получаемой структуры показал, что ДУНТ, с сердечником из линейной углеродной цепи, становится проводником с электронным типом проводимости из-за переноса зарядов из УНТ в линейные углеродные цепи, несмотря на то что УНТ и карбиновые цепи являются полупроводниками [60].

В рамках диссертации, стабилизация реализуется при непосредственном синтезе наночастиц в жидкость. Инертная жидкая среда необходимой вязкости

способствует длительному хранению частиц и минимальной динамике их коагуляции. Таким образом, технически реально создать коллоидный раствор с долгим временем жизни, достаточным для дальнейшего его применения, а именно последующего изучения или создания иных образцов, содержащих углеродные наноструктуры. Подобным образом хранятся и углеродные цепи, но для стабилизации их на поверхности твердых образцов предлагается использовать пассивационные частицы благородных металлов, благодаря которым 1d-углерод остается в состоянии расплавленной нити. Это позволяет проводить анализ фаз получаемых частиц, исследовать их на атомно-силовом микроскопе, анализировать дифракцию электронов, изучать полученные образцы на просвечивающем микроскопе, что позволяет при большем увеличении оценить рост 1d углеродных структур.

Несмотря на то, что уже реализовано большое количество исследований по структурным характеристикам линейных углеродных цепей, их внутренним свойствам (электронные, оптические, механические и транспортные), основанным на идеальной одномерной структуре, необходимо продолжать и далее диверсифицировать научные направления в области моноатомных углеродных структур, изучать свойства новых материалов, созданных на базе существующих с целью поиска новых возможных применений.

Кластерные и пленочные системы с $sp-sp^2$ гибридизацией, 2d-кристаллы, включающие в себя такие материалы, как графин, графдийн, и им структуроподобные нанотрубчатые и фуллереноподобные объекты могут стоять в авангарде развития и расширения семейства будущих материалов на основе углеродных наноструктур. Ввиду того, что некоторые особые свойства одномерных цепей углерода могут дополнять другие, уже более сложные 3d-системы (фуллерены, алмаз, лонсдейлит, нанотрубки и пр.), их научно проработанный состав может открыть целый спектр дополнительных параметров уже существующих материалов и достичь синергетического эффекта по результирующим свойствам.

Цепочечный углерод обладает возможностью широкой настройки его оптоэлектронных свойств. Достижения в синтезе таких систем и развитие базы знаний по этой тематике позволяет говорить о многообещающей перспективе потенциального применения углеродных sp-гибридизированных структур в передовых нанотехнологиях с макроэффектом.

В настоящий момент стоит острая необходимость в теоретических расчетах и моделировании структуры и свойств объемных кристаллов карбина. Одномерная цепная структура с sp-гибридизированными атомами углерода может быть использована в качестве строительных блоков для создания объемных материалов с различными кристаллическими формами. Будучи аллотропом углерода, она проявляет множество уникальных свойств по сравнению с традиционными углеродными материалами. За последние несколько десятилетий значительный объем теоретических работ был сосредоточен на углеродных цепях, и лазерная абляция в жидкость продолжает играть ключевую роль в исследовании карбинов. Как известно, с помощью этого метода ученые впервые в лабораторных условиях синтезировали карбиновую цепь конечной длины, состоящую из чередующихся одинарных и тройных связей. Это единственная технология синтеза, которая позволила получить макроскопические кристаллы карбина (хотя это были наноразмерные кристаллы). И основная задача в рамках такого подхода – синтез крупномасштабных кристаллов карбина (до микронного размера).

С точки зрения применения углеродных цепей, рассматривается их использование в качестве молекулярных проводов для синтеза ротаксанов [61], оптических устройств и устройств накопления энергии [62], устройств наноэлектроники/спинтроники [63, 64], устройств хранения водорода [65] и даже электродов для селективного определения нейротрансмиттера в области медицинских технологий [66].

Возможность контроля проводимости углеродных нитей (при синтезе/приложении внешних полей) позволяет их применять в микроэлектронике. Существуют работы по созданию карбинового транзистора [67], интегрируемого в

кремниевую технологию, который может масштабироваться в довольно широком диапазоне по механизму межцепочечной передачи заряда.

Нелинейные оптические свойства углеродных цепей делают их удобными материалами для преобразования частоты, оптического переключения [68]. Люминесцентные отклики углеродных цепей могут быть полезны в качестве биомаркеров [49]. Углеродные цепочки могут использоваться как спин-фильтр и спин-клапан. Настраиваемый переход между магнитным и немагнитным состояниями углеродных цепей внутри детерминированно-деформированных кресельных одностенных нанотрубок позволяет использовать их в механомагнитном переключателе или пьезомагнитных датчиках [69].

В работе [70] продемонстрированы свойства сбора энергии на базе отдельно стоящей углеродной пленки с углеродными цепями. Экспериментально была достигнута пиковая плотность мощности 72 нВт/см^2 с хорошей электромеханической стабильностью.

Часто углеродные наноматериалы в различных формах используются в качестве катализаторов и/или структурного каркаса других катализирующих элементов. Углеродные наноматериалы широко применяются в области катализа и создания батарей [71] для оптимизации реакции выделения водорода [72], реакции восстановления $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ [73, 74].

Еще одним важным вопросом является соотношение структуры и свойств углеродных цепей. Карбин имеет уникальную кристаллическую и электронную структуру, и при изменении одной – принципиально меняет свои свойства другая. Механическое воздействие на исследуемую цепочку на атомном уровне воздействует и на транспортные свойства цепочки. Исследования показывают, что ток на контактах карбиновых цепей при скручивании падает на два порядка. Такие свойства структур позволяют реализовать гигантское включение – выключение тока, когда они скручиваются от $3,5 \text{ \AA}$ до $7,5 \text{ \AA}$ [75]. Эти необычные свойства раскрывают уникальный потенциал для применения изучаемых структур в многофункциональной интеграции в новые наноустройства.

Кристаллы карбина обладают как объемными непрямыми широкозонными полупроводниковыми характеристиками, так и свойствами молекулярной люминесценции углеродной цепи. Таким образом, его уникальная электронная структура обеспечивает возможность разработки и проектирования многофункциональных оптоэлектронных устройств на основе карбина.

Синтез воздухостойких линейных углеродных цепей без применения инкапсуляции – одна из основных задач нанотехнологий. Это основное препятствие для их применения в электронных схемах будущих приборов. Однако, детерминированные композиции, управление состояниями связи и стабилизация нитей позволит реализовать широкое их применение в будущем. Такой подход поможет синтезировать структуры с беспрецедентными электрооптическими свойствами, основанными на их уникальных 1D-характеристиках, развивая наноуглеродную науку в частности и нанотехнологии в целом.

Заключение по Главе 1

Синтез наноматериалов реализуется физическими и/или химическими методами, однако большинство из этих методов демонстрируют низкий уровень воспроизводимости или низкую скорость производства или имеют в технологическом процессе токсичные химические вещества. Избежать большинства этих недостатков позволяет применение лазерных технологий при синтезе наноматериалов. В таком подходе используется лазерный луч, как инструмент, для производства различных наноструктурированных материалов, например, наночастиц, нанопроводов, 2D материалов и прочее. В настоящее время активно изучаются такие методы, как лазерная абляция, лазерное испарение, импульсное лазерное осаждение, лазерно-химическое осаждение.

Импульсные лазеры особенно подходят для создания неравновесных условий благодаря короткому временному масштабу изменения температуры. Синтез

структур с применением метода лазерно-индуцированного испарения позволяет реализовать чрезвычайно высокие температуры, при которых углеродные частицы, в процессе эксперимента превращаются в пары углерода, а при наличии каталитической добавки (частицы благородных металлов) возможен синтез двойных/тройных соединений углерод-металл.

Атомы углерода обладают уникальной способностью собираться в различные наноструктуры в условиях лазерного испарения. Ковалентные связи между составляющими атомами углерода чрезвычайно прочные, что приводит к высокой механической стабильности и теплопроводности макромолекулярных структур. Эти свойства приводят к возможности широкого применения углеродных наноструктур в нанотехнологиях. Импульсное лазерное испарение углерода используется для получения широкого спектра аллотропов, таких как алмазоподобные углеродные пленки, фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные наностенки, графен и прочее.

Высокая прочность на разрыв и способность к сверхпроводимости при комнатной температуре обеспечивает углеродные нити потенциальной применимостью в области решения задач мехатроники [45]. Свойства карбинов, идентичные макромолекулярным, обуславливают их применение в обеспечении вопросов молекулярной электроники [76]. Благодаря своим уникальным характеристикам, изучаемый материал широко применим в электронных и оптоэлектронных устройствах. Экспериментально изготовлены различные углеродные структуры, содержащие sp-углерод, методом ЛАЖ с последующим высаживанием структур на поверхность [77]. Комплекс теоретических исследований реализован с целью анализа способов синтеза sp-углеродных структур для оценки возможности заранее детерминированного их строения, стабильности и свойств. Установлено, что нечетные углеродные кластеры имеют линейное строение, тогда как большинство четных предпочитают циклические формы [78]. Энергетически нечетные виды углерода имеют более низкую энергию, чем четные, но четные виды демонстрируют большую схожесть с полупроводниковыми элементами.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор, описывающий свойства одномерных углеродных структур, методы их получения и стабилизации, а также описаны перспективы их прикладного использования.

Таким образом основными преимуществами лазерного синтеза наночастиц являются гибкость лазерного эксперимента, динамичная реакция, а также активный межфазный переход, что позволяет в рамках эксперимента варьировать широким спектром параметров, позволяющих проводить исследования как в рамках стационарных условий, так и выходить за их рамки. При соответствующем выборе длины волны лазерного излучения и материала мишени – высокие плотности энергии поглощаются небольшим объемом материала, что приводит к испарению. Это приводит к отличному контролю состава аблированных частиц.

Глава 2. Синтез углеродных наноструктур

Применение мощных лазерных импульсов, имеющих достаточную энергию для разрушения кристаллических связей, позволяет синтезировать наноразмерные частицы из почти любого твердого материала. Эксперименты с лазерной абляцией не подвержены ограничениям, характерным для взрывных и химических методов формирования наноструктур. Это связано с тем, что ключевые параметры, влияющие на динамику взаимодействия лазерного излучения с веществом, включают спектр поглощения электромагнитных волн и теплопроводность материала. Эти характеристики могут быть учитываются в процессе лазерных экспериментов, где используются лазеры с различными длинами волн, частотой следования импульсов и энергией. Таким образом, подбираются оптимальные условия абляции, соответствующие требованиям материалов.

Изучение воздействия лазерного излучения на материалы остается актуальным с момента появления когерентных источников света. Главный интерес к этим физическим процессам связан с их фундаментальными аспектами, особенно с тем, как материалы изменяются под воздействием сильного электромагнитного поля. Благодаря развитию техники и технологий появились новые методы обработки материалов с использованием лазеров [79, 80], что привело к тому, что лазерное излучение стало основным инструментом в обрабатывающей промышленности. В основе перечисленных операций лежит одна и та же фундаментальная процедура, а именно нагрев материала фокусированным пучком электромагнитного излучения, разница заключается лишь в варьировании основными параметрами лазерного эксперимента:

- мощность,
- длина волны,
- длительность импульса,

- частота следования импульсов.

В зависимости от используемых характеристик лазерного излучения можно добиться простого нагрева образца, поверхностной модификации, объемной модификации (условия лазерного эксперимента без плавления, при которых дефекты кристаллической решетки могут смещаться в приповерхностный слой), плавления обрабатываемой детали и лазерной абляции материала.

Углеродные наноструктуры: наноалмазы, фуллерены, графен и т.д. демонстрируют разнообразие физико-химических свойств, основанных на различиях образования атомных связей, несмотря на одинаковый химический состав [81, 82]. Развитие методов получения углеродных материалов с контролируемой структурой, придало задаче синтеза карбина новые возможности. Методы лазерного формирования наноструктурированного углерода на этапе синтеза позволяют контролировать гибридизацию и морфологию получаемых структур в зависимости от условий получения.

Для углеродных материалов могут реализовываться различные сценарии перехода «твердое тело – жидкость – пар» [83]. Особое место здесь занимает лазерное воздействие на углеродные мишени, когда состояние среды меняется в зависимости от скорости нагрева образца и свойств окружающей среды. Более того, лазерный нагрев приводит к возникновению сильных термоупругих напряжений [84]. При фемтосекундном лазерном воздействии наблюдается даже термомеханический откол поверхностей облучаемого образца. В работах [85, 86] обсуждаются теоретические и экспериментальные условия синтеза карбина при воздействии на углеродные мишени лазерным излучением с наносекундной длительностью импульсов. Основным механизмом этого процесса – расщепление графитовых слоев с последующим образованием линейных цепочек углерода. С другой стороны, при использовании высокоэнергетического лазерного воздействия с длительностью импульсов до 20 нс возможно реализовать переход от аморфного углерода к наноалмазам через закаленный углерод (Q-carbon) [87].

В главе описаны алгоритмы проведения экспериментов по лазерному воздействию на углеродные мишени, помещенные в жидкость, результаты этих экспериментов с последующим их анализом и исследованием получаемых образцов.

2.1. Модификация поверхности углеродной мишени при прямом лазерном воздействии

Для реализации различных режимов лазерной модификации поверхности мишени и формирования микро- и наночастиц в работе использовалось два вида излучения:

- миллисекундное (YAG:Nd лазер, $\lambda=1060$ нм с длительностью импульса от 0,2 мс, энергия в импульсе до 50 Дж, частота следования импульсов ~ 120 Гц, диаметр пятна на поверхности мишени ~ 300 мкм);
- фемтосекундное (Ti:Sa лазер, $\lambda=800$ нм с длительностью импульса порядка 50 фс, энергия в импульсе до 12 нДж, частота следования импульсов ~ 80 МГц, диаметр пятна на поверхности мишени ~ 200 мкм).

Процесс лазерного облучения поверхности образца шунгита в жидкости [88] позволил последовательно реализовать различные этапы её модификации (их развитие во времени показано на рис. 2.1), которые регистрировались с использованием диагностической системы наблюдения – «лазерный монитор» [89, 90]. Такая система позволяет фиксировать лазерно-индуцированные процессы в реальном масштабе времени непосредственно во время лазерного воздействия. Вначале фиксируется локальное плавление вещества мишени в порах. Начиная с $t = 0,42$ с, наблюдается резкое уменьшение отражения света от поверхности образца во всей области наблюдения. После $t = 0,8$ с формируются домены, внутри которых происходит локальное разрушение поверхности. Через $t = 1,5$ с процесс модификации поверхности останавливается.

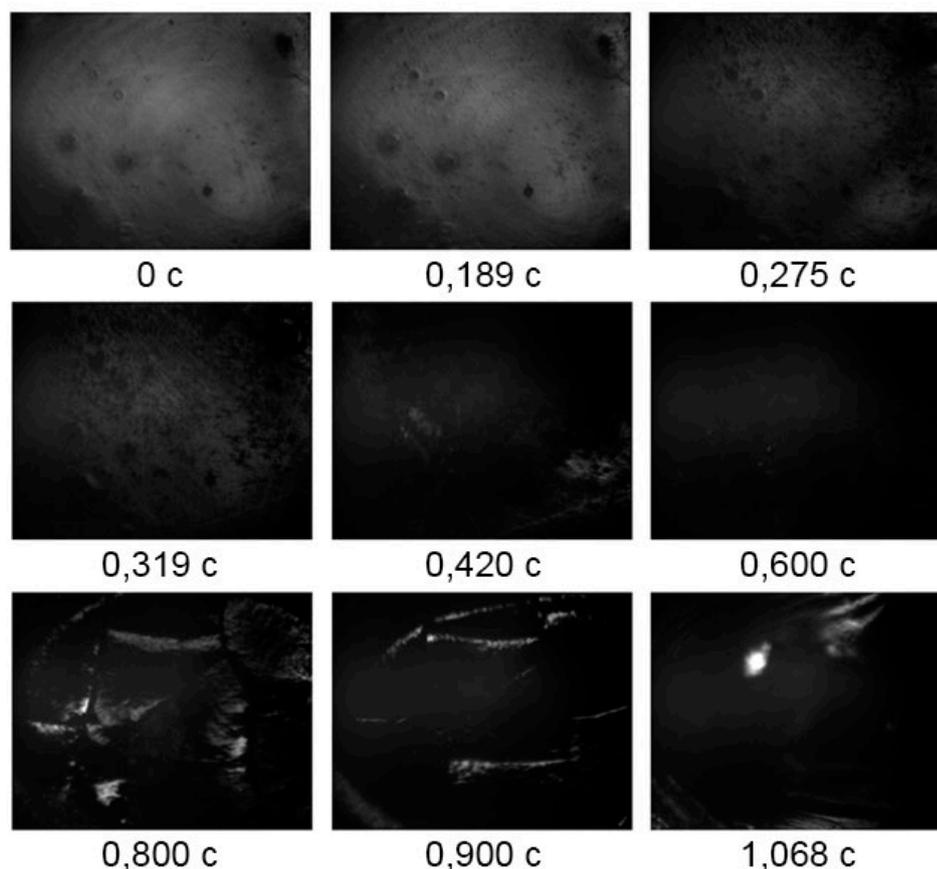


Рисунок 2.1 – Последовательность изображений поверхности шунгита в области лазерного воздействия, полученных с использованием диагностической системы наблюдения «лазерный монитор». Область регистрации составляет 400 мкм x 400 мкм. Диаметр лазерного пучка – 200 мкм. Энергия в импульсе – 5 Дж, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность импульса – 1мс.

Управляющими параметрами в эксперименте являлись скорость сканирования лазерного пучка по поверхности мишени и значения плотности энергии лазерного излучения на ней. Это позволяло реализовывать различные условия модификации поверхности мишени в жидкости с формированием микро- и наночастиц с изменяемыми характеристиками и морфологией в объеме коллоида.

После лазерного воздействия поверхность мишени исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D. В процессе взаимодействия лазерного излучения с веществом во всех случаях наблюдалось формирование систем каверн. Уменьшение диаметра лазерного пучка в некоторых случаях приводило к механическому разрушению образца (см. рис. 2,2; в нижнем правом углу видно образование трещины).



Рисунок 2.2 – РЭМ-изображение области взаимодействия лазерного излучения ($\lambda = 1,06$ мкм) с поверхностью шунгитовой мишени при изменении скорости v сканирования: слева – $v = 400$ мкм/с, справа – $v = 200$ мкм/с (видно образование трещин). Диаметр лазерного пучка на мишени – 400 мкм, энергия в лазерном импульсе – 1 Дж, частота следования лазерных импульсов – 50 Гц, длительность лазерного импульса – 1 мс.

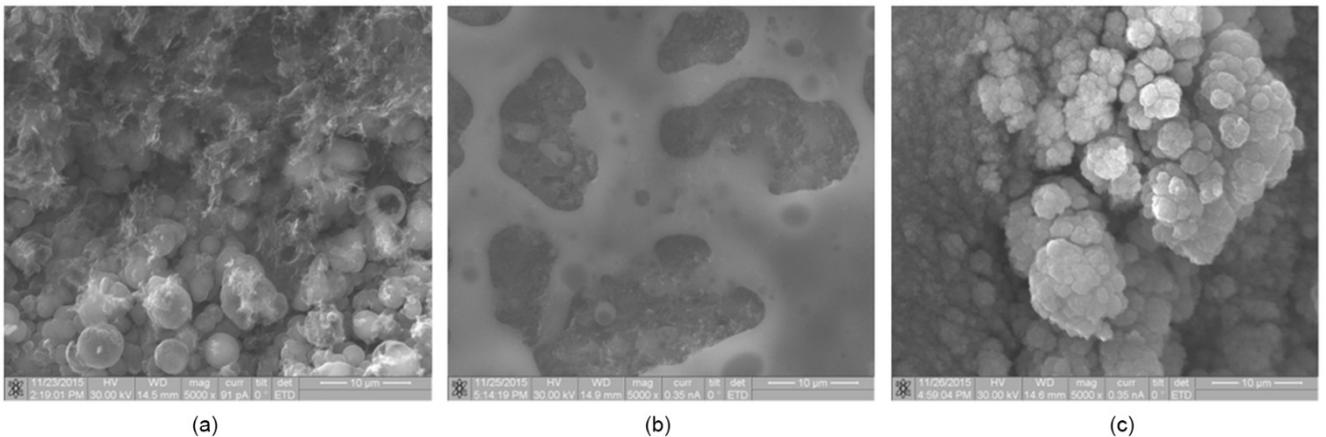


Рисунок 2.3 – РЭМ-изображения поверхности шунгита после воздействия импульсно-периодического лазерного излучения: длительность импульса – 1 мс, энергия в импульсе – 0.5 Дж, частота повторения импульсов – 50 Гц. Диаметр лазерного пучка на поверхности мишени: а) 1 мм; б) 500 мкм; в) 250 мкм. Скорость сканирования лазерного пучка по поверхности образца – 250 мкм/с.

При изменении фокусировки лазерного пучка, т.е. при варьировании плотностью энергии на поверхности образца, процесс структурирования поверхности проходил по-разному. Приведены три разных типа такой модификации поверхности (рис. 2.3).

При диаметре лазерного пятна 1 мм на поверхности образца в центре каверны образуются глобулы диаметром 2 – 5 мкм; причем, часть из них – полые (рис. 2.3а). Вместе с глобулами наблюдается и формирование волокон. С увеличением плотности мощности лазерного излучения в центре каверны возникала застывшая пористая пленка расплава (рис. 3b); в ее порах также можно заметить глобулы. Для лазерного пучка с диаметром 250 мкм в центре каверны образуются структуры типа «цветной капусты» (рис. 3с), наиболее типичные для неупорядоченного роста пленок при обратном осаждении, образовавшихся в процессе абляции, паров вещества.

Анализ структурных особенностей поверхности образца в области лазерного воздействия проводился по спектрам комбинационного рассеяния с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra с длиной волны возбуждающего излучения – 473 нм, мощностью – 50 мВт, продолжительностью измерения – 100 секунд.

Спектральные полосы в диапазоне 1350–1580 см^{-1} типичны для мишеней из шунгита; изменение отношений величины пиков по мере роста энергии лазерного воздействия позволяет говорить об изменении структуры материала в зависимости от условий воздействия. При этом отклонение центра полосы спектра от 1600 см^{-1} связано, по-видимому, с уменьшением размеров пачек графеновых слоев [91].

Исходный образец имеет G-пик меньшей интенсивности, расположенный в области 1582 см^{-1} (рис. 2.4). Это позволяет говорить о том, что полученные нано- и микроструктуры относятся к углероду с sp^2 -гибридизацией; сужение пиков и их сдвиг в коротковолновую область указывают на перестройку углерод-углеродных связей в так называемых «дышащих» модах. По мере роста плотности энергии лазерного излучения, облучающего образец, наблюдается уменьшение интенсивности D-пика (область 1380 см^{-1}), характерного для аморфного состояния, и проявляются пики в области 600 – 1000 см^{-1} , определяющиеся произошедшей модификацией структуры материала и появлением в нем механических напряжений.

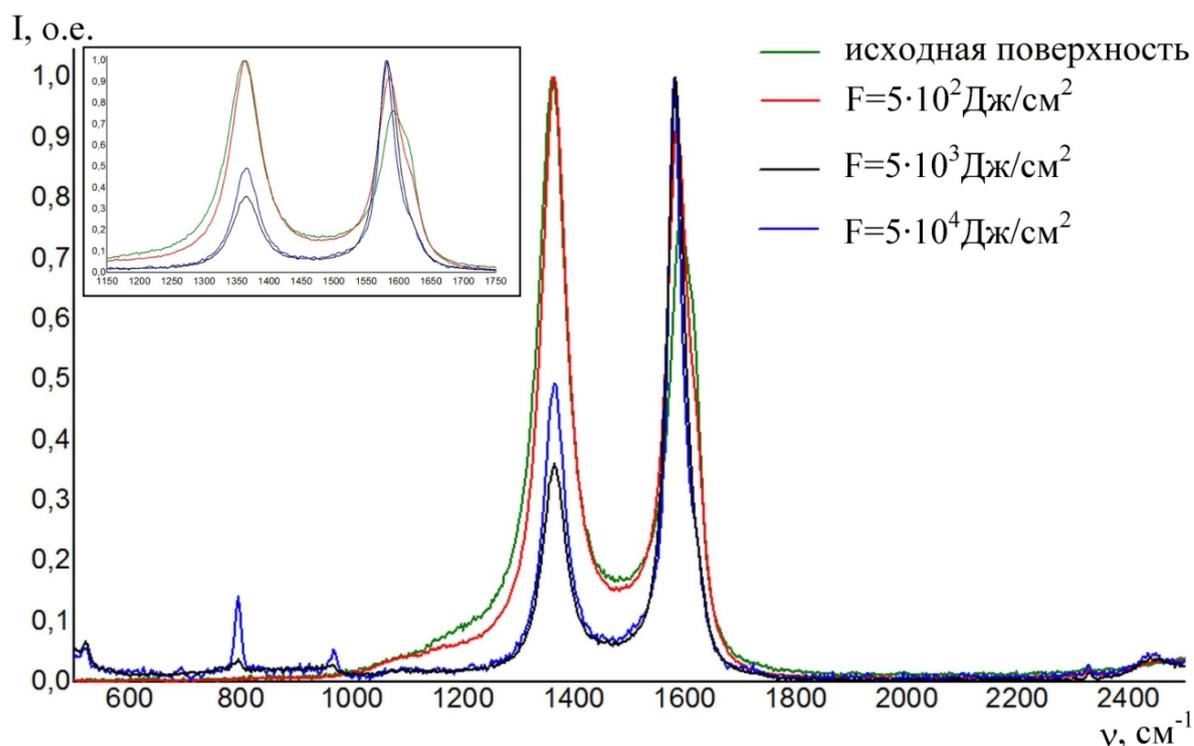


Рисунок 2.4 – Нормированные спектры комбинационного рассеяния для исходного образца шунгита и для областей лазерного воздействия с различной плотностью энергии F , Дж/см² (показаны справа наверху). В левом верхнем углу на вкладке показаны центральные пики спектров.

Изменение скорости сканирования лазерным пучком приводило к варьированию отношениями пиков интенсивности без существенного перестроения самих спектров комбинационного рассеяния. Это связано со структурными и фазовыми переходами в системе для разных энергетических параметров воздействия.

2.2. Модификация поверхности углеродной мишени, помещенной в воду, при лазерном воздействии

Использование источников лазерного излучения с различными параметрами позволяет принципиально изменять условия эксперимента. Исследование взаимодействия лазерного излучения с углеродными мишенями, помещенными в

жидкую среду, актуально и в наши дни. Реализация такого эксперимента, в зависимости от условий облучения позволяет создать кавитационный пузырь, способный обеспечить дополнительное давление на поверхность мишени до 10 ГПа [92].

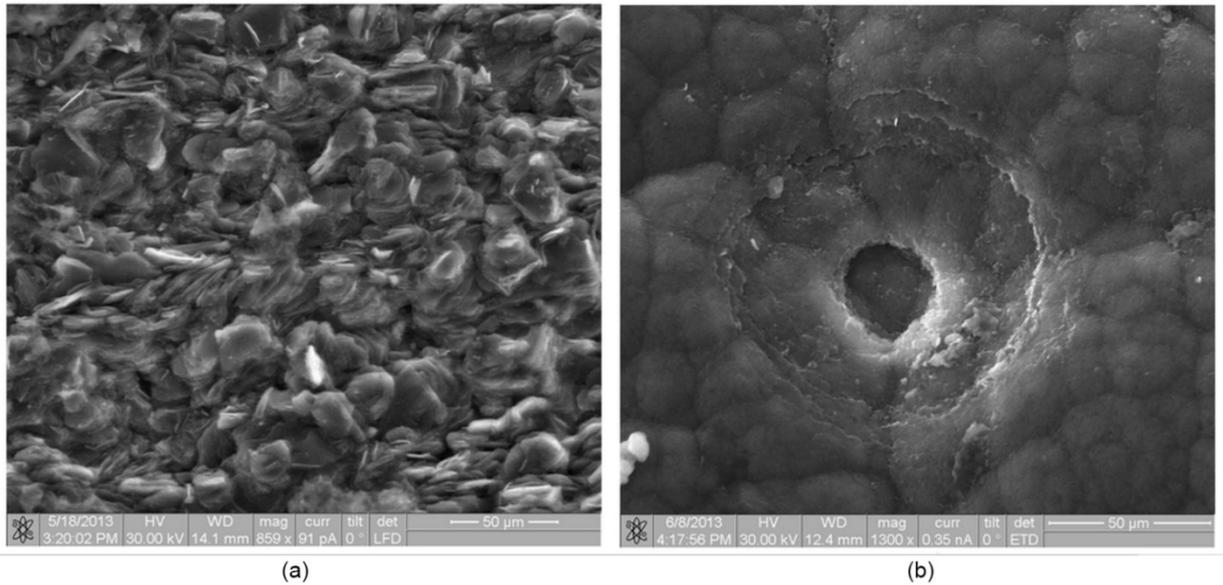


Рисунок 2.5 – РЭМ-изображения поверхности пирографита после лазерного воздействия (а) миллисекундной и (б) фемтосекундной длительности импульса. Масштаб приведен в подрисуночных надписях, ассоциированных с РЭМ-изображением.

При воздействии лазерным излучением с длительностью импульса 2 мс, диаметром пучка на мишени 50 мкм и энергией в импульсе 5 Дж (стационарный режим), на поверхности мишени (пирографит) наблюдается формирование сложной доменной структуры (рис. 2.5а), существенно отличающейся от исходной структуры поверхности пирографита.

В процессе облучения пирографитовой мишени фемтосекундным излучением с длительностью импульса ~ 50 фс, энергией в импульсе 0,4 мДж, образуется каверна, имеющая сложную структуру (рис. 2.5б). Внешняя область состоит из «террас», которые постепенно спускаются к центральному углублению, составляющему внутреннюю область каверны. Видно, что материал мишени удалялся неравномерно; изломанные линии границ позволяют говорить о разрушении мишени за счет «взрывного» вскипания жидкости в порах.

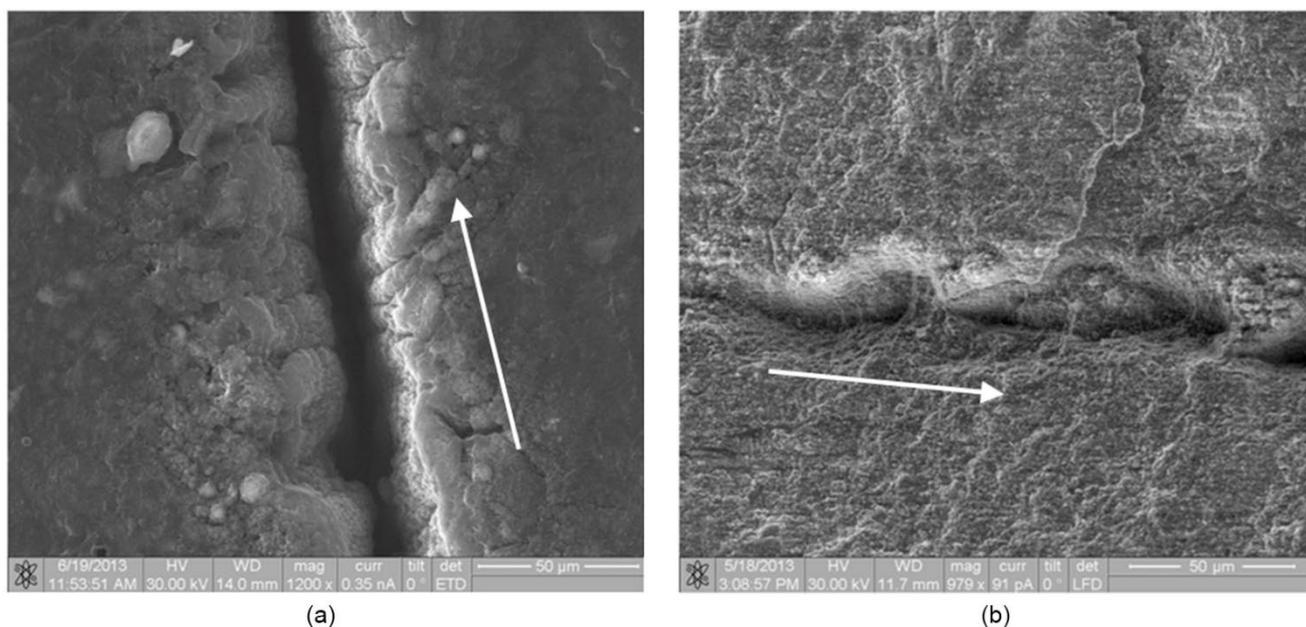


Рисунок 2.6 – РЭМ-изображения поверхностей углеродных мишеней: (а) стеклоуглерод и (б) шунгит, после сканирования со скоростью 100 мкм/с по поверхности мишени лазерным пучком фемтосекундной длительности. Стрелками показано направление сканирования поверхности мишени.

В качестве сравнения приведем изображения для мишени из стеклоуглерода и шунгита после сканирования излучением фемтосекундного лазера по их поверхности (рис. 2.6). Шунгит является природным аналогом стеклоуглерода, обладает аморфной структурой; особый интерес к шунгиту связан с наличием в его структуре фуллеренов [88, 91]. Пористость образцов шунгита может достигать 40% по объему, в то время как типичное значение пористости стеклоуглерода не более 1%.

В обоих случаях наблюдается формирование сколов и трещин, однако, на поверхности шунгита (рис. 2.6b) формируется система каверн с существенным отклонением границ от направления сканирования лазерного пучка.

2.3. Лазерный синтез наночастиц в жидкости

Метод лазерной абляции твердых мишеней в жидкие среды [93] позволяет решить задачу не только прямого синтеза НЧ, но и обеспечивается решение проблемы их хранения и транспортировки.

В рамках современной лазерной физики, особый интерес уделяется созданию новых материалов сублимационными методами. Хорошо известен метод синтеза НЧ лазерной абляцией твердых образцов в вакууме и газах. Этот метод подробно изучен благодаря быстроразвивающимся технологиям напыления тонких пленок, в том числе и при помощи лазерного излучения [94, 95]. В разреженном газе длина свободного пробега достаточно велика и составляет сотни миллиметров, формируемые НЧ конденсируются на подготовленной подложке или на стенках реактора. Варьируя параметры вакуумного эксперимента, можно добиться необходимой толщины напыляемых пленок, их состава и морфологии. Но такой подход решает лишь часть проблемы, а именно сам синтез частиц. Сбор и хранение получаемых наноразмерных объектов – это отдельная большая задача современных нанотехнологий.

Для реализации синтеза НЧ необходимо достижение пороговых условий (экстремально низкие или высокие температуры, высокая скорость течения реакции, необходимость локального воздействия мощным энергетическим импульсом и др.). Такой нестационарный эксперимент обуславливает деформацию атомно-кристаллической структуры материалов, появление деформационных неоднородностей, неоднородностей распределения компонентов материала и спонтанное формирование кристаллических/аморфных фаз как на поверхности, так и в объеме образца. В случае таких изменений происходит увеличение модуля смещения атомов в мишени, образование дефектов, аморфизация и иные процессы. Попеременное сокращение среднего расстояния между атомами на плоскости приводит к появлению избыточной энергии в атомарных узлах мишени в приповерхностном слое. Такая динамика приводит к разрушению объекта и

синтезу наноразмерных (1 – 100нм) частиц согласно приложенным характеристикам лазерного излучения. Такая система термодинамически крайне нестабильна и способствует активному взаимодействию находящихся в ней наночастиц с окружающей средой и друг с другом, что в конечном итоге приводит к вырыванию НЧ в объем жидкости, способствуя их спонтанной коагуляции.

Для большинства НЧ вода и водные растворы губительны ввиду того, что она является достаточно сильным окислителем, универсальным растворителем и обладает высоким поверхностным натяжением, которое способствует агломерации частиц. В рамках диссертационной работы синтез коллоидных растворов с применением дистиллированной и деионизованной воды представляется корректным ввиду того, что окислительные процессы углерода в наименьшей мере могут повлиять на конечный химический состав получаемых структур.

В ходе наших экспериментов основными характеристиками коллоидных растворов, получаемых при лазерной абляции мишени, погруженной в жидкость, были размер синтезируемых наночастиц и их распределение по размерам.

При облучении углеродной мишени в объеме коллоида образуются наночастицы, их агломераты, а также субмикронные и микронные частицы. Размерные параметры этих частиц зависят от режима лазерного воздействия и свойств материала мишени (табл. 1). Распределение частиц по размерам было оценено с помощью анализатора размеров частиц на основе интенсивности динамического рассеяния света – Horiba LB-550.

Таблица 1 – Таблица распределения наночастиц по размерам

Длительность импульса	Интенсивность (Вт/см ²)	Материал мишени	Средний размер получаемых частиц (nm)
Казинепрерывный режим	10 ⁶ – 10 ⁸	Стеклоуглерод	40 – 180
		Пирографит	130 – 540
		Шунгит	560 – 1320
Фемтосекундная длительность	10 ¹³ – 10 ¹⁵	Стеклоуглерод	120 – 370
		Пирографит	300 – 660
		Шунгит	3000 – 3700

Наименьшие наночастицы были синтезированы в опыте с использованием мишени из стеклоглерода. Благодаря его низкой пористости происходил стандартный (абляционный) механизм удаления материала.

В случае шунгитовой мишени частицы имели максимальный размер, что можно объяснить явлением объемного взрыва в объеме пор. Гистограммы, отражающие распределение частиц по размерам в полученном коллоидном растворе, показаны на рис. 2.7. При умеренных мощностях лазера распределение наночастиц было узко сконцентрировано вокруг среднего размера 40 нм (рис. 2.7а); при облучении фемтосекундными импульсами наблюдался значительный разброс в размерах создаваемых частиц со средним значением около 100 нм (рис. 2.7б).

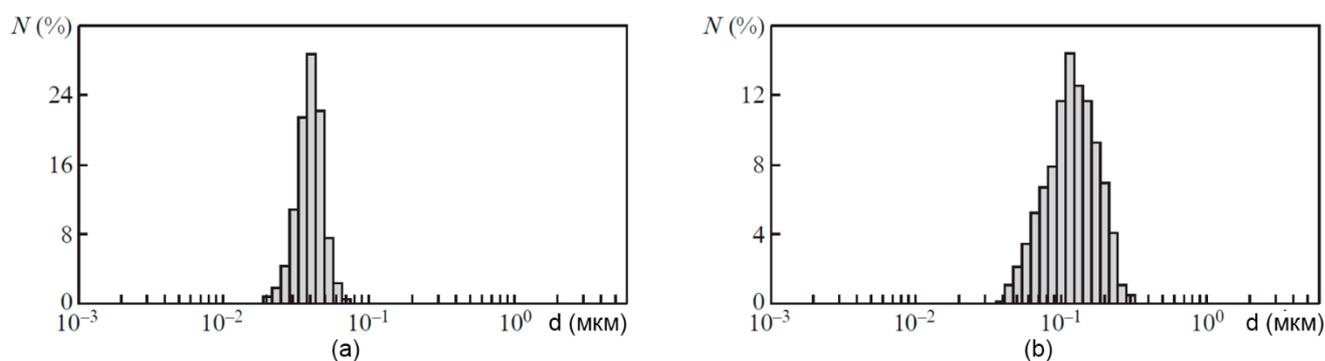


Рисунок 2.7 – Гистограммы распределения частиц по размерам в коллоиде после облучения стеклоглеродной мишени в воде квазинепрерывными лазерными импульсами с интенсивностью $I = 10^6$ Вт/см² (а) и ультракороткими лазерными импульсами с $I = 10^{13}$ Вт/см² (б).

Для дальнейшего облучения использовалась коллоидная система, содержащая наночастицы углерода, размером не более 100 нм, для этого коллоиды центрифугировались для селекции синтезированных частиц 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 реализовывать фрагментацию данных частиц при сравнительно умеренных интенсивностях лазерного воздействия.

Другие результаты были получены для углеродных частиц, синтезированных при лазерной абляции шунгитовой мишени: на гистограмме видно бимодальное

распределение частиц по размерам (рис. 2.8a), характерное для высокоинтенсивного лазерного облучения мишени.

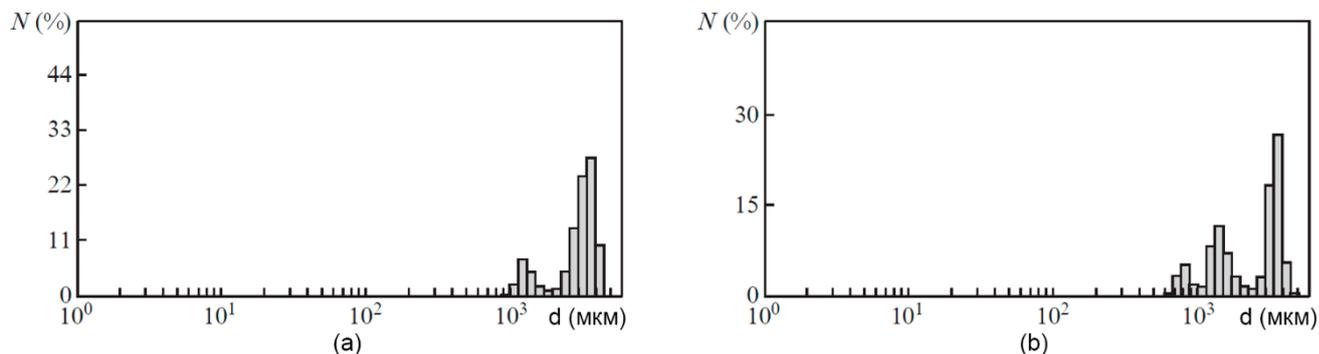


Рисунок 2.8 – Гистограммы распределения частиц по размерам в коллоиде после облучения шунгитовой мишени в воде лазерными импульсами с $I = 10^{13}$ (a) и 10^{15} Вт/см² (b), с длительностью импульсов 50 фс.

Установлено, что с увеличением интенсивности лазерного излучения распределение частиц изменяется с бимодального на тримодальное (рис. 2.8b). Это явление обусловлено различными сценариями, развивающимися в процессе лазерно-индуцированных реакций. На начальной стадии может возникать дефектно-деформационная поверхностная неустойчивость, что приводит к образованию коллоидных систем с бимодальным распределением частиц [96]. Тогда при использовании лазерных импульсов высокой интенсивности и нагнетании дополнительного давления из кавитационного пузыря может формироваться расплав, капли которого под действием давления паров отдачи также инжектируются в расплав, что объясняет появление третьего пика в гистограмме.

Наличие третьего пика также может быть связано с увеличением поглощения излучения частицами максимального (микронного) размера и с дальнейшей фрагментацией частиц. Эти эффекты определяются как селективное поглощение на используемой длине волны (~ 800 нм), так и общим увеличением полного поглощения за счет генерации суперконтинуума при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с водой [97].

В подтверждение гипотезы было рассчитано сечение поглощения (рис. 2.9) для сферических частиц (диаметром 1 – 6 мкм) аморфного углерода по теории Ми

[98]. Данные по комплексному показателю преломления $\epsilon = n + ik$ аморфного углерода взяты для длины волны лазерного излучения 800 нм [99]: $n = 1,9618$ и $k = 0,8061$.

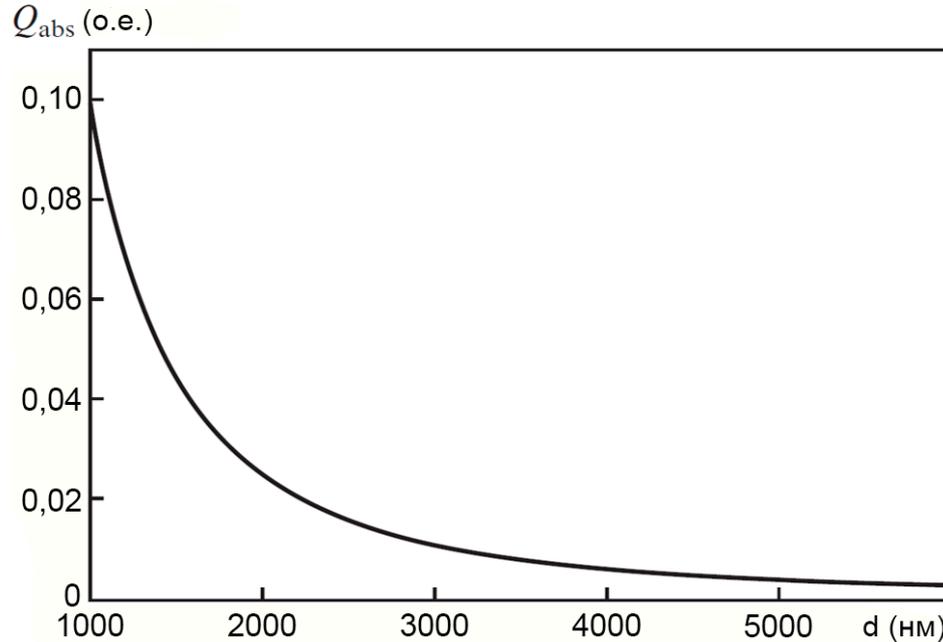


Рисунок 2.9 – Зависимость сечения поглощения Q_{abs} от диаметра частиц d .

Сечение поглощения Q_{abs} определялось как разность между сечением экстинкции Q_{ext} и сечением рассеяния Q_{sca} [98]:

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}, \text{ где} \quad (2.1)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{m=1}^M [(2m+1) \operatorname{Re}(a_m + b_m)]; \quad (2.2)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{m=1}^M [(2m+1)(|a_m|^2 + |b_m|^2)]; \quad (2.3)$$

$$x = d\pi\epsilon_2/\lambda_{vac}, \text{ где} \quad (2.4)$$

ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; a_m и b_m – коэффициенты Ми, рассчитанные для заданного числа m парциальных волн при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны λ_{vac} с частицей диаметром d , для которой n и k определены выше, а $M = x + 4x^{1/3}$ – предел суммирования.

Мощность лазерного излучения, поглощаемую частицами радиуса r :

$$P_{abs} = Q_{abs}\pi r^2 I_0, \text{ где} \quad (2.5)$$

I_0 – интенсивность лазерного излучения. Поглощаемая мощность P_{abs} изменяется от $\sim 10^7$ Вт (для частиц диаметром 1 мкм) до $\sim 10^5$ Вт (для частиц

диаметром 6 мкм) при интенсивности лазерного излучения $I_0 \sim 10^{15}$ Вт/см². Этого было достаточно для эффективной фрагментации наночастиц.

2.4. Спектроскопия КР коллоидных систем

После лазерного облучения мишеней, помещенных в воду, образцы формировались методом осаждения на стеклянной поверхности (рис. 2.10) [100]. Структурные особенности этих слоев изучались по спектрам КР с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra.

Следует отметить, что даже после высокотемпературной обработки в структуре образцов шунгита обычно присутствуют углеродные глобулы или луковичные структуры, которые устойчивы к термическому воздействию при температуре до 2700 °С [101]. Отсутствие таких структур в нашем эксперименте при осаждении частиц из коллоидов, полученных лазерным облучением шунгитовой мишени в воде, можно объяснить фазовым переходом материала. В то же время, при использовании стеклоуглеродной мишени в осажденном слое преобладали сферические частицы после их осаждения из коллоидной системы на подложку.

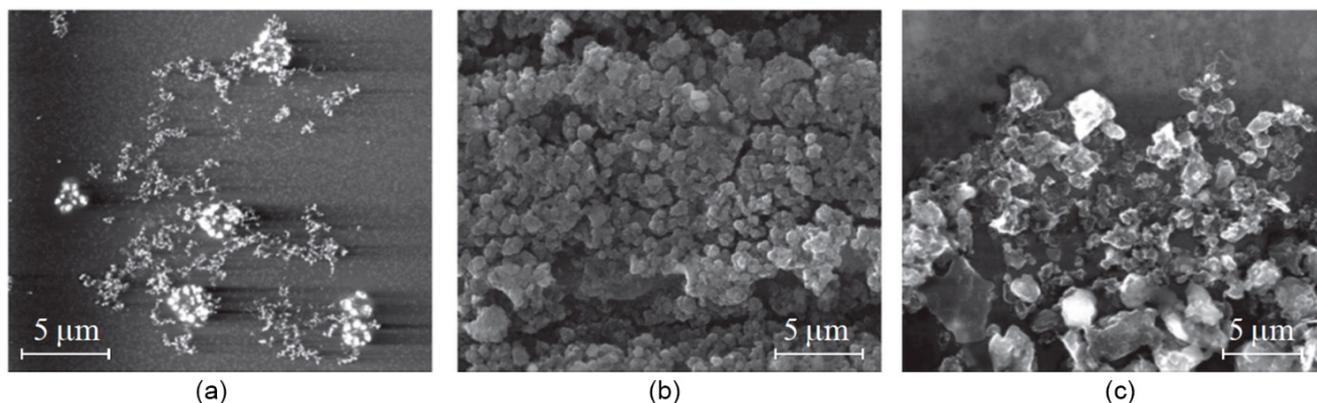


Рисунок 2.10 – РЭМ-изображения (осажденных на стеклянную подложку) структур из коллоидных систем, полученные для мишеней из стеклоуглерода (а), пиролитического графита (б) и шунгита (с) после их облучения в воде квазинепрерывными лазерными импульсами интенсивностью $I = 10^6$ Вт/см².

Во всех спектрах присутствует достаточно интенсивная полоса G, расположенная на 1582 см^{-1} (рис. 2.11). Таким образом, полученные нано- и микроструктуры имеют углеродные связи с sp^2 -гибридизацией; уширение пиков свидетельствует о наличии различных углерод-углеродных связей в структуре частиц (это уширение наиболее заметно при квазинепрерывном облучении [91]).

Появление полосы 1620 см^{-1} , а также низкочастотных ветвей этой полосы и полосы D свидетельствует о наличии углеродных связей с sp^3 -гибридизацией за счет поверхностных дефектов. Это объясняется образованием нанокристаллических алмазов различных размеров [102]. В результате из-за искажений решетки на краю этих нанокристаллов в спектре КР появляются дополнительные полосы и снижается интенсивность основной полосы регистрируемого спектра.

Широкая полоса 520 см^{-1} , наиболее интенсивная для мишени из пиролитического графита после воздействия квазинепрерывного лазерного излучения, соответствует аморфному углероду с sp^3 -гибридизацией.

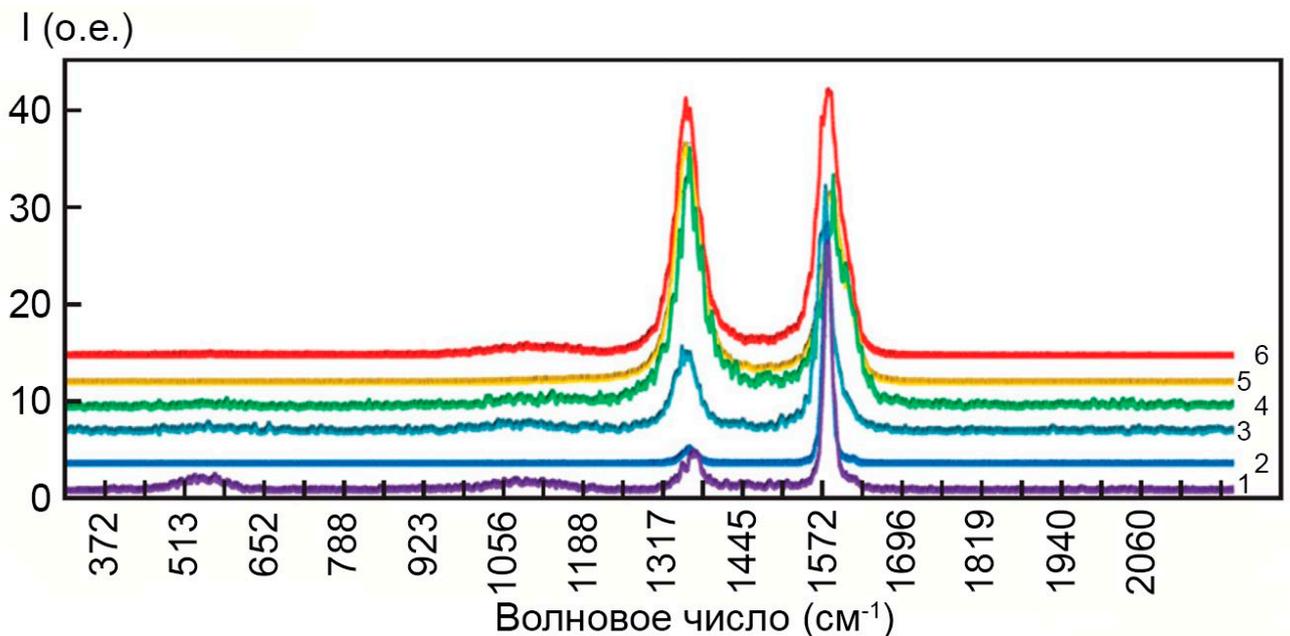


Рисунок 2.11 – Спектры КР напыленных углеродных структур, полученные при облучении мишеней из пиролитического графита (1, 2), стеклоуглерода (3, 4) и шунгита (5, 6); при миллисекундной длительности лазерного импульса – 1, 3, 5 и фемтосекундной – 2, 4, 6.

Для шунгитовых мишеней характерны полосы в диапазоне $1350 - 1580 \text{ см}^{-1}$; изменение соотношения интенсивностей пиков для квазинепрерывного и фемтосекундного импульсов позволяет говорить о структурных превращениях материала в зависимости от условий облучения; смещение центра полосы от 1600 см^{-1} связано с уменьшением размеров пачек графеновых слоев [91].

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют возможность контролируемого получения углеродных микро- и наноструктур с различной степенью графитизации в зависимости как от материала мишени, так и от условий лазерного воздействия.

Выводы по Главе 2

Представленные результаты экспериментов по высокоэнергетическому и высокоинтенсивному лазерному облучению различных углеродных мишеней, помещенных в воду, демонстрируют значительный потенциал метода для создания новых типов материалов с контролируемыми свойствами. Такой подход позволяет не только активно управлять процессами на поверхности материалов и в их объеме, но и контролировать физико-химические характеристики образующихся наночастиц. Ключевым фактором успешного синтеза структур с заданными свойствами, является возможность варьирования параметрами облучения, таких как длительность импульса, мощность лазерного излучения, а также тип исходного углеродного материала и буферная среда воздействия. Эти параметры оказывают непосредственное влияние на динамику формирования наноструктур, что в свою очередь позволяет создавать углеродные наночастицы с заданными свойствами, открывающими новые возможности для их применения в электронике, фотонике и сенсорных технологиях.

Варьирование условиями эксперимента приводило к изменениям синтезируемых структур в части фазового состава. Это подтверждает, что управление лазерными параметрами позволяет трансформировать углеродные частицы в рамках существующих аллотропных состояний. Полученные результаты не только раскрывают физические механизмы формирования наноструктур, но и создают основу для дальнейших исследований и разработок новых методов синтеза углеродных материалов с переменными характеристиками. Это перспективно для создания наноструктурированных углеродных материалов, пригодных для применения в различных областях науки и наукоёмком производстве.

Успешные эксперименты по лазерному синтезу углеродных наночастиц задают основу для дальнейших исследований в области создания новых типов углеродных материалов. Одной из наиболее перспективных областей является синтез и стабилизация линейных углеродных цепей — уникальных структур, обладающих выдающимися механическими и электронными свойствами. Линейные углеродные цепи представляют собой одно из передовых направлений исследований, так как они могут выступать в роли элементов будущих наноэлектронных устройств, а также служить основой для создания новых классов функциональных материалов.

Линейные углеродные цепи представляют собой особый класс углеродных материалов, в котором атомы углерода выстроены в линию, формируя однородные и высокоупорядоченные структуры. Они могут иметь чрезвычайно высокую прочность, электропроводность и уникальные свойства, обусловленные квантово-размерными эффектами, что делает их особенно перспективными для решения фундаментальных и прикладных задач наноэлектроники и фотоники. Однако одной из ключевых проблем является их стабилизация, так как такие структуры крайне чувствительны к внешним воздействиям и легко переходят в другую форму при нарушении технологии синтеза, стабилизации и хранения.

Глава 3. Синтез и стабилизация линейных углеродных цепей

Линейные углеродные цепи, представляют собой уникальные материалы, состоящие исключительно из атомов углерода, соединенных в длинные одномерные цепи. Благодаря своей высокой прочности, уникальной проводимости и необычным оптическим свойствам, они перспективны в нанотехнологиях, электронике и сенсорике. Однако в процессе синтеза и стабилизации этих структур проявляется ряд сложностей, связанных с их термодинамической неустойчивостью и склонностью к агрегации. Разработка эффективных методов синтеза и стабилизации линейных углеродных цепей является важным направлением исследования, поскольку позволяет не только создать новые материалы, но и исследовать поведение углерода в одномерных структурах.

3.1. Синтез линейных углеродных цепей в жидкости

Для создания коллоидных систем использовалась методика лазерной абляции в жидкую среду [103]. В качестве источника излучения применялся YAG:Nd³⁺-лазер, с параметрами – длительность импульса 1 мс, частота следования импульсов 50 Гц и энергия в импульсе до 10 Дж. Мишень шунгита была помещена в кювету с водой, при этом высота водяного слоя над мишенью составляла не более 3 мм. В ходе обработки кювета с мишенью перемещалась на механизированной платформе со скоростью от 100 до 1000 мкм/с. Диаметр лазерного пятна на мишени варьировался в пределах от 100 до 500 мкм, что позволило изменять интенсивность воздействия в диапазоне $I \sim 10^5 - 10^7$ Вт/см². Таким образом, за счёт изменения диаметра лазерного пятна и скорости

сканирования, были реализованы различные режимы модификации поверхности (рис. 3.1).

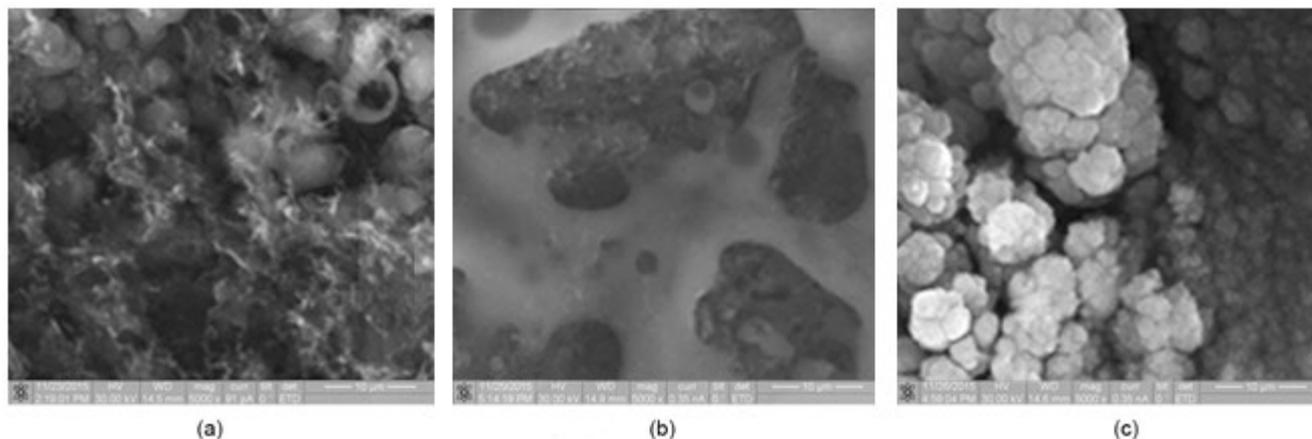


Рисунок 3.1 – РЭМ-изображения шунгитовой мишени после взаимодействия с лазерным излучением с длительностью импульса 1 мс, энергией 0,5 Дж и частотой следования импульсов 50 Гц. Диаметр лазерного пятна в фокальной плоскости (а) 1 мм, (b) 0,5 мм и (c) 0,25 мм. Скорость сканирования 250 мкм/с.

При диаметре лазерного пятна 1 мм в центре образца формируются глобулы размером 2–5 мкм, некоторые из которых имеют полую структуру (рис. 3.1a). Вместе с глобулами также наблюдаются волокнистые образования. С увеличением мощности лазерного излучения в центральной области каверны появляется застывшая пористая пленка расплавленного материала (рис. 3.1b), поры которой заполнены глобулами. При диаметре луча 250 мкм в центре каверны возникают структуры, напоминающие «цветную капусту» (рис. 3.1c), что является признаком беспорядочного роста пленок в процессе обратного осаждения паров вещества, образующихся при абляции [104].

Для анализа распределения количества частиц по их размерам $N(d)$ в созданной коллоидной системе при различных условиях воздействия использовался анализатор размеров частиц Horiba LB-550 (метод анализа интенсивности динамического рассеяния света).

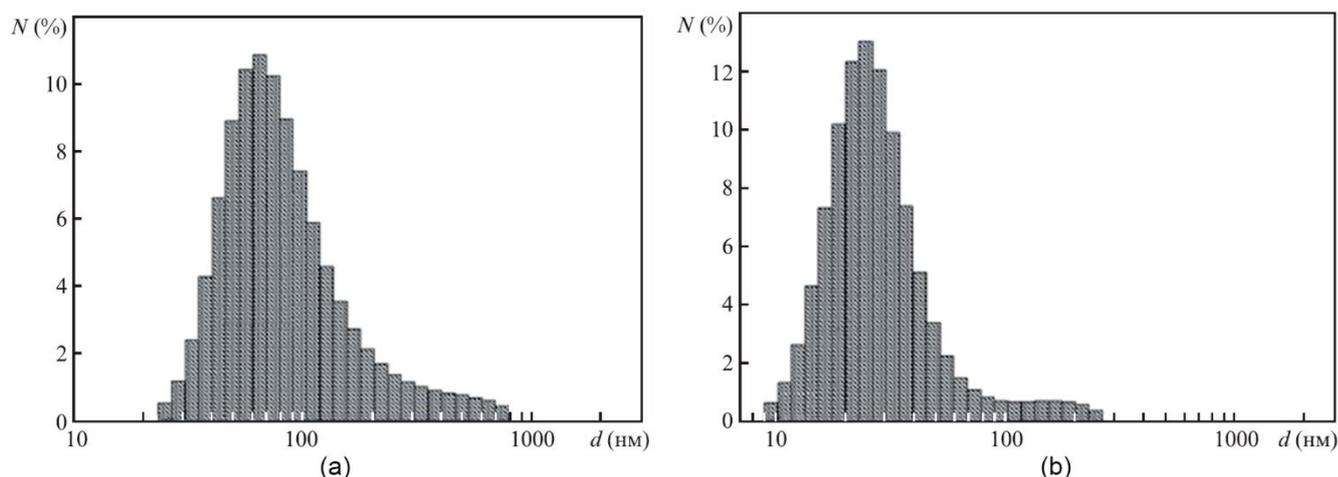


Рисунок 3.2 – Гистограммы распределений частиц по размерам d при лазерном воздействии с длительностью импульса 1 мс, энергией 5 (а) и 1 Дж (б). Скорость сканирования 250 мкм/с, диаметр лазерного пятна 250 мкм.

На рис. 3.2 представлены результаты измерений синтезированных коллоидных систем. Во всех случаях фиксируется значительный разброс распределения частиц по средним размерам. Помимо частиц размером до 100 нм, так же формируются и субмикронные частицы. При увеличении энергии лазерного импульса E , растет как средний размер частиц d , так и их размерная дисперсия. Контроль средней величины частиц возможен за счёт изменения скорости сканирования лазерным пучком (рис. 3.3). В диапазоне энергий $E = 4 - 5$ Дж наблюдается переходный момент для размеров получаемых частиц. При дальнейшем повышении интенсивности воздействия, средний диаметр частиц резко возрастает, что связано с увеличением глубины лазерной абляции по мере роста плотности мощности лазерного излучения, приводя к увеличению объема материала, удаляемого с мишени и поступающего в коллоидную систему.

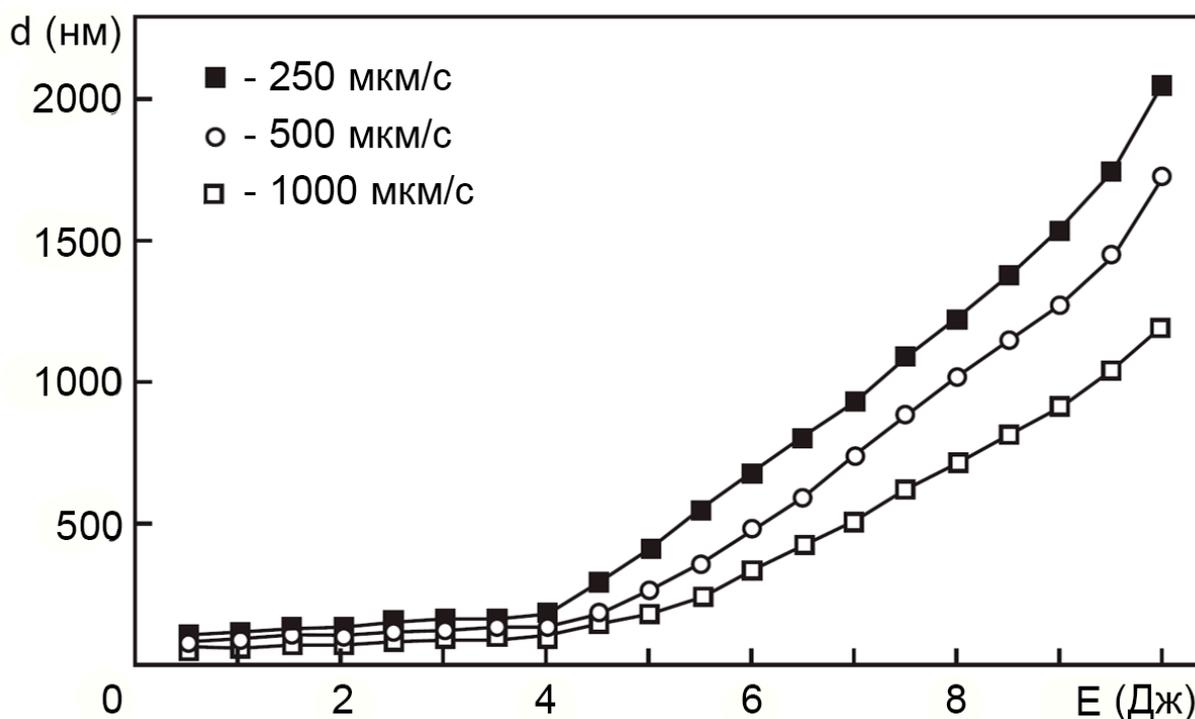


Рисунок 3.3 – Зависимости среднего размера частиц d в коллоидных системах от энергии E лазерного импульса при различной скорости сканирования лазерным пучком. Диаметр лазерного пучка на поверхности образца 250 мкм.

На рис. 3.4 представлены результаты синтеза углеродных структур под воздействием лазерного излучения при энергии $E = 1 - 10$ Дж. Частицы, синтезированные при $E=1$ Дж (рис. 3.4а), преимущественно имеют сферическую форму и характеризуются большей однородностью размеров; также заметна тенденция к образованию кластеров. При увеличении энергии импульса частицы приобретают многогранную форму и практически не склонны к кластеризации (рис. 3.4б, 3.4с).

Важно отметить, что в структуре шунгита, даже после воздействия высоких температур, присутствуют углеродные глобулы и «луковичные» структуры, сохраняющие устойчивость к нагреву до 2700 °С. Следовательно, сферические частицы являются характерными для шунгитовых мишеней, а при низкой энергии лазера структура материала остаётся практически неизменной.

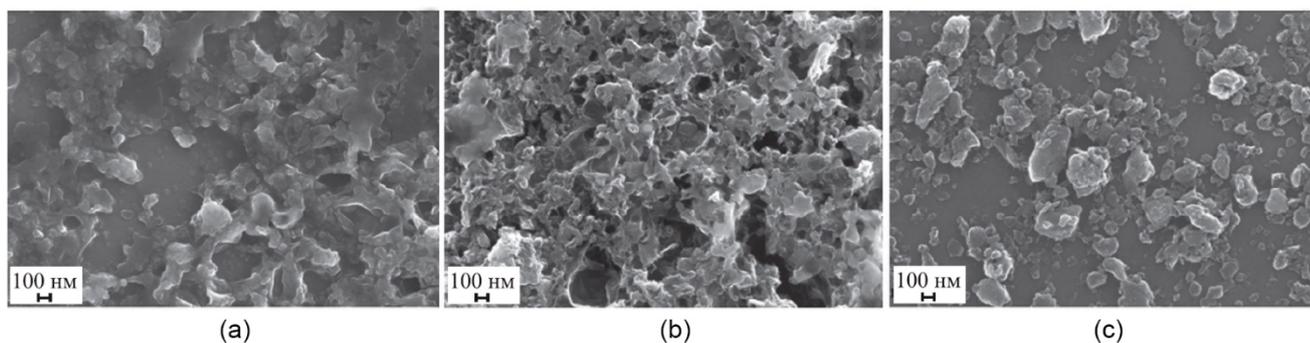


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения углеродных частиц в коллоиде, полученных при воздействии импульсов лазерного излучения миллисекундной длительности с энергией 1 (а), 5 (b) и 10 Дж (с) при скорости сканирования $u = 500$ мкм/с. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца-мишени 250 мкм.

Для дальнейшего облучения мишеней была использована коллоидная система, содержащая углеродные наночастицы размером до 100 нм. Для этого коллоиды предварительно обрабатывались на центрифуге с целью размерной селекции, при концентрации частиц в системе около 1 мкг/мл. Экспериментальные данные показали, что такие частицы сохраняют структуру исходного материала, а рост числа дефектов в кристаллической решётке позволяет эффективно проводить фрагментацию при сравнительно низких уровнях лазерного воздействия.

Для фрагментации дисперсной фазы коллоидной системы применялся иттербиевый волоконный лазер (длина волны 1,06 мкм) с длительностью импульса 100 нс, частотой 20 кГц и энергией импульса до 1 мДж. Излучение фокусировалось в объем коллоида с диаметром пятна 50 мкм, при этом скорость сканирования пучка варьировалась от 1 до 10 мм/с. Время облучения составляло от 5 до 15 минут, учитывая, что характерное время преобразования графит – карбин составляло 25 с [83]. Таким образом, время облучения было достаточным для образования карбиновых структур. Энергия, поглощаемая частицами размером 100 нм, должна обеспечивать их частичную фрагментацию, при этом не разрушая линейные связи. Количество энергии, поглощаемой сферической частицей радиусом r_0 , можно рассчитать с использованием следующего выражения:

$$E_{abs} = \pi r_0^2 Q_{abs} \int_0^t I(t) dt, \quad (3.1)$$

где $I(t)$ – временное распределение интенсивности лазерного излучения, а Q_{abs} – коэффициент эффективности. Для определения Q_{abs} используется стационарная теория Ми [98], применяемая для сферических частиц аморфного углерода с радиусом $r_0 = 50$ нм, исходя из характеристик аморфного углерода при длине волны лазерного излучения $\lambda = 1,064$ мкм [99].

$$Q_{abs} = \frac{8\pi r_0}{\lambda} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon^2 + 2}, \quad (3.2)$$

где $\varepsilon = n + ik$, $n = 2,106$; $k = 0,945$.

В зависимости от условий воздействия лазерного излучения на материал, для одного импульса поглощаемая энергия составляет от 10^{-6} до 10^{-9} Дж. Учитывая, что из-за малых размеров частиц они не обладают собственной теплоёмкостью, максимально достигаемую температуру [105] можно определить по формуле:

$$T_{max} = \frac{I_p k_a d}{8\chi}, \quad (3.3)$$

где I_p – пиковая мощность лазерного излучения, χ – коэффициент теплопроводности жидкой фазы коллоида, коэффициент k_a – учитывает малые размеры частицы относительно длины волны, согласно теории Ми:

$$k_a = \exp[-0,2(\sqrt{n^2 + k^2} - 1)] [1 - \exp(\frac{4\pi k d}{\lambda})] \quad (3.4)$$

В условиях наших экспериментов максимальная температура T_{max} при воздействии одиночного импульса не превышала температуры сублимации углерода (~ 5000 К). Однако при многократном импульсном воздействии, учитывая возможность фазового перехода в жидкой среде вокруг частицы, температура могла приближаться к уровню сублимации углерода [83]. Важно отметить, что условия для формирования карбиновых структур в нашем случае достигались существенно быстрее, как по температуре, так и по давлению [106].

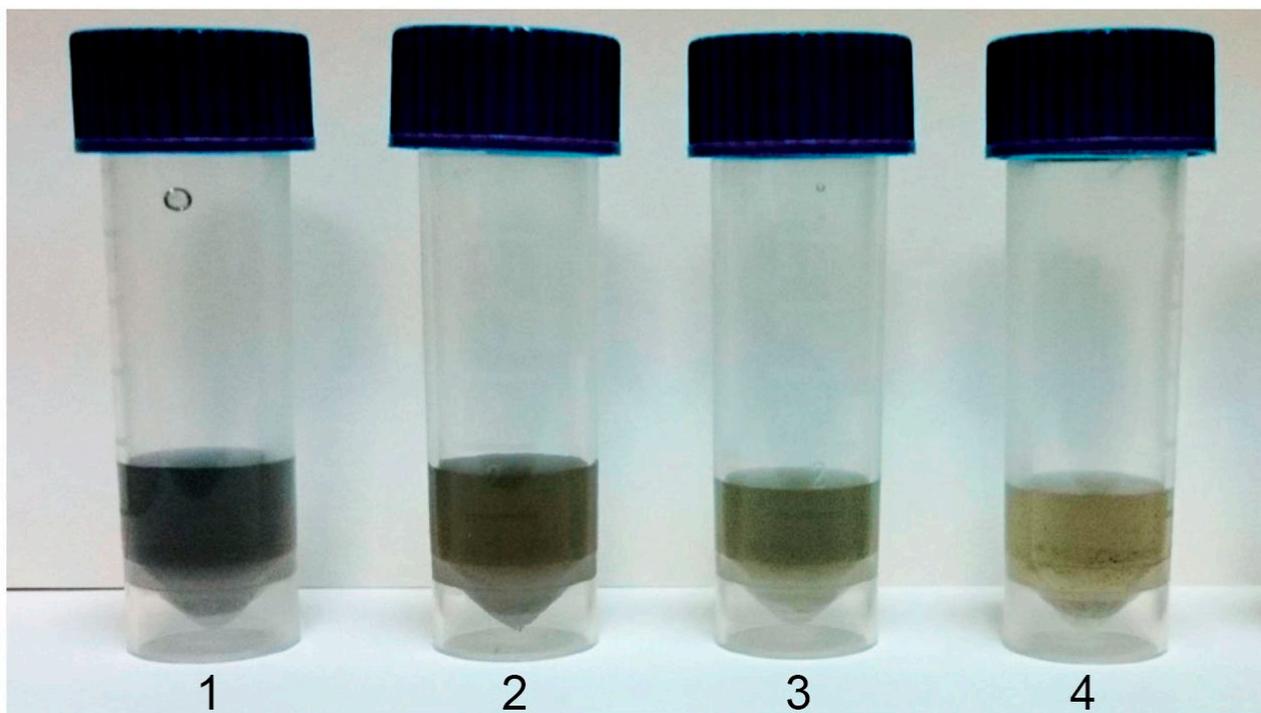


Рисунок 3.5 – Коллоидные системы до и после лазерного воздействия: исходная система (1), система после облучения в течение 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4).

В процессе лазерного воздействия наблюдалось осветление коллоидных систем (рис. 3.5), что можно объяснить образованием карбиновых структур, для которых характерен параметр прозрачности [107]. Оценка размеров частиц на лазерном анализаторе показала, что диаметры частиц дисперсной фазы коллоида изменяются в зависимости от продолжительности лазерного воздействия. При использовании наносекундных лазерных импульсов распределение частиц по размерам становится бимодальным. Это связано с тем, что наряду с фрагментацией частиц в области лазерного воздействия, в периферийной части коллоида происходит конкурирующий процесс агрегации. Однако, средний размер частиц уменьшается по мере увеличения времени воздействия (рис. 3.6). Такое поведение коллоидных систем соответствует известным механизмам лазерной фрагментации в жидких системах [108].

Первый пик на гистограмме смещается в область меньших размеров (до 10 нм), одновременно с этим сужается распределение частиц, а второй пик смещается в область около 30 нм. Дальнейшее лазерное воздействие не оказывает значительного влияния на размеры частиц. Можно предположить, что частицы

столь малых размеров становятся «прозрачными» для лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм, поэтому дальнейшее воздействие не приводит к изменениям размеров частиц в коллоидной системе.

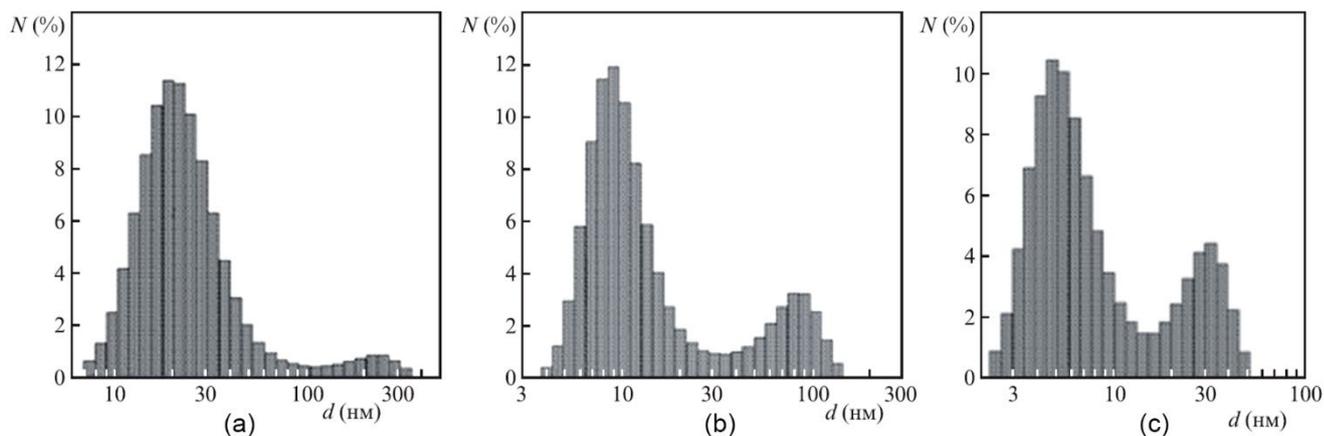


Рисунок 3.6 – Гистограммы размеров частиц в коллоидных системах при времени лазерного воздействия 5 (a), 10 (b) и 15 мин (c).

Во время лазерного воздействия наблюдалось изменение морфологии частиц в коллоидной системе. При облучении с интенсивностью 5×10^6 Вт/см² в течение 5 минут преимущественно формировались углеродные кристаллиты со средним размером около 80 нм (рис. 3.7a). При увеличении времени воздействия до 10 минут (рис. 3.7b) средний размер частиц уменьшился до 50 нм, и начали образовываться волокна. После 15 минут облучения (рис. 3.7c) в осажденном слое появились "дендритные" структуры, состоящие из частиц размером 10-30 нм, а также удлиненные линейные формы.

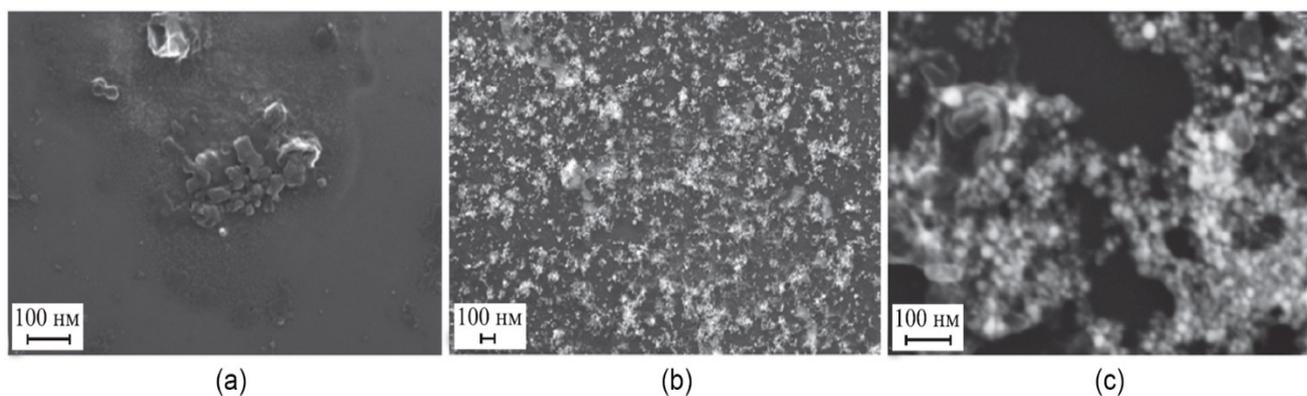


Рисунок 3.7 – Изменение морфологии частиц после воздействия импульсов лазерного излучения наносекундной длительности (интенсивность 5×10^6 Вт/см²) на коллоидную систему в течение 5 (a), 10 (b) и 15 мин (c).

Измерения спектров комбинационного рассеяния в коллоидных растворах проводились с использованием спектрометра Senterra (Bruker) с характеристиками: длина волны возбуждающего лазера 532 нм, мощность – 40 мВт, спектральный диапазон регистрации спектров КР: 80 – 4500 см^{-1} , спектральное разрешение: лучше 3 см^{-1} . Излучение фокусировалось в объем раствора при помощи пятидесятикратного микрообъектива, а спектры снимались с использованием конфокального микроскопа. Для каждого спектра усреднялись 10 измерений с накоплением в течение 60 секунд каждое. Эксперимент показал, что продолжительность лазерного воздействия играет ключевую роль в синтезе карбина при достижении критической интенсивности, достаточной для формирования линейных углеродных структур. При интенсивности 10^6 Вт/ см^2 наблюдается образование карбина, и увеличение времени воздействия позволяет синтезировать большее количество материала.

В исходной коллоидной системе (рис. 3.8) явно выражены два пика – D ($\nu = 1380 \text{ см}^{-1}$) и G ($\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$), которые соответствуют исходному шунгиту [109]. По мере увеличения времени воздействия интенсивность D-пика значительно снижается, что указывает на деформацию графеновых слоев [38]. После 15 минут облучения спектр переходит в область полосы LLCC (long linear carbon chains), характерной для линейного углерода [110].

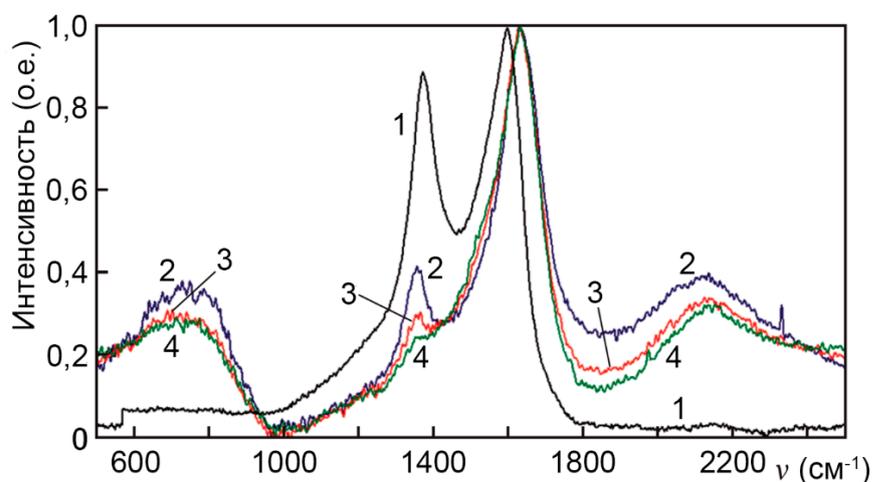


Рисунок 3.8 – Спектры комбинационного рассеяния исходной коллоидной системы (1) и систем, полученных после облучения наносекундными лазерными импульсами с интенсивностью 10^6 Вт/ см^2 при времени воздействия 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4).

гибридизацией. В нашем эксперименте лазерное облучение коллоидной системы могло приводить к образованию агломератов, состоящих из карбиновых цепочек, которые соединяют углеродные наночастицы в кластеры и комплексы, что отражается в спектрах в диапазонах $600 - 900 \text{ см}^{-1}$ и $1900 - 2200 \text{ см}^{-1}$.

3.2. Стабилизация линейных углеродных цепей

Эксперимент по синтезу стабилизированных углеродных цепей, описанный в [115, 116], состоит из двух стадий. На первом этапе в результате лазерной абляции образца углерода, помещенного в дистиллированную воду, создается коллоидный раствор разориентированных углеродных кластеров. В качестве мишени – шунгит. Преимущество этой мишени заключается в ее оригинальной структуре, включающей в себя фрагменты неплоского графена (NGr) с sp^2 -гибридизацией, обычно не содержащего примеси. Углеродные кристаллические наноструктуры инкапсулированы аморфным углеродом. Химически обусловленный метаморфизм шунгита делает его свободным от остаточных примесей и не подверженным графитизации.

На втором этапе реализации эксперимента, для стабилизации длинных линейных углеродных цепей, в коллоид добавлялись наночастицы золота с диаметром, близким к 10 нм (рис. 3.9а). Процесс синтеза золотых частиц описан в нашей работе [117]. Эта оценка размеров подтверждается изображениями, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и согласуется с тем, что наночастицы (НЧ) диаметром около 10 нм сохраняют стабильную форму по Рэлею и остаются прозрачными для ближнего инфракрасного (БИК) излучения, длиной волны 1,06 мкм. Аллотропный переход может быть реализован при соответствующем выборе источника энергии (волоконный иттербиевый (Yb) лазер с центральной частотой 1,06 мкм, длительностью импульса 100 нс, частотой следования импульсов 20 кГц и энергией

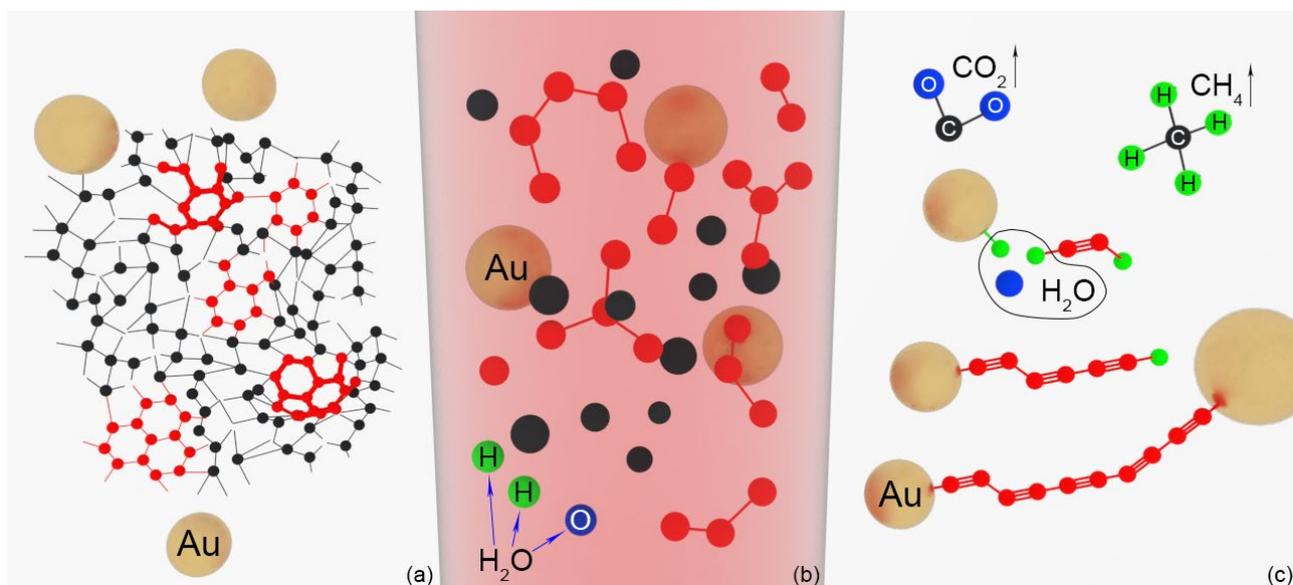


Рисунок 3.9 – Синтез стабильных углеродных цепей. Иллюстрация эволюции аморфной структуры шунгита в ансамбль углеродных цепочек под действием лазерного излучения: а) исходный смешанный раствор разделенных НЧ золота, показанных желтыми сферами и компонентами шунгита: фрагментарная кристаллическая фаза, изображенная красным цветом и аморфные атомы углерода показаны черным цветом. Атомные вакансии показаны пустыми кружками; б) лазерно-индуцированная фрагментация NGr и локальное разложение воды на кислород и водород показаны синими и зелеными сферами соответственно; в) схема стабилизации углеродных цепей наночастицами золота. Золотые НЧ на этих схемах показаны вне масштаба.

в импульсе до 1 мкДж), энергия которого и параметров среды, таких как давление около 10 ГПа и температура до 4000 К, не превышающая температуру сублимации углерода (~5000 К) [118]. Индуцированные критические параметры среды обеспечивают возможность термического разложения воды на водород и кислород. Химическая активность форм углерода снижается по мере превращения аморфного углерода в sp^2 -аллотропы. Сначала аморфная часть шунгита разлагается на свободные атомы углерода (рис. 3.9b). Затем свободные атомы углерода либо диффундируют из нагретого лазерным излучением объема с образованием молекул C_2 , либо реагируют с кислородом и водородом с образованием летучих газов (CH_4 , CO , CO_2 и т. д.). Из-за наличия дефектов искаженные sp^2 -решетки начинают реагировать с водородом при температуре 1200 °С [119]. После выхода из зоны лазерного нагрева, ограниченной диаметром луча в 30 мкм и за пределами длины

термодиффузии в воде, составляющей около 10 мкм, атомы водорода аккумулируются на поверхности золотых частиц за счет наличия электронов на свободной поверхности (рис. 3.9с) или образуют одинарную электронную связь с углеродными материалами, организуясь в группу $C_x - H$ [86]. С другой стороны, атомы водорода могут восстанавливать связи с атомом кислорода, что приводит к появлению молекулы воды. Если имеется свободный фрагмент цепи, длина которого достаточна для образования стабильной Ван-дер-Ваальсовой связи, то через одинарную углеродную связь образуется интерфейс $Au - C$ [86]. По этому механизму наночастицы золота способны эффективно катализировать рост углерода за счет втягивания концевых атомов углерода в кристаллическую решетку металлических наночастиц (НЧ) [120]. Поскольку энергия активации электрона в золоте достаточно мала, это приводит к образованию устойчивых связей металл-углерод. Важно отметить, что золотые якоря стабилизируют длинные линейные углеродные цепи (LLCC), предотвращая их вибрационный распад на более короткие компоненты, складывание и изгиб.

В наших экспериментах энергия лазерного импульса не превышала 1 мкДж. Следовательно, энергия, поглощаемая углеродными наночастицами, была значительно ниже энергии связи электрона в sp^2 -гибридизированном углероде (порядка 7 эВ/атом [121]), которая потребовалась бы для частичной фрагментации графеновой плоскости на углеродные цепочки [85, 86].

На рисунке 3.10 приведен поэтапный процесс синтеза стабилизированных углеродных цепей. Вначале создается коллоидный раствор шунгита по вышеописанному алгоритму. Для эксперимента применялся YAG:Nd-лазер с длиной волны 1064 нм. В качестве мишени выступала квадратный плоскопараллельный шлифованный образец шунгита со стороной 10 мм, высотой 1 мм, с характерными неровностями Ra 3,2. В рамках отдельного эксперимента синтезируется коллоидный раствор с золотыми частицами. Далее происходит смешение двух растворов с последующим их лазерным облучением. Наконец, длинные линейные углеродные цепи образуются путем самосборки в

периферийном объеме. Для образования карбина характерно значительное обесцвечивание раствора.

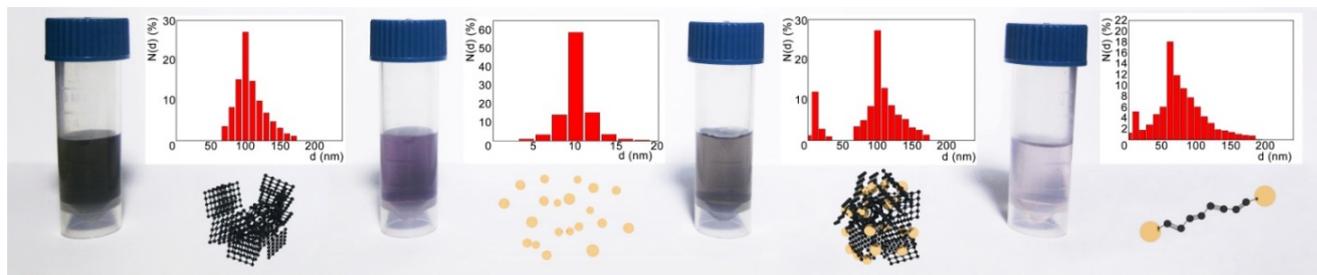


Рисунок 3.10 – Поэтапный синтез и стабилизация углеродных цепей.

Размеры синтезированных наночастиц были проанализированы методом динамического светорассеяния (ДРС) на приборе Horiba LB-550 со временем экспозиции около 30 секунд. Эти измерения показали изменения в дисперсной фазе жидких систем в процессе синтеза. Распределение размеров частиц в смешанной системе указывает на присутствие двух отдельных фракций: более мелких наночастиц золота (Au) и участков неупорядоченного углерода. По мере увеличения времени обработки наблюдается постепенное обесцвечивание коллоидного раствора. Увеличение прозрачности может быть следствием таких процессов, как разрыв более крупных агрегатов и/или модификация существующих структур под воздействием лазера. Электромагнитное облучение может привести к фрагментации углерода, в результате чего образуются оптически прозрачные частицы меньших размеров. Однако, такие частицы имеют склонность к быстрой агломерации, что должно было приводить к формированию осадка на дне кюветы непосредственно в процессе лазерного воздействия или за короткое время после его прекращения. Тот факт, что в процессе фрагментации осадка не образуется свидетельствует о достаточно эффективном процессе синтеза углеродных цепей. Бимодальная гистограмма, меняющаяся во времени, отражает взаимодействие двух конкурирующих процессов: фрагментации углеродных соединений под действием лазерного излучения и их самосборке в длинные линейные цепочки, образующиеся в периферийных объемах коллоида. Эволюция аллотропов углерода также хорошо видна в резкой модификации спектров

комбинационного рассеяния (рис. 3.11). Получаемые коллоидные растворы изучались методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

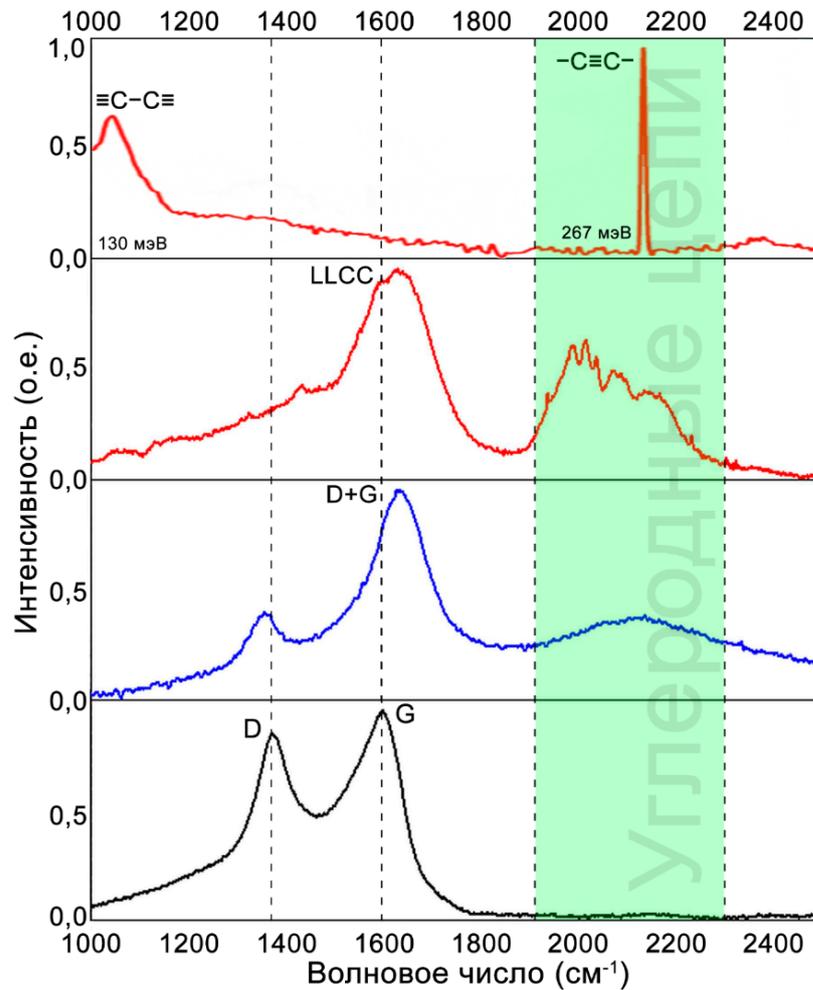


Рисунок 3.11 – Спектры комбинационного рассеяния раствора на разных этапах процесса лазерного облучения. Нижняя (черная) кривая представляет спектр КР исходного коллоидного раствора шунгита в жидкости, синяя кривая соответствует нестабилизированным углеродным нитям в растворе, нижняя красная кривая показывает трансформацию спектров КР углеродных цепочек, созданных при наличии наночастиц золота. Пики соответствуют характерным модам колебаний изолированных линейных цепочек различной длины. Полученный спектр комбинационного рассеяния раствора, содержащего углеродные цепи, стабилизированные золотом, показан верхней красной кривой. Пики соответствуют характерным вибранным модам полиинового аллотропа.

На рисунке 3.11 КР-полосы интерпретировались в соответствии с более ранними работами [122, 123]. В процессе лазерного воздействия наблюдается деградация D-полосы и значительное уширение G-полосы. Карбины, длиной до 20 атомов углерода характеризуются полосой 1900 и 2300 см^{-1} (рис. 3.11). На спектрах

коллоидных растворов о стабилизированных углеродными цепями отсутствует полоса, отвечающая за механические напряжения. На верхнем спектре D- и G-полосы полностью деградировали, и видны только сильные пики, характерные для полииновых цепей. Это говорит о преобладании sp-углерода в коллоиде.

Исчезновение ансамбля линий в высокочастотной области спектра связано с переходом углерода в линейную форму. При этом появление узкого пика на 2100 см^{-1} можно интерпретировать как проявление тройной связи в полиинах. Этот пик указывает на присутствие устойчивой структуры, стабилизированной в условиях синтеза. Таким образом, переход от ансамбля линий к четкому пику вероятнее всего свидетельствует о наличии карбина в растворе в форме полиина.

Получаемые структуры углеродных нитей, прикрепленных к золотым частицам, хорошо разрешаются с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) (рис. 3.12). Углеродные наноструктуры, такие как графен и графит, имеют характерные расстояния между параллельными плоскостями (0,34 нм между графеновыми слоями и 0,142 нм – расстояние внутри слоя). В нашем случае, расстояния между цепями значительно больше (0,535 нм между цепями и 0,926 нм между вероятными слоями). Эти параметры существенно различаются, что также свидетельствует о наличии протяженных углеродных цепей.

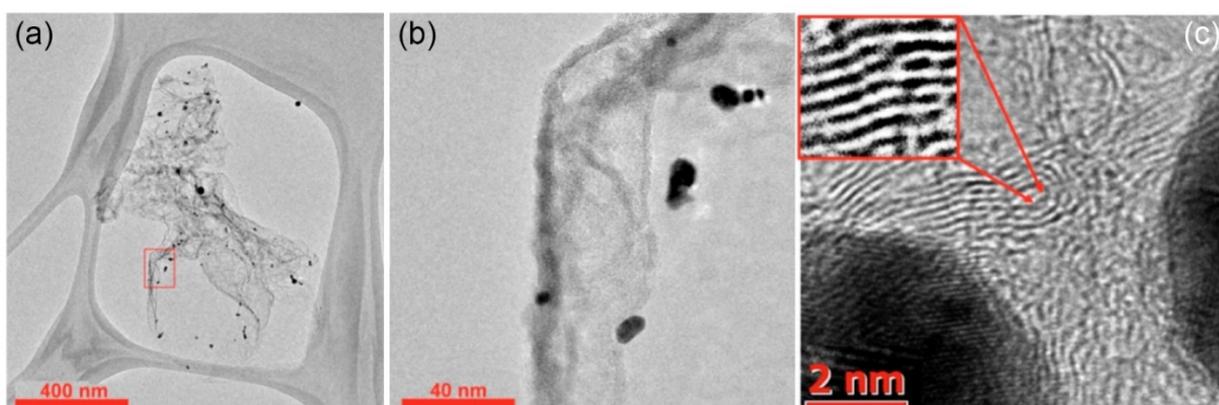


Рисунок 3.12 – Микроскопическая квази-одномерная структура, обнаруженная с помощью ПЭМ. (a) показывает ПЭМ-изображение отдельно стоящей металл-углеродной пленки, прикрепленной к золото-платиновой сетке; (b) – увеличенная часть (a); (c) Характерное изображение ПЭМ с высоким разрешением линейных углеродных цепей. Темные тени соответствуют наночастицам золота на их концах.

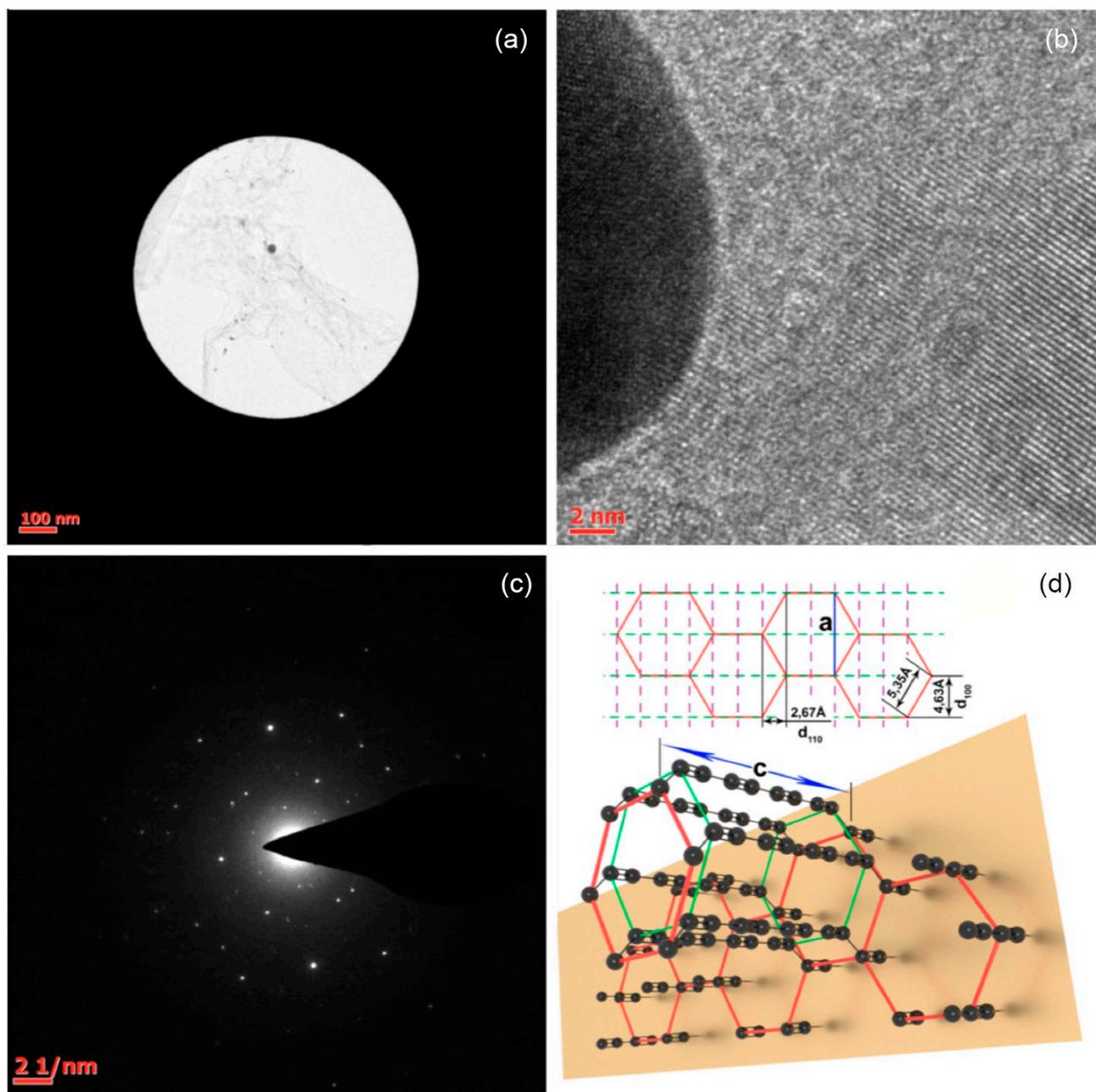


Рисунок 3.13 – Микроскопическая квази-одномерная структура. (а) ПЭМ-изображение области для сбора данных дифракции рентгеновских лучей; (б) увеличенная часть НЧ золота, видимая в виде темной сферы, на которой четко видны линейные углеродные цепочки, прикрепленные к поверхности НЧ золота; (с) картина направленности осажденных нитей LLCC, закрытых на концах НЧ Au. (d) схематически показывает кристаллическую структуру синтезированных кристаллов линейных углеродных цепочек, самоорганизованных за счет взаимодействия Ван-дер-Ваальса между соседними линейными цепочками и прикрепленных к поверхности НЧ золота.

Для выявления кристаллической структуры полученного материала мы использовали метод рентгеновской дифракции [124]. Дифрактограмма создавалась

сфокусированным электронным пучком, дифрагировавшим на тонкой металл-углеродной пленке в вакууме. На рис. 3.13а показана исследуемая область образца. Анализ рентгеновских дифракционных изображений позволяет восстановить кристаллическую структуру осажденной тонкой пленки. Наблюдаемая дифракционная картина представляет собой систему рефлексов точечного типа (рис. 3.13с), что соответствует гексагональной решетке с осью зоны [001]. Это свидетельствует о высокой степени упорядоченности структуры исследуемого образца. Специально ориентированный гексагональный узор характерен для квазиодномерных кристаллов LLCC, ориентированных в реальном пространстве. Измеренные межплоскостные расстояния $d_{100} = 4,63 \text{ \AA}$ и $d_{110} = 2,67 \text{ \AA}$. Углеродные наноструктуры, такие как графен и графит, обладают определёнными расстояниями между параллельными плоскостями (0,34 нм между графеновыми слоями и 0,142 нм – расстояние внутри слоя). Однако в нашем исследовании расстояния между цепями значительно больше (0,535 нм между цепями и 0,926 нм между возможными слоями). Эти отличия в параметрах явно указывают на структуры именно sp-гибридизации. Принимая во внимание симметрию пространственной группы, углеродные цепи должны самоорганизоваться, образуя гексагональную упаковку, как схематично показано на рис. 3.13d. Реализованная в настоящей работе модификация линейных углеродных цепей характеризуется параметрами решетки $a=9,26 \text{ \AA}$ и $c= 12,5 \text{ \AA}$. В нашем случае расстояние между соседними атомами в шестиугольнике равно $5,35 \text{ \AA}$, что почти в два раза больше, чем чередование длин связей $2,57 \text{ \AA}$ для исследованного в работе [86] кристалла карбина. Мы утверждаем, что в нашей системе взаимодействие между цепочками должно быть относительно слабой. Поскольку напыляемая структура представляет собой параллельный массив углеродных нитей, в перпендикулярном направлении взаимодействие между нитями обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между цепями должно быть таким, чтобы минимизировать свободную энергию массива цепей, связанных Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием [125]. Наличие золотых якорей на концах стабилизирует отдельно стоящую квазиодномерную структуру в вакууме.

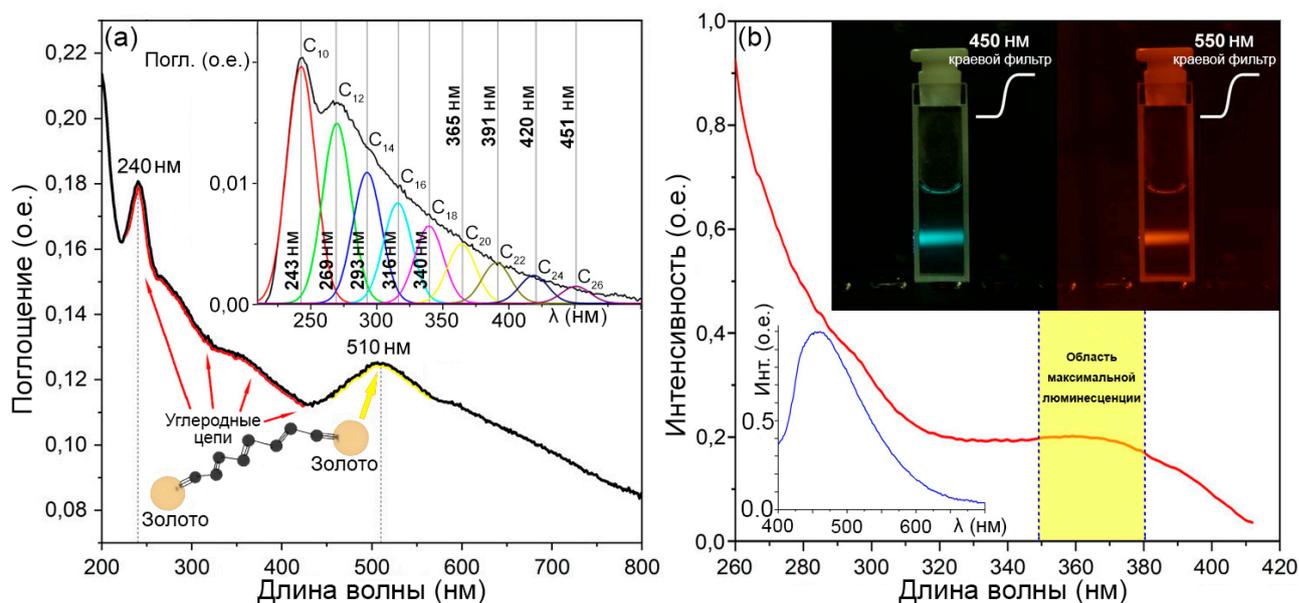


Рисунок 3.14 – Оптическое исследование коллоидного раствора. (а) спектры поглощения карбиновых цепей, стабилизированных золотыми анкерами в растворе; на вставке за вычетом экспоненциальной фоновой характеристики основной полосы поглощения – последовательность резонансов, идущих вверх по длине волны 450 нм, (б) Спектры возбуждения фотолюминесценции (красная линия) и фотолюминесценции (синяя линия) раствора. Фотолюминесценция карбинов в растворе возбуждалась третьей гармоникой неодимового лазера (355 нм) и регистрировалась через краевые фильтры, на вставке справа показаны фотоизображения люминесцентного раствора, снятые с фильтрами 450 и 550 нм. Фильтры используются для блокирования рассеянного света лазера.

Спектры поглощения растворов, содержащих углеродные цепи (рис. 3.14а), демонстрируют характерную полосу поглощения углерода в диапазоне длин волн 240–350 нм и полосу, соответствующую плазмонному поглощению наночастиц золота (около 510 нм). На вставке к рис. 3.14а видно, что наибольшее по величине поглощение регистрируется в спектральном диапазоне 240 нм. Эта полоса соответствует поглощению света линейными углеродными цепочками, содержащими 10 атомов [126]. Явная полоса поглощения, зарегистрированная на длине волны 240 нм, может соответствовать как коротким углеродным линейным цепям ~ 8 атомов, так и быть связанной и с плазмонными резонансами, характерными для наноразмерных графеновых структур (π -плазмоны). Процесс вычитания фона осуществлялся с использованием методов математического

преобразования; в частности, из общего сигнала был вычтен квадратичный полином, что позволило получить огибающую. На следующем этапе проводилась аппроксимация функции по распределению гауссовых пиков в соответствии с энергией углеродных цепочек. Наблюдаются четко различимые пики на длинах волн 239 нм, 269 нм и 293 нм, и проведенное математическое разложение позволило смоделировать значения энергий, ассоциированных с различными длинами углеродных цепей.

Наблюдаются, в частности, локальные максимумы поглощения в спектральном диапазоне 240 – 450 нм, характерные для линейных цепочек C10 – C26 атомов углерода. Эти пики могут быть точно аппроксимированы функциями Гаусса.

Дополнительную информацию о структурных свойствах синтезированных углеродных цепей дают спектры возбуждения фотолюминесценции, зарегистрированные с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3 со спектральной щелью 8 нм. Длина волны детектирования была зафиксирована на уровне 442 нм, а длина волны накачки варьировалась в диапазоне от 260 до 430 нм (рис. 3.14b, красная линия). Характерный подъем сигнала эмиссии зарегистрирован при длинах волн возбуждения 320 – 430 нм. Это характерно для возбуждения фотолюминесценции через переходы между высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) с последующей рекомбинацией HOMO – LUMO при 442 нм. Спектр фотолюминесценции раствора (синяя линия на рис. 3.14b) свидетельствует о том, что расщепление HOMO – LUMO в синтезированных карбинах изменяется в диапазоне 400 – 600 нм. Обратите внимание, что ширина энергетической щели в линейных углеродных цепочках чувствительна к длине цепи. Угнетение фотолюминесценции в коллоидной системе препятствует обнаружению резонансов, проявляющихся в спектрах поглощения (рис. 3.14a). С другой стороны, это дало нам оценку расщепления HOMO – LUMO 2,9 эВ и выше, что согласуется с предсказаниями *ab-initio* расчета для углеродной цепи из 8 – 16 атомов [86].

Спектры поглощения (рис. 3.14а) показывают, что наиболее часто встречающиеся цепи содержат 10 атомов, а некоторые достигают максимальной длины 26 атомов.

3.3. Осаждение стабилизированных углеродных цепочек на подложку

Применение углеродных цепочек подразумевает их высаживание на твердую поверхность. Для реализации экспериментов на подложку из плавленого кварцевого стекла были нанесены и высушены капли коллоидного раствора, содержащего углеродные цепи, стабилизированные золотыми якорями. На рис. 3.15 показано возбуждение фотолюминесценции, зарегистрированное на длине волны 442 нм, а также спектр фотолюминесценции, возбужденной на длине волны 370 нм. Спектры характерны для молекулярных систем: спектры перекрываются, отчетливо наблюдается зеркальная симметрия Левшина. Стоксов сдвиг, вызванный безызлучательными релаксационными процессами, составляет около 4400 см^{-1} . Согласно [86], максимумы эмиссии при 410, 435 и 465 нм соответствуют переходам НОМО→LUMO в углеродных цепочках, состоящих из 8, 10 и 12 атомов соответственно. Наблюдаемая широкая полоса фотолюминесценции была аппроксимирована набором гауссовых пиков, соответствующих разным длинам углеродных цепочек.

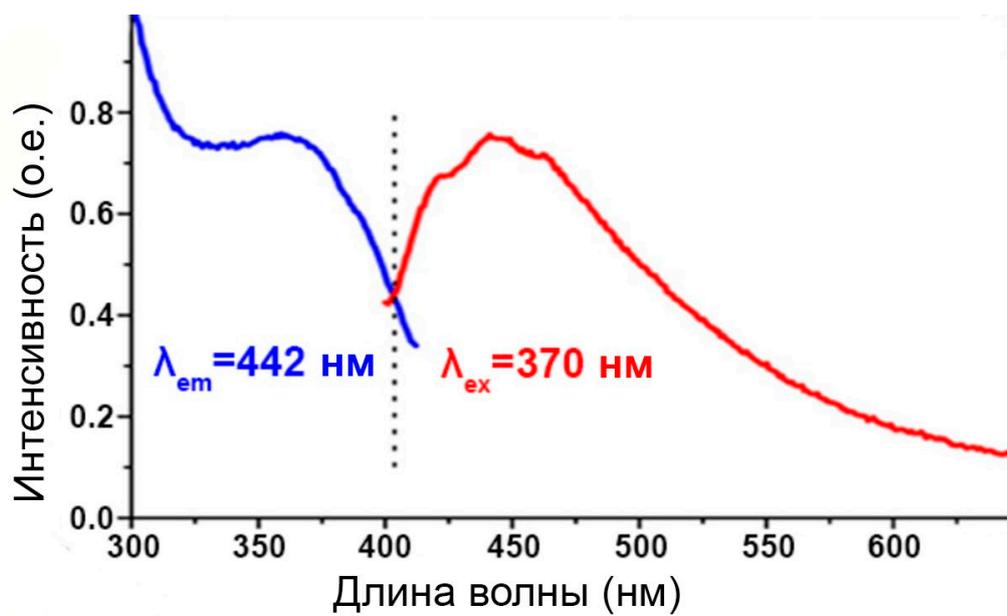


Рисунок 3.15 – Спектры возбуждения фотолюминесценции (синяя линия) и фотолюминесценции (красная линия) осажденных карбинов.

Было принято одинаковое уширение всех гауссовых пиков. Этот анализ позволил построить функцию распределения длин прямых линейных участков углеродных цепей, нанесенных на поверхность (см. рис. 3.16 вставка).

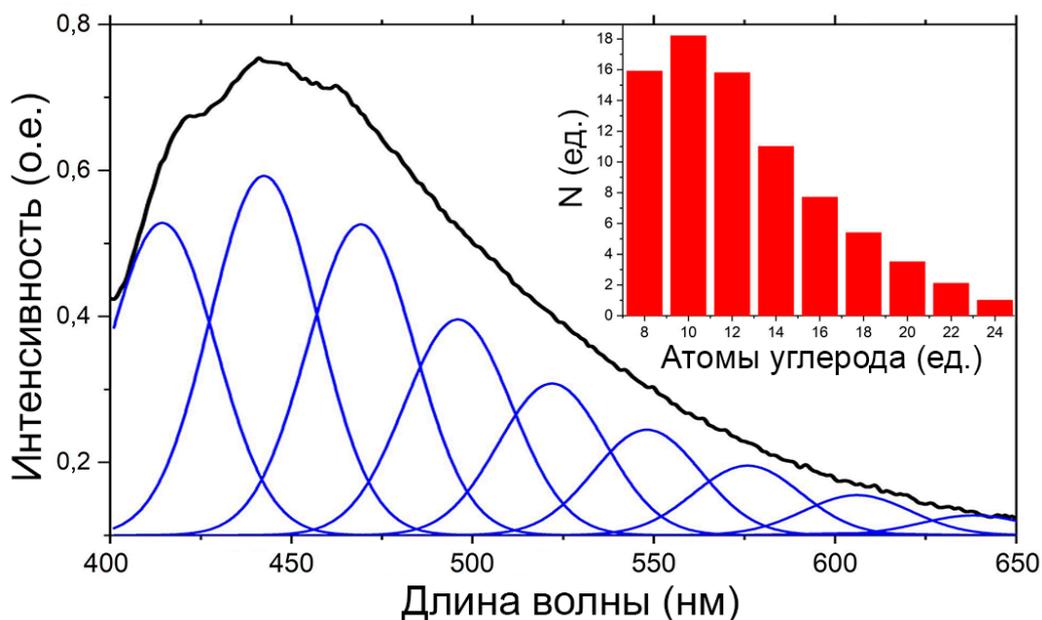


Рисунок 3.16 – Исследование осажденных углеродных цепей.

При сравнении длин волн люминесценции углеродных цепей, по данным [86], были идентифицированы карбины, содержащие 8, 10 и 12. Предполагая линейную зависимость щели HOMO – LUMO от числа атомов в цепочке и

пропорциональность концентрации углеродных цепочек заданной длины величине соответствующего гауссова пика, мы описали наблюдаемую полосу фотолюминесценции суперпозицией спектров излучения широкого распределения линейных углеродных цепочек (рис. 3.16 вставка). Видно, что в спектре преобладают цепочки, содержащие от 8 до 24 атомов углерода. Наиболее часто встречаются прямые линейные цепочки из 10 атомов. Очень важно отметить, что практически все наблюдаемые линейные участки осажденных углеродных цепей содержат четное число атомов. Это хорошо видно на ПЭМ-изображении (рис. 3.17a) и подтверждается аппроксимацией по Гауссу на рис. 3.16. Полученные образцы зафиксированы на ТЕМ-решетке таким образом, что углеродные структуры висят в вакууме. Отсутствие подложки позволяет говорить о том, что плоскость исследования расположена строго перпендикулярно зондирующему излучению. Такое расположение исключает случайную ошибку, вызванную положением образца «под углом». Реализация такого аналитического эксперимента позволяет более четко фиксировать различия между линейными углеродными структурами и графитами. В этом случае расстояние между наблюдаемыми элементами и их характеристики позволяют оценить информацию о морфологии и структуре.

Правило отбора по четности связано с избирательным изгибом полииновых цепей, который происходит по одиночным электронным связям (рис. 3.17b). Одинарные связи «слабее» тройных, поэтому напряжение, накопленное в цепочке, концы которой тройными связями соединены с металлическими наночастицами, проявляется в изломах на некоторых одинарных связях. Число атомов углерода между любыми двумя одноэлектронными связями четно.

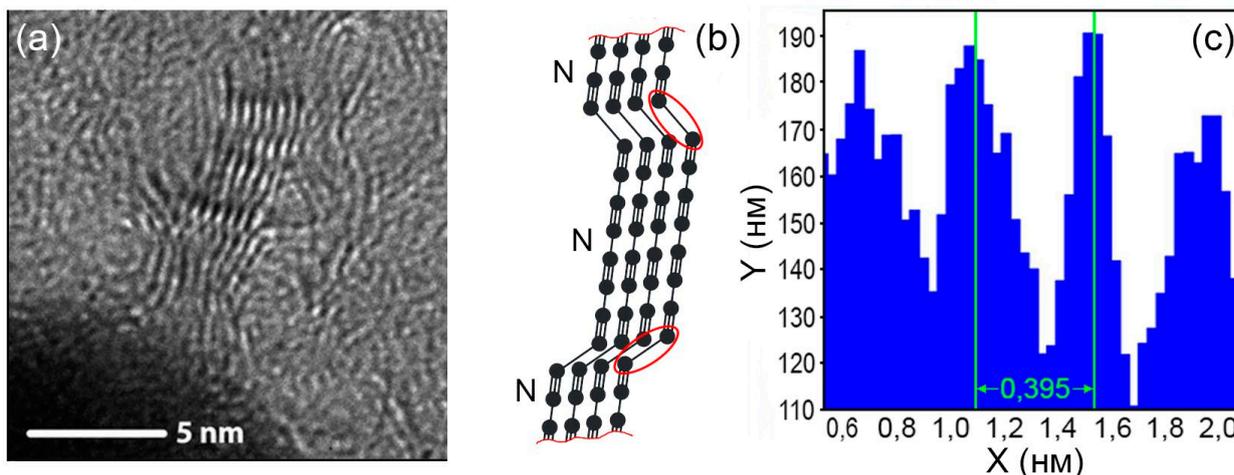


Рисунок 3.17 – (а) ПЭМ-изображении исследуемой карбиновой пленки, (b) схематичная модель атомной структуры углеродных цепей, (c) период структуры, перпендикулярной цепочкам, определенный по профилю ПЭМ-изображения, составляющий 0,395 нм.

Хорошо видно также, что длины нанесенных прямолинейных участков углеродных цепей значительно превышают теоретический предел в 5 – 6 атомов для отдельно стоящих карбинов. Мы можем уверенно различать свободные от деформации Пайерлса [127] линейные участки углеродных цепей, содержащие до 24 атомов. Очень интересно, что параллельные линейные углеродные цепочки образуют правильную двумерную кристаллическую структуру. Период в направлении, перпендикулярном цепям, с хорошей точностью оказался равным 0,395 нм (рис 3.16с). Двумерная кристаллическая фаза карбина получается путем простого высыхания капель коллоидного раствора, содержащего стабилизированные металлом углеродные цепи, нанесенные на подложку из плавленого кварцевого стекла.

Выводы по Главе 3

В главе подробно рассмотрены результаты, касающиеся успешного создания и стабилизации одномерных углеродных структур. Карбин – является цепочкой атомов углерода и обладает уникальными механическими, электронными и

оптическими свойствами, что делает его крайне перспективным с точки зрения различных применений в нанoeлектронике, сенсорике и других высокотехнологичных областях. Однако синтез и стабилизация одномерных углеродных цепей представляют собой важную научную задачу из-за термодинамической нестабильности и их склонности к агрегации.

В главе рассмотрена методика создания карбиновых цепей, стабилизированных золотыми наночастицами, которые выступают в роли якорей. Эти наночастицы не только удерживают цепи от разрушения, но и минимизируют негативные эффекты, такие как деформация Пайерлса, обеспечивая возможность синтеза карбинов рекордной длины – до 60 нанометров. Это значительно превышает теоретически предсказанную длину невозмущенных линейных углеродных цепей, которая ограничивалась 5–6 атомами.

Прямолинейные участки синтезированных углеродных цепей, содержащие от 8 до 24 атомов, продемонстрировали сильную зависимость ширины запрещённой зоны от числа атомов в цепи. Это создает большие перспективы для управления электронными свойствами покрытий из таких нанопроводов путём изменения их длины и ориентации в пространстве. Возможность управления параметрами позволит создавать углеродные структуры с предсказуемыми характеристиками, что особенно важно для их применения в нанoeлектронике и создании квантовых устройств.

Золотые частицы предоставляют дополнительные преимущества для практического применения линейных углеродных цепей. Во-первых, они стабилизируют селективно полииновый аллотроп карбина, что подтверждается данными фотолюминесценции и КР. Во-вторых, золотые наночастицы могут выполнять функцию надёжных электрических контактов и источником свободных электронов, что открывает путь для исследований квантового переноса в углеродных цепях и их интеграции в электронные устройства, а именно для возможного использования карбинов в новых типах наноразмерных транзисторов и сенсоров.

Одним из перспективных направлений исследования является электрическая растяжка карбиновых цепей, что может способствовать не только увеличению длины и стабильности цепей, но также позволяет ориентировать их вдоль силовых линий электрического поля. Такой подход позволяет сформировать образцы тонких пленок с четко ориентированным массивом углеродных нитей.

Важно отметить, что оптические свойства таких покрытий представляют особый интерес для дальнейших исследований. Фотолюминесценция позволяет не только глубже понять структуру углеродных цепей и их фазовые изменения, но и оценить их потенциал для применения в науке и технике. В частности, изучение излучательных свойств карбинов может пролить свет на новые способы использования этих уникальных материалов.

Глава 4. Исследование оптических свойств осаждённых карбиновых структур

Одномерная природа карбина определяет его исключительные анизотропные оптические свойства. Благодаря этой структуре, карбин демонстрирует значительную разницу в поведении при взаимодействии с поляризованным светом в зависимости от направления его падения относительно оси цепи карбина. Одной из самых интересных электрических характеристик карбина является его запрещенная зона. В отличие от углеродных нанотрубок, отрицательной характеристикой которых является низкая квантовая эффективность благодаря влиянию темных экситонов, возникающих из-за сложной зонной структуры, карбин имеет гораздо более простую электронную структуру, что позволяет демонстрировать высокий сигнал фотолюминесценции. Это делает его очень перспективным материалом для оптоэлектроники, особенно в устройствах, где требуется синтезировать электромагнитное излучение в видимом диапазоне – например, в светодиодах, лазерах и сенсорах.

Сильная фотолюминесценция и высокая анизотропность открывают возможности для использования карбина в создании инновационных материалов и устройств, таких как сверхчувствительные фотодетекторы или элементы квантовой оптики.

В статье [128] теоретически обосновывается, что отдельные карбины должны демонстрировать значительное оптическое поглощение при его возбуждении поляризованным вдоль цепи светом. Таким образом, эксперименты с высокоориентированными карбиновыми пленками, возбуждаемыми линейно поляризованным светом, должны приводить к созданию новых сверхтонких поляризационно-чувствительных элементов для оптоэлектронных устройств. Карбины обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами, и их способность реагировать на поляризацию света делает их перспективными для таких технологий.

4.1. Синтез упорядоченной карбиновой пленки

Для создания ансамблей выстроенных карбиновых цепей, стабилизированных наночастицами золота, используемых в наших экспериментах по фотолюминесценции, мы следовали алгоритму, изложенному в [129]. Метода формирования углеродных цепей подчеркивает важность контроля над условиями осаждения для образования протяженных линейных структур. Увеличение концентрации углерода и использование адгезионного эффекта для управляемого стекания коллоидного раствора по наклонной подложке способствует упорядоченному формированию цепочек. Для обеспечения этих условий концентрация углерода была утроена. Эксперименты по осаждению карбиновых цепей проходили на воздухе, однако следует помнить, что тройные связи являются высокореакционными. Это значит, что при контакте с воздухом и кислородом, эти связи могут подвергаться разрушению и изменению, что потенциально приводит к образованию промежуточных продуктов и/или более стабильных структур. В нашем исследовании мы смогли получить полииновые структуры, несмотря на их реакционную природу. Такие структуры устойчивы на воздухе в течение ограниченного времени, а хранение и транспортировка в вакууме способствует их стабильности и предотвращает нежелательные преобразования. Такой подход позволяет осуществлять необходимые исследования стабильности и свойств синтезированных структур, поскольку позволяет проводить анализ без значительного разрушения структур. После осаждения образцы транспортировались и хранились в вакууме, что позволяет минимизировать взаимодействие синтезированных цепей с атмосферой и предотвращает их окисление.

В наших прошлых работах нами применялась схема осаждения методом распыления (анг. Spray-Jet) [130], такой метод позволяет создавать стабильное, но не ориентированное покрытие. Для создания пленки с ориентированными углеродными цепями была применена схема капельного осаждения. Для

реализации эксперимента была выбрана кварцевая подложка, обеспечивающая хорошую прозрачность в широком диапазоне длин волн лазерного излучения с достаточной адгезией для метода капельного осаждения. Коллоидный раствор наносился на кварцевые подложки и сушился при комнатной температуре по методу, представленному на рис. 4.1, благодаря которому имеет место эффект адгезии жидкость – твердое тело (эффект закрепления) [131]. Процесс осаждения проходил в нормальных условиях.

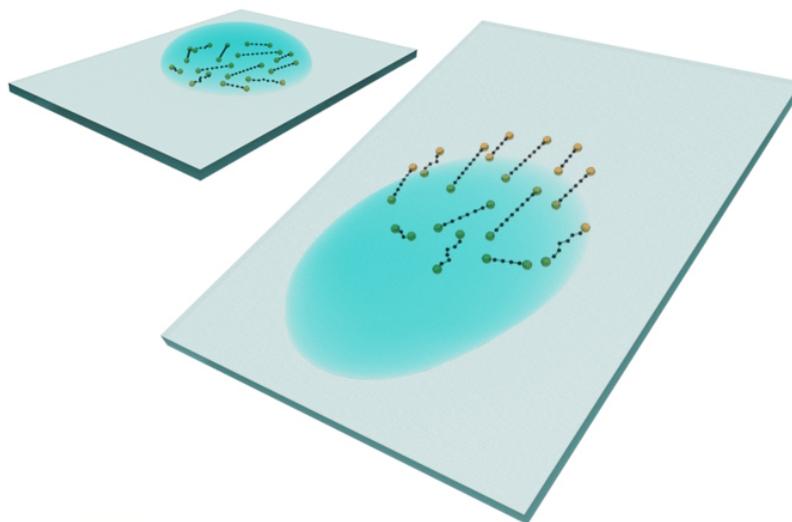


Рисунок 4.1 – Метод получения ориентированных углеродных цепей путем наклона подложки при высыхании коллоидного раствора.

Капля с подготовленными структурами из капилляра наносилась на поверхность подложки. Через пятнадцать секунд после осаждения подложку, помещенную на поворотный стол, наклоняли на 20 градусов. При наклоне, капля коллоидного раствора диаметром около 1 см медленно стекала к нижнему краю подложки, что приводило к созданию свободной грани у капли, что, в свою очередь, увеличивало ее площадь контакта с подложкой. После этого верхняя граница капли исследовалась на предмет образования протяженных линейных структур. При испарении капли реализуется эффект пиннинга (эффект адгезии жидкость – твердое тело) капли коллоидного раствора, заключающийся в «прилипании» границы капли к подложке, что способствует осаждению и закреплению частиц.

После завершения процесса осаждения подложка со структурами охлаждалась, и помещалась в вакуумный короб.

Данный метод позволяет контролировать упорядоченность формируемых наноструктур благодаря динамике высыхания и эффекту пиннинга. Он относительно прост в реализации и требует минимального оборудования. При надлежащем контроле условий осаждения возможно достичь высокой однородности и упорядоченности получаемых структур.

Из ПЭМ-изображения, представленного на рис. 4.2а, видно, что эти цепи могут достигать сотен атомов в длину. В отсутствие стабилизирующего влияния наночастиц золота метод лазерной фрагментации также приводит к образованию углеродных цепей [132], но без стабилизации они быстрее трансформируются в более равновесные формы, такие как спирали или клубки, что подтверждается вашими наблюдениями на рис. 4.2б. Золото выступает в качестве стабилизирующего компонента, который препятствует распаду углеродных цепочек на более короткие структуры или их спонтанного преобразования. Это подчеркивает важность внешних факторов в управлении структурными свойствами углеродных цепочек и возможности их ориентированного осаждения для создания нужных характеристик.

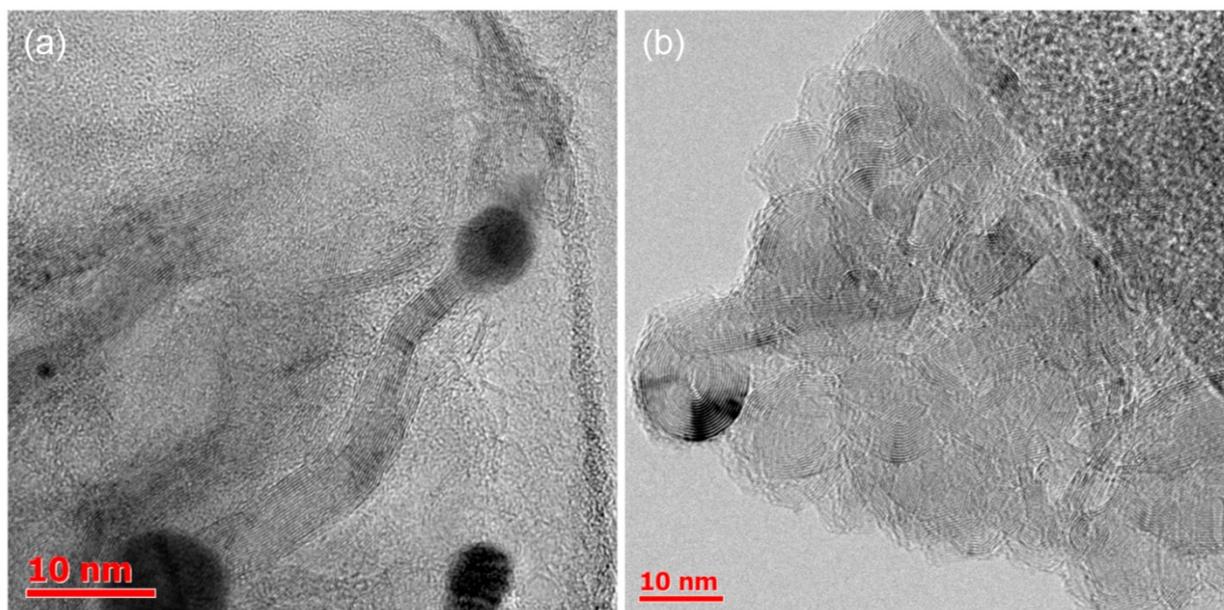


Рисунок 4.2 – Осажденные структуры. (а) с частицами золота; (б) – только шунгитовый углерод. Наночастицы золота выглядят на изображении как темные области.

Такая высокоориентированная карбиновая пленка может использоваться в различных областях:

- оптоэлектроника – создание поляризационно-чувствительных элементов для дисплеев, оптических фильтров и сенсоров;
- квантовая криптография – использование анизотропных свойств света для защиты данных;
- нанофотоника: создание устройств, работающих с наноструктурами для управления светом на субволновых масштабах.

Синтез высокоориентированной карбиновой пленки — это многоэтапный процесс, требующий, как контроля ориентации структур, так и их стабилизации для достижения необходимых оптических и электронных свойств.

На ПЭМ-изображениях (рис. 4.2) можно наблюдать углеродные протяженные структуры, достигающие длины до 50 нм, что указывает на наличие приблизительно 40 атомов в одной цепи. Однако результаты большинства аналитических исследований, проведенных в рамках данной диссертации, свидетельствуют о доминировании синтеза углеродных структур с длиной, не превышающей 20 атомов. Это явление можно объяснить тем, что разработанный метод синтеза карбинов не предполагает использование строго ограничивающих или стабилизирующих добавок, таких как углеродные нанотрубки, графитовые плоскости и подобные структуры. Отсутствие таких стабилизаторов влияет на геометрию образуемых цепей, что приводит к образованию искажений, известных как изломы или «кинки», вдоль длины цепей. Эти искажения играют роль барьеров, отделяющих «линейные» участки цепи, которые проявляют активные люминесцентные свойства. Таким образом, наличие «кинков» в структуре карбинов приводит к снижению упорядоченности и эффекту люминесценции на отдельных, ровных участках цепи.

4.2. Люминесценция упорядоченных карбиновых структур

Экспериментальная установка для измерения зависимости интенсивности фотолюминесценции от угла поляризации возбуждения представлена на рис. 4.3а. Для оптического возбуждения использовался лазер непрерывного действия с длиной волны 375 нм (Coherent CUBE), а возникающую фотолюминесценцию регистрировали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba). Угол между плоскостью поляризации оптического возбуждения и осью ориентации карбиновых цепочек изменяется с помощью вращающейся полуволновой пластины. Из рис. 4.3б хорошо видно, что образец характеризуется высокой анизотропией при поглощении света, что проявляется в выраженной зависимости интегральной интенсивности люминесценции от угла поляризации возбуждающего света. Таким образом, выравнивание цепей в объеме образца происходит на длинах, значительно превышающих длину волн возбуждающего излучения. В то же время толщина пленки на несколько порядков меньше длины волны, что делает эту систему уникальным сверхтонким элементом, чувствительным к поляризации. Это открывает перспективы для её применения в наноразмерных устройствах, использующих поляризационные свойства света в области квантовой криптографии и вычислений.

Следует также отметить, что отсутствие поляризационной зависимости фотолюминесценции в образцах, синтезированных без наночастиц золота, подчеркивает роль золота как стабилизатора, который предотвращает спонтанное преобразование цепей.

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

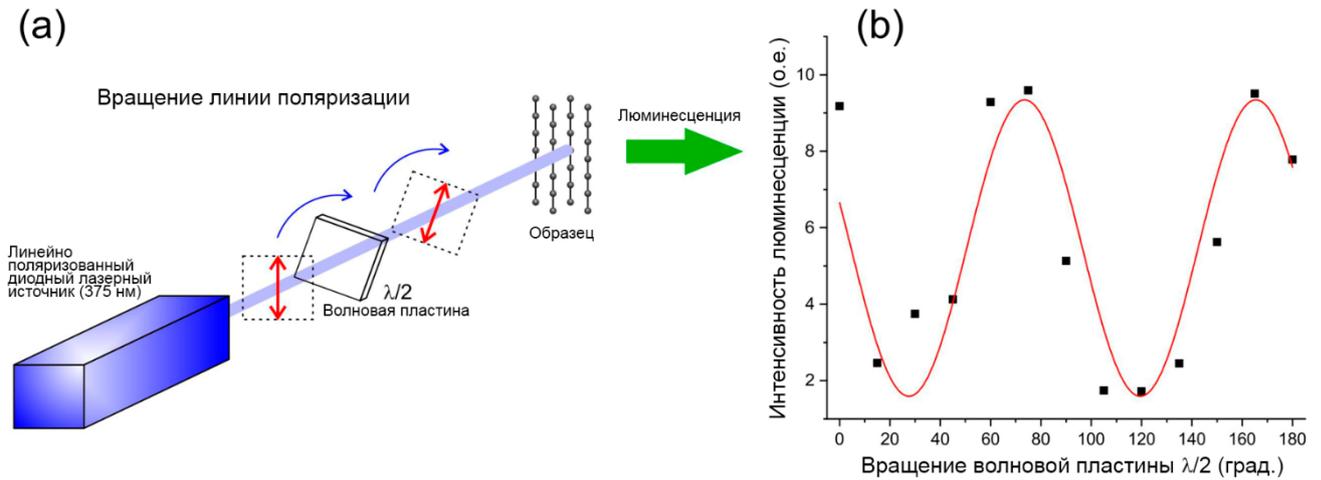


Рисунок 4.3 – Экспериментальная установка для измерений фотолюминесценции и результаты: (а) схема, показывающая вращение плоскости поляризации возбуждения, (б) соответствующая зависимость фотолюминесценции от угла поворота для цепочек с золотыми концами.

Еще одна особенность карбина, стабилизированного золотыми наночастицами, заключается в значительном увеличении интенсивности его фотолюминесценции (рис. 4.3), которая на порядок превышает аналогичный показатель для образцов без золота. Наблюдаемые спектры интегральной фотолюминесценции характерны для линейных углеродных цепочек, находящихся в матрице из наночастиц золота [133, 134].

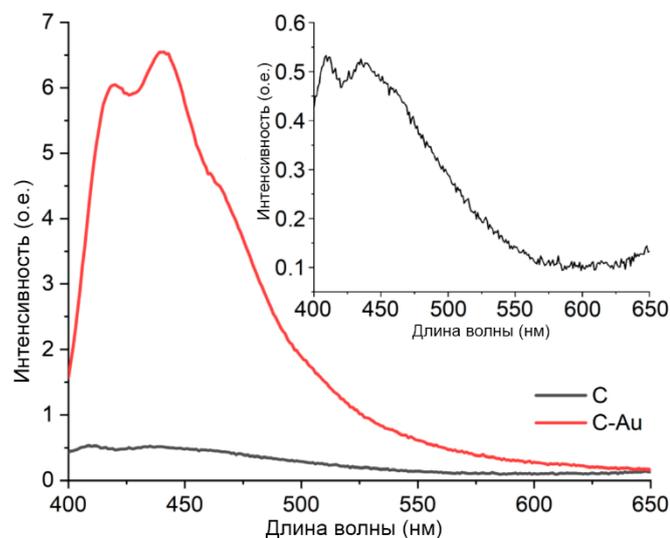


Рисунок 4.4 – Показаны спектры фотолюминесценции карбиновых цепочек, синтезированных в присутствии наночастиц золота (красная линия) и в отсутствие наночастиц золота (серая линия). Используемая длина волны лазерного возбуждения составляла 375 нм. На вставке показан увеличенный спектр фотолюминесценции образца, не содержащего золота.

Помимо значительного усиления излучения, интенсивность фотолюминесценции цепочек с золотыми концевыми группами демонстрирует линейную зависимость от интенсивности возбуждающего света, в отличие от квадратичной зависимости, характерной для образцов без золота. Измерения интенсивности фотолюминесценции проводились на установке, представленной на рис. 4.5а, при фиксированной плоскости поляризации светового пучка для обоих типов образцов – с кластерами золота и без них. Результаты этих измерений, показанные на рис. 4.5b, наглядно демонстрируют различие в зависимости интегральной фотолюминесценции от интенсивности возбуждения для данных образцов.

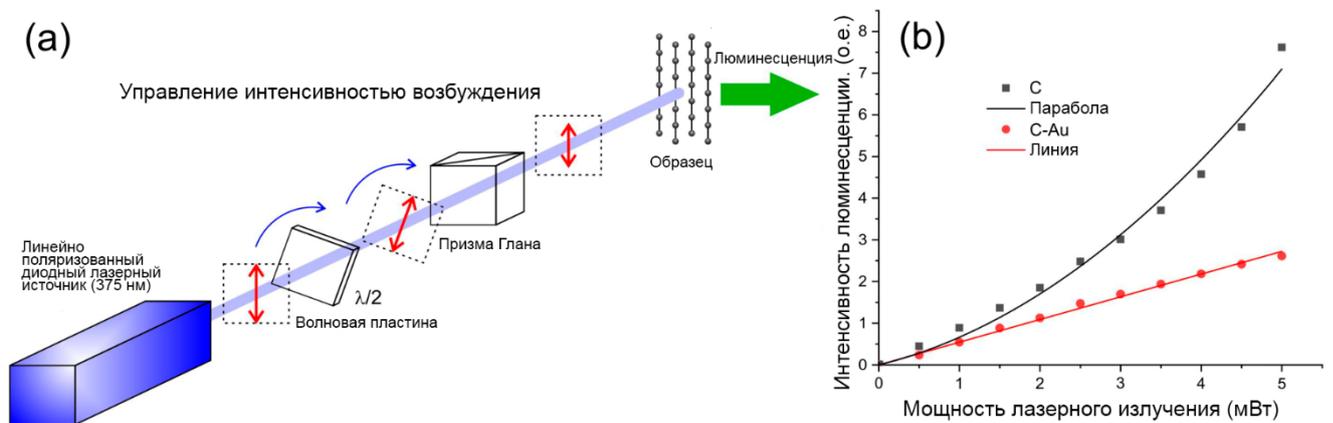


Рисунок 4.5 – Экспериментальная установка для измерений интенсивности фотолюминесценции.

Образцы с золотыми частицами возбуждались лазерным излучением с частотой, соответствующей плазмонному резонансу золота (532 нм). Вклад подложки в фотолюминесценцию был вычтен, и был обнаружен широкий пик с центром около 480 нм, см. рис. 4.6а. Спектры фотолюминесценции смещены в голубую сторону на 30 – 80 нм от длины волны лазера накачки 532 нм. Спектральная ширина используемого монохроматора, составляющая 5 нм, значительно ниже возможной экспериментальной погрешности. Данные были собраны с большой площади образца $\sim 5 \text{ мм}^2$. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции от мощности накачки представлена на рис. 4.6b в двойном логарифмическом масштабе. Эта зависимость имеет линейный

характер с наклоном около 1,3, что указывает на нелинейную зависимость интегральной фотолюминесценции от мощности возбуждения. Результаты опубликованы в работе [135].

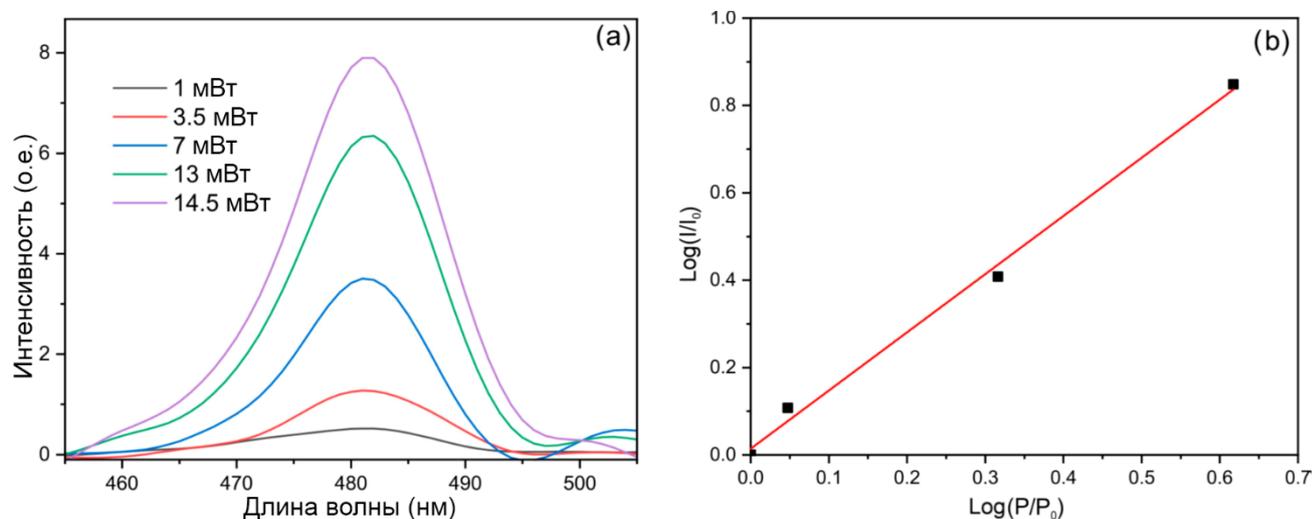


Рисунок 4.6 – Наблюдаемый спектр люминесценции (а) образца, возбужденного на резонансной частоте золотого плазмона для нескольких значений интенсивности накачки. На панели (b) показан двойной логарифм зависимости интегральной интенсивности люминесценции от мощности возбуждения. Здесь I_0 и P_0 — максимальные значения интенсивности люминесценции и мощности накачки соответственно.

4.3. Модели дипольных оптических переходов для люминесценции упорядоченной карбиновой пленки

Способность карбина работать как поляризатор, появление гигантского усиления его фотолюминесценции за счет электронного легирования наночастицами золота, а также зависимость интенсивности фотолюминесценции от силы накачки легко интерпретируются в рамках модели дипольных оптических переходов в простой цепочке конечной длины, описываемой гамильтонианом сильной связи ближайшего соседа с двумя чередующимися перескоками.

Вероятность оптического перехода между уровнями энергии в линейной углеродной цепочке определяется выражением

$$W_{i \rightarrow f} \propto I |\langle f | r \cdot \hat{e} | i \rangle|^2 \mathcal{L}(E_i - E_f - h\nu) F_i F_f, \quad 4.1$$

где I – интенсивность возбуждения, i и f – начальное и конечное состояния, E_i и E_f – соответствующие им энергии, r – оператор положения, ν – частота фотона, e – вектор поляризации света, а F_i (F_f) – вероятность того, что начальное (конечное) состояние занято (незанято). Колоколообразная функция $\mathcal{L}(E_i - E_f - h\nu)$ возникает в результате уширения различными релаксационными процессами дельта-функции, входящей в золотое правило Ферми. Доминирующим процессом, уширяющим пики оптических переходов, является уход фотовозбужденных электронов в золото для высших состояний и инжекция электронов из золота в нижние состояния (уход дырок из цепей в золото).

Точный вид матричного элемента перехода $|\langle f | r \cdot \hat{e} | i \rangle|$ для конечных углеродных цепочек приведен в [128]. Основной особенностью данной системы является чередование четности последовательных энергетических уровней, при котором дипольные переходы возможны исключительно между состояниями, обладающими разной четностью. Это означает, что переходы между уровнями с одинаковой четностью запрещены, что приводит к строгой селективности возможных переходов в системе и, как следствие, к определенной структуре спектральных линий. Поскольку в линейной молекуле направление r фиксировано и правила оптического отбора зависят от $r \cdot \hat{e}$, вращение плоскости поляризации падающего света изменяет интенсивность фотолюминесценции в $\cos^2(\phi)$ раз, где ϕ — угол между вектором поляризации падающего света и осью карбиновой цепи. В экспериментальной установке полуволновая пластина вращала угол поляризации на 2θ , где θ — угол между быстрой осью поляризатора и плоскостью поляризации падающего света. Из рис. 4.3b видно, что интенсивность фотолюминесценции облученного образца, содержащего наночастицы золота, отвечает соотношению $I \propto \cos^2(2\theta + \phi)$, тогда как у облученного образца, не содержащего наночастиц золота, такой зависимости нет.

Уравнение 4.1 также позволяет объяснить наблюдаемую разницу в фотолюминесценции с кластерами золота и без них. В качестве модели

нелегированной углеродной цепи, концы которой не завершаются наночастицами золота, рассматривается короткая молекула с дискретными уровнями энергии. Такой подход применим и в случае модели континуума, который может использоваться и для очень длинных цепей. Как показано схематично на рис. 4.7а, воздействие оптического излучения на образец вызывает переход электронов на энергетический уровень выше уровня Ферми и образование дырок ниже уровня. Фотовозбужденные электроны и дырки могут релаксировать на уровни LUMO и НОМО посредством испускания фотона. Как видно из уравнения 4.1, вероятность перехода LUMO – НОМО пропорциональна произведению вероятности занятия фотовозбужденным электроном уровня LUMO на вероятность занятия фотовозбужденной дыркой уровня НОМО, т. е. $F_i F_f = F_i^2$. Таким образом, увеличение мощности освещения будет квадратично увеличивать наблюдаемую люминесценцию ансамбля углеродных цепей.

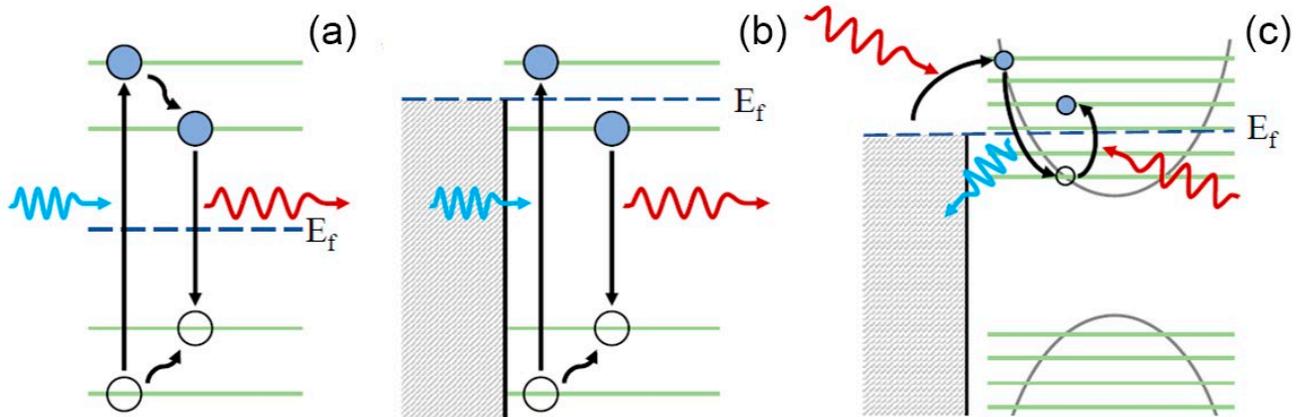


Рисунок 4.7 – Схема оптических переходов для: (а) нелегированных карбиновых цепочек; (б) карбиновые цепочки, легированные электронами, поступающими из кластеров золота; и (с) карбиновые цепочки с золотыми концами, возбужденные на частоте золотого плазмона.

В случае углеродных цепочек с золотыми концами, в процессе синтеза наночастицы золота могут приобрести отрицательный заряд [136], в результате чего уровень Ферми будет выше уровня LUMO нелегированной углеродной цепи. В этой ситуации электроны переходят из золота в углеродные цепи. При высокочастотном возбуждении электроны переходят на энергетический уровень выше уровня Ферми. Как показано на рис. 4.5b, фотовозбужденные дырки

поднимаются вверх до уровня, соответствующего LUMO нелегированной системы. В отличие от системы без золота, этот уровень полностью занят электронами, поэтому интенсивность люминесценции в режиме слабой накачки пропорциональна лишь вероятности присутствия фотовозбужденной дырки. Таким образом, наблюдаемая люминесценция в ансамбле углеродных цепочек с золотыми концевыми группами линейно зависит от мощности лазера накачки.

Такая модель подходит и для объяснения слабой фотолюминесценции с голубым смещением (рис. 4.6) цепочек с золотыми концами при возбуждении, близком к частоте плазмонного резонанса золота. Прежде всего, важно отметить, что существует различие между моделью бесконечного кристалла карбина и углеродными цепями конечной длины. В то время как в бесконечном кристалле разрешены только прямые дипольные переходы между валентной зоной и зоной проводимости, в конечных цепочках разрешены переходы между дискретными уровнями энергий противоположной четности. Эти переходы соответствуют запрещенным непрямым переходам в модели бесконечного кристалла внутри зоны проводимости.

При рассмотрении достаточно длинной цепочки, в которой энергетические уровни расположены близко друг к другу (рис. 4.7с), щель HOMO – LUMO аналогична запрещенной зоне объемного полупроводника, и, как и граница раздела металл-полупроводник, между наночастицей золота и углеродными цепочками образуется барьер Шоттки [137]. Как показано на рис. 4.7с, электрон может быть оптически возбужден из наночастицы золота на уровень карбина выше уровня Ферми. Та же частота возбуждения может также привести к тому, что электрон карбина переместится с уровня ниже уровня Ферми на уровень выше него. Горячий электрон, инжектированный из золота, может затем рекомбинировать с фотовозбужденной дыркой, что приводит к фотолюминесценции со смещением в синий цвет. Для осуществления этого процесса цепочка конечной длины должна быть достаточно длинной, чтобы в энергетическом диапазоне, соответствующем частоте возбуждения, существовало несколько уровней «зоны проводимости» (незанятых молекулярных орбиталей). Фактически, простой анализ с

использованием правил выбора четности показывает, что в пределах энергии фотона возбуждения должно быть по крайней мере три уровня энергии карбина. Это требование возможного межуровневого перехода при энергии плазмона золота ($h\nu \approx 2,33$ эВ) дает оценку минимального числа атомов углерода в цепочке: $12|\beta|/N < h\nu$, где $|\beta| \approx 3,5$ эВ – прыжковый интеграл длинной связи (в обозначениях из работы [128]). Эта оценка определяет $N = 18$, как минимальное число атомов для наблюдаемого смещения в синюю область спектра.

Из рис. 4.6b видно, что интегральная зависимость люминесценции, смещенной в синюю область, имеет суперлинейный характер со степенью примерно $4/3$, что слабее квадратичной зависимости люминесценции (смещенной в красную область) образцов, не содержащих золота, поскольку количество созданных дырок в цепочке прямо пропорционально мощности возбуждения, тогда как число горячих электронов, инжектируемых из золота за счет плазмонного возбуждения, имеет более сложную сублинейную зависимость от мощности накачки [137].

В отличие от графита, графена и углеродных нанотрубок, которые являются сильными поглотителями и не излучают свет, где многодолинная зонная структура приводит к темным экситонам, подавляющим люминесценцию, одномерные углеродные кристаллы привлекательны из-за их способности излучать в видимом спектре. Таким образом, высокоориентированные углеродные структуры интересны с точки зрения формирования в них связанных электронно-дырочных состояний, таких, как экситоны и трионы.

4.4. Возбуждённые электронные состояния в кристаллах карбина

Линейные углеродные материалы, такие как полииновые и кумуленовые олигомеры, обеспечивают универсальную платформу для нанофизики и инженерии. Прямоzonные квазиодномерные полииновые структуры являются

перспективными для наблюдения сильных и необычных экситонных эффектов, возникающих из-за двумерного квантового ограничения [138].

Ширина запрещенной зоны линейных цепей конечного размера зависит от количества атомов углерода в цепи, увеличиваясь в более коротких цепочках. В качестве примера рассматриваются прямые полииновые цепочки, содержащих от 8 до 24 атомов углерода, зонная структура которых сводится к последовательности дискретных энергетических уровней, подобных молекулярным орбиталям. Разрыв между высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и низшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) варьируется в диапазоне от 1,5 эВ до 2 эВ (рис. 4.8). Это приводит к большому спектральному распределению разрешенных оптических переходов в таких системах.

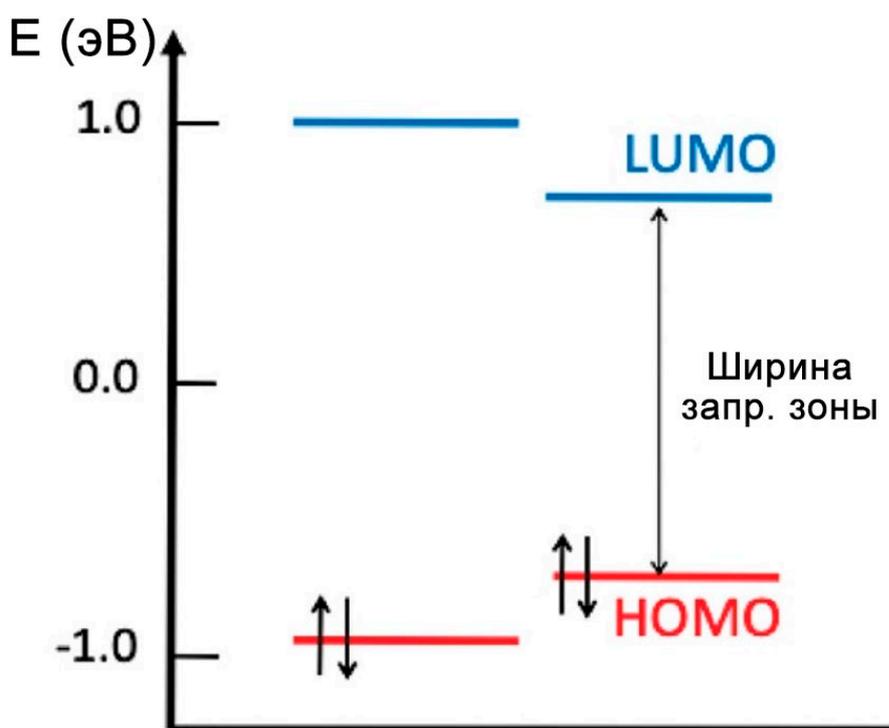


Рисунок 4.8 – Структура энергетических уровней конечной полииновой цепи, состоящей из 14 атомов углерода с двумя наночастицами золота, прикрепленными к ее концам.

Исследование показало, что ансамбль углеродных цепочек в пучке образует своего рода одномерный Ван-дер-Ваальсов кристалл, в котором расстояние между соседними цепочками превышает межатомное расстояние в одиночной цепочке d примерно в 3, 6 и 23 раза (рис. 4.9). Важно отметить, что только около половины

углеродных цепей имеют на концах НЧ золота разного размера (обычно 10 и 100 нм). Такие цепи дипольно поляризованы из-за различия работы выхода НЧ золота разного размера.

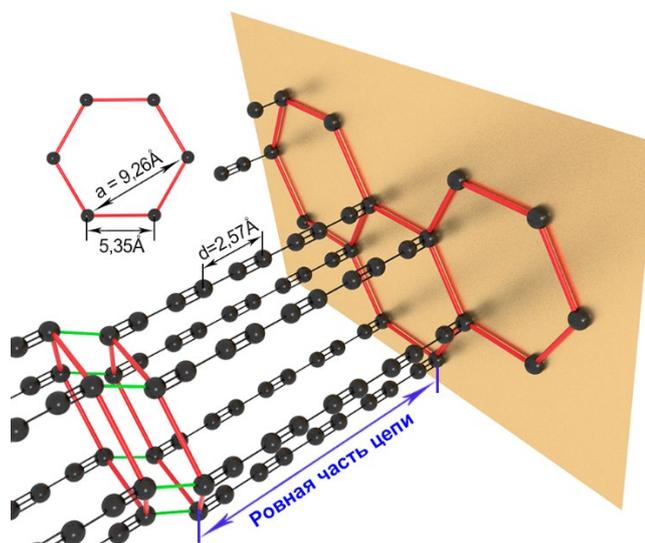


Рисунок 4.9 – Схема структуры квазикристалла, образованного полииновыми проволоками, прикрепленными к НЧ золота (показана желтой стенкой).

Образование изгибов (кинков) полииновых цепей происходит преимущественно на одинарных связях и правило четности накладывается на число атомов, принадлежащих прямым участкам цепей. В рамках исследований наблюдаются спектральные резонансы прямых цепочек, содержащих четное число атомов углерода от 8 до 24. Как правило, это прямые участки более длинных линейных цепочек, присоединенных обоими концами к НЧ золота. Кинки разделяют каждую линейную цепь на несколько прямых частей. Важно также отметить, что если золотые НЧ на противоположных концах углеродной цепи имеют разный размер, то различие их работы выхода приводит к зарядке комплекса углерод-НЧ, который приобретает стационарный дипольный момент.

Такие структуры содержат положительно и отрицательно заряженные трионы, которые проявляются в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции. Другая половина углерод-металлических наноструктур,

образованная НЧ золота одинакового размера, в основном содержит электрически нейтральные экситоны.

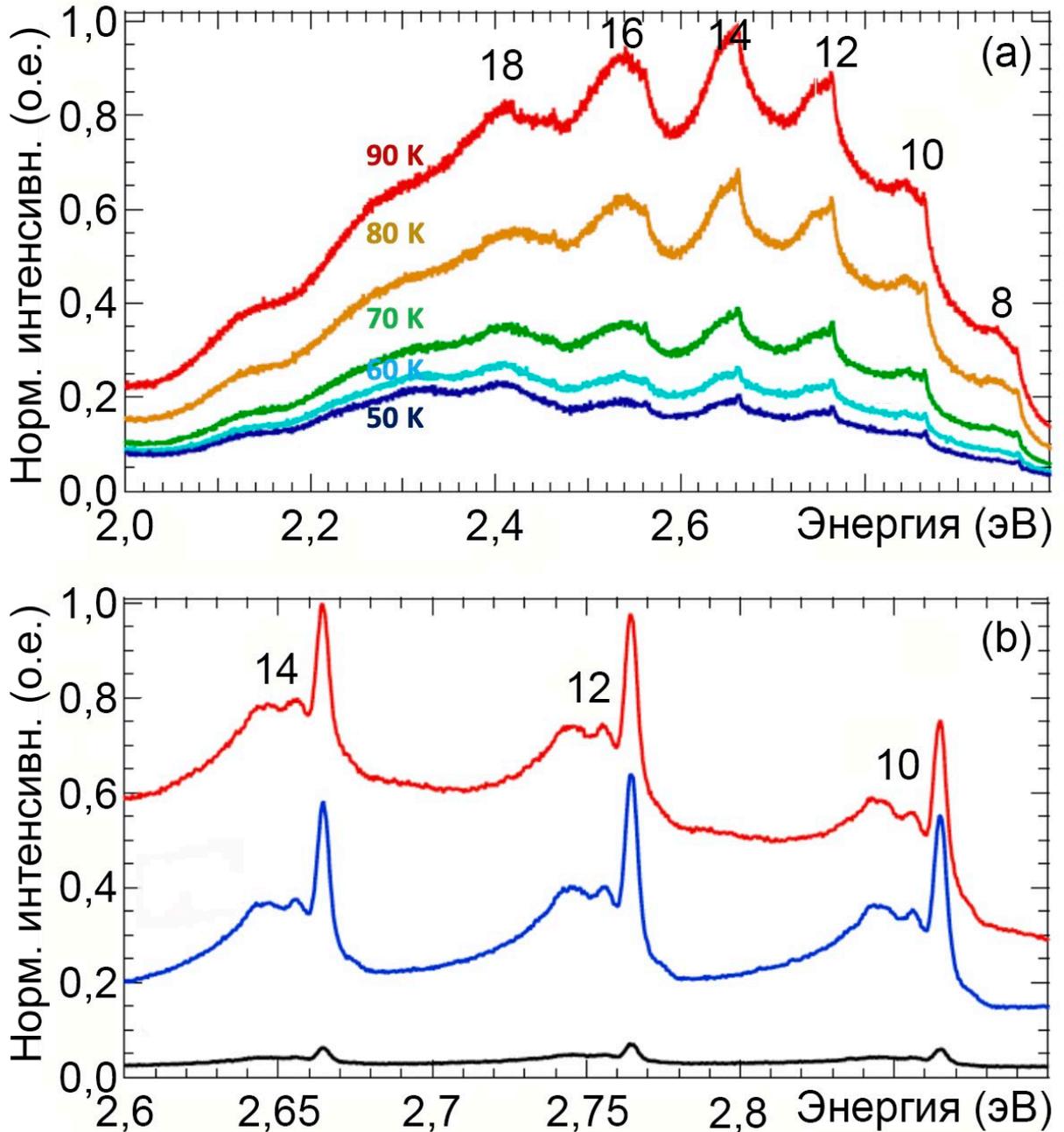


Рисунок 4.10 – Спектры ФЛ полииновых цепочек различной длины (число атомов в цепочке указано сверху соответствующего спектрального резонанса). (а) Спектры, полученные при температурах от 90 до 50 К (красная кривая соответствует 90 К, желтая кривая — 80 К, зеленая кривая — 70 К, бирюзовая кривая — 60 К, синяя кривая — 50 К). Длина волны лазерного возбуждения составляет 390 нм, интенсивность 5 мВт и время регистрации 10 с. (б) Спектры ФЛ, снятые при 4 К. Красная, синяя и черная кривые соответствуют длинам волн возбуждения 390, 380 и 370 нм соответственно. Время захвата составляет 40 с.

Углеродные цепи, соединяющие НЧ золота, имеют примерно одинаковую длину, поэтому они способны образовывать гексагональные квазикристаллические структуры [124].

В экспериментах по фотолюминесценции мы возбуждали осажденные цепочки полиинов на длинах волн от 370 до 390 нм. Обнаружено сильное излучение на длинах волн более 400 нм. Возбуждение происходило лазерным излучением, с пятном накачки диаметром 2 мкм, таким образом формировался интегральный сигнал ФЛ, включающий в себя вклады углеродных цепочек разной длины [139]. Обычно в спектрах преобладают цепочки, содержащие от 8 до 18 атомов [86].

На рис. 4.10а представлены характерные спектры ФЛ с широкими резонансами, соответствующими цепочкам разной длины, излучающим в спектральном диапазоне 2,4–3,0 эВ. Самый низкоэнергетический оптический переход смещается в красную сторону с увеличением длины цепочки, что полностью соответствует теоретическим предсказаниям [118, 120, 124]. При понижении температуры до 4 К на вершине каждого широкого пика ФЛ появляется очень четкая и своеобразная тонкая структура (рис. 4.10b). Почти идентичные триплетные структуры наблюдаются для цепочек из 10, 12 и 14. Сильный и очень узкий пик с полной шириной на полувысоте (FWHM) всего 3-4 мэВ имеет два более широких и нижних сателлита, сдвинутых примерно на 15 и 25 мэВ в сторону более низких энергий. Это наблюдение резко контрастирует со спектрами экситонов углеродных нанотрубок, которые обычно имеют сильно неоднородно уширенные пики с типичной шириной в несколько десятков мэВ. На рисунке 4.11 показаны данные фотолюминесценции с временным разрешением (TRPL), полученные при высокой температуре (рисунок 4.11a) и температуре жидкого гелия (рисунок 4.11b). TRPL имеет спектральное разрешение, выбранные полосы указаны на вставках. Высокотемпературные спектры имеют двухэкспоненциальный характер, отражающий взаимодействие безызлучательных (предположительно тепловых прыжков) и излучательных каналов экситонного распада. Извлеченные времена затухания представлены на рисунке 4.12. В низкотемпературных спектрах

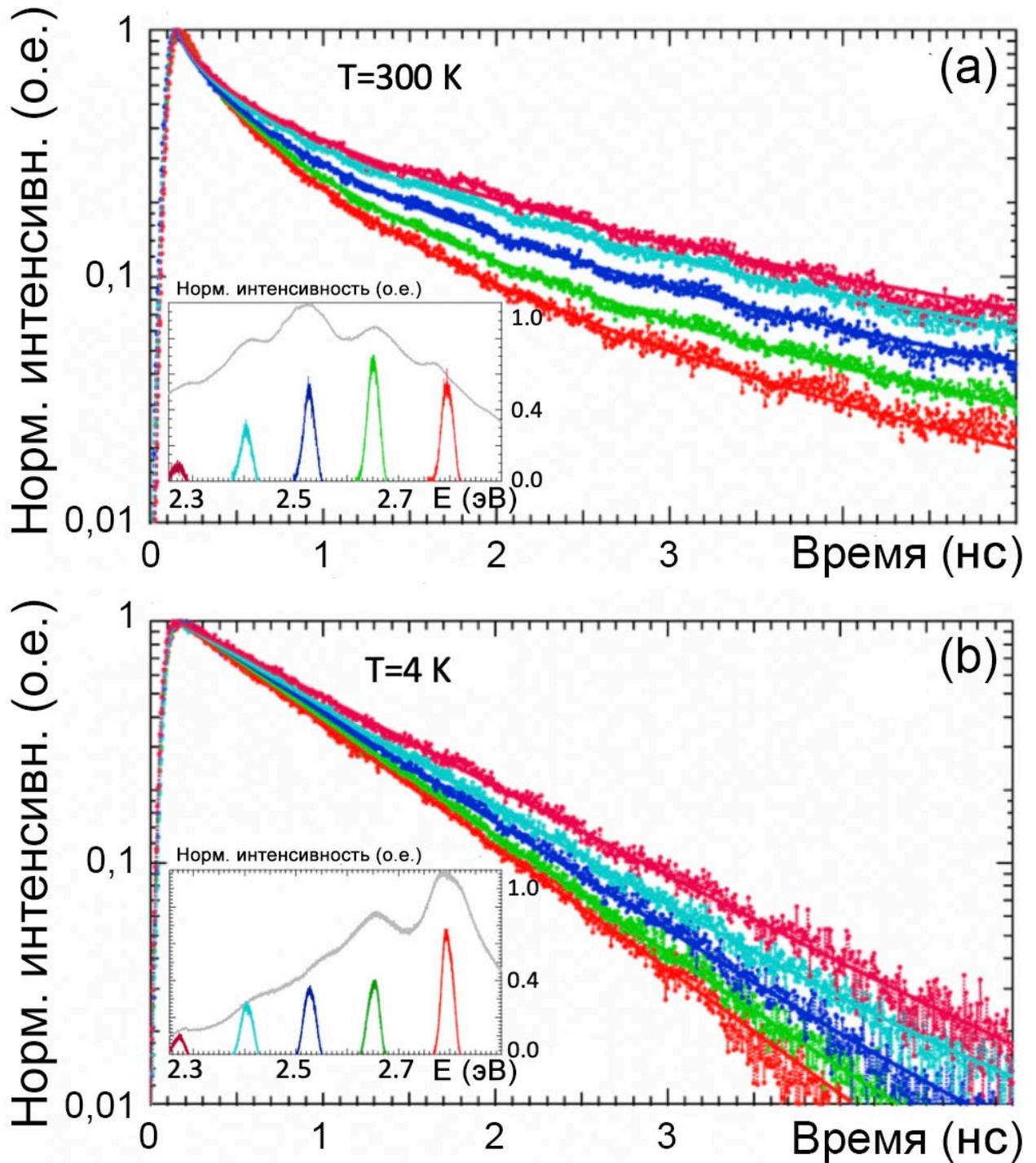


Рисунок 4.11 – Данные фотолюминесценции с временным разрешением (TRPL). (a) Сигнал TRPL, полученный при комнатной температуре, (b) – сигнал, полученный при 4 К. На вставках показаны спектральные полосы, соответствующие кривым TRPL.

наблюдается моноэкспоненциальное затухание экситонной фотолюминесценции с характерным временем затухания порядка 1 нс, что сравнимо с типичными радиационными временами жизни экситонов в углеродных нанотрубках [140]. Радиационное время жизни экситонов увеличивается с увеличением длины

цепочки, следующая за ожидаемым поведением матричного элемента дипольного перехода.

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.

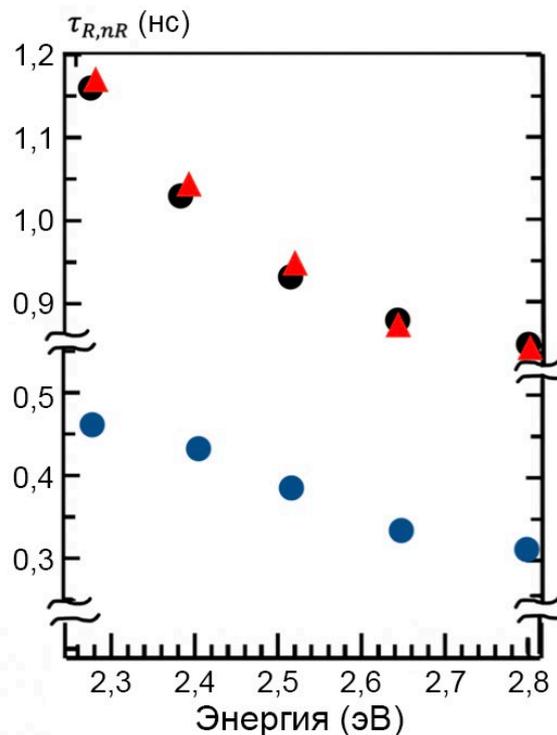


Рисунок 4.12 – Времена затухания сигнала TRPL, полученные при комнатной температуре и температуре гелия соответственно. Красные и черные точки соответствуют вычисленному времени радиационного затухания при комнатной температуре (красный) и температуре гелия (черный). Синие точки показывают времена безызлучательного затухания, полученные из кривых TRPL при комнатной температуре в части 4.11а.

Два более низкоэнергетических сателлита, хорошо заметные в экситонных спектрах углеродных цепочек, содержащих 10, 12 и 14 атомов, в принципе могут быть связаны с бесфононными линиями, фононными репликами, биэкситонами или заряженными экситонами. Три первых варианта исключаются ввиду:

- измеренные энергии вибронов в полиине составляют 130 и 267 мэВ, что значительно превышает наблюдаемые расщепления между основным пиком и сателлитные пики (15 – 25 мэВ);

- ожидается, что типичная энергия оптических фононов в полиине будет порядка 100 мэВ [126], что также значительно превышает наблюдаемые расщепления;

- интенсивность биэкситонной линии обращалась бы в нуль при малых мощностях возбуждения, что противоречит нашим данным. Заряженные экситонные комплексы (трионы), вероятно, будут образовываться в нашей системе из-за соседства с металлическими наночастицами, которые могут снабжать углеродные цепи дополнительными носителями заряда.

Таким образом, острые пики, возникающие при низких температурах в спектрах фотолюминесценции углеродных цепочек, стабилизированных золотом, указывают на экситонные и трионные переходы, основанные на краевых электронных состояниях в цепочках. Триpletная тонкая структура, очень хорошо наблюдаемая при сверхнизкой температуре, практически не зависит от длины цепочки, а абсолютные энергии переходов становятся больше для более коротких цепочек. Это наблюдение демонстрирует высокий потенциал синтезированных полииновых цепочек для оптоэлектронных приложений, особенно в нанолазерных и однофотонных излучателях. Кроме того, большой фундаментальный интерес представляет наблюдение радиационно-активных экситонов в предельных одномерных кристаллах углерода [129].

Выводы по Главе 4

В рамках четвертой главы был разработан, создан и исследован лабораторный образец упорядоченной стабилизированной карбиновой пленки на поверхности прозрачной подложки, были исследованы оптические свойства предельно тонких углеродных цепей. Карбин, состоящий из длинных цепочек атомов углерода, выделяется своей высокой анизотропностью — его оптические и электрические свойства зависят от ориентации цепочек относительно падающего света. Это делает карбин особенно интересным для научных исследований и разработки высокоэффективных оптоэлектронных устройств. Углеродные цепи, в отличие от других углеродных наноматериалов, таких как нанотрубки, имеет более простую электронную структуру с прямой запрещённой зоной. Это устраняет проблемы, связанные с влиянием "тёмных" экситонов, которые обычно снижают квантовую эффективность, и позволяет карбину демонстрировать высокую фотолюминесценцию. Благодаря этим свойствам карбин является перспективным материалом для таких устройств, как светодиоды, лазеры и сенсоры, где требуется эффективное преобразование электрической энергии в свет.

Поглощение света высокоориентированной тонкой карбиновой пленки сильно зависит от его угла поляризации. Это явление подчёркивает анизотропную природу карбина и его способность реагировать на поляризованный свет, что делает такие структуры пригодными для создания поляризационно-чувствительных оптических устройств, тонких эмиттеров, которые чувствительны к поляризации света. Такие эмиттеры могут быть использованы в интегрированных оптических системах, таких как устройства квантовой фотоники, где контроль над поляризацией света играет ключевую роль. Это может быть полезно в квантовой криптографии или в создании оптических сенсоров с высокой точностью. Наличие кластеров золота обуславливает легирование цепочек свободными электронами, приводящими к линейной зависимости интенсивности фотолюминесценции от мощности возбуждения.

Карбиновые цепи без стабилизаторов демонстрируют квадратичную зависимость фотолюминесценции от мощности накачки, что указывает на их менее эффективное излучение по сравнению с цепочками, стабилизированными золотом. Этот эффект делает стабилизированные карбиновые структуры более перспективными для практических приложений, особенно в тех областях, где важны высокая излучательная способность.

Золотые нанокластеры значительно усиливают фотолюминесценцию карбина. Исследования показали, что при возбуждении цепочек с золотыми концевыми группами наблюдается линейная зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения, что свидетельствует о прямой связи между свободными электронами, передаваемыми от золота к углероду, и интенсивностью светового излучения. Возбуждение образца частотой излучения, близкой к плазмонному резонансу золота ведёт к смещению люминесценции в синюю область спектра. Такой эффект может быть полезен при создании материалов для синих светодиодов и лазеров.

Применение аналитического метода, заключающегося в анализе фотолюминесценции с временным разрешением, позволило изучить экситонные стояния в молекулярном углеродном кристалле, а также время их жизни при расположении электрона и дырки как на одной карбиновой цепи, так и на разных нитях одного молекулярного кристалла. Радиационное время жизни наблюдаемых квазичастиц составляет около 1 нс и увеличивается с увеличением длины цепочки. При высоких температурах возникает безызлучательный канал распада экситона за счет теплового прыжка носителей между параллельными углеродными цепочками.

Исследование фотолюминесценции карбина не только подтвердило его перспективы как оптоэлектронного материала, но и позволило глубже понять физику взаимодействий между углеродными цепочками и золотыми кластерами. Эти взаимодействия могут способствовать созданию новых типов наноматериалов с управляемыми оптическими и электронными свойствами, что открывает путь к использованию карбиновых структур в будущем для разработки сложных и эффективных фотонных и электронных устройств.

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.

Это открывает новые горизонты в области обработки, хранения информации и передачи сигналов.

В области лазерной физики возможно дальнейшее развитие методов синтеза, что может привести к разработке новых подходов для создания функциональных углеродных материалов. Исследования по тематике работы могут войти в основу создания новых принципиально новых технологий лазерной абляции и фрагментации, которые обеспечат большую точность и контроль над процессами формирования наноструктур. Это открывает широкие возможности для исследований и разработок в различных отраслях науки и техники, обеспечивая таким образом непрерывное развитие как базовых, так и прикладных аспектов науки о материалах.

Основные полученные результаты, могут быть сформулированы следующим образом:

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 наностями 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 нс.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук А.О. Кучерику, за неоценимую поддержку, руководство и формулировку объекта исследований, что способствовало качественному выполнению диссертации, профессору С.М. Аракеляну за его консультационную поддержку и ценные рекомендации в процессе проведения исследований. Также автор благодарит В.Д. Самышкина за постоянное содействие в проведении экспериментальных работ, а А.В. Поволоцкого – за реализацию блока экспериментов по изучению фотолюминесценции получаемых структур и глубокое теоретическое обоснование полученных результатов. Отдельную признательность автор выражает М.Е. Портному и П. Лагудакису за разработку математической модели возникновения заряженных состояний в карбиновых квазикристаллах и за совместное проведение экспериментов при критически низких температурах. Наконец, искреннее спасибо всему коллективу кафедры физики и прикладной математики за предоставленную возможность вести исследования, которые стали основой для данной диссертации.

Список литературы

1. Hamidreza, A. Buckling strain effects on electronic and optical aspects of penta-graphene nanostructure / A. Hamidreza, N. Mosayeb, F. Negin // *Superlattices and Microstructures*. – 2019. – Vol. 133. – № 5. – P. 106217. DOI: 10.1016/j.spmi.2019.106217.
2. Chemistry of carbon nanotubes / D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato // *Chemical Reviews*. – Vol. 106. – № 3. – P. 1105-1136. DOI: 10.1021/cr050569o.
3. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial / C. Rao, A. Sood, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – № 42. – P. 7752-7777. DOI: 10.1002/anie/cr050569o.
4. Micro- and Nano-Bionic Surfaces / D. Zhang, H. Chen, Y. Jiang, J. Cai, L. Feng, Xi. Zhang // Elsevier. – 2022. ISBN 9780128245026.
5. Mohammed, J. High-velocity ballistic response of AA 1100-H14 based carbon-fiber metal laminates: An experimental investigation / J. Mohammed, F.M. Rashid, R. Velmurugan // *Polymer Composites*. – 2023. – Vol. 45. – № 4. DOI: 10.1002/pc.27965.
6. Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review / M.A. Shah, B.M. Pirzada, G.J. Price, A.L. Shibiru, A. Qurashi // *Journal of Advanced Research*. – 2022. – Vol. 38. – P. 55-75. DOI: 10.1016/j.jare.2022.01.008.
7. Shafique, M. Nanotechnology in Transportation Vehicles: An Overview of Its Applications, Environmental, Health and Safety Concerns / M. Shafique, X. Luo // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – № 15. – P. 2493. DOI: 10.3390/ma12152493.
8. Sarkar, D. Nanostructured Ceramics: Characterization and Analysis / D. Sarkar // CRC Press, UK. – 2018. DOI: 10.1201/9781315110790.
9. Astruc, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis / D. Astruc // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 2. – P. 461-463. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00696.

10. Tripathi, D. Energy Systems and Nanotechnology / D. Tripathi, R. Sharma // Springer. – 2021. DOI: 10.1007/978-981-16-1256-5.
11. Metallic Nanoparticle: A Review / H. Kumar, N. Venkatesh, H. Bhowmik, A. Kuila // Biomedical Journal of Scientific and Technical Research. – 2018. – Vol. 4. – P. 3765-3775. DOI: 10.26717/BJSTR.2018.04.0001011.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Peng, Y. Structural Engineering of Semiconductor Nanoparticles by Conjugated Interfacial Bonds / Y. Peng, Y.Q. Liu, S. Chen // The Chemical Record. – 2019. – Vol. 20. – № 1. DOI: 10.1002/tcr.201900010.
16. Hamza, R. Synthesis and tuning the structural, morphological and dielectric characteristics of PVA-CMC-SiO₂-Cr₂O₃ hybrid nanostructures for nanoelectronics devices / R. Hamza, M. Habeeb // Optical and Quantum Electronics. – 2023. – Vol. 55. – № 705. DOI: 10.1007/s11082-023-04995-3.
17. Kuwata, M. Nanocluster formation within the vapor plume, produced by nanosecond-laser ablation: effect of initial density and pressure distributions / M. Kuwata, B. Luk'yanchuk, T. Yabe // Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 40. – P. 4262-4268. DOI: 10.1143/JJAP.40.4262.

18. Bailini, A. Plume propagation through a buffer gas and cluster size prediction / A. Bailini, P.M. Ossi, A. Rivolta // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – P. 7682-7685. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.02.038.
19. Room-temperature laser synthesis in liquid of oxide, metal-oxide core-shells, and doped oxide nanoparticles / V. Amendola, D. Amans, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, S. Scirè, G. Compagnini, S. Reichenberger, S. Barcikowski // *Chemistry*. – 2020. – Vol. 26. – № 42. – P. 9206-9242. DOI: 10.1002/chem.202000686.
20. Shock waves from a water-confined laser-generated plasma / L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. TOLLIER, E. Bartnicki // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82. – № 6. – P. 2826-2832. DOI: 10.1063/1.366113.
21. Pakhal, H.R. Spectral measurements of incipient plasma temperature and electron number density during laser ablation of aluminum in air / H.R. Pakhal, R.P. Lucht, N.M. Laurendeau // *Applied Physics B – Lasers and Optics*. – 2008. – Vol. 90. – P. 15-27. DOI: 10.1007/s00340-007-2816-2.
22. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon / X. Zeng, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo // *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. – 2005. – Vol. 80. – P. 237-241. DOI: 10.1007/s00339-004-2963-9.
23. Arnold, N. Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model / N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz // *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. – Vol. 69. – P 87-93. DOI: 10.1007/s003390051360.
24. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases / S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 93. – P. 2380–2388. DOI: 10.1063/1.1544070.
25. Kashchiev, D. Nucleation: Basic Theory with Applications / D. Kashchiev // *Physics, Materials Science, Oxford*. – 2000. ISBN 0750646829.
26. Pulsed laser ablation and deposition of thin films / M. Ashfold, F. Claeysens, G. Fuge, S. Henley // *Chemical Society Reviews*. – 2004. – Vol. 33. – P. 23-31. DOI: 10.1039/b207644f.

27. Expansion of the laser ablation vapor plume into a background gas: Part I: Analysis / S.B. Wen, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101. – Issue 2. – № 023114. DOI:10.1063/1.2431080.
28. Zhang, R.S. The art of designing carbon allotropes / R.S. Zhang, J.-W. Jiang // *Frontiers of Physics*. – 2019. – Vol. 14. – № 13401. DOI: 10.1007/s11467-018-0836-5.
29. Protomene: A new carbon allotrope / F. Delodovici, N. Maninia, R.S. Wittmanb, D.S. Choic, M.A. Fahimd, L.A. Burchfield // *Carbon*. – 2018. – Vol. 126. – P. 574-579. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.10.069.
30. Casari, C.S. Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires / C.S. Casari, A. Milani // *MRS Communications*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 207-219. DOI: 10.1557/mrc.2018.48.
31. Stable and Solution-Processable Cumulenic sp-Carbon Wires: A New Paradigm for Organic Electronics / S. Pecorario, A.D. Scaccabarozzi, D. Fazzi, E. Gutierrez-Fernandez, V. Vurro, L. Maserati, M. Jiang, T. Losi, B. Sun, R. Tykwinski, C.S. Casari, M. Caironi // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 15. – P. 2110468. DOI: 10.48550/arXiv.2203.03739.
32. Carbon-Atom Wires: 1-D Systems with Tunable Properties / C. S. Casari, M. Tommasini, R. R. Tykwinski, A. Milani // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – P. 4414. DOI: 10.1039/C5NR06175J.
33. Kroto, H. Symmetry, Space, Stars and C60 / H. Kroto // *Reviews of Modern Physics*. – 1997. – Vol. 69. – P. 703. DOI: 10.1103/RevModPhys.69.703.
34. Jones, R.O. Structure and Bonding in Carbon Clusters C14 to C24: Chains, Rings, Bowls, Plates, and Cages / R.O. Jones, G. Seifert // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 443. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.443.
35. Orden, A.V. Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics / A.V. Orden, R.J. Saykally // *Chemical Reviews*. – 1998. – Vol. 98. – № 6. – P. 2313-2358. DOI: 10.1021/cr970086n.

36. Kuzmany, Ed. H. *Electronic Properties of Polymers* / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth // Springer Berlin Heidelberg. – 1992. – P. 88. ISBN: 9783642847073.
37. A one-dimensional extremely covalent material: monatomic carbon linear chain / Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E.S.-W. Kong, X. Chen, Y. Zhang // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6. – № 577. DOI: 10.1186/1556-276X-6-577.
38. Cataldo, F. *Polyynes: Synthesis, Properties and Applications* / F. Cataldo // CRC Press. – 2005. – P. 506. DOI: 10.1201/9781420027587.
39. Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires / A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. Li Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, C. S. Casari // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 6. – P. 480. DOI: 10.3762/bjnano.6.49.
40. Chalifoux, W.A. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbene / W.A. Chalifoux, R.R. Tykwinski // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – P. 967. DOI: 10.1038/nchem.828.
41. Towards graphyne molecular electronics / Z. Li, M. Smeu, A. Rives, V. Maraval, R. Chauvin, M.A. Ratner, E. Borguet // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 6321. DOI: 10.1038/ncomms7321.
42. Supermultiplexed optical imaging and barcoding with engineered polyynes / F. Hu, C. Zeng, R. Long, Y. Miao, L. Wei, Q. Xu, W. Min // *Nature methods*. – 2018. – Vol. 15. – № 3. – P. 194-200. DOI: 10.1038/nmeth.4578.
43. The nature of metastable AA'graphite: low dimensional nano-and single-crystalline forms / J.K. Lee, J.G. Kim, K.S. Hembram, Y. Kim, B.K. Min, Y. Park, J.K. Lee, D.J. Moon, W. Lee, S.G. Lee, P. John // *Scientific reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 39624. DOI: 10.1038/srep39624.
44. Bhaumik, A. A novel high-temperature carbon-based superconductor: B-doped Q-carbon / A. Bhaumik, R. Sachan, J. Narayan // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 122. – № 4. DOI: 10.1063/1.4994787.
45. Structure modulated charge transfer in carbon atomic wires / A. Milani, V. Barbieri, A. Facibeni, V. Russo, A.L. Bassi, A. Lucotti, M. Tommasini, M.D. Tzirakis,

F. Diederich, C.S. Casari // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1648. DOI:10.1038/s41598-018-38367-9.

46. Nakamizo, M. Laser Raman studies on carbons / M. Nakamizo, R. Kammereck, P.I. Walker Jr. // *Carbon*. – 1974. – Vol. 12. – P. 259. DOI: 10.1016/0008-6223(74)90068-2.

47. Surface-enhanced and normal Stokes and anti-Stokes Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes / K. Kneipp, H Kneipp, P. Corio, S.D.M. Brown, K.E. Shafer-Peltier, J. Motz, L.T. Perelman, E.B. Hanlon, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Physical review letters*. – 2000. – Vol. 84. – №. 15. – P. 3470. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.3470.

48. Raman and SERS investigation of isolated sp carbon chains / A. Lucotti, M. Tommasini, M.D. Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Cataldo, C.S. Casari, A.L. Bassi, V. Russo, M. Bogana, C.E. Bottani // *Chemical physics letters*. – 2006. – Vol. 417. – №. 1-3. – P. 78-82. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.10.016.

49. Xiao, J. Molecular luminescence of white carbon / J. Xiao, J. Li, G. Yang // *Small*. – 2017. – Vol. 13. – №. 12. DOI: 10.1002/sml.201603495.

50. Luminescence and absorption spectra of C60 films / C. Reber, L. Yee, J. McKiernan, J.I. Zink, R.S. Williams, W.M. Tong, D.A.A. Ohlberg, R.L. Whetten, F. Diederich // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95. – P. 2127. DOI: 10.1016/0009-2614(92)90007-A.

51. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes / M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrel, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 593-596. DOI: 10.1126/science.1072631.

52. Semiconducting Graphene from Highly Ordered Substrate Interactions / M.S. Nevius, M. Conrad, F. Wang, A. Celis, M.N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, A. Tejada, E.H. Conrad // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 115. – P. 136802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.136802.

53. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective / S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang // *Nano Research*. – 2015. – Vol. 8. – P. 355. DOI: 10.1007/s12274-014-0644-3.

54. Mousavi, H. Calculation of Electron Transport in Short Polyynes Nanochains / H. Mousavi, M. Bamdad, S. Jalilvand // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2022. – Vol. 11. – №9. – P. 091003. DOI: 10.1149/2162-8777/ac8bfc.

55. Electrical transport measured in atomic carbon chains / O. Cretu, A.R. Botello-Mendez, I. Janowska, C. Pham-Huu, J.C. Charlier, F. Banhart // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – №. 8. – P. 3487-3493. DOI: 10.1021/nl4018918.

56. On the Stabilization of Carbynes Encapsulated in Penta-Graphene Nanotubes: a DFT Study / R.D.A. Rocha, R. Santos, L. Ribeiro, A.L. Aguiar // *Journal of molecular modeling*. – 2021. – Vol. 27. – P. 318. DOI: 10.1007/s00894-021-04918-7.

57. Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: growth mechanism, thermal stability and electrical properties / C.S. Kang, K. Fujisawa, Y.I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H.J. Kim, D. Lim, J.H. Kim, Y.C. Jung, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Y.A. Kim // *Carbon*. – 2016. – Vol. 107. – P. 217-224. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.069.

58. 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.

59. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbene / L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J.C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler // *Nature Materials*. – 2016. – Vol. 15. – № 6. – P. 634-639. DOI: 10.1038/nmat4617.

60. Density functional study of the metallization of a linear carbon chain inside single wall carbon nanotubes / A. Tapia, L. Aguilera, C. Cab, R. Medina-Esquivel, R. De Coss, G. Canto // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – № 14. – P. 4057-4062. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.011.

61. A new type of insulated molecular wire: a rotaxane derived from a metal-capped conjugated tetrayne / N. Weisbach, Z. Baranová, S. Gauthier, J.H. Reibenspies, J.A. Gladysz // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – P. 7562-7564. DOI: 10.1039/c2cc33321j.
62. Shiraishi, S. Electrochemical Lithium Ion Doping and Undoping Behavior of Carbyne-like Carbon Film Electrode / S. Shiraishi, T. Kobayashi, A. Oya // *Chemistry Letters*. – 2005. – Vol. 34. – P. 1678-1679. DOI: 10.1246/cl.2005.1678.
63. Artyukhov, V.I. Mechanically induced metal-insulator transition in carbine / V.I. Artyukhov, M. Liu, B.I. Yakobson // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – P. 4224-4229. DOI: 10.1021/nl5017317.
64. Akdim, B. Switching behavior of carbon chains bridging graphene nanoribbons: effects of uniaxial strain / B. Akdim, R. Pachter // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – №3. – P. 1769–1774. DOI: 10.1021/nn102403j.
65. Calcium-Decorated Carbyne Networks as Hydrogen Storage Media / P.B. Sorokin, H. Lee, L.Y. Antipina, A.K. Singh, B.I. Yakobson // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 2660-2665. DOI: 10.1021/nl200721v.
66. Selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at the carbon atom wire modified electrode / K.H. Xue, F.F. Tao, W. Xu, S.Y. Yin, J.M. Liu // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 578 – № 2. – P. 323-329. DOI: doi: 10.1016/j.jelechem.2005.01.027.
67. Prazdnikov, Y.E. Prospects of Carbyne Applications in Microelectronics / Y.E. Prazdnikov // *Journal of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 2. – P. 845-848. DOI:10.4236/jmp.2011.28100.
68. Ma, C. Giant nonlinear optical responses of carbine / C. Ma, J. Xiao, G. Yang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 21. – P. 4692-4698. DOI: 10.1039/C6TC00648e.
69. Xu, B. Mechanical control of magnetic states of finite carbon chains encapsulated in single wall carbon nanotubes / B. Xu, J. Lin, Y. Feng // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – P. 163105. DOI: 10.1063/1.3397995.

70. Nanostructured ternary metal chalcogenide-based binder-free electrodes for high energy density asymmetric supercapacitors / K. Krishnamoorthy, V.K. Mariappan, P. Pazhamalai, S. Sahoo, S.J. Kim // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 59. – P. 453–463. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.12.031.

71. Functional Carbons Remedy the Shuttling of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries: Confining, Trapping, Blocking, and Breaking up / H. Shi, W. Lv, C. Zhang, D.W. Wang, G. Ling, Y. He, F. Kang, Q.H. Yang // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – P. 1800508. DOI: 10.1002/adfm.201800508.

72. Designing atomic active centers for hydrogen evolution electrocatalysts / Y. Lei, Y. Wang, Y. Liu, C. Song, Q. Li, D. Wang, Y. Li // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 47. – P. 20794-20812. DOI: 10.1002/anie.201914647.

73. Defect engineering in earth-abundant electrocatalysts for CO₂ and N₂ reduction / Q. Wang, Y. Lei, D. Wang, Y. Li // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – Vol. 12. – P. 1730-1750. DOI: 10.1039/c8ee03781g.

74. Recent advances in carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / L. Chen, X. Xu, W. Yang, J. Jia // *Chinese Chemical Letters*. – 2020. – Vol. 31. – P. 626-634. DOI: 10.1016/j.ccllet.2019.08.008.

75. Twist Effect on the Electronic and Transport Properties of One-Dimensional Helical Carbyne Chains / D. Xu, L. Hou, J. Dong, H. Hu, G. Ouyang // *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. – 2021. – Vol. 15. – № 11. – P. 2100390. DOI: 10.1002/pssr.202100390.

76. Электрофизика углеродных 1D-структур, полученных в лазерном эксперименте: модели и демонстрация / С. В. Гарнов, Д. В. Абрамов, Д. Н. Бухаров, Т. А. Худайбергенов, К.С. Хорьков, **А. 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.

77. Dehydrogenative Homocoupling of Terminal Alkenes on Copper Surfaces: A Route to Dienes / Q. Sun, L. Cai, Y. Ding, L. Xie, C. Zhang, Q. Tan, W. Xu // *Angewandte*

Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54. – P. 4549-4552.
DOI: 10.1002/anie.201412307.

78. Raghavachari, K. Structure, Stability, and Fragmentation of Small Carbon Clusters / K. Raghavachari, J.S. Binkley // Journal of Chemical Physics. – 1987. – Vol. 87. – P. 2191-21975. DOI: 10.1063/1.453145.

79. Григорьянц, А.Г. Основы лазерной обработки материалов / А.Г. Григорьянц // М.: Машиностроение. – 1989 г. ISBN 5-217-00432-0.

80. The Dynamics of Laser Surface Modification / C. Earl, R. Castrejon-Pita, P.A. Hilton, W. O'Neill // Journal of Manufacturing Processes. – 2015. – Vol. 21. – P. 214-223. DOI: 10.1016/j.jmapro.2015.10.002.

81. Konov, V. I. Carbon photonics / V. I. Konov // Quantum Electronics. – 2015. – Vol. 45. – Issue 11. – P. 1043-1049. DOI: 10.1070/QE2015v045n11ABEH015878.

82. 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 // Nanotechnol Russia. – 2011. – Vol. 6. – P. 303-310. DOI: 10.1134/S1995078011030049.

83. Асиновский, Э.И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – С. 931–944. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200208e.0931.

84. Вовненко, Н.В. Экспериментальные исследования термоупругих напряжений в тепло- и нетеплопроводящих твердых телах при субмикросекундных длительностях лазерного нагрева / Н.В. Вовненко, Б.А. Зимин, Ю.В. Судьенков // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 6. – С. 57-62.

85. Christopher, B. C. Carbyne Fiber Synthesis within Evaporating Metallic Liquid Carbon / B.C Christopher, N. Goldman // The Journal of Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 119. – № 37. – P. 21605-21611. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03781.

86. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon / B. Pan, J. Xiao, J. Li, P. Liu, C. Wang, G. Yang // *Science Advances*. – 2015. – Vol. 1. – № 9. – P. e1500857. DOI: 10.1126/sciadv.1500857.

87. Jagdish, N. Research Update: Direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air / N. Jagdish, B. Anagh // *APL Materials*. – 2015. – Vol. 3. – P. 100702. DOI: 10.1063/1.4932622.

88. Rozhkova, N.N. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons / N.N. Rozhkova, A.V. Gribov, M.A. Khodorkovskii // *Diamond and related materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 2104. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.08.007.

89. 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., **А. В. Осипов.**, Г. А. Евстюнин, Е. Л. Шаманская // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. – 2018. – № 31-36 (279-284). – С. 71-85. DOI 10.15518/isjaee.2018.31-36.071-085.

90. Гидродинамика расплава поверхности металла при лазерном воздействии; наблюдение смены режимов в реальном времени / С. Н. Багаев, В. Г. Прокошев, А. О. Кучерик, Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, И. И. Климовский // *Доклады Академии Наук*. – 2004. – Vol. 395. – № 2. P. 183-186.

91. Golubev, E.A. Electrophysical properties and structural features of shungite (natural nanostructured carbon) / E.A. Golubev // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55. – P. 1078-1086. DOI: 10.1134/S1063783413050107.

92. Yang, G.W. Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials / G.W. Yang // Singapore: Pan Stanford Publishing. – 2012. – Ch. 3. – P. 157-206. DOI: 10.1201/B11623.

93. Лазерная абляция: физические представления и приложения / Н.А. Иногамов, Ю.В. Петров, В.А. Хохлов, В.В. Жаховский // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58. – № 4. – С. 689–706. DOI: 10.31857/S0040364420040043.
94. Production of Gas Phase Zinc Oxide Nanoclusters by Pulsed Laser Ablation / I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D.K. Nelson, R. Castell, W. Marine // Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 212-213. – P. 349-352. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.084.
95. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum / A. Salvatore, S. Amoroso, G. Ausanio, C. Lisio, V. Iannotti, M.G. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 247. – № 1. – P. 71-75. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.054.
96. Emel'yanov, V. I. Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in Preparation of Nanomaterials / V. I. Emel'yanov // Singapore: Pan Stanford Publishing. – 2012. – Ch. 1. – P. 1-110 DOI: 10.1201/B11623
97. Makarov, G.N. Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography / G.N. Makarov // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2013. – Vol. 183. – № 7. – P. 673. DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673.
98. Bohren, C.F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C.F. Bohren, D.R. Hoffman // Moscow: Mir. – 1986. DOI: 10.1002/9783527618156.
99. Polyanskiy, M. N. Refractiveindex.info database of optical constants / M. N. Polyanskiy // Scientific Data. – 2024. – Vol. 11. – № 94. – P. 1-19. DOI: 10.1038/s41597-023-02898-2.
100. Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем / Антипов А.А., Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Вартанян Т.А. // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – № 2. – С. 349-352. DOI: 10.7868/s0030403414020032.
101. Kholodkevich, S.V. Specific structural features and thermal resistance of shungite carbon to graphitization / S.V. Kholodkevich, V.I. Berezkin, V.Y. Davydov // Physics of the Solid State. – 1999. – Vol. 41. – № 8. – P. 1291-1294. DOI: 10.1134/1.1130984.

102. Structure of nanodiamonds prepared by laser synthesis / M.V. Baidakova, Yu.A. Kukushkina, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, D.A. Kirilenko, V.V. Sokolov, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55. – P. 1633. DOI: 10.1134/S1063783413080027.

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

104. Образование наноструктур на поверхности стеклоуглерода при лазерном воздействии / Д.В. Абрамов, М.Н. Герке, А.О. Кучерик, С.В. Кутровская, В.Г. Прокошев, С.М. Аракелян // *Квантовая электроника*. – 2007. – Т. 37. – № 11. – С. 1051-1054. DOI: 10.1070/QE2007v037n11ABEH013560.

105. Симакин, А.В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев // *Труды ИОФ РАН*. – 2004. – Т. 60. – С. 83-107.

106. Whittaker, A.G. The controversial carbon solid–liquid–vapour triple point / A.G. Whittaker // *Nature*. – 1978. – Vol. 276. – P. 695-696. DOI: 10.1038/276695a0.

107. From stable aqueous dispersion of carbon nanoparticles to the clusters of metastable Shungite carbon / N. N. Rozhkova, G. I. Yemel'yanova, L. E. Gorlenko, A. V. Griбанov, V. V. Lunin // *Glass Physics and Chemistry*. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 613-618, doi: 10.1134/S1087659611060174.

108. 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.

109. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite / B.S. Razbirin, N.N. Rozhkova, E. Sheka, D.K. Nelson, A.N. Starukhin, A.S Goryunov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – Vol. 118. – 735-746. DOI: 10.1134/S1063776114050161.

110. Сладков, А.М. Полисопряженные полимеры / А.М. Сладков // М.: Наука. – 1989. ISBN 5-02-001362-5

111. Холодкевич, С.В. Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов / С.В. Холодкевич, В.В. Поборчий // Письма в Журнал Технической Физики. – 1994. – Т. 20. – № 3. С. 22.

112. Structure and chain polarization of long polyynes investigated with infrared and Raman spectroscopy / N. R. Agarwal, A. Lucotti, D. Fazzi, M. Tommasini, C. Castiglioni, W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski // Journal of Raman Spectroscopy. – 2013. – Vol. 44. – № 10. – P. 1398-1410. DOI: 10.1002/jrs.4300.

113. Cluster-Beam Deposition and in situ Characterization of Carbyne-Rich Carbon Films / L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A.L. Bassi, C.E. Bottani // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 89. – № 28. – P. 285506. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.285506.

114. One-dimensional conjugated carbyne - synthesis and properties / K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada // Synthetic Metals. – 1987. – Vol. 17. – Is. 1-3. – P. 557-562. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90798-3.

115. 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.

116. 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.

117. 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.

118. 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.

119. Buckley, J.D. *Carbon-Carbon Materials and Composites* / J.D. Buckley, D.D. Edie // Elsevier. – 1993. ISBN: 9780815516293.

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

121. Amara, H. Modeling the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes / H. Amara, C. Bichara // *Topics in Current Chemistry*. – 2017. – Vol. 375. – № 55. DOI: 10.1007/s41061-017-0141-8.

122. Laser induced emission spectra of polyynes molecules $C_{2n}H_2$ ($n = 5-8$) / T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, K. Hashimoto // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 446. – P. 65. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.08.057.

123. Resonance Raman spectra of polyynes molecules $C_{10}H_2$ and $C_{12}H_2$ in solution / T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto, S. Hayashi // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 433. – P. 296. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.11.077.

124. 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.

125. Carbon nanotube array as a two-dimensional hyperbolic material: ab-initio study / R. Polozkov, N.Yu. Senkevich, S. Morina, P. Kuzhir, M.E. Portnoi, I. Shelykh // *Phys. Rev. B*. – 2019. – Vol. 100. – № 235401. – arXiv:1904.06372. DOI: 10.48550/arXiv.1904.06372.

126. Cataldo, F. Synthesis of polyynes in a submerged electric arc in organic solvents / F. Cataldo // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 129-142 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2003.10.016.

127. A carbon science perspective in 2018: Current achievements and future challenges / A. Bianco, Y. Chen, Y. Chen, D. Ghoshal, R.H. Hurt, Y.A. Kim, N. Koratkar, V. Meunier, M. Terrones // *Carbon*. – 2018. – Vol. 132. – P. 785-801. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.02.058.

128. Terahertz transitions in finite carbon chains / R.R. Hartmann, S. Kutrovskaya, A. Kucherik, A.V. Kavokin, M.E. Portnoi // *Physical Review Research*. – 2021. – Vol. 3. – P. 033202. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.033202.

129. 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.

130. 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.

131. Hu, H. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet / H. Hu, R.G. Larson // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 3972-3980. DOI: 10.1021/la0475270.

132. Pulsed laser ablation in liquid of sp-carbon chains: Status and recent advances / P. Marabotti, S. Peggiani, A. Vidale, C.S. Casari // *Chinese Physics B*. – 2022. – arXiv:2206.01238. DOI: 10.48550/arXiv.2206.01238.

133. Visible-light-driven room-temperature gas sensor based on carbyne nanocrystals / F. Yang, Z. Zheng, Z. Lin, B. Wang, P. Liu, G. Yang // *Sensors and Actuators B Chemical*. – 2020. – Vol. 316. – P. 128200. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128200.

134. A fluorescent and colorimetric probe of carbyne nanocrystals coated Au nanoparticles for selective and sensitive detection of ferrous ions / T. Chen, F. Yang, X. Wu, Y. Chen, G. Yang // *Carbon*. – 2020. – Vol. 167. – P. 196. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.003.

135. 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.

136. Charging and discharging at the nanoscale: Fermi level equilibration of metallic nanoparticles / M.D. Scanlon, P. Peljo, M.A. M'endez, E. Smirnov, H.H. Girault // *Chemical Science*. – 2015. – Vol. 6. – № 5. – P. 2705-2720. DOI: 10.1039/C5SC00461F.

137. Light-induced injection of hot carriers from gold nanoparticles to carbon wire bundles / S. Kutrovsкая, I. Chestnov, **A. Osipov**, V. Samyshkin, A. Lelekova, A. Povolotskiy, X. Zhou, A. Kavokin, and A. Kucherik // arXiv:2212.12956. – 2022. DOI: 10.48550/arXiv.2212.12956.

138. Exciton radiative lifetime in a monoatomic carbon chain / S. Kutrovsкая, 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.

139. Exciton energy spectra in polyene chains / S. Kutrovsкая, 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.

140. Amori, A.R. Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Dynamic / A.R. Amori, Zh. Hou, T.D. Krauss // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2018. – Vol. 69. – № 1. – P. 81-99. DOI: 10.1146/annurev-physchem-050317-014241.

Приложение А. Список 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. Худайбергенов, К.С. Хорьков, **А. 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, **А. 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, **А. 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., **А. 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 / А. А. Antipov, S. M. Arakelyan, S. V. Kutrovskaya, А. О. Kucherik, **А. V. Osipov**, V. G. Prokoshev, А. А. Schekin // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Vol. 6. – P. 303-310. DOI: 10.1134/S1995078011030049.