

09,12

Особенности спектров комбинационного рассеяния света в области линии 2100 cm^{-1} углеродными образованиями в тонких градиентных пленках золота

© М.Е. Компан, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, В.Г. Малышкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 14 февраля 2023 г.

Принята к публикации 15 февраля 2023 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния линейных углеродных цепей (карбинов), локализованных в тонких пленках золота переменной толщины. Показано, что интегральная линия неоднородна, и выделены отдельные компоненты, интенсивность которых нетривиальным образом зависит от толщины пленки. Предложены качественные объяснения обнаруженных эффектов.

Ключевые слова: карбин, линейная аллотропия углерода, локализация на кластерах.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55299.19

1. Введение

Углерод — один из наиболее распространенных элементов. Он существует в различных формах, как на земле, так и космосе. На его основе строятся все известные формы жизни, в растительном и животном мирах, а также в мире микроорганизмов. В неорганическом мире углерод входит в состав различных соединений и существует в виде нескольких собственно углеродных аллотропий. Хорошо известны трехмерная и двумерная макроформы углерода — алмаз и графит, которые построены углеродом в sp^3 - и sp^2 -конфигурациях атомных орбиталей [1]. Отметим, что наиболее выраженной формой координированного sp^2 -углерода является графен [2]. Углеродные трубки [3] и даже фуллерены [4] могут рассматриваться как производные графена. Менее широко известно, что углерод может образовывать одномерные углеродные цепи, которые составлены атомами углерода с sp -гибридизацией орбиталей.

Между тем, тема одномерных углеродных цепочек имеет длительную историю. Первые попытки получения одномерных цепей из углерода восходят к XIX в. [5]. Одномерная углеродная цепь может строиться двумя путями: и как последовательность атомов, связанная двойными связями $=C=C=$ (кумулен), и как последовательность, соединенная чередующимися одно- и трехвалентными связями $\equiv C-C\equiv C-C\equiv$ (полиин). В литературе такие структуры получили название linear carbon chains (LCC). Если полииновая LCC терминируется атомами водорода, то эта частица также называется полиином. Существенный прогресс в исследованиях по данному направлению возник после работ Кудрявцева с соавторами [6,7], что позволило сформулировать более детальные вопросы. В частности, существенными были вопросы о длине цепей и о возможности образования из

одномерных цепей макроскопического материала. Такой материал принято называть карбин (carbyne). Признаки естественного образования макроскопических количеств карбина наблюдались в таких средах, как графит после ударных нагрузок, межзвездная пыль и метеориты, а также, возможно, он был найден в некоторых лабораторных опытах [8,9]. Тем не менее, в публикациях можно встретить использование термина „карбин“ и по отношению к углеродным цепям без конкретизации их длин.

Достаточно рано было установлено, что углеродные цепи должны иметь характерный признак в спектрах рамановского рассеяния. Тройная ковалентная связь $-C\equiv C-$ между атомами углерода должна характеризоваться характерной линией около 2100 cm^{-1} [10]. В современных работах данная линия обозначается как C-мода. Отметим, что в работе [11] указывается, что низкоэнергетическое крыло C-линии (1980 cm^{-1}) принадлежит рассеянию на кумуленах. Также было найдено, что точное положение линии может варьироваться в зависимости от числа звеньев и от фрагментов, присоединенных к терминальным звеньям углеродной цепи [12].

В описании положения других линий, отвечающих фрагментам с одиночной связью, и для цепи из атомов, связанных двойной связью ($=C=C= \equiv C-C\equiv$), имеются некоторые разногласия между различными авторами. Кроме того, в отличие от линии 2100 cm^{-1} , предлагаемые положения линий, соответствующие указанным выше фрагментам, в рамановских спектрах попадают в область, где находятся другие полосы — в частности, полосы аморфного углерода и линии углеродных материалов смешанного состава, например, [12]. Линия же 2100 cm^{-1} выгодно выделяется в спектре на почти гладком фоне и удобна для регистрации и последующего анализа результатов.

Оказалось, что рамановские спектры являются эффективным инструментом для изучения и идентификации углеродных цепей. В работе [13] была рассчитана длина ЛСС-цепи в зависимости от положения С-линии. В [14] на основе данных экспериментов была выведена зависимость, несколько отличающаяся от найденной в [13]. Также зависимости от длины цепей и типа терминальных звеньев наблюдалась и в других работах, например [15,16].

Одной из проблем при синтезе и исследовании *sp*-углеродных систем является их нестабильность. Например, пленки *sp*-углерода стабильны только в вакууме, тогда как водородно-терминированные полиины стабильны ограниченное время (\leq недели) и только в разбавленных водных растворах. Число звеньев ЛСС и их стабильность ограничивается реакциями сшивания между цепочками и реорганизацией атомов углерода из *sp*-гибридизации с образованием sp^2 - или sp^3 -углерода [15]. В последние годы было показано, что стабильное состояние одномерных углеродных цепей можно достичь, если терминальные звенья фиксированы на металлических кластерах [17,18].

В том случае, когда соседние атомы ($-C\equiv C-$) колеблются в противоположные стороны, колебание следует рассматривать как оптическую моду. В то же время, зависимость частоты колебания от длины фрагмента предполагает колебание, распространяющееся по длине цепи, и должно рассматриваться как акустическая мода. Теоретический расчет оптической и акустической ветвей фононного спектра был выполнен в [19]. В этой работе также было найдено, что положение С-линии, соответствующей оптическому колебанию, должно несколько меняться в зависимости от длины углеродной цепи. Таким образом, вопрос о положении С-линии и, возможно, о ее компонентах требует дальнейшего изучения. С учетом того, что на положение линии могли влиять различные факторы, задача является достаточно сложной. Это определило направление дальнейших исследований в настоящей работе.

2. Образцы и экспериментальная техника

Образцы для опытов по рассеяния света углеродными цепями создавались в единой процедуре с напылением пленок золота. В работе [20] нами было показано, что использующаяся технология напыления тонких пленок обеспечивает золотые кластеры близкого размера (20–30 nm).

Мы полагаем, что в данном случае точный размер наночастиц золота не является определяющим фактором, поскольку в любом разумном случае размер и масса углеродного атома в цепочке много меньше размера и массы золотых частиц. Более существенным, на наш взгляд, является расстояние между золотыми частицами. Это подразумевает, что углеродная цепь

может фиксироваться на кластерах с обоих концов. Такое предположение согласуется с результатами DFT-расчетов, проведенных в [21], где показано, что углеродные кластеры на металле более энергетически выгодны, если они закреплены на плоскости.

Для получения образцов с различным расстоянием между частицами золота были изготовлены пленки с градиентом толщины слоя золота.

Образцы для экспериментов — пленки золота с градиентом толщины напыляли методом магнетронного распыления на постоянном токе золотой мишени чистотой 99.9 на установке МСМ-100 (Ю.Корея) с откачкой форвакуумным насосом на стандартные стекла для микроскопических исследований размером $76 \times 10 \times 1.2\text{ mm}$. Перед нанесением металлического слоя подложки отмывались в изопропанол в ультразвуковой ванне с последующей промывкой деионизованной водой и сушкой в сушильном шкафу.

Распыление золота проводилось в атмосфере остаточного воздуха и аргона чистотой 99.9 при давлении $1-3 \cdot 10^{-2}\text{ mm Hg}$, токе 40–70 mA при комнатной температуре. Диаметр зоны эрозии на мишени составлял 45 mm. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 19 mm. Магнитная система выполнена из постоянных магнитов Sm–Co. Время распыления — 40–80 с. Градиент толщины слоя золота создавался за счет расположения подложек на разном расстоянии от мишени и под разными углами от направления на геометрический центр распыления. Диапазон изменения расстояний составлял от 19 до 65 mm и углов — от 0 до 70°. При этом достигнуты изменения толщин от сплошной пленки толщиной 10 nm в точке против геометрического центра мишени до практически нуля в наиболее удаленной точке образца. Локальные толщины разных точек пленок золота для конкретных образцов оценивались пропорционально относительно толстой референтной пленки (более 100 nm), нанесенной при тех же условиях и расположении подложки. Толщина и профиль референтной пленки измерялись компьютерным комплексом на основе интерферометра МИИ-4.

Источником углерода в разрядной камере служили пары масла ULVAC SMR-100 с характеристиками: химическая формула $(CH_2)_n$, $20 \leq n \leq 40$, давление пара при 25°C — менее $4 \cdot 10^{-1}\text{ Pa}$, плотность — $0.87\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, вязкость при 40°C — 50 cSt.

Мы считаем, что углеродные структуры в нашем случае могли изначально формироваться в атмосфере электрического разряда в наполнявшем камеру газе. Имеется достаточное количество работ, подтверждающих возможность образования углеродных структур из паров углеводородов в электрическом разряде [22–25]. В частности, в [23] в образовавшемся в разряде продукте было зафиксировано образование полиинов.

Регистрация спектров рассеяния осуществлялась с помощью модульного микрорамановского спектрометра HORIBA-JOBIN-YVON MRS360. Для возбуждения

рассеяния использовался He–Ne-лазер с длиной волны 632.81 nm. Более подробно система регистрации описана в [20,26].

3. Экспериментальные результаты и обработка (выделение компонент)

Как указано в [26], в наших экспериментах уединенную линию около 2100 cm^{-1} удавалось наблюдать в спектрах рамановского рассеяния тонкими островковыми пленками золота. Использование различающихся между собой золотых пленок предоставляло гибкий инструмент для исследования характеристик С-линии, хотя, безусловно, добавляло и дополнительный фактор неопределенности.

В опытах с пленками с градиентным нанесением золота было обнаружено, что, действительно, интенсивность и форма линии связаны с толщиной золотого покрытия. Сразу отметим, что достаточная интенсивность рамановского излучения в области около 2100 cm^{-1} наблюдалась только на пленках с самой незначительной толщиной, т. е. у островковых, практически прозрачных.

На основании данных РЭМ и AFM из [20,26] можно заключить, что отдельный кластер золота в пленке имеет следующие размеры: диаметр 20–30 nm и толщину 1–2 nm. При такой оценке в области образца, расположенной под геометрическим центром мишени, толщина пленки в 10 nm набирается из 5–10 слоев кластеров.

На рис. 1 показаны зависимости толщины пленки (кривая 1) и обобщенная по нескольким образцам зависимость интенсивности рамановского сигнала (кривая 2) от координаты исследуемой точки на образце. Координата определена как расстояние от проекции геометрического центра мишени на подложкодержатель до исследуемой точки на поверхности образца.

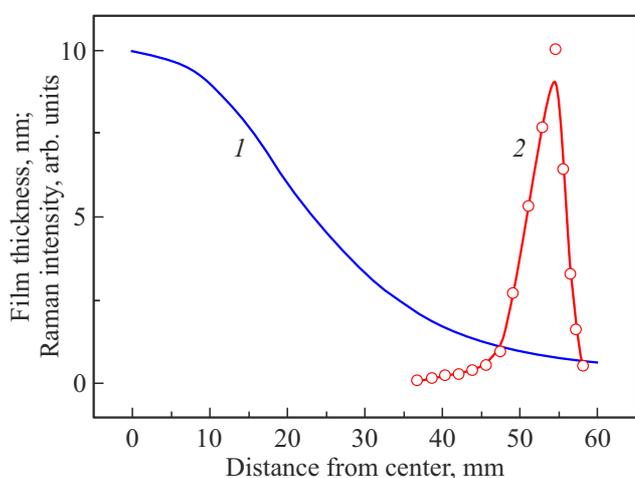


Рис. 1. Зависимости толщины пленки золота (кривая 1) и интенсивности рамановского сигнала, полученного в эксперименте (кривая 2) от координаты точки измерения на образце.

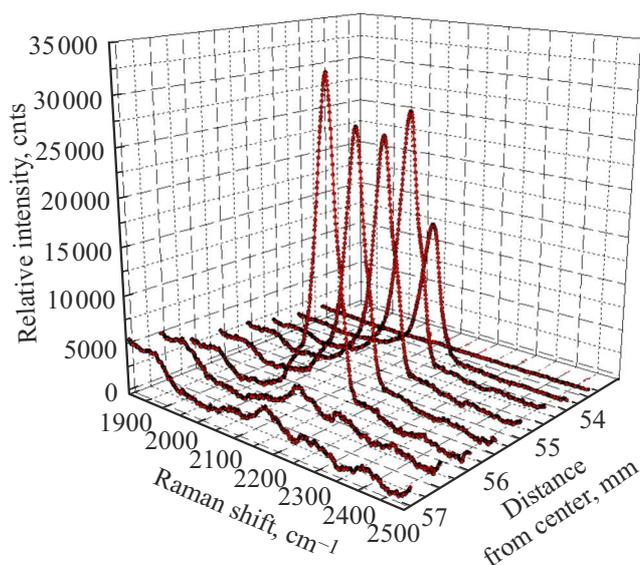


Рис. 2. Профиль С-линии в спектрах рамановского рассеяния для последовательности точек на одном из образцов с градиентом толщины.

Общий ход зависимости интенсивности рассеяния понятен. На краю подложки, удаленном от центра напыления, где кластеры в пределе отсутствуют, интенсивность сигнала ниже порога детектирования. По мере увеличения толщины пленки сигнал растет и затем снова падает. Во втором случае падение интенсивности ниже порога обнаружения легко объясняется тем, что кластеры сливаются в сплошную пленку, что делает маловероятным усиление сигнала за счет эффекта поверхностного усиления рамановского рассеяния (SERS). Возможно также, что сплошные пленки менее эффективны для закрепления углеродных цепей. Такой качественный подход вполне объясняет ход наблюдаемой нами зависимости амплитуды рамановского сигнала от положения точки измерения на образце.

Диапазон расстояний (от центра распыляемой мишени), при которых наблюдается рамановский сигнал, для всех исследованных образцов в нашем случае составлял от 50 до 57 mm. Этому диапазону расстояний соответствует диапазон толщин пленок от 1 до 0.7 nm. Вне этого диапазона интенсивность рамановского сигнала менее уровня шумов установки.

Полоса рамановского излучения в области С-линии была неоднородной и представляла собой суперпозицию нескольких компонент. На рис. 2 показаны спектры, полученные из различных точек на одном из образцов. Для показанных спектров была проведена процедура деконволюции и выявлены основные компоненты. Для предварительного выделения параметров компонент использовалось программное обеспечение, прилагаемое к рамановскому спектрометру HORIBA-JOBIN-YVON. Автоматическое определение параметров компонент оказалось недостаточным, и дальнейшее уточнение осуществ-

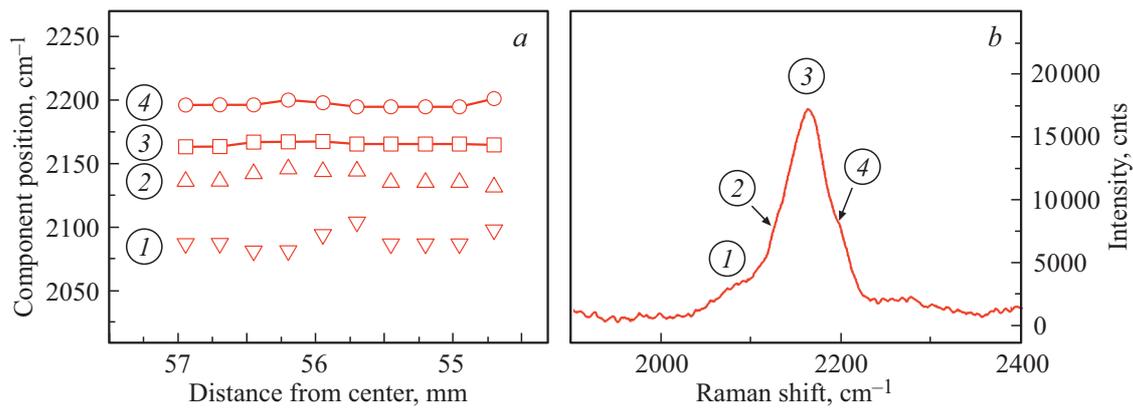


Рис. 3. *a* — положения отдельных спектральных компонент С-линии в зависимости от положения точки измерения на образце с градиентом толщины; *b* — пример интегрального спектра на одной из точек на образце с указанием положений вычисленных компонент.

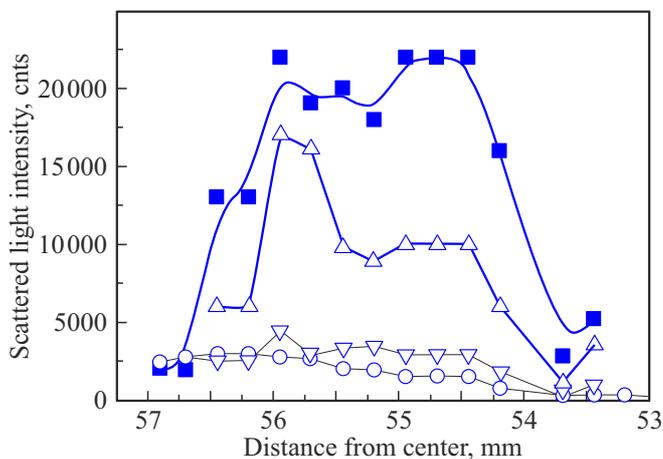


Рис. 4. Зависимость интенсивности компонент С-линии от положения измеряемой точки на образце. Условные знаки соответствуют использованным на рис. 3.

лялось путем ручной вариации параметров компонент. Уточнение проводилось до совпадения экспериментального и синтезированного спектров с точностью до уровня шума экспериментальных кривых.

Зависимости интенсивностей этих компонент от положения точки измерения на образце существенно отличаются. Полоса колебания с меньшей энергией (2145 cm^{-1}) имеет довольно острый максимум интенсивности вдоль по градиенту толщины. Интенсивность компоненты около 2170 cm^{-1} , напротив, максимальна для области с координатой примерно 54.5 mm . Это проявляется и на интегральной характеристике интенсивности С-полосы (рис. 2), которая имеет острый максимум в точке с координатой примерно 55 mm . Несколько менее выражено, но компонента 2080 cm^{-1} также имеет максимум в области около 56 mm , в той же области, где максимальна линия 2145 cm^{-1} .

На следующих рисунках приведены результаты процедуры разложения спектров на отдельные составляющие.

На рис. 3 показана зависимость спектральных положений отдельных компонент в зависимости от положения точки на образце с градиентом толщины (рис. 3, *a*); на рис. 3, *b* приведен пример спектра интегральной полосы с указанием положений отдельных компонент (для одной из точек на образце). Приведены данные, полученные для аппроксимации экспериментальных спектров четырьмя наиболее значимыми компонентами. На рис. 4 показана зависимость интенсивности компонент С-линии от того же параметра.

Прежде всего, отметим, что экспериментальные спектры для различных точек на градиентном образце удаётся удовлетворительно описать с помощью четырех компонент, которые почти не изменяют свое спектральное положение по всему образцу. В то же время интенсивность этих компонент существенно зависит от точки в образце, в которой регистрируется спектр. В основном спектр формируется двумя интенсивными компонентами, около 2145 и 2170 cm^{-1} . Две другие компоненты вносят относительно малый вклад в профиль С-линии.

4. Обсуждение результатов

Прежде всего, следует заметить, что имеющиеся работы по рамановскому рассеянию одномерными углеродными цепочками и по зависимости положений линий от длины выполнены на объектах, сильно отличающихся от тех, которые использовались в настоящей статье. В работах [14,16] и других исследования проводились на идентифицированных фрагментах карбиновых цепей с химическим замыканием терминальных звеньев. В нашем случае не было намеренной фиксации терминальных звеньев и сепарирования фрагментов по длине: объектами исследования были самосформированные карбиновые фрагменты, локализованные на островках напыленной золотой пленки.

Наиболее неожиданным результатом данной работы является сочетание стабильного спектрального положе-

ния компонент (по точкам вдоль градиента напыления) и острая зависимость интенсивности этих компонент от того же фактора. Также к числу факторов, требующих объяснения, относится и преобладающая роль в формировании интегральной линии всего двух компонент.

Совокупность наблюдавшихся фактов может быть качественно объяснена в рамках модели, рассматривающей формирование карбиновых фрагментов и локализацию их на кластерах как не вполне совпадающие процессы. „Не вполне совпадающие“ в данном контексте подразумевает, что оба процесса достаточно случайны, и формирование углеродных цепей может проходить и в среде электрического разряда в газе и продолжаться на подложке. Существование преобладающих компонент вместо непрерывного их распределения по длине было обнаружено в работах [22,23], где показано самоформирование в электрическом разряде нескольких преимущественных типов карбоновых фрагментов с конкретными длинами. (Дополнительно: в [22,23] атмосфера разряда была аналогична использовавшейся у нас: аргон + углеводородный газ.) В работе [27] также наблюдались (ТЕМ) фрагменты карбинов преимущественно одного размера: 10–13 звеньев. То, что карбиновые фрагменты могут формироваться именно в атмосфере разряда, представляется естественным, поскольку энергия токов разряда может обеспечивать преодоление активационных энергий необходимых процессов.

Зависимость интенсивностей компонент может определяться различными факторами. Как уже указывалось, фрагменты, локализующиеся на кластерах золота на подложке, достаточно стабильны [17,18]. Это, в первую очередь, обеспечивает существование стабильных углеродных цепей, сигнал которых детектируется. Подтверждением этому служит также то, что С-линии наблюдались в наших экспериментах и на образцах, изготовленных месяцами ранее.

Необходимо учесть, что, в том числе, интенсивность линии рассеяния должна формироваться за счет SERS. Однако учтем: SERS — это локальный эффект; каждый кластер обеспечивает усиление излучения в его непосредственной окрестности. Если, как предполагается, мы наблюдаем сигнал от фрагментов карбина, закрепленных на золотых кластерах, каждый фрагмент цепи закреплен на паре кластеров, что обеспечивает некий общий уровень усиления сигнала рассеяния для всех закрепленных фрагментов. Поэтому мы полагаем, что эффект SERS должен слабо влиять на профиль интегральной линии рассеяния.

Уже предполагалось, что расстояние между металлическими кластерами может быть существенным фактором, определяющим длины углеродных цепей. Обсудим это. Представляется очевидным, что фрагмент, закрепленный с двух концов цепи, по сравнению с закреплением одной стороны, должен быть более стабильным. Более того, такой фрагмент уже имеет фиксированную длину и не участвует во взаимодействии через терминальные звенья. В таком случае он является

более добротной колебательной системой, что должно проявиться в более интенсивной и узкой линии в рамановском спектре. Формулируя кратко: будем считать, что основной вклад в наблюдаемую линию дают фрагменты, закрепленные с двух сторон на золотых кластерах.

Тогда на качественном уровне можно объяснить зависимость интенсивностей компонент интегральной линии от места на образце, где регистрируется спектр. В области самой тонкой пленки, где рассеяние только начинает проявляться, кластеров мало и среднее расстояние между ними велико. Это означает, что фрагменты карбинов, осевшие на дальнем конце подложки, могут не найти места закрепления, или не найдутся пары кластеров на достаточно близком расстоянии.

Для точек, лежащих несколько ближе к центру напыления, среднее расстояние между парами кластеров может быть достаточно для закрепления на паре кластеров, однако среднее расстояние между кластерами еще относительно велико. Фрагменты цепи, локализованные на такой паре кластеров, имеют в среднем относительно большую длину. И, в соответствии с качественными выводами работ [13–15], соответствующая им компонента интегральной линии находится со стороны меньших энергий. По мере продвижения в сторону более толстой пленки плотность кластеров возрастает, среднее расстояние между ними уменьшается — и интенсивность возрастает у более энергичных компонент. Такая модель позволяет объяснить ход семейства кривых на рис. 4.

Можно провести некоторые дополнительные качественные соображения, характеризующие связь толщины пленки и интенсивность сигнала рассеяния. Будем полагать, что кластеры золота формируются на подложке независимо от углеродной компоненты. Их плотность пропорциональна толщине пленки в данной точке (локальное распределение, тем не менее, случайно). Углеродные цепи формируются частично в газе, но, возможно, формирование (сшивание цепей) продолжается на подложке, с последующей локализацией на металлических кластерах. Основной сигнал рамановского рассеяния обеспечивают цепи, локализованные на золотых кластерах обоими концами. Тогда та область на образце, в которой расстояния между кластерами порядка преимущественной длины цепей, и явится областью, в которой будет регистрироваться максимальный сигнал определенной компоненты линии рамановского рассеяния. Ссылки на различные опубликованные работы, подтверждающие правомерность сделанных предположений, приведены ранее.

Оценим расстояние между кластерами золота, исходя из имеющихся экспериментальных данных о распределении толщины пленки золота по образцу (рис. 1).

В рамках предположения о макроскопически регулярном расположении кластеров золота на подложке, диапазон расстояний между кластерами для изменения координат 50–57 nm составляет порядка 0–14 nm в зависимости от предположения о размерах кластеров золота.

Оценки показывают, что наблюдаемый нами максимум сигнала рамановского рассеяния соответствует наиболее вероятным длинам молекул карбина в диапазоне 5–10 nm. Это довольно большое расстояние, по сравнению с длиной C–C связи — одинарной (0.154 nm), двойной (0.133 nm), тройной (0.120 nm). Тем самым, карбиновая молекула (углеводородная молекула, содержащая хотя бы одну тройную связь) при линейной конфигурации должна состоять из 33–65 молекул углерода. Это довольно много, хотя ТЕМ-изображения длинных цепей можно найти в литературе, например, [18]. Полученную в наших оценках длину карбиновой цепи возможно получить при полимеризации предварительно ионизированных 2–3 молекул паров масла.

Заметим еще раз, что, рассуждая таким образом, мы не рассматриваем формирование фрагментов карбина собственно на подложке. Но это как раз совпадает с высказанным ранее предположением той модели, что фрагменты цепей преимущественно могут формироваться еще в разряде, в газе, и с почти одинаковой вероятностью могут локализоваться в любой части подложки. По умолчанию это соответствует тому, что положение пика интенсивности рамановского отклика зависит лишь от наличия и расположения кластеров.

5. Заключение

Получены спектры рамановского рассеяния в области 2100 см^{-1} (С-моды) одномерными углеродными цепями, локализованными на тонких островковых пленках золота. Обнаружена сложная зависимость интенсивности рассеяния от толщины пленки. Рассчитаны положения отдельных компонент С-линии при регистрации спектров в точках с различной толщиной золотых пленок. Оценки показывают, что область максимума интенсивности компонент с меньшей энергией (меньшим рамановским сдвигом) находится в области большего среднего расстояния между золотыми кластерами, в согласии с [13–15] и с нашими предположениями, что компоненты С-линии соответствуют разным длинам углеродных цепей, локализованных на парах кластеров с разным удалением друг от друга.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Yang. Mater. Sci. Eng. Rep. **151**, 100692 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100692>
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 5696, 666 (2004).
- [3] S. Iijima. Nature **354**, 6348, 56 (1991).
- [4] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 6042, 162 (1985).
- [5] A. Baeyer. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 1, 674 (1885).
- [6] В.В. Коршак, В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Р.Х. Усенбаев. Докл. АН СССР **136**, 6, 1342 (1961).
- [7] А.М. Сладков, В.И. Касаточкин, В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев. Диплом на открытие № 107. Бюлл. 6 (1972).
- [8] A.E. Goresy, D. Donnay. Science **161**, 3839, 363 (1968).
- [9] R. Hayatsu, R.G. Scott, M.H. Studier, R.S. Lewis, E. Anders. Science **209**, 4464, 1515 (1980). <https://doi.org/10.1126/science.209.4464.1515>
- [10] К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. Изд-во ИЛ, М. (1952). 466 с. [К. Kohlrausch. Raman Spectra. IL, Moscow (1952)].
- [11] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani. Phys. Rev. Lett. **89**, 28, 285506 (2002).
- [12] Н.Н. Мельник, Д.Ю. Коробов, О.С.Пляшечник, О.С. Савранский. Кр. сообщения по физике **40**, 7, 24 (2013).
- [13] L. Kavan, J. Kastner. Carbyne and Carbynoid Structures. P. 343–356 (1999). DOI: 10.1007/978-94-011-4742-2_23
- [14] K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada. Synthetic Metals **17**, 1–3, 557 (1987).
- [15] A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. Li Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, C.S. Casari. Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 480 (2015). <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.49>
- [16] R.R. Tykviski, W. Chalifoux, S. Eisler, A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, G. Zerbi. Pure Appl. Chem **82**, 4, 891 (2010). <https://doi.org/10.1351/pac-con-09-09-04>
- [17] H. Kim, P. Tarakeshwar, N.M. Fujikado, K. Evraets, A.K. Jones, M. Meneghetti, P.R. Buseck, S.C. Sayres. J. Phys. Chem. C **124**, 35, 19355 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05014>
- [18] S. Kutrovskaya, I. Chestnov, A. Osipov, V. Samyshkin, I. Sapagina, A. Kavokin, A. Kucherik. Sci. Rep. **10**, 1, 9709 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65356-8>
- [19] A. Milani, M. Tommasini, D. Fazzi, C. Castiglioni, M. del Zoppo, G. Zebri. J. Raman Spectroscop. **39**, 2, 164 (2008). <https://doi.org/10.1002/jrs.1850>
- [20] М.Е. Компан, С.Е. Никитин, Б.-А.Т. Мелех, А.В. Нашекин. ФТТ **59**, 12, 2409 (2017). / М.Е. Компан, С.Е. Никитин, В.А.-Т. Мелех, А.В. Нашекин. Phys. Solid State **59**, 12, 2436 (2017).
- [21] J. Gao, Q. Yuan, H. Hu, J.X. Zhao, F. Ding. J. Phys. Chem. C **115**, 36, 17695 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp2051454>
- [22] M. Jiménez-Redondo, I. Tanarro, R.J. Peláez, L. Díaz-Pérez, V.J. Herrero. J. Phys. Chem. A **123**, 38, 8135 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06399
- [23] D. Li. HAL ID: tel 02899601, NNT:2019PSLE059 tel-02899601 (2020).
- [24] A.T. Sobczyk, A. Jaworek. Appl. Sci. **11**, 13, 5845 (2021).
- [25] G.V. Abramov, A.N. Gavrilov. Adv. Mater. Technol. **1**, 21 (2019). DOI: 10.17277/amt.2019.01.pp021-034
- [26] М.Е. Компан, О.И. Коныков, С.Е. Никитин, А.В. Анкудинов. ФТТ **64**, 4, 505 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52191.260/10.21883/PSS.2022.04.53506.260
- [27] T.V. Pavlova, S.L. Kovalenko, K.N. Eltsov. arXiv:1712.05313 (2017).

Редактор Е.В. Толстякова