

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Ерёмин Тимофей Владимирович

**ЛАЗЕРНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ДОПИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

01.04.21 – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Образцова Елена Дмитриевна**
кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Тимошенко Виктор Юрьевич**
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Физический факультет, кафедра
физики низких температур и сверхпроводимости, профессор

Мишина Елена Дмитриевна
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический
университет", кафедра нанoeлектроники, зав. лаб.
фемтосекундной оптики для нанотехнологий,

Витухновский Алексей Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской
академии наук, высококвалифицированный главный научный
сотрудник

Защита диссертации состоится «18» ноября 2021 г. в 15 ч. 00 мин. на
заседании диссертационного совета МГУ.01.13 Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские
горы, МГУ, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория
им. С. А. Ахманова.

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27).
С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном
виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/391533774/>.

Автореферат разослан

«__» октября 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

А.А. Коновко

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – квазиодномерные цилиндрические наноструктуры, демонстрирующую экситонную люминесценцию с энергией излучения, зависящей от диаметра ОУНТ, и соответствующей ближнему ИК диапазону. Наряду с высокой фотостабильностью, это делает ОУНТ перспективным материалом для создания источников лазерного излучения, рабочая длина волны которых может определяться выбором ОУНТ соответствующего диаметра.

Однако перспектива такого применения ОУНТ ограничена низким квантовым выходом фотолюминесценции и небольшим временем жизни светлых экситонов в ОУНТ, составляющим единицы пикосекунд. Одним из путей снятия такого ограничения может быть допирование ОУНТ. Актуальной темой является исследование влияния допирования на структуру энергетических уровней и оптические свойства ОУНТ. Особенностью оптических свойств ОУНТ, в частности, является быстрая релаксация фотовозбуждений, что обуславливает необходимость использования методов лазерной, в том числе фемтосекундной, оптической спектроскопии.

Степень разработанности темы исследования

Область исследования оптических свойств допированных одностенных углеродных нанотрубок является активно развивающимся научным направлением. Однако, представленные в научной литературе данные по этой теме далеки от того, чтобы сформировать единую непротиворечивую научную картину. В серии экспериментальных и теоретических работ сообщается о возможности создания в энергетической структуре ОУНТ энергетических уровней, соответствующих экситонам, локализованным в окрестности дефектов, индуцированных при допировании ОУНТ. Кроме того, опубликованы экспериментальные и теоретические результаты, согласно которым в допированных ОУНТ могут возникать трионные энергетические уровни, соответствующие формированию комплексных квазичастиц, состоящих из двух электронов и дырки, либо двух дырок и электрона. Наконец, в нескольких работах сообщается об одновременном наблюдении трионов и локализованных экситонов в допированных ОУНТ, однако

наблюдается несогласованность полученных данных о свойствах этих квазичастиц: в одних работах сообщается об оптически светлых трионах, в других – об оптически темных трионах, которые наблюдаются только методами фемтосекундной лазерной спектроскопии. Один из открытых вопросов в данной теме исследования: является ли комплекс энергетических уровней локализованного экситона и триона неотъемлемой частью физических свойств ОУНТ, и, в частности, какова энергетическая структура ОУНТ, допированных в соляной кислоте.

Объектом исследования является изменение оптических свойств ОУНТ при допировании. **Предметом исследования** являются взаимосвязь между оптическими свойствами ОУНТ и распределением населенности электронных энергетических уровней в равновесном состоянии, а также структура энергетических уровней, возникающих в ОУНТ при допировании, и оптические явления, протекающие с участием этих уровней.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью исследования является выявление методами лазерной оптической спектроскопии изменения физических свойств одностенных углеродных нанотрубок при допировании и сопоставление таких изменений с модификацией кристаллической структуры и структуры энергетических уровней ОУНТ.

В соответствии с целью данной работы были сформулированы следующие задачи:

- 1) Оптимизация метода заполнения внутренних каналов ОУНТ молекулами допирующего вещества.
- 2) Исследование методом лазерной спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света изменения оптических свойств ОУНТ непосредственно в процессе их заполнения хлоридом меди.
- 3) Разработка и оптимизация метода допирования ОУНТ для наблюдения фотолюминесценции индивидуальных допированных ОУНТ.
- 4) Исследование допированных индивидуальных ОУНТ методами лазерной фемтосекундной спектроскопии “накачка-зондирование”;

лазерной спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света, лазерной фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения света.

5) Определение изменений, вносимых в кристаллическую структуру и структуру энергетических уровней ОУНТ при допировании.

Научная новизна

1. Выявлено, что при газофазном методе заполнения ОУНТ хлоридом меди допирование ОУНТ наступает в горячей стадии.

2. Обнаружены два энергетических уровня, возникающих в энергетической структуре ОУНТ при допировании в соляной кислоте, ассоциируемые с локализованными экситонами и трионами.

3. Установлен механизм заселения трионного энергетического уровня в ОУНТ, допированных в соляной кислоте.

4. Обнаружена спектроскопическая особенность, соответствующая оптическому переходу триона в возбужденное состояние в ОУНТ, допированных в соляной кислоте.

Теоретическая и практическая значимость

Наблюдение эффекта переноса заряда между хлоридом меди и ОУНТ в горячей фазе заполнения значимо для получения однородно допированных ОУНТ методом газофазного заполнения, что важно для практических применений в фотонике и оптоэлектронике. Обнаружение комплекса из двух энергетических уровней, возникающих при допировании ОУНТ в соляной кислоте, значимо с научной точки зрения, поскольку обогащает базу экспериментальных данных, необходимую для теоретического описания фундаментальных аспектов многочастичных и корреляционных эффектов в одномерных и нуль-мерных структурах. Описание свойств этого комплекса энергетических уровней, индуцированных допированием в соляной кислоте, может быть использовано для разработки источников излучения в ИК диапазоне, в том числе лазерных, а также для генерации одиночных фотонов.

Методология и методы диссертационного исследования

В данной работе использовались ОУНТ, синтезированные различными методами: химическое газофазное осаждение (ХГО), метод электродугового разряда, каталитический пиролиз окиси углерода с использованием кобальто-молибденового катализатора. Также использовались ОУНТ торговой марки "Tuball". Изготовление образцов для исследований осуществлялось методами суспендирования в жидкой среде с использованием поверхностно-активных веществ, центрифугирования, ультразвуковой обработки, вакуумной фильтрации. Модификация свойств ОУНТ осуществлялась методом газофазного заполнения и допирования в кислотной среде. Образцы исследовались методами спектроскопии оптического поглощения света, лазерной фотOLUMИнесцентной спектроскопии, спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света, а также лазерной фемтосекундной спектроскопии "накачка-зондирование".

Положения, выносимые на защиту

- 1) Метод *in situ* лазерной спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света позволяет наблюдать смещение уровня Ферми в ОУНТ непосредственно в процессе заполнения ОУНТ допирующим веществом.
- 2) Взаимодействие ОУНТ с ионами водорода в соляной кислоте приводит к допированию ОУНТ и образованию в энергетической структуре ОУНТ двух энергетических уровней с временами жизни порядка единиц пикосекунд и ассоциируемых с локализованными экситонами и трионами.
- 3) Трионный энергетический уровень в ОУНТ, допированных в соляной кислоте, может быть заселен в результате релаксации с вышележащего энергетического уровня с временной задержкой около 1 пс, но не в ходе прямого оптического перехода из основного состояния ОУНТ.
- 4) Наблюдение трионного энергетического уровня в ОУНТ, допированных в соляной кислоте, невозможно линейными оптическими методами, но возможно с использованием нелинейной лазерной фемтосекундной спектроскопии "накачка-зондирование".

Личный вклад автора

Автор лично создавал экспериментальные образцы ОУНТ, проводил их допирование методами газофазного заполнения и допирования в кислотной среде. Автор лично исследовал образцы спектроскопическими методами оптического поглощения света, резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерной фотолюминесцентной спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в проведении измерений методом лазерной фемтосекундной спектроскопии “накачка-зондирование”. Автор планировал проведение исследований и анализировал их результаты совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций по теме работы.

Обоснованность и достоверность результатов работы подтверждается тем, что результаты диссертационной работы хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными, полученными другими научными группами. Исследования проводились на современном оборудовании. Представленные в диссертационной работе результаты опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах и неоднократно докладывались на международных и российских конференциях.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах (“Journal of Nanophotonics”, “Physica Status Solidi (b)”, “Scientific Reports”, “Carbon”) и 14 тезисах докладов.

Результаты были представлены автором на следующих конференциях: 3я Международная Школа-конференция для Молодых Учёных «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, Россия, 2014); IV International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” (Huhmari, Финляндия, 2014); Научная школа-конференция для молодых учёных «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты» (Москва, Россия, 2015); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016); International School of Young Scientists “Nanocarbon for optics and electronics (Калининград, Россия, 2016); V International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” (Lappeenranta, Finland, 2016); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (Москва,

Россия, 2017); VI International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” (Krasnaya Polyana, Sochi, Russia, 2017), 32nd International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg, Austria, 2018), VII International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” (Savonlinna, Finland, 2018), 32nd International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg, Austria, 2019), Школа-конференция молодых учёных ИОФ РАН "Прохоровские недели" (Москва, Россия, 2019), Школа-конференция молодых учёных ИОФ РАН "Прохоровские недели" (Москва, Россия, 2020)

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 112 страницах машинописного текста, иллюстрирована 64 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 168 ссылок.

Содержание работы

В **главе 1** приводится обзор научной литературы по тематике диссертационной работы. Приводится обзор основных опубликованных работ, дающих представление об оптических свойствах ОУНТ и спектроскопических методах их исследования. Анализируются научные работы, посвященные изучению влияния допирования ОУНТ на их оптические свойства

Описывается кристаллическая структура ОУНТ с использованием понятия геометрии ОУНТ, задаваемой парой хиральных индексов (n,m) , которые также определяют электронную и фононную структуру ОУНТ. Дается описание экситонного эффекта и структуры экситонных энергетических уровней ОУНТ с акцентом на классификации экситонных состояний по признаку возможности участия в оптических переходах. Обсуждаются светлые, темные триплетные, темные синглетные и непрямые К-импульсные темные экситоны.

В спектрах оптического поглощения света (ОПС) и фотолюминесценции (ФЛ) ОУНТ наблюдаются особенности, связанные с возбуждением и распадом экситонов, спектральное положение которых зависит от хиральных индексов (n,m) . Уделяется внимание описанию механизма, приводящего к наблюдению бокового фононного пика (БФП) за счет взаимодействия К-импульсного темного экситона с граничным фононом. Приводится описание методики ФЛ картирования,

позволяющей получить лучшую спектральную разделимость спектральных особенностей, связанных с ОУНТ различных геометрий.

Приводятся краткое описание различных процессов, участвующих в релаксации фотовозбужденных экситонов: рассеяние на фонах, гашение на дефектах, экситон—экситонная аннигиляция, перенос энергии экситона, релаксация через темный синглетный экситон, излучательная рекомбинация. Приводятся примеры изучения этих процессов методом времяразрешенной лазерной спектроскопии “накачка-зондирование”. Обсуждается физическое происхождение сигналов индуцированной прозрачности и индуцированного поглощения в спектрах дифференциального пропускания, получаемых этим методом.

Приводится описание тангенциальных, дефектных и радиальных дыхательных мод комбинационного рассеяния света (КРС) в ОУНТ, несущих информацию о распределении ОУНТ в исследуемом образце по диаметрам и степени дефектности ОУНТ.

Обсуждается влияние на процессы КРС, ОПС, ФЛ и релаксации фотовозбуждений таких факторов, как степень агрегированности различных ОУНТ в пучки, тип подложки и растворителя, локальная окружающая среда и др. В частности, отмечается, что агрегация ОУНТ в пучки приводит к активации безызлучательного канала релаксации фотовозбуждений и гашению люминесценции, а значение диэлектрической проницаемости окружающей среды влияет на энергию связи экситонов и спектральное положение соответствующих спектральных особенностей.

Дается краткий обзор различных методик и техник допирования ОУНТ. Проводится анализ работ по изучению влияния допирования на оптические свойства ОУНТ, который показывает, что такие изменения носят комплексный характер. В спектрах КРС изменения заключаются, главным образом, в смещении и подавлении тангенциальных и радиальных дыхательных мод. В спектрах ОПС и ФЛ при допировании наблюдается подавление спектральных особенностей, связанных с возбуждением и рекомбинацией экситонов. Кроме того, наблюдается возникновение новых спектральных особенностей, ассоциируемых в различных экспериментальных и теоретических работах с локализованными на дефекте экситонами, просветленными темными экситонами, трионами. В нескольких работах сообщается об одновременном наблюдении локализованных экситонов и трионов. В спектрах дифференциального пропускания, получаемых методом накачка-зондирование также наблюдается возникновение новых

индуцированных допированием спектральных особенностей, в том числе соответствующих темным состояниям.

Формулируются актуальные вопросы, остающиеся открытыми после анализа тематической научной литературы, касающиеся изменения оптических свойств ОУНТ непосредственно в процессе их заполнения хлоридом меди и энергетической структуры ОУНТ, допированных соляной кислотой.

Глава 2 посвящена оригинальным экспериментам по исследованию процесса допирования ОУНТ хлоридом меди с применением методов лазерной спектроскопии, в частности, *in situ* лазерной КРС спектроскопии.

В данной работе использовалась конфигурация газозаполненного метода, в котором пленка ОУНТ на кварцевой подложке размещалась в реакторе печи рядом с порошком хлорида меди, но без непосредственного контакта с ним. Заполнение внутренних каналов ОУНТ хлоридом меди осуществлялось благодаря выдержке определенной температуры в реакторе в течение определенного времени.

Эффективность заполнения оценивалась по смещению тангенциальной моды и подавлению дыхательных мод в спектрах КРС. Было установлено, что эффективность заполнения растет с увеличением температуры до значений в 200-220 °С, а при больших значениях температуры происходит разрушение пленок ОУНТ вследствие их окисления.

Были проведены эксперименты по заполнению ОУНТ, синтезированных различными методами. Сравнение изменений спектров КРС в спектральном диапазоне мод при заполнении ОУНТ, синтезированных различными методами, позволило сделать вывод о том, что наиболее эффективно происходит заполнение ОУНТ, синтезированных методом химического газозаполненного осаждения (ХГО). Эффективное допирование ОУНТ при выбранных параметрах процесса подтверждается также смещением тангенциальной моды в спектре КРС в область высоких частот на 6 см^{-1} и подавлением оптических переходов в спектрах ОПС (см. Рис. 1).

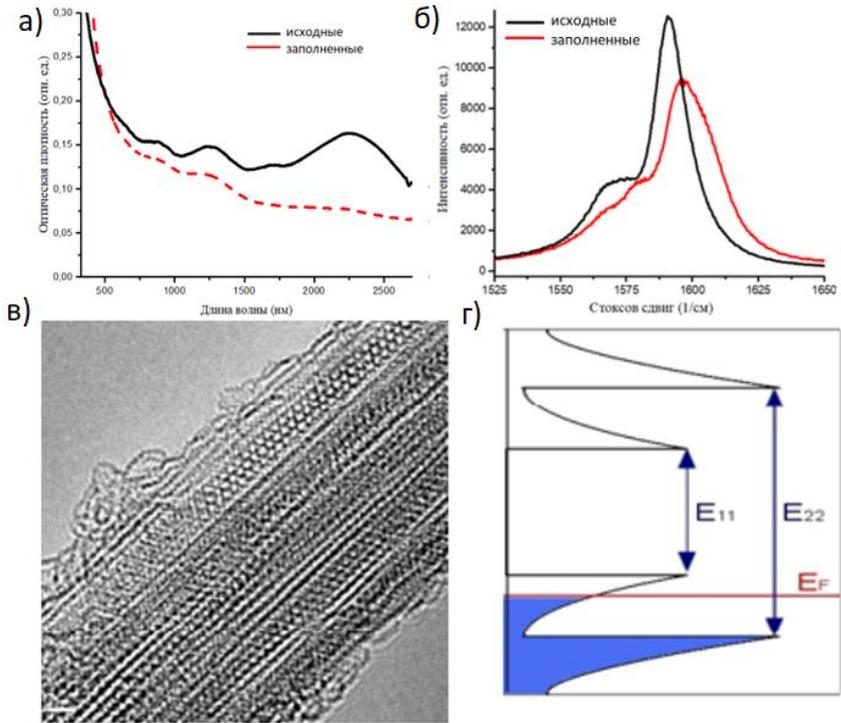


Рис. 1 а) Спектры ОПС исходных и заполненных хлоридом меди ОУНТ. б) Спектры КРС исходных и заполненных хлоридом меди ОУНТ в области тангенциальной моды. Длина волны возбуждения 561 нм. в) Изображение ОУНТ и одномерных кристаллов во внутренних каналах ОУНТ, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения г) Схематичное изображение плотности электронных состояний и положения уровня Ферми (E_F) в р-допированной полупроводниковой ОУНТ.

В экспериментах по *In situ* лазерной КРС спектроскопии допированных ОУНТ проводилось заполнение ОУНТ типа ХГО хлоридом при температуре 200 °С с регистрацией спектров КРС непосредственно в процессе заполнения. Для этого образец ОУНТ и порошок хлорида меди были расположены в реакционной камере с оптическим окном, через которое проходило возбуждающее излучение и рассеянный свет.

С течением времени заполнения ОУНТ хлоридом меди наблюдалось комплексное изменение в КРС спектрах ОУНТ: смещение тангенциальной и овретона дефектной моды в область высоких частот,

подавление радиальных дыхательных мод (см. Рис. 2). Таким образом, метод *in situ* лазерной спектроскопии КРС позволяет наблюдать эффект переноса заряда непосредственно в процессе заполнения ОУНТ хлоридом меди. Кроме того, после остывания образца, т.е. после окончательной кристаллизации хлорида меди, эффект переноса заряда выражен сильнее.

Более детальный анализ изменения КРС спектров в низкочастотной области показал, что заполнение ОУНТ происходит тем эффективнее, чем больше диаметр ОУНТ, даже в пределах одного ансамбля.

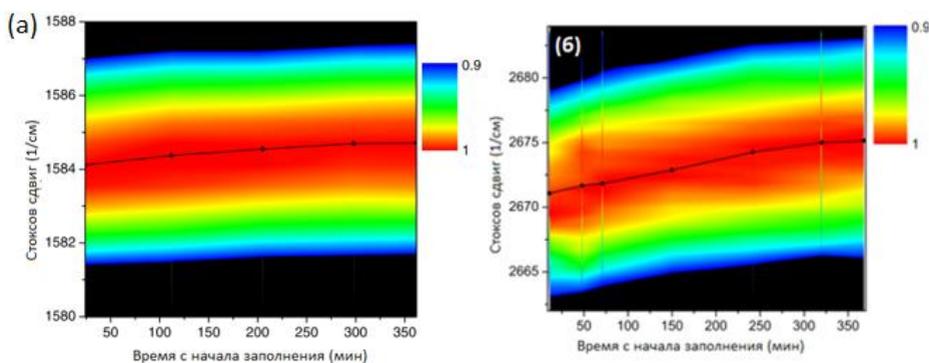


Рис. 2 Смещение частотного положения G (а) и 2D (б) мод в спектре КРС ОУНТ в процессе их заполнения хлоридом меди.

Глава 3 посвящена изучению структуры и свойств энергетических уровней в допированных ОУНТ. Для достижения высокого оптического качества образцов и наблюдения яркого ФЛ сигнала особое внимание было уделено приготовлению образцов с высоким содержанием индивидуальных ОУНТ. Степень индивидуализации ОУНТ оценивалась с использованием метода лазерной ФЛ спектроскопии по яркости и спектрально разрешимости спектральных особенностей, связанных с различными геометриями ОУНТ.

Было опробовано несколько методов получения суспензий с высоким содержанием одиночных ОУНТ: прямая инъекция предварительно подверженного суперкритическим условиям порошка ОУНТ в водную фазу насыщенным водяным паром (Рис. 3а), разделение пучков ОУНТ с помощью ультразвуковой обработки с последующей стабилизацией ОУНТ молекулами транспортной РНК (Рис. 3 б) или поверхностно-активными веществами (ПАВ) (Рис. 3в).

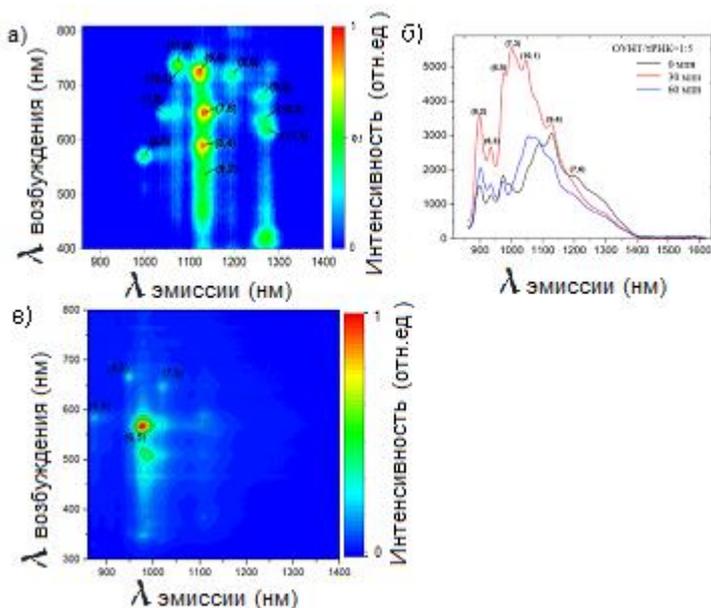


Рис. 3 а) ФЛ карта суспензии ОУНТ, полученной методом захвата одиночных ОУНТ в водную фазу из насыщенного водяного пара. б) Спектр фотолюминесценции суспензии ОУНТ с тРНК в качестве стабилизирующего агента. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение титан-сапфирового лазера с длиной волны 725 нм. в) ФЛ карта суспензии ОУНТ в водном растворе ПАВ.

Во всех трех случаях удалось получить образцы с достаточно высокой яркостью фотолюминесценции. Однако эксперименты по суспендированию заполненных ОУНТ продемонстрировали нейтрализацию эффекта переноса заряда, что проявляется по обратному смещению тангенциальной моды в КРС спектрах и восстановлению пиков ОПС (Рис. 4).

В связи с этим, для исследования многочастичных эффектов использовались ОУНТ, допированные при добавлении допирующего агента непосредственно в суспензию в жидкой фазе. В качестве допирующего агента использовалась соляная кислота, что обусловлено, с одной стороны, наличием в научной литературе убедительных подтверждений эффективного допирования ОУНТ соляной кислотой, а с другой стороны, недостаточной изученностью многочастичных эффектов в таком материале, особенно по сравнению с ОУНТ, допированными другими методами.

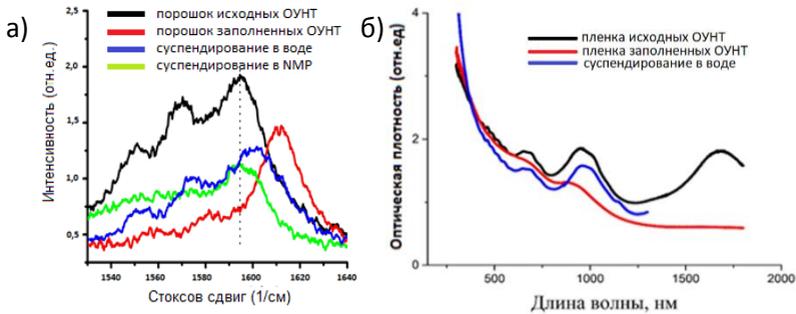


Рис. 4 а) Спектры КРС порошков исходных и заполненных ОУНТ, до и после суспендиования б) Спектры ОПС пленок исходных и заполненных ОУНТ, а также суспензии полученные из заполненной пленки.

При добавлении соляной кислоты в суспензию с преимущественным содержанием ОУНТ с геометрией (6,5) наблюдалось подавление яркости экситонной фотолуминесценции (Рис. 5 а). Однако, при нормировке спектров ФЛ на экситонный пик ОУНТ (6,5) становится заметным еще один эффект – рост нового ФЛ пика с положением около 1150 нм, обозначенного как $X_{\text{фл}}$ (Рис. 5 б).

Сравнение ФЛ спектров допированных ОУНТ, полученных при резонансном возбуждении (6,5)-ОУНТ и (6,4)-ОУНТ показало, что пик $X_{\text{фл}}$ на Рис. 5 б является атрибутом ФЛ свойств допированных (6,5)-ОУНТ.

Принимая во внимание известную из литературных данных чувствительность положений спектральных особенностей к локальной окружающей среде и наблюдаемое красное смещение ФЛ пиков при увеличении концентрации соляной кислоты (Рис. 6 а), была проведена проверка гипотезы о том, что ФЛ пик $X_{\text{фл}}$ является смещенным БФП пиком (6,5)-ОУНТ или смещенным пиком (7,6)-ОУНТ. Изучение изменения ФЛ спектров при добавлении соляной кислоты в малых концентрациях показало, что имеет место подавление спектральной особенности, связанной с (7,6)-ОУНТ и БФП в (6,5)-ОУНТ, и последующий рост новой спектральной особенности $X_{\text{фл}}$. (Рис. 6 б)

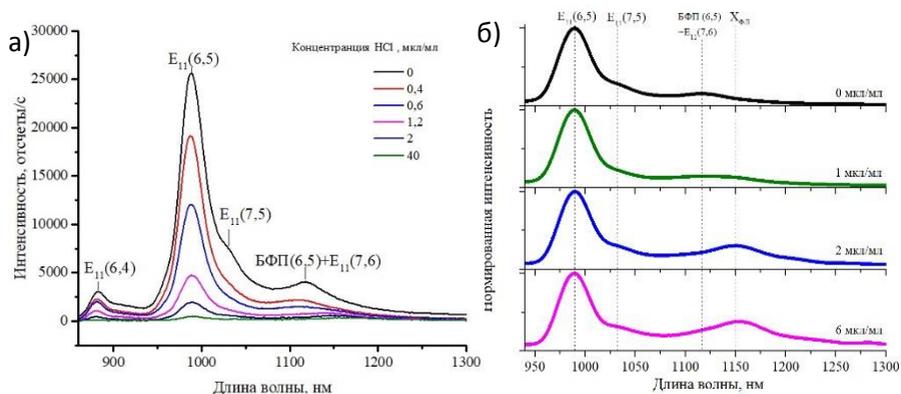


Рис. 5 Спектры (а) и нормированные спектры (б) ФЛ суспензии ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. Длина волны возбуждения 575 нм

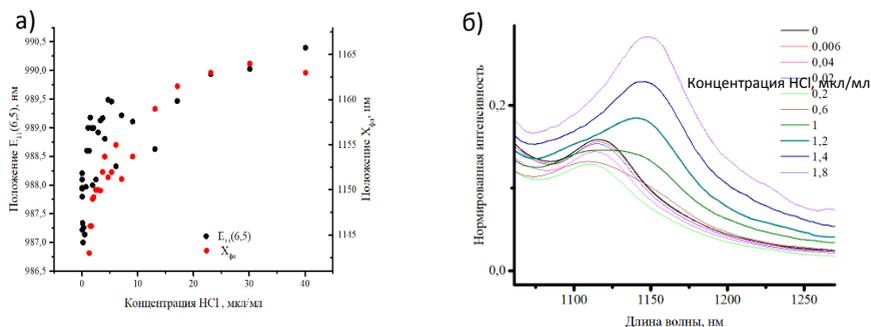


Рис. 6 а) Зависимость положения ФЛ пиков $E_{11}(6,5)$ и $X_{фл}$ от концентрации соляной кислоты в суспензии б) Спектры ФЛ суспензии ОУНТ в спектральной области $X_{фл}$ при различных концентрациях соляной кислоты.

В спектрах ОПС в ОУНТ, допированных соляной кислотой, наблюдались аналогичные изменения, а именно, подавление исходно наблюдавшихся спектральных особенностей и рост нового индуцированного допированием пика с увеличением концентрации соляной кислоты в суспензии ОУНТ (Рис. 7). В совокупности, данные спектроскопии ОПС и ФЛ спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что спектральные особенности $X_{полгл}$ и $X_{фл}$ соответствуют одному и тому же энергетическому уровню X , который возникает в энергетической структуре (6,5)-ОУНТ при допировании соляной кислотой.

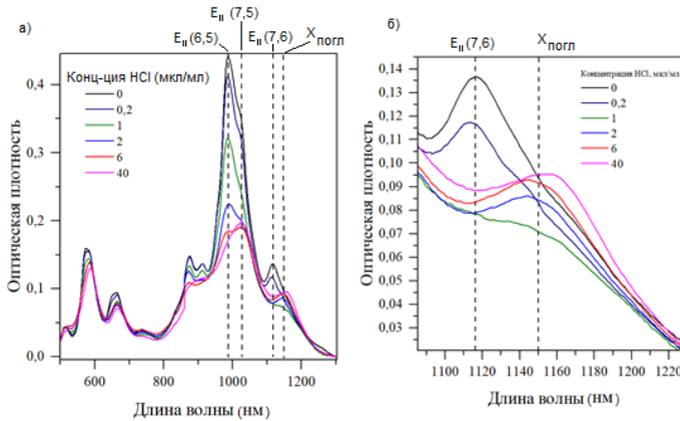


Рис. 7 Спектры ОПС в суспензии ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. а) в широком спектральном диапазоне б) в спектральной области пика $X_{полл}$

Одна из выдвигавшихся в ходе данной работы гипотез, объясняющих этот феномен, заключается в том, что за счет реакции с атомами углерода, соляная кислота может способствовать формированию дефектов в структуре ОУНТ, в окрестности которых могут существовать особенные значения энергии экситонных уровней, называемых дефект-локализованными.

На основе данных, полученных методом лазерной КРС спектроскопии, показана несостоятельность этой гипотезы. Отсутствие роста дефектной моды по отношению к тангенциальной моде (Рис. 8 а) позволило заключить, что добавление соляной кислоты не влияет на количество дефектов в структуре ОУНТ. Кроме того, подавление и смещение мод КРС позволило подтвердить допирование ОУНТ в кислотной среде.

Возможность восстановления исходных ФЛ свойств допированных ОУНТ при добавлении в суспензию гидроксида натрия, влияющего на концентрацию ионов водорода, но оставляющего неизменной концентрацию ионов хлора, позволило сделать вывод о том, что допирование ОУНТ происходит за счет взаимодействия ОУНТ с ионами водорода, а не с ионами хлора.

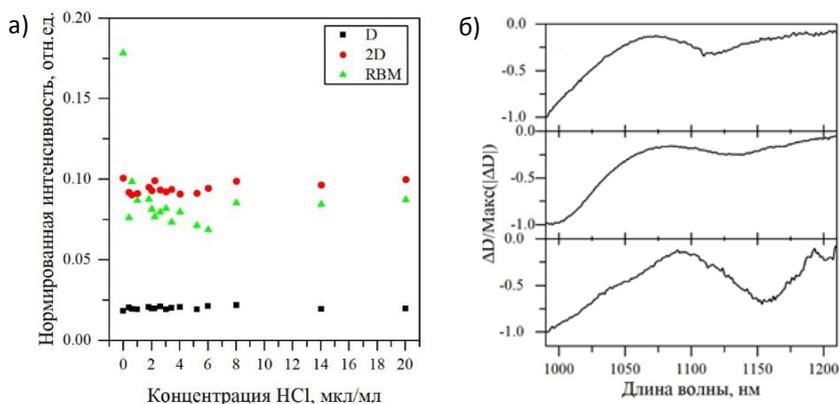


Рис. 8 а) Зависимость отношения интенсивностей различных мод КРС к интенсивности тангенциальной моды. б) Нормированные дифференциальные спектры поглощения при времени задержки 0,5 пс в суспензиях ОУНТ с концентрацией HCl 0 мкл/мл (сверху), 2 мкл/мл (посередине) и 20 мкл/мл (внизу).

Для выяснения физической природы энергетического уровня X суспензии ОУНТ были исследованы с использованием лазерной спектроскопии накачка-зондирование. Сравнение спектров дифференциального поглощения в ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты (Рис. 8б) со спектрами ФЛ (Рис. 5 и 6) и ОПС (Рис. 7) позволило интерпретировать сигнал индуцированной прозрачности в области 1140 нм как заселение энергетического уровня X в ОУНТ, допированных соляной кислотой. Время жизни фотовозбуждения на энергетическом уровне X оценено как $0,66 \pm 0,11$ пс

На Рис. 9 а) и б) представлены цветные карты, демонстрирующие зависимость изменения оптической плотности в суспензии исходных и допированных (концентрация HCl 2 мкл/мл) ОУНТ соответственно от временной задержки между импульсами накачки (длина волны 570 нм) и зондирования. На Рис. 10 представлены спектры дифференциального поглощения в суспензиях исходных и допированных ОУНТ соответственно при нескольких фиксированных временах задержки между импульсами накачки и зондирования. Помимо двух обсуждавшихся выше спектральных особенностей $E_{11}(6,5)$ и $X_{нз}$, проявляющихся как индуцированная прозрачность, при больших

временах задержки между импульсами накачки и зондирования в спектрах допированных ОУНТ наблюдается сигнал индуцированного поглощения в области длин волн около 1200 нм, обозначенный как $T_{\text{нз}}$. При этом в спектрах исходных ОУНТ в этой области индуцированного поглощения не наблюдается.

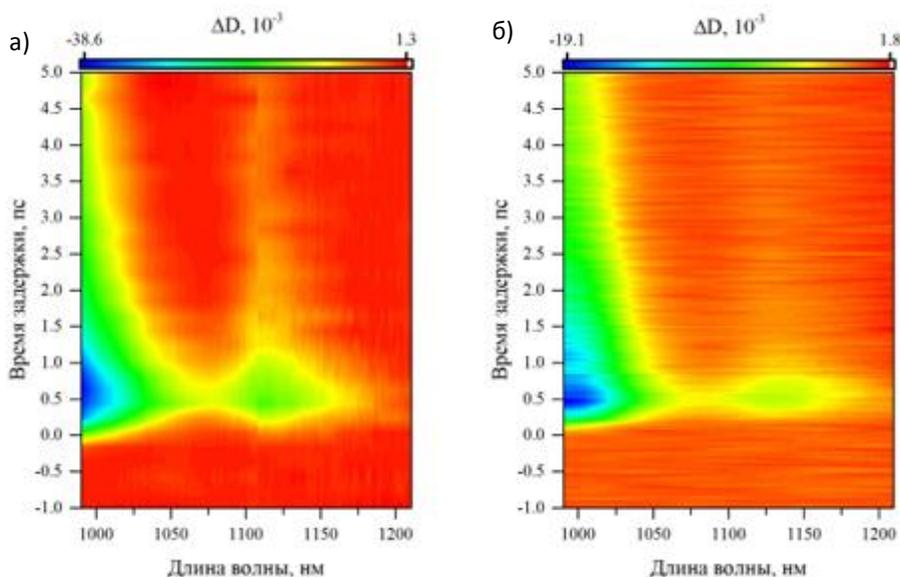


Рис. 9 Цветовые карты изменения оптической плотности в суспензии исходных ОУНТ (а) и суспензии ОУНТ, допированных при концентрации HCl 2 мкл/мл ОУНТ.

Детально этот эффект виден на Рис.11, где сравниваются зависимости изменения оптической плотности при длине волны 1200 нм от времени задержки между импульсами накачки и зондирования в исходных (черная линия) и допированных (красная линия) ОУНТ. В обоих случаях импульс накачки приводит сначала к просветлению образца на длине волны 1200 нм. Из цветовых карт (Рис. 9) и их временных срезов (Рис. 10) видно, что этот отрицательный сигнал является следствием уширения пиков $E_{11}(7,6)$ и $X_{\text{нз}}$ в исходных и допированных ОУНТ соответственно. При релаксации фотовозбуждения $E_{11}(7,6)$ прозрачность образца с недопированными ОУНТ на длине волны 1200 нм также возвращается к исходному значению ($\Delta D=0$). Но по мере

релаксации фотовозбуждения $X_{нз}$ в допированных ОУНТ начинает наблюдаться сигнал индуцированного поглощения $T_{нз}$ ($\Delta D > 0$) при задержке более 1,5 пс.

Поскольку сигнал индуцированного поглощения $T_{нз}$ спектрально перекрывается с более выраженным сигналом индуцированного пропускания $X_{нз}$, для исследования динамики соответствующего энергетического уровня из сигнала $T_{нз}$, был вычтен сигнал $X_{нз}$ при должной нормировке. Полученная зависимость представлена на рисунке 11 б) вместе с зависимостями, отражающими населенность энергетических уровней E_{11} и X . Тот факт, что заселение энергетического уровня, связанного со спектральной особенностью $T_{нз}$, происходит с запозданием около 1 пс по сравнению с заселением уровней $E_{11}(6,5)$ и X , позволяет утверждать, что спектральная особенность $T_{нз}$ не может быть связана с энергетическими уровнями $E_{11}(6,5)$ и X , а обусловлена существованием в допированных ОУНТ еще одного энергетического уровня T .

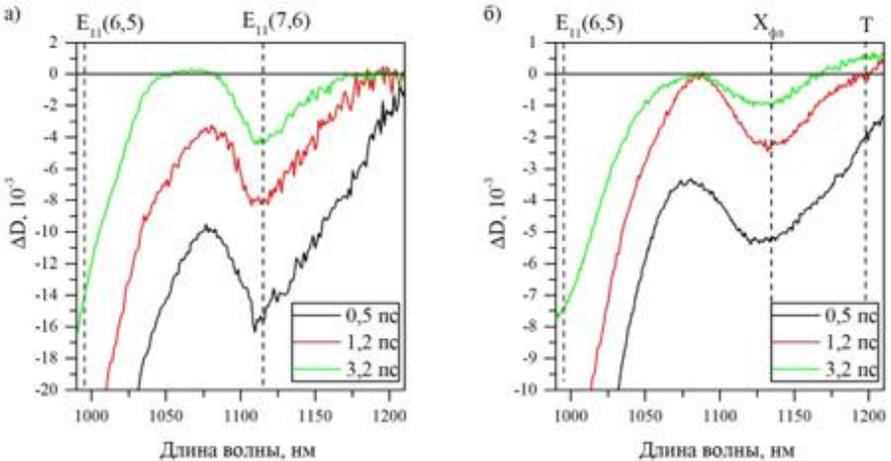


Рис. 10 Дифференциальные спектры поглощения в исходных (а) и допированных ОУНТ (б) при нескольких фиксированных временах задержки между импульсами накачки и зондирования.

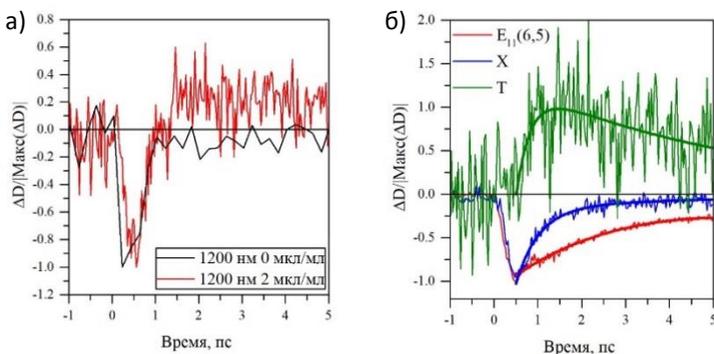


Рис. 11 а) Зависимость нормированной интенсивности сигнала индуцированного поглощения в области около 1200 нм от временной задержки между импульсами накачки и зондирования б) Зависимость нормированной интенсивности сигнала индуцированного поглощения на длинах волн, соответствующих указанным спектральным особенностям

В отличие от энергетических уровней $E_{11}(6,5)$ и X, заселение которых проявляется как индуцированная прозрачность, заселение энергетического уровня T приводит к индуцированному поглощению, что свидетельствует о том, что положительный сигнал в этой области длин волн соответствует оптическому переходу с уровня T на некоторый более высоко лежащий уровень.

Отсутствие в спектрах оптического поглощения и люминесценции спектральных особенностей, связанных с энергетическим уровнем T, позволяет сделать вывод о том, что энергетический уровень T заселяется вследствие релаксации с уровня X, а не в ходе прямого оптического перехода из основного состояния ОУНТ.

Интерпретация физической природы обнаруженных энергетических уровней на основе представленных результатов проводится с учетом теоретических и экспериментальных результатов, опубликованных в научной литературе. Ранее опубликованные другими научными группами убедительные доказательства возможности локализации экситонов в окрестности адсорбированных ионов с сопоставимостью значений энергий связи таких экситонов с энергетическим зазором между уровнями X и E_{11} , а также исключение гипотезы о дефект-локализованном экситоне, позволяет интерпретировать энергетический уровень X как соответствующий экситону, локализованному в потенциале, создаваемом адсорбированным ионом водорода.

Кроме того, как следует из представленных в научной литературе результатов решения квантово-механических задач об “одномерном атоме водорода”, в таком потенциале могут глубоко локализоваться также и носители заряда. Наличие локализованных в одной пространственной области экситона и носителя заряда делает обоснованным предположение о возможности формирования в этой области триона, локализованного в том же потенциале. Обнаруженная задержка в заселении энергетического уровня Т по сравнению с заселением уровня Х косвенно подтверждает это предположение, поскольку измеренное в данной работе значение временной задержки (1 пс) соответствует опубликованному ранее значению характерного времени формирования триона из экситона и носителя. На этом основании мы интерпретируем второй индуцированный допированием энергетический уровень Т, впервые обнаруженный нами в HCl@OУНТ , как трионное состояние, локализованное в том же потенциале, что и состояние Х.

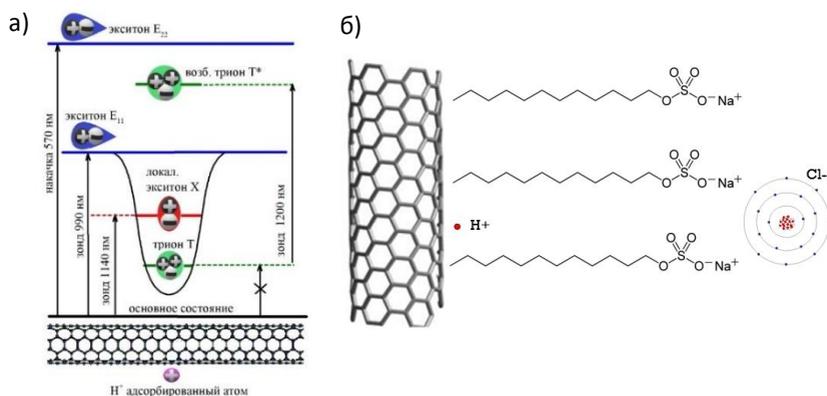


Рис. 12. а) Упрощенное схематичное изображение энергетической системы допированной ОУНТ и оптических переходов, проявляющихся в измерениях методом накачка-зонд. б) Схематичное изображение морфологии ближайшего окружения ОУНТ.

Полученные в данной работе результаты вносят важный вклад в область физики допированных ОУНТ как с точки зрения понимания фундаментальной природы многочастичных возбуждений в таких наноструктурах, так и с точки зрения применения этих знаний в технологии. Так, допирование ОУНТ хлоридом меди увеличивает прозрачность пленок и их проводимость, что является важнейшими параметрами при создании

прозрачных проводящих электродов. Допирование ОУНТ соляной кислотой может лежать в основе создания источников ИК излучения с контролируемо настраиваемой длиной волны излучения. Возможность получения трионных состояний в одномерных наноструктурах может представлять интерес в развивающейся области спинотроники. Оптически активные локализованные экситоны представляют интерес для генерации одиночных фотонов.

Основные результаты:

1. С помощью лазерной спектроскопии КРС установлено, что метод газофазного заполнения хлоридом меди более эффективен для ОУНТ типа ХГО, чем для ОУНТ, синтезированных другими методами. На основании изменений, наблюдаемых в спектрах КРС, установлено, что при газофазном методе заполнения ОУНТ хлоридом меди допирование ОУНТ начинается в горячей стадии. Показано, что допирование ОУНТ и соответствующее изменение их оптических свойств происходит тем эффективнее, чем больше ее диаметр, даже в пределах одного ансамбля.
2. Методами лазерной ФЛ спектроскопии и спектроскопии КРС установлено, что добавление соляной кислоты в суспензию приводит к допированию ОУНТ. Показано, что допирующим агентом, вызывающим изменения оптических свойств ОУНТ, выступают ионы водорода, а не ионы хлора.
3. Методами лазерной ФЛ спектроскопии и лазерной спектроскопии “накачка-зондирование” обнаружено формирование двух индуцированных допированием энергетических уровней в HCl@OУНТ , с временами жизни порядка единиц пикосекунд, соответствующих экситонам, локализованным в окрестности адсорбированных ионов водорода, и положительно заряженным трионам, формирование которых становится возможным благодаря нарушению электронно-дырочного баланса при взаимодействии ОУНТ с ионами водорода
4. С использованием лазерной спектроскопии накачка-зондирование установлено, что трионный энергетический уровень в HCl@OУНТ заселяется вследствие релаксации с более высоко лежащих энергетических уровней, но не как результат оптического перехода из основного состояния ОУНТ.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Eremin T. V., Tonkikh A. A., Kudryashova E. M. In situ Raman monitoring of single-walled carbon nanotube filling with copper chloride //Journal of Nanophotonics. – 2015. – Т. 10. – №. 1. – С. 012516. (IF=1.415)
2. Eremin T., Obraztsova E. “Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Doped in Acid Medium” //Physica status solidi (b) (2017), c.1700272 (1-4). (IF=1.481)
3. Zaremba O., Goldt A., Ramirez-Morales M., Khabushev E. M., Shulga E, Eremin T., Prikazchikova T., Orekhov A., Grebenko A., Zatsepin T., Obraztsova E.D., Nasibulin A.G. Robust technique for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions with tRNA //Carbon. – 2019. – Т. 151. – С. 175-180. (IF=8.821)
4. Polina M. Kalachikova, Anastasia E. Goldt, Eldar M. Khabushev, Timofei V. Eremin, Konstantin B. Ustinovich, Artem Grebenko, Olga O. Parenago, Timofei S. Zatsepin, Oleg I. Pokrovskiy, Elena D. Obraztsova, Albert G. Nasibulin Direct injection of SWCNTs into liquid after supercritical nitrogen treatment //Carbon. – 2019. – Т. 152. – С. 66-69. (IF=8.821)
5. Eremin, T. V., Obraztsov, P. A., Velikanov, V. A., Shubina, T. V., Obraztsova, E. D. Many-particle excitations in non-covalently doped single-walled carbon nanotubes //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-8. (IF=3.998)

Данные статьи опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в базы Scopus, WoS, RSCI и список ВАК.

Тезисы докладов конференций:

- 1) Ерёмин Т.В., Тонких А.А., Федотов П.В., Образцова Е.Д. (2014) “Исследование одностенных углеродных нанотрубок, допированных хлоридом меди”. Книга тезисов 3-ей международной школы конференции молодых ученых “Современные проблемы физики и технологий”, 166.
- 2) T. V. Eremin , A.A. Tonkikh, E. D. Obraztsova (2014). “In situ Raman monitoring of single-walled carbon nanotube filling with CuCl”, Book of Abstracts of The Fourth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 43.
- 3) Ерёмин Т.В., Тонких А.А., Федотов П.В., Образцова Е.Д. (2015). “Суспендирование одностенных углеродных нанотрубок допированных хлоридом меди”, Книга тезисов Международной школы молодых ученых “Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты”, 99.

- 4) E.D. Obraztsova, A.A. Tonkikh, V.I. Tsebro, E.A. Obraztsova, P.V. Fedotov, T.V. Eremin, V.A. Eremina, A.S. Orekhov, A.L. Chuvilin (2016) “Structural, optical and electrophysical properties of films formed from single-wall carbon nanotubes filled with CuCl”, Book of abstracts of XXX International Winterschool (Euroconference) on Electronic Properties of Novel Materials, 140.
- 5) Ерёмин Т.В., (2016) “Оптические свойства р-допированных одностенных углеродных нанотрубок”, Книга тезисов международной конференции студентов и молодых ученых “Ломоносов”, Том 2. 87.
- 6) Eremin T.V., Fedotov P.V., Tonkikh A.A., Obraztsova E.D. (2016) “Suspending of single-walled carbon nanotubes doped with CuCl”, Book of Abstracts of The Fifth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 84.
- 7) Ерёмин Т.В. (2017) “Влияния допинга в кислотной среде на оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок”, Книга тезисов международной конференции студентов и молодых ученых “Ломоносов”, Том 2, 53.
- 8) Eremin T.V., Obraztsova E.D., (2017) “Observation of trions in single-walled carbon nanotubes doped in acid medium”, Book of Abstracts of The Sixth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 4.
- 9) E.D. Obraztsova, T.V. Eremin, P.A. Obraztsov, M.G. Rybin, A.A. Tonkikh, V.I. Tsebro, D.V. Rybkovskiy, I.I. Kondrashov, E.I. Kauppinen, Y. Ohno (2018) “Single-wall carbon nanotube and graphene non-covalently doped with acceptor molecules”, Book of Abstracts of XXXII International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), 133.
- 10) V. A. Velikanov, T. V. Eremin, E. D. Obraztsova (2018) “Investigation of the optical properties of single-walled carbon nanotubes doped in acid medium”. Seventh International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 39.
- 11) T.V. Eremin, P.A. Obraztsov, V.A. Velikanov, T.V. Shubina, E.D. Obraztsova, (2018) “Multi-Particle Excitations in Doped Single-Walled Carbon Nanotubes”, Seventh International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 19.
- 12) T.V. Eremin, P.A. Obraztsov, V.A. Velikanov, T.V. Shubina, E.D. Obraztsova (2019) “Doping-induced many-body excitations in single-wall carbon nanotubes”, Book of Abstracts of 33rd International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), 135.
- 13) Ерёмин Т.В. Образцов П.А., Великанов В.А., (2019) “Динамика многочастичных возбуждений в допированных одностенных углеродных нанотрубках”, Сборник тезисов школы-конференции молодых ученых “Прохоровские недели”, 59.
- 14) Ерёмин Т.В., Великанов В.А., (2020) “Механизм допирования одностенных углеродных нанотрубок в кислотной среде”, Сборник тезисов школы-конференции молодых ученых “Прохоровские недели”,