

К 40-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА РАН (ИОФ РАН)

ОБОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электрофизика углеродных 1D-структур, полученных в лазерном эксперименте: модели и демонстрация

С.В. Гарнов, Д.В. Абрамов, Д.Н. Бухаров, Т.А. Худайберганов, К.С. Хорьков,
А.В. Осипов, С.В. Жирнова, А.О. Кучерик, С.М. Аракелян

Лазерно-индуцированные углеродные 1D-структуры и их некоторые электрофизические свойства изучались как с помощью компьютерного моделирования, так и с целью экспериментальной демонстрации возможного появления новой аллотропной фазы углерода (карбина) вследствие лазерного плавления графита. Обсуждаются методы получения топологических нанокластеров контролируемых модификаций с помощью лазерной абляции, даны их изображения. Рассмотрены основные результаты моделирования 1D-структур с фрактальными фрагментами. Представлены спектры комбинационного рассеяния света и соответствующее подтверждение существования лазерно-индуцированных низкоразмерных углеродных структур, позволяющих разрабатывать на новых физических принципах элементы и устройства для нового поколения наноэлектроники и нанофотоники.

Ключевые слова: углеродные 1D-структуры, лазерное плавление графита, карбин, лазерная абляция, моделирование фрактальных объектов, 1D-электрофизика, экспериментальная демонстрация

PACS numbers: 61.48.–с, 79.20.Eb, 81.07.–b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2023.12.039620>

Содержание

1. Введение (115).
2. Используемые методы и условия эксперимента. Лазерно-индуцированные структурные фазовые состояния (117).
 - 2.1. Методы и подходы: экспериментальные демонстрации.
 - 2.2. Экспериментальные схемы измерений.
 - 2.3. Ансамбли линейно-цепочечных карбоновых структур и условия возникновения различных углеродных конфигураций с определёнными фазовыми состояниями в лазерном эксперименте.
3. Электрофизика в синтезируемых 1D-углеродных конфигурациях. Механизмы реализации и модели: результаты и их обсуждение (125).
 - 3.1. Базовые принципы.
 - 3.2. Моделирование фрактальных структур с 1D-доминирующей ориентацией, включая задаваемую внешним полем.
 - 3.3. Электрофизические характеристики при моделировании 1D-структуры: квантовое рассмотрение.

- 3.4. Экспериментальные демонстрации вольт-амперных характеристик 1D-структур.
 4. Изменение спектральных характеристик 1D-структур углерода под воздействием лазерного излучения (132).
 5. Заключение (133).
- Список литературы (135).

1. Введение

Существование аллотропных форм углерода, их формирование, свойства и применение являются предметом исследования уже не одно десятилетие, что связано с уникальными свойствами разных конфигураций углеродных атомов и металлоуглеродных комплексов. Развитие лазерной техники позволяет создавать новые условия формирования различных углеродных микро- и наноструктур — от карбина до алмаза.

Действительно, использование процесса лазерной абляции материала в жидкости (см., например, [1]) позволяет реализовывать при нормальных внешних условиях в локальных областях экстремальные условия даже при воздействии относительно маломощного лазерного излучения. Это приводит к ряду принципиальных эффектов, в частности, во-первых, к явлению, когда из графитовой мишени в жидкости в результате неравновесных фазовых переходов получают устойчивые микро- и наноалмазы, вполне термодинамически стабильные [1], и, во-вторых, возникает особая аллотропная форма углерода — карбин (см., например, эксперименты [2–5]) с 1D-углеродными цепочками. Получение таких длинных

С.В. Гарнов⁽¹⁾, Д.В. Абрамов^(2,*), Д.Н. Бухаров⁽²⁾,
Т.А. Худайберганов⁽²⁾, К.С. Хорьков⁽²⁾, А.В. Осипов⁽²⁾,
С.В. Жирнова⁽²⁾, А.О. Кучерик⁽²⁾, С.М. Аракелян⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Владимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых,
ул. Горького 87, 600000 Владимир, Российская Федерация

E-mail: ^(*) awraam@mail.ru

Статья поступила 8 сентября 2023 г.,
после доработки 4 декабря 2023 г.

1D-цепочек — Long Linear Carbon Chain (LLCC) — в настоящее время стало рутинным процессом при определённой процедуре лазерной абляции углеродных материалов в ассоциации с благородными металлами (см., например, [6–10]). Хотя существуют и другие методы синтеза карбина (см., например, [6, 9, 11, 12]), но именно лазерные схемы наиболее перспективны в аспекте управления этими процессами с исследованиями их физической сущности и предсказательного моделирования их параметров. В принципе, под карбином подразумевают систему, состоящую только из углеродных цепочек, которые могут упаковываться в кристаллы за счёт вандер-ваальсовых сил. Синтезируемые цепочки предполагаются прямолинейными, так как каждое электронное состояние С-атома описывается sp-гибридными волновыми функциями [11]. Однако здесь возникают и разные структуры с угловыми изломами, которые определяют их функциональные характеристики. Подобные системы могут самоорганизовываться в определённые ансамбли.

Электрофизика систем с разной пространственной размерностью (от 0D до 3D) определяется симметричными факторами, их модификацией в условиях топологических фазовых переходов в разные электронные состояния, зависящие от формы, размеров и пространственного распределения таких объектов, обычно на поверхности твёрдого тела (см., например, [12]). Иногда это происходит с аномальными характеристиками. Например, только по топологическим параметрам электропроводность может возрастать в тонких плёнках на несколько порядков (см., например, с [3]).

В последнее время подобные системы интенсивно исследуются в терминах "странных" кристаллических/металлических структур [13] и других специфических объектов [14].

Особый интерес здесь представляют сформированные в разные конфигурации 1D-системы, которые из-за большого дипольного момента и высокой электрополяризуемости в одном выделенном направлении могут обладать необычными электрофизическими характеристиками. Здесь появляется возможность изучения тенденции к достижению сверхпроводящего состояния (см., например, [15]). При этом эффективные массы электронов и дырок и ширина запрещённой зоны в таких системах сильно зависят от топологии возникающей низкоразмерной структуры. Поэтому фиксированные подобные ключевые параметры материалов, включая и уровень Ферми, могут существенно модифицироваться.

В этом аспекте большое значение имеют именно углеродные (С) соединения, в том числе и их объединения, как уже отмечалось, с благородными металлами, в частности, когда LLCC фиксируются между атомами благородных металлов по краям цепочки, например, двумя атомами золота (Au) и/или серебра (Ag). Такие структуры являются устойчивыми. Системы с большой электрополяризуемостью возникают особенно эффективно при условии, когда размеры этих металлосодержащих объектов (например, наночастиц) являются разными по краям LLCC. Образование таких LLCC легко увидеть, в частности, с помощью спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния как в коллоиде, так и в тонких плёнках на подложке с осаждёнными LLCC. Сам карбин имеет полупроводниковые свойства n-типа; под воздействием света его электропроводность усили-

вается, и такая фотопроводимость, индуцируемая лазерным излучением даже небольшой мощности, легко наблюдается.

Отдельный вопрос связан с созданием метаповерхностей на основе таких LLCC (sp-электронная конфигурация) [16] при их осаждении на поверхность твёрдой подложки, в том числе и методом, например, инжекционного распыления (spraying-jet) [6, 17].

При этом речь здесь идёт о реальных фазовых переходах [18–21] к новой аллотропной форме углерода — карбину, которая была получена, например, нами в разных схемах лазерного эксперимента [4, 5, 10], и может ассоциироваться в различные конфигурации.

В этом случае для углеродных атомов могут возникнуть как кумуленовые (cumulene) связи ($=C=C=C=$)_n с энергией связи 0,41 эВ, так и полииновые (polyune) связи ($-C\equiv C-$)_n с энергией связи в 1 эВ, стабилизированные по 1D-структуре, в нашем случае — атомами благородных металлов на их концах. Для практических задач управления функциональными характеристиками разных систем такие объекты особенно важны в условиях их дополнительной пространственной ориентации во внешних полях (см. с [22]).

Квантовые явления электропроводности в подобных системах проявляются, когда длина волны де Бройля λ_{dB} , определяющая когерентную длину, больше по величине характерного пространственного масштаба (A) системы (см., например, [23, 24]). Такое условие $\lambda_{dB} \geq A$ для линейной структуры углерода легко реализуется и приводит к подавлению электрон-фононного рассеяния на этом масштабе с сильным увеличением электропроводности всей структуры с LLCC-объектами. Этот эффект проявляется даже в случае отклонения структуры от строгой линейной упорядоченности в отдельных фрагментах, но для их длин, меньших значения λ_{dB} (оно может достигать порядка нескольких десятков нанометров для углерода в отличие от металлов с $\lambda_{dB} \sim 1$ нм) [25]. Поэтому моделирование разных типов таких фрагментарных отклонений от общего доминирующего линейного направления с наличием фрактальных объектов (отрезков) произвольной ориентации представляет особый интерес в аспекте их ассоциации в различные топологические структуры.

В наших работах [10, 26] было получено в эксперименте резкое нелинейное возрастание величины электрического тока в десятки раз в соединении Au–C–Au по сравнению со значением в соответствии с зависимостью по обычному закону Ома для стандартной токопроводящей системы: в тонкой плёнке толщиной 30 нм для приложенного внешнего напряжения в 1,5 В сила тока была 0,5 А. Такой объект с LLCC был синтезирован в двухэтапном лазерном эксперименте (см., например, [4]) сначала с использованием лазерной абляции образца шунгита и получением коллоидной системы с нанобъектами, а затем с помощью лазерного осаждения (с учётом эффектов фрагментации) из коллоида на твёрдую подложку. Мониторинг образования LLCC-объектов проводился с помощью спектров люминесценции и комбинационного (рамановского) рассеяния. При этом была реализована фактически 4D-технология синтеза таких объектов, когда кроме трёх пространственных параметров лазерно-индуцированного объекта принципиальное значение имел и четвёртый параметр — время, связанный как с фиксацией в эксперименте времени облучения

используемой системы, так и с выбираемой длительностью воздействующего лазерного излучения [4, 5, 10, 25] (ср. с [18]).

В последнем случае, например, для фемтосекундных световых импульсов происходят неравновесные фазовые переходы определённого типа с нестационарным процессом образования структур разной размерности [8, 10, 18, 27, 28].

Важной особенностью таких одномерных систем является также немонотонность получаемых вольт-амперных зависимостей со скачками электропроводности в определённых случаях (например, анализируемых в рамках простой модели Кронига–Пени), в том числе с аналогами резонанса Фано [23, 24]. В работах [29–31] нами, действительно, получена модельная реализация подобных режимов.

Здесь могут возникать принципиально различные состояния в зависимости от динамических процессов для одномерных цепочек, например, при их самопересечении с образованием своеобразных петель с проявлением интерференционных эффектов [16–24], а также других эффектов [32], типа Ванье–Штарка лестничной электропроводности, закона Мотта с кулоновской блокадой и проявлением квантовых закономерностей [23, 24, 33, 34]. Особый интерес это представляет для квазичастиц в системах с определённой пространственной периодичностью микрорезонаторного типа, широко исследуемых сейчас в плазматонике, поляритонике и спинтронике (ср. с [29, 30, 35, 36]). Однако оптических характеристик таких комплексных структур с их управлением в заданном направлении мы касаться не будем, хотя это — одна из принципиальных областей современной фотоники. Наличие поверхностных электромагнитных волн является главной причиной образования разного типа поверхностных периодических структур в результате интерференции падающей волны излучения, поверхностных волн и рассеянной (дифрагированной) волны из-за неоднородности материала поверхности.

В данной статье рассмотрен ряд задач из перечисленных выше проблем как в теории, так и в лазерном эксперименте, а также в рамках соответствующих моделей. Акцент сделан на достижениях с одномерными углеродными комплексами, получаемыми различными методами с соответствующей интерпретацией возникающих здесь проблем, которые широко обсуждаются в этой области знаний [37–52].

В разделе 2 рассмотрены методы получения в лазерном эксперименте топологических ансамблей нанокластерных 1D-углеродных структур с использованием лазерной абляции. Проведён анализ их конфигураций в зависимости от измеренных оптических спектров различного типа. В разделе 3 проведено обсуждение основных имеющихся по электрофизике результатов и даётся их интерпретация с учётом моделирования 1D-структур с фрактальными отрезками в разных направлениях, а также рассмотрены другие электрофизические характеристики 1D-структур. В разделе 4 речь идёт об общих интегральных спектральных измерениях для 1D-структур в углеродных комплексах с влиянием воздействия лазерного излучения. В разделе 5 полученные результаты рассмотрены в проекции на ключевые приоритеты в современных исследованиях по данной тематике как в фундаментальном физическом, так и в прикладном аспекте.

2. Используемые методы и условия эксперимента. Лазерно-индуцированные структурные фазовые состояния

2.1. Методы и подходы: экспериментальные демонстрации

При наличии мощных лазерных импульсов с достаточной энергией для разрыва кристаллических связей в системе при их взаимодействии с поверхностью облучаемого образца наноразмерные частицы можно синтезировать практически из любого твёрдого материала. Эксперимент по лазерной абляции лишён каких-либо ограничений, характерных для взрывных и химических методов создания наноразмерных структур, ввиду того что основные параметры, отвечающие за динамику взаимодействия лазерного излучения с веществом как инструмента воздействия на объект, включают только спектр поглощения электромагнитного излучения и коэффициент теплопроводности. Оба этих параметра могут быть учтены в лазерном эксперименте и при использовании лазерных источников с разными длинами волн излучения, частотой следования импульсов, с варьированием приложенной мощности, с разной фокусировкой и сканированием лазерного пучка по поверхности образца — можно подобрать такие параметры эксперимента, которые будут удовлетворять условиям абляции подавляющего числа материалов. Это и является основой подхода для получения карбина в нашем случае.

На рисунке 1 приведена хорошо известная фазовая диаграмма для области существования карбина, предложенная ещё в классической работе [42], которая в своё

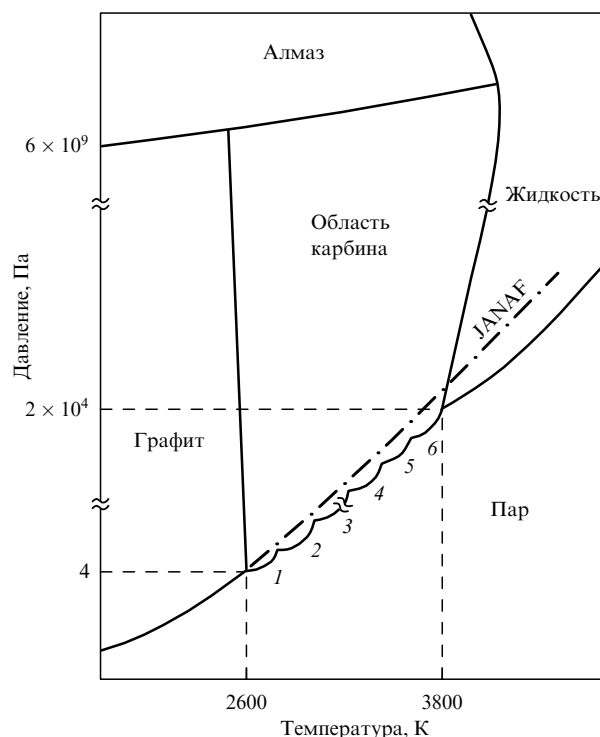


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода. Цифры 1–6 отмечают диапазоны стабильности шести выделенных автором работы [42] форм карбина. Штриховые линии отмечают тройные точки графит–карбин–пар и карбин–жидкость–пар на фазовой диаграмме.

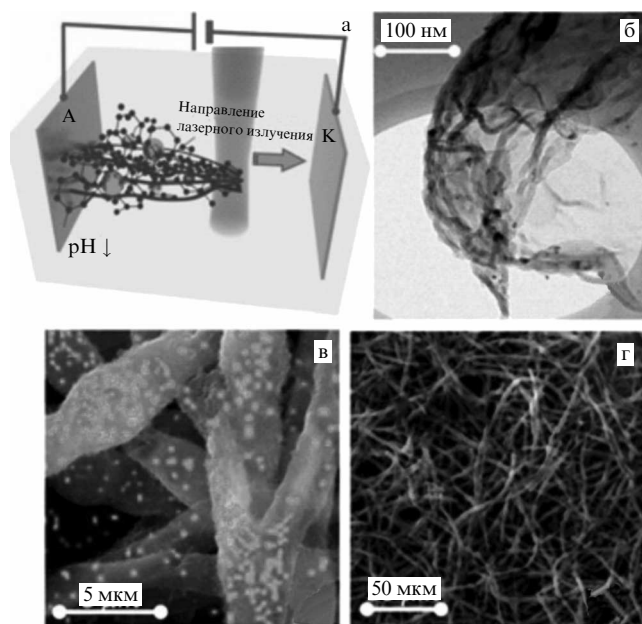


Рис. 2. (а) Геометрия и концептуальная схема самосборки губчатых структур на основе sp^2 -углерода, легированного высокой концентрацией связей sp -углерода. (б) ПЭМ-изображение фрагментарной части очищенной губки (тёмные точки соответствуют наночастицам Au). (в) РЭМ-изображение губчатых структур, объединённое с результатами элементного анализа EDAX, показывающими накопление наночастиц Au в центрах сегментов и слиттеров каждого сгустка (распределение золота отмечено зелёными пятнами). (г) Полная картина полученных структур в макромасштабе.

время вызвала большие дискуссии (см., например, [11, 44]). В настоящее время эта концепция является уже общепризнанной. Для лазерного эксперимента при нагреве измеренная яркостная температура плавления стеклоуглерода имела величину 2720 К (см. [3]), что согласуется с представленной диаграммой для области существования карбина.

В нашем методе мы получали 1D-углеродные структуры при лазерной абляции углеродной мишени в жидкости с последующим осаждением углеродных комплексов из полученной коллоидной системы на твёрдую подложку.

Это связано с тем, что воздействие импульсных лазеров на мишень особенно подходит для создания неравновесных условий благодаря короткому временному масштабу изменения температуры. При этом процесс локального лазерно-индуцированного испарения приводит к реализации чрезвычайно высоких температур, при которых углеродные частицы во время эксперимента превращаются в пары углерода, а при наличии каталитической добавки (наночастицы благородных металлов) возможен синтез двойных/тройных валентных соединений углерод–металл.

Таким образом, основными преимуществами лазерного синтеза наночастиц являются управляемость лазерного эксперимента, динамическая реакция среды воздействия и реализация активного межфазного перехода. При соответствующем выборе длины волны лазерного излучения и материала мишени высокие плотности энергии излучения поглощаются небольшим объёмом материала и происходит локальное испарение. Именно это и приводит к управляемому процессу синтеза с контролем

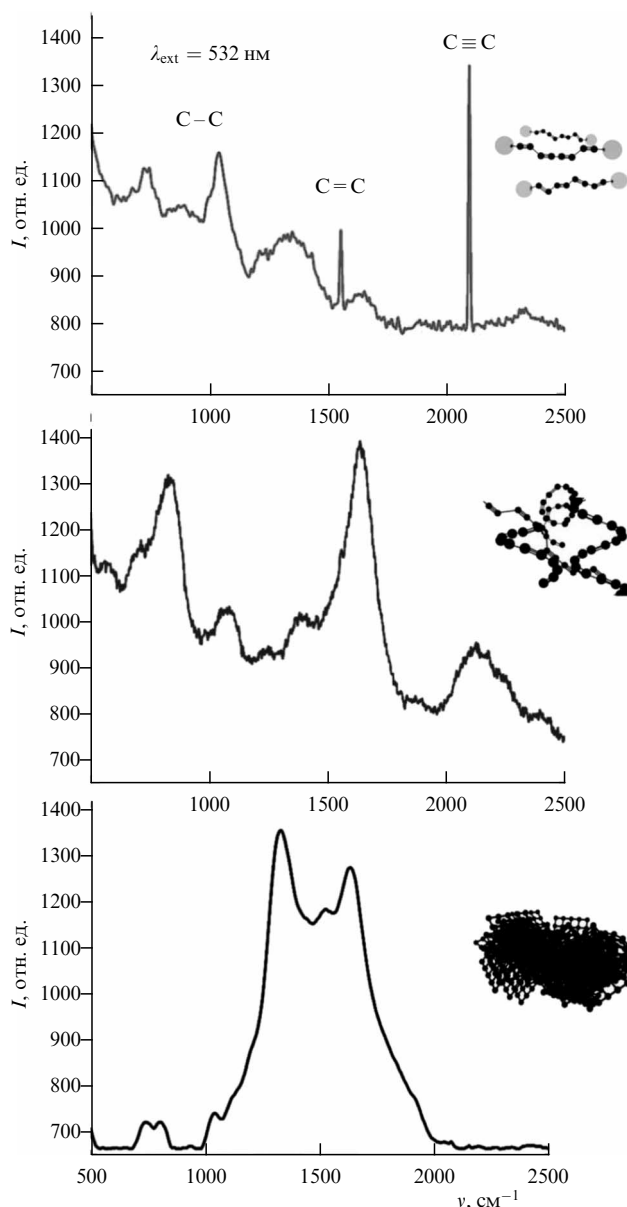


Рис. 3. Рамановские спектры в коллоидных системах с разной конфигурацией углеродных структур. В верхней части обозначены атомы благородных металлов на концах цепочки. Длина волны возбуждения — $\lambda_{\text{ext}} = 532$ нм.

состава получаемых в дальнейшем из аблированного материала плёнок на твёрдой поверхности.

Различные возможные конфигурации самоорганизующихся углеродных объектов — губчатые структуры, полученные в присутствии наночастиц золота (Au) в используемой нами схеме лазерного эксперимента (рис. 2а), приведены на рис. 2б–г в виде изображений, полученных при помощи разных методов регистрации: в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-изображение) и в растровой электронной микроскопии (РЭМ-изображение).

На рисунке 3 приведена модификация спектров комбинационного рассеяния углеродных линейных структур, полученных нами в коллоиде, в зависимости от их конфигурации (ср. с [16, 25]).

Таким образом, даже при наличии 1D-объектов фрагментарно они могут быть ассоциированы в ансамбле

ли разного вида, поэтому важно иметь методы действительного синтеза/закрепления таких карбиновых элементов в виде цепочечных объектов, особенно на твердых подложках, когда речь идет об их возможном использовании в элементах микро- и нанoeлектроники и фотоники.

В настоящей работе обсуждается эксперимент по лазерной фрагментации коллоидных систем, состоящих из аморфного углерода, который проводился, в том числе, и в условиях приложенного постоянного электрического внешнего поля низкой напряженности (напряжение 12 В при дистанции между электродными микроконтактами 3 мм) и/или магнитного поля. При этом наблюдалась сильная поляризация образовавшихся молекул углерода, что приводило при осаждении их на подложку к формированию протяженных 1D-нитей. Несмотря на то что это были не изолированные нити, а сплетение этих нитей, всё равно проявляется их преимущественный рост (1D-структура) в одном направлении вдоль поля. Нами промоделирован такой процесс геометрической нематичности в приближении не газообразной атомной углеродной системы, а ансамбля образующихся молекул C_2 и C_4 , т.е., когда имеем два или четыре атома углерода в виде одной линейной молекулярной структуры, что подтверждается измерениями спектров люминесценции и рамановских спектров. Финальные углеродные структуры имеют спектры с максимумами, характерными для объектов с длинами углеродных цепей от 8 до 24 атомов углерода; они были зарегистрированы на просвечивающем электронном микроскопе. Это является достаточно хорошим результатом при синтезе цепочечного углерода.

Отметим также, что эффект нарушения нематичности — отклонение от линейной структуры в различных фрагментах, которое часто наблюдается в линейных структурах углерода и также было промоделировано нами (см. в разделе 3.1), — является принципиальным симметричным фактором и может приводить, в частности, к существенному увеличению электропроводности из-за топологических особенностей и граничных явлений в таких системах [37–40]. Аналог этого явления также рассмотрен нами в настоящей статье.

2.2. Экспериментальные схемы измерений

Методы управления топологией объектов на поверхности образца при обработке лазерным излучением углеродных мишеней в схеме с лазерной абляцией. Формирование контролируемым образом топологических нанокластеров в многослойных тонких плёнках на поверхности твердого тела было реализовано в нашем эксперименте лазерными методами по двухстадийной схеме (см., например, [4, 25]).

Сначала синтез наночастиц/нанокластеров осуществлялся в ходе лазерной абляции мишеней из различных материалов, помещённых в определённые жидкости для получения коллоидной системы. При этом использовалось лазерное излучение с различной длительностью импульсов с частотой следования 20–100 кГц, длительностью импульса от мс до фс и средней плотностью мощности на мишени $10^6 - 10^7$ Вт см⁻².

На второй стадии производилось осаждение наноструктур из коллоида на поверхность твердой подложки под действием непрерывного лазерного излучения различной мощности (до 10 Вт) при реализации определён-

Таблица. Параметры лазерной системы

Длина волны излучения, нм	1030
Частота следования импульса, кГц	10
Длительность импульса, фс	280
Диаметр пучка, мм	4,5
Энергия импульса, мкДж	153

ной стратегии сканирования лазерного пучка в коллоидной системе. Это позволяло получить на поверхности твердой подложки наноструктурированную систему с заданной топологией. В этом случае при получении 1D-структур для улучшения ориентации нанобъектов в выбранных направлениях применялись также внешние электрические/магнитные поля.

Для получения разных конфигураций углеродных структур, включая графеновые слои, в качестве источника излучения использовалась фемтосекундная Yb:KGW лазерная система. Основные параметры лазерного излучения, применяемого для мишени из стеклоуглерода, представлены в таблице.

Это позволяло получать средние мощности излучения на облучаемой мишени от 100 до 1000 мВт. На мишень из стеклоуглерода воздействовали фемтосекундным лазерным излучением по траектории в виде последовательных параллельных штриховых линий по поверхности образца с разными режимами обработки. Было сделано 25 областей в виде квадратов, для каждого — в одном режиме. Режимы отличались мощностью лазерного излучения. В качестве вспомогательной жидкости для получения коллоида в фемтосекундном эксперименте использовался ксилол, который представляет собой жидкий углеводород и состоит из бензольного кольца и двух метильных групп. Химическая формула его имеет следующий вид: $(CH_3)_2C_6H_4$. Высота слоя жидкости над поверхностью мишени составляла обычно 1 мм.

При этом в образовавшемся коллоиде при продолжающемся воздействии фемтосекундного лазерного излучения происходит фрагментация и/или кластеризация наноструктур в зависимости от режимов облучения (см. [41]).

Процедура измерения электрофизических свойств. В этом разделе речь идет о методике измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных нами образцов нанокластерных/островковых наноплёнок. При этом анализ проводился с использованием известной четырёхзондовой схемы с линейным расположением микроконтактов в точках на поверхности [10, 25]. Два крайних контакта обеспечивали подвод постоянного тока с использованием стабилизированного источника питания и располагались на фиксированном расстоянии друг от друга. Внутренние зонды могли перемещаться по поверхности и представляли собой проводящие иглы атомно-силового микроскопа с радиусом закругления 100 нм. Это позволяло проводить измерения при разных выбираемых расстояниях между данными зондами. Сила прижима зонда составляла величину порядка 1 Н. На источнике питания выставлялся необходимый ток, а с вольтметра снималось соответствующее напряжение. Для проведения температурных измерений вся схема была собрана в вакуумной термокамере с возможностью достижения давления 10^{-3} Торр и нагревом образца до 100 °С.

2.3. Ансамбли линейно-цепочечных карбоновых структур и условия возникновения различных углеродных конфигураций с определёнными фазовыми состояниями в лазерном эксперименте

Не вдаваясь в историю рассмотрения фазовых диаграмм углерода с предсказанием его аллотропной устойчивой линейно-цепочечной *sp*-гибридизированной фазы — карбина — в интервале температур 2600–3800 К (см. уже упоминавшуюся одну из первых работ [42] и рис. 1) с тройной точкой при давлении 2×10^4 Па и температуре 3800 К, отметим, что в нашей работе [2] было определено, что в процессе нагрева и плавления образцов углерода принципиальное значение имеет скорость нагрева, и карбин возникает при её значении в указанном температурном режиме меньше 10^2 К с⁻¹. В случае лазерного нагрева это управляемо регулируется длительностью лазерного импульса и его фокусировкой при его воздействии на мишень, что приводит к плавлению углерода при атмосферном давлении.

Такое плавление впервые нами наблюдалось в реальном масштабе времени с помощью соответствующей лазерной схемы мониторинга и контроля динамического процесса (с использованием для получения изображения усилителя яркости лазерного источника на парах меди) [43]. Такая схема позволяла непосредственно наблюдать плавление и течение жидкого углерода с дальнейшим исследованием эволюции структуры переплавленного таким образом графита с помощью атомно-силовой микроскопии в режиме туннельного сканирования (ср. с моделью атомистической структуры жидкого углерода [38]).

При этом рамановские спектры, измеренные с использованием охлаждаемого ПЗС-детектора, действительно показали, что наряду с характерными для графита D (disorder) и G (graphite) линиями, равными, соответственно, ≈ 1333 и ≈ 1581 см⁻¹, однозначно регистрировалось плавление (при температуре не выше 4000 °С) в определённых зонах поверхности образца используемого химически чистого графита, но сильно разупорядоченного изначально и подвергнутого лазерному воздействию. В зоне плавления наблюдалось возникновение фазы карбина, которая фиксировалась по рамановским спектрам в спектральной области ~ 2000 см⁻¹. Данная демонстрация была нами достоверно подтверждена и регистрировалась в последующих экспериментах (см., например, [4, 5]). При этом степень упорядоченности (гомогенности) в зонах такого лазерного воздействия говорит о прошедшем процессе лазерного плавления и образования жидкой фазы углерода с её выносом на расстояние 0,2 мм за время 0,3 с при лазерном пятне с пространственной анизотропией в виде неправильного эллипса с главными осями около 0,15 и 0,7 мм (наблюдалось с помощью оптического микроскопа).

При этом нами проводилось экспериментальное исследование лазерно-индуцированных процессов на поверхности углеродосодержащих материалов (в частности, стеклогуглерода и пироуглерода) с одновременным измерением её яркостной температуры (T_r) с помощью высокотемпературного пирометра. В этих измерениях для стеклогуглерода яркостная температура имела значение $T_r = 2720 \pm 15$ К (см. [3]), что соответствует истинной температуре плавления (T) в условиях проведённого эксперимента порядка 3300 К в соответствии с соотно-

шением

$$\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} = \left(\frac{\lambda}{c_2}\right) \ln\left(\frac{1}{\varepsilon_{\lambda, T}}\right),$$

где λ — длина волны (1070 нм), $c_2 = 0,01488$ мК, $\varepsilon_{\lambda, T} = 0,73$ — излучательная способность поверхности, взятая из справочника [122].

Когда речь идёт об электрофизических характеристиках с зарядово-транспортными свойствами карбина, LLCС могут консолидироваться в различные конфигурации топологических микро- и наноструктур линейных углеродных цепочек в тонких плёнках (см., например, [38, 45, 46]). Это происходит с фазовыми переходами разного типа, например проводник — диэлектрик, и даже с тенденцией по физическому механизму спаривания электронов к состоянию сверхпроводимости с определённым размером и расположением нанокластеров (ср. с [15]), а также к состояниям с фотопроводимостью и ферромагнетизмом (ср. с [47–51]). Физика таких явлений связана с конкретными граничными формами запрещённой зоны, с соответствующим уровнем Ферми и их взаимным расположением, определяемым, в том числе, и топологией наноструктур (аналогично роли донорно-акцепторных примесей в массивном образце полупроводника). В нашем случае — в различных конфигурациях металлоуглеродных и других соединений, включая неоднородные и неупорядоченные структуры, и поэтому — с малым значением работы выхода электрона ($\sim 0,1$ эВ), в частности, по механизму термоэмиссии через изменяющиеся параметры контактных энергетических барьеров и потенциальных ям (ср. с [52–55]).

Физические процессы и их временные диаграммы в реализуемой последовательности явлений, происходящих при взаимодействии импульсного лазерного излучения для разных длительностей лазерных импульсов, проанализированы в [56–58]. При этом лазерная абляция с расплавлением и модификацией морфологии поверхности в локальных образцах происходит обычно с использованием нано- и пикосекундных лазерных импульсов.

Фемтосекундный лазерный эксперимент. При облучении мишени, помещённой в различные жидкости, фемтосекундным лазерным излучением происходит локальный сверхбыстрый нагрев мишени, за счёт чего теплоотвод в материале очень мал. Тогда основные абляционные эффекты связаны с режимами испарения, гидродинамического разлёта (фазового взрыва) и отрыва части слоя при расплаве в условиях подповерхностного кипения и пенообразования при определённых градиентах температуры в глубь образца. При этом для мишеней из углерода возможно получение разных его аллотропных форм с комбинированием *sp*-, *sp*²- и *sp*³-гибридизированных атомов углерода, включая *sp*²-ленты графена. Тогда могут возникать конфигурации с разной размерностью структур, которые обычно классифицируются для стабильных фаз следующим образом: 0D — углеродная точка; 1D — углеродные цепочки и нанотрубки; 2D — графен, многослойные графеновые листы; 3D — фуллерены, графит и алмаз [59, 60]. Но здесь появляются возможности синтеза также и метастабильных фаз, например, микро- и нанокубов углерода монокристаллического типа с объёмно-центрированной кубической структурой с определённой постоянной решётки в $5,46 \text{ \AA}$ [61].

1D-структура в виде такой рассматриваемой нами аллотропной формы углерода, как карбин [9, 11, 42, 44],

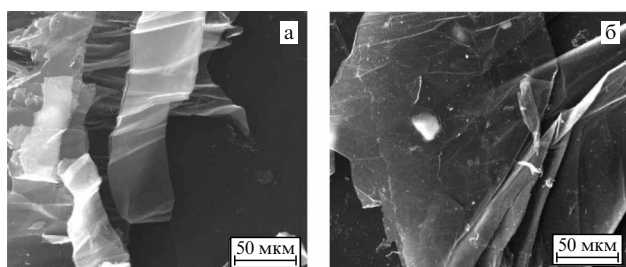


Рис. 4. Графеновые ленты (а) и пластины (б), отщеплённые от основного образца при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на высокоориентированный пирографит в жидком азоте.

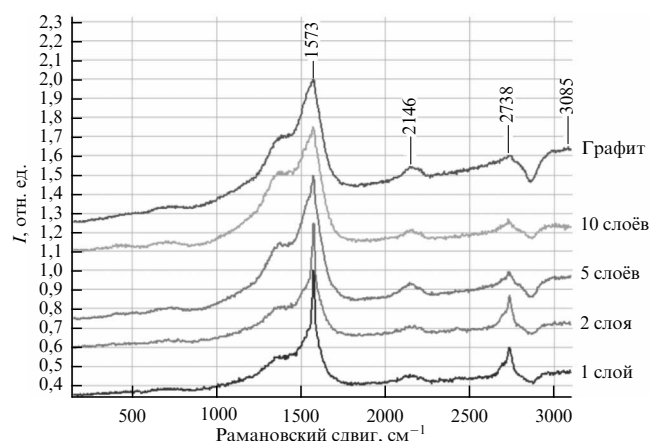


Рис. 5. Рамановские спектры области формирования графена при лазерном воздействии на пирографитовый образец, помещённый в жидкий азот: число слоёв графена указано справа.

действительно возникает в условиях простых и недорогих методов получения в абляционных схемах [4, 5, 10]. Все эти структуры могут ассоциироваться в разные низкоразмерные закрученные пространственные структуры, в частности, с различными типами графеновых объектов (ср. с [19, 20, 22]).

На рисунке 4 показаны полученные нами графеновые ленты и пластины, отщеплённые от мишени высокоориентированного пирографитового графита и стеклоуглеродного образца, помещённых в жидкий азот, при воздействии фемтосекундного лазерного излучения. При этом механизм формирования графена в жидком азоте связан с процессом проникновения азота в межслоевое расстояние решётки графита [62].

На рисунке 5 приведены рамановские спектры для разного числа образовавшихся графеновых слоёв в результате таких эффектов.

Нами было зарегистрировано также формирование протяжённых периодических наноструктур на поверхности углеродных образцов и различные формы углеродных кристаллических структур, включая нано- и микроалмазы [10, 26].

В первом случае при лазерном воздействии на поверхность образцов из углерода возникающие такие специфические лазерно-индуцированные периодические поверхностные 1D-наноструктуры — "рипплы" — связаны с эффектом интерференции падающих импульсов именно фемтосекундной длительности со светом, рассеянным от дефектов на поверхности образца (ср. с [63]).

Образование кристаллических структур определяется неравномерным и нестационарным нагревом поверхно-

сти материала и фрагментами расплава, проникающими в жидкую низкотемпературную среду (ср. с [1]).

Нами обнаружено, что подобные системы особенно явно проявляются при лазерном воздействии на мишень в воздухе при сканировании лазерного пучка по поверхности образцов со скоростью порядка 10 мм с^{-1} .

Структуры такого типа могут послужить основой для разработки недорогих нанoeлектронных устройств нового поколения печатной электроники в виде высококачественных карбоновых наносеток (ср. с [55]).

1D-углеродные структуры и их идентификация при интерпретации спектральных измерений. Для синтеза линейных углеродных цепей в жидкости мы использовали метод лазерной фрагментации коллоидных углеродных систем, который позволяет получать стабилизированные углеродные цепи. Создание связей углерод-золото в коллоидном растворе для стабилизации цепочечной структуры обеспечивалось дополнительным облучением наносекундными лазерными импульсами, генерируемыми иттербиевым (Yb) волоконным лазером с центральной длиной волны $1,06 \text{ мкм}$, длительностью импульса 100 нс , частотой следования 20 кГц и энергией в импульсе до 1 Дж . Время между последующими импульсами составляло около 1 с . Размеры наночастиц золота контролировались с помощью прибора динамического лазерного рассеяния Horiba SZ100. Образование полииновой углеродной фазы ($-\text{C} \equiv \text{C}-$) регистрировалось по спектрам комбинационного рассеяния, измеренным на спектрометре Senterra фирмы Bruker (США). Длина волны лазера накачки в этом приборе 532 нм при мощности 40 мВт , излучение фокусировалось через 50-кратную микролинзу, спектры регистрировались в конфигурации конфокального микроскопа и усреднялись по 10 измерениям. Время накопления каждого измерения составляло 60 с .

Для детального изучения ориентационного распределения 1D-нано-диполей углерода проводились исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа с использованием FEI Titan3 с пространственным разрешением до 2 \AA . Обработку ПЭМ-изображений и дифрактограмм проводили при помощи открытого пакета баз данных Image J 1.52a.

Далее приведём некоторые характерные особенности наших измерений.

Первое. Резонансная рамановская спектроскопия использовалась для идентификации синтеза LLCC с количественным их выходом на разных этапах синтеза. Полосы комбинационного рассеяния интерпретируются как деградация индуцированной дефектами (D-полоса) и графитовой (G-полоса) мод во время лазерного воздействия (см., например, [4]). Наличие LLCC демонстрирует активную моду комбинационного рассеяния в так называемой LLCC-полосе. Полиины с менее чем 20 атомами углерода характеризуются полосами между 1900 и 2300 см^{-1} . Результирующие спектры, соответствующие LLCC с атомами/наночастицами золота, приведены на рис. 6.

Полученный спектр комбинационного рассеяния коллоидного раствора, содержащего углеродные цепи, стабилизированные золотом, — верхняя красная кривая на рис. 6. Пики соответствуют характерным вибранным модам полиинового аллотропа. При этом никаких сигналов, характерных для мод растяжения углеродной це-

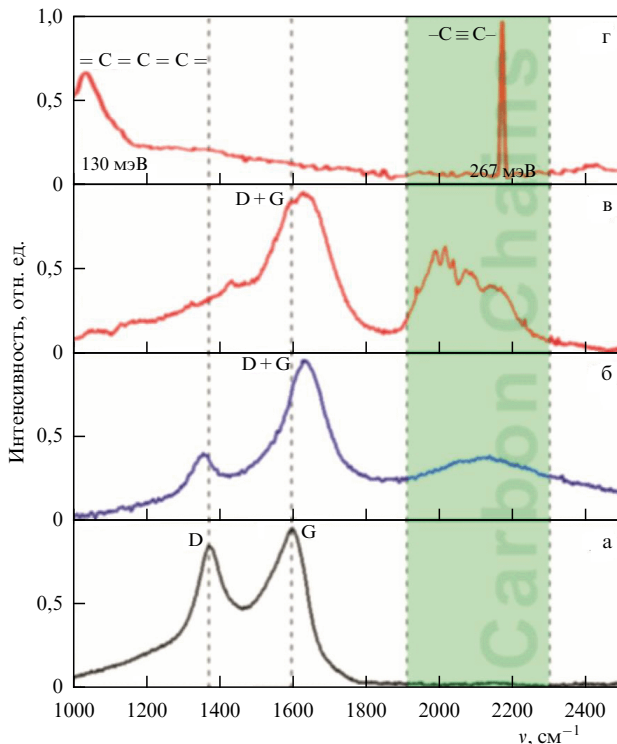


Рис. 6. Измеренные спектры комбинационного рассеяния коллоидного раствора на разных этапах процесса лазерного синтеза LLCC. (а) Спектр комбинационного рассеяния исходного шунгита в жидкости (линии D и G). (б) Спектр нестабилизированных углеродных нитей в растворе (D+G). (в) Трансформация спектров в начале возникновения углеродных цепочек, синтезированных при наличии наночастиц золота. (г) Характерные моды колебаний изолированных линейных цепочек для полииновой ($-C \equiv C-$) и кумуленовой ($=C=C=C=C=$) связей. Тоновая вертикальная полоса — область спектра для карбина (LLCC-полоса).

почки, не проявляется. Следы D- и G-полос полностью размыты в спектре верхней панели рис. 6, на котором видны только сильные пики, характерные для полииновых цепей. Это доказывает, что в наших экспериментах действительно было обнаружено преобладание фазы сруглерода в коллоиде.

Второе. Фотолуминесценция (ФЛ) углеродных цепочек (рис. 7) регистрировалась с использованием импульс-

ной Ti:Sapphire лазерной системы (Coherent Chameleon Ultra II) с центральной длиной волны 800 нм, длительностью импульсов 140 фс и частотой их повторения 80 МГц, накачивающей оптический параметрический генератор, позволяющий точно контролировать энергию возбуждения. В результате использовались три разные длины волн возбуждения для выяснения природы наблюдаемых тонких линий в спектрах ФЛ, а именно: 390, 380 и 370 нм, как показано на рис. 7б. Возбуждающее излучение фокусировалось на образце с помощью объектива микроскопа Mitutoyo M Plan APO SL x50 с числовой апертурой 0,42. Поскольку образец установлен в криостатной замкнутого цикла Montana Instruments Cryostation C2, измерения ФЛ проводились в вакууме в диапазоне температур 4–300 К. Не останавливаясь подробно на экспериментальных деталях, отметим только, что сигнал ФЛ регистрировался спектрометром Princeton Instruments SP2750 со спектральным разрешением 0,1 нм. При этом наблюдалось несколько отчётливых пиков в ФЛ образца, соответствующих оптическим переходам углеродных цепочек разной длины. Далее, при спектроскопическом анализе динамики ФЛ, связанной с идентифицированными оптическими переходами, с использованием подсчётов одиночных фотонов с их корреляцией по времени (так называемый TCSPC-метод) удалось зарегистрировать спектры ФЛ с выделением спектральных линий в пределах ширины линии 5 нм, которые соответствуют экситонному и трионному переходам (ср. с [24]).

Третье. Дополнительную информацию о структурных свойствах синтезированных углеродных цепей дают оптические спектры возбуждения фотолуминесценции, которые мы зарегистрировали с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3 со спектральным разрешением 8 нм. Длина волны накачки для детектирования сигнала фотолуминесценции была зафиксирована с максимумом в 442 нм, а длина волны регистрируемой фотолуминесценции варьировалась в диапазоне от 260 до 430 нм.

Спектры поглощения растворов, содержащих углеродные цепи (рис. 8а), демонстрируют характерную полосу поглощения углерода в диапазоне длин волн 240–350 нм и полосу, соответствующую плазмонному поглощению наночастиц золота (около 510 нм) — показано жёлтой стрелкой от атома золота. На вставке к рис. 8а видно, что наибольшее по величине поглощение реги-

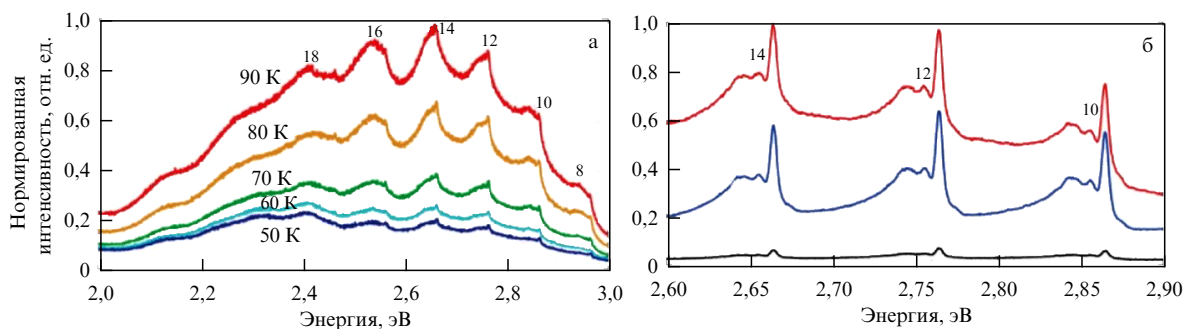


Рис. 7. Спектры ФЛ (в единицах эВ) нанесённых полииновых цепочек различной длины (число атомов углерода в цепочке указано сверху соответствующего спектрального резонанса). (а) Спектры, полученные при температурах от 90 до 50 К (красная кривая соответствует 90 К, жёлтая кривая — 80 К, зелёная кривая — 70 К, бирюзовая кривая — 60 К, синяя кривая — 50 К). Длина волны лазерного возбуждения составляет 390 нм, интенсивность 5 мВт, время регистрации 10 с. (б) Спектры ФЛ, снятые при 4 К. Красная, синяя и чёрная кривые соответствуют длинам волн возбуждения 390, 380 и 370 нм соответственно, полученным с помощью параметрического генератора света. Время измерения составляет 40 с.

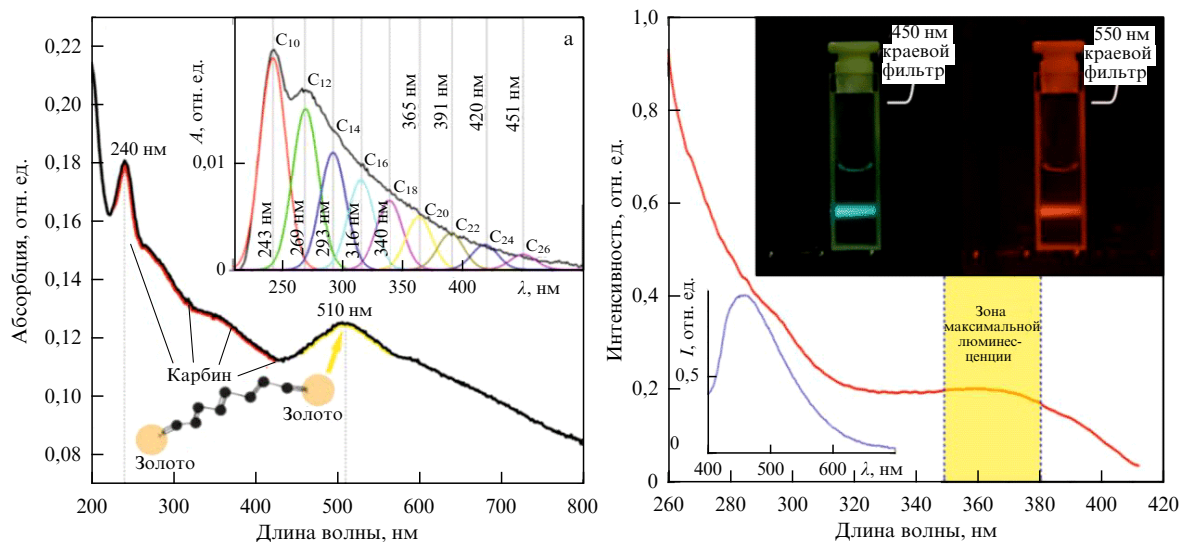


Рис. 8. (а) Спектры поглощения карбиновых цепей, стабилизированных золотыми наночастицами в коллоидном растворе; на вставке сверху приведены модельные зависимости (гауссовы кривые) за вычетом экспоненциальной фоновой характеристики основной полосы поглощения: таким образом, обнаруживается последовательность резонансов, обгибающая по которым и даёт интегральный спектр поглощения. (б) Спектры при возбуждении фотолюминесценции (синяя линия) и излучение самой фотолюминесценции (красная линия) коллоидного раствора. Отмечена также область максимального испускания люминесценции.

стрируется в спектральном диапазоне вблизи 240 нм. Эта полоса соответствует поглощению света линейными углеродными цепочками, содержащими 10 атомов [64]. Наблюдаются также локальные максимумы поглощения в спектральном диапазоне 240–450 нм, характерные для линейных цепочек C10–C26 атомов углерода. Эти пики могут быть аппроксимированы функциями Гаусса, и они тоже показаны на вставке к рис. 8а.

Фотолюминесценция карбинов в коллоидном растворе (синяя линия на рис. 8б) возбуждалась третьей гармоникой (355 нм) неодимового лазера и регистрировалась через спектральные фильтры по краям полосы 450–550 нм. На вставке справа к рис. 8б показаны фотографии люминесцентного раствора, снятые с этими фильтрами 450 и 550 нм, которые отсекают рассеянный свет от лазера (красная кривая на рис. 8б).

Увеличение сигнала фотолюминесценции зарегистрировано при длинах волн 350–380 нм. Это характерно для возбуждения фотолюминесценции через электронные переходы между высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и нижней незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) для зон валентной и проводимости соответственно, с последующей рекомбинацией при накачке с $\lambda = 442$ нм (ср. с [65, 66]). Спектр фотолюминесценции коллоидного раствора (синяя линия на рис. 8б) свидетельствует о том, что расщепление (запрещённая зона) НОМО–LUMO в синтезированной с карбином системе изменяется в диапазоне 400–600 нм (пик на зависимости 8а). При этом ширина энергетической щели с линейными углеродными цепочками чувствительна и к самой длине 1D-цепи. Тушение фотолюминесценции в коллоидной системе препятствует наблюдению резонансов, проявляющихся в спектрах поглощения (см. рис. 8а). С другой стороны, это даёт оценку расщепления НОМО–LUMO в 2,9 эВ и выше, что согласуется с предсказаниями расчёта для углеродной цепи из 8–16 атомов [20]. Интерпретация спектров поглощения (вставка к рис. 8а) показывает, что наиболее часто встречающиеся цепочки

углерода содержат 10 атомов, но некоторые цепочки достигают максимальной длины в 26 атомов.

Четвёртое. Для осаждения стабилизированных атомами золота углеродных цепочек на твёрдую подложку (из плавленого кварцевого стекла) были нанесены и высушены капли коллоидного раствора. При этом в таких объектах, содержащих углеродные цепи, стабилизированные золотыми наночастицами — якорями, сохранялась 1D-ориентация в определённых областях. На рисунке 9а показано возбуждение фотолюминесценции, опять с помощью излучения на длине волн 442 нм, а также спектр фотолюминесценции, возбуждённой на длине волны 370 нм (вставка к рис. 9а). Спектры характерны для молекулярных систем: они перекрываются и отчётливо наблюдается зеркальная симметрия Лёвшина относительно точки спада между значениями в 370 и 442 нм (ср. с [20]). Стоксов сдвиг фотолюминесценции по отношению к накачке, вызванный безызлучательными релаксационными процессами, составляет около 4400 см^{-1} между двумя максимумами на кривых.

Согласно Пану и др. [20], максимумы эмиссии (фотолюминесценции) показанных компонент спектра на рис. 9а — при 410, 435 и 465 нм, соответствуют переходам НОМО–LUMO в углеродных цепочках, состоящих из 8, 10 и 12 атомов соответственно. Следуя подходу [20], мы аппроксимировали наблюдаемую широкую полосу фотолюминесценции набором гауссовых пиков, соответствующих разным длинам углеродных цепочек. При этом считалось одинаковым уширение всех гауссовых пиков, чтобы уменьшить количество свободных параметров модели. Этот анализ позволил построить функцию распределения длин прямых линейных участков углеродных цепей, нанесённых на поверхность (рис. 9д; изображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ)).

Мы идентифицировали цепочки, содержащие 8, 10 и 12 атомов углерода, сравнивая длину волны их излучения с данными в рамках подхода [20]. Предполагая линейную

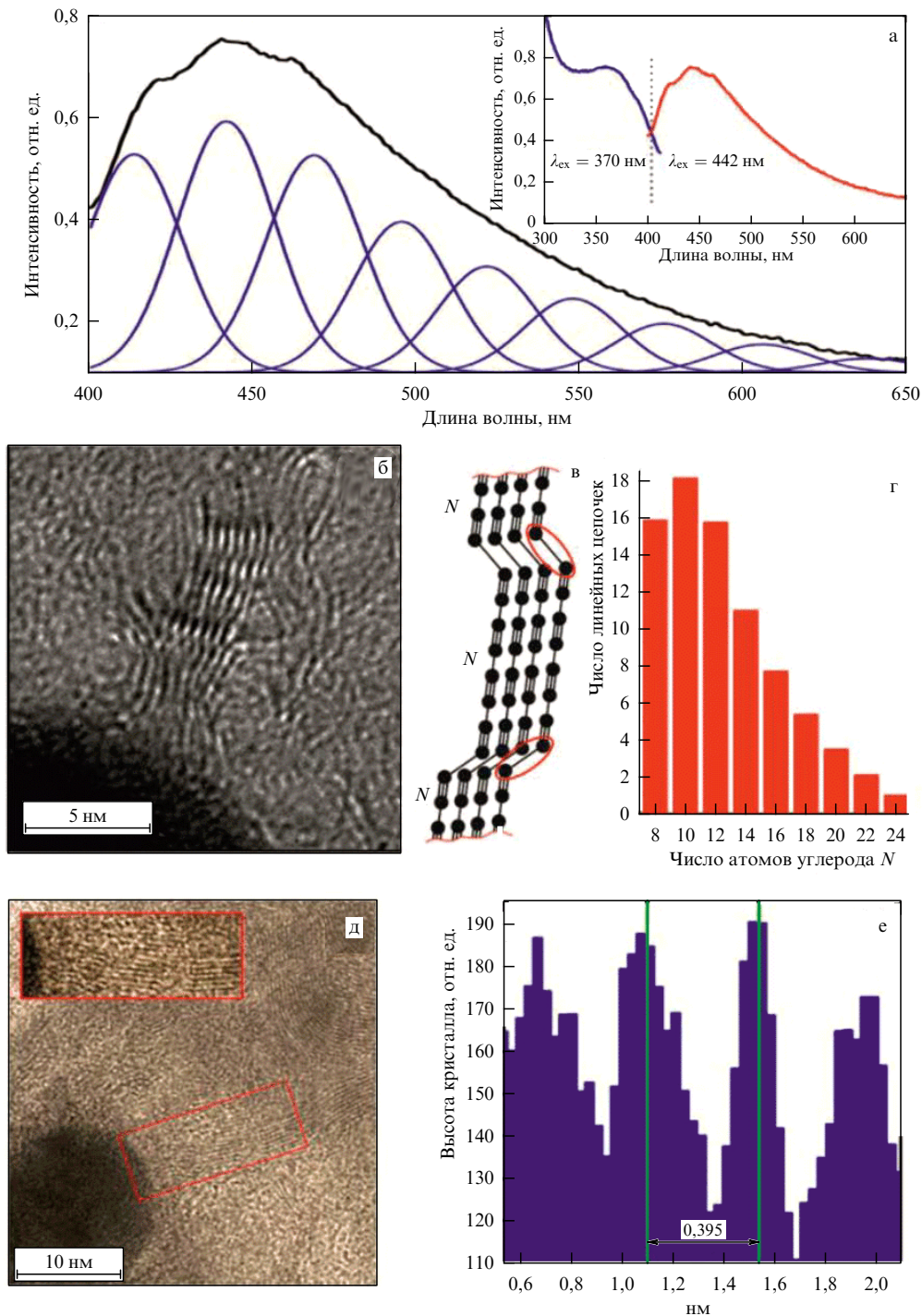


Рис. 9. (а) Спектр фотолюминесценции карбиновой плёнки на подложке из плавяного кварцевого стекла (чёрная линия) и аппроксимация его компонент распределением функций Гаусса, соответствующих отдельным углеродным цепочкам (с разным числом атомов C (ср. с рис. 8а)). На вставке показаны спектры фотолюминесценции при возбуждении накачкой с $\lambda = 442$ и 370 нм (синяя и красная линии соответственно) для осаждённых на подложке карбинов. (б) ПЭМ-изображение исследуемой плёнки карбина; виден ансамбль 1D-углеродных структур. (в) Схема атомной структуры ансамбля осаждённых углеродных цепей с числом N атомов углерода. (г) Гистограмма распределения по длинам осаждённых углеродных цепей. (д) ПЭМ-изображение фрагментов двумерной кристаллической структуры, образованной параллельными углеродными цепочками, нанесёнными на подложку. (е) Период структуры (показано значение в $0,395$ нм) в перпендикулярном к цепочкам углерода направлении (получено из анализа профиля ПЭМ-изображения).

зависимость щели НОМО–LUMO от числа атомов в цепочке и учитывая пропорциональность концентрации углеродных цепочек заданной длины ширине соответствующего гауссова пика, можно представить наблюдаемую полосу фотолюминесценции как суперпозицию спектров излучения некоторого распределения линей-

ных углеродных цепочек (рис. 9г). Видно, что в спектре преобладают цепочки, содержащие от 8 до 24 атомов углерода. Наиболее часто встречаются прямые линейные цепочки из 10 атомов. Важно отметить, что практически все наблюдаемые линейные участки осаждённых углеродных цепей содержат чётное число атомов. Это хоро-

шо видно на ПЭМ-изображении (рис. 9б) и подтверждается аппроксимацией по Гауссу на рис. 9а. Данное правило соответствует отбору по параметру чётности избирательного изгиба полииновых цепей по одиночным электронным связям (рис. 9в). Одинарные связи "слабее" тройных, поэтому напряжение, накопленное в цепочке, концы которой тройными связями соединены с металлическими наночастицами, проявляется в изломах на некоторых одинарных связях. Но число атомов углерода между любыми двумя одноэлектронными связями является чётным.

Хорошо видно также, что длины нанесённых прямолинейных участков углеродных цепей значительно превышают теоретический предел в пять-шесть атомов для отдельно стоящих фрагментов карбинов. Можно уверенно различить свободные от деформации Пайерлса [67] линейные участки углеродных цепей, содержащие до 24 атомов. Полные длины цепочек, включая изогнутые участки (рис. 9д), достигают нескольких десятков нанометров, что соответствует данным дифракции рентгеновских лучей. При этом параллельные линейные углеродные цепочки образуют правильную двумерную кристаллическую структуру. Профиль такого двумерного кристалла карбина показан на рис. 9е. Период в направлении, перпендикулярном углеродным цепочкам/проводам, с хорошей точностью оказался равным 0,395 нм. Двумерная кристаллическая фаза карбина получается в процессе простого высыхания капель коллоидного раствора, содержащего стабилизированные металлом углеродные цепи, нанесённые на подложку из плавленого кварцевого стекла. Никаких дополнительных средств стабилизации при этом не использовалось.

3. Электрофизика в синтезируемых 1D-углеродных конфигурациях. Механизмы реализации и модели: результаты и их обсуждение

3.1. Базовые принципы

С общих позиций стабильность любой линейной системы (длиной r) определяется в теории на основе вводимого потенциала Терсофа $\Phi(r)$ (Tersoff-potential) [9, 23], который характеризует взаимодействие между атомами (с номерами m, n) в концах цепочки через последовательность промежуточных взаимодействий соседних между собой атомов.

Анализ в рамках данного подхода для углерода показывает, что для линейной цепочки от 3 до 20 атомов углерода (максимальная длина при этом составляет $r \approx 2$ нм) значение этого потенциала (в вольтах) для крайних атомов лежит в диапазоне $\Phi(r) \sim 3 \times 10^{-16} - 26 \times 10^{-16}$ В соответственно. Этот потенциал в целом характеризует стабильность линейной структуры в жидкой среде по отношению к скручиванию в глобулу из-за симметричных факторов — окружающего взаимодействия, со всех сторон действующего на атомы в цепочке, но которые также взаимодействуют и со своими соседями.

Однако физический смысл имеет сила взаимодействия $F(r)$ между крайними атомами в цепочке: $F(r) = -d\Phi(r)/dr$. Оценки стабильности 1D-структуры по её длине дают значение силы $F(r) \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ Н для приведённых выше значений потенциала $\Phi(r)$. Для коллоид-

ной системы с атомами углерода (например, в воде/этаноле) эту силу следует сравнить со значением сил поверхностного натяжения, приводящих к скручиванию 1D-структуры, тем более, в условиях асимметрии на границе с твёрдой подложкой. Эти последние силы имеют порядок величины (при температуре 300°C) $F \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Н, т.е. 1D-структура вполне устойчива для такого дезориентирующего воздействия, особенно при дополнительном внешнем приложенном поле E_0 , создающем соответствующую стабилизирующую асимметрию по выделенному 1D-направлению.

Таким образом, согласно общим термодинамическим представлениям, подобные системы в целом могут быть с доминантой ориентации в 1D-структурах. Этому способствуют и симметричные факторы, когда, например, уже в коллоидной системе на углеродную цепочку действуют одинаковые силы со всех сторон, уравновешивая друг друга, либо такая наведённая анизотропия в ориентации атомов в одном направлении создаётся внешними силами (например, приложенным электрическим полем, как в нашем случае), а также граничными условиями — специальной геометрией шероховатости на поверхности, на которую осаждаются атомы углерода. Кардинальное решение данной проблемы — реализация взаимодействия с металлическими атомами, связанными с атомами углерода по концам углеродной цепочки и действующими на них как растяжка. При этом возможны более сложные конфигурации (появление 2D-фрагментов из-за различных механизмов взаимодействия с окружением) при общем сохранении преимущественного 1D-направления в целом. Это и будет нами промоделировано ниже (см. раздел 3.2).

Поскольку акцент нами делается на 1D-структурах с sp-гибридизацией, к этому классу могут быть отнесены и углеродные нанотрубки, особенно одностенные [68], которые, однако, нами не будут рассматриваться наряду с другими структурами — графеном, фуллеренами и разными их конфигурациями. Хотя именно электрофизика в этих структурах отличается рядом принципиальных особенностей с экстремальными значениями, включая возможность сверхпроводимости, ферромагнетизма, фотопроводимости и др. [68, 69]. Это определяется специфической конфигурацией валентной зоны и зоны проводимости с соответствующей модификацией уровня Ферми, включая их соприкосновение в одной точке, что характерно для полуметаллов [70]. Поэтому углеродные структуры могут обладать очень высокой управляемой электропроводностью [70], включая аналог полупроводников с донорно-акцепторным допированием.

Цепочечный углерод относится как раз к таким системам, включая разные возможности как угловых ориентаций его отдельных линейных фрагментов разной длины, так и структуры цепи (модель макромолекулы) с учётом соответствующей энергии связи атомов углерода [71]. При этом происходит варьирование величины его запрещённой зоны с проявлением эффектов квантовой размерной электропроводности [71, 72].

В работе [71] приведены расчёты для карбиновых цепочек при разных энергиях деформации цепочки — для углеродных атомов по фрагментам каждой из ячеек, состоящих из двух атомов. При этом для разных случаев определяется плотность электронных состояний в зависимости от изменения длины связи в карбиновой цепочке, и увеличение значения приводит к увеличению

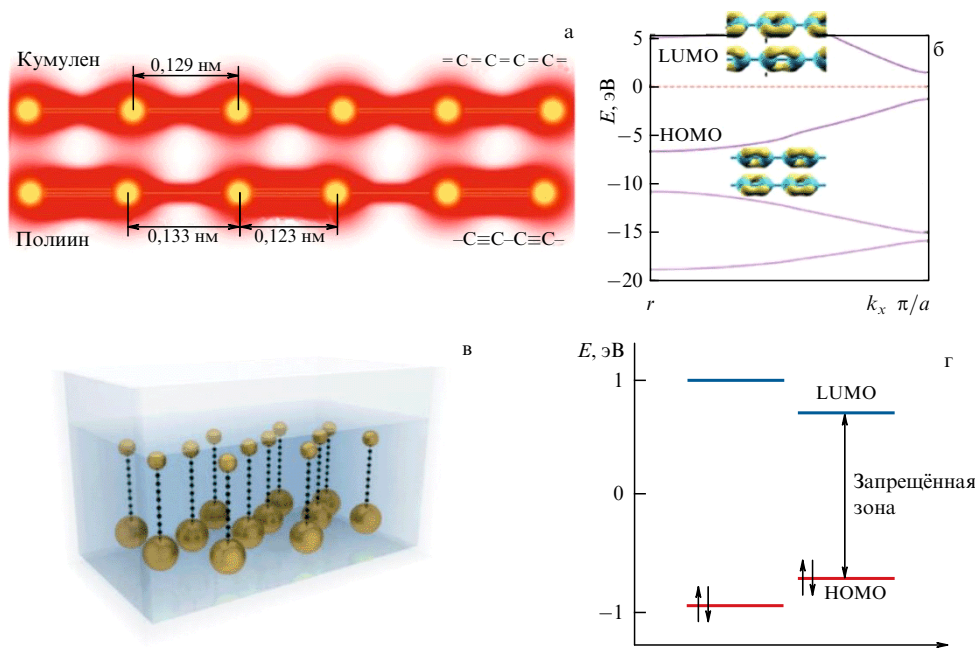


Рис. 10. (а) Схематическое распределение электронной плотности в кумуленовых и полииновых аллотропах одноатомного углерода. (б) Зонная структура бесконечной полииновой цепочки (по нашим расчётам *ab initio*) и двукратно вырожденные орбитали НОМО, ЛУМО. (в) Концепция стабилизации одноатомных углеродных цепочек наночастицами золота разного размера в коллоидном растворе. Они показаны вне фактического масштаба. (г) Структура энергетических уровней конечной полииновой цепи, состоящей из 14 атомов углерода с двумя наночастицами золота, прикреплёнными к её концам.

запрещённой зоны. Расчёты для электронной плотности состояний (PBE) и длины связей (Bond Length Alternation — BLA) в карбине сделаны в рамках теории функционала плотности в приближении локальной плотности (Local Density Approximation — LDA) и гибридного обменно-корреляционного функционала Хейда–Скусерии–Эрнзерхофа (Heyd–Scuseria–Ernzerhof — HSE). Последний функционал предсказывает более сильное изменение длины связи [71].

Электронные энергетические спектры для углеродных нанотрубок (CNT) с периодической структурой/решёткой (с совокупностью фрагментов из двух атомов C) в присутствии внешнего поперечного электрического поля с напряжённостью $E = \gamma_0/ea$ (где γ_0 — интеграл переноса между π -орбиталями соседних атомов углерода, a — постоянная решётки, e — заряд электрона) приведены в [73] с обсуждением наличия зон Бриллюэна (первая зона) и зависимости от поля E образующейся брэгговской щели.

Для анализа синтезируемых углеродных структур используются методы комбинационного/гигантского комбинационного рассеяния и люминесценции в них [74–76] хотя при отсутствии запрещённой зоны последний эффект не проявляется [77].

Вопрос стабилизации линейных карбиновых структур как нового фазового состояния представляет одну из центральных проблем для электрофизики 1D-состояний. Действительно, в теории фазовых переходов Ландау [23, 78] показано, что такие структуры нестабильны и даже при незначительных флуктуациях скручиваются в глобулы, если только не использованы какие-то внешние механизмы стабилизации, например, симметричные факторы.

Существуют разные способы такой стабилизации, о которой речь и шла выше, включая также и синтез длин-

ных карбиновых углеродных цепей внутри углеродных нанотрубок (см., например, [79]). Однако мы будем основываться только на связи атомов углерода с атомами/наночастицами благородных металлов (золота — Au, серебра — Ag), которые стабилизируют углеродную цепочку по типу растяжки 1D-структуры тяжёлыми якорными атомными группами по краям цепи. Здесь достигнута рекордная длина в 44 атома (~ 5 нм) [80] с расстояниями между соседними атомами углерода в полиине $\sim 0,123$ – $0,133$ нм, с постоянной решётки $\sim 0,256$ нм.

Расчёты [71] показывают, что полиин с бесконечной цепью является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 2,58 эВ. Наши собственные *ab initio* расчёты зонной структуры стабилизированных бесконечных полииновых цепей предсказывают существование прямой электронной запрещённой зоны в 2,7 эВ на границе зоны Бриллюэна (см. рис. 10 со структурой одноатомных углеродных цепей).

Как уже отмечалось выше, обозначения LUMO и НОМО указывают низший незаполненный уровень зоны проводимости и высший заполненный уровень валентной зоны соответственно для молекулярных орбиталей (см. [65, 66]).

Ожидается, что полииновые цепочки, являясь прямозонными полупроводниками, будут обладать необычными оптическими свойствами с гигантским нелинейно-оптическим откликом [81]. Действительно, в отличие от графита или графена, которые являются сильными поглотителями и не излучают свет, и углеродных нанотрубок, где многодолиная зонная структура приводит к тёмным экситонам, подавляющим люминесценцию, одномерные углеродные структуры и кристаллы привлекательны из-за их способности излучать видимый свет. Спектры фотолюминесценции углеродных цепочек при комнатной температуре демонстрируют последователь-

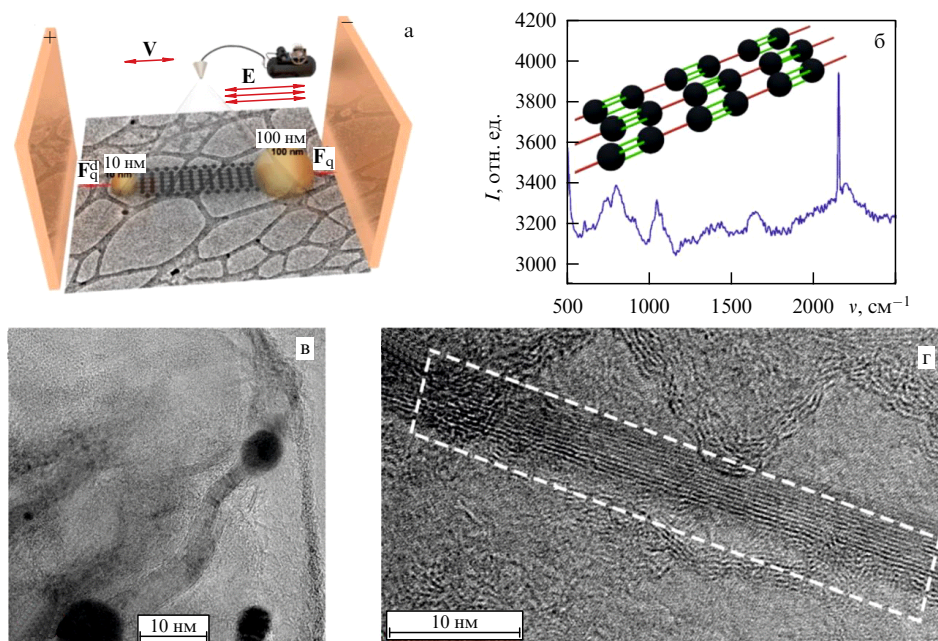


Рис. 11. Выравнивание линейных моноатомных углеродных цепей под действием внешнего электрического поля. (а) Схема эксперимента. (б) Спектр комбинационного рассеяния полученной структуры. (в) ПЭМ-изображение данной структуры на твёрдой поверхности. (г) Чёткий фрагмент 2D-ансамбля 1D-углеродных структур.

ность широких максимумов, соответствующих цепочкам разной длины [76]. Ширина запрещённой зоны линейных цепей конечного размера резко зависит от количества атомов углерода в цепи, увеличиваясь в более коротких цепочках. В прямых полииновых цепочках, содержащих от 8 до 24 атомов углерода, зонная структура сводится к последовательности дискретных энергетических уровней и подобна молекулярным орбитальям. Разрыв между высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) варьируется в диапазоне 2–4 эВ. Это приводит к большому спектральному распределению разрешённых оптических переходов в таких системах.

В нашем случае стабильные полииновые цепи синтезированы методом лазерной абляции в коллоидном растворе. Механическая стабилизация *sp*-углерода достигается за счёт электронного связывания углеродных цепей с краевыми наночастицами золота. При нанесении на подложку стабилизированные цепи демонстрируют прямые участки, длина которых значительно превышает теоретический предел для свободной стабильной одноатомной углеродной цепи. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения показывает прямые линейные углеродные цепи, длина которых иногда превышает 5 нм.

Важно также отметить, что, если наночастицы металла на противоположных концах углеродной цепи имеют разный размер, то различие их работы выхода приводит к зарядке комплекса углерод–металлическая наночастица, который приобретает стационарный дипольный момент. Эта дипольная поляризация обеспечивает дополнительный инструмент для упорядочения цепи с помощью приложенного внешнего напряжения.

В нашем эксперименте [82] углеродные цепочки с атомами/наночастицами золота (Au) в коллоиде при осаждении на твёрдую подложку предварительно упоря-

дочивались в постоянном электрическом поле, что позволяло получать на подложке длинные параллельные цепочки полиина (рис. 11).

Такое контролируемое осаждение 1D-структур на твёрдую поверхность и их стабилизация вполне реализуемы в схеме, показанной на рис. 11, где приведено также изображение полученной структуры в электронном микроскопе и её комбинационный спектр, соответствующий изображённым линейным моноатомным углеродным цепочкам [82].

Таким образом, как следует из всего изложенного в настоящей статье, фиксированные и изолированные 1D-углеродные структуры действительно реализуются в экспериментах. Они отнюдь не сводятся к отдельным участкам вперемешку с другими блоками в некоей хаотической конфигурации.

Следует отметить, что пучок углеродных цепочек в его центральной части имеет длину более 40 нм. Это позволяет говорить, что подобный ансамбль образует своего рода одномерный ван-дер-ваальсов кристалл. Здесь много интересной физики, в том числе по электрофизическим параметрам, но мы не будем на этом останавливаться.

Отметим только, что заряженные экситонные комплексы (трионы) [24], вероятно, будут образовываться в нашей системе из-за соседства с металлическими наночастицами, которые могут снабжать углеродные цепи дополнительными носителями заряда. Вариационный расчёт (ср. с [24]) предсказывает отстройку между энергиями экситона и положительно заряженного триона на 15 мэВ и между энергиями положительно и отрицательно заряженных трионов на 25 мэВ. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Сильная дипольная поляризация примерно половины углеродных цепей, стабилизированных золотом с разным размером его наночастиц по краям углеродной цепочки, под-

тверждается их выстраиванием во внешнем электрическом поле.

Таким образом, наличие дополнительных зарядов, локализованных на концах некоторых цепей, не вызывает сомнений. Ожидается, что спектрально-интегральные интенсивности отрицательно заряженных (X^-) и положительно заряженных (X^+) трионных переходов будут ниже, чем интегральная интенсивность нейтрального экситонного перехода [36].

Действительно, статистически при равных концентрациях наночастиц золота с размером 10 и 100 нм следует ожидать, что только половина углеродных цепей будет присоединена к ним с разными радиусами и, следовательно, будет сильно поляризована. В таких поляризованных цепочках два оптических перехода с самой низкой энергией будут либо положительно, либо отрицательно заряженными трионами. Поскольку каждая цепочка разделена перегибами на несколько прямых частей, в центральных частях поляризованных цепочек всё ещё могут образовываться нейтральные экситоны. Можно считать, что сумма интегральных интенсивностей линий X^- и X^+ должна быть равна или меньше интегральной интенсивности линии X .

Это 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 предельно длинных одномерных кристаллах углерода. Но здесь необходимы детальные дальнейшие исследования, для того чтобы полностью раскрыть свойства экситонов и трионов в углеродных цепочках.

Наиболее интересно отметить, что при температуре жидкого гелия в спектрах фотолюминесценции осаждённых углеродных цепочек появляется ярко выраженная тонкая структура на вершинах широких резонансов, соответствующих полииновым цепочкам разной длины (см. рис. 7). Эта тонкая структура неизменно состоит из высокоамплитудного узкого пика, сопровождаемого двумя низкоэнергетическими спутниками, которые можно отнести к экситонному резонансу и двум трионным резонансам соответственно. Спектры фотолюминесценции с временным разрешением показывают, что радиационное время жизни наблюдаемых переходов составляет порядка 1 нс, аналогично данным, приведённым для экситонов в углеродных нанотрубках [83].

Для низких температур (~ 4 К) углеродные 1D-структуры с конфигурацией в виде тонких линейных монокристаллических цепочек наблюдались в [36] с триплетным спектром, повторяющимся для разных длин волн возбуждающего оптического излучения, аналогично случаю, проиллюстрированному на рис. 7. Это позволяет говорить, что в отсутствие температурных флуктуаций такие триплеты являются вполне устойчивыми объектами, но зависят от длин волн падающего света.

Данные представления и определяют перспективы практического использования углеродных 1D-структур, выступающих в качестве молекулярных проводов, для задач микро- и наноэлектроники, поляритоники, спинтроники и фотоники с учётом эффектов, проявляющихся в комбинации функциональных характеристик "электрофизика+оптика" с их заданной вариацией для различных элементов и устройств, включая печатную электронику [84–88].

3.2. Моделирование фрактальных структур с 1D-доминирующей ориентацией, включая задаваемую внешним полем

Здесь большие возможности изучения таких комплексных структур определяются с помощью анализа в рамках соответствующих компьютерных моделей. В этом аспекте нами использовались две модели с рассмотрением возникающих фрактальных структур (ср. с [89–92]): во-первых, диффузионная модель; во-вторых, модель с диффузионно-ограниченной агрегацией (Diffusion-Limited Aggregation — DLA). При этом предполагалось, что линейные структуры углерода (центральные нити) были в виде цепочек от 8 до 24 атомов с объединением в этих цепочках в последовательные молекулярные фрагменты по два и четыре атома, к которым, в соответствии с моделью, "подстраивались" фрактальные нанонити.

Результаты такого моделирования показаны на рис. 12 (приближение DLA-модели). Были рассмотрены молекулярно-углеродные структуры из разного числа атомов (длина нити во фрагментах) и при разном расположении их на подложке относительно оси линейной структуры в условиях различных скоростей роста и направления роста — на практике, относительно приложенного внешнего поля, определяющего доминирующее направление роста (все геометрические качественные параметры указаны в подписях к рисункам).

Приведённые на рис. 12 модельные образы полученных структур в целом соответствуют, например, структурам на рис. 7 и 8 из эксперимента и его интерпретации.

3.3. Электрофизические характеристики при моделировании 1D-структуры: квантовое рассмотрение

Квантово-механическое туннелирование электронов в неоднородной структуре может происходить как внутри нанокластера, так и из нанокластера в соседние нанокластеры. Резонансное туннелирование относится к туннелированию, при котором коэффициент прохождения электронов через структуру резко достигает максимума при определённых энергиях. Для электронов с энергией, примерно соответствующей виртуальному резонансному уровню энергии квантовой ямы, коэффициент прохождения близок к единице. Вот почему электрон с такой резонансной энергией может пересечь потенциальный барьер, не отразившись. Это резонансное явление аналогично тому, которое имеет место при пропускании света в оптическом резонаторе Фабри–Перо и/или в резонаторах линии передачи с СВЧ-ёмкостной связью, т.е. подобно клейновскому прохождению без отражения (см., например, [23, 24, 94–96]).

Рассмотрим 1D-структуры и их электрофизические функциональные характеристики разных типов для случая простой модели Кронига–Пенни [23] (ср. с [24, 65, 66, 93]). Основные полученные результаты представлены на рис. 13 (см. [28, 29]) для пропускания зарядовых частиц в модели сферических нанокластеров.

Расчёт произведён в рамках стандартного квантового подхода [23, 24], и мы не будем выписывать соответствующие уравнения, а приведём только значения ключевых параметров задачи.

Пропускание электронного потока T в квази1D-структуре, состоящей из нанокластеров, как функция

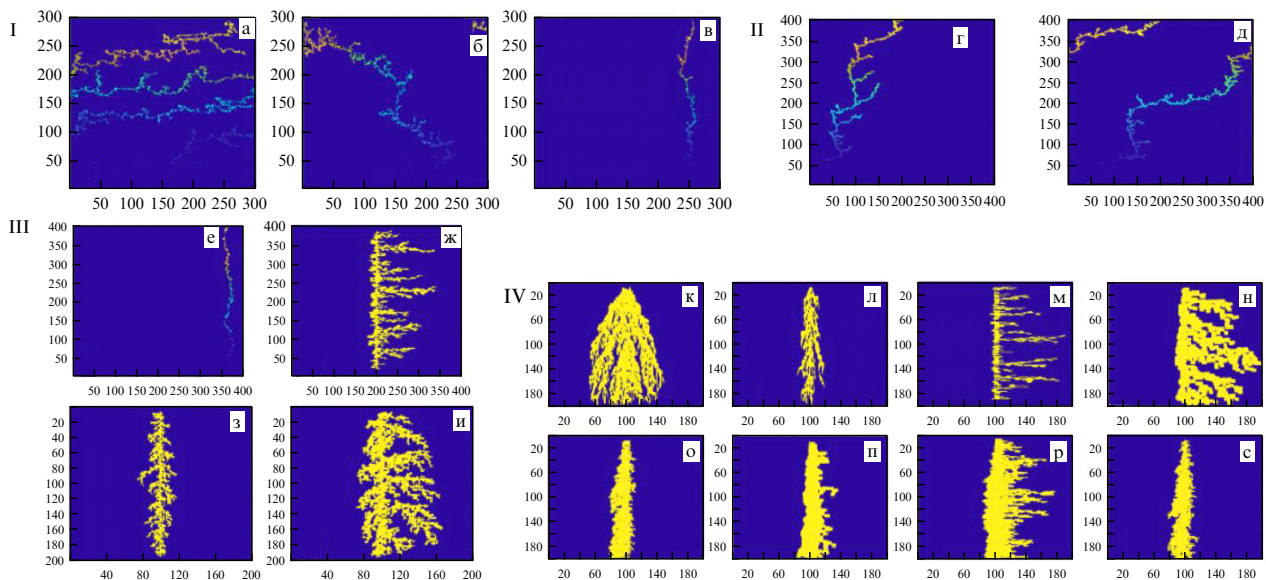


Рис. 12. Результаты расчёта фрактальных структур по модели DLA с выделенным преимущественным ростом. I. Нити длиной 2 (фрагменты из двух атомов): (а) рост по горизонтали; (б) рост по диагонали; (в) рост по вертикали (вверх). II. Диагональные нити длиной 3 (фрагменты из трёх атомов): (г) рост вверх; (д) рост вбок. III. Вертикальные нити длиной 4 (фрагменты из четырёх атомов): (е) рост вверх; (ж) рост направо вбок; (з, и) рост симметрично направо и налево вбок, но с разной скоростью. IV. Нити длиной 5 (фрагменты из пяти атомов): рост по вертикали из исходного источника наверху (см. рис. к), но с разными скоростями и по разным направлениям: (к – с).

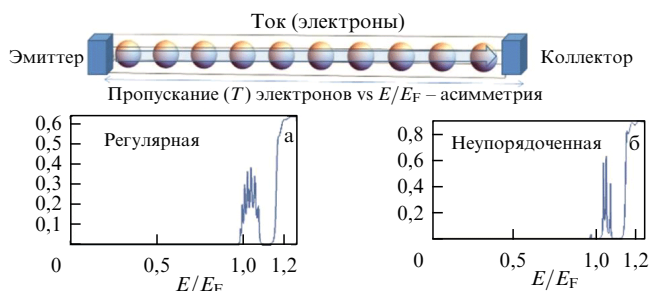


Рис. 13. Электропроводность в квазиодномерном случае. Электрическое квантовое туннелирование через 10 нанокластеров (1D-модель Кронига–Пенни по продольной оси z), т.е. массив нанокластеров (нанокластерная сверхрешётка) между двумя микроконтактами (emitter–collector) как в упорядоченном (а), так и в неупорядоченном (б) случаях.

энергии электрона E (по нормированному отношению E/E_F , где E_F — энергия Ферми) для регулярной (рис. 13а) и неупорядоченной (рис. 13б) структуры определяется численными значениями следующих управляющих параметров задачи: параметр Вигнера–Зейтца $r_s = 2,1$ ($r_s \sim 1/N_e^{1/3}$, где N_e — плотность состояний валентных электронов ($N_e = 40$)), $m_{\text{eff}} = 1,4$, $m_e = 0,708$ МэВ, $E_F \approx 6$ эВ, $\hbar/\tau = 10^{-3}E_F$, расстояние между двумя кластерами $\ell \approx 20$ нм.

Как видно, спектр электронного пропускания такой сверхрешётки разделяется на ряд спектральных полос (например, резонанс Фано/интерференция). Для расчёта мы использовали подход матрицы переноса с потенциалом Морса $V(r) = D_e[1 - \exp(-a(r - r_0))]^2$, где D_e — глубина потенциальной ямы, $a = \omega_0 \sqrt{m_e/2D_e}$ — ширина потенциальной ямы, ω_0 — частота гармонического осциллятора, r_0 — положение локального минимума (для состояния равновесия).

Результаты расчёта вольт-амперной зависимости представлены на рис. 14.

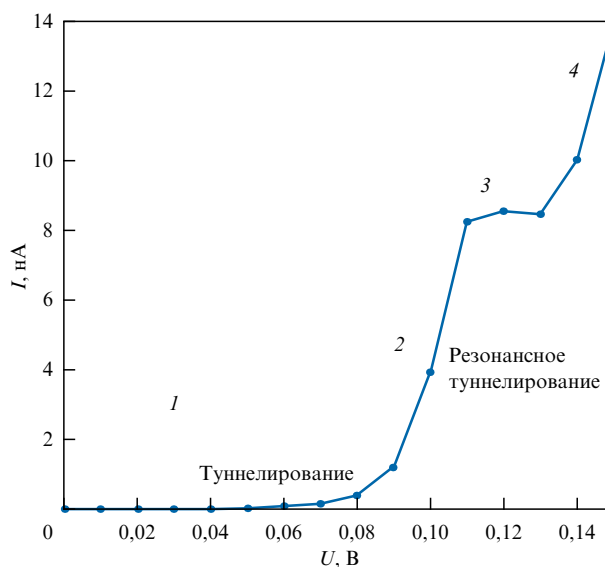


Рис. 14. Вольт-амперная характеристика квази1D-структуры, состоящей из нанокластеров (пояснения даны в тексте).

Как только напряжение на микроконтактах структуры с квантовой ямой (см. рис. 13 — верхняя схема) выходит за пределы соответствующей энергии одного из её резонансных состояний, туннельный ток возрастает (область 1 на рис. 14).

При положительном смещении вдоль оси z правого микроконтакта относительно левого микроконтакта энергия состояния электронов проходит через резонансный энергетический уровень в системе. Когда энергия Ферми E_F проходит через эту резонансную энергию, возникают большие токи из-за увеличения передачи энергии слева направо между микроконтактами. Это приводит к значительному увеличению тока (область 2 на рис. 14). При ещё большем смещении микроконтакта ток между

микроконтактами перестаёт течь, когда уровень E_F опускается ниже края зоны проводимости. В результате происходит заметное уменьшение тока с увеличением напряжения, что приводит к возникновению области отрицательного дифференциального сопротивления или к значительному подавлению тока (область 3 на рис. 14). При дальнейшем смещении микроконтактов ток снова увеличивается, поскольку частицы приобретают достаточную кинетическую энергию для преодоления потенциального барьера и может наступить пробой (область 4 на рис. 14).

Электрический ток I между микроконтактами определяется в виде соотношения

$$I = eS \int_0^{p_F} \frac{\hbar k_z}{m^*} T(k_z) \frac{2\pi(p_F^2 - \hbar^2 k_z^2)}{(2\pi\hbar)^3} \hbar dk_z,$$

где S — площадь поперечного сечения конструкции, p_F — импульс Ферми, $T(k_z)$ — матрица передачи для коэффициента передачи электронного потока вдоль направления волнового вектора k_z .

Таким образом, в 1D-структуре мы можем управлять электрофизическими зависимостями, важными для различных практических приложений в нанoeлектронике.

Особым случаем 1D-структуры для нашей задачи являются уже рассмотренные выше длинные линейные углеродные цепи (LLCC), представляющие собой новую аллотропную — карбиновую — фазу углерода. Но мы рассмотрим её с более подробной информацией об измеренных спектрах комбинационного рассеяния в следующем разделе 4.

Отметим также, что сама форма наночастиц/нанокластеров и её деформация определяют распределение и относительное расположение энергетических электронных состояний и их плотность в тонкоплёночных 2D-системах [23, 24, 29–31, 65, 66]. В рамках оболочечной модели (core-shell structure) в таких кластерных 2D-системах разного элементного состава это приводит к сильным размерным эффектам и связанным состояниям для зарядовых носителей вблизи уровня Ферми (ср. с [94]). Такие связанные состояния электронов представляют интерес в аспекте возможности достижения сверхпроводящего состояния. Однако мы не будем на этом концентрироваться, учитывая наш акцент на рассмотрение процессов в углеродных 1D-структурах.

3.4. Экспериментальные демонстрации вольт-амперных характеристик 1D-структур

Электрофизические свойства линейно-цепочечного углерода (карбина) исследовались ещё в кандидатской диссертации Ю.С. Праздниковой (2005 г., МГУ), см. также [97–99] в аспекте измерений вдоль и поперёк цепочек. При этом были рассмотрены инжекционные и полевые характеристики с контактными барьерами на границе карбина с диэлектриком и обсуждалось получение кристалла, образованного зарядово-топологическими солитонами — квазичастицами макроскопического размера — при отсутствии переплетения цепочек углерода беспорядочным образом. В плоском контакте плёнки карбина с SiO_2 толщиной 0,1 мкм получен объёмный ток плотностью до $0,4 \text{ А см}^{-2}$ при напряжённости приложенного поля 10^5 В см^{-1} . При этом расчётное значение работы выхода электронов из карбина в рамках модели термоэлектронной эмиссии составило вели-

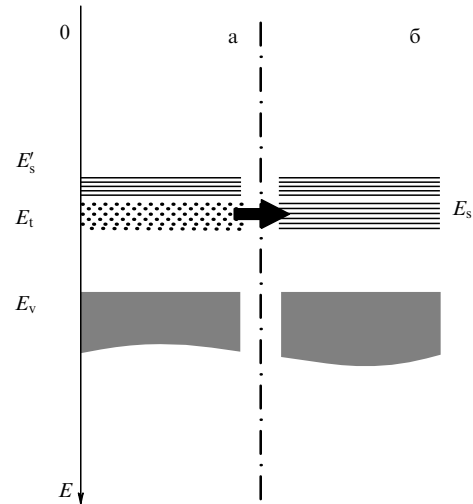


Рис. 15. Зонная модель ориентированной карбиновой плёнки для электропроводности в направлении, поперечном углеродной цепочке. (а) Спонтанно генерируемые солитоны представляют собой локализованные в цепочке состояния, образующие зону ловушки E_t внутри запрещённой зоны карбина. (б) При некоторой толщине карбиновой плёнки происходит формирование солитонной решётки, и состояния солитона делокализируются с образованием новой зоны E_s в направлении, поперечном цепочке, которая шире, чем расположенная ниже солитонная зона E_t .

чину 0,4–1,6 эВ. Интересно, что была зарегистрирована ступенчатая зависимость сопротивления карбиновой плёнки от её толщины и аномальная инжекционная/эмиссионная способность таких плёнок карбина. Результаты экспериментов позволили авторам сделать вывод об обнаружении нового универсального механизма уменьшения контактных барьеров на границе с карбином, основанного на "встроенном" в карбин поле, не зависящем от зонных параметров материала. Была предложена зонная модель этого механизма, показанная на рис. 15 [98].

В работе [100] в плёнках линейно-цепочечного углерода толщиной 100 нм проведён анализ структуры и электропроводности изогнутых цепочек углерода на различных металлических подложках. Эти цепочки были получены методом импульсного плазменного осаждения. Для них в эксперименте измерялась дифференциальная вольт-амперная характеристика dI/dU и наблюдались эффекты осцилляций с примерно одинаковыми периодами в зависимости от значения U в диапазоне от -900 до $+900$ мВ при комнатной температуре. На рисунке 16 представлена типичная полученная дифференциальная ВАХ плёнок [100]. Условия эксперимента соответствовали случаю, когда приложенное напряжение сравнимо с работой выхода электронов с поверхности подложки.

Результаты эксперимента рассматривались в рамках модели, которая основывалась на образовании одномерных волн зарядовой плотности вдоль углеродной цепочки. При этом рассчитывались электрофизические характеристики для ряда конфигураций: одиночный кумулен, состоящий из четырёх атомов углерода; двойной кумулен из 10 атомов углерода; одиночный полиин (четыре атома углерода); двойной полиин (10 атомов углерода). Двойная цепочка здесь означает, что между линейными цепочками возникает изгиб с соответствующе-

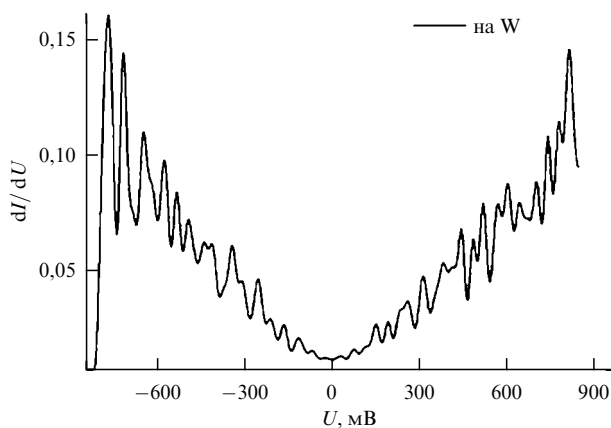


Рис. 16. Типичный график туннельных осцилляций электропроводности для плёнки линейно-цепочечного углерода, нанесённой на подложку из вольфрама.

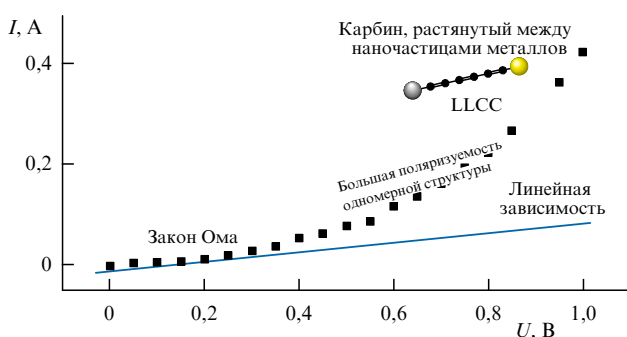


Рис. 17. ВАХ тонких плёнок линейной структуры Au/Ag-Carbene (т.е. структуры карбина между атомами Au и Ag на его концах) толщиной 30 нм на стеклянной подложке.

щими углами изгиба, которые влияют на электрофизические характеристики подобных структур.

Мы также представим здесь один из наших демонстрационных экспериментальных результатов по вольт-амперным характеристикам, а именно — для комплекса Au/Ag с углеродом, что приводит к синтезу длинной линейной углеродной цепи — LLCC (см. [4, 5, 10, 28]), показанной на рис. 17 сверху.

Увеличение электропроводности на рис. 17 при $U > 0,2$ В по сравнению с зарегистрированной линейной

зависимостью в соответствии с законом Ома при малых U можно объяснить большой поляризуемостью линейно-размерной 1D-структуры (LLCC) во внешнем возрастающем поле, которая возникает в этом случае. При этом аналогичные зависимости действительно наблюдались нами для подобных 1D-структур и из других материалов, в частности, для биметаллических наноструктур [4, 5, 10, 26, 101] с изменением механизма электропроводности (от туннельного до термоактивационного со скачками) в зависимости от расстояний между нанобъектами в линейном их расположении. Однако в нашем случае 1D-структура была стабильной и фазовые переходы в ней при таких напряжениях U вряд ли были возможны за счёт структур, о которых речь шла в разделе 3.2 (ср. с [23]). Но наоборот, как раз дополнительная 1D-структуризация могла реализовываться при приложении внешнего поля. Такие ансамбли 1D-структур демонстрируют тенденцию к сверхпроводимости, в частности, она наблюдалась в купратах [102].

В наших других экспериментах для кластерных монокристаллических структур разного состава (см., например, [26]) линейная зависимость $I(U)$ сохранялась во всём диапазоне измерений для разных конфигураций нанобъектов. Но в тонкоплёночных кластерных системах с металлами и полупроводниками электропроводность сильно увеличивалась (до 10^4 раз) в зависимости от поверхностной топологии наноструктур, синтезируемых в лазерном эксперименте.

Отдельный интерес здесь представляют измерения фотоиндуцированной электропроводности в LLCC-структурах, возбуждаемых с помощью дополнительного облучения углеродного образца слабым оптическим излучением (не более долей 1 мкВт), по сравнению с нанокластерными структурами других веществ (например, золота — Au). Результаты приведены на рис. 18. Видно сильное увеличение эффективности ВАХ для образцов LLCC по сравнению с нанокластерной тонкоплёночной системой из золота. В случае LLCC начальная ВАХ практически была нулевой. При этом сопротивление образцов LLCC падало с уровня 700 МОм до 6,5 МОм, т.е. более, чем в 100 раз, а сопротивление структур из золота уменьшалось от значения 390 МОм всего лишь до 80 МОм. Это также подтверждает, что получаемые в лазерном эксперименте LLCC являются вполне реальными стабильными объектами с уникальными характеристиками для использования в прикладных задачах.

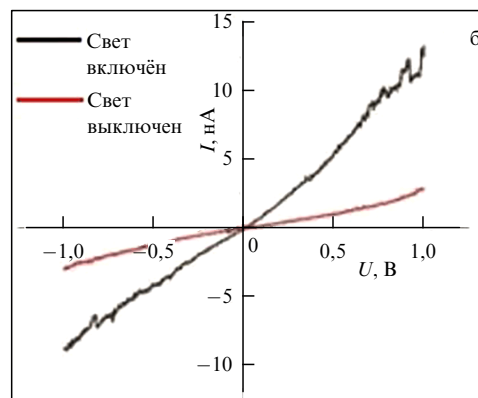
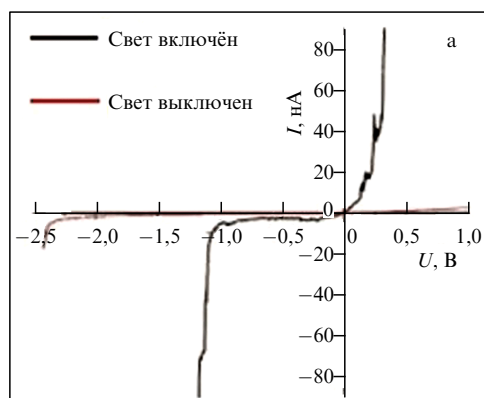


Рис. 18. Вольт-амперные зависимости для фотоиндуцированной проводимости (в поле маломощного оптического излучения в зелёной области спектра — свет включён): (а) для образцов LLCC и (б) для нанокластерной структуры из атомов золота.

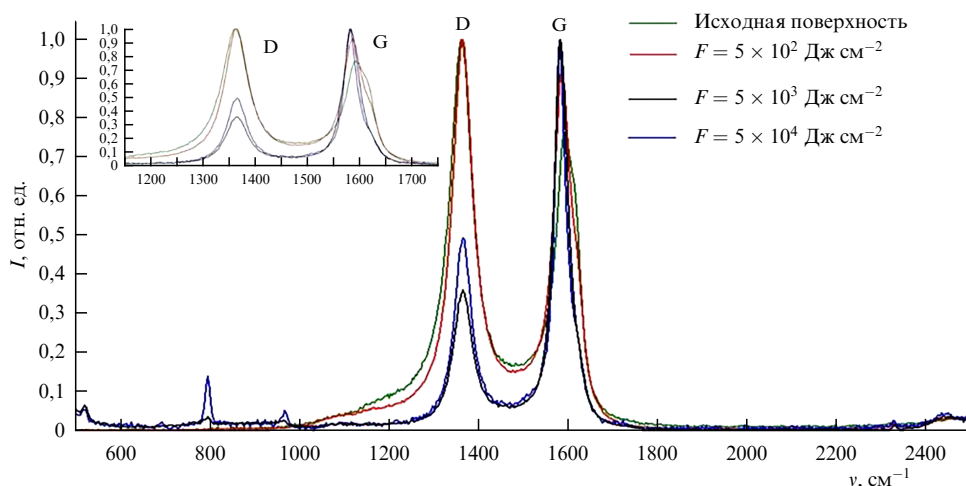


Рис. 19. Нормированные спектры рамановского рассеяния для исходного образца шунгита и для областей под лазерным воздействием с различной плотностью энергии F , Дж см⁻² (показаны справа наверху). В левом верхнем углу на вставке выделены центральные пики стандартных спектров для образца шунгита.

4. Изменение спектральных характеристик 1D-структур углерода под воздействием лазерного излучения

Рассмотрим подробнее измеряемые по оптическим спектрам особенности разных реализованных конфигураций углеродных 1D-структур. Именно такие конфигурации и будут определять их функциональные характеристики в оптических и электрофизических параметрах.

Анализ структурных особенностей поверхности образца в области лазерного воздействия проводился нами по спектрам рамановского рассеяния, полученным с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra (длина волны возбуждающего излучения 473 нм, мощность 50 мВт, продолжительность измерения 100 с).

Для стеклоглерода данные зависели только от конкретно выбираемой области измерения на поверхности образца, которая находилась под действием лазерного излучения.

Для мишеней из шунгита типичны спектральные полосы в диапазоне 1350–1580 см⁻¹ (рис. 19). Изменение отношений величины пиков в спектре по мере возрастания 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 слоёв (ср. с [6, 16, 19–21, 103]).

Исходный образец имеет характерный для графита G-пик меньшей интенсивности, расположенный в области 1582 см⁻¹ (см. рис. 19). Полученные нано- и микроструктуры относятся к углероду с sp²-гибридизацией; сужение пиков и их сдвиг в коротковолновую область указывают на перестройку углерод-углеродных связей в так называемых "дышащих" модах [9, 11, 37, 61]. По мере увеличения плотности энергии лазерного излучения, облучающего образец, наблюдается уменьшение интенсивности D-пика (область 1380 см⁻¹), характерного для аморфного состояния углерода, а также проявляются пики в области 600–1000 см⁻¹. Последние определяются произошедшей

модификацией структуры материала и появлением в нём механических напряжений (ср. с [9, 39, 104]).

Изменение скорости сканирования лазерного пучка по поверхности образца приводило к варьированию отношения интенсивностей пиков без существенного перестроения самих спектров комбинационного рассеяния. Это, по-видимому, связано со структурными фазовыми переходами в системе при разных энергетических параметрах лазерного воздействия.

В используемой нами схеме эксперимента с лазерной абляцией в жидкости замена жидкой фазы коллоида может существенным образом изменить процесс фрагментации частиц и условия образования карбина.

Однако использование дистиллированной воды для этих целей имеет ряд существенных преимуществ, поскольку позволяет избежать образования новых фаз углерода за счёт вступления в реакцию атомов и молекул углерода с молекулами окружающей среды. Даже если в процессе лазерного воздействия и образуются соединения с кислородом или водородом, то это будут летучие образования, которые будут покидать область лазерного воздействия и в целом — объём жидкости, не влияя на 1D-конфигурацию.

В исходной исследуемой нами коллоидной системе (рис. 20) ярко выражены два пика: D (1380 см⁻¹) и G (1580 см⁻¹), соответствующих исходному образцу из шунгита. Структуре LLCC отвечает область спектра в диапазоне приблизительно 1900–2300 см⁻¹ в зависимости от условий облучения и состава LLCC.

По мере увеличения времени лазерного воздействия (рис. 20а) интенсивность D-пика начинает существенно уменьшаться; при времени воздействия 15 мин вид спектра в данной области переходит полностью в модифицированную (D+G)-полосу — типичную для карбина [9, 11, 44]. Одновременно с трансформацией пика наблюдается сдвиг G-пика до значения 1610 см⁻¹; при этом D-пик испытывает сдвиг в область 1360 см⁻¹, что может говорить о разрыве связей между возникшими графеновыми слоями [38, 39]. Появление интенсивной полосы в диапазоне 600–900 см⁻¹, по всей видимости, отвечает за деформацию цепочек карбина, структура

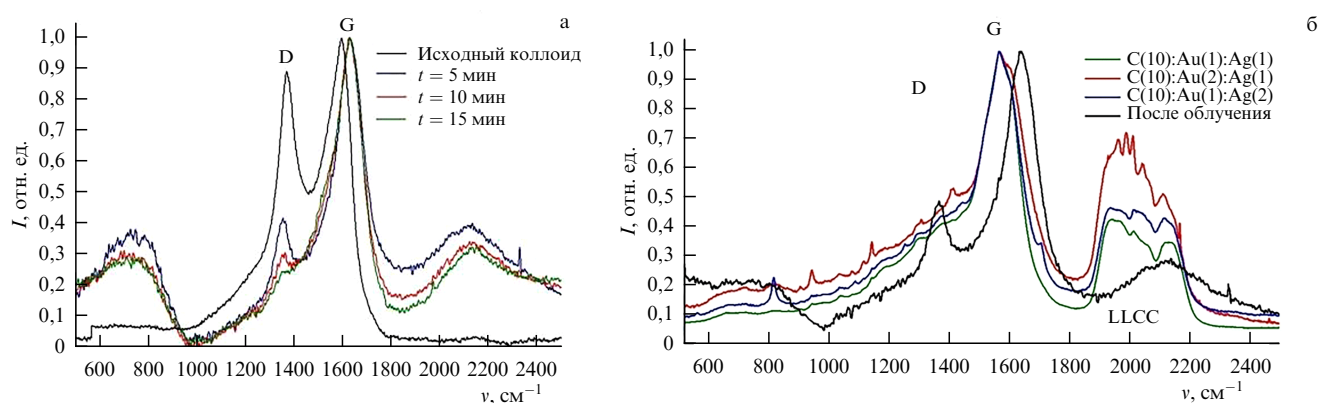


Рис. 20. (а) Спектр комбинационного рассеяния (СКР) исходной коллоидной системы с LLCC и последующих систем, полученных после облучения наносекундным лазерным излучением ($\lambda = 1,06$ мкм) с интенсивностью 10^6 Вт см^{-2} с временем воздействия t от 5 до 15 мин (указано справа сверху). (б) СКР после воздействия в течение $t = 5$ мин импульсным миллисекундным лазерным излучением ($\lambda = 1,06$ мкм) с энергией в 1 мДж, но с разным количественным составом долей атомов С, Au и Ag (показано справа сверху), определяющим эффективность реализации LLCC.

которого наиболее ярко выделена в диапазоне спектра $1900 - 2300 \text{ см}^{-1}$ [4, 5, 9, 11, 44].

С другой стороны, эффективность образования LLCC существенно зависит от взаимодействий атомов с фиксирующими LLCC атомами Au и Ag в разных пропорциях (рис. 20б).

Полиинковая структура атомных цепочек углерода отражена полосами валентных колебаний тройных связей ($-\text{C} \equiv \text{C}-$) в диапазоне $2100 - 2300 \text{ см}^{-1}$, а также деформационных колебаний при 800 см^{-1} [6, 9, 16, 104]. Таким образом, сдвиг данного пика ($2100 - 2300 \text{ см}^{-1}$) в коротковолновую область при лазерном облучении коллоидной системы объясняется изменением длины углеродной цепочки.

Кумуленовая структура ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) отражается пиками поглощения при 1950 см^{-1} . Полоса поглощения в области 1600 см^{-1} может быть связана с фундаментальной полосой поглощения для кумуленовой формы карбина (регулярные зигзаги с линейными фрагментами из четырех атомов углерода). Данные структуры также могут перестраиваться при лазерном воздействии.

Необходимо учитывать, что (в соответствии с [9, 19, 37, 59–61, 104]) формирование линейных цепочек углерода может приводить к образованию структур с sp^3 -гибридизацией. В нашем случае при воздействии лазерного излучения на коллоидную систему могут возникать агрегаты, состоящие из цепочек карбина, связывающих углеродные наночастицы в кластеры и комплексы, что и отражается в спектрах в области $600 - 900 \text{ см}^{-1}$ и $1900 - 2200 \text{ см}^{-1}$. Важно отметить, что при непосредственном воздействии лазерного излучения с наносекундной длительностью импульсов на поверхность шунгитовой мишени следов образования карбина не фиксировалось.

После осаждения из коллоидной системы на поверхность твердой подложки форма спектра существенно изменяется. Хотя сдвиги центральных пиков для исходного коллоида и после его облучения не происходит, однако в спектрах рамановского рассеяния коллоидной системы до и после облучения лазером наблюдается достаточно интенсивный G-пик, расположенный в области $1580 - 1610 \text{ см}^{-1}$. Пик D (1380 см^{-1}) регистрируется для всех

образцов, хотя его интенсивность изменяется в зависимости от условий лазерного воздействия. Пики, соответствующие карбину с полииновой связью, сужаются в диапазон $2100 - 2200 \text{ см}^{-1}$ (см. [4, 5, 11, 44]).

Такое поведение спектра позволяет говорить о том, что в процессе испарения коллоида на подложке происходит трансформация карбиновых цепочек в углеродные структуры с sp^2 -гибридизацией (см. с [59–61]).

С увеличением времени воздействия в спектрах проявляются полосы в диапазоне $800 - 900 \text{ см}^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям [4, 5, 9].

Следовательно, можно утверждать, что линейные цепочки углерода в процессе высыхания капли коллоида на твердой поверхности могут трансформироваться в сложные молекулы: "клубки" и "глобулы" (см. с [38, 45–48, 59–61]).

Таким образом, характерные пики данных спектров для LLCC хорошо проявляются не только в самой коллоидной системе, но и при осаждении на твердую поверхность. С другой стороны, сами условия лазерного воздействия на LLCC разного состава модифицируют наблюдаемые спектры, определяющие конкретное состояние LLCC.

5. Заключение

Одномерные углеродные структуры как низкоразмерные/линейные дипольные системы с большой поляризуемостью являются одними из кандидатов для возможности достижения высокой электропроводности в тонких пленках на твердой поверхности, включая тенденцию и тренды для перехода в высокотемпературную сверхпроводимость в различных гибридных системах с разным/соответствующим химическим/элементным композиционным составом (см., например, [23, 24, 105]). Однако проблема состоит в том, что нестабильность одномерной системы из-за стерических факторов, спиральности и сворачивания в глобулы с соответствующим распределением плотности объектов и т.д. приводит к полидисперсности макромолекулярной системы с шаровидной и/или разветвленной структурой, которая ликвидирует эти преимущества.

Хотя можно предполагать, что аллотропная фаза углерода — карбин — может проявляться просто как слабо регулируемые фрагменты разной длины с полииновыми или кумуленовыми связями углерода в комплексе с другими типами гибридизации, в нашем случае это, по-видимому, не так. Во-первых, нами было реализовано прямое наблюдение динамики плавления графита в лазерном эксперименте при температуре < 4000 °С (см. раздел 2.3 и рис. 1). Во-вторых, вся совокупность целого ряда полученных спектров комбинационного рассеяния света с их интерпретацией (разделы 2.3, 3.1, 4) говорит о том, что, действительно, 1D-углеродные структуры реально были синтезированы в наших экспериментах и были стабильны при реализованной связи атомов углерода с атомами благородных металлов на концах цепочечной структуры в разных управляемых соотношениях по процентному соотношению этих элементов (см., например, рис. 6–9, 11 и 18–20).

В настоящей статье мы проанализировали возможную роль ряда негативных процессов, связанных с диффузионными явлениями, и показали в рамках проведённого моделирования, что доминирование 1D-структуры в углеродных системах может в целом сохраняться в определённых условиях даже при развитии диффузионных процессов и появлении фрактальных структур (модели раздела 3.2). Учитывая, что в строго одномерных системах не могут происходить фазовые переходы [23, 78], наличие диффузии, приводящее к появлению по-разному расположенных фрактальных фрагментов (нанонитей) в целом 1D-ориентированной нитевидной углеродной структуры, допускает появление новых фазовых состояний, характерных для 2D- и 3D-структур (ср. с [23, 24, 48–51, 106, 107]).

Действительно, проявление, например, неэргодичности в электропроводности даже в гранулированной наноструктуре резко усиливает роль определённых квантовых состояний (ср. с [79, 94, 107, 108]). В частности, новые фазовые состояния получены при создании длинной линейной углеродной цепи: циклоуглерод с 18 атомами полиамаида (чередующиеся тройные и одинарные связи: $-C \equiv C-$) [39].

Далее, в настоящее время интенсивно обсуждаются новые сверхпроводники разного типа на основе углеродных соединений. Примером может служить скрученный двухслойный графен при нарушении нематичности в системе [19, 37], что относительно легко достижимо с изначально синтезированными 1D-структурами углерода в системе. В двувязном теле — кольце — полный протекающий по нему электрический ток определяет распределение в нём поверхностных токов. Это верно и для систем любой связности [94, 108–110].

В зависимости от топологии, в частности, от граничной формы нанокластеров, структура их электронных зон резко изменяется. Это и приводит к разным режимам электропроводности, в том числе и к тенденции и трендам к сверхпроводимости на новых физических принципах (ср. с металлизированным карбином с чередованием углеродных димеров с атомами меди [47]).

Кроме того, джозефсоновский квантовый контакт [111], который обладает уникальными характеристиками для сверхпроводящих схем, по-видимому, очень перспективен именно с одномерными углеродными структурами в комплексных соединениях (ср. также с [112–114]).

В этом случае квантовая подвижность электронов по траекториям в пространственно-неоднородных структурах/нанокластерных системах представляется как движение электронов в соответствии с интегралом по траекториям [115].

В классической теории — это стандартное броуновское движение частиц по $x = x(t)$ -траекториям в соответствии с уравнением Эйнштейна–Смолуховского [23, 94].

В квантовой теории амплитуда и вероятность перехода определяются интегралом по траектории с соответствующим ядром [24, 115], но при этом необходимо вычислять интеграл по всем траекториям/пространственным переменным в отличие от рассмотрения каждой фиксированной траектории в классической теории.

Однако также важны интерференционные квантовые эффекты с коррекционными добавками, которые приводят к электропроводности для 1D-структур [24, 106].

Действительно, с одной стороны, в модели невзаимодействующих электронов с импульсом p_0 , но рассеивающихся на примесях, для траектории электрона по толщине дебройлевской трубки $\lambda_{dB} \sim h/p_0$ имеет место диффузия с коэффициентом D в условиях неупругого электрон-фононного (e-ph) рассеяния. При высокой температуре T происходит электрон-электронное взаимодействие (e-e) из-за их отталкивания за время $t_j \sim \hbar\mu/k_B^2 T^2$, что изменяет энергетический спектр. С другой стороны, на низком энергетическом уровне $T < (\hbar\omega_D)^2/\mu$, где μ — химический потенциал (энергия Ферми), k_B — постоянная Больцмана, ω_D — частота Дебая, возникает интерференционная добавка, и величина электросопротивления уменьшается с увеличением температуры T . Этот эффект является доминирующим для одномерной 1D-системы (аналогично эффекту Кондо) [94–96].

При этом могут возникать эффекты фотоиндуцированной электропроводности (ср. с [65, 66, 116]), когда при облучении такой тонкой плёнки с LLCC и металлическими наночастицами непрерывным маломощным лазерным излучением (не более 1 мкВт) на вольт-амперной зависимости проявляется резкий скачок [117] — в сотни раз (токи в десятки наноампер при напряжении в доли вольта) — с уменьшением электросопротивления в сотни раз за счёт фотоактивации электронных состояний в таких гибридных кластерах с учётом плазменного резонанса в металлических наночастицах.

Таким образом, в подобных 1D-системах с линейными траекториями движения электронов возможны разные режимы электропроводности. Их демонстрация была экспериментально реализована в приводимых выше ссылках для разных тонкоплёночных структур на твёрдой поверхности.

Всё это позволяет надеяться, что рассмотренные нами 1D-углеродные нитевидные системы и их модификации во внешних электрическом и магнитном полях (ср. с [114]) с фрагментами в виде фрактальных нанонитей, спонтанно нарушающих симметрию из-за влияния диффузии, могут быть весьма актуальными для разных топологически модифицированных структур со сверхпроводящими характеристиками в углеродосодержащих композициях. Это должно определять соответствующие тренды и тенденции в возрастании электропроводности в таких структурах и может позволить прогнозировать проявление фундаментальных свойств в электрофизике

на новых физических принципах для разработки широко обсуждаемых сейчас реальных прототипов гибридных топологических объектов с возможными сверхпроводящими состояниями. Научные статьи по этим направлениям многократно появляются с предложением разных структур и вызывают интенсивные дискуссии, в том числе с изъятием ряда уже опубликованных статей в авторитетных журналах (см., например, комментарии в [118]). Возможно, именно углеродосодержащие 1D-комплексы в комбинации с различными металлами типа высокоэнтропийных материалов [119] могут быть весьма перспективными в этой области, и здесь следует ожидать принципиальных достижений.

Технологии с использованием лазерной абляции, о которых идёт речь в настоящей статье, являются универсальными, не требуют дорогой вакуумной техники, используемой, например, в эпитаксиальной электронике, и составляют перспективное направление печатной электроники с управляемыми функциональными характеристиками синтезируемых объектов, в том числе и по электрофизике. Именно управляемая в лазерном эксперименте конфигурация образцов разной размерности с подобной поверхностной топологией и регулируемым элементным составом позволяет определять тенденции к достижению сверхпроводящих состояний в микро- и наноструктурах для возможного использования в различных устройствах и системах нового поколения, включая микро- наноэлектронику и нанофемтофотонику (ср. с [14, 25, 55, 114, 116, 120, 121]) для целей, в частности, печатной электроники в целом.

Физические принципы для разработки таких систем с фрактальной электропроводностью в тонких плёнках на твёрдой поверхности обсуждаются в нашей недавней работе [101] (см. также [4, 25, 123]). Физические особенности неоднородных структур с фрактальными объектами неоднократно ранее представлялись в *УФН* (см., например, [124, 125]). Результаты этих работ могут быть полезными для различных комплексных углеродных структур, особенно с 1D-конфигурациями с разной топологией. Это имеет перспективы в практическом аспекте при разработке различных твердотельных элементов для микро- и наноэлектроники и фотоники с управляемыми функциональными характеристиками.

В этом аспекте большие перспективы имеют процессы со сверхпроводящим нелинейным транспортом зарядов в углеродосодержащих комплексах. В новой работе [126] были, например, проведены исследования по фотовозбуждению в тонкой плёнке высокотемпературного K_3C_{60} со сверхбыстрым включением вольт-амперного отклика. В такой гранулированной системе с неравновесной сверхпроводимостью между сверхпроводящими кластерами речь идёт о лазерно-индуцированном сверхпроводящем состоянии, которое открывает новые подходы к разработке оптоэлектронной платформы для сверхбыстрых устройств, управляемых светом. Подобное управление транспортом электронов в оптических схемах представляет в настоящее время большой интерес (ср. с [127]), и здесь следует ожидать принципиальных достижений в самом ближайшем будущем.

Вероятно, на этих наукоёмких принципах и возможно достижение технологического суверенитета России в части разработки элементов и систем микро- и наноэлектроники и фемтофотоники.

Работа подготовлена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема FZUN-2023-0003), а также в рамках гранта по проекту 2019–2020 гг. по ФЦПИР Минобрнауки в соответствии с соглашением № 075-15-2019-1838 между ВлГУ и Минобрнауки. Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года). Частично работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-12-20004 (<https://rscf.ru/project/23-12-20004/>).

Список литературы

1. Yang G (Ed.) *Laser Ablation in Liquids. Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials* (New York: Jenny Stanford Publ., 2012) <https://doi.org/10.1201/b11623>
2. Абрамов Д В и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 315 (2006); Abramov D V et al. *JETP Lett.* **84** 258 (2006)
3. Аракелян С М и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **81** 1664 (2017); Arakelian S M et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **81** 1468 (2017)
4. Кучерик А О и др. *Квантовая электроника* **46** 627 (2016); Kucherik A O et al. *Quantum Electron.* **46** 627 (2016)
5. Kutrovskaia S V et al. *Laser Phys.* **29** 085901 (2019)
6. Cannella C B, Goldman N J. *Phys. Chem. C* **119** 21605 (2015)
7. Arakelian S et al. *Opt. Quantum Electron.* **48** 342 (2016) <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0608-9>
8. Kucherik A O et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1164** 012006 (2019)
9. Amsler M et al. *Eur. Phys. J. B* **86** 383 (2013)
10. Khorkov K et al., in *New Trends in Nonlinear Dynamics. Proc. of the First Intern. Nonlinear Dynamics Conf., NODYCON 2019* Vol. 3 (Eds W Lacarbonara et al.) (Cham: Springer, 2020) p. 131, https://doi.org/10.1007/978-3-030-34724-6_14
11. Мельниченко В М, Сладков А М, Никулин Ю Н *Успехи химии* **51** 736 (1982); Mel'nichenko V M, Sladkov A M, Nikulin Yu N *Russ. Chem. Rev.* **51** 421 (1982)
12. Dong X et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **119** e2117416119 (2022)
13. Berghoff D et al. *Nat. Commun.* **12** 5719 (2021)
14. Frey Ph, Rachel S *Sci. Adv.* **8** eabm7652 (2022)
15. Кудашкин Д В, Николаев С В, Югай К Н *Вестн. Омского ун-та* **21** (3) 39 (2016)
16. Kutrovskaia S et al. *Nanomaterials* **11** 763 (2021)
17. Compañó R, Molenkamp L, Paul D J (Eds) "Technology Roadmap for Nanoelectronics", Technical Report, 2nd ed. (Brussels: European Commission, 2000) <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.33846.06727>
18. Downer M C et al. *Int. J. Thermophys.* **14** 361 (1993)
19. Onari S, Kontani H *Phys. Rev. Lett.* **128** 066401 (2022); arXiv:2011.01158
20. Pan B et al. *Sci. Adv.* **1** e1500857 (2015)
21. Matyushkin Ya et al. *Appl. Phys. Lett.* **120** 083104 (2022)
22. Wang Q et al. *Nat. Mater.* **15** 159 (2016)
23. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2005); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)
24. Абрикосов А А *Основы теории металлов* (М.: Физматлит, 2010); Пер. на англ. яз.: Abrikosov A A *Fundamentals of the Theory of Metals* (Mineola, NY: Dover Publ., 2017)
25. Аракелян С М и др. *Введение в фемтофотонику: фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов* (Под общ. ред. С М Аракеяна) (М.: Логос, 2015)
26. Багаев С Н и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **84** 1682 (2020); Bagayev S N et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **84** 1427 (2020)
27. Khorkov K S, Prokoshev V G, Arakelian S M *J. Adv. Mater. Technol.* **6** (2) 101 (2021)

28. Arakelian S M et al. *Opt. Quantum Electron.* **52** 202 (2020)
29. Khudaiberganov T A et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1164** 012008 (2019)
30. Chestnov I Yu, Khudaiberganov T A, Arakelian S M *J. Phys. Conf. Ser.* **1164** 012005 (2019)
31. Khudaiberganov T A, Chestnov I Yu, Arakelian S M *Appl. Phys. B* **128** 117 (2022)
32. Соболев М М и др. *Физика и техника полупроводников* **42** 311 (2008); Sobolev M M et al. *Semiconductors* **42** 305 (2008)
33. Антипов А А и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80** 896 (2016); Antipov A A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **80** 818 (2016)
34. Butko V Yu, DiTusa J F, Adams P W *Phys. Rev. Lett.* **84** 1543 (2000)
35. Skopelitis P et al. *Phys. Rev. Lett.* **120** 107001 (2018)
36. Kutrovskaya S et al. *Nano Lett.* **20** 6502 (2020)
37. Onari S, Kontani H *Phys. Rev. Lett.* **128** 066401 (2022)
38. Orekhov N, Logunov M *Carbon* **192** 179 (2022)
39. Kaiser K et al. *Science* **365** 1299 (2019)
40. Hashimoto T et al. *Sci. Adv.* **6** eabb9052 (2020)
41. Bongiovanni G et al. *Nanoscale Adv.* **3** 5277 (2021)
42. Whittaker A G *Science* **200** 763 (1978)
43. Прокошев В Г и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **61** 1560 (1997)
44. Сладков А М *Карбин — третья аллотропная форма углерода* (М.: Наука, 2003)
45. Heimann R B, Evsyukov S E, Kavan L (Eds) *Carbyne and Carbynoid Structures* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1999)
46. Guseva M B et al., US Patent 6,454,797 B2 (2022); Bloom J et al., US Patent 6,335,350 B1 (2002)
47. Sun Q et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1106 (2016)
48. Бабаев В Г и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (3) 16 (2004)
49. Rice M J et al. *Phys. Rev. B* **34** 4139 (1986)
50. Мисуркин И А, Овчинников А А *Успехи химии* **46** 1835 (1977); Misurkin I A, Ovchinnikov A A *Russ. Chem. Rev.* **46** 967 (1977)
51. Хвостов В В и др. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* (1) 78 (2012); Khvostov V V et al. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **67** (1) 71 (2012)
52. Leider H R, Krikorian O H, Young D A *Carbon* **11** 555 (1973)
53. Евсеев В Н, Кириллин А В, Шейндлин М А *Промышленная теплотехника* **4** (3) 87 (1982)
54. Кириллин А В и др. *Теплофизика высоких температур* **23** 699 (1985); Kirillin A V et al. *High Temp.* **23** 557 (1985)
55. Глухова О Е, Слепченков М М, Асанов К Р *Физика и техника полупроводников* **54** 1355 (2020); Glukhova O E, Slepchenkov M M, Asanov K R *Semiconductors* **54** 1616 (2020)
56. Hamad A H "Effects of different laser pulse regimes (nanosecond, picosecond and femtosecond) on the ablation of materials for production of nanoparticles in liquid solution", in *High Energy and Short Pulse Lasers* (Ed. R Viskup) (London: IntechOpen, 2016) <https://doi.org/10.5772/63892>
57. Shugaev M V et al. *MRS Bull.* **41** 960 (2016)
58. Ионин А А, Кудряшов С И, Самохин А А *УФН* **187** 159 (2017); Iomin A A, Kudryashov S I, Samokhin A A *Phys. Usp.* **60** 149 (2017)
59. Georgakilas V et al. *Chem. Rev.* **115** 4744 (2015)
60. Melezhyk A V, Tkachev A G *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **5** 294 (2014)
61. Liu P et al. *Nano Lett.* **8** 2570 (2008)
62. Mortazavi S Z, Parvin P, Reyhani A *Laser Phys. Lett.* **9** 547 (2012)
63. Пилипецкий Н Ф, Рустамов А Р *Письма в ЖЭТФ* **2** 88 (1965); Pilipetskii N F, Rustamov A R *JETP Lett.* **2** 55 (1965)
64. Cataldo F *Carbon* **42** 129 (2004)
65. Кресин В З, Овчинников Ю Н *УФН* **178** 449 (2008); Kresin V Z, Ovchinnikov Yu N *Phys. Usp.* **51** 427 (2008)
66. Kresin V V, Ovchinnikov Yu N *Phys. Rev. B* **73** 115412 (2006)
67. Bianco A et al. *Carbon* **132** 785 (2018)
68. Tasis D et al. *Chem. Rev.* **106** 1105 (2006)
69. Rao C N R et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 7752 (2009)
70. Kogan E *Graphene* **2** (2) 74 (2013)
71. Liu M et al. *ACS Nano* **7** 10075 (2013)
72. Casari C S et al. *Nanoscale* **8** 4414 (2016)
73. Kibis O V, Parfitt D G W, Portnoi M E *Phys. Rev. B* **71** 035411 (2005)
74. Kavan L et al. *Carbon* **33** 1321 (1995)
75. Kneipp K et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 3470 (2000)
76. Xiao J, Li J, Yang G *Small* **13** 1603495 (2017)
77. Reber C et al. *J. Phys. Chem.* **95** 2127 (1991)
78. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Физматлит, 2002); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
79. Zhao X et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401 (2003)
80. Chalifoux W A, Tykwinski R R *Nat. Chem.* **2** 967 (2010)
81. Ma C R, Xiao J, Yang G W *J. Mater. Chem. C* **4** 4692 (2016)
82. Kutrovskaya S V et al. *Sci. Rep.* **10** 9709 (2020)
83. Shaver J, Kono J *Laser Photon. Rev.* **1** 260 (2007)
84. Artyukhov V I, Liu M, Yakobson B I *Nano Lett.* **14** 4224 (2014)
85. Khoo K H et al. *Nano Lett.* **8** 2900 (2008)
86. Zanolli Z, Onida G, Charlier J-C *ACS Nano* **4** 5174 (2010)
87. Zeng M G et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 042104 (2010)
88. Akdim B, Pachter R *ACS Nano* **5** 1769 (2011)
89. Беланков А Б, Столбов В Ю *Сибирский журн. индустриальной математики* **8** (12) 12 (2005)
90. Bukharov D N, Kucherik A O, Arakelyan S M *J. Phys. Conf. Ser.* **1331** 012017 (2019) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1331/1/012017>
91. Bukharov D N et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1331** 012008 (2019) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1331/1/012008>
92. Arakelian S M et al., in *New Trends in Nonlinear Dynamics. Proc. of the First Intern. Nonlinear Dynamics Conf., NODYCON 2019* Vol. 3 (Eds W Lacarbonara et al.) (Cham: Springer, 2020) p. 121, https://doi.org/10.1007/978-3-030-34724-6_13
93. Richardella A et al. *Science* **327** 665 (2010)
94. Гантмахер В Ф *Электроны в неупорядоченных средах* 3-е изд. (М.: Физматлит, 2013); Пер. на англ. яз.: Gantmakher V F *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2005)
95. Игнатов А Н *Наноэлектроника. Состояние и перспективы развития* (М.: Флинта, 2012)
96. Драгунов В П, Неизвестный И Г, Гридчин В А *Основы наноэлектроники* (М.: Логос, 2011)
97. Праздников Ю Е и др. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* (5) 37 (2004); Prazdnikov Yu E et al. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **59** (5) 26 (2004)
98. Prazdnikov Yu E et al. *J. Russ. Laser Res.* **26** 245 (2005)
99. Prazdnikov Yu *J. Mod. Phys.* **2** 845 (2011)
100. Иваненко И П, Красношечков С В, Павликов А В *Физика и техника полупроводников* **52** 768 (2018); Ivanenko I P, Krasno-shchekov S V, Pavlikov A V *Semiconductors* **52** 907 (2018)
101. Bukharov D N, Kucherik A O, Arakelian S M *J. Adv. Mater. Technol.* **8** (3) 227 (2023)
102. Huang E W et al. *Science* **358** 1161 (2017)
103. Ferini G, Baratta G A, Palumbo M E *Astron. Astrophys.* **414** 757 (2004)
104. Лозовик Ю Е, Попов А М *УФН* **167** 751 (1997); Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Usp.* **40** 717 (1997)
105. Samyushkin V et al. *Opt. Quantum Electron.* **51** 394 (2019)
106. Yao K-X, Zhang Z, Chin C *Nature* **602** 68 (2022)
107. Briggeman M et al. *Science* **367** 769 (2020)
108. Faoro L, Feigel'man M V, Ioffe L *Ann. Physics* **409** 167916 (2019)
109. Punnoose A, Finkel'stein A M *Science* **310** 289 (2005)
110. Югай К Н *Вестн. Омского ун-та* (2) 104 (2013)
111. Wu H et al. *Nature* **604** 653 (2022)
112. Sedov E et al. *Sci. Rep.* **10** 8131 (2020)
113. Sedov E, Arakelian S, Kavokin A *Sci. Rep.* **11** 22382 (2021)
114. Chestnov I Y, Arakelian S M, Kavokin A V *New J. Phys.* **23** 023024 (2021)
115. Feynman R P, Hibbs A R, Styer D F *Quantum Mechanics and Path Integrals* Emended ed. (Mineola, NY: Dover Publ., 2010)
116. Frydman A *Physica C* **391** 382 (2003)
117. Kavokin A et al. *Superlattices Microstruct.* **111** 335 (2017)
118. Садаков А В, Соболевский О А, Пудалов В М *УФН* **192** 1409 (2022); Sadakov A V, Sobolevskii O A, Pudalov V M *Phys. Usp.* **65** 1313 (2022)
119. Marik S et al. *Phys. Rev. Mater.* **3** 060602 (2019)
120. Kang M et al. *Nat. Phys.* **18** 301 (2022)
121. Meng Y et al. *Nat. Commun.* **14** 2431 (2023)
122. Григорьев И С, Мейлихов Е З (Ред.) *Физические величины. Справочник* (М.: Энергоатомиздат, 1991); Пер. на англ. яз.:

- Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
123. Кучерик А и др. *Оптика и спектроскопия* **121** 285 (2016); Kucherik A et al. *Opt. Spectrosc.* **121** 263 (2016)
124. Смирнов Б М *УФН* **149** 177 (1986); Smirnov B M *Phys. Usp.* **29** 481 (1986)
125. Александров Д В, Галенко П К *УФН* **184** 833 (2014); Aleksandrov D V, Galenko P K *Phys. Usp.* **57** 771 (2014)
126. Wang E et al. *Nat. Commun.* **14** 7233 (2023)
127. Veselov D A et al. *J. Luminescence* **263** 120164 (2023)

Electrophysics of carbon 1D structures obtained in a laser experiment: models and demonstration

S.V. Garnov⁽¹⁾, D.V. Abramov^(2,*), D.N. Bukharov⁽²⁾, T.A. Khudaiberganov⁽²⁾, K.S. Khor'kov⁽²⁾, A.V. Osipov⁽²⁾, S.V. Zhirnova⁽²⁾, A.O. Kucherik⁽²⁾, S.M. Arakelyan⁽²⁾

⁽¹⁾ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs,
ul. Gorkogo 87, 600000 Vladimir, Russian Federation

E-mail: ^(*) awraam@mail.ru

Laser-induced carbon 1D structures and some of their electrophysical properties have been studied by means of computer simulations. Evidence of the possible emergence of a new allotropic phase of carbon (carbyne) produced through laser melting of graphite has been experimentally demonstrated. Methods for obtaining topological nanoclusters of controlled modifications using laser ablation are discussed, and the obtained images are presented. The main results of modeling 1D structures with fractal fragments are considered. Raman spectra with corresponding confirmation of the existence of laser-induced low-dimensional carbon structures are displayed. The structures discovered enable the development of next-generation elements and devices for nanoelectronics and nanophotonics based on new physical principles.

Keywords: 1D structures, laser melting of graphite, carbyne, laser ablation, modeling of fractal objects, 1D electrophysics, experimental demonstration

PACS numbers: **61.48.–c**, 79.20.Eb, **81.07.–b**

Bibliography — 127 references

Received 8 September 2023, revised 4 December 2023

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **194** (2) 115–137 (2024)

Physics – Uspekhi **67** (2) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.12.039620>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2023.12.039620>