

УДК 549.211, 523.681.8

DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННОМ УГЛЕРОДНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ИМПАКТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В.В. Уляшев¹, Т.Г. Шумилова¹, Б.А. Кульницкий², С.И. Исаенко¹, В.Д. Бланк²

¹*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167610 Россия;
vaskom77@mail.ru*

²*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ),
ул. Центральная 7а, г. Троицк, г. Москва, 108840 Россия*

EXPERIMENTAL MODELING OF PHASE TRANSFORMATIONS IN A WEAKLY ORDERED CARBON SUBSTANCE UNDER IMPACT TREATMENT

V.V. Ulyashev¹, T.G. Shumilova¹, B.A. Kulnitskiy², S.I. Isaenko¹, V.D. Blank²

¹*Institute of Geology Komi SC UB RAS, ul. Pervomayskaya 54, Syktyvkar, 167610 Russia;
vaskom77@mail.ru*

²*Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, ul. Tsentral'naya 7a, Troitsk,
Moscow, 108840 Russia*

В статье представлены результаты экспериментального моделирования ударного (импактного) преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества на примере воздействия короткоимпульсным лазерным излучением на стеклоуглерод. В процессе экспериментов достигнуты экстремально высокая температура ~14500 К и давление ~300 ГПа, соизмеримые с температурами и давлениями, сопровождавшими образование крупных метеоритных кратеров на поверхности Земли. На основе анализа продуктов преобразования вещества мишени установлено плавление стеклоуглерода, его последующая солидификация, частичная кристаллизация при остывании и формирование полифазных композитов, содержащих гексагональный нанокристаллический графит, полые луковичноподобные и одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры. Полученные продукты синтеза, в том числе, высокобарические углеродные полимеры и полые луковичные фуллереноподобные структуры представляют интерес в качестве углеродных материалов, образовавшихся при ультравысоких давлениях и температурах. Результаты экспериментального моделирования могут быть также использованы для сравнения с продуктами природного происхождения с целью объяснения механизмов образования природных высокобарических углеродных композитов по неграфитовому прекурзору.

Илл. 7. Табл. 1. Библ. 64.

Ключевые слова: импактный метаморфизм, короткоимпульсное лазерное воздействие, трансформация, плавление углерода, стеклоуглерод, графитизация, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

The results of experimental modeling of impact transformation of weakly ordered carbon substance by short-pulse laser radiation on glassy carbon are presented. The experiments yielded extremely high temperatures of ~14500 K and pressures of ~300 GPa, which are comparable

with temperatures and pressure of the formation of large Earth's meteorite craters. The analysis of the transformation products of a target substance showed melting of glassy carbon, its further solidification, partial crystallization upon cooling and formation of polyphase composites, which contain hexagonal nanocrystalline graphite and hollow onion-like and one- and two-layer fullerene-like structures. The synthetic products, including high-pressure carbon polymers and hollow onion-like multi-layer fullerene-like structures are of interest as carbon materials, which form at ultrahigh pressures and temperatures. The results of experimental modeling can also be used for the comparison with natural products to explain the formation of natural high-pressure carbon composites after non-graphite precursor.

Figures 7. Tables 1. References 64.

Key words: impact metamorphism, short-pulse laser exposure, transformation, carbon melting, glassy carbon, graphitization, high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

Введение

Падение крупных космических тел на поверхность Земли приводит к образованию больших метеоритных кратеров (астроблем). Ударная волна создает огромный скачок давления и температуры, приводя к деформации, трансформации, плавлению и испарению вещества мишени (Melosh, 1989; French, 1998; French, Koeberl, 2010; Kenkmann et al., 2014). Результаты воздействия ударных волн на силикатные горные породы и породообразующие минералы изучены весьма детально (Stoffler, 1971; Stoffler, Langenhorst, 1994; Wackerle, 1962), в том числе изучено образование высокобарических фаз – коэсита и стишовита (Chao et al., 1960; Масайтис и др., 1979; Соболев, 2006; Лютоев, Тихомирова, 2008).

Особый интерес к процессам ударного метаморфизма вызывает возможность образования из углеродистого вещества импактных алмазов (Вишнеvский, 2007; Масайтис и др., 1998), имеющих ценные механические свойства – аномальную твердость и высокий коэффициент истирания. В связи с этим они рассматриваются как ценный технический материал. Существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах (Melosh, 1989; Масайтис и др., 1979; Вишнеvский, 2007; Масайтис и др., 1998; Масайтис и др., 1972; Вишнеvский и др., 1997; Langenhorst, Deutsch, 1998). Благодаря детальным исследованиям природных продуктов импактного метаморфизма и экспериментальным исследованиям принято считать, что импактные алмазы являются результатом твердофазной трансформации графита (по бездиффузионному механизму) при давлениях более 30 ГПа (Курдюмов и др., 2012).

Однако в процессе импактного метаморфизма воздействию и изменению может подвергаться

не только графит, но и слабоупорядоченное углеродное вещество осадочных пород (в т.ч. угли, углистое, углефицированное и рассеянное органическое вещество), что было установлено в связи с импактитами Карской астроблемы (Езерский, 1982, 1986). На данный момент известны лишь две астроблемы – Карская и Усть-Карская (Пай-Хой, Россия), в которых выявлены апоугольные алмазы, активно изучавшиеся в 80-х годах XX века (Езерский, 1982, 1986). Детальные исследования апоугольной разновидности алмазов и сопутствующей углеродной минерализации на современном уровне аналитических исследований возобновлены только в последние годы (Shumilova et al., 2018, 2019; Shumilova, Isaenko, 2019, 2020; Уляшев и др., 2018а, 2018б). При этом механизмы преобразования угля в ходе импактного воздействия и особенности формирования алмаза из слабоупорядоченных углеродистых веществ на данный момент не до конца ясны. Имеющиеся экспериментальные работы показывают, что давления для преобразования слабоупорядоченного углерода до алмазной фазы должны превышать 60 ГПа (Боримчук и др., 1991; Корочанцев, 2004; Мартиросян, 2014), что существенно выше, чем требуется для трансформации графита в алмаз.

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях дает возможность смоделировать механизм преобразования вещества природных объектов, подверженных интенсивному воздействию. Эксперименты по ударному сжатию в условиях лаборатории, как правило, производятся посредством ударных процессов с использованием в качестве стартовых материалов взрывчатых веществ (Корочанцев, 2004), а также путем механического импульса. В то же время, аналогом природных импактных процессов на микроуровне мо-

жет служить локальное лазерное воздействие на поверхность исследуемого образца. Подобное экспериментальное моделирование широко применяется в зарубежной практике (Langenhorst, Stoffler, 1994; Langenhorst, 2002; Boustie et al., 2008; Langenhorst, Deutsch, 2012), особенно активно в последние годы.

Лазерная обработка относится к локальным методам термического воздействия с помощью высококонцентрированных источников нагрева. При воздействии короткоимпульсного лазерного излучения на поверхности вещества создаются сверхвысокие температуры (порядка нескольких десятков тысяч К) за счет большой плотности энергии излучения $\geq 10^8$ Вт/см² и кратковременного воздействия импульса – 10^{-6} с. Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме приповерхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. При сверхскоростном расширении плазмы в приповерхностной области могут возникать очень большие давления – до 500 ГПа и выше, как при взрыве (Григорьянц, Сафонов, 1987; Gerasimov et al., 1999; Бурдонский и др., 2013). Таким образом, создаваемые экспериментальные условия близки по своим физическим параметрам к ударному метаморфизму, происходящему при падении крупных космических тел, сопровождающихся формированием гигантских метеоритных кратеров (Melosh, 1989).

Данная работа направлена на изучение продуктов воздействия высокоэнергетического лазерного излучения на стеклоуглерод, использованный в качестве модельного стартового вещества с известными физико-механическими параметрами и физическими свойствами, необходимыми для расчетов условий преобразования. Полученные результаты важны для понимания процессов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества в ходе импактного метаморфизма в природных условиях и использования продуктов синтеза в качестве потенциальных углеродных материалов. Конечные продукты изучались высокоразрешающими локальными методами исследования.

Объект исследования и методика эксперимента

В качестве материала мишени для экспериментальных работ использовался стеклоуглерод (СУ) – синтетический аналог природного шунгитового материала (СУ-2000). Данное вещество обладает разупорядоченной структурой и достаточно высоко-

кой чистотой, содержание примесей < 1 мас. % (Haris, 1997; 2004; 2005; Pesin, 2002). Дополнительным фактором в пользу выбора этого модельного вещества является всесторонняя изученность его физических параметров, что позволяет рассчитать параметры температуры и давления ударного воздействия.

Стеклоуглерод представляет собой твердое вещество с очень низкой пористостью, что придает ему химическую инертность к активным окислителям при высоких температурах в агрессивных средах (Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984; Pesin, 2002). Основным структурным мотивом СУ являются стопки узких графитоподобных слоев, образующих извилистые, связанные между собой ленты, замкнутые образования (Haris, 1997). Поровые пространства образуются лишь между стопками графеновых слоев или внутри замкнутых луковичноподобных фрагментов структуры. При этом первичная внутренняя структура СУ отражает особенности строения исходной фенолформальдегидной смолы, которая используется в качестве прекурсора при производстве стеклоуглерода. Пространственное расположение графитоподобных лент определяется ориентацией первичной цепи исходного полимера, не меняется даже при воздействии очень высоких температур (до 3300 К) и делает СУ устойчивым к термообработке, что позволяет отнести его к неграфитизируемому веществу (Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984).

Для экспериментальной работы изготавливались пластины размером около 1.5×1.5 см². Чтобы исключить возможность окисления во время воздействия лазерного излучения, образцы помещались в сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на кронштейн на расстоянии 0.5 м от источника излучения. Далее модельный материал облучался рубиновым лазером ГОР-100М с интенсивностью плотности потока излучения порядка 6×10^8 Вт/см² однократным импульсом длительностью $\sim 5 \times 10^{-4}$ с. После облучения комплексом методов детально анализировались не только участки, подвергшиеся высокоэнергетическому воздействию, но и незатронутые воздействием лазера области пластин стеклоуглерода.

Методы исследования

Изучение продуктов синтеза первоначально проводилось на базе ЦКП «Геонаука» (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) методами рамановской спектроскопии, сканирующей электрон-

ной и атомно-силовой микроскопии. Образцы исследованы на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (HoribaJobinYvon) с использованием внешнего Ag⁺-лазера (λ 488 нм, мощность 1.2 мВт). В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм (размер конфокального отверстия 300 мкм, щель 100 мкм). Время экспозиции КР-спектра – 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра – 3, диапазон регистрации спектров – 100–4000 см⁻¹. Спектры регистрировались при комнатной температуре. Морфологические особенности изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Напыление образца углеродом не производилось во избежание вклада техногенного углерода.

Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены на приборе Integra Prima (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме для анализа морфологии поверхности области воздействия. Использовались сверхострые кремниевые кантеливеры SSSNCH (наносенсоры) (резонансная частота – 330 кГц, радиус наконечника – 2–4 нм, константа жесткости – около 35 Н/м). Методика измерения размеров подробно описана в работе (Giessibl, 2003). Наноструктурные особенности детально изучены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2010 при напряжении 200 кВ (ТИС-НУМ). В процессе пробоподготовки углеродное вещество извлекалось из приповерхностной области кратера при помощи препарационной иглы под бинокулярным оптическим микроскопом. Далее вещество измельчалось между двумя предметными стеклами с последующим приготовлением суспензии на основе этилового спирта, которую наносили микропипеткой на сетку с перфорированной углеродной пленкой.

Результаты исследований

Сканирующая электронная микроскопия.

Короткоимпульсное лазерное воздействие привело к значительному изменению морфологии поверхности пластины СУ. Интенсивные преобразования наблюдались как оптически, так и с помощью электронной микроскопии. В области воздействия образовалась система микрократеров размером около 0.5×0.5 мм² (рис. 1). Максимальная глубина кра-

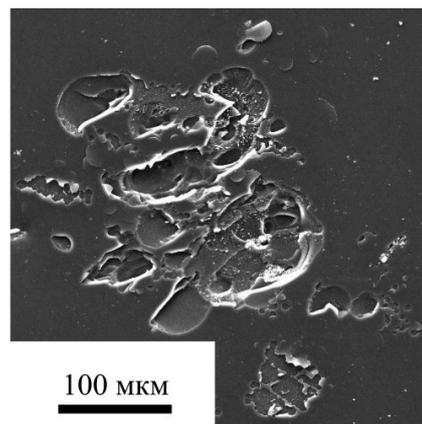


Рис. 1. Область воздействия лазерного импульса на поверхность СУ по данным СЭМ.

Fig. 1. Impact area of laser pulse on glassy carbon surface according to SEM.

теров относительно поверхности пластины в экспериментах составила около 70 мкм (рис. 1).

Поверхность исходного СУ имеет гладкий рельеф. Область воздействия характеризуется выраженным рельефом. На поверхности наблюдаются кратеры неопределенной формы размером от 20 до 100 мкм (в среднем около 50 мкм) (рис. 2а). В целом, микрократеры имеют уплощенное дно, но при большем увеличении отличаются морфологически.

По данным СЭМ одни кратеры характеризуются текстурой с плавными очертаниями (рис. 2б), местами покрытые эквидистантно расположенными рельефными полосами (рис. 2в). С помощью программного обеспечения ImageJ определен период структуры δ размером 0.66 мкм. Близость параметра δ к длине волны лазера ($\lambda = 0.69$ мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхностную периодическую структуру (ППС) (Башарин и др., 2009) (*laser-induced periodic surface structures – LIPSS*) (Bonse et al., 2017).

В наиболее глубоких микрократерах наблюдается интенсивно-рельефная поверхность дна с чешуйчато-зернистой структурой. Размер чешуек варьирует от 0.5 до 2 мкм. При ближайшем рассмотрении поверхность дна имеет наноблочное строение, что отчетливо наблюдается на рис. 2г.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. В ходе исследований установлено, что спектры исходного стеклоуглерода и измененного вещества имеют различные характеристики (табл., рис. 3). Декомпозиция КР спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по (Sadezky et al., 2005) показала, что спектры исходного стеклоуглерода и продуктов изменения представляют

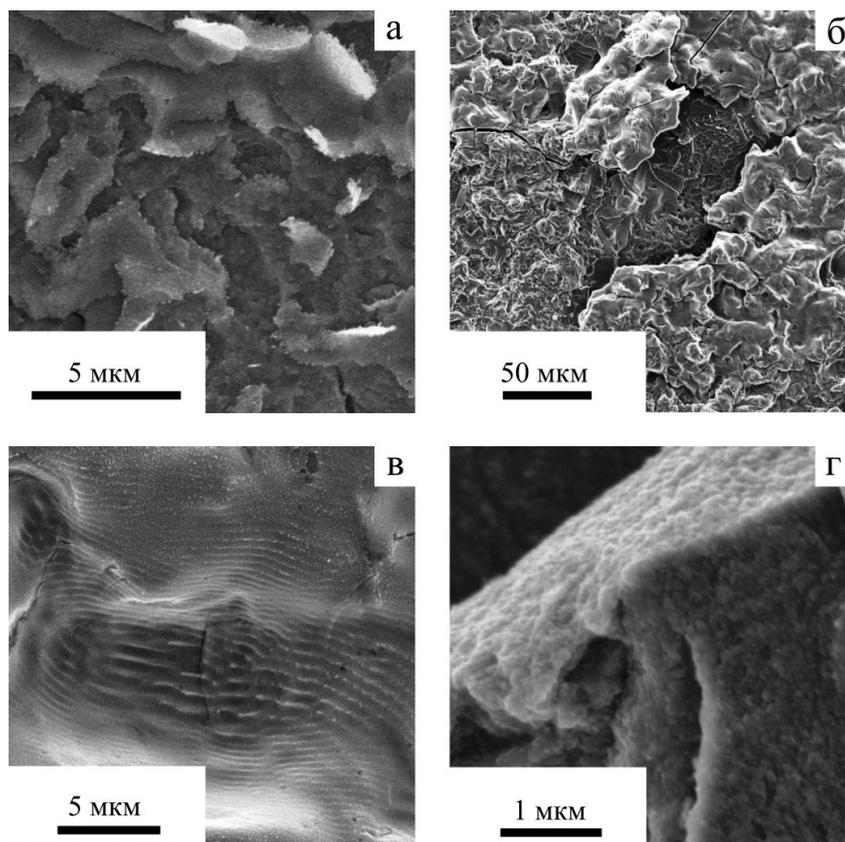


Рис. 2. Кратеры с различной морфологией (данные СЭМ):

а – новообразованная чешуйчатая текстура; б – текстура с плавными очертаниями и системой трещин; в – область с эквидистантно расположенными рельефными полосами; г – блочно-зернистая структура новообразованных чешуек.

Fig. 2. Craters with various morphology (SEM data):

а – newly formed scaly structure; б – structure with smooth contours and a system of fractures; в – area with equidistant relief bands; г – blocky-granular structure of newly formed scales.

собой суперпозицию десяти полос: G, D, D₂, D₃, D₄, D₄ + D, 2D, D₃ + D, D + G, 2D₂ (рис. 3а, б, табл).

Измененный стеклоглерод с ППС по сравнению с исходным характеризуется существенным «красным» сдвигом G полосы с 1598 до 1586 см⁻¹ и уменьшением ее полуширины с 63 до 38 см⁻¹, при этом вклад G полосы в общую площадь полос спектра остается практически неизменным (23 и 22 %). D полоса характеризуется сдвигом от 1363 к 1358 см⁻¹, при этом происходит уменьшение ее полуширины от 68 до 41 см⁻¹, соответственно, и уменьшение относительной интегральной интенсивности (отношение площади полосы к сумме площадей всех полос в КР спектре) от 50 до 29 %. Также для преобразованного вещества характерна большая интенсивность полос второго порядка, их вклад в общую площадь спектра увеличивается от 20 до 42 %.

КР спектр измененного вещества с чешуйчатой текстурой (рис. 3в) также был декомпозирован на полосы G, D, D₂, D₃, D₄, D₄ + D, 2D, D₃ + D, D + G, 2D₂ (табл.). Относительно неизменного стеклоглерода, как и в случае вещества с ППС, наблюдается существенный сдвиг G полосы в КР спектре от 1598 к 1585 см⁻¹, полуширина значительно уменьшается с 63 до 34 см⁻¹, а вклад в общую площадь полос спектра меняется незначительно – от 23 до 26 %. Изменения характеристик D полосы в КР спектре менее существенны – происходит смещение с 1363 до 1360 см⁻¹, при этом полуширина уменьшается до 45 см⁻¹, относительная интегральная интенсивность падает в два раза – до 25 %. Сумма относительных интегральных интенсивностей полос второго порядка также по сравнению с исходным стеклоглеродом возрастает более чем в два раза – от 20 до 44 %.

Таблица 1

Характеристика полос КР спектров

Table 1

Characteristic of Raman bands

Полоса по (50)	Области исследования								
	Исходный стеклоуглерод			Измененная область стеклоуглерода					
				Область с ППС			Чешуйчатая область		
	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %
D ₄	1182	163	4	1190	104	3	1214	122	2
D	1363	67	50	1358	41	29	1360	45	24
D ₃	1532	105	2	1497	100	2	1479	100	2
G	1598	63	23	1586	35	22	1585	34	26
D ₂	1620	18	1	1624	26	3	1624	28	2
D ₄ + D	2580	80	1	2453	100	3	2464	100	3
2D	2707	93	11	2714	69	29	2718	70	32
D ₃ + D	2815	90	1	2954	100	7	2950	100	6
D + G	2957	100	6	3169	100	1	3193	105	1
2D ₂	3198	75	1	3249	55	2	3250	48	2

Примечание. П – положение полосы; ШП – ширина полосы на полувысоте; Пл. – интегральная площадь полосы.

Note. P – band position; ШП – full width at half maximum; Пл. – integral band area.

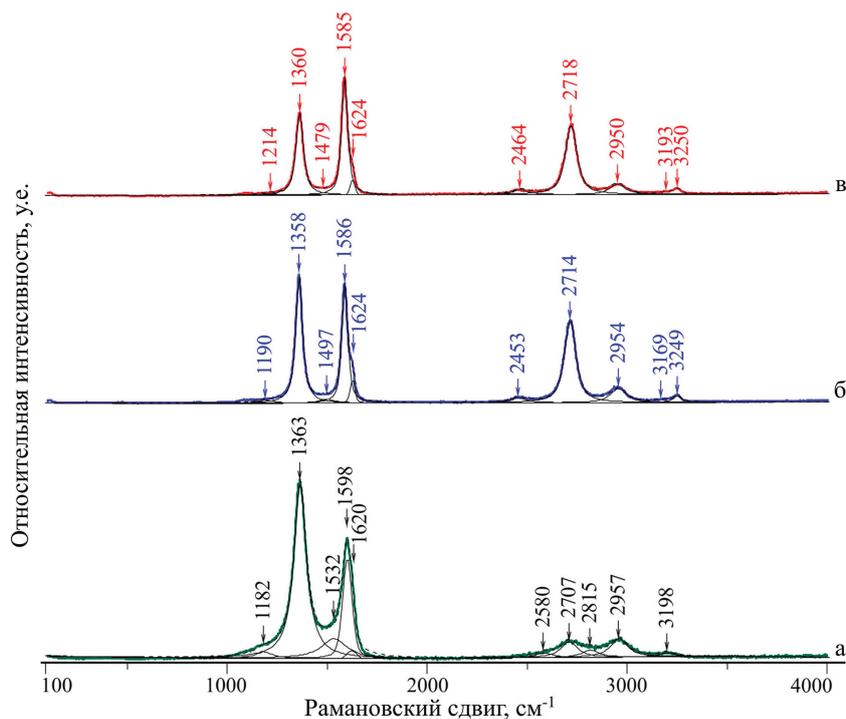


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света:

а – исходного стеклоуглерода; б – измененного вещества в области ППС; в – измененного вещества с чешуйчатой текстурой.

Fig. 3. Raman spectra of:

а – initial glass-like carbon; б – modified substance in the area of laser-induced periodic surface structure; в – modified substance with scaly structure.

Как оказалось, различие спектроскопических характеристик измененного вещества с ППС и чешуйчатой текстурой по данным КР-спектроскопии

не превышает приборной погрешности, что не дает возможности произвести точную фазовую диагностику и выявить особенности структурного состоя-

ния. В связи с этим были проведены исследования измененных веществ с помощью ВРПЭМ и электронной дифракции.

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия. Для исследований с помощью ВРПЭМ были изготовлены препараты из веществ с ППС и чешуйчатой текстурой. По данным ВРПЭМ вещество с ППС представлено двух- и трехслойными графеновыми образованиями. Некоторые из них образуют одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры (Беленков, Грешняков, 2013). Мы предполагаем, что формирование подобных структур происходит в результате преобразования структуры СУ при термообработке, приводящей к образованию трехмерных графеновых, полых луковичноподобных и фуллереноподобных структур (рис. 4). Следует отметить, что ранее в природных импактитах были обнаружены подобные структурные элементы (Уляшев и др., 2018а; Shumilova et al., 2014). Дифракционная картина области исследования характерна для слабоупорядоченного графитового вещества (графеновых пачек).

Измененное вещество с чешуйчатой текстурой по данным ВРПЭМ представлено поликристаллическими микрочастицами неправильной формы (рис. 5а), имеющими на электронограммах серию точечных рефлексов (рис. 5б). Данные электронной дифракции позволяют однозначно диагностировать частицы как поликристаллический графит с признаками текстуры.

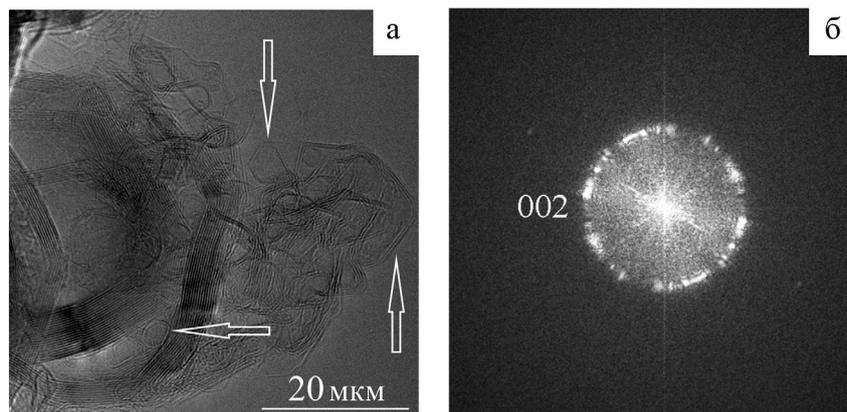


Рис. 4. Данные ВРПЭМ:

а – фрагмент частицы вещества с ППС и четкими одно- и двухслойными графеновыми образованиями (одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры показаны стрелками); б – FTT (*fast Fourier transformation*) изображение рассматриваемой области.

Fig. 4. HRTEM data:

а – fragment of a matter particle with LIPSS and evident single- and two-layered graphene structures (one- and two-layered fullerene-like structures are indicated by arrows); б – FTT (*fast Fourier transformation*) image of studied area.

Атомно-силовая микроскопия. В ходе детального изучения с помощью АСМ в полуконтактном режиме поверхности с чешуйчатой текстурой зафиксированы слоистые нанокристаллиты (рис. 6) субгексагональной формы размером около 1 мкм в поперечном сечении.

Обсуждение

Выделенные по морфологическим особенностям разновидности измененного вещества характеризуются различными структурными особенностями по данным ВРПЭМ, что предположительно вызвано неустойчивыми термобарическими условиями преобразования при лазерном воздействии.

По нашим оценкам во время экспериментального моделирования импактного процесса в области воздействия лазерного излучения температура достигала значения тройной точки и выше. Ниже приводятся полуколичественные расчеты для идеального случая (без учета поглощения энергии лазера плазменным облаком) по упрощенной формуле для импульсного режима (Григорьянц, Сафонов, 1987), характеризуемого малым временем воздействия:

$$T \approx \frac{2q}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{a\tau}{\pi}},$$

где q – плотность мощности, λ – коэффициент теплопроводности СУ, a – температуропроводность СУ, τ – время воздействия. Согласно проведенным расчетам в результате моделирования импактного

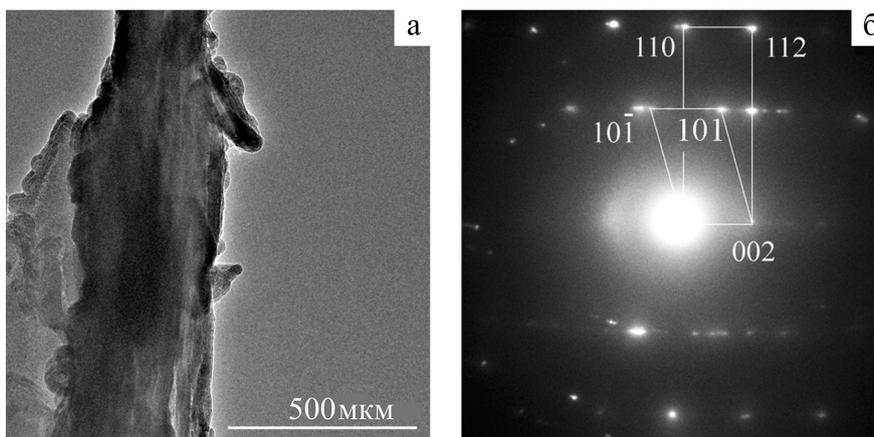


Рис. 5. Данные ВРПЭМ вещества с чешуйчатой текстурой:

а – фрагмент частицы преобразованного вещества; б – картина электронной дифракции преобразованного вещества. Обозначены две ориентировки графита, одновременно присутствующие в частице, приведенной на рис. 4а. Оси зон [1-10] и [010].

Fig. 5. HRTEM data of scaly substance:

а – fragment of transformed substance particle; б – electron diffraction pattern of transformed substance. Two orientations of graphite present in the particle from Fig. 4a are indicated. The axes of the zones are [1-10] and [010].

процесса на поверхности исследуемого образца СУ при лазерном воздействии температура достигала ~14500 К, что значительно превышает температуру плавления углерода. Для преобразования твердого углерода в жидкое состояние требуется температура выше тройной точки ($4000 \text{ K} \leq T_{\text{тр}} \leq 5000 \text{ K}$) (Bundy et al., 1996; Асиновский и др., 2002; Ghiringhelli et al., 2005; Абрамов и др., 2006; Savvatimskiy, 2009, 2015; Fortov et al., 2011), варьирующая в зависимости от условий эксперимента. Например, в работе (Bundy et al., 1996) приведено значение для $T_{\text{тр}} \approx 5000 \text{ K}$, а в работе (Асиновский и др., 2002) – $T_{\text{тр}} \approx 4000 \text{ K}$. Таким образом, из проведенных расчетов следует, что СУ в зоне лазерного воздействия находился в жидком состоянии.

Высокое давление, создаваемое ударной волной, является главным фактором импактного метаморфизма, шоковый характер воздействия вызывает практически одновременное повышение температуры. Аналогично ударная волна возникает за счет импульса расширения перегретого вещества в процессе моделирования с помощью лазерного воздействия. Вместе с тем интерпретация получаемых в таких опытах экспериментальных данных требует использования достаточно сложных теоретических моделей и трудоемкого численного моделирования, что связано со сложной совокупностью протекающих различных физических процессов при взаимодействии лазерного излучения с веществом. В работе (Бурдонский и др., 2013) приведено упрощенное уравнение, которое позволяет

количественно оценить пиковое давление при постоянной интенсивности лазера (I):

$$P = 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot I^{7/9} \cdot \lambda^{-2/9} \cdot \mu^{-7/18} \cdot (Z\Lambda L)^{-1/9},$$

где $\mu = 2Z/A$; A – средний атомный вес компонентов плазмы; Z – средний заряд; Λ – кулоновский логарифм; λ – длина волны лазерного излучения; L – характерный размер фокального пятна.

Согласно вычислениям давление, создаваемое на поверхности стеклоуглерода в процессе проведенных экспериментов со стеклоуглеродом, составляет ~300 ГПа. Таким образом, в результате экспериментального моделирования достигнуты экстремальные условия преобразования вещества в приповерхностной области СУ: температура ~14500 К и давление ~300 ГПа, соответствующие области жидкого состояния углерода. Данные, полученные с помощью СЭМ, косвенно свидетельствуют о высоких температурах. Напомним, на рис. 2б показана морфология дна кратера с плавными очертаниями, имеющая явный расплавленный характер, что подтверждает факт пребывания вещества в жидком состоянии.

Немаловажным фактором, указывающим на образование жидкого углерода в ходе эксперимента, являются локальные зоны с эквидистантно расположенными полосами (рис. 2в), которые хорошо регистрируются по СЭМ изображениям. Лазерные ППС являются универсальной особенностью и образуются практически на любом материале при

облучении линейно поляризованным излучением. Для нормально падающего лазерного излучения период ППС обычно равен или немного меньше длины волны излучения ($\lambda/2 \leq \delta_{\text{ППС}} \leq \lambda$). Следует отметить, что ППС образуются через локальное плавление в результате интерференции падающего излучения с последующим быстрым затвердеванием. Быстрое затвердевание расплавных областей приводит к образованию поверхностной морфологии с периодической структурой (Katsumata et al., 2014; Puerto et al., 2016). Подобные структуры зафиксированы ранее на поверхности пиролитического графита при плавлении с помощью лазерного импульса (Агранат и др., 1997; Башарин и др., 2009). В пределах измененной области также обнаружена система трещин (рис. 2б), которая, по видимому, возникает при быстрой солидификации (закалке) расплава.

По соотношению основных параметров КР спектров неизменного СУ и вещества из области солидификации (ППС) можно определить характер изменения. Для КР спектров исходного вещества и вещества закалки характерно изменение отношений I_D/I_G и I_D/I_{2D} в сторону уменьшения (от 1.7 до 1.1 и от 14.1 до 1.5, соответственно), что свидетельствует о локальных изменениях стеклоуглерода в результате лазерного воздействия с образованием более упорядоченных трехмерных структур. Следует отметить, что КР спектр вещества с ППС является типичным для многослойных графеновых структур и нанотрубок (Graf et al., 2007; Lopez-Lorente et al., 2014; Li et al., 2015; No et al., 2018; Blue et al., 2018).

Согласно данным ВРПЭМ и электронной дифракции вещество ППС представляет собой многослойные графеновые структуры (рис. 4). Данный результат хорошо согласуется с данными КР спектроскопии, которые указывают на упорядочение первичной структуры с образованием многослойных графеновых структур (No et al., 2018; Blue et al., 2018).

Сопоставляя результаты теоретических расчетов условий преобразования СУ и данные СЭМ и АСМ областей с чешуйчатой морфологией, можно предположить процесс кристаллизации графита. Данные АСМ (рис. 6) явно указывают на ростовые процессы при остывании расплава.

При анализе характеристик КР-спектров вещества с чешуйчатой текстурой установлено, что происходит существенное смещение G полосы в сторону уменьшения рамановского сдвига (от 1598 до

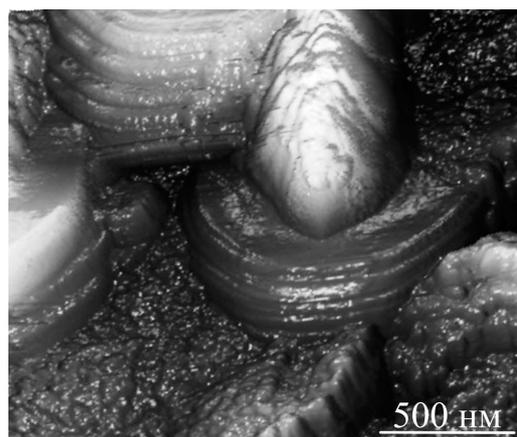


Рис. 6. АСМ изображение области ростовых микрокристаллов новообразованного графита (область с чешуйчатой текстурой).

Fig. 6. AFM image of newly formed growth microcrystals of graphite area (area with scaly structure).

1585 cm^{-1}) и уменьшение ее полуширины (от 63 до 36 cm^{-1}). Помимо этого, также наблюдается уменьшение значений I_D/I_G (от 1.7 до 0.71), I_D/I_{2D} (от 6.1 до 0.8), свидетельствующее о процессе упорядочения исходного СУ. Таким образом, в ходе термобарического воздействия на СУ, спровоцированного лазерным импульсом, происходит кристаллизация нанополикристаллического графита из углеродного расплава.

Кроме того, по параметрам КР спектров оценены размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов графита) по формуле (Cancado, Takai, 2006):

$$L_a (\text{nm}) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}.$$

В целом, размер L_a заметно увеличивается – от 5 нм в исходной области до 15 нм в области графитизации.

Выше отмечено, что по данным электронной дифракции вещество с чешуйчатой морфологией представлено гексагональным графитом. Графит в исследуемых образцах является новообразованным и по данным ПЭМ представлен кристаллическими частицами неправильной вытянутой формы размером около 1 мкм (рис. 5). Данное обстоятельство подтверждает результат, полученный с помощью КР спектроскопии, о наличии нанокристаллического графита (рис. 3в). Образование гексагональной графитовой структуры из расплава возможно при квазиравновесном охлаждении (Haaland, 1976) в соответствии с фазовой диаграммой углерода (Bundy et al., 1996).

В ходе спектроскопических исследований установлено, что исходный СУ и продукты импактного воздействия имеют разные характеристики КР спектров. В случае исходного вещества КР спектр типичен для стеклоуглерода (табл. 1), в то время как спектры вещества из области воздействия существенно отличаются, что свидетельствует о произошедшем преобразовании стеклоуглерода (табл.). На рис. 7 приведен график зависимости положения G полосы и ее полуширины в КР спектрах первичного и измененного вещества.

Особенности пространственного распределения продуктов экспериментального моделирования в локальных участках поверхности связаны с неравномерным температурным градиентом за счет мультимодального характера лазерного излучения, использованного в ходе проведенных экспериментов. В области лазерного воздействия происходит кристаллизация графита из расплава, а сверхбыстрое охлаждение некоторых областей приводит к быстрой солидации расплава углерода с последующим образованием трехмерных наноструктурных элементов, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии и КР спектроскопии.

Образование различных фаз в локальных участках еще раз доказывает, что физические параметры преобразования внутри объема исходного вещества локально резко отличаются, что соответствует неравновесным условиям природного импактного процесса. В частности, в импактатах Карской астроблемы ранее были обнаружены полифазные углеродные агрегаты, которые представляют собой плотные сращения стеклоподобного углерода, алмаза и графита (Shumilova et al., 2018; Уляшев и др., 2018а). Также, как и в природных импактных углеродных веществах, в продуктах экспериментального моделирования обнаружены полые луковичноподобные образования (Shumilova et al., 2014; Уляшев и др., 2018а;).

Заключение

В результате экспериментальных исследований по короткоимпульсному высокоэнергетическому лазерному воздействию преобразован стеклоподобный углерод, считающийся неграфитизируемым материалом. Получены полифазные углеродные композиты, содержащие нанокристаллический графит, фуллерено- и луковичноподобные наноструктуры.

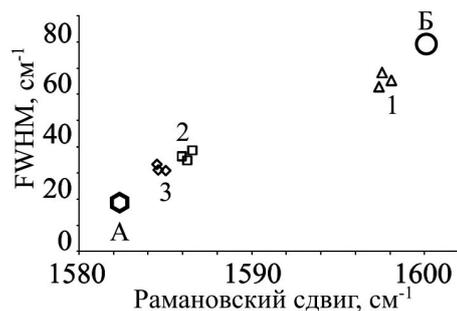


Рис. 7. График зависимости положения полосы G и ее полуширины (FWHM) в КР-спектрах изученных областей:

1 – исходное вещество; 2 – вещество из области закалки расплава; 3 – вещество из области кристаллизации расплава. Для сравнения на график выведены эталоны: А – цейлонский графит (высококристаллическое УВ) и Б – сажа (слабоупорядоченное УВ).

Fig. 7. Correlation between G-band position and its FWHM in Raman spectra of studied areas:

1 – initial substance; 2 – substance from area of melt quenching; 3 – substance from area of melt crystallization. А – Ceylon graphite (highly crystalline carbon) and В – carbon black (weakly ordered carbon) are shown for comparison.

Оцененные термодинамические параметры воздействия на стеклоуглерод показали, что в ходе экспериментов были достигнуты условия его плавления. Согласно теоретическим расчетам для стеклоуглеродной мишени возникающие температуры и давления согласуются с параметрами образования астроблем при импактном процессе. В ходе проведенных экспериментов удалось добиться температуры ~14500 К, приводящей к приповерхностному плавлению углерода на локальных участках в условиях повышенного давления 300 ГПа, создаваемого ударной волной.

Комплекс полученных данных о структурно-фазовом состоянии, взаимоотношениях компонентов и морфологии областей воздействия указывает на образование структурированных углеродных нанокompозитов путем солидации углеродного расплава с его частичной кристаллизацией.

Полученные результаты имеют значение для исследования крупных природных импактных объектов, таких как Карская астроблема, где воздействию подвергалось слабоупорядоченное углеродистое (углистое) вещество земной коры. Полученные данные также представляют интерес с точки зрения фазового состояния углерода в экстремальных условиях и возможности получения новых углеродных материалов.

Авторы выражают благодарность А.А. Петракову за помощь в обеспечении экспериментальных работ, Е.М. Тропникову за помощь в проведении сканирующей электронной микроскопии и В.А. Радаеву за обеспечение исследований методом АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР АААА-А17-117121270036-7 и АААА-А19-119031390057-5. В процессе исследования использовано оборудование ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар).

Литература

- Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Галкин А.Ф., Квачева Л.Д., Климовский И.И., Кононов М.А., Михальцын Л.А., Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Савранский В.В. (2006) Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К. *Письма в журнал экспериментальной и технической физики*, **84**(5), 315–319.
- Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Кириллин А.В., Кондратенко П.С., Костановский А.В., Фортвов В.Е. (1997) Образование аморфного углерода при плавлении микрокристаллического графита под действием пикосекундных лазерных импульсов. *Письма в журнал экспериментальной и технической физики*, **66**(10), 661–665.
- Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. (2002) Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях. *Успехи физических наук*, **172**(8), 931–944.
- Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. (2009) Фазы быстрой закалки жидкого углерода. *Письма в журнал технической физики*, **35**(9), 84–92.
- Беленков Е.А., Грешняков В.А. (2013) Классификация структурных разновидностей углерода. *Физика твердого тела*, **55**(8), 1640–1650.
- Боримчук Н.И., Зелявский В.Б., Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Трефилов В.И., Ярош В.В. (1991) Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии. *Доклады Академии наук*, **321**(1), 95–98.
- Бурдонский И.Н., Гольцов А.Ю., Леонов А.Г., Макаров К.Н., Тимофеев И.С., Юфа В.Н. (2013) Генерация ударных волн при взаимодействии мощного лазерного излучения с поликристаллическими мишенями. *Вопросы атомной науки и техники, сер. Термоядерный синтез*, **36**(2), 8–18.
- Вишневецкий С.А. (2007) Астроблемы. Новосибирск, ООО Нонпаралель, 288 с.
- Вишневецкий С.А., Афанасьев В.П., Пальчик Н.А., Аргунов К.П. (1997) Импактные алмазы. Особенности, происхождение и значение. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН НИЦ, 53 с.
- Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н. (1987) Лазерная техника и технология. М., Высшая школа, 191 с.
- Езерский В.А. (1982) Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах. *Метеоритика*, **41**, 134–140.
- Езерский В.А. (1986) Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **115**(1), 26–33.
- Корочанцев А.В. (2004) Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов. *Автореферат дис. канд. геол.-мин. наук*. М., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 27 с.
- Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Ярош В.В., Даниленко А.И., Зелявский В.Б. (2012) Влияние условий ударного сжатия на превращения графита в лонсдейлит и алмаз. *Сверхтвердые материалы*, **1**, 27–37.
- Лютюев В.П., Тихомирова Н.С. (2008) Модификации кремнезема в импактитах Карской астроблемы. *Структура и разнообразие минерального мира. Материалы международного семинара*. Сыктывкар, Геопринт, 418–421.
- Мартirosян О.В. (2014) Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералоидов. *Автореферат дис. док. геол.-мин. наук*. Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 38 с.
- Масайтис В.Л., Гневушев М.А., Футергендлер С.И. (1972) Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **101**(1), 108–112.
- Масайтис В.Л., Гневушев М.А., Шафрановский Г.И. (1979) Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **108**(3), 257–253.
- Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И. (1998) Алмазоностные импактиты Попигайской астроблемы. СПб., ВСЕГЕИ, 179 с.
- Соболев Н.В. (2006) Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере. *Геология и геофизика*, **47**(1), 95–104.
- Уляшев В.В., Велигжанин А.А., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д. (2018б) Исследование импактного углеродного вещества Карской астроблемы методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения. *Минералогия*, **4**(4), 41–48.
- Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д. (2018а) Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **284**(8), 26–33.
- Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A. S., Maddi C., Donnet C., Garrelie F. (2018) Review of graphene growth

from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD). *Frontiers in Chemistry*, **21**(6), 572–590.

Bonse J., Höhm S., Kirner S. V., Rosenfeld A., Krüger J. (2017) Laser-induced periodic surface structures – a scientific evergreen. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **23**(3), 9000615.

Boustie M., Berthe L., de Resseguier T., Arrigoni M. (2008) Laser shock waves: fundamentals and applications. *1st International symposium on laser ultrasonics: science, technology and applications*. Montreal, Canada.

Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, **34**(2), 141–153.

Cancado L.G., Takai K. (2006) General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**, 163106.

Chao E.T.C., Shoemaker E.M., Madsen B.M. (1960) First natural occurrence of coesite. *Science*, **132**, 220–222.

Fortov V.E., Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. (2011) Liquid metals and liquid carbon: some similar properties at high temperatures. *EPJ Web of Conferences*, **15**, 02001.

French B.M., Koeberl C. (2010) The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: what works, what doesn't, and why. *Earth Science*, **98**, 123–170.

French B.M. (1998) Traces of catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures. Houston, Lunar and Planetary Institute, **954**, 120 p.

Gerasimov M.V., Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P. (1999) Physics and chemistry of impacts. *Laboratory Astrophysics and Space Research*, **236**, 279–330.

Ghiringhelli L.M., Los J.H., Meijer E.J., Fasolino A., Frenkel D. (2005) Liquid carbon: structure near the freezing line. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(45), 3619–3624.

Giessibl F. (2003) Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, **75**(3), 949–983.

Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L. (2007) Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, **7**(2), 238–242.

Haaland D.M. (1976) Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon. Technical report Sandia national laboratories. Albuquerque, New Mexico, US Energy Research and Development Administration, 45 p.

Harris P.J.F. (1997). Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, **42**(5), 206–218.

Harris P.J.F. (2004) Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, **84**(29), 3159–3167.

Harris P.J.F. (2005) New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, **30**, 235–255.

Jenkins G. M., Kawamura K. (1971) Structure of glassy carbon. *Nature*, **231**, 175–176.

Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., Saiki T. (2014) Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization. *Applied Physics Letters*, **105**(3), 031907.

Kenkmann T., Poelchau M.H., Wulf G. (2014) Structural geology of impact craters. *Journal of Structural Geology*, **62**, 156–182.

Langenhorst F. (2002) Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. *Bulletin of Czech Geological Survey*, **77**(4), 265–282.

Langenhorst F., Deutsch A. (1998) Mineralogy of astroblemes – terrestrial impact craters. *Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry* (ed. Marfunin A.S.). Berlin, Springer, 95–119.

Langenhorst F., Deutsch A. (2012) Shock metamorphism of minerals. *Elements*, **8**, 31–36.

Langenhorst F., Stoffler D. (1994) Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.

Li Q.-Q., Zhang X., Han W.-P., Lu Y., Shi W., Wu J.-B., Tan P.-H. (2015) Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene. *Carbon*, **85**, 221–224.

López-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcárcel M. (2014) Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyst*, **139**(1), 290–298.

Melosh H.J. (1989) Impact cratering, a geological process. New York, Oxford University Press, 245 p.

No Y.-S., Choi H.K., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. (2018) Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis. *Scientific Reports*, **8**, 571.

Pesin L.A. (2002) Review: Structure and properties of glass-like carbon. *Journal of Materials Science*, **37**, 1–28.

Puerto D., Garcia-Lechuga M., Hernandez-Rueda J., Garcia-Leis A., Sanchez-Cortes S., Solis J., Siegel J. (2016) Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon. *Nanotechnology*, **27**, 265602.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niesner R., Poschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731–1742.

Savvatimskiy A. (2009) Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to 20000 K. *Carbon*, **47**(10), 2322–2328.

Savvatimskiy A. (2015) Carbon at high temperatures. Springer Series in Material Science, 257 p.

Shiraishi M. (1984) Graphitization of carbon. Ch. 3 Kaitei tansozairyo minyumon. Tokyo, Carbon Society of Japan, 29 p.

- Shumilova T.G., Isaenko S.I.** (2019) Nanostructure of sugar-like after-coal impact diamonds. *Mineralogy and Petrology*, **113**, 583–592.
- Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A.** (2018) After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. *European Journal of Mineralogy*, **30**(1), 61–76.
- Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B.** (2014) Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 267–277.
- Shumilova T., Maximenko N., Zubov A., Kovalchuk N., Ulyashev V., Kis V.** (2019) Varieties of impactites and impact diamonds of the Kara meteorite crater (Pay-Khoy, Russia). *IOP Conference Series: Earth & Environmental Sciences*, **362**, 012043.
- Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Svetov S.A., Chzhengina S.Ya., Kovalchuk N.S.** (2020) Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond. *Geoscience Frontiers*, **11**(4), 1163–1174.
- Stoffler D.** (1971) Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters. *Journal of Geophysical Research*, **76**(23), 5541–5551.
- Stoffler D., Langenhorst F.** (1994) Shock metamorphism in nature and experiment: basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.
- Wackerle J.** (1962) Shock wave compression of quartz. *Journal of Applied Physics*, **33**, 922–937.
- Abramov D.V., Arakelyan S.M., Galkin A.F., Kvacheva L.D., Klimovskiy I.I., Kononov M.A., Mikhailitsyn L.A., Kucherik A.O., Prokoshev V.G., Savranskiy V.V.** (2006) Melting of carbon heated by focused laser radiation in air at atmospheric pressure and temperature below 4000 K. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters)*, **84**(5), 258–261.
- Agranat M.B., Ashitkov S.I., Kirillin A.V., Kostanovskiy A.V., Fortov V.Ye., Anisimov S.I., Kondratenko P.S.** (1997) Formation of amorphous carbon on melting of microcrystalline graphite by picosecond laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters)*, **66**(10), 699–703.
- Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Kostanovskiy A.V.** (2002) Experimental investigation of the thermal properties of carbon at high temperatures and moderate pressures. *Physics-Uspokhi*, **45**(8), 869–882. (in Russian)
- Basharin A.Yu., Dozhdikov V.S., Dubinchuk V.T., Kirillin A.V., Lysenko I.Yu., Turchaninov M.A.** (2009) Phases formed during rapid quenching of liquid carbon. *Technical Physics Letters*, **35**(5), 428–431.
- Belenkov Ye.A., Greshnyakov V.A.** (2013) Classification of structural modifications of carbon. *Physics of the Solid State*, **55**(8), 1754–1764.
- Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A. S., Maddi C., Donnet C., Garrelie F.** (2018) Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD). *Frontiers in Chemistry*, **21**(6), 572–590.
- Bonse J., Höhm S., Kirner S. V., Rosenfeld A., Krüger J.** (2017) Laser-induced periodic surface structures – a scientific evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **23**(3), 9000615.
- Borimchuk N.I., Zelyavskiy V.B., Kurdyumov A.V., Ostrovskaya N.F., Trefilov V.I., Yarosh V.V.** (1991) [Mechanism of direct phase transformations of soot and coal into diamond under shock compression]. *Doklady Akademii nauk [Reports Academy of Sciences]*, **32**(1), 95–98. (in Russian)
- Boustie M., Berthe L., de Resseguier T., Arrigoni M.** (2008) Laser shock waves: fundamentals and applications. *1st International symposium on laser ultrasonics: science, technology and applications*. Montreal, Canada.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.** (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, **34**(2), 141–153.
- Cancado L.G., Takai K.** (2006) General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**, 163106.
- Chao E.T.C., Shoemaker E.M., Madsen B.M.** (1960) First natural occurrence of coesite. *Science*, **132**, 220–222.
- Fortov V.E., Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** (2011) Liquid metals and liquid carbon: some similar properties at high temperatures. *EPJ Web of Conferences*, **15**, 02001.
- French B.M.** (1998) Traces of catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures. Houston, Lunar and Planetary Institute, **954**, 120 p.
- French B.M., Koeberl C.** (2010) The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: what works, what doesn't, and why. *Earth Science*, **98**, 123–170.
- Gerasimov M.V., Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P.** (1999) Physics and chemistry of impacts. *Laboratory Astrophysics and Space Research*, **236**, 279–330.
- Ghiringhelli L.M., Los J.H., Meijer E.J., Fasolino A., Frenkel D.** (2005) Liquid carbon: structure near the freezing line. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(45), 3619–3624.
- Giessibl F.** (2003) Advances in Atomic Force Microscopy. *Reviews of Modern Physics*, **75**(3), 949–983.
- Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L.** (2007) Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, **7**(2), 238–242.
- Grigor'yants A.G., Safonov A.N.** (1987) [Laser technology and technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 191 p. (in Russian)
- Haaland D.M.** (1976) Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon. Technical report

Sandia national laboratories. Albuquerque, New Mexico, US Energy Research and Development Administration, 45 p.

Harris P.J.F. (1997). Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, **42**(5), 206–218.

Harris P.J.F. (2004) Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, **84**(29), 3159–3167.

Harris P.J.F. (2005) New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, **30**, 235–255.

Jenkins G. M., Kawamura K. (1971) Structure of glassy carbon. *Nature*, **231**, 175–176.

Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., Saiki T. (2014) Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization. *Applied Physics Letters*, **105**(3), 031907.

Kenkmann T., Poelchau M.H., Wulf G. (2014) Structural geology of impact craters. *Journal of Structural Geology*, **62**, 156–182.

Korochantsev A.V. (2004) [Impact transformation of bitumen: an application to organic matter of meteorites and impactites]. *Abstract of Dissertation of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences*. Moscow, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 27 p. (in Russian)

Kurdyumov A.V., Britun V.F., Yarosh V.V., Danilenko A.I., Zelyavskiy V.B. (2012) The influence of the shock compression conditions on the graphite transformations into lonsdaleite and diamond. *Journal of Superhard Materials*, **34**(1), 19–27.

Langenhorst F. (2002) Shock metamorphism of some minerals: basic introduction and microstructural observations. *Bulletin of Czech Geological Survey*, **77**(4), 265–282.

Langenhorst F., Deutsch A. (1998) Mineralogy of astroblemes – terrestrial impact craters. *Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry* (ed. Marfunin A.S.). Berlin, Springer, 95–119.

Langenhorst F., Deutsch A. (2012) Shock metamorphism of minerals. *Elements*, **8**, 31–36.

Langenhorst F., Stoffler D. (1994) Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.

Li Q.-Q., Zhang X., Han W.-P., Lu Y., Shi W., Wu J.-B., Tan P.-H. (2015) Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene. *Carbon*, **85**, 221–224.

López-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcárcel M. (2014) Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyt.*, **139**(1), 290–298.

Lyutoyev V.P., Tikhomirova N.S. (2008) [Silica modifications in impactites of the Kara astrobleme].

Struktura i raznoobraziye mineral'nogo mira: materialy mezhdunarodnogo seminara [Structure and diversity of the mineral world: materials of international seminar]. Syktyvkar, Geoprint, 418–421. (in Russian)

Martirosyan O.V. (2014) [Factors and mechanisms of structural evolution of organic mineraloids]. Abstract of Dissertation of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences. Syktyvkar, 38 p. (in Russian)

Masaytis V.L., Gnevushev M.A., Futergendler S.I. (1972) [Diamonds in impactites of the Popigay meteorite crater]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **101**(1), 108–112. (in Russian)

Masaytis V.L., Gnevushev M.A., Shafranovskiy G.I. (1979) [Mineral assemblages and mineral criteria of genesis of astroblemes]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **108**(3), 257–253. (in Russian)

Masaytis V.L., Mashchak M.S., Raykhlin A.I. Selivanovskaya T.V., Shafranovskichy G.I. (1998) [Diamond-bearing impactites of the Popigay astrobleme]. St. Petersburg, VSEGEI, 179 p. (in Russian)

Melosh H.J. (1989) Impact cratering, a geological process. New York, Oxford University Press, 245 p.

No Y.-S., Choi H.K., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. (2018) Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis. *Scientific Reports*, **8**, 571.

Pesin L.A. (2002) Review: Structure and properties of glass-like carbon. *Journal of Materials Science*, **37**, 1–28.

Puerto D. Garcia-Lechuga M., Hernandez-Rueda J., Garcia-Leis A., Sanchez-Cortes S., Solis J., Siegel J. (2016) Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon. *Nanotechnology*, **27**, 265602.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731–1742.

Savvatimskiy A. (2009) Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to 20000 K. *Carbon*, **47**(10), 2322–2328.

Savvatimskiy A. (2015) Carbon at high temperatures. Springer Series in Material Science, 257 p.

Shiraishi M. (1984) Graphitization of carbon. Ch. 3 Kaitei tansozairyo minyumon. Tokio, Carbon Society of Japan, p. 29.

Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. (2014) Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 267–277.

Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A. (2018) After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. *European Journal of Mineralogy*, **30**(1), 61–76.

- Shumilova T.G., Isaenko S.I.** (2019) Nanostructure of sugar-like after-coal impact diamonds. *Mineralogy and Petrology*, **113**, 583–592.
- Shumilova T., Maximenko N., Zubov A., Kovalchuk N., Ulyashev V., Kis V.** (2019) Varieties of impactites and impact diamonds of the Kara meteorite crater (Pay-Khoy, Russia). *IOP Conference Series: Earth & Environmental Sciences*, **362**, 012043.
- Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Svetov S.A., Chzhengina S.Ya., Kovalchuk N.S.** (2020) Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond. *Geoscience Frontiers*, **11**(4), 1163–1174.
- Sobolev N.V.** (2006) Coesite as an indicator of ultrahigh pressures in the continental lithosphere. *Russian Geology and Geophysics*, **1**, 94–104.
- Stoffler D.** (1971) Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters. *Journal of Geophysical Research*, **76**(23), 5541–5551.
- Stoffler D., Langenhorst F.** (1994) Shock metamorphism in nature and experiment: basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.
- Ulyashev V.V., Shumilova T.G., Kul'nitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** (2018a) [Nanostructured features of carbon polyphase aggregates of after-coal impact metamorphism products]. *Vestnik instituta geologii Komi NTS UrO RAN [Bulletin of the Institute of Geology of Komi Science Center UB RAS]*, **284**(8), 26–33. (in Russian)
- Ulyashev V.V., Veligzhanin A.A., Shumilova T.G., Kul'nitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** (2018b) [Study of impact carbon matter of the Kara astrobleme by small-angle scattering of synchrotron radiation]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **4**(4), 41–48. (in Russian)
- Vishnevskiy S.A.** (2007) [Astroblemes]. Novosibirsk, OOO Nonpararell, 288 p. (in Russian)
- Vishnevskiy S.A., Afanas'yev V.P., Pal'chik N.A., Argunov K.P.** (1997) [Impact diamonds. Features, origin and significance]. Novosibirsk, OIGGM SII RAN NITS, 53 p. (in Russian)
- Wackerle J.** (1962) Shock wave compression of quartz. *Journal of Applied Physics*, **33**, 922–937.
- Yezerkiy V.A.** (1982) [Shock-metamorphosed carbonaceous substance in impactites]. *Meteoritika [Meteoritics]*, **41**, 134–140. (in Russian)
- Yezerkiy V.A.** (1986) [Ultrabarcic polymorphs arising from shock conversion of coals]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **4**(115), 26–33. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2020 г.