

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

Двухэтапный лазерно-индуцированный синтез линейных цепочек углерода

А.О.Кучерик, С.М.Аракелян, С.В.Гарнов, С.В.Кутровская,
Д.С.Ногтев, А.В.Осипов, К.С.Хорьков

Предложен метод получения линейных цепочек углерода при облучении коллоидных систем, состоящих из наночастиц шунгита, иттербиевым волоконным лазером с длительностью импульса излучения 100 нс и энергией до 1 мДж. Коллоидные системы предварительно подготавливались методом лазерной абляции мишени шунгита в дистиллированную воду с применением YAG: Nd³⁺-лазера с длительностью импульса излучения 1 мс и энергией до 10 Дж.

Ключевые слова: лазерная абляция, линейный углерод, коллоидные системы.

1. Введение

Углеродные наноструктуры (наноалмазы, фуллерены, графен и т.д.) демонстрируют разнообразие физико-химических свойств, обусловленных различиями в образовании атомных связей, несмотря на одинаковый химический состав [1, 2]. Развитие методов синтеза углеродных материалов с управляемой структурой открыло новые возможности для получения одного из них – карбина [3]. Карбин [4–6] является полупроводником n-типа с шириной энергетической щели ΔE до 1 эВ, у которого электро-транспортные свойства структурно-чувствительны. Карбин имеет гексагональную решетку и представляет собой цепочки ковалентно-связанных атомов углерода с sp-гибридизацией орбиталей двух возможных типов: чередование n одинарных и тройных связей $(-C\equiv C-)_n$, характерное для α -карбина, или чередование n двойных связей $(=C=C=)_n$ в β -карбине. Эти два типа обычно идентифицируются по конечным продуктам химических реакций в различных условиях. Расстояние между атомами в цепочке карбина составляет 0.128 нм, а между цепочками – 0.295 нм, что существенно меньше аналогичных расстояний для графита (соответственно 0.142 и 0.335 нм), поэтому теоретически карбин прочнее графена [7]. Оптические и электрические свойства карбина зависят от его морфологии [8–10]. Таким образом, получение карбина с изменяемой структурой связей представляет значительный интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и при разработке новой элементной базы для создания перспективных гибридных электронных устройств следующего поколения.

А.О.Кучерик, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, Д.С.Ногтев, А.В.Осипов, К.С.Хорьков. Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000 Владимир, ул. Горького, 87; e-mail: kucherik@vlsu.ru

С.В.Гарнов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 10 мая 2016 г.

Синтез совершенных монокристаллов карбина затруднителен, поскольку линейные цепочки углерода неустойчивы и при достижении некоторого критического размера переходят в другие формы [11, 12].

В работе [13] синтез карбина реализован внутри углеродных нанотрубок, что позволяет стабилизировать его структуру и достигать длины линейной цепочки в 6000 атомов углерода.

Для углеродных материалов могут реализовываться различные сценарии перехода твердое тело – жидкость – пар (см., напр., [14]). Особое место здесь занимает лазерное воздействие на углеродные мишени, при котором состояние вещества меняется в зависимости от скорости нагрева образца [15] и свойств окружающей его среды [16]. Более того, лазерный нагрев приводит к возникновению сильных термоупругих напряжений [17]. При фемтосекундном лазерном воздействии наблюдается даже термомеханический откол [18] передней поверхности облучаемого образца. В работах [19, 20] обсуждались теоретические и экспериментальные условия синтеза карбина при воздействии на углеродные мишени наносекундным лазерным излучением. Основным механизмом этого процесса – расщепление графитовых слоев с последующим образованием линейных цепочек углерода. С другой стороны, при использовании высокоэнергетического лазерного воздействия с длительностью импульсов менее 20 нс можно реализовать переход от аморфного углерода к наноалмазам через закаленный углерод (Q-carbon) [21].

Изменяя длительность лазерного импульса, можно переключать доминирующие процессы модификации поверхности образца, а изменяя окружающую среду, – изменять кинетические условия их протекания. При реализации абляции углерода в жидкость микро- и наночастицы различных аллотропных форм формируются в объеме образующегося коллоидного раствора [22]. Наблюдение за модификацией поверхности [23, 24] в процессе воздействия лазерного излучения позволит управлять образованием частиц в коллоидной системе. Отметим результаты экспериментов, приведенные в [25], где наблюдались графеноподобные слои при лазерной абляции графита в жидкий азот.

При лазерном воздействии в жидких средах стабилизации цепочек карбина удается достичь за счет лазерной

абляции в присутствии наночастиц золота [20], что приводит к закреплению концов линейных цепочек на поверхности золотых наночастиц и препятствует их дальнейшему скручиванию в клубки.

В настоящей работе приведены новые результаты по лазерно-индуцированному синтезу карбина в коллоидной системе. На первом этапе в результате лазерной абляции (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса 1 мс при энергии до 10 Дж и частоте следования импульсов 50 Гц) образца шунгита, помещенного в дистиллированную воду, была создана коллоидная система. Выбор шунгита в качестве мишени оправдан его исходной структурой, представляющей собой смесь разнообразных углеродных аллотропов: фуллеренов натурального происхождения [26] и наноструктурированного углерода [27], чьи небольшие решетки соединены аморфным углеродом.

На втором этапе для облучения данной коллоидной системы использовалось излучение Yb-лазера с длительностью импульса 100 нс, энергией до 1 мДж и частотой следования импульсов 20 кГц. Это позволило реализовать фрагментацию дисперсной фазы коллоида и обеспечивало самосборку углеродных цепочек (ср. с [20]).

2. Эксперимент

2.1. Синтез наночастиц при лазерной абляции углеродной мишени в жидкость; первичное формирование коллоидной системы

Для получения коллоидных систем использовалась лазерная абляция в жидкость [22, 28–30]. Источником излучения служил YAG:Nd³⁺-лазер с длительностью импульсов 1 мс, частотой их следования 50 Гц и энергией импульса до 10 Дж.

Мишень из шунгита помещалась в кювету с водой так, чтобы высота жидкости над поверхностью мишени составляла не более 3 мм. В процессе воздействия кювета с мишенью передвигалась на механизированном столике со скоростью от 100 до 1000 мкм/с. Диаметр лазерного пятна на поверхности мишени составлял от 100 до 500 мкм, что позволяло варьировать интенсивность воздействия в диапазоне $I \sim 10^5 - 10^7$ Вт/см². Таким образом, изменяя диаметр лазерного пятна и скорость сканирования, аналогично работе [22] реализовывались различные режимы модификации поверхности (рис.1).

При диаметре лазерного пятна 1 мм на поверхности образца в центре каверны образуются глобулы диаметром 2–5 мкм, причем часть из них – полые (рис.1,а). Вместе с глобулами наблюдается и формирование волокон. С увеличением плотности мощности лазерного излучения в центре каверны возникала застывшая пористая пленка расплава (рис.1,б), в порах которой также можно заметить глобулы. Для лазерного пучка диаметром 250 мкм в центре каверны образуются структуры типа «цветной капусты» (рис.1,в), наиболее типичные для неупорядоченного роста пленок при обратном осаждении образовавшихся в процессе абляции паров вещества [31].

Измерение распределений числа частиц по размерам $N(d)$ в полученной коллоидной системе в зависимости от условий воздействия проводилось по интенсивности динамического рассеяния света с помощью анализатора размеров частиц Horiba LB-550.

Результаты измерений для синтезированных коллоидных систем показаны на рис.2. Видно, что во всех случаях наблюдается значительный разброс числа частиц по их средним размерам. Наряду с частицами размером до 100 нм образовывались частицы субмикронных размеров. По мере увеличения энергии E лазерного импульса растет как средний размер частиц d , так и их дисперсия по размерам. Изменение скорости v сканирования лазерного пучка по поверхности также позволяет управлять средним размером синтезируемых частиц (рис.3). Во всех случаях область энергий $E \approx 4-5$ Дж является переходной для размеров синтезируемых наночастиц. При дальнейшем увеличении E наблюдается резкий рост средних диаметров частиц. Это связано с тем, что по мере роста плотности энергии лазерного излучения увеличивается и глубина лазерной абляции образца, поэтому растет количество материала, выносимого из мишени в объем коллоидной системы.

Изменение размеров и формы частиц при воздействии лазерного излучения с энергией $E = 1-10$ Дж показано на рис.4. Частицы в коллоидном растворе, полученные при $E = 1$ Дж (рис.4,а), имеют в основном сферическую форму и более однородны по размерам; при этом наблюдается тенденция к кластерообразованию. С ростом энергии лазерного импульса частицы принимают форму многогранников и почти не образуют кластеры (рис.4,б,в).

Необходимо отметить, что в структуре образцов шунгита даже после их высокотемпературной обработки наблюдаются углеродные глобулы или «луковичные» струк-

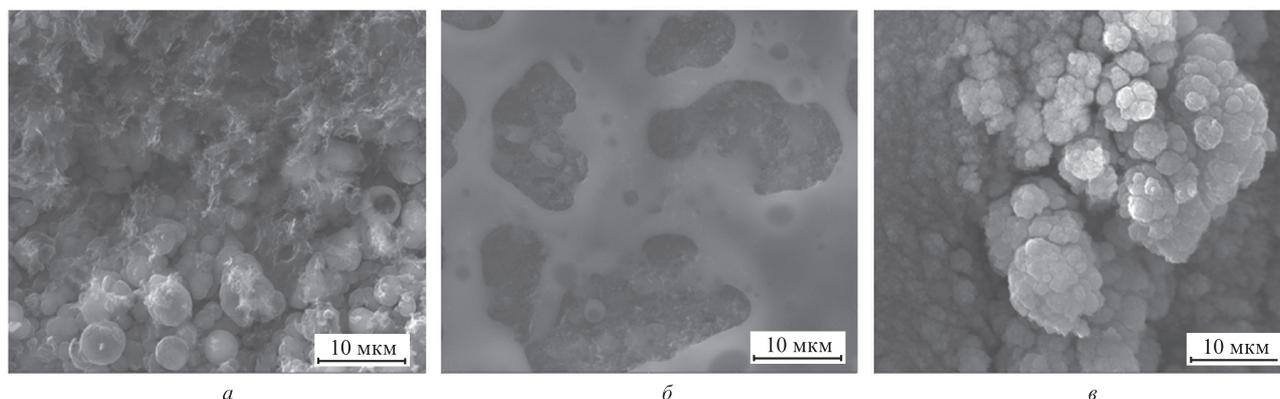


Рис.1. РЭМ-изображения поверхности шунгита после воздействия импульсно-периодического лазерного излучения с длительностью импульса 1 мс, энергией 0.5 Дж и частотой следования импульсов 50 Гц. Диаметр лазерного пучка на поверхности мишени 1000 (а), 500 (б) и 250 мкм (в). Скорость сканирования лазерного пучка по поверхности образца 250 мкм/с.

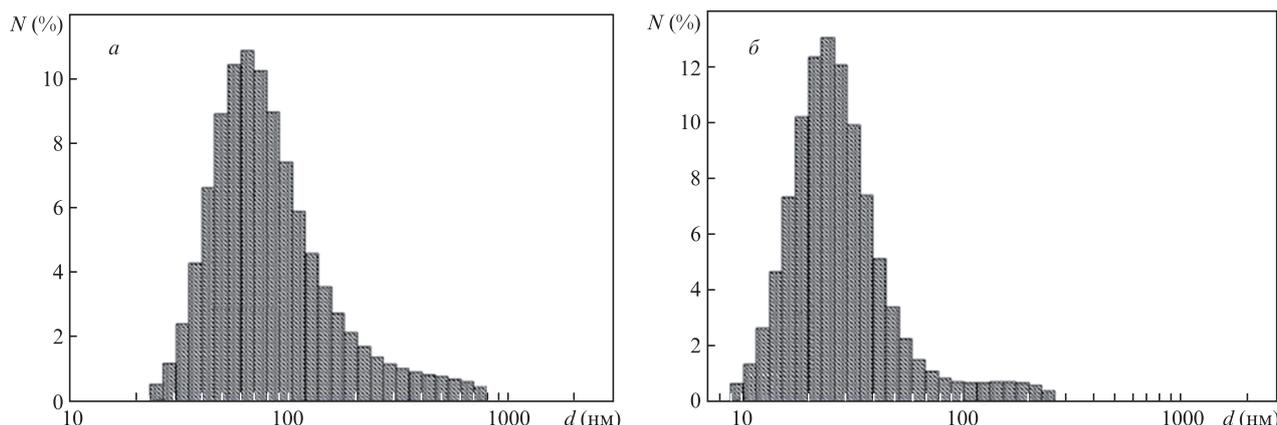


Рис.2. Гистограммы распределений частиц по размерам d при лазерном воздействии с длительностью импульса 1 мс, энергией 5 (а) и 1 Дж (б). Скорость сканирования 250 мкм/с, диаметр лазерного пятна 250 мкм.

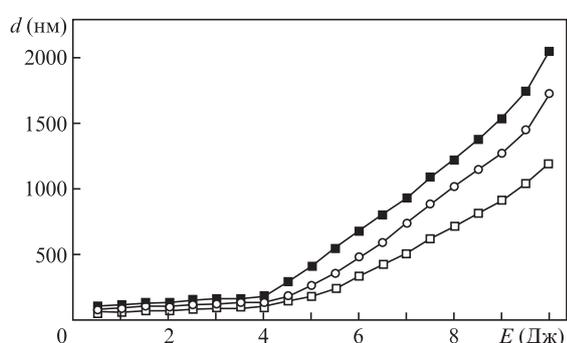


Рис.3. Зависимости среднего размера частиц d в коллоидных системах от энергии E лазерного импульса при скорости сканирования лазерного пучка по образцу $v = 250$ (■), 500 (○) и 1000 мкм/с (□). Диаметр лазерного пучка на поверхности образца 250 мкм.

туры, устойчивые к тепловому воздействию вплоть до температур 2700 °С (ср. с [30]). Следовательно, наблюдаемые сферические частицы являются типичными для шунгитовых мишеней, при этом низкая энергия лазерного воздействия позволяет избежать существенного изменения структуры материала.

Для дальнейшего облучения мишеней использовалась коллоидная система, содержащая наночастицы углерода размером не более 100 нм, для чего коллоиды обрабатывались на центрифуге с селекцией по размерам, концентрация частиц в системе составляла 1 мкг/мл. Экспериментально показано, что частицы такого размера сохраняют структуру исходного материала и при этом

увеличение числа дефектов кристаллической решетки позволяет достаточно успешно проводить фрагментацию данных частиц при сравнительно умеренных интенсивностях лазерного воздействия.

2.2. Лазерное облучение коллоидных систем. Анализ условий синтеза линейных структур в жидкости

Для фрагментации дисперсной фазы полученной коллоидной системы использовался иттербиевый волоконный лазер ($\lambda = 1.06$ мкм) с длительностью импульса излучения 100 нс, частотой следования импульсов 20 кГц и энергией импульса до 1 мДж. Излучение фокусировалось в объем коллоида в пятно диаметром 50 мкм, скорость сканирования пучка по объему коллоида варьировалась от 1 до 10 мм/с. Время облучения изменялось от 5 до 15 мин с учетом того, что характерное время конверсии графит–карбин составляет 25 с [14]. Таким образом, времени облучения было заведомо достаточно для формирования карбиновых структур. При этом энергия, которая поглощается частицами размером 100 нм, должна обеспечивать их частичную фрагментацию без разрушения линейных связей. Поглощаемую сферической частицей радиусом r_0 энергию можно определить из соотношения

$$E_{\text{abs}} = \pi r_0^2 Q_{\text{abs}} \int_0^t I(t) dt, \tag{1}$$

где $I(t)$ – временное распределение интенсивности лазерного излучения; Q_{abs} – фактор эффективности.

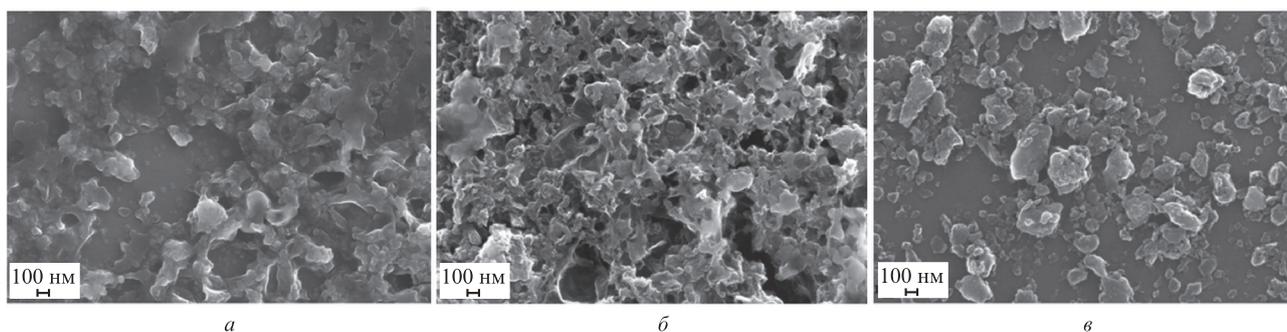


Рис.4. РЭМ-изображения углеродных частиц в коллоиде, полученных при воздействии импульсов лазерного излучения миллисекундной длительности с энергией 1 (а), 5 (б) и 10 Дж (в) при скорости сканирования $v = 500$ мкм/с. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца-мишени 250 мкм.

Для расчета Q_{abs} воспользуемся стационарной теорией Ми [32] для сферической частицы аморфного углерода радиусом $r_0 = 50$ нм с учетом данных для ключевых параметров аморфного углерода при длине волны лазерного излучения $\lambda = 1.064$ мкм [33]:

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

где $\varepsilon = n + ik$; $n = 2.106$; $k = 0.945$.

В зависимости от условий лазерного воздействия для одного импульса поглощаемая энергия составляет 10^{-6} – 10^{-9} Дж. Учитывая, что из-за малости своих размеров частицы не обладают собственной теплоемкостью, определить максимально достигаемую температуру при лазерном воздействии можно по формуле [34]

$$T_{\text{max}} = \frac{I_p k_a d}{8\chi}, \quad (3)$$

где I_p – пиковая мощность лазерного излучения; χ – коэффициент теплопроводности жидкой фазы коллоида; коэффициент k_a учитывает малость размера частицы по сравнению с длиной волны в соответствии с теорией Ми:

$$k_a = \exp[-0.2(\sqrt{n^2 + k^2} - 1)] \left[1 - \exp\left(\frac{4\pi k d}{\lambda}\right) \right]. \quad (4)$$

Для условий наших экспериментов при воздействии одиночного импульса максимальная температура T_{max} не превышала температуры сублимации углерода (~ 5000 К).

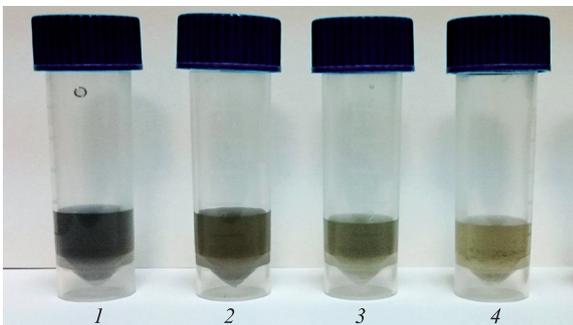


Рис.5. Коллоидные системы до и после лазерного воздействия: исходная система (1), система после облучения в течение 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4). Цветной вариант рис.5 помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

Однако при многоимпульсном воздействии с учетом того, что будут реализованы условия для фазового перехода окружающей частицы жидкости, возможно достижение температур, близких к температуре сублимации углерода [14]. Принципиальным является то, что условия для возможного формирования карбина будут реализованы в нашем случае существенно раньше как по температуре, так и по давлению [35].

В процессе лазерного воздействия наблюдалось просветление коллоидных систем (рис.5), что можно связать с синтезом карбина, при образовании которого и должен наблюдаться этот эффект (см., напр., [1, 36]).

Исследование на лазерном анализаторе размеров частиц показывает, что диаметры частиц дисперсной фазы коллоида меняются в зависимости от времени воздействия. При воздействии импульсов излучения наносекундной длительности распределение частиц по размерам со временем становится бимодальным, поскольку наравне с фрагментацией частиц в области взаимодействия с излучением в периферийном объеме коллоида наблюдается конкурирующий процесс – агрегация. Однако средний размер частиц в системе уменьшается при увеличении времени воздействия (рис.6). В целом такое поведение коллоидных систем согласуется с типичными механизмами лазерной фрагментации жидкостных систем [37–39].

Первый максимум гистограммы сдвигается в область малых размеров (до 10 нм), при этом распределение частиц сужается, а второй максимум сдвигается в область ~ 30 нм. Дальнейшее лазерное воздействие не приводит к существенному изменению размеров частиц. Можно предположить, что частицы со столь малыми размерами становятся «прозрачными» для лазерного излучения на $\lambda = 1.06$ мкм и поэтому более длительное его воздействие не изменяет размеров частиц в объеме коллоида.

Замена жидкой фазы коллоида может существенным образом изменить процесс фрагментации частиц и условия образования карбина. Вместе с тем, использование воды для этих целей имеет ряд существенных преимуществ, поскольку позволяет избежать образования новых фаз углерода за счет вступления в реакции с молекулами среды атомов и молекул углерода. Даже если в процессе воздействия и образуются соединения с кислородом или водородом, то это будут летучие соединения, которые должны покидать область лазерного воздействия и объем жидкости.

В процессе лазерного воздействия во всех случаях происходило изменение морфологии образовавшихся частиц

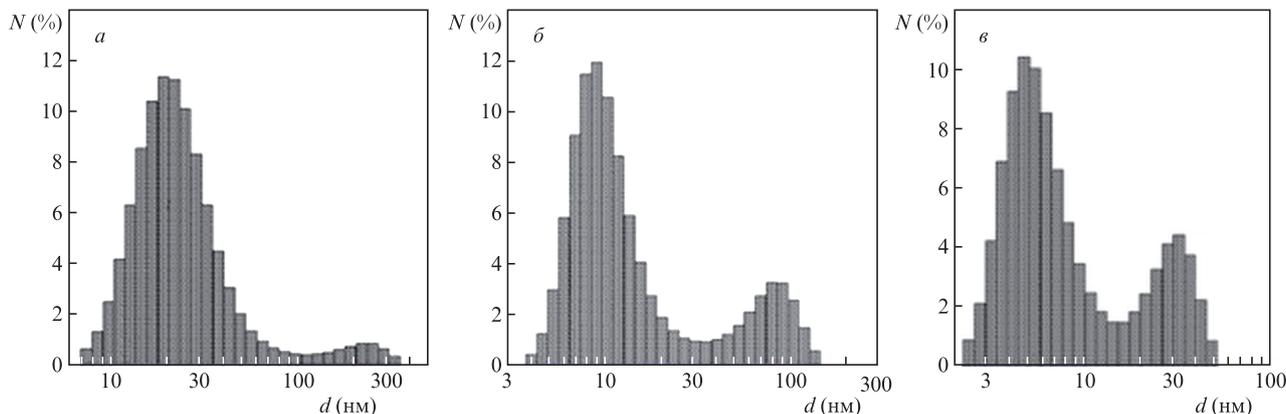


Рис.6. Гистограммы размеров частиц в коллоидных системах при времени лазерного воздействия 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в).

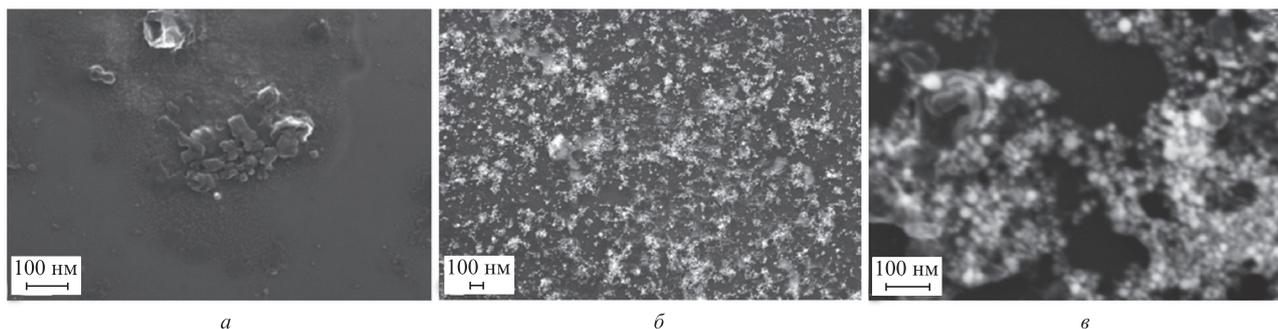


Рис.7. Изменение морфологии частиц после воздействия импульсов лазерного излучения наносекундной длительности (интенсивность 5×10^6 Вт/см²) на коллоидную систему в течение 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в).

в коллоиде. После воздействия излучения с интенсивностью 5×10^6 Вт/см² в течение 5 мин в основном наблюдается формирование углеродных кристаллитов со средним размером 80 нм (рис.7,а). При облучении в течение 10 мин (рис.7,б) средний размер частиц уменьшается до 50 нм и происходит образование волокон. При воздействии в течение 15 мин (рис.7,в) в осажденном слое формируются «дендриты», состоящие из частиц с размерами 10–30 нм, и наблюдаются протяженные линейные структуры.

Непосредственное измерение спектров комбинационного рассеяния в коллоидных растворах проводилось с помощью спектрометра Senterra (Bruker). Длина волны излучения лазера накачки была равна 532 нм, мощность – 40 мВт, излучение фокусировалось в объем коллоидного раствора 50-кратным микрообъективом, измерение спектров проводилось в конфигурации конфокального микроскопа, спектры комбинационного рассеяния усреднялись по 10 измерениям, время накопления каждого измерения составляло 60 с.

В проведенных экспериментах было показано, что наибольшее влияние на синтез карбина оказывает время воздействия лазерного излучения при условии достижения интенсивностью воздействия критического значения для формирования линейных углеродных структур. При интенсивности воздействия 10^6 Вт/см² происходит образование карбина, при этом, изменяя продолжительность времени воздействия, можно увеличивать количество получаемого материала. Необходимо отметить, что при непосредственном воздействии излучения наносекундного лазера на поверхность мишени из шунгита в спектрах комбинационного рассеяния не наблюдалось частот, отвечающих карбиновым структурам.

В исходной коллоидной системе (рис.8) ярко выражены два пика – D ($\nu = 1380$ см⁻¹) и G ($\nu = 1580$ см⁻¹), соответствующие исходному образцу из шунгита [27]. По мере увеличения времени воздействия интенсивность D-пика начинает существенно уменьшаться, что позволяет говорить о деформации графеновых слоев [40–42]. При времени воздействия 15 мин спектр в данной области переходит полностью в полосу LLCC (long linear carbon chains), типичную для линейного углерода [5, 43–46]. Одновременно с трансформацией спектра наблюдается сдвиг G-пика до частоты $\nu = 1610$ см⁻¹, при этом D-пик сдвигается в область $\nu = 1360$ см⁻¹, что может говорить о разрыве связей между графеновыми слоями [41].

Появление интенсивной полосы в диапазоне 600–900 см⁻¹, по всей видимости, обусловлено деформацией цепочек карбина, структура которого наиболее ярко проявляется в диапазоне 1900–2300 см⁻¹ [5, 8, 20, 47].

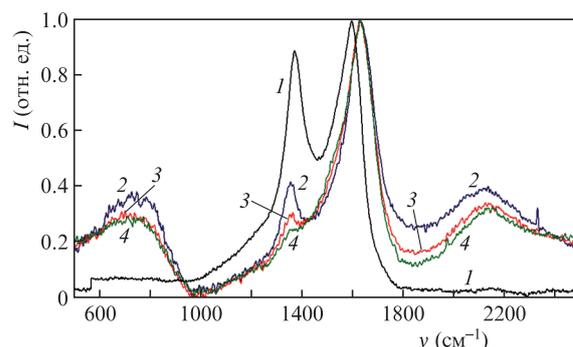


Рис.8. Спектры комбинационного рассеяния исходной коллоидной системы (1) и систем, полученных после облучения наносекундными лазерными импульсами с интенсивностью 10^6 Вт/см² при времени воздействия 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4). Цветной вариант рис.8 помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

Полилиновая структура атомных цепочек углерода представлена полосами валентных колебаний тройных связей (C≡C) в диапазоне 2100–2300 см⁻¹ [42, 48], а также полосами деформационных колебаний при $\nu = 800$ см⁻¹ [43, 49]. В соответствии с работой [8] полоса 2110–2150 см⁻¹ отвечает колебательным модам полилиновых линейных цепочек. Таким образом, сдвиг данного пика (2100–2300 см⁻¹) в коротковолновую область при облучении коллоидной системы объясняется изменением длины цепочки. Полоса поглощения в области $\nu = 1600$ см⁻¹ может быть связана с фундаментальной полосой поглощения для кумуленовой формы карбина (регулярные зигзаги с линейными фрагментами из четырех атомов углерода). Кумуленовая структура (=C=C=) соответствует пикам поглощения при $\nu = 1950$ см⁻¹ [20].

Данные структуры также могут перестраиваться при лазерном воздействии. Необходимо учитывать, что формирование линейных цепочек углерода в присутствии неполных фуллеренов может приводить к образованию структур с sp³-гибридизацией [43, 50]. В нашем случае при воздействии лазерного излучения на коллоидную систему могут возникать агломераты, состоящие из цепочек карбина, которые связывают углеродные наночастицы в кластеры и комплексы, что и отражается в спектрах в областях 600–900 см⁻¹ и 1900–2200 см⁻¹.

После осаждения коллоидных систем на подложку форма спектра существенно меняется. Сдвигов центральных пиков для исходного коллоида и после его облучения не происходит. В спектрах комбинационного рассеяния коллоидной системы до и после облучения наблюдается достаточно интенсивный G-пик, расположенный в обла-

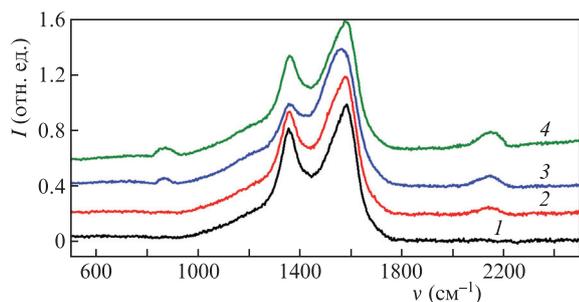


Рис.9. Спектры комбинационного рассеяния полученной коллоидной системы до (1) и после облучения лазерными импульсами наносекундной длительности при времени воздействия 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4).

сти $1580\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ (рис.9). Пик D (1380 см^{-1}) регистрируется для всех образцов, хотя его интенсивность меняется в зависимости от условий воздействия. Ширины пиков, соответствующих карбину с полииновой связью, уменьшаются до $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$. Такое поведение спектра позволяет говорить о том, что в процессе испарения коллоида происходит трансформация карбиновых цепочек в углеродные структуры с sp^2 -гибридизацией.

С увеличением времени воздействия в спектрах проявляются полосы в диапазоне $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям [5]. Таким образом, линейные цепочки углерода в процессе высыхания капли коллоида трансформируются в сложные молекулы [50]: клубки и глобулы, состоящие в основном из β -карбина.

3. Обсуждение факторов, определяющих устойчивость карбиновых структур

Условия возникновения линейно-упорядоченной структуры углерода в нашем эксперименте могут быть связаны с особенностями модификации углеродных наночастиц в жидкости, при которой в процессе лазерного расщепления углеродных наноструктур изотропность коллоидной системы в целом позволяет стабилизироваться карбиновым цепочкам.

Роль взаимодействия лазерного излучения с наночастицами и роль вязких сил со стороны жидкости определяются структурными особенностями углеродных материалов (ср. с [51, 52], где также использованы подобные двухстадийные процессы синтеза углеродных структур).

Действительно, число элементарных звеньев в углеродных (органических) полимерах может существенно колебаться. Такая полидисперсность макромолекулярной системы приводит к глобулярному, и/или линейному, и/или разветвленному, и/или сетчатому ее строению (ср. с анализом, проведенным в [53]).

Для интересующей нас линейной структуры макромолекулы, характерной для карбина, каждое элементарное звено связано с двумя соседними звеньями. Однако такая структура не является устойчивой, особенно в условиях случайного/внешнего воздействия. Энергетически самым выгодным является клубковое строение – глобула, когда силы внутримолекулярного взаимодействия превышают силы межмолекулярного взаимодействия. Такая структура фактически замкнута и пассивна.

Две оставшиеся структуры являются устойчивыми, особенно в определенных средах их окружения. Что касается одной из них – сетчатого строения, то она наиболее близка к стабильной решеточной структуре изшитых

линейных структур. При этом возникает несколько кристаллических и аморфных областей, которые и определяют реакционную способность таких структур в целом. Однако реально формируются более сложные агрегаты с разной степенью упорядоченности.

Образование карбина при воздействии импульсов лазерного излучения фемтосекундной длительности нами не наблюдалось. Это, по-видимому, связано с локальными процессами разрушения вещества в поле столь интенсивного лазерного излучения.

Высаживание углеродного вещества из коллоида на твердую поверхность приводило в нашем случае к резкому уменьшению концентрации карбина. Это может быть обусловлено нарушением изотропности среды, в которой теперь уже находится вещество (двумерная структура). По той же причине изменение типа жидкости в коллоидной системе также влияет на устойчивость одномерной цепочки карбина (ср. с [36, 42]). Действительно, в более вязкой среде окружения он должен быть более стабильным. В этом смысле известный способ получения карбина при лазерной сублимации углерода и осаждении его на подложку – не самый эффективный процесс, поскольку в газопылевой фазе должна доминировать самоорганизация системы в sp^2 - и sp^3 -структуры еще до того, когда ориентирующее влияние может оказать собственно поверхность подложки.

Наибольшая эффективность образования карбина наблюдалась нами в эксперименте с шунгитом. Это может объясняться тем, что из-за начальной аморфной структуры и наличия наноструктурированного углерода получаемые наночастицы при дальнейшем лазерном воздействии склонны к образованию линейных структур, прикрепленных к наночастицам (фуллерены, наноалмазы и т. д.) При этом наблюдается характерное для образования карбина осветление коллоидной системы (см. серию фотографий на рис.5).

Процесс синтеза и устойчивость карбина могут определяться существенно пониженной температурой плавления на границах зерен в неоднородной среде (ср. с [53]). Именно через такой промежуточный «жидкостный этап» состояния углерода образование карбина, вероятно, энергетически более выгодно (см., напр., [23, 25]).

4. Заключение

В настоящей работе показана возможность синтеза линейных углеродных структур при лазерном облучении коллоидных систем, содержащих наночастицы углерода. Использование лазерного излучения с наносекундной длительностью импульсов, по всей видимости, позволяет реализовать частичную фрагментацию частиц, что приводит к разрушению связей между слоями, а затем к расщеплению графеновых слоев на линейные структуры. При этом время воздействия, при достижении некоторого критического значения интенсивности (в нашем случае 10^6 Вт/см^2), является доминирующим фактором при синтезе карбина. В условиях лазерного воздействия на коллоидную систему образуются sp -фрагменты линейных цепочек, которые испытывают излом, а также могут вступать в химические связи, образуя sp^2 - и sp^3 -связи. Однако при абляции в жидкость за счет действия сил вязкости линейные цепочки становятся более устойчивыми, что наблюдается в измеренных спектрах комбинационного рассеивания.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания ВлГУ № 2014/13 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности и частично при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-32-60067 мол_а_дк, 16-32-00759 мол_а и 16-42-330531 р_а. Измерения структурных свойств углеродных материалов проведены совместно с ресурсными центрами СПбГУ «Наноматериалы» и «Оптические и лазерные методы диагностики».

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. *ФТТ*, **8**, 1640 (2013).
2. Конов В.И. *Квантовая электроника*, **45**, 1043 (2015).
3. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. *Успехи химии*, **51**, 736 (1982).
4. Коршак В.В., Касаточкин В.И., Сладков А.М. и др. *ДАН СССР*, **6**, 1342 (1961).
5. Сладков А.М. *Полиспротяженные полимеры* (М.: Наука, 1989, с. 253).
6. Babaev V.G., Guseva M.B., in *Carbyne and Carbynyoid Structures* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 159).
7. Liu M., Artyukhov V.I., Lee H., et al. *ACS-Nano*, **7** (11), 10075 (2013).
8. Akagi K., Nishiguchi M., Shirakawa H., et al. *Synth. Met.*, № 1-3, 557 (1987).
9. Демишев С.В., Пронин А.А., Глушков В.В. и др. *ЖЭТФ*, **1** (7), 140 (2002).
10. Коробова Ю.Г., Бажанов Д.И. *Письма в ЖЭТФ*, **9**, 524 (2012).
11. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. *Успехи химии*, **51**, 736 (1982).
12. Булычев Б.М., Удод И.А. *Российский химический журнал*, **39**, 9 (1995).
13. Shi L., Rohringer P., Suenaga K., et al. *Nat. Mat.* DOI: 10.1038/NMAT4617 (2016).
14. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. *УФН*, **172**, 8 (2002).
15. Downer M.C., Ahn H., Reitze D.H., et al. *Int. J. Thermophys.*, **14** (3), 361 (1993).
16. Wang C.X., Yang G.W., in *Laser Ablation in Liquids – Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials* (Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012, Ch. 3, p. 157).
17. Вовненко Н.В., Зимин Б.А., Судьенков Ю.В. *ЖТФ*, **81** (6), 57 (2011).
18. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество* (Новосибирск, Институт теплофизики СО РАН, 2009, с. 462).
19. Christopher B. *J. Phys. Chem. C*, **37**, 21605 (2015).
20. Pan B., Xiao J., Li J., et al. *Sci. Adv.*, **9**, e1500857 (2015).
21. Jagdish N., Anagh V. *APL Mater.*, **3**, 100702 (2015).
22. Антипов А.А., Аракелян С.М., Гарнов С.В. и др. *Квантовая электроника*, **45** (8), 731 (2015).
23. Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Галкин А.Ф. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **84** (5), 315 (2006).
24. Багаев С.Н., Прокошев В.Г., Кучерик А.О. и др. *Докл. РАН*, **395** (2), 183 (2004).
25. Абрамов Д., Аракелян С., Кочуев Д. и др. *Наносистемы: физика, химия, математика*, **7** (1), 220 (2016).
26. Rozhkova N.N., Gribov A.V., Khodorkovskii M.A. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 2104 (2007).
27. Разбирин Б.С., Рожкова Н.Н., Щека Е.Ф. и др. *ЖЭТФ*, **145** (5), 838 (2014).
28. Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. и др. *Введение в фемто–нанофотонику: фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов* (М.: Логос, 2015).
29. Abramov D.V., Antipov A.A., Arakelian S.M., et al. *Laser Phys.*, **24**, 074010 (2014).
30. Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю. *ФТТ*, **41** (8), 1412 (1999).
31. Абрамов Д.В., Герке М.Н., Кучерик А.О., Кутровская С.В., Прокошев В.Г., Аракелян С.М. *Квантовая электроника*, **37** (11), 1051 (2007).
32. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
33. <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Hagemann>.
34. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. *Труды ИОФАН*, **60**, 83 (2004).
35. Whittaker A.G. *Nature*, **276** (5689), 695 (1978).
36. Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е. и др. *Физика и химия стекла*, **37** (6), 853 (2011).
37. Кириченко Н.А., Щербина М.Е., Серков А.А., Раков И.И. *Квантовая электроника*, **45** (12), 1161 (2015).
38. Maximova K., Aristov A., Sentis M., Kabashin A. *Nanotechnology*, **26**, 065601 (2015).
39. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина М.Е. *Квантовая электроника*, **42** (2), 175 (2012).
40. Ferrari A.C., Robertson J. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2477 (2004).
41. Холодкевич С.В., Поборчий В.В. *Письма в ЖТФ*, **20** (3), 22 (1994).
42. Cataldo F. (Ed.) *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications* (Boca Raton: CRC-Press, 2005).
43. Ravagnan L., Manini N., Cinquanta E., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 245502 (2009).
44. Zhao X.L., Ando Y., Liu Y., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 187401 (2003).
45. Zhao C., Kitaura R., Hara H., et al. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13166 (2011).
46. Shi L., Sheng L., Yu L., et al. *Nano Res.*, **4**, 759 (2011).
47. Agarwal N.R., Lucotti A., Fazzi D., et al. *J. Raman Spectrosc.*, **44**, 1398 (2013).
48. Kijima M., Kinoshita I., Shirakawa H. *J. Mol. Struct.*, **521**, 279 (2000).
49. Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (28), 285506 (2002).
50. Мельник Н.Н., Коробов Д.Ю., Пляшечник О.С. и др. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **7**, 24 (2013).
51. Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. *ЖТФ*, **85** (3), 1443 (2015).
52. Рожкова Н.Н. *Экологическая химия*, **4**, 240 (2012).
53. Страумал Б.Б. *Фазовые переходы на границах зерен* (М.: Наука, 2003).