

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Ерёмин Тимфей Владимирович

*на правах рукописи*

Лазерная оптическая спектроскопия допированных  
одностенных углеродных нанотрубок

01.04.21 – Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Образцова Елена Дмитриевна

Москва -2021

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Литературный обзор .....	11
1.1. Одностенные углеродные нанотрубки.....	11
1.1.1 Кристаллическая и электронная структура ОУНТ .....	11
1.1.2. Экситонный эффект в ОУНТ .....	13
1.2 Оптические свойства ОУНТ.....	16
1.2.1 Комбинационное рассеяние света в ОУНТ .....	16
1.2.2 Оптическое поглощение света в ОУНТ .....	18
1.2.3. Фотолюминесценция ОУНТ .....	20
1.2.4 Релаксация фотовозбуждений в ОУНТ .....	24
1.3 Оптические свойства допированных ОУНТ .....	27
1.3.1 Методы допирования ОУНТ .....	27
1.3.2 Комбинационное рассеяние света в допированных ОУНТ .....	30
1.3.3 Индуцированные допированием энергетические уровни в ОУНТ .	33
Заключение по главе 1 .....	48
Глава 2. <i>In situ</i> исследование заполнения ОУНТ хлоридом меди .....	50
2.1. Определение оптимальных параметров заполнения .....	50
2.2. <i>In situ</i> КРС спектроскопия .....	54
Глава 3. Многочастичные фотовозбуждения в допированных ОУНТ.....	60
3.1. Приготовление суспензий допированных ОУНТ.....	60
3.2 Фотолюминесценция ОУНТ, допированных в кислотной среде.....	67

3.3 Спектроскопия оптического поглощения света в ОУНТ, допированных в кислотной среде. ....	74
3.4 Комбинационное рассеяние света в ОУНТ, допированных в кислотной среде. ....	77
3.5 Механизм допирования ОУНТ в соляной кислоте .....	78
3.6 Динамика фотовозбуждений в ОУНТ, допированных в кислотной среде. ....	81
3.6 Физическая природа индуцированных допированием энергетических уровней .....	88
Заключение .....	93
Список сокращений и условных обозначений. ....	96
Список публикаций по теме научно-квалификационной работы. ....	97
Библиографический список использованной литературы .....	101

## Введение

### **Актуальность работы**

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – квазиодномерные цилиндрические наноструктуры, демонстрирующие 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, 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.

### **Цель 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 работы**

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 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 фотолюминесцентной 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 фотoluminesцентной 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 диссертации изложены в 19 работах, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, и 14 тезисах конференций. Результаты были представлены автором на следующих конференциях: 3-ая 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)

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Одностенные углеродные нанотрубки

#### 1.1.1 Кристаллическая и электронная структура ОУНТ

Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой полую цилиндрическую кристаллическую структуру с диаметром порядка одного нанометра. Длина ОУНТ на несколько порядков превышает ее диаметр и в зависимости от метода синтеза и постсинтезной обработки может составлять от сотен нанометров до десятков микрометров, что позволяет рассматривать ОУНТ как квази-одномерный объект. Стенка ОУНТ представляет собой одиночный слой атомов углерода в  $sp^2$ -гибридизации, а концы ОУНТ могут быть как закрыты полусферическими “крышками”, похожими на половину молекулы фуллерена, так и открыты. В последнем случае атомы углерода на концах ОУНТ обычно пассивированы атомами кислорода, гидроксильными или другими функциональными группами.

Физические свойства ОУНТ определяются её геометрической структурой. Для описания этой связи удобно использовать модель, в которой ОУНТ представляется как свернутая под определенным углом полоса графена определенной ширины (см. Рис. 1). В этой модели координаты  $(n, m)$  вектора свертки  $\vec{C}_h$  в базисе векторов  $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$  полностью определяют геометрическую структуру ОУНТ, включая ее диаметр  $d_t$ , количество атомов в элементарной ячейке и т.д. (см. Рис. 2)

Направление, перпендикулярное вектору свертки  $\vec{C}_h$  является направлением трансляционной симметрии ОУНТ. Наименьший вектор решетки графена в этом направлении определяет период трансляции ( $\vec{T}$  на Рис. 1). Элементарные вектора ОУНТ  $\vec{K}_c$  и  $\vec{K}_T$  в обратном пространстве определяются из условий  $\vec{K}_c * \vec{C}_h = 2\pi$ ,  $\vec{K}_c * \vec{T} = 0$ ,  $\vec{K}_T * \vec{T} = 2\pi$ ,  $\vec{K}_T * \vec{C}_h = 0$  и также выражаются через хиральные индексы  $(n, m)$ .

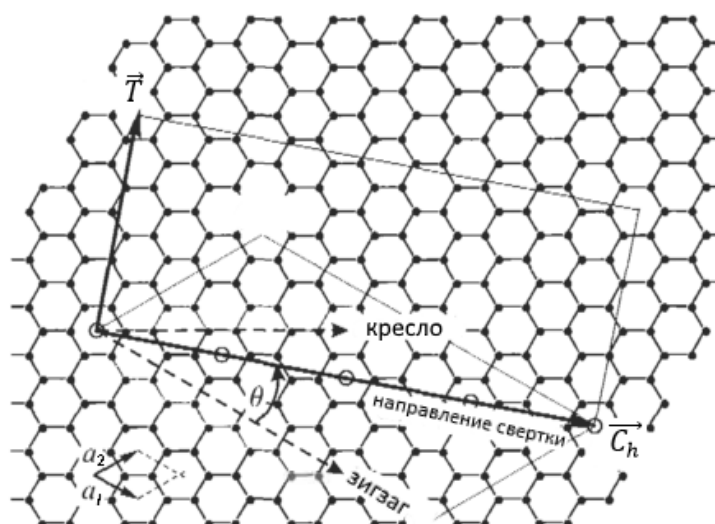


Рис. 1 Иллюстрация структурной связи между графеном и ОУНТ. [1]

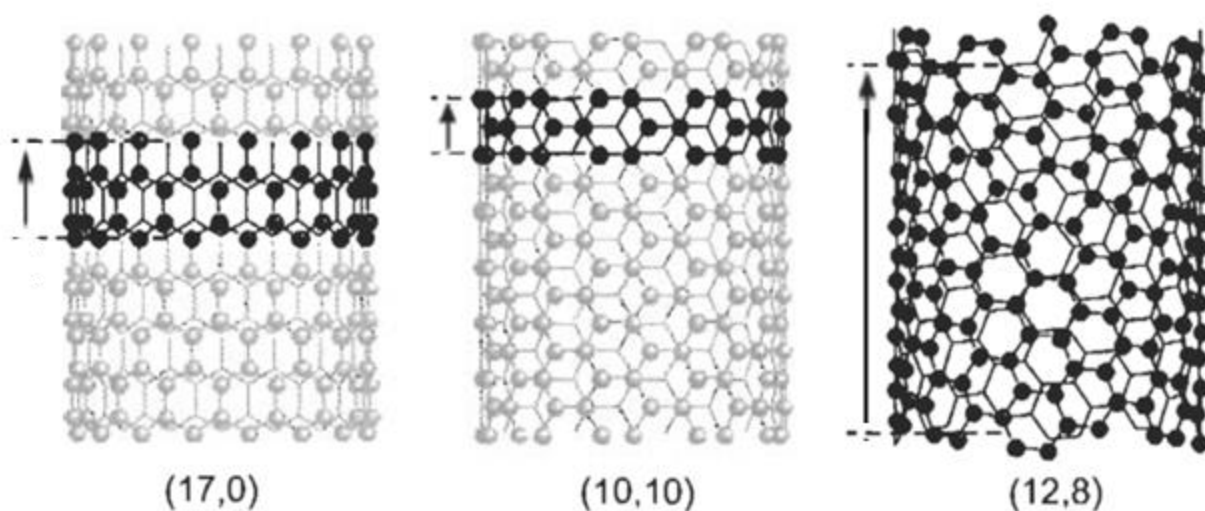
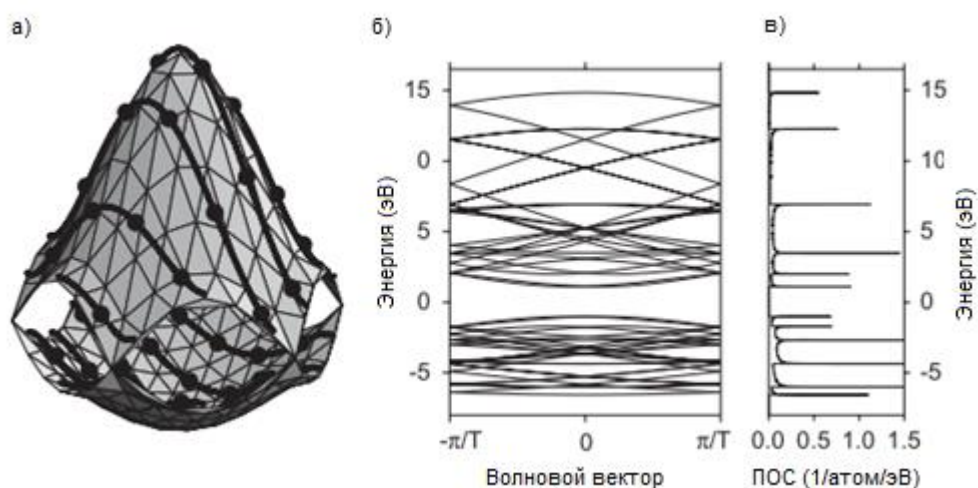


Рис. 2 Схематичное изображение ОУНТ различных геометрий: Жирным цветом выделены элементарные ячейки. Стрелками обозначены вектора трансляции  $\vec{T}$  [1]

Ввиду граничных условий в направлении свертки, проекция волнового вектора  $\vec{K}$  в этом направлении может принимать только значения  $\mu K_c$ , где  $\mu$  – целое число из сегмента  $[-\frac{N}{2} + 1; \frac{N}{2}]$ , т.е. имеет дискретный спектр. Напротив, проекция волнового вектора на направление трансляционной симметрии имеет непрерывный спектр в сегменте  $[-\frac{\pi}{T}; \frac{\pi}{T}]$  для модели бесконечно длинной ОУНТ.

В первом приближении, закон электронной дисперсии  $E_\mu(k)$  в ОУНТ может быть получен из закона электронной дисперсии графена методом складывания

зоны [2] с учетом указанных выше ограничений на значения волнового вектора. На Рис. 3 схематично изображены линии разреза дисперсионной поверхности графена, соответствующие различным значениям  $\mu$ . Хиральные индексы  $(n,m)$  определяют положения линий разреза на дисперсионной поверхности графена и следовательно, электронную структуру ОУНТ. В частности, при таких значениях индексов  $(n,m)$ , когда  $(n-m)$  делится на 3 без остатка, линия разреза проходит через К точку зоны Бриллюэна графена и соответствующая ОУНТ имеет металлический тип проводимости, в остальных случаях – полупроводниковый [3]. Многие специфические оптические свойства ОУНТ так или иначе связаны с узкими максимумами в плотности электронных состояний (см. Рис. 3в), называемыми сингулярностями Ван Хофа, и обусловленными одномерностью одностенной углеродной нанотрубки.



*Рис. 3 Дисперсионная поверхность графена с нанесенными линиями реза. б) пример набора дисперсионных кривых полупроводниковой ОУНТ. в) соответствующая плотность электронных состояний [4]*

### 1.1.2. Экситонный эффект в ОУНТ

Одномерная структура ОУНТ обуславливает слабость экранирования кулоновского потенциала, что делает необходимым учет электрон-электронного взаимодействия при описании физических свойств ОУНТ [5,6]. Такое взаимодействие приводит к тому, что электроны и дырки в ОУНТ могут

существовать в виде связанных состояний, называемых экситонами, что оказывает определяющее влияние на многие оптические свойства ОУНТ [7].

Как теоретические, так и экспериментальные исследования показывают, что энергия связи экситона в ОУНТ по порядку величины составляет сотни мэВ, то есть существенную часть запрещенной зоны ОУНТ [8–10]. Таким образом, в отличие от объемных полупроводников, экситонные эффекты в ОУНТ могут быть обнаружены даже при комнатной температуре.

Экситонные состояния в ОУНТ, которые могут рекомбинировать с испусканием фотона или быть оптически возбуждены при поглощении фотона называются светлыми. Другие экситонные состояния не могут участвовать в таких оптических переходах в силу рассмотренных ниже причин и называются темными.

Спектр экситонных состояний в ОУНТ имеет комплексную структуру. В первом приближении это набор энергетических уровней  $E_{ij}$  где индексы  $i$  и  $j$  обозначают номера (отчет ведется от  $K$  или  $K'$  точки) линий разреза зон валентности и проводимости графена, на которых расположены электрон и дырка. Прямым оптическим переходам могут соответствовать только состояния с  $i=j$ . Каждый из таких экситонных уровней  $E_{ii}$  расщепляется на 4 подуровня в зависимости от того, в каких долинах находятся электрон и дырка. (см. Рис. 4)

Если электрон и дырка расположены в разных долинах (Рис. 4 а,б), то соответствующие экситоны соответствуют непрямому оптическому переходу и называются  $K$ -импульсными темными экситонами. Если же и электрон, и дырка расположены в долине  $K$  (или  $K'$ ), то два возможных собственных состояния экситона  $A_p$  получаются при смешивании состояний  $\psi_{K'}$  (Рис. 4в) и  $\psi_K$  (Рис. 4г):

$$A_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_K + \psi_{K'}), \quad (1)$$

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_K - \psi_{K'}). \quad (2)$$

Из этих двух состояний светлым может быть только  $A_2$ , поскольку состояние  $A_1$  является темным по симметрии. Состояние  $A_1$  вырождено по спину, а состояние  $A_2$  расщепляется на синглетное и триплетное. Если спин электрона и дырки противоположны, то спин экситона  $S$  равен 0, и говорят о синглетном экситоне, который может быть светлым. Если спин электрона и дырки сонаправлены, то  $S=1$  и имеет место триплетное состояние, являющееся темным.

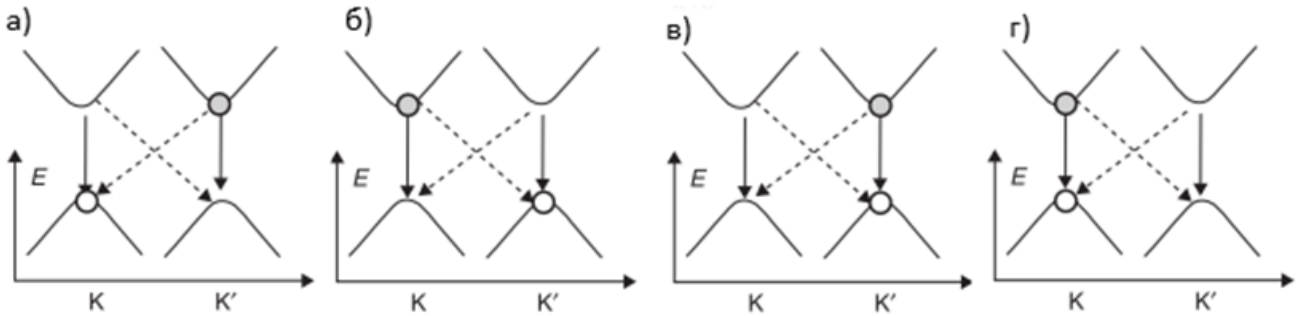


Рис. 1 Различные конфигурации электронно-дырочных пар, образующих экситон. [11]

Каждой тройке индексов  $i, p, S$  соответствует набор уровней, нумеруемых квантовым числом  $\nu$ , аналогичном главному квантовому числу  $n$  в атоме водорода. Энергия экситона на каждом уровне обладает дисперсионной зависимостью от импульса центра масс электрона и дырки  $\vec{K}_{ex}$ , отражающего трансляционное движение экситона как целого. Каждая дисперсионная кривая обозначается записью  $E_{ii}^S(A_p^\nu)$ .

На Рис. 5 а,б,в изображены экситонные дисперсионные кривые, вычисленные [12] для ОУНТ с геометрией (6,5). Экситонные состояния с  $\vec{K}_{ex}$ , близким к 0, соответствуют прямым оптическим переходам и могут быть светлыми, а состояния с  $K_{ex} \neq 0$  соответствуют непрямым оптическим переходам и являются темными.

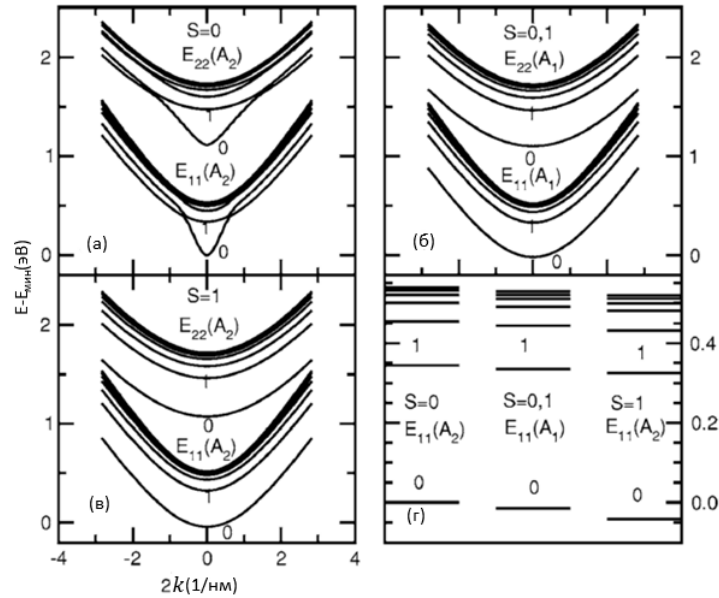


Рис. 5 а,б,в) Дисперсионные кривые экситонов в ОУНТ (6,5). г) Уровни возбуждения экситонов в сравнении с уровнем  $E_{11}^0(A_2^0)$ . [12]

На Рис. 5г представлены энергетические уровни экситонов при  $K_{ex} = 0$  относительно энергетического уровня  $E_{11}^0(A_2^0)$  экситона. Отличительной особенностью ОУНТ является то, что темные экситонные состояния  $E_{11}^1(A_2^0)$ ,  $E_{11}^1(A_1^0)$ ,  $E_{11}^0(A_1^0)$ , лежат по энергии ниже, чем светлое экситонное состояние  $E_{11}^0(A_2^0)$ . Отметим, однако, что К-импульсный темный экситон из набора  $E_{11}$  лежит выше по энергии, чем светлое экситонное состояние  $E_{11}^0(A_2^0)$

Для удобства в дальнейшем экситонные состояния  $E_{ii}^0(A_2^0)$  будут называться светлыми экситонами,  $E_{ii}^1(A_2^0)$  – темными триплетными экситонами,  $E_{ii}^1(A_1^0)$  и  $E_{ii}^0(A_1^0)$  – темными синглетными экситонами.

## 1.2 Оптические свойства ОУНТ

### 1.2.1 Комбинационное рассеяние света в ОУНТ

Спектроскопия КРС – один из методов лазерной спектроскопии, широко применяемый для исследования ОУНТ. Характерной спектроскопической особенностью, позволяющей установить наличие ОУНТ в образце являются радиальные дыхательные моды (РДМ), соответствующие коллективным

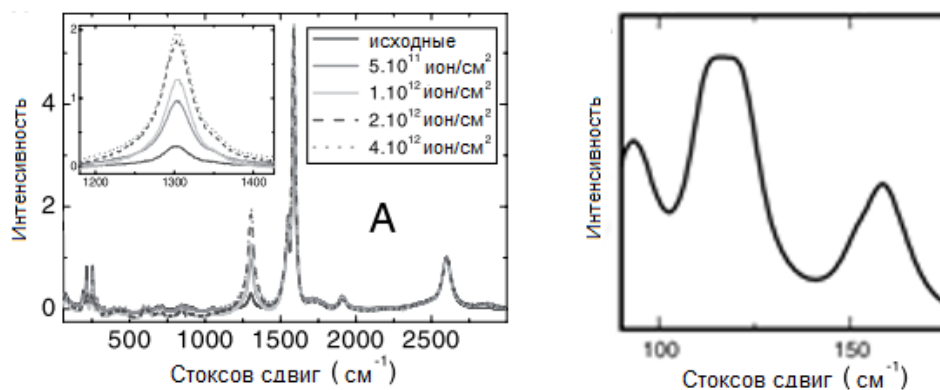


колебаниям атомов углерода в радиальном направлении (см. Рис. 6б). Это низкочастотные колебания, наблюдаемые в спектрах КРС в диапазоне 100-400 см<sup>-1</sup>. Частота  $\omega_{\text{рдм}}$  РДМ моды может быть выражена как функция диаметра ОУНТ эмпирической формулой

$$\omega_{\text{рдм}} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (3)$$

где  $d_t$  выражается в нм,  $\omega_{\text{рдм}}$  - в см<sup>-1</sup>, А и В – параметры, зависящие от среды, окружающей ОУНТ. Например, для ОУНТ в пучках экспериментально [13] определены значения А= 234 и В=10. В КРС спектрах ансамбля ОУНТ РДМ моды могут сливаться в широкие полосы. Ширина линии определяется шириной распределения по диаметрам ОУНТ, содержащихся в образце. Такая чувствительность РДМ мод к структуре ОУНТ делает КРС спектроскопию в соответствующем частотном диапазоне удобным инструментом для оценки распределения ОУНТ в образце по диаметрам. Нужно отметить, что радиальные моды КРС возбуждаются селективно. В спектре видны только те из них, для которых реализуется условие резонансного возбуждения при используемой длине волны возбуждающего излучения. Поэтому для того, чтобы получить полную информацию о распределении нанотрубок по диаметрам в данном образце, необходимо записать спектры КРС при различных длинах волн возбуждающего излучения.

Активная в КРС тангенциальная мода графена (G-мода) имеет частоту 1582 см<sup>-1</sup>. Тангенциальные колебания различной конфигурации в ОУНТ могут проявляться в различных полосах в спектрах КРС. Вырождение между двумя наиболее интенсивными тангенциальными модами, называемыми G<sup>+</sup> и G<sup>-</sup>, снимается вследствие нарушения симметрии при сворачивании графена в ОУНТ. Так, G<sup>+</sup> мода соответствует колебаниям атомов вдоль оси ОУНТ, а G<sup>-</sup> - вдоль направления свертки (см. Рис. 6а).



*Рис. 6 а) Рост дефектной моды КРС ( $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ ) при неизменной тангенциальной моде КРС ( $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ ) в следствие роста дефектности ОУНТ при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  [14] б) гипотетический вид спектра КРС в области РД мод в образце, содержащем одинаковое количество ОУНТ каждой геометрии при энергии возбуждения  $1,58 \text{ eV}$ . [15]*

Еще одной характерной модой КРС в ОУНТ является дефектная мода (D мода), которая активна в КРС только при участии в процессе акта упругого рассеяния, обусловленного наличием дефекта [16]. В спектрах КРС D-мода проявляется в виде пика в области  $1300 \text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 6 а)

Поскольку интенсивность G моды пропорциональна концентрации атомов углерода, а интенсивность D-моды – концентрации дефектов в структуре ОУНТ, по соотношению интенсивностей этих пиков обычно оценивают степень дефектности ОУНТ, которая зависит как от метода синтеза ОУНТ, так и от постсинтезной обработки: агрессивная химическая среда, высокие температуры, окисление и т.д. обычно способствуют росту дефектности ОУНТ [17].

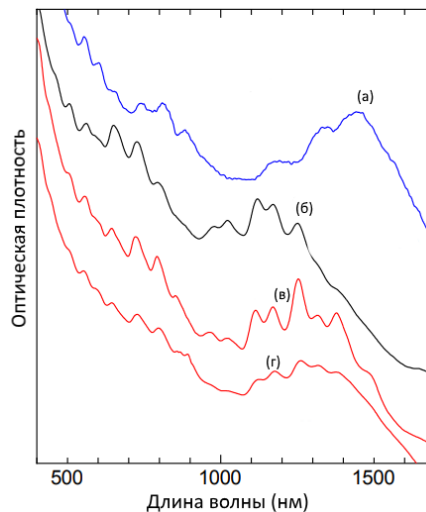
### 1.2.2 Оптическое поглощение света в ОУНТ

На Рис. 7 представлены спектры оптического поглощения света в образцах ОУНТ, синтезированных методами химического газофазного осаждения (ХГО) (Рис. 7 а,б) и методом выращивания из монооксида углерода при высоком давлении (HiPCO) (Рис. 7в, г) [18]. Пики поглощения в области 1000-1500 нм соответствуют экситонным переходам  $E_{11}(A_2^0)$  в ОУНТ различных геометрий, присутствующих в

образцах, а в области 500-1000 нм – экситонным переходам  $E_{22}(A_2^0)$ . Поскольку, как было отмечено выше, энергия экситонных переходов зависит от диаметра и хиральных индексов  $(n,m)$ , по спектру оптического поглощения света можно оценить распределение ОУНТ в образцах по диаметру [19]. Во всех представленных на Рис. 7 случаях, ОУНТ в образцах имеют диаметр около 1 нм. Разница в спектрах обусловлена различным распределением ОУНТ в образцах по диаметрам и по хиральным индексам, зависящих от метода синтеза ОУНТ.

Помимо методов синтеза ОУНТ, на спектр поглощения также существенно влияют процессы взаимодействия между соседними ОУНТ, слившимися в пучки [20]. В спектре поглощения пленки ОУНТ (Рис. 7а), в которой нанотрубки преимущественно находятся в пучках, а также в спектре поглощения суспензии ОУНТ, в которой присутствуют пучки нанотрубок (Рис. 7д), наблюдаются широкие полосы поглощения. В спектрах образцов, в которых ОУНТ изолированы друг от друга с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ), наблюдаются наборы узких, хорошо разрешенных пиков, каждый из которых соответствует определенной геометрии ОУНТ (Рис. 7б, в). Существенное отличие в спектрах поглощения изолированных ОУНТ и пучков ОУНТ обусловлено спектральным уширением оптических переходов в ОУНТ, взаимодействующих с соседними нанотрубками.

Оптическое поглощение света в ОУНТ также подвержено влиянию процессов взаимодействия экситонов с фононами. В частности, возможно одновременное оптическое возбуждение К-импульсного темного экситона и К-импульсного фонона, что обуславливает возникновение так называемых боковых фононных пиков (БФП) поглощения в спектрах ОПС. Энергия таких БФП пиков больше, чем энергия светлого экситона, на величину порядка 200 мэВ [21–23].



*Рис. 7 Спектры поглощения образцов ОУНТ, полученных различными методами: а) пленка ХГО ОУНТ на кварцевой подложке б) изолированные ХГО ОУНТ на zeolитовой подложке, в) изолированные NiPCO ОУНТ в суспензии, г) пучки NiPCO ОУНТ в суспензии. [18]*

Сечение оптического поглощения света при резонансном возбуждении  $E_{22}$  экситона в пучках ОУНТ по порядку величины составляет около  $10^{-18}$  см<sup>2</sup> на один атом углерода [24,25]. Для изолированных ОУНТ эта величина обычно на 1-2 порядка больше [26–30], что, по всей видимости, связано с узостью линии поглощения изолированной ОУНТ.

### 1.2.3. Фотолюминесценция ОУНТ

Фотолюминесценция (ФЛ) полупроводниковых ОУНТ заключается в излучательной рекомбинации светлого  $E_{11}$  экситона с испусканием фонона, следующей за оптическим возбуждением ОУНТ, которое может быть резонансным при условии, что энергия возбуждающего излучения близка к энергии одного из вышележащих экситонных уровней с большой силой осциллятора, например,  $E_{22}$  или  $E_{33}$ .

Один из часто используемых методов ФЛ спектроскопии ОУНТ - ФЛ картирование, в котором ФЛ спектры получают при нескольких различных длинах волн возбуждения, что в конечном итоге позволяет получить цветовую карту, в

которой обозначаемая цветом интенсивность ФЛ строится как функция длин волн (или энергий) возбуждения и эмиссии.

На Рис. 8а представлена фотолюминесцентная карта суспензии ОУНТ в толулоле, содержащей преимущественно ОУНТ геометрии (7,5) [31]. Яркий пик с длиной волны эмиссии около 1050 нм соответствует излучательной рекомбинации светлого  $E_{11}$  экситона. Интенсивность пика достигает максимума при длине волны возбуждения 650 нм, которая соответствует резонансному возбуждению  $E_{22}$  экситона. При других длинах волн возбуждения, яркость ФЛ существенно меньше, поскольку имеет место нерезонансное возбуждение ФЛ.

Более богатый набор спектральных особенностей можно обнаружить при использовании логарифмической шкалы для интенсивности ФЛ (Рис. 8б). Во-первых, становится заметным пик от ОУНТ (6,5), концентрация которых в данном образце существенно меньше, чем ОУНТ (7,5). Во-вторых, наблюдается обозначенный стрелкой слабый сигнал с длиной волны эмиссии около 1180 нм с резонансом по возбуждению, совпадающим с  $E_{22}(7,5)$ . Эта спектральная особенность называется БФП по эмиссии и соответствует излучательной рекомбинации темного К-импульсного экситона, которая становится возможной благодаря участию в процессе еще одной частицы – фонона, расположенного на границе зоны Бриллюэна (К-импульсный фонон) и привносящего импульс, необходимый для выполнения закона сохранения импульса (Рис. 9а). Помимо К-импульсных фононов в схожих процессах могут также участвовать и другие фононы (Рис. 9б). Например, наблюдаются боковые фононные пики, соответствующие взаимодействию экситонов с тангенциальными фононами, а также, предположительно, с дыхательными фононами [32].

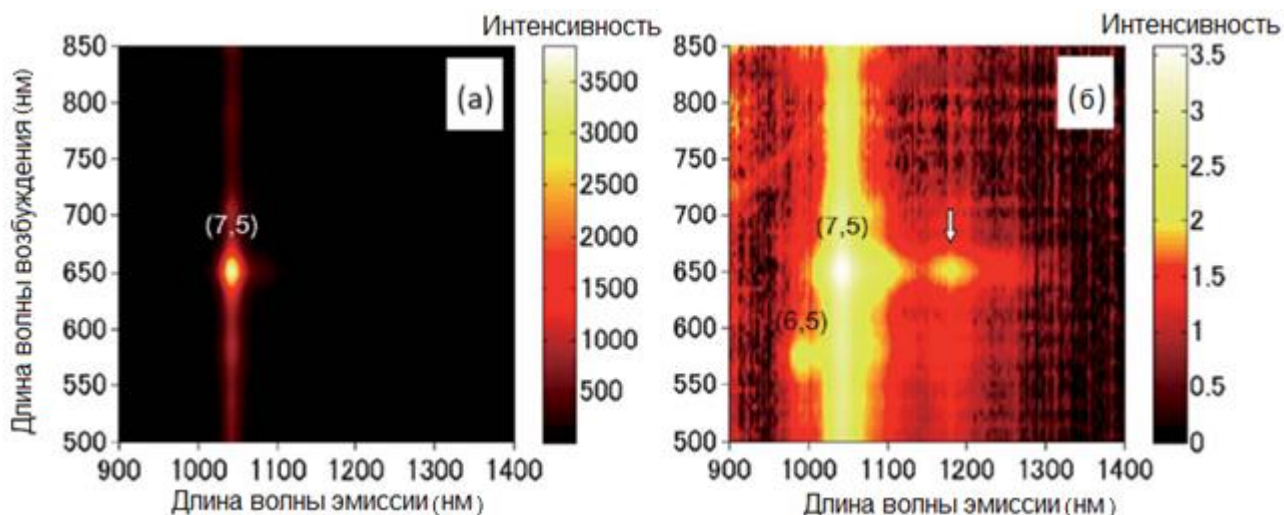


Рис. 8 Фотолюминесцентная карта суспензии полифлуорен-ОУНТ/толуол. Цветом обозначена интенсивность фотолюминесценции в а) линейном и б) логарифмическом масштабе. [33]

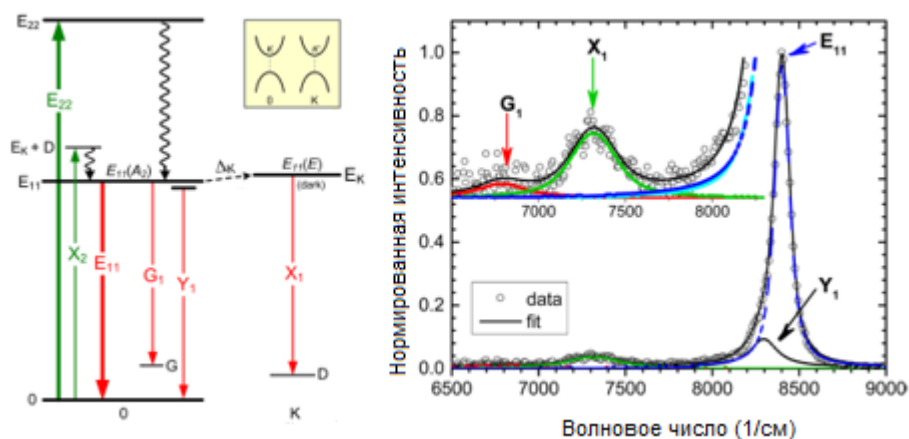


Рис. 9 а) Схематичное изображение энергетических уровней и оптических переходов, обуславливающих БФП пики. б) ФЛ спектр с обозначенными БФП пиками, связанными с РД, тангенциальными и дефектными фононами [32]

Эти связанные экситон-фононные состояния были предсказаны теоретически в работе [34]. Прямое экспериментальное подтверждение природы этих спектральных особенностей было сделано при сопоставлении различий в КРС спектрах и ФЛ картах обычных ОУНТ и ОУНТ, состоящих из изотопа  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{OУНТ}$ ) [35]. Оказалось, что как положения боковых фононных пиков в ФЛ картах  $^{13}\text{OУНТ}$ , так и положение пиков в спектрах КРС  $^{13}\text{OУНТ}$  могут быть получены из таковых для обычных ОУНТ при учете множителя  $\sqrt{12/13}$ , отражающего различие масс атомов углерода в обычных ОУНТ и  $^{13}\text{OУНТ}$ .

Поскольку электрон-электронное и электронно-дырочное взаимодействия во многом определяют оптические свойства ОУНТ, энергия оптических переходов чувствительна к изменению значения диэлектрической проницаемости среды, непосредственно окружающей ОУНТ, вследствие агрегации [36], образования мицелл поверхностно-активного вещества вокруг ОУНТ [37–39] и т.д. Обычно в таких случаях наблюдается красное спектроскопическое смещение по сравнению с изолированной ОУНТ, подвешенной в вакууме [31,36,37,40–42].

На Рис. 10 представлены экспериментальная и теоретическая зависимости энергии  $E_{11}$  экситона в индивидуальной подвешенной ОУНТ от значения диэлектрической проницаемости окружающей среды [42]. Модель, в которой экранирование кулоновского взаимодействия рассматривалось как линейная комбинация экранирования самой трубкой и окружающей средой, качественно верно воспроизводит экспериментальные результаты: даже при одинаковом значении диэлектрической проницаемости окружающей среды в ОУНТ различных геометрий наблюдается различное смещение положения экситонного пика.

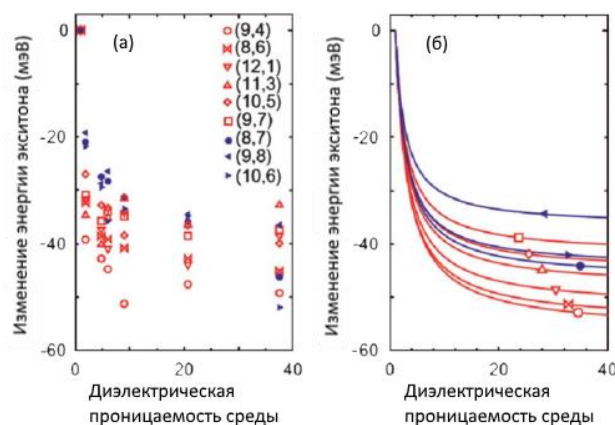


Рис. 10 Экспериментальная (а) и теоретическая (б) зависимость изменения энергии экситона  $E_{11}$  от значения диэлектрической проницаемости среды. [42]

Фотолюминесцентные пики ансамбля даже хорошо изолированных ОУНТ существенно уширены, ввиду неоднородного воздействия локального окружения на отдельные нанотрубки. На Рис. 11 представлены фотолюминесцентные спектры одиночной ОУНТ, подвешенной над щелью в подложке, и ансамбля ОУНТ,

растворенных в желатине. По сравнению с фотолюминесцентными пиками одиночной ОУНТ, фотолюминесцентные пики ансамбля ОУНТ существенно неоднородно уширены, что обусловлено высокой чувствительностью фотолюминесценции ОУНТ к локальным воздействиям со стороны окружения и неоднородностью локального окружения для различных ОУНТ в ансамбле [43].

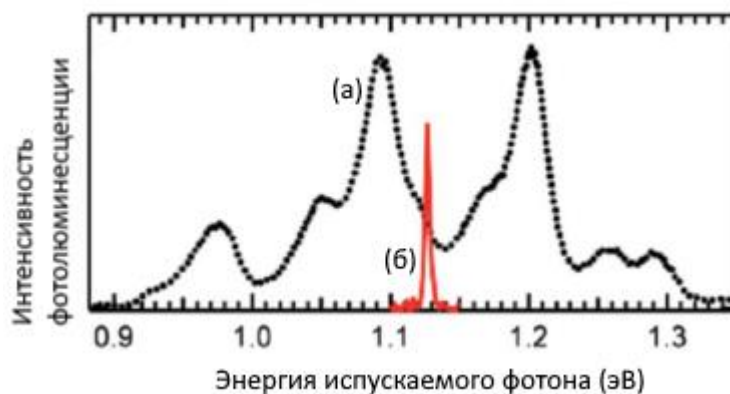


Рис. 11 Фотолюминесцентные спектры ансамбля ОУНТ (а) и одиночной ОУНТ (б).[43]

#### 1.2.4 Релаксация фотовозбуждений в ОУНТ

Как и другие оптические свойства полупроводниковых ОУНТ, динамика релаксации фотовозбуждений в этом материале подвержена сильному влиянию экситонного эффекта. Динамика релаксации экситонов в полупроводниковых ОУНТ определяется взаимодействием экситонов с фононами, дефектными и примесными потенциалами, свободными носителями, а также с другими экситонами.

Так, внутризонная релаксация экситонов с уровня  $E_{22}$  на уровень  $E_{11}$  происходит главным образом за счет рассеяния на фононах с характерными временами, лежащими в субпикосекундном диапазоне [44–50].

Межзонная релаксация экситона с уровня  $E_{11}$  в основное состояние может происходить как в виде излучательной рекомбинации с испусканием фотона в ближнем ИК диапазоне, так и в виде безызлучательной релаксации. Время жизни



экситона относительно излучательной рекомбинации составляет десятки наносекунд [51–53], в то время как характерные времена безызлучательной рекомбинации обычно лежат в пикосекундном диапазоне [46,54–56]. С этим связан крайне низкий квантовый выход фотолюминесценции ОУНТ, который для суспензии индивидуальных ОУНТ, стабилизированных с помощью ПАВ составляет обычно десятые и сотые доли процента [20,51,57], что неожиданно мало для прямого полупроводника.

Существует несколько каналов безызлучательной межзонной релаксации экситона, часть из которых обусловлены внутренними факторами, т.е. фундаментальной физической природой ОУНТ, а часть внешними факторами, обусловленными особенностями конкретного образца.

Среди внешних факторов можно выделить способ синтеза ОУНТ и постсинтезной обработки, влияющие на длину [58] ОУНТ и плотность дефектов в ее структуре [39,59,60]. Наблюдается прямая зависимость между плотностью дефектов в структуре ОУНТ и скоростью релаксации экситонов. Другим внешним фактором является локальная окружающая среда. Так, время жизни экситонов в индивидуальных ОУНТ выше, чем в ОУНТ в пучках, ввиду отсутствия канала релаксации за счет переноса энергии экситона на соседнюю близлежащую ОУНТ. [55] Кроме того, суспензии ОУНТ, стабилизированные с использованием различных ПАВ демонстрируют различную динамику межзонной релаксации, что обусловлено различием в значениях диэлектрической проницаемости среды и эффективности экранирования кулоновского потенциала. [54,61]

Несмотря на то, что внешние факторы вносят существенный вклад в эффективность безызлучательной релаксации экситонов в ОУНТ [62], низкий квантовый выход даже в индивидуальных низко дефектных ОУНТ указывает на важность внутренних (фундаментальных) каналов безызлучательной релаксации экситонов. [63–65].

Одним из фундаментальных каналов может являться безызлучательная релаксация через темный синглетный экситон, расположенный ниже по энергии, чем светлый экситон. [66–68] Однако, некоторые исследователи ставят под сомнение эффективность этого канала безызлучательной релаксации при комнатной температуре [52,59], ввиду слишком малого значения энергетического зазора между этими энергетическими уровнями [52,53,66,69–71].

Другим фундаментальным каналом безызлучательной релаксации в ОУНТ является экситон-экситонная аннигиляция. В силу большого сечения поглощения света ОУНТ (порядка  $10^{-16}$  см<sup>2</sup> на 1 атом углерода) [30,72] даже при сравнительно небольших мощностях возбуждения на одной ОУНТ образуется сразу несколько экситонов, что делает возможным экситон-экситонное взаимодействие. В процессе экситон-экситонной аннигиляции один из экситонов рекомбинирует с передачей высвободившейся энергии другому экситону, возбуждая его на вышележащий энергетический уровень. [73]

Одним из широко используемых методов для исследования динамики релаксации экситонов в ОУНТ является спектроскопия "накачки-зондирования" (НЗ). Этот комплекс методов основан на том, что населенность энергетического уровня может быть определена по изменению прозрачности образца для резонансного с этим уровнем лазерного импульса малой мощности (импульса зондирования), которое обусловлено предшествующим возбуждением экситонной структуры ОУНТ мощным импульсом накачки.

Типичная зависимость сигнала индуцированного пропускания на уровне  $E_{11}$  от времени, прошедшего после накачки экситонов в ОУНТ на уровень  $E_{22}$ , представлена на Рис. 12а). Быстрый рост населенности в течение первых сотен фемтосекунд соответствует быстрой термализации экситонов с уровня  $E_{22}$  на уровень  $E_{11}$ . Последующий спад обусловлен обилием обсужденных выше различных каналов межзонной релаксации экситонов и часто для простоты аппроксимируется биэкспоненциальным законом с двумя эффективными

временами релаксации: быстрой - порядка 1 пс, и медленной - порядка десятков пикосекунд.

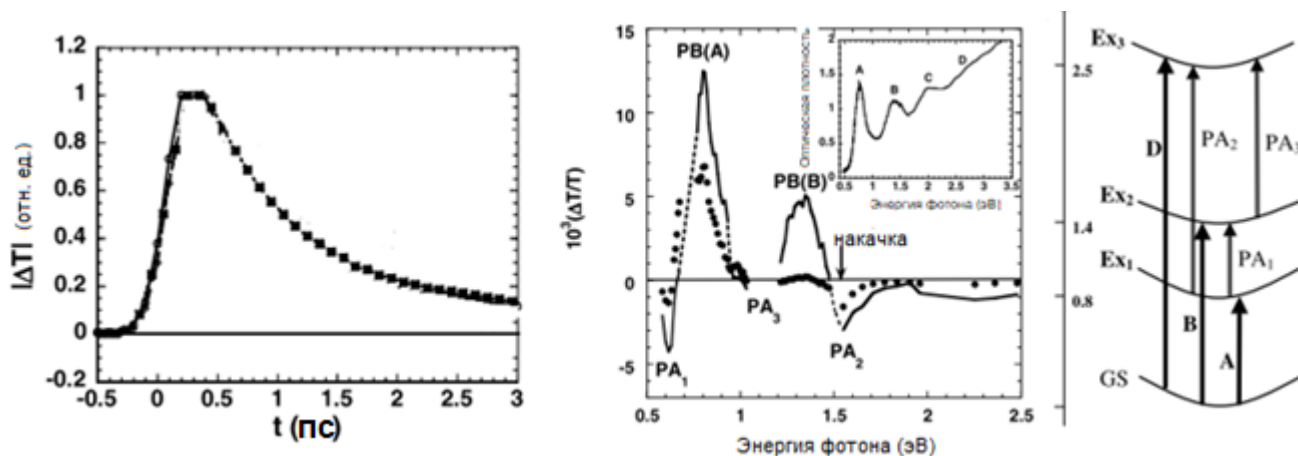


Рис. 12 а) Зависимость сигнала индуцированной прозрачности с энергией  $E_{11}$  от времени, прошедшего после накачки ОУНТ на уровень  $E_{22}$ . б) Спектр дифференциального поглощения при временах задержки 0 фс (сплошная линия) и 500 фс (точки) в) Схематичное изображение экситонных уровней и оптических переходов, наблюдаемых в спектрах дифференциального поглощения [56]

Важно отметить, что в экспериментах с использованием метода НЗ наблюдаются также и сигналы индуцированного поглощения (отрицательные сигналы PA<sub>1</sub>, PA<sub>2</sub>, PA<sub>3</sub> на Рис. 12 б), обусловленные тем, что возбужденные импульсом накачки экситонные уровни могут поглотить излучение импульса зондирования с переходом экситона в более высоко лежащее состояние (см. Рис. 12 в). В научной литературе имеют место несколько различных интерпретаций физической природы таких оптических переходов: переход экситона с уровня  $E_{11}$  на уровень  $E_{22}$ , [56] переход с уровня с одним темным синглетным экситоном на уровень с одним темным и одним светлым синглетными экситонами, [48] формирование биэкситона. [74] Также сообщается о переходах вверх между триплетными экситонными состояниями. [75]

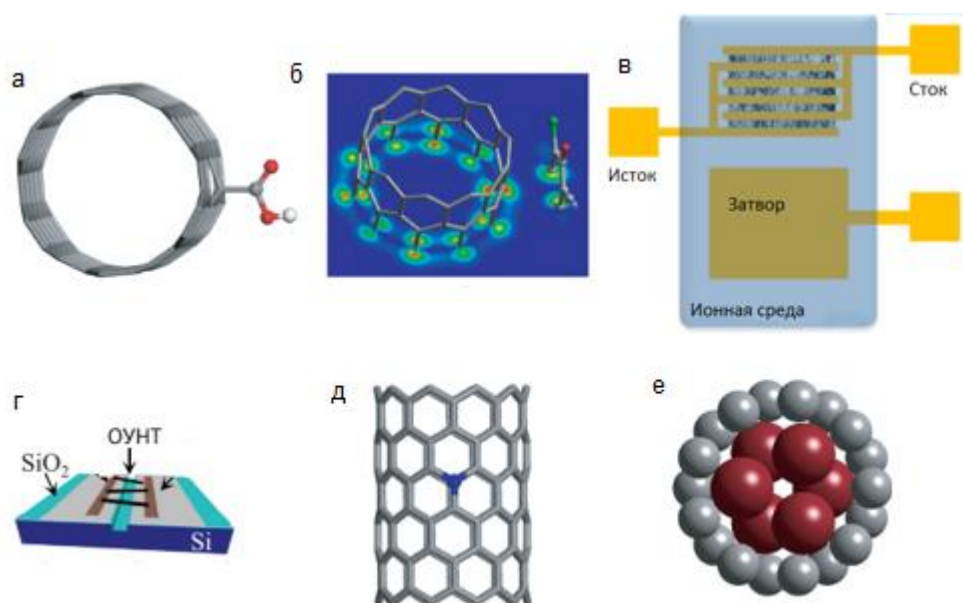
### 1.3 Оптические свойства допированных ОУНТ

#### 1.3.1 Методы допирования ОУНТ

Несмотря на то, что ОУНТ обладают целым рядом уникальных фундаментальных физических свойств, актуальной областью исследований

является модификация исходных свойств ОУНТ, которая может применяться как для устранения некоторых недостатков исходных ОУНТ (например, различная электронная структура нанотрубок в пучке), так и для придания им нехарактерных свойств, например, магнитных.

Необходимо отметить, что термин “допирование” в данной работе трактуется достаточно широко. Под этим понятием понимается любой процесс или технология, приводящая к изменению энергетической структуры ОУНТ или существенному перераспределению электронов по энергетическим уровням ОУНТ. Далее в этом разделе будут кратко рассмотрены основные методы допирования ОУНТ (см. Рис. 13).



*Рис. 13 Иллюстрации основных методов допирования ОУНТ: а) ковалентная функционализация, б) физическая адсорбция в) электрохимическое допирование, г) допирование в электрическом поле в режиме полевого транзистора, д) замещение атомов углерода примесными атомами, е) заполнение внутренних каналов ОУНТ. [76–78]*

**Ковалентная функционализация** ОУНТ осуществляется посредством присоединения к поверхности или концам ОУНТ отдельных функциональных групп [79,80]. Присоединенные функциональные группы могут изменять

распределение плотности носителей зарядов по уровням ОУНТ (р- или п-допирование), что может приводить к увеличению электропроводности материала [79]. При этом в структуре ОУНТ образуются дефекты, соответствующие переходу атомов углерода из состояния с  $sp^2$  гибридизацией в состояние с  $sp^3$  гибридизацией [80].

**Физическая адсорбция** различных функциональных единиц на поверхности ОУНТ без создания ковалентных связей также может рассматриваться как метод допирования ОУНТ [81,82] [83]. В качестве функциональных единиц могут быть использованы наночастицы, полимеры, молекулы, ионы и т.д.

Одним из методов допирования, основанном на физической адсорбции, является метод **электрохимического допирования** [77,84,85], в котором концентрация ионов, адсорбированных на поверхности ОУНТ, может контролироваться с помощью электромагнитного поля. Впрочем, **допирование в электрическом поле** может осуществляться и без использования ионной жидкости или ионного геля [86].

**Замещение атомов углерода** примесными атомами бора [87], азота [88] или серы [89] с кристаллографической точки зрения является аналогом классической технологии допирования при создании кремниевых и германиевых полупроводниковых приборов. Допированные таким методом нанотрубки должны иметь металлический тип проводимости независимо от угла свертки [90]. Кроме того, такие структуры демонстрируют повышенную устойчивость к окислению, с одной стороны, и повышенную химическую активность по отношению к азот- и бор-содержащим соединениям, с другой стороны [91]. Однако гетероатомное замещение приводит также и к нежелательным изменениям морфологии нанотрубок: внедрение атомов серы приводит к ветвлению структуры ОУНТ [92], атомы бора способствуют созданию изгибов [93], при наличии в решетке атомов азота внутри нанотрубок появляются перегородки, перпендикулярные оси ОУНТ [94].

Еще одним способом допирования ОУНТ является **заполнение** их внутренних каналов допирующими веществами. [95–102] С одной стороны, заполнение ОУНТ позволяет контролируемо изменять оптические и электронные свойства самих ОУНТ. Это может достигаться, в частности, за счет электронного или дырочного допирования ОУНТ заполняющим веществом. С другой стороны, работы по заполнению ОУНТ различными веществами мотивированы также возможностью получить уникальные одномерные структуры, не обладающие достаточной стабильностью без защитной оболочки в виде ОУНТ, или структуры, синтез которых невозможен другими способами. Такие структуры представляют интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку могут обладать уникальными физическими свойствами, отличающимися от физических свойств объемных аналогов.

### 1.3.2 Комбинационное рассеяние света в допированных ОУНТ

Заполнение внутренних каналов ОУНТ веществами с выраженными донорными или акцепторными свойствами существенно изменяют оптические свойства ОУНТ. В первых работах по заполнению ОУНТ сообщалось об уменьшении частоты тангенциальной  $G^+$  моды при заполнении ОУНТ такими донорами, как K, Rb и об увеличении частоты этой моды при заполнении акцептором ( $Br_2$ ) [103][104].

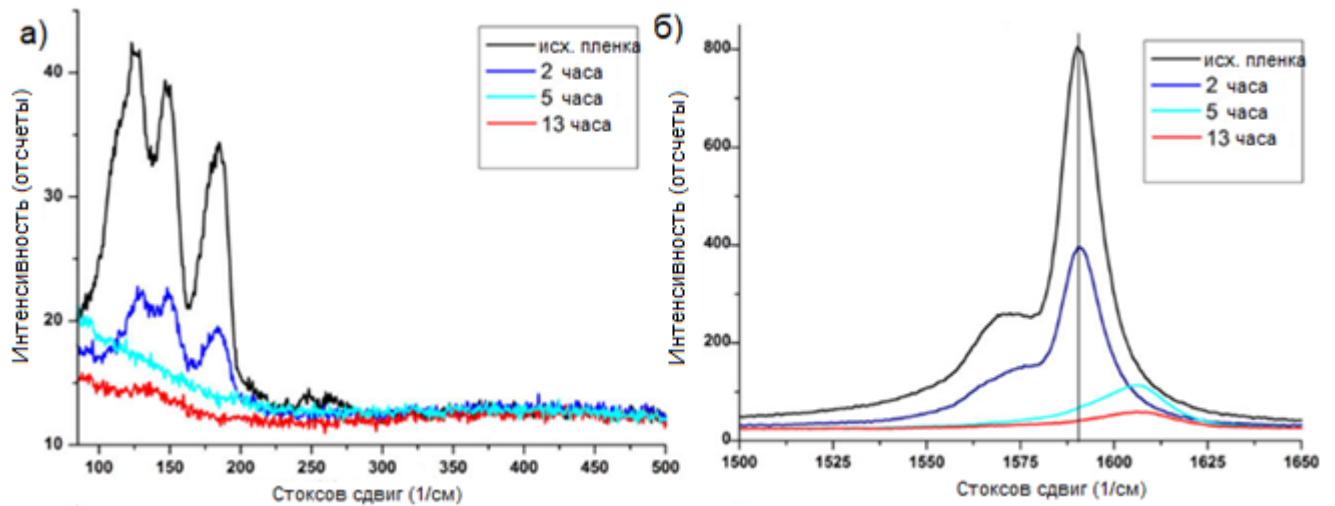
Аналогичные исследования проводились с использованием и других щелочных металлов в качестве заполняющего вещества. В работе [105] сообщается о смещении тангенциальной моды в область низких частот при заполнении ОУНТ калием и литием. В работе [106] наблюдался обратный эффект: при заполнении ОУНТ литием происходило смещение тангенциальной моды в область высоких частот. В спектрах КРС ОУНТ, заполненных рубидием, наблюдается расщепление тангенциальной моды на две спектроскопические особенности в области  $1596\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$ , что объясняется в работе [107] наличием двух различных фаз рубидия

внутри ОУНТ, по-разному влияющих на физические свойства окружающей нанотрубки. Также наблюдалось смещение радиальных дыхательных мод в область высоких частот в ОУНТ малых диаметров, допированных литием [108].

ОУНТ, заполненные галогенами, также активно изучаются методом спектроскопии КРС. В работе [109] наблюдалось смещение тангенциальной моды в область высоких частот при заполнении ОУНТ бромом. В работах [110][111] помимо обнаружения в низкочастотной области спектра пиков, соответствующих колебаниям цепочек йода, сообщается также и о смещении тангенциальной моды в область высоких частот. Кроме того, как показано в работе [112], дыхательные моды ОУНТ, допированных йодом, не демонстрируют смещение при индуцированном давлении, в отличие от исходных ОУНТ, дыхательные моды которых смещаются на  $7 \text{ см}^{-1}$  при увеличении давления на 1 ГПа.

Такое изменение спектров КРС связано со смещением уровня Ферми при заполнении щелочными металлами, галогенами, а также другими донорами или акцепторами. Теоретические расчеты показывают, что заполнение ОУНТ калием [113], литием [114], рубидием, цезием [115] приводит к смещению уровня Ферми ОУНТ. Аналогичное изменение в спектрах КРС в области тангенциальной и дыхательных мод наблюдается и при допировании ОУНТ электростатическим полем (см. Рис. 13)

Схожие эффекты наблюдаются при заполнении ОУНТ двухатомными веществами. Так, при жидкофазном заполнении ОУНТ соединениями меди с галогенами (I, Br, Cl) тангенциальная мода смещается в область высоких частот на величину от  $7 \text{ см}^{-1}$  до  $13 \text{ см}^{-1}$  [116]. Также наблюдается подавление интенсивности дыхательных мод КРС. [117] (Рис. 14)



*Рис. 14 Спектры КРС исходных ОУНТ и  $\text{CuCl}@\text{ОУНТ}$  при различной длительности заполнения в области дыхательных мод (а) и тангенциальной моды (б). [117]*

Аналогичные изменения в спектрах КРС наблюдаются также и при смещении уровня Ферми в ОУНТ электромагнитным полем (см. Рис. 15). В работе [85] сообщается о монотонном смещении тангенциальной моды, уменьшении её интенсивности, а также об изменении формы линии при увеличении допирующего потенциала, прикладываемого к затвору. Причем как положительный, так и отрицательный потенциал на затворе приводил к смещению тангенциальной моды в область высоких частот, хотя положение тангенциальной моды было более чувствительным к положительному потенциалу. В работе [118], напротив, при отрицательном потенциале затвора тангенциальная мода демонстрировала большее смещение в область высоких частот, чем при положительном потенциале той же абсолютной величины. Смещение радиальных дыхательных мод не зависело от знака потенциала электрода и увеличивалось с увеличением абсолютного значения потенциала на затворе [119]. Также при допировании наблюдалось монотонное подавление интенсивности дыхательных мод.



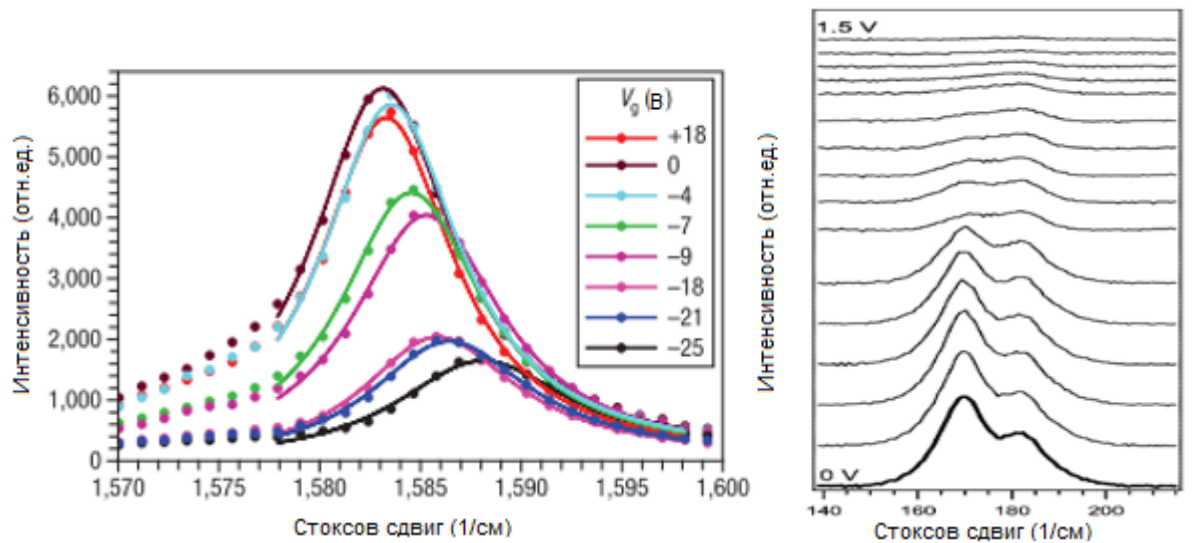


Рис. 15 Спектры КРС в ОУНТ, допированных в электростатическом поле: а) в области тангенциальной моды [118] б) в области дыхательной моды [119]

Зависимость положения тангенциальной моды от уровня Ферми объясняется межзонным электронно-фононным взаимодействием, определяющим энергию фононов в ОУНТ и меняющимся при изменении распределения электронов по энергетическим уровням вследствие допирования [120]. Уменьшение интенсивности пиков в спектрах КРС объясняется искажениями, вносимыми в процессы внутризонного электронно-фононного взаимодействия при смещении уровня Ферми [118]

В то время как различие в положениях уровня Ферми в исходных ОУНТ и в ОУНТ с одномерными кристаллами акцепторов или доноров внутри является экспериментально установленным фактом, открытым остается вопрос о том, как изменяется положение уровня Ферми непосредственно в процессе допирования.

### 1.3.3 Индуцированные допированием энергетические уровни в ОУНТ

При допировании ОУНТ изменения в спектрах ОПС и ФЛ могут затрагивать амплитуды спектральных особенностей, их спектральной ширины и положения. В частности, смещение уровня Ферми в валентную зону приводит к подавлению пиков поглощения и ФЛ, связанных с  $E_{11}$  экситонами. Этот эффект наблюдается

при заполнении ОУНТ акцепторами [111], электрохимическом допировании [121], физосорбции ионов водорода [54,122–124]. Кроме того, допирование ОУНТ может приводить к появлению новых пиков в спектрах ОПС и ФЛ, причем в научной литературе представлено несколько гипотез о физической природе таких спектральных особенностей, обусловленных допированием.

В работе [125] с теоретической точки зрения исследовалось влияние допирования на энергетическую структуру ОУНТ. Авторы исследования пришли к выводу, ширина запрещенной зоны и энергия связи экситонов могут меняться вследствие допирования благодаря влиянию акустических плазмонов на эффективность экранирования кулоновского потенциала.

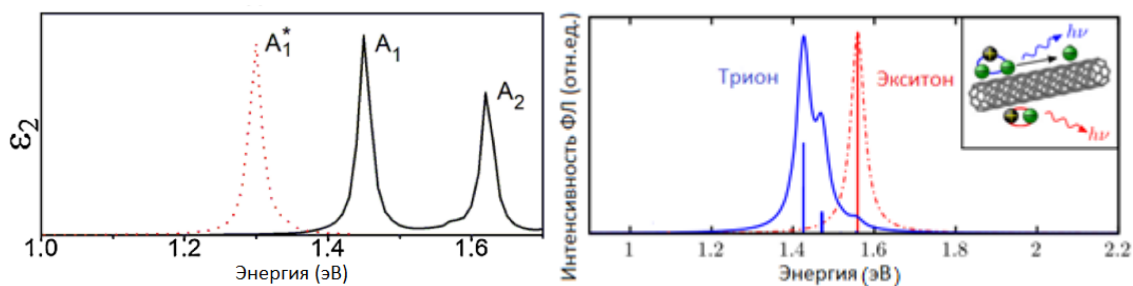
В работе [126] теоретически исследовалось влияние физосорбции иона на поверхности ОУНТ на энергию связи светлого синглетного экситона. Согласно результатам расчетов, в окрестности такого иона могут локализоваться экситоны, энергия рекомбинации которых уменьшается на десятки и даже сотни мэВ в зависимости от диаметра ОУНТ, заряда иона и его расстояния от поверхности ОУНТ.

Теоретические расчеты, проведенные в работах [127,128] показали, что химическая функционализация стенок ОУНТ может приводить к просветлению и красному смещению темного синглетного экситона, причем энергия, испускаемая при его рекомбинации зависит от конкретной функциональной группы и морфологии ее химических связей с атомами углерода.

С другой стороны, в теоретической работе [129] утверждается, что сила осциллятора просветленного при химической функционализации темного экситона крайне мала. Однако, согласно выводам авторов, при ковалентной функционализации ОУНТ могут возникать новые оптически активные экситонные энергетические уровни в окрестности функциональных групп (Рис. 16 а).

В теоретическом исследовании [130] авторы приходят к выводу, что допирование ОУНТ может приводить к формированию принципиально новых

квазичастиц – трионов, состоящих из двух электронов и дырки, либо из двух дырок и электрона. (см. Рис ДОП2 б) Согласно результатам расчетов, энергия связи этих частиц сильно зависит от диэлектрической проницаемости окружающей среды и по порядку величины составляет десятки мэВ. Эти вывод находят подтверждение также в теоретической работе [131].

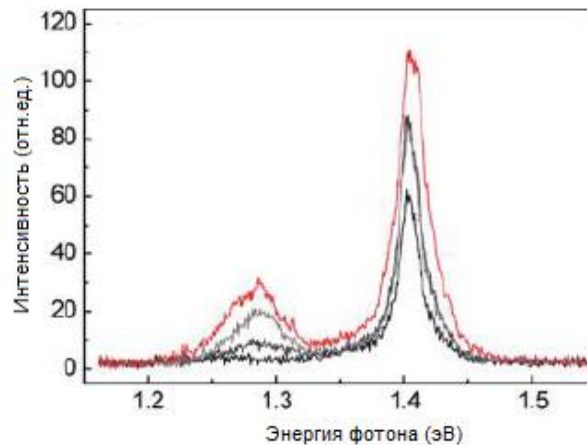


*Рис. 16 а) Теоретический расчет энергии свободных экситонов ( $A_1$  и  $A_2$ ) и экситонов, локализованных на дефекте в  $(8,0)$ -ОУНТ при допировании кислородом ( $A_1^*$ ). [129] б) Теоретический расчет энергии экситонов и трионов в  $(8,0)$ -ОУНТ при  $n$ -допировании [132]*

В экспериментальной работе [133] сообщается о появлении новых фотолюминесцентных пиков, смещенных в красную область на 130-190 мэВ, в спектрах индивидуальных ОУНТ после облучения лазерными импульсами высокой мощности (см. Рис. 17). Новые спектральные особенности были интерпретированы как излучательная релаксация темного синглетного экситона, которая становится возможной в окрестности дефектов, индуцированных мощными лазерными импульсами. Основанием для такого заключения послужило то, что такие же изменения наблюдались в спектрах фотолюминесценции одиночных ОУНТ, на поверхности которых были адсорбированы наночастицы золота. Авторы исследования объясняют этот феномен нарушением спинового баланса, индуцированного золотыми частицами и делающего возможной излучательную рекомбинацию триплетного экситона.

Аналогичные экспериментальные результаты были получены в работе [134] для одиночных ОУНТ, также подверженных взаимодействию с импульсным излучением высокой мощности. Однако авторы объясняют появление нового фотолюминесцентного пика не просветлением триплетного экситонного уровня, а

возникновением новых энергетических уровней в глубине запрещенной зоны, образующихся вследствие сорбции неопределенных молекул в области дефектов, создаваемых в структуре ОУНТ лазерными импульсами.



*Рис. 17 а) Спектры фотолюминесценции ОУНТ с дефектами, индуцированными мощными лазерными импульсами [133]*

В работе [135] было обнаружено, что обработка ОУНТ озоном с последующим фотолизом приводит к появлению новых фотолюминесцентных пиков, смещенных в красную область на 110-210 мэВ относительно основного экситонного пика в зависимости от диаметра ОУНТ. (см. Рис. 18 а) При этом наблюдалась обратная зависимость величины смещения нового фотолюминесцентного пика от диаметра ОУНТ. (см. Рис. 18 б) Авторы интерпретировали новую спектральную особенность как излучательную рекомбинацию экситонов, локализованных в окрестности атомов углерода, ковалентно связанных с атомами кислорода. Появление аналогичных смещенных в красную область спектральных особенностей в ОУНТ, допированных кислородом, было позже подтверждено в работах [136,137].

В работе [138] сообщается о смещенных в красную область ФЛ пиках в ОУНТ, ковалентно допированных различными функциональными группами (см. Рис. 19). Спектральное положение этих пиков демонстрировало зависимость как от типа ОУНТ, так и от типа функциональной группы. Авторы объясняют этот эффект локализацией экситонов в окрестности внедренного химической функционализацией дефекта. В таких ОУНТ была продемонстрирована генерация

одиноким фотонам при комнатной температуре (см. Рис. 19 б) Аналогичная интерпретация индуцированных допированием пиков в ФЛ спектрах ковалентно-функционализированных ОУНТ предлагается в работах [133,139–144].

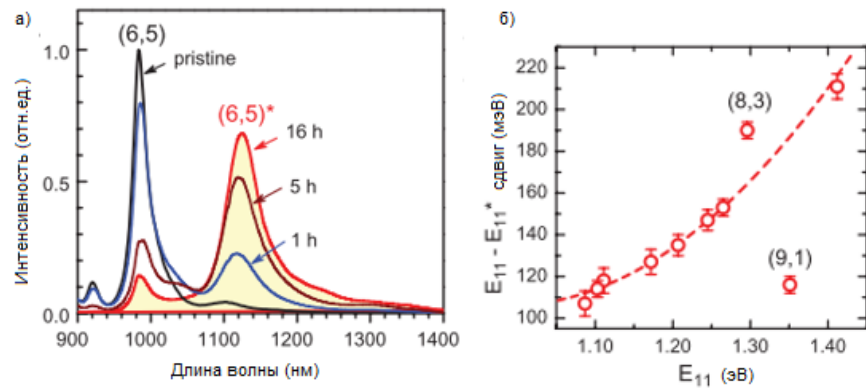


Рис. 18 а) Спектры ФЛ ОУНТ, допированных кислородом при различной длительности процесса б) зависимость положения индуцированного допированием ФЛ пика от энергии светлого экситона. [135]

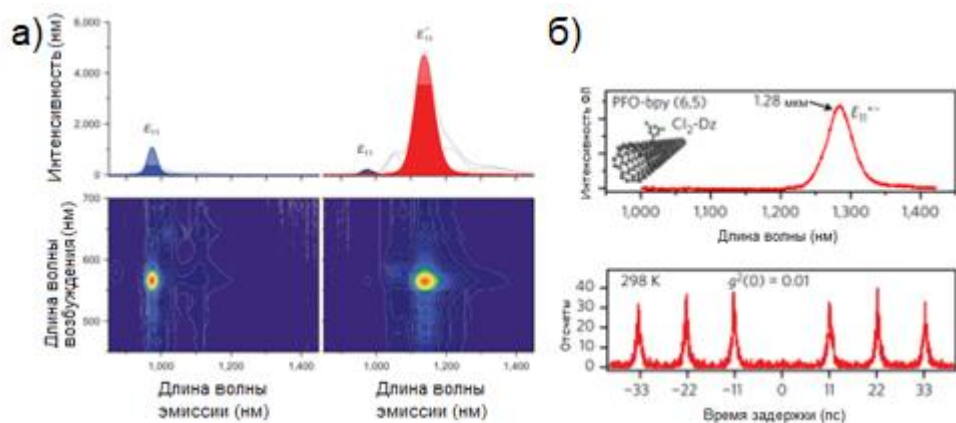


Рис. 19 а) Спектры ФЛ (вверху) и ФЛ карты (внизу) исходных (слева) и ковалентно допированных (справа) ОУНТ. [138] б) Спектр ФЛ ковалентно допированных ОУНТ (вверху) и график корреляции фотонов второго порядка (внизу) [141]

В работе [145] было показано, что в спектрах дифференциального поглощения новый индуцированный допированием уровень в ковалентно функционализированных ОУНТ проявляется в виде сигнала индуцированного пропускания. Характерные времена жизни таких квазичастиц составляют сотни пикосекунд, что также согласуется с результатами, полученными методом время-разрешенной ФЛ спектроскопии ковалентно допированных ОУНТ [142,146]

В исследовании [147] новый пик в ФЛ спектрах ОУНТ, допированных веществом  $F_4TCNQ$  (2,3,5,6-тетрафлюоро-7,7,8, 8-тетрацианохинодиметан) был интерпретирован как распад триона (см. Рис. 20 а). Основанием для такой интерпретации послужило хорошее согласование экспериментально полученной зависимости разницы энергий нового и основного ФЛ пиков ( $\Delta$ ) от диаметра ОУНТ с теоретической формулой

$$\Delta = \frac{A}{d} + \frac{B}{d^2} \quad (4)$$

,полученной в теоретической работе [130] и имеющей 2 свободных параметра А и В (см. Рис. 20 б).

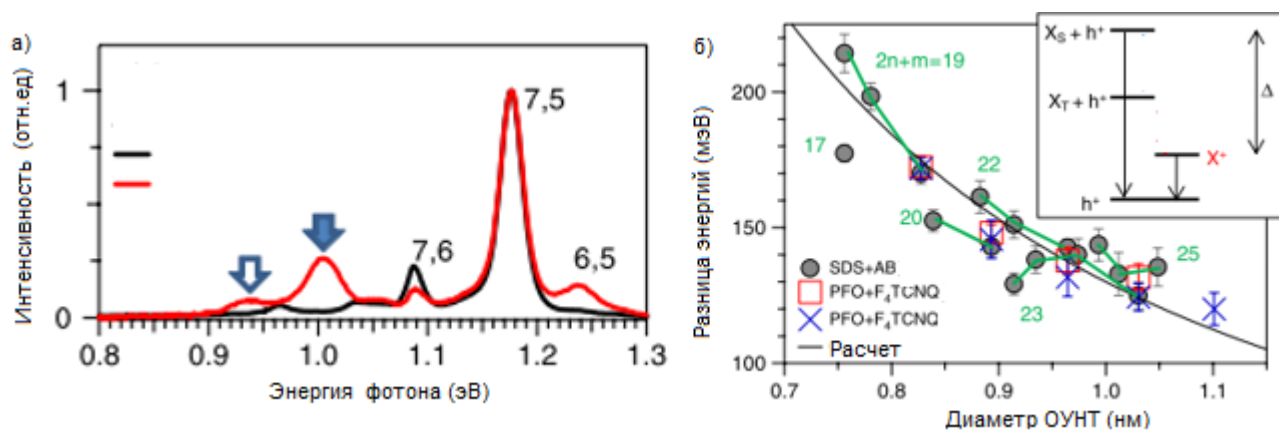


Рис. 20 а) Спектры ФЛ исходных и допированных  $F_4TCNQ$  ОУНТ. б) зависимость положения индуцированного допированием пика от диаметра ОУНТ [147]

На основании возможности успешной аппроксимации экспериментальных данных кривой, описываемой формулой (4), люминесцентные пики и пики ОПС в допированных ОУНТ были интерпретированы как распад трионов также в работах [77,78,84,121,148], в которых применялось электрохимическое допирование. Также новый пик был интерпретирован как трионный в спектрах ФЛ и ОПС ОУНТ, допированных за счет физосорпции молекул фуллерена [149].

Такая интерпретация нового энергетического уровня в  $F_4TCNQ@OУНТ$  нашла также поддержку в работе [150]. В этой работе было показано, что трионный энергетический уровень приводит к индуцированному пропусканию на

соответствующих длинах волн в спектрах дифференциального поглощения (см. Рис. 21). По зависимости интенсивности сигнала индуцированного пропускания от времени задержки между импульсами накачки и зондирования было установлено, что трионный уровень может заселяться в ходе прямого оптического перехода из основного состояния в течение длительности импульса накачки (около 150 фс). Время жизни трионного состояния было оценено как 1.5-2 пс.

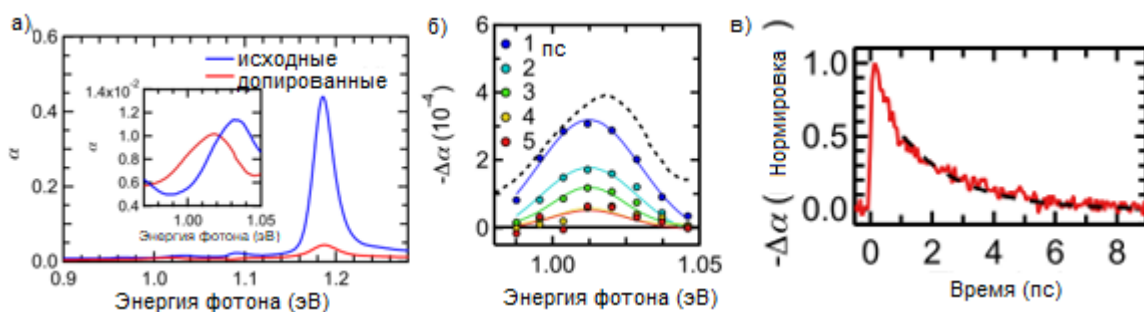


Рис. 21 а) Спектры оптического поглощения в исходных ОУНТ и  $F_4TCNQ@OУНТ$  б) спектры индуцированного пропускания в  $F_4TCNQ@OУНТ$  в) Динамика релаксации населенности индуцированного допированием энергетического уровня [150]

Близкие по порядку величины значения характерных времен формирования и распада индуцированных допированием квазичастиц были получены в работе [145], в которой применялся метод время-разрешенной ФЛ спектроскопии  $HC1@OУНТ$  (см. Рис. 22). Авторы также интерпретировали новый пик в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции как переходы между основным состоянием и трионным энергетическим уровнем допированных ОУНТ.

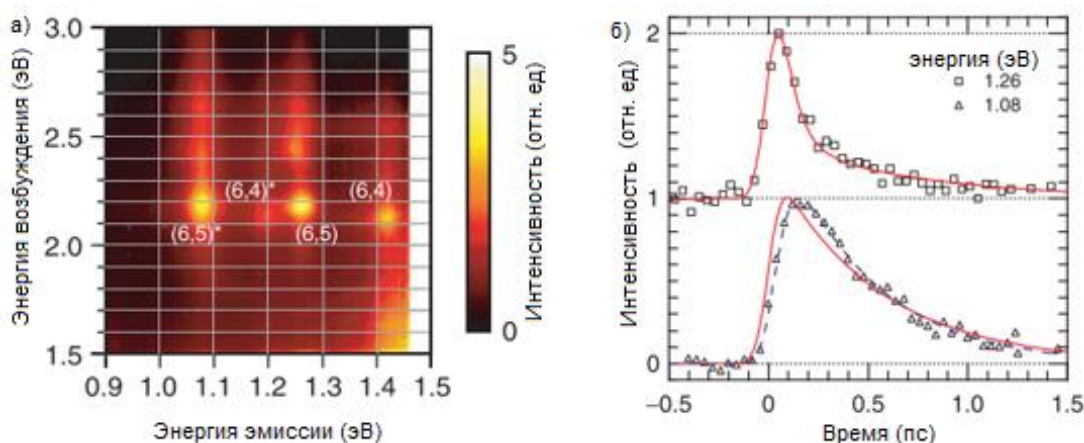


Рис. 22 а) ФЛ карта  $HC1@OУНТ$ . б) Динамика релаксации ФЛ в  $HC1@OУНТ$  [145]

В нескольких исследованиях, в которых индуцированный допированием энергетический уровень ассоциируется с трионами, приводятся доказательства того, что эти квазичастицы допированных ОУНТ также являются локализованными [74,151–153]. Так, отсутствие зависимости яркости нового фотолюминесцентного пика в F4TCNQ@ОУНТ от температуры (см. Рис. 23 б), обнаруженное в работе [151], позволило авторам сделать вывод о локализации трионов в таких наноструктурах.

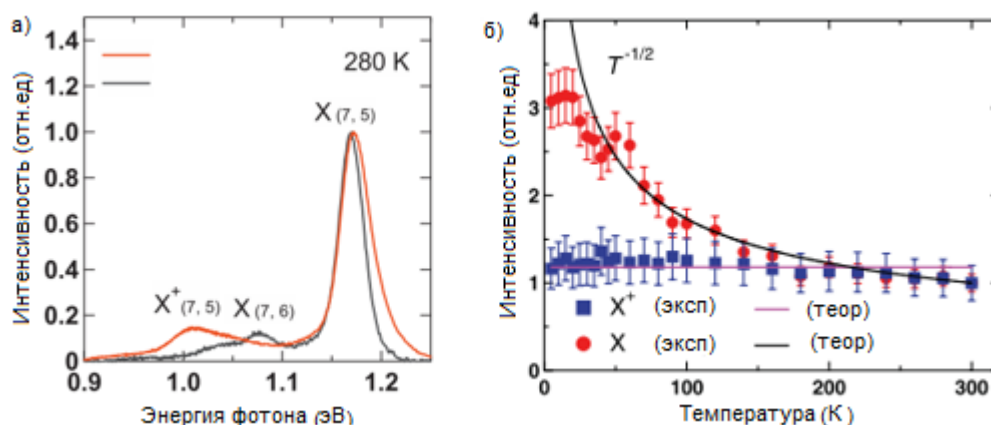


Рис. 23 а) Спектры ФЛ в исходных ОУНТ и F4TCNQ@ОУНТ б) температурная зависимость яркости светлого экситонного пика и индуцированного допированием пика. [151]

Выводы о локализации трионов в ОУНТ находят также подтверждение в работе [152], в которой исследовалось формирование трионов в ОУНТ в ходе взаимодействия экситонов со свободными носителями, образовавшимися вследствие экситон-экситонной аннигиляции. Авторы работы [152] обнаружили, что яркость экситонной ФЛ насыщается при увеличении плотности энергии возбуждения вследствие гашения на дефектах, индуцируемых мощными лазерными импульсами, в то время как зависимость яркости трионной люминесценции от плотности энергии возбуждения указывает на отсутствие такого механизма гашения люминесценции. (Рис. 24а).

На этом основании авторы работы [152] делают вывод о том, что в отличие от свободно диффундирующих нейтральных экситонов, заряженные трионы локализованы на флуктуациях электростатического потенциала, обусловленных



неоднородностью локальной окружающей среды. При этом отмечается, что форма потенциальной ямы не оказывает существенного влияния на энергию трионного перехода, поскольку свободный носитель, остающийся после рекомбинации триона, находится в той же потенциальной яме.

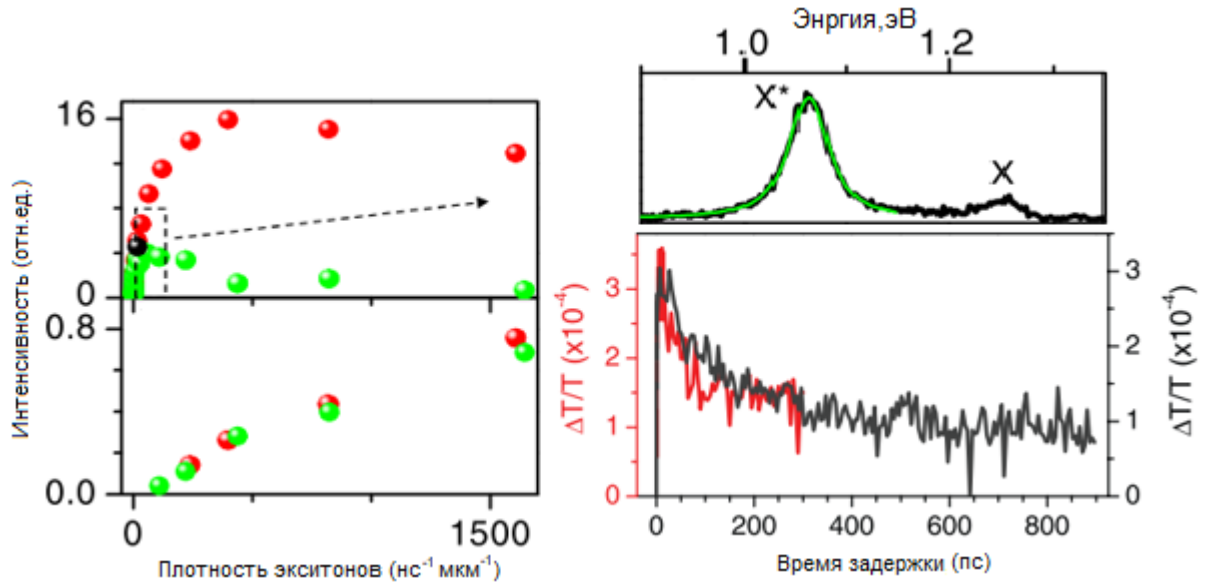


Рис. 24 а) Зависимость яркости светлого экситонного (сверху) и трионного (снизу) ФЛ пиков от плотности энергии оптического возбуждения [152] б) трионный (X\*) и экситонный (X) пики в спектре ФЛ. в) Кривые затухания индуцированной прозрачности на длине волны, соответствующей трионному энергетическому переходу при накачке первого экситонного (черная линия) и второго экситонного (красная линия) переходов.

Динамика релаксации соответствующей спектральной особенности происходила очень медленно, с сохранением трети изначальной амплитуды на задержках свыше 900 пс. (см. Рис. 24б) Это обусловлено тем, что амплитуда этой спектральной особенности в данном случае отражает концентрацию носителей заряда, а не населенность трионного энергетического уровня. [74] Столь долгое время жизни носителей заряда подтверждает гипотезу о том, что они локализованы на неоднородностях локальной окружающей среды.

Еще одно подтверждение локализации трионов в допированных ОУНТ представлено в работе [153]. Было обнаружено, что при нековалентном электрохимическом допировании ОУНТ избыточные носители заряда локализуются в потенциалах, создаваемых адсорбированными на поверхности

ОУНТ ионами, и что при фотовозбуждении ОУНТ в области таких потенциалов образуются оптически активные квазичастицы, интерпретированные авторами как трионы. Доказательство локализации трионов основано на выборочном опустошении основного экситонного и основного трионного уровня при накачке соответственно первого экситонного и первого трионного уровней (см. Рис. 25).

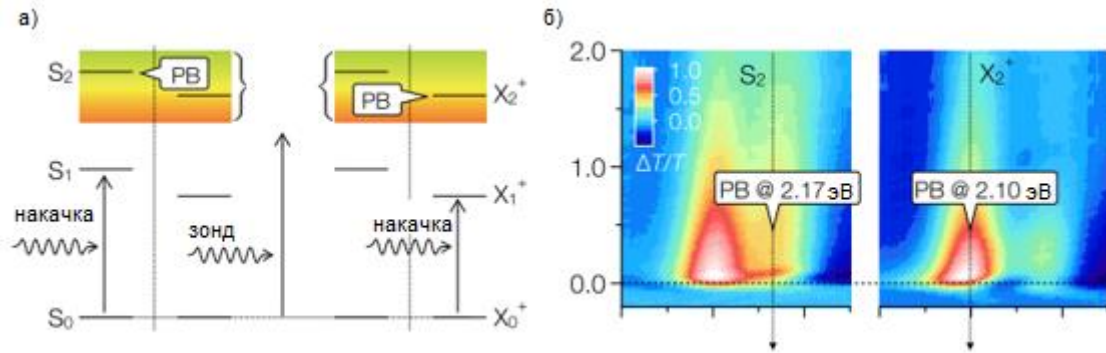


Рис. 25 а) Схема эксперимента НЗ, проведенного в работе [153]. б) Индуцированное пропускание в допированных ОУНТ в области перехода  $E_{22}$  при накачке  $E_{11}$  экситона и индуцированного допированием энергетического уровня. [153] Обозначения:  $S_i$  –  $i$ -ый экситонный уровень,  $X_i^+$  –  $i$ -ый трионный уровень.

Таким образом, в экспериментальных работах, так же, как и в теоретических представлено несколько различных гипотез, объясняющих возникновение новых ФЛ пиков в допированных ОУНТ. Однозначная интерпретация физической природы этих новых индуцированных допированием спектральных особенностей осложнена трудностью разделения эффектов локализации и переноса заряда.

Была предпринята попытка сформулировать критерий для определения физической природы новых индуцированных допированием спектральных особенностей на основе сравнения зависимостей яркости основного экситонного и нового индуцированного допированием ФЛ пиков от мощности возбуждения. Действительно, в работе [154] было показано, что основной экситонный пик демонстрирует существенное насыщение при увеличении мощности возбуждения, в то время как такая зависимость для нового пика имела сублинейный характер. Авторы объяснили это явление нейтрализацией необходимого для формирования трионов индуцированного допированием электронно-дырочного дисбаланса при

высоких мощностях возбуждения вследствие опустошения валентной зоны. Однако, как было показано в работе [155] такое расхождение в нелинейном поведении основного экситонного и индуцированного допированием ФЛ пиков может быть объяснено и на основании гипотезы о локализованных экситонах без привлечения гипотезы о формировании трионов.

Разделить эффекты локализации и переноса заряда и однозначно интерпретировать новые спектральные особенности в допированных ОУНТ удалось в нескольких работах, применивших двухэтапную технику допирования.

В работе [156] была проведена ковалентная функционализация ОУНТ карбоксильными группами, что привело к появлению нового, смещенного в красную область фотолюминесцентного пика (см. Рис. 26). Последующее восстановление или окисление ранее присоединенной функциональной группы приводило к появлению второго обусловленного допированием ФЛ пика, еще сильнее смещенного в красную область. Авторы работы ассоциировали первый дополнительный ФЛ пик с локализованными на дефектах экситонами, а второй – с трионами, которые формируются из этих локализованных экситонов и носителей заряда, инжектируемых на этапе окисления/восстановления.

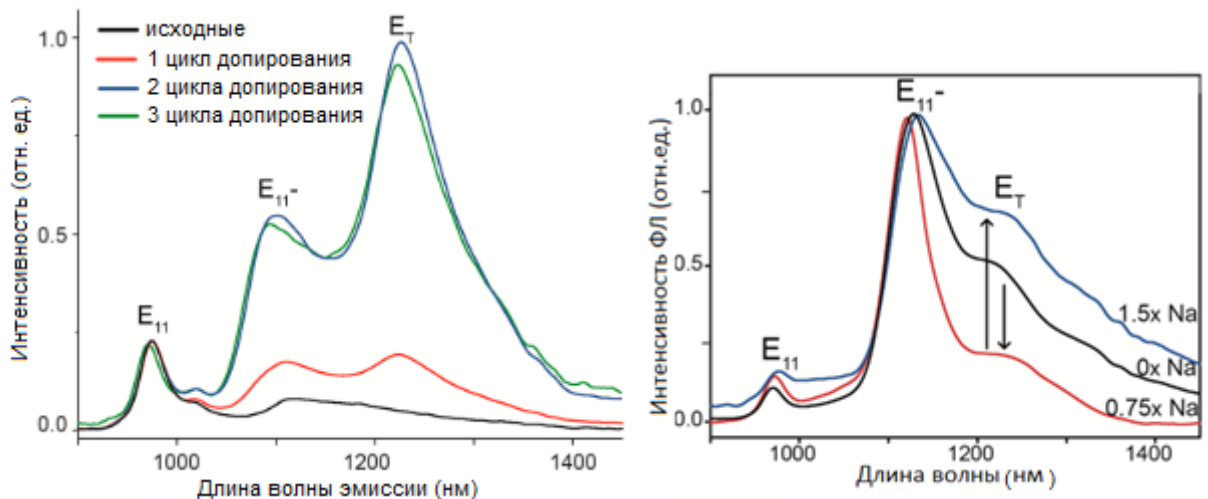


Рис. 26 а) Спектры ФЛ в исходных (черная линия), а также ковалентно функционализированных и окисленных ОУНТ б) Изменение интенсивности трионного пика при варьировании концентрации ионов натрия в суспензии. [156]

В работе [157], в которой на первом этапе допирования проводилась ковалентная функционализация ОУНТ группами на основе бензольного кольца, а на втором – электрохимическое допирование, сообщается о наблюдении ФЛ сигнала от локализованных экситонов и трионов (см Рис. 27). Однако отметим, что сигнал наблюдался только после того, как напряжение затвора превышало некоторый порог. Это означает, что при меньших значениях напряжения энергетический уровень локализованных экситонов существует, но не является оптически светлым с точки зрения ФЛ спектроскопии.

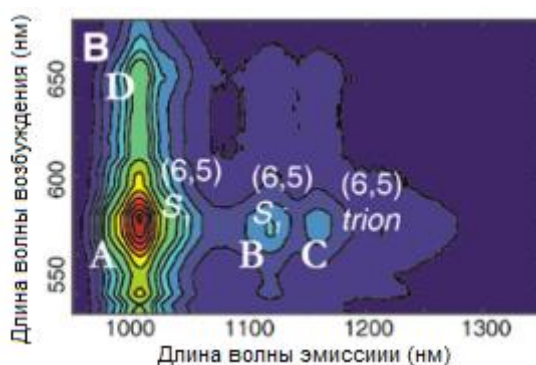
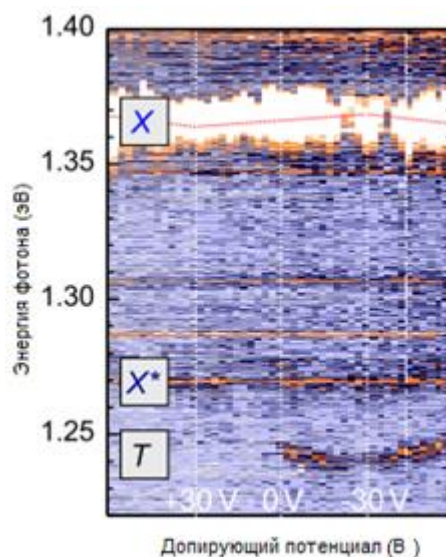


Рис. 27 ФЛ карта ОУНТ в ковалентно функционализированных и электрохимически допированных ОУНТ. [157] Обозначения:  $S_1$  – экситон  $E_{11}$ ,  $S_{11}$  – локализованный экситон, *trion* – трион

Об одновременном наблюдении сразу двух обусловленных допированием ФЛ спектроскопических особенностей, ассоциированных с трионным и локализованным экситонным энергетическим уровнями также сообщается в работе [158].

В работе [86] одиночные ОУНТ были расположены между слоями оксида кремния и оксида алюминия, что обусловило наблюдение ФЛ пиков, связанных с О-допированными ОУНТ. Дальнейшее прикладывание напряжения на затворный электрод, изолированный от ОУНТ слоем оксида кремния приводило к появлению еще одного фотолуминесцентного пика Рис. 28. Эти наблюдения позволили авторам интерпретировать первый дополнительный пик с меньшей энергией как локализованный экситон, а второй пик – как трион. Более того, в работе было обнаружено, что для одних индивидуальных ОУНТ трионный пик наблюдается

только при положительном напряжении, а для других – только при отрицательном. Этот феномен был объяснен тем, что заряд триона зависит от особенностей локализирующего потенциала, определяемых морфологией связи ОУНТ с кислородом. Из этого следует, что трионный энергетический уровень  $T$  на Рис. 28 локализован в том же потенциале, что и локализованный экситон  $X^*$ , но находится ниже по энергии.



*Рис. 28 Зависимость ФЛ спектров ОУНТ, допированных кислородом от напряжения электростатического допирования. Цветом обозначена интенсивность ФЛ сигнала [86] Обозначения:  $X$  – экситон  $E_{11}$ ,  $X^*$  - локализованный экситон,  $T$  – трион.*

В работе [159] исследовалась динамика фотовозбуждений в образцах (6,5)-ОУНТ, допированных  $K_2IrCl_6$  и отличающихся высокой степенью монохиральности (чистота более 90%) и очень узким распределением по длине ( $700 \pm 50$  нм). Другой отличительной особенностью эксперимента была возможность точного контроля плотности дырок, индуцированных в результате допирования ОУНТ. Как и в описанных выше исследованиях, в этом эксперименте в спектрах оптического поглощения света также обнаружили подавление основного экситонного перехода и рост нового пика с ростом уровня допирования. Однако, основываясь на детальном анализе динамики фотовозбуждений при различных плотностях дырок, авторы предложили альтернативную интерпретацию новой спектроскопической особенности.

На Рис. 29 представлены цветные карты, демонстрирующие зависимость изменения оптической плотности в образцах недопированных (а) и сильно допированных (б) ОУНТ от временной задержки между импульсами накачки и зондирования. [159] В исходных ОУНТ наблюдаются тривиальные спектральные особенности, соответствующие возбуждению экситона  $E_{11}$  (1000 нм), поглощению экситоном  $E_{11}$  фотона с образованием биэкситона (1080 нм), переходу между триплетными экситонными уровнями (1150 нм). Причем последние две спектральные особенности проявляются в виде индуцированного поглощения, поскольку соответствуют переходам, которые возможны только в возбужденной системе. В допированных образцах было обнаружено две обусловленных допированием спектральных особенности: в области 1150 нм и в области 1190 нм. [159] Авторы предложили интерпретацию, согласно которой индуцированная прозрачность в области 1150 нм соответствует оптическому переходу между основным состоянием и индуцированным допированием экситонным уровнем, а индуцированное поглощение в области 1190 нм – оптическому переходу между индуцированным допированием трионным уровнем и его более высоко лежащим возбужденным аналогом.

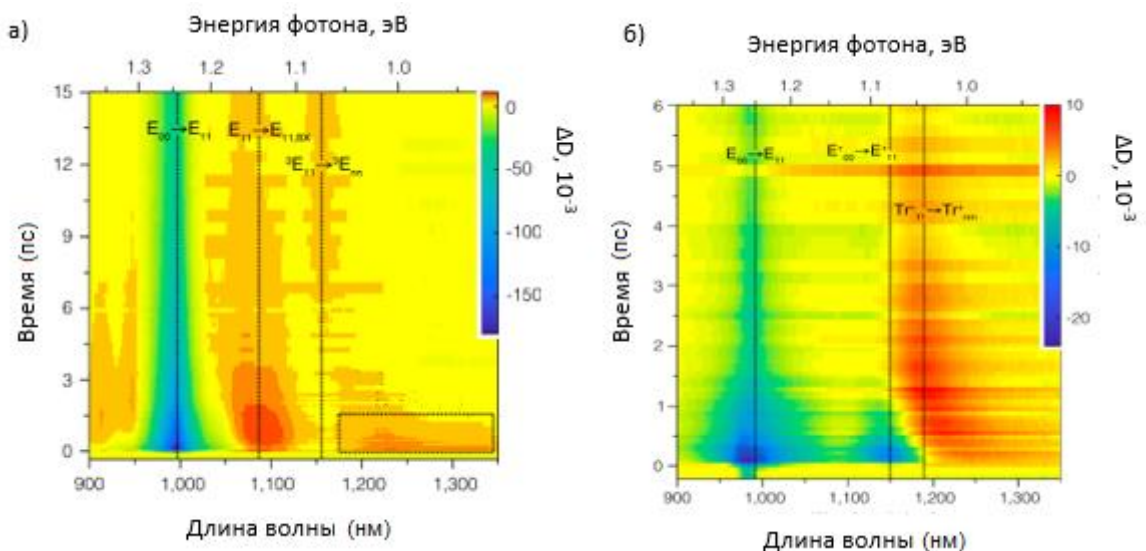
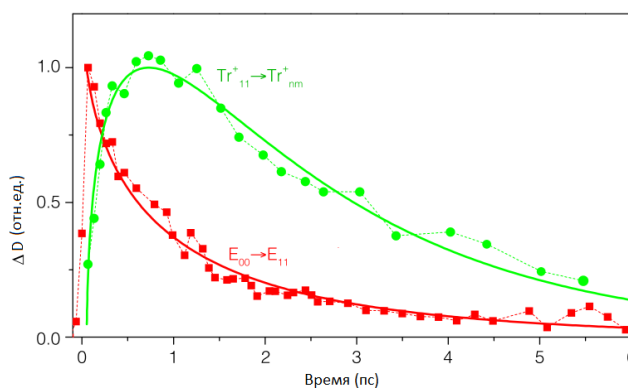


Рис. 29 Зависимость изменения оптической плотности в однородных образцах исходных (а) и допированных (б) (6,5)-ОУНТ от времени задержки между импульсами накачки и зондирования [159]

На основании результатов анализа кинетики релаксации сигналов индуцированного пропускания и поглощения (см. Рис. 30) авторы исследования [159] делают вывод о том, что трионы в допированных ОУНТ формируются в ходе релаксации фотовозбуждений с уровня индуцированных допированием модифицированных экситонов с захватом дырки (или электрона).



*Рис. 30. Динамика населенностей экситонного и трионного энергетических уровней ОУНТ, допированных  $K_2IrCl_6$  [159]*

В качестве заключения к настоящему параграфу следует отметить, что в научной литературе, посвященной исследованию допированных ОУНТ как методами время-разрешенной спектроскопии, так и линейными методами ФЛ и ОПС спектроскопии, наблюдается схожая тенденция: за пионерскими работами, в которых наблюдался одиночный обусловленный допированием энергетический уровень (интерпретируемый как трион либо как локализованный экситон) последовали более поздние работы, в которых наблюдались сразу два индуцированных допированием уровня, верхнему из которых приписывается экситонная структура, а нижнему - трионная.

Однако, преимущество такого метода как лазерная спектроскопия НЗ заключается в том, что он позволяет наблюдать не только оптически светлые энергетические уровни, наблюдаемые также и в ФЛ и ОПС спектроскопии, но также делает возможным не прямое наблюдение оптически темных энергетических уровней.

## Заключение по главе 1

Оптические свойства ОУНТ в значительной степени определяются экситонным эффектом. Допирование ОУНТ различными методами может вносить существенные изменения в кристаллическую, электронную, фононную и экситонную структуру ОУНТ и может приводить к возникновению новых многочастичных эффектов.

Образование дефектов в структуре ОУНТ может быть обнаружено по увеличению отношения интенсивности дефектной моды к интенсивности тангенциальной моды в спектрах КРС. Смещение уровня Ферми влияет на положение и интенсивность мод в спектрах КРС, а также может приводить к подавлению экситонных пиков в спектрах ОПС и ФЛ.

Одним из способов смещения уровня Ферми в ОУНТ является формирование одномерных донорных или акцепторных кристаллов во внутренних каналах ОУНТ методами газофазного, либо жидкофазного заполнения. Анализ работ по этой теме оставляет открытым следующий вопрос:

*Как изменяется положение уровня Ферми в ОУНТ непосредственно в процессе допирования: происходит ли обмен зарядом уже в горячей стадии газофазного заполнения ОУНТ допирующим веществом.*

Описание экспериментов, направленных, в том числе, и на поиск ответа на этот вопрос будет представлено в главе 2.

Допирование ОУНТ может приводить к появлению новых многочастичных энергетических уровней, что проявляется как появление новых спектральных особенностей в спектрах ОПС и ФЛ. Однозначная интерпретация физической природы новых спектральных особенностей не всегда возможна. В различных теоретических и экспериментальных работах выдвигаются гипотезы, ассоциирующие новые пики с локализованными экситонами, просветленными темными синглетными или темными триплетными экситонами, трионами.



При некоторых методах допирования в ФЛ и ОПС спектроскопии могут быть одновременно обнаружены особенности, связанные как с локализованным экситоном, так и с трионом, который локализован в том же потенциале. Работы последних лет показывают, что при некоторых методах допирования, оптически светлым является только один из этих уровней, в то время как второй является оптически темным. Этот темный индуцированный допированием энергетический уровень может быть обнаружен косвенно по фотоотклику в спектрах индуцированной прозрачности, получаемых методом НЗ.

Сопоставление результатов, полученных в различных работах, посвященных индуцированному допированию энергетическим уровням в допированных ОУНТ, оставляет открытым следующий вопрос:

*Является ли комплекс индуцированных допированием локализованного экситонного и нижележащего трионного уровней неизменным атрибутом энергетической структуры допированных ОУНТ или наличие такого комплекса многочастичных уровней зависит от метода допирования?*

В главе 3 будут представлены результаты экспериментов, выполненных для ответа на частный случай сформулированного выше вопроса:

*Какова энергетическая структура ОУНТ, допированных в соляной кислоте?*

## Глава 2. *In situ* исследование заполнения ОУНТ хлоридом меди

Заполнение внутренних каналов ОУНТ различными веществами может оказывать значительное влияние на оптические свойства ОУНТ. Соответствующие физические эффекты изучаются при сравнении оптического отклика образца до и после процесса заполнения. Такой подход, однако, оставляет без внимания физические процессы, происходящие непосредственно в горячей фазе процесса заполнения и приводящие, в конечном итоге, к формированию одномерных кристаллов внутри ОУНТ.

Данная глава посвящена экспериментам по исследованию изменения оптических свойств ОУНТ в горячей фазе процесса газофазного заполнения хлоридом меди с использованием метода *in situ* лазерной резонансной КРС спектроскопии.

### 2.1. Определение оптимальных параметров заполнения

В данной работе использовалась конфигурация газофазного метода заполнения, в котором пленка ОУНТ на кварцевой подложке размещалась в посуде в реакторе печи рядом с порошком хлорида меди, но без непосредственного контакта с ним. Газофазное заполнение внутренних каналов ОУНТ хлоридом меди осуществлялось благодаря выдерживанию 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. На Рис. 31 приведено сравнение типичных спектров КРС в области РДМ мод в исходных и заполненных пленках ОУНТ, синтезированных различными методами. Отношения интенсивностей РДМ мод в заполненных ОУНТ, синтезированных методами CoMoCat, Tuball, Arc и ХГО, к интенсивностям РДМ мод до заполнения составили соответственно 0,9, 0,5, 0,2 и 0,01. По изменению отношения интенсивностей РД мод к тангенциальной моде был сделан вывод, что наиболее эффективно происходит заполнение ОУНТ, синтезированных аэрозольным ХГО методом. Вид пленки из таких нанотрубок показан на Рис. 32.

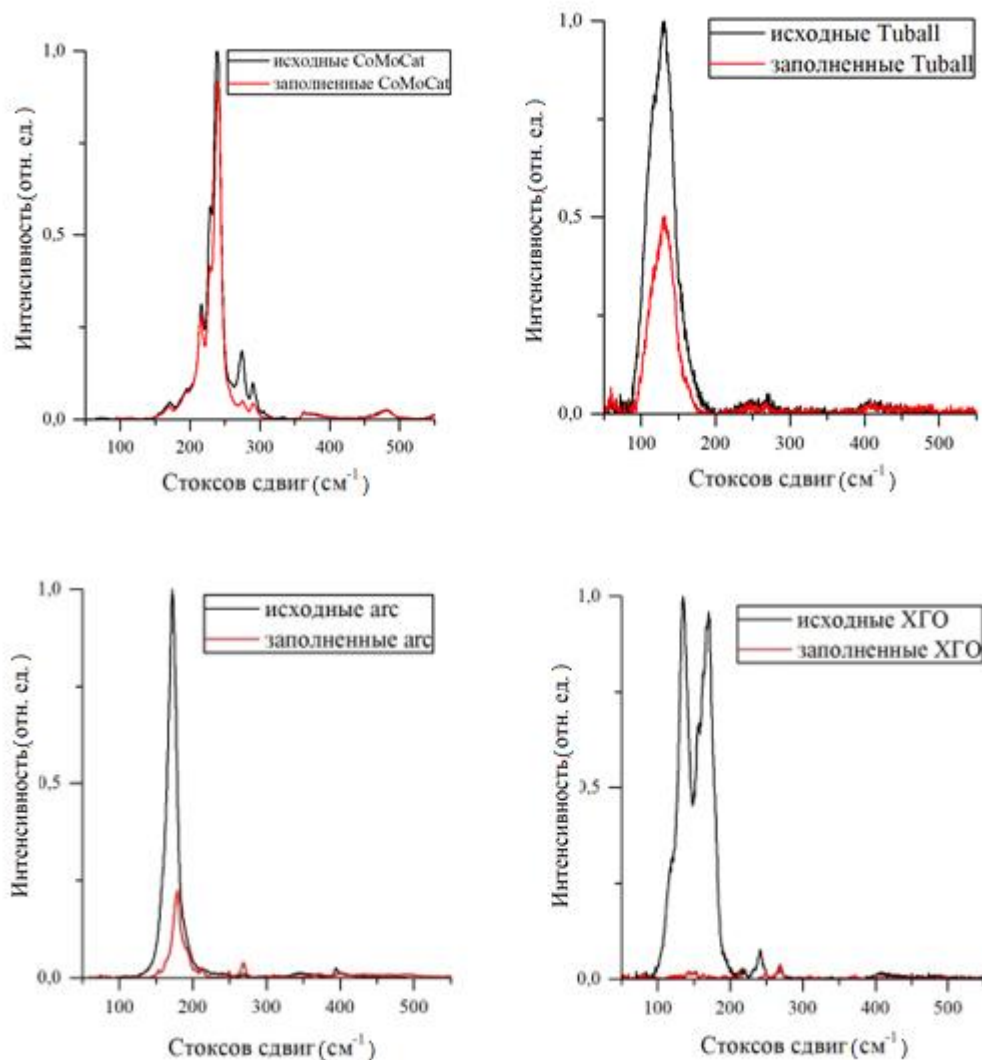
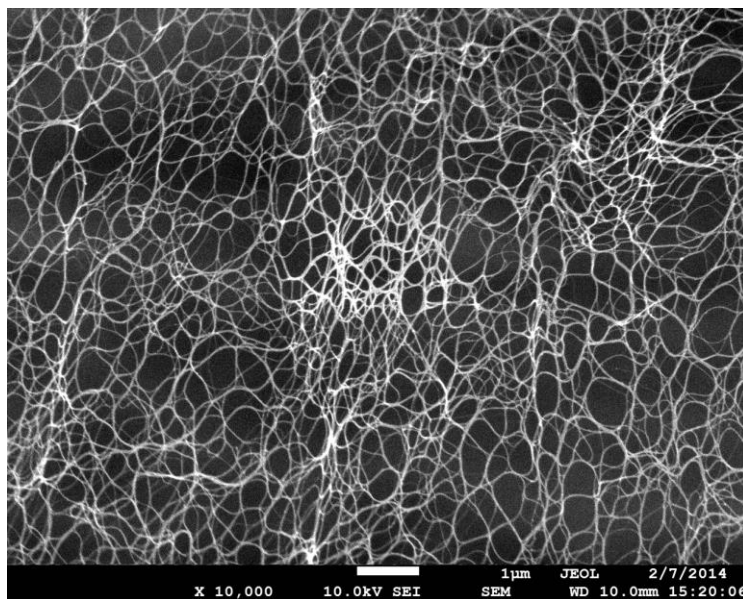


Рис. 31 Спектры КРС исходных и заполненных хлоридом меди ОУНТ, синтезированных различными методами.



*Рис. 32 Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), пленки из одностенных углеродных нанотрубок, синтезированной аэрозольным химическим газофазным методом*

Эффективное допирование ОУНТ при выбранных параметрах процесса заполнения подтверждается изменением КРС спектра пленок в области тангенциальной моды (см. Рис. 33). Наблюдается смещение тангенциальной моды в область высоких частот на  $6 \text{ см}^{-1}$ , увеличение ее спектральной ширины в полтора раза и уменьшение интенсивности в 1,34 раза. Почти полное подавление радиальных дыхательных мод и подавление, смещение и уширение тангенциальной моды свидетельствуют о перенормировке фоновой плотности вследствие искажений, вносимых в электронно-фононное взаимодействие перераспределением электронов по энергетическим уровням, т.е. смещением уровня Ферми.

Дополнительно эффективность заполнения ХГО ОУНТ хлоридом меди была подтверждена с использованием метода спектроскопии ОПС. Принципиальная схема использовавшегося двулучевого спектрометра представлена на Рис. 34 а). В качестве источника излучения использовались дейтериевая и галогеновая лампы. Оптическая система на основе двойного монохроматора позволяла получать два спектрально узких пучка (1 нм) с перестраиваемой длиной волны от 200 до 300 нм, один из которых перед попаданием на детектор излучения проходил через

исследуемы образец, а второй (контрольный) попадал на детектор напрямую. Оптическая плотность образцов вычислялась при сравнении интенсивностей этих пучков с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера.

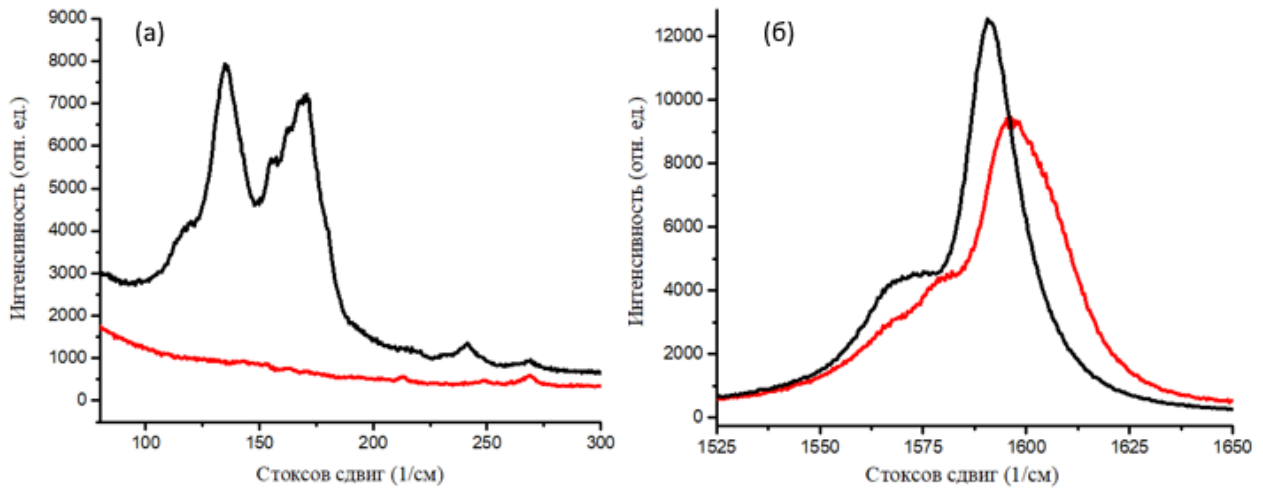


Рис. 33 Спектры резонансного КРС в пленках исходных ОУНТ (черная линия) и допированных хлоридом меди ОУНТ (красная линия) в спектральной области дыхательных мод (а) и тангенциальной моды (б) при длине волны возбуждающего излучения 561 нм.

На Рис. 34 представлено сравнение типичного спектра ОПС пленок ОУНТ, заполненных хлоридом меди при температуре 200 °С, со спектром поглощения исходной пленки ОУНТ. Полное подавление первых оптических переходов полупроводниковых ОУНТ в спектральной области 1700-2700 нм, а также подавление вторых (1000-1500 нм) и третьих (600-750 нм) оптических переходов в полупроводниковых ОУНТ и первых оптических переходов в металлических ОУНТ свидетельствует об эффективном заполнении и смещении уровня Ферми вглубь валентной зоны вследствие переноса отрицательного заряда с ОУНТ на хлорид меди (см. Рис. 35). Этот эффект может рассматриваться как аналог эффекта Бурштейна-Мосса в объемных полупроводниках. Отсутствие четко выраженного края зоны поглощения в данном случае обусловлено широким распределением ОУНТ по диаметрам, а также сильными электронными корреляциями в ОУНТ.

На основании полученных результатов в экспериментах с применением *in situ* резонансной КРС спектроскопии проводилось заполнение ОУНТ типа ХГО при температуре 200 °С.

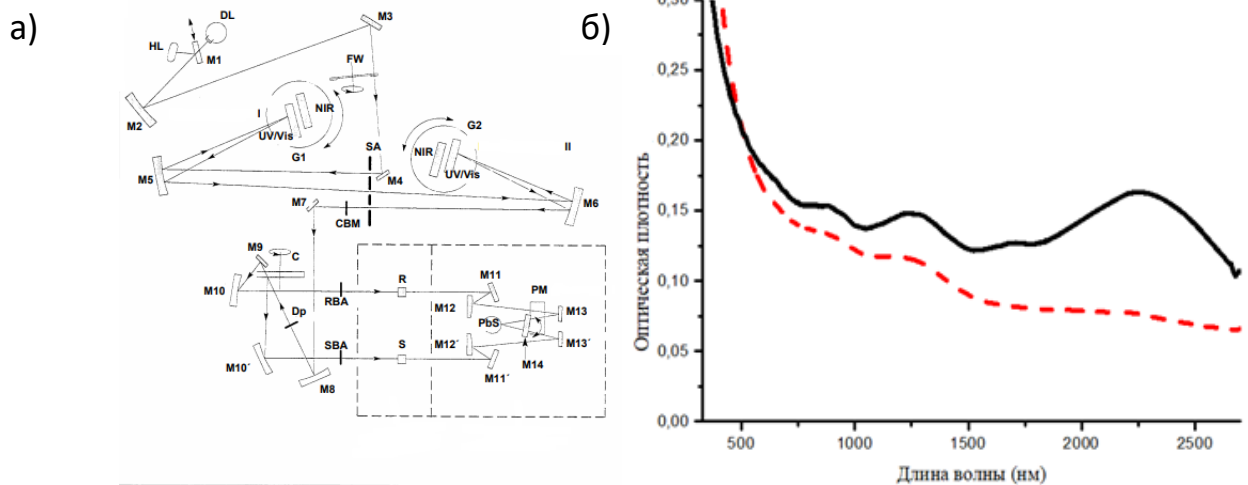


Рис. 34 а) Схема двухлучевого спектрометра для измерения спектров поглощения света в широком спектральном диапазоне; б) Спектры оптического поглощения света пленки исходных ОУНТ, синтезированных аэрозольным ХГО методом (черная сплошная линия) и пленки ОУНТ, заполненных хлоридом меди)

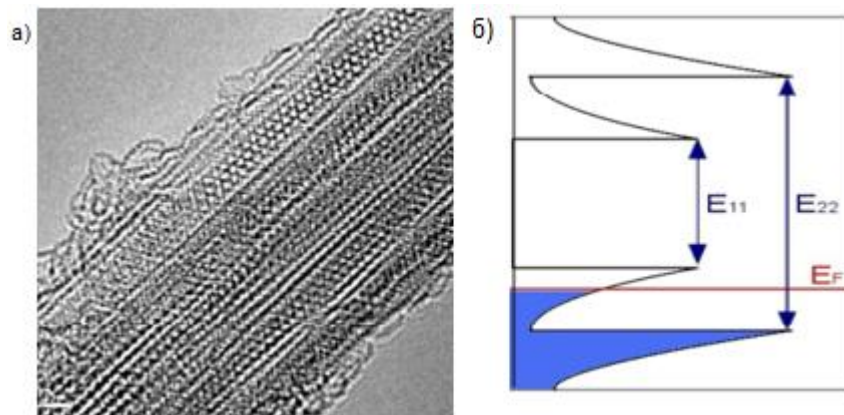


Рис. 35 а) Изображение ОУНТ и одномерных кристаллов во внутренних каналах ОУНТ, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения б) Схематичное изображение плотности электронных состояний и положения уровня Ферми ( $E_F$ ) в  $n$ -допированной полупроводниковой ОУНТ.

## 2.2. *In situ* КРС спектроскопия

Для получения спектров КРС использовался спектрометр “Jobin-Yvon S-3000” с Ar-Kr лазером *Spectra Physics Stabilite-2018* с рабочей длиной волны 514.5 нм. (см. Рис Доп 5а) Подавление разрядных линий газового лазера осуществлялось посредством использования интерференционного фильтра. Подавление излучения,

обусловленного Рэлеевским рассеянием света, осуществлялось предмонохроматором. Спектральное разрешение  $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$  достигалось благодаря двойному монохроматору. Рассеянный свет собирался в геометрии  $180^\circ$ , излучение детектировалось ПЗС матрицей, охлаждаемой с помощью элемента Пельтье.

Для записи спектров КРС непосредственно в процессе заполнения ОУНТ хлоридом меди, образец ОУНТ и порошок хлорида меди были расположены в камере с оптическим окном, через которое проходило возбуждающее излучение и рассеянный свет (Рис. 36). Температура в камере поддерживалась термоконтроллером, соединенным с терморезистором и нагревательной спиралью, расположенными в камере.

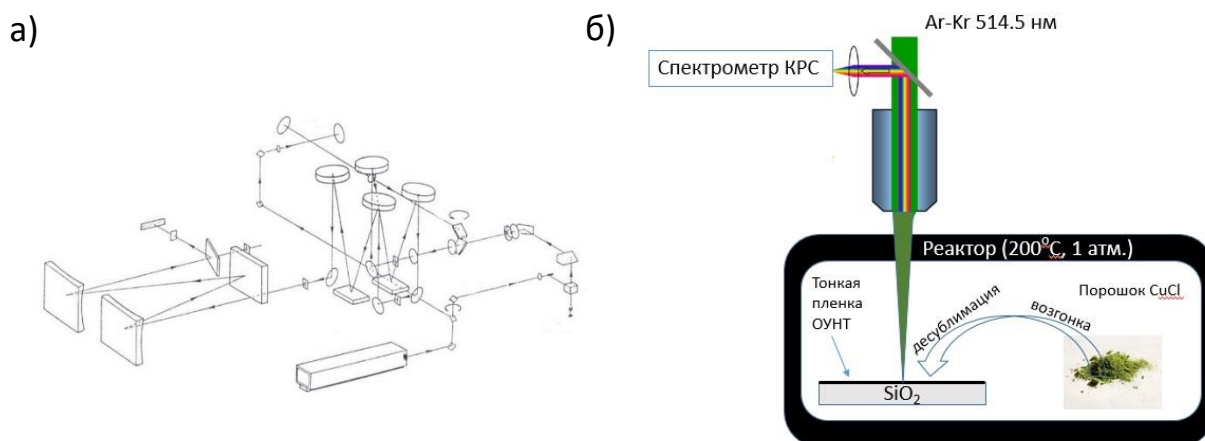


Рис. 36 а) оптическая схема спектрометра КРС “Jobin-Yvon S-3000” б) Схема экспериментальной установки *In situ* КРС спектроскопии.

Выбранные параметры заполнения использовались при исследовании изменения КРС спектров ОУНТ непосредственно в процессе заполнения ОУНТ. На Рис. 36 спектр исходных ОУНТ изображен черной толстой линией. Нагрев ОУНТ до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к смещению тангенциальной моды в область низких частот на  $4,5 \text{ см}^{-1}$ , пурпурная линия соответствует промежуточному состоянию, при котором термодинамическое равновесие еще не было достигнуто. [160]

Максимумы пиков тангенциальной моды в КРС спектрах, зарегистрированные в течение процесса заполнения ОУНТ, длившегося 7 часов, обведены пунктирным прямоугольником на Рис. 36а. По мере увеличения длительности процесса

заполнения, положение максимума тангенциальной моды монотонно смещалось в область высоких частот. Более наглядно это представлено на Рис. 36б, где цветом обозначена нормированная интенсивность спектров. В течение всего процесса заполнения смещение тангенциальной моды в область высоких частот составило  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Однако после остывания образца положение максимума тангенциальной моды (толстая красная линия на Рис. 36) оказалось на  $1 \text{ см}^{-1}$  больше, чем положение тангенциальной моды исходных ОУНТ.

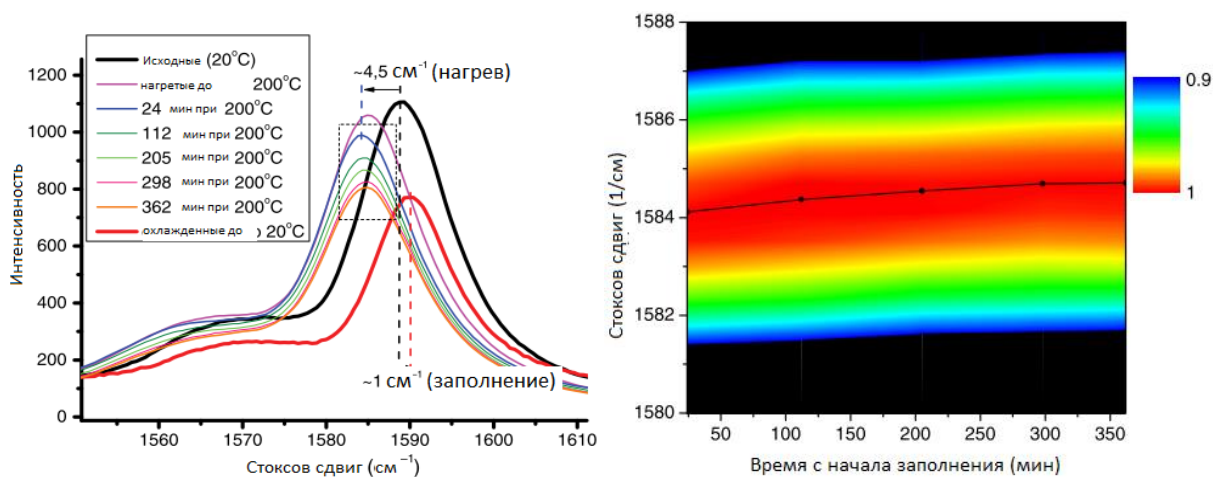


Рис. 36 Изменение спектра КРС в области тангенциальной моды в течение процесса заполнения ОУНТ хлоридом меди. б) Смещение тангенциальной моды в течение процесса заполнения, цветом обозначена интенсивность сигнала КРС.

Гораздо сильнее выражено смещение овертона дефектной моды ОУНТ. Как видно на Рис. 37, в течение процесса заполнения ОУНТ хлоридом меди, т.е. в “горячей” фазе, 2D мода сместилась в область высоких частот на  $4,5 \text{ см}^{-1}$ .

Монотонное смещение тангенциальной и 2D мод в процессе заполнения свидетельствует о том, что обмен зарядом между ОУНТ и хлоридом меди происходит уже в горячей стадии процесса. Тем не менее, тот факт, что после остывания наблюдается несколько большее смещение, говорит о том, что обмен зарядом происходит эффективнее в холодной фазе, т.е. после окончательной кристаллизации молекул хлорида меди и образования одномерных кристаллов во внутренних каналах ОУНТ.



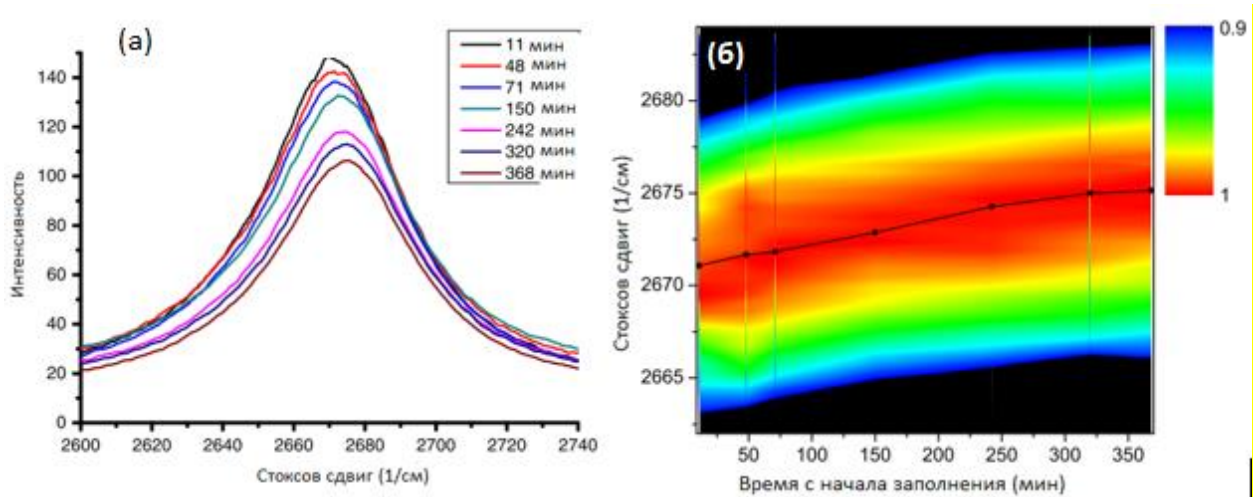


Рис. 37 Смещение частотного положения 2D моды в спектре КРС ОУНТ в процессе их заполнения хлоридом меди.

Вывод о смещении уровня Ферми в горячей фазе вследствие обмена зарядом между ОУНТ и хлоридом меди может быть также независимо получен при анализе спектра КРС в низкочастотной области, в которой наблюдаются три пика РДМ мод, соответствующих фракциям ОУНТ с различным средним диаметром: 2 нм (пик на  $\approx 122 \text{ см}^{-1}$ ), 1,7 нм ( $\approx 145 \text{ см}^{-1}$ ) и 1,4 нм ( $\approx 179 \text{ см}^{-1}$ ). Как видно на Рис. 38, с увеличением времени с начала процесса заполнения наблюдается монотонное подавление интенсивности радиальных дыхательных мод, что, как обсуждалось в главе 1, обусловлено изменением в процессах электронно-фононного взаимодействия при опустошении потолка валентной зоны.

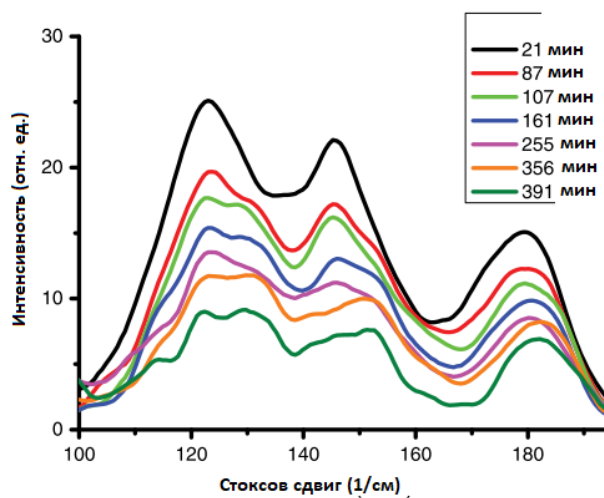


Рис. 38 Изменение спектров КРС в низкочастотной области в течение процесса заполнения ОУНТ хлоридом меди.

Обнаружена прямая зависимость от диаметра ОУНТ коэффициента подавления дыхательных мод в ОУНТ при заполнении хлоридом меди. В работе наблюдался большой коэффициент подавления РД мод для трубок больших диаметров. Коэффициент подавления РД мод ОУНТ больших диаметров (2 нм и 1,7 нм) составил величину 2.8. Коэффициент подавления РД мод ОУНТ меньших диаметров (1.4 нм) составил величину 2.2.

Смещение РД моды ОУНТ с диаметром 1.4 нм составило  $1,5 \text{ см}^{-1}$ , без существенного изменения формы пика. Это является дополнительным подтверждением того, что эффект переноса заряда с ОУНТ на хлорид меди происходит непосредственно в горячей фазе процесса.

При анализе зависимости величины смещения РДМ мод от диаметра ОУНТ следует соблюдать осторожность, поскольку пики РДМ мод, соответствующих ОУНТ со средними диаметрами 2 нм и 1,7 нм претерпевают существенное изменение формы. Действительно, в течение процесса заполнения наблюдается постепенное подавление интенсивности пиков с положениями  $122 \text{ см}^{-1}$  и  $145 \text{ см}^{-1}$  при относительном росте интенсивности новых пиков со смещениями  $132 \text{ см}^{-1}$  и  $153 \text{ см}^{-1}$ . Этот эффект может быть объяснен неоднородностью допирования нанотрубок в пленке. В рамках этой гипотезы вновь возникающие при допировании пики с положениями  $132 \text{ см}^{-1}$  и  $153 \text{ см}^{-1}$  могут быть интерпретированы как РДМ моды эффективно заполненных ОУНТ с диаметрами 2 нм и 1,7 нм. В то время как исходно наблюдавшиеся пики с положениями  $122 \text{ см}^{-1}$  и  $145 \text{ см}^{-1}$  соответствуют пустым ОУНТ тех же диаметров, заполнение которых затруднено вследствие их нахождения в глубине пленки ОУНТ. Согласно такой интерпретации, смещение РДМ мод при заполнении ОУНТ с диаметрами 2 нм и 1,7 нм составляет  $10 \text{ см}^{-1}$  и  $8 \text{ см}^{-1}$ , т.е. наблюдается прямая зависимость эффективности допирования ОУНТ от ее диаметра, что подтверждает вывод, сделанный ранее при анализе изменения интенсивностей РДМ мод.

Тем не менее, возможно альтернативное объяснение, согласно которому появление и относительный рост новых пиков могут соответствовать изменению резонансных условий КРС в ОУНТ, в результате чего в резонансе оказываются ОУНТ несколько меньших диаметров, чем 2 нм и 1,7 нм.

Таким образом, в данной работе с использованием методов лазерной оптической спектроскопии было установлено, что метод газофазного заполнения наиболее эффективен для допирования ОУНТ, синтезированных методом ХГО. С применением *in situ* резонансной спектроскопии КРС впервые наблюдалось изменение оптических свойств ОУНТ непосредственно в процессе их заполнения хлоридом меди. 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 происходит тем эффективнее, чем больше ее диаметр, даже в пределах одного ансамбля.

## Глава 3. Многочастичные фотовозбуждения в допированных ОУНТ

Изменение физических свойств ОУНТ при допировании имеет комплексный характер и может приводить к появлению новых многочастичных эффектов. Данная глава посвящена исследованию этих эффектов в допированных ОУНТ методами лазерной оптической спектроскопии НЗ, ФЛ и ОПС спектроскопии, а также резонансной спектроскопии КРС.

### 3.1. Приготовление суспензий допированных ОУНТ

Эффективное допирование ОУНТ при газофазном заполнении хлоридом меди, позволяет ожидать, что многочастичные эффекты могут наблюдаться в  $\text{CuCl}@\text{ОУНТ}$ . Однако, для исследования многочастичных эффектов в допированных ОУНТ критически важным этапом является индивидуализация ОУНТ, которая позволяет избавиться от наложения эффектов, связанных со взаимодействием ОУНТ друг с другом. В частности, такое взаимодействие в пучках и связках ОУНТ приводит к быстрому гашению ФЛ за счет процесса переноса энергии экситона между соседними ОУНТ, и, в конечном итоге, к крайне низкому квантовому выходу.

При выполнении данной работы было опробовано несколько методов получения суспензий с высоким содержанием одиночных ОУНТ. Степень индивидуализации ОУНТ оценивалась с использованием метода лазерной ФЛ спектроскопии по яркости и спектральной разрешимости спектральных особенностей, связанных с различными геометриями ОУНТ. Важнейшим требованием, предъявляемым к опробуемым методам, являлось их адаптируемость для суспендирования тонких пленок заполненных ОУНТ.

Исследование фотолюминесценции образцов проводилось на установке *Horiba Jobin-Yvon NanoLog-4*. (Рис. 39) В качестве источника возбуждения использовался непрерывный титан-сапфировый лазер с перестраиваемой длиной

волны в диапазоне 725-1000 нм с лазерной накачкой второй гармоникой Nd:YAG лазера, либо ксеноновая лампа с рабочим спектральным диапазоном 300-900 нм. При использовании лампы спектральная ширина возбуждающего пучка и спектроскопическое разрешение регулировалось шириной входной щели, расположенной на выходе возбуждающего излучения из двойного монохроматора. На входе испускаемого излучения в монохроматор также расположена щель, позволяющая регулировать спектроскопическое разрешение прибора. После прохождения монохроматора, испускаемое излучение детектировалось ПЗС матрицей (InGaAs), охлаждаемой жидким азотом.

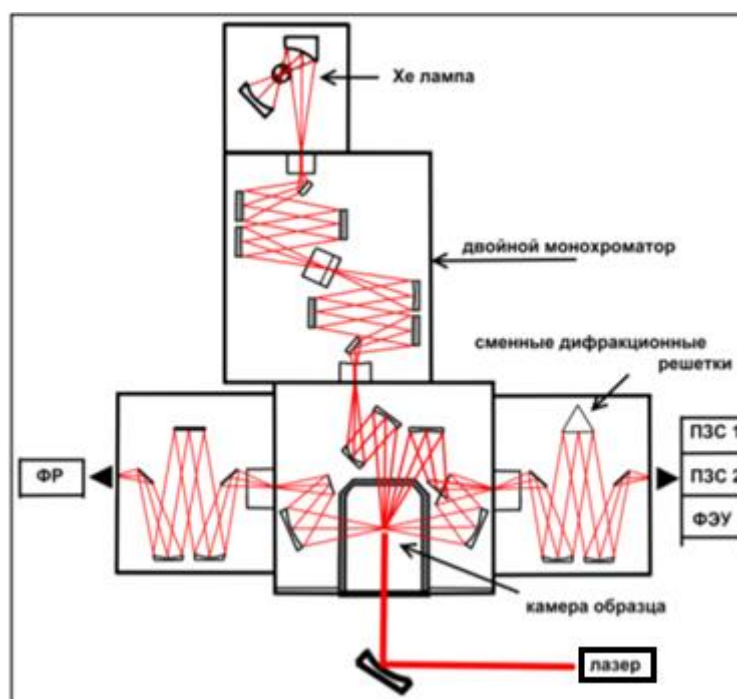
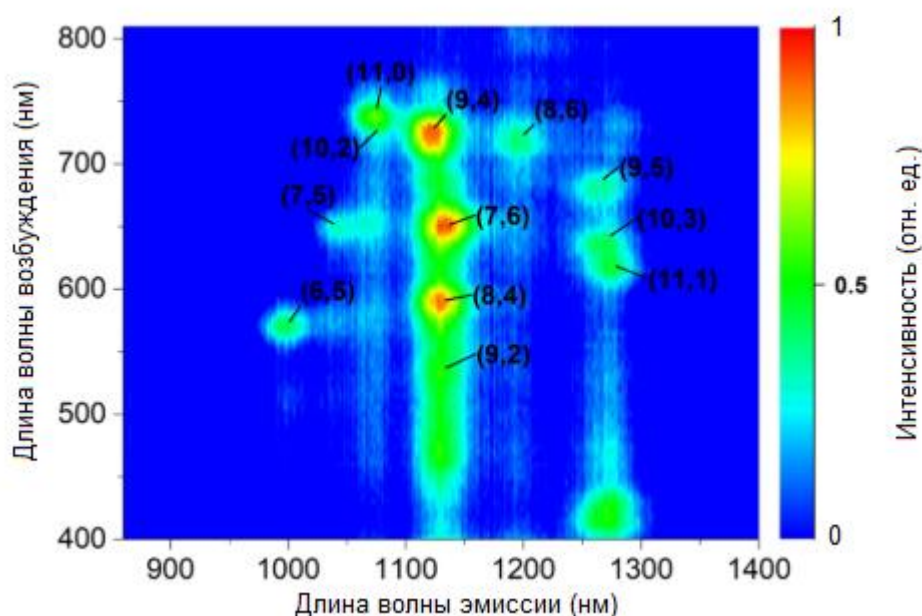


Рис. 39 Схема фотолюминесцентного спектрометра Nanolog 4.

Первый исследованный метод получения индивидуальных ОУНТ заключался в прямом инжектировании предварительно подверженного суперкритическим условиям (30 минут в азотной атмосфере при давлении 150 атм.) порошка ОУНТ в водную фазу через насыщенный водяной пар [161]. На Рис. 40 представлена фотолюминесцентная карта такого образца. Наиболее яркие наблюдаемые пики обусловлены резонансным возбуждением высоко лежащих экситонных уровней в ОУНТ с последующей релаксацией в низколежащие экситонные состояния, которые, в свою очередь, могут рекомбинировать с испусканием фотона. По

положению пика в координатах длин волн резонансного возбуждения фотолюминесценции и испускаемого излучения можно однозначно определить, ОУНТ каких геометрий содержатся в материале. Высокая яркость и низкое перекрытие пиков свидетельствуют о том, что в образцах, полученных методом прямого захвата ОУНТ в водную фазу с помощью насыщенного водяного пара действительно содержится достаточное количество одиночных ОУНТ. Недостатком этого метода является необходимость суперкритической обработки материала ОУНТ перед суспендированием, что ограничивает адаптируемость этого метода для суспендирования тонких пленок ОУНТ.



*Рис. 40 Фотолюминесцентная карта суспензии ОУНТ, полученной методом захвата одиночных ОУНТ в водную фазу из насыщенного водяного пара [161].*

Во втором исследованном методе получения одиночных ОУНТ высокая степень индивидуализации ОУНТ достигалась за счет того, что каждая ОУНТ была окружена молекулами транспортной рибонуклеиновой кислоты (тРНК), которые препятствовали их агрегированию [162]. На Рис. 41 представлены спектры ФЛ суспензии ОУНТ в тРНК при возбуждении титан-сапфировым лазером с длиной волны 725 нм. В суспензии ОУНТ с тРНК, подверженной ультразвуковой обработке суспензии ОУНТ с тРНК продолжительностью 30 минут наблюдалась

яркая фотолюминесценция с хорошо разрешенными пиками, что свидетельствует о наличии достаточного количества одиночных ОУНТ в суспензии. Однако, дальнейшая обработка ультразвуком приводила к падению интенсивности сигнала вследствие разрушения самих молекул тРНК. Этот факт накладывает существенные ограничения на использование данного метода для суспендирования пленок ОУНТ, поскольку для разрушения большого количества очень плотных пучков и связок в пленке ОУНТ требуется продолжительная ультразвуковая обработка.

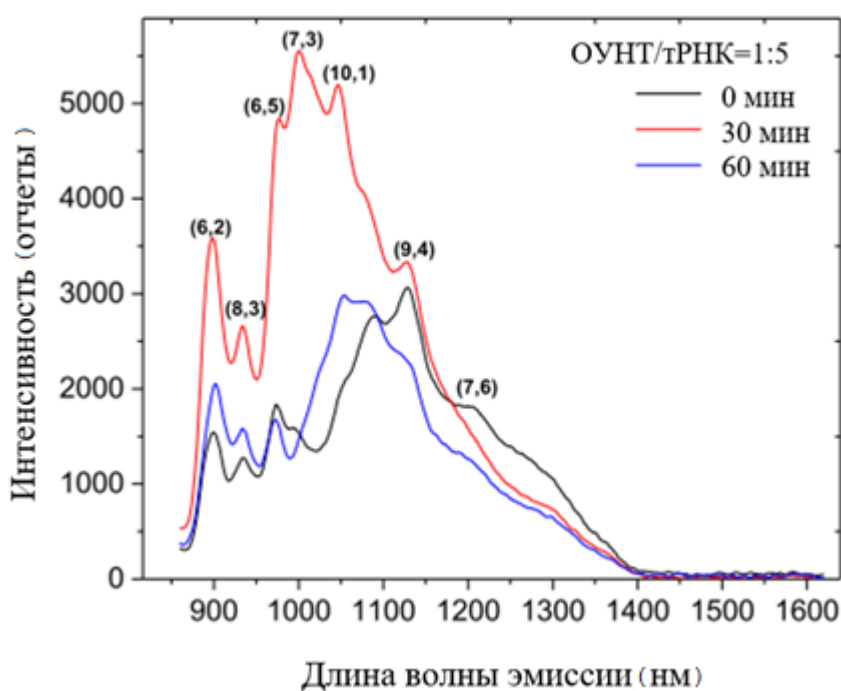


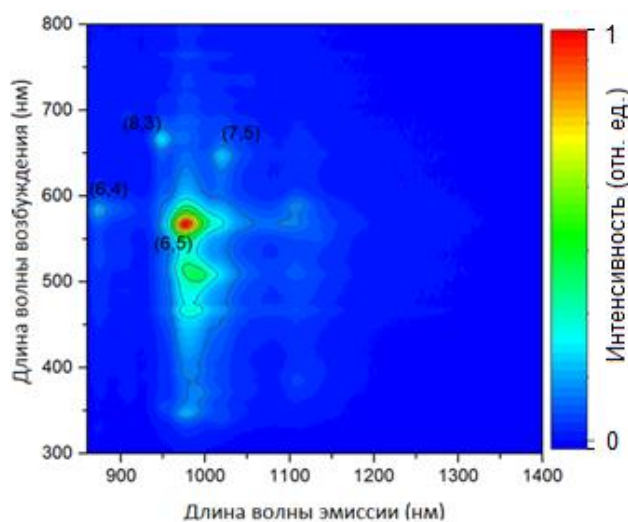
Рис. 41 Спектр фотолюминесценции суспензии ОУНТ с тРНК в качестве стабилизирующего агента. Длина волны возбуждения 725 нм. [162]

Третьим апробированным методом было суспендирование ОУНТ в водном растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ). В этом методе молекулы ПАВ образуют мицеллы вокруг ОУНТ, препятствуя образованию толстых пучков ОУНТ, однако, для эффективного расщепления пучков ОУНТ необходимо подвергать суспензию ОУНТ ультразвуковой обработке. Порошок ОУНТ в концентрации от 0.01 до 10 мг/мл смешивался с двухпроцентным водным раствором ПАВ (натриевая соль холиевой кислоты, лаурилсульфат натрия и др.) для последующей многоступенчатой обработкой ультразвуком с использованием

установки *Hielscher UP200H* и ультрацентрифугирования с использованием центрифуги *Beckman-Coulter Maxima-E*, ротор *MLA-80*.

На первом этапе использовалась обработка ультразвуком минимальной мощности в течение 15 минут. На втором этапе использовалась обработка ультразвуком максимальной мощности в течение 4 часов с поддержанием температуры суспензии на уровне комнатной. На третьем этапе осуществлялось ультрацентрифугирование суспензии в течение часа с эффективным ускорением 120000 g. После оценки оптического качества полученной суспензии повторялись первый и третий этап, в случае необходимости.

На Рис. 42 представлена характерная фотолюминесцентная карта суспензии ОУНТ, диспергированных с использованием ПАВ. Хорошая разрешимость ФЛ пиков от ОУНТ различных геометрий свидетельствует о высокой эффективности метода. Кроме того, в отличие от тРНК, молекулы ПАВ не разрушаются под действием ультразвуковой обработки, что позволяет говорить о возможности использования этого метода для суспендирования пленок ОУНТ.



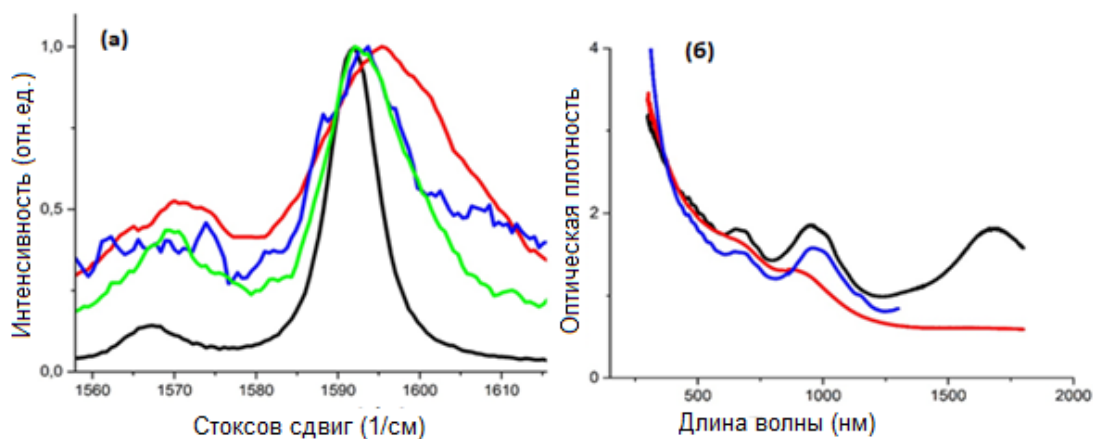
*Рис. 42 Фотолюминесцентная карта суспензии ОУНТ в водном растворе ПАВ.*

Таким образом, в качестве наиболее перспективного метода суспендирования тонких пленок заполненных ОУНТ был выбран метод с использованием ПАВ. Для решения задачи по суспендированию заполненных ОУНТ было опробовано три



методики: непродолжительная обработка ультразвуком большой интенсивности, продолжительная обработка ультразвуком слабой интенсивности, а также продолжительное и интенсивное механическое перемешивание.

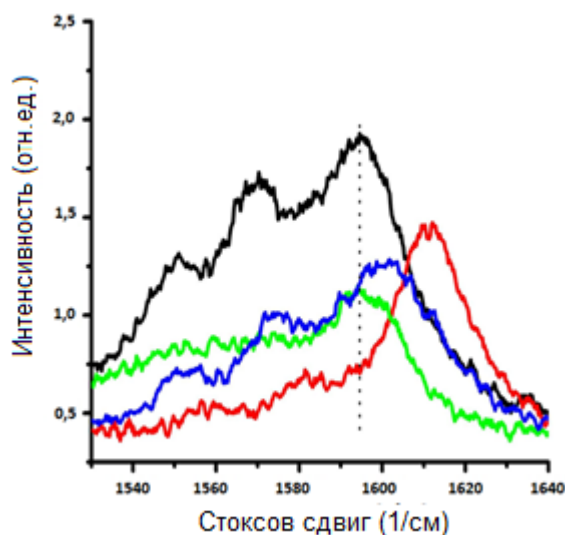
В результате обработки ультразвуком большой интенсивности плёнок ОУНТ, синтезированных методом электродугового разряда и заполненных хлоридом меди, тангенциальная мода демонстрировала обратное смещение в область низких частот (см. Рис. 43а). Это может происходить как вследствие нейтрализации эффекта переноса заряда окружением ОУНТ (растворитель, ПАВ), так и вследствие опустошения внутренних каналов ОУНТ и растворения хлорида меди. Кроме того, наблюдалось восстановление оптических переходов в спектре оптического поглощения света, что подтверждает данное предположение (см. Рис. 43б).



*Рис. 43а) Смещение тангенциальной моды КРС при диспергировании ОУНТ, заполненных хлоридом меди. Черная линия – пленка исходных ОУНТ, красная линия – пленка заполненных ОУНТ, синяя линия – суспензия, полученная из заполненных ОУНТ, зеленая линия – порошок, полученный из суспензии. Длина волны возбуждения 514 нм. (б) Восстановление оптического поглощения при диспергировании ОУНТ, заполненных хлоридом меди. Черная линия – пленка исходных ОУНТ, красная линия – пленка заполненных ОУНТ, синяя линия – суспензия, полученная из заполненных ОУНТ.*

При использовании ультразвука малой мощности также наблюдалось обратное смещение тангенциальной моды, независимо от растворителя. Например, на Рис. 44 приведено сравнение диспергирования допированных ОУНТ, синтезированных методом электродугового разряда в водном растворе ПАВ (натриевая соль холиевой кислоты) и в NMP.

Использование продолжительного механического перемешивания, создаваемого магнитом, помещенным в суспензию и приводившимся в движение магнитным полем (в магнитной мешалке), также способствовало обратному смещению тангенциальной моды в область низких частот.



*Рис. 44 Смещение тангенциальной моды КРС при диспергировании заполненных ОУНТ при ультразвуковой обработке малой интенсивности в воде (синяя линия) и в NMP (зеленая линия). Красная линия – порошок заполненных ОУНТ, черная линия – порошок исходных ОУНТ. Длина волны возбуждения 633 нм.*

В связи с нейтрализацией эффекта переноса заряда при суспендировании пленки допированных ОУНТ, в данной работе для исследования многочастичных эффектов использовались ОУНТ, допированные при добавлении допирующего агента непосредственно в суспензию в жидкой фазе. В данном случае механизм допирования остается таким же, как при заполнении нанотрубки веществом-акцептором электронов, но перенос заряда происходит на акцептор, находящийся снаружи нанотрубки. В качестве допирующего агента использовалась соляная кислота, что обусловлено, с одной стороны, наличием в научной литературе убедительных подтверждений эффективного допирования ОУНТ соляной кислотой [122], а с другой стороны, недостаточной изученностью многочастичных

эффектов в таком материале, особенно по сравнению с ОУНТ, допированных другими методами.

### 3.2 Фотолюминесценция ОУНТ, допированных в кислотной среде.

Метод ФЛ спектроскопии является относительно простым, но при этом весьма информативным методом изучения ОУНТ. Допирование ОУНТ может приводит к изменению их ФЛ свойств, что может касаться интенсивности, спектрального положения и ширины ФЛ пиков. Кроме того, в ФЛ спектрах допированных ОУНТ могут возникать новые спектральные особенности, обусловленные допированием. В данном разделе представлены результаты экспериментов по изучению влияния соляной кислоты на ФЛ свойства ОУНТ

В качестве исходного материала для допирования ОУНТ с помощью соляной кислоты была использована суспензия ОУНТ в водном растворе ПАВ. Как видно из фотолюминесцентной карты суспензии на Рис. 42, в ней преимущественно содержатся ОУНТ с геометрией (6,5). Кроме того, в суспензии также присутствуют ОУНТ геометрий (6,4), (7,5), (8,4) и (7,6).

На Рис. 45 а) представлены спектры фотолюминесценции суспензий ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты при резонансном возбуждении ОУНТ с геометрией (6,5). [163] Наиболее интенсивный пик с положением около 990 нм соответствует излучательной рекомбинации светлого  $E_{11}$  экситона в (6,5)-ОУНТ. Отмечены также спектральные особенности, соответствующие рекомбинации светлых  $E_{11}$  экситонов в (6,4)-ОУНТ и (7,5)-ОУНТ. Кроме того, в области около 1115 нм наблюдается спектральная особенность, обозначенная как БФП (6,5) +  $E_{11}$  (7,6), и являющаяся перекрытием двух фотолюминесцентных сигналов: рекомбинацией светлого  $E_{11}$  экситона в ОУНТ с геометрией (7,6) и рекомбинацией темного К-импульсного  $E_{11}$  экситона в (7,6)-ОУНТ при участии фонона.

Основная наблюдаемая тенденция при увеличении концентрации соляной кислоты в суспензии ОУНТ – подавление всех обозначенных выше фотолюминесцентных пиков. Зависимость интенсивности  $E_{11}(6,5)$  пика от концентрации соляной кислоты представлена на Рис. 45 б). Одна из причин уменьшения яркости фотолюминесцентного сигнала заключается в опустошении высоко лежащих электронных уровней валентной зоны и соответствующим уменьшением силы осциллятора экситонного оптического перехода вследствие допирования ОУНТ при добавлении соляной кислоты в суспензию ОУНТ. Также уменьшение интенсивности может быть частично обусловлено тем, что ПАВ чувствительно к кислотности среды и может менее эффективно суспендировать индивидуальные ОУНТ.

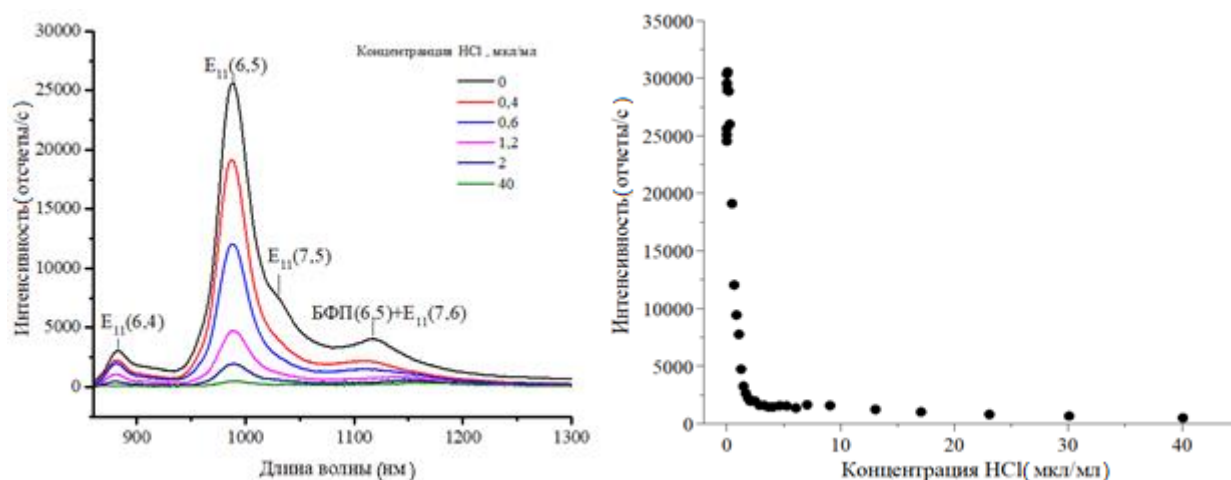
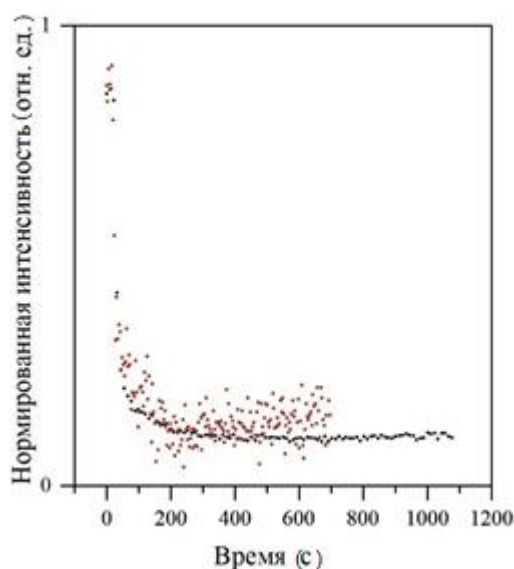


Рис. 45а) Спектры фотолюминесценции суспензии ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. Длина волны возбуждения 575 нм. б) Зависимость интенсивности люминесцентного сигнала от концентрации соляной кислоты.

Здесь необходимо отметить, что важным параметром, влияющим на интенсивность фотолюминесценции помимо концентрации соляной кислоты, является время, прошедшее с момента добавления кислоты в суспензию. Однако из зависимости, представленной на Рис. 46 видно, что если время, прошедшее с момента добавления соляной кислоты в суспензию превышает 3 минуты, то этот

параметр не оказывает никакого влияния на яркость фотолюминесценции. В связи с этим, в целях исключения влияния этого параметра на получаемые результаты, в данной работе выдерживался пятиминутный временной интервал между добавлением соляной кислоты в суспензию и регистрацией оптических спектров.



*Рис. 46 Зависимости интенсивности ФЛ сигнала суспензии ОУНТ от времени, прошедшего с момента добавления соляной кислоты в суспензию. Приведены две зависимости с различными временами экспозиции и временным разрешением.*

Другой эффект, наблюдаемый при увеличении концентрации кислоты в суспензии – появление нового фотолюминесцентного пика с центром около 1150 нм при добавлении соляной кислоты в суспензию. Этот пик обозначен как  $X_{фл}$  на Рис. 47 а), где представлены нормированные спектры ФЛ ОУНТ при нескольких различных концентрациях соляной кислоты в суспензии. Несмотря на то, что с увеличением концентрации соляной кислоты интенсивность пика  $X_{фл}$  падает, как и общий фотолюминесцентный сигнал, отношение интенсивности пика  $X_{фл}$  к интенсивности пика  $E_{11}(6,5)$  растет (см. Рис. 47 б).

Чтобы проверить, является ли пик  $X_{фл}$  атрибутом ФЛ свойств ОУНТ, был проведен референтный эксперимент с сохранением всех условий за исключением

наличия ОУНТ в суспензии. Отсутствие какого бы то ни было фотолюминесцентного сигнала в водном растворе ПАВ с соляной кислотой подтвердило, что пик  $X_{фл}$  в спектрах фотолюминесценции наблюдается как результат воздействия HCl на ОУНТ.

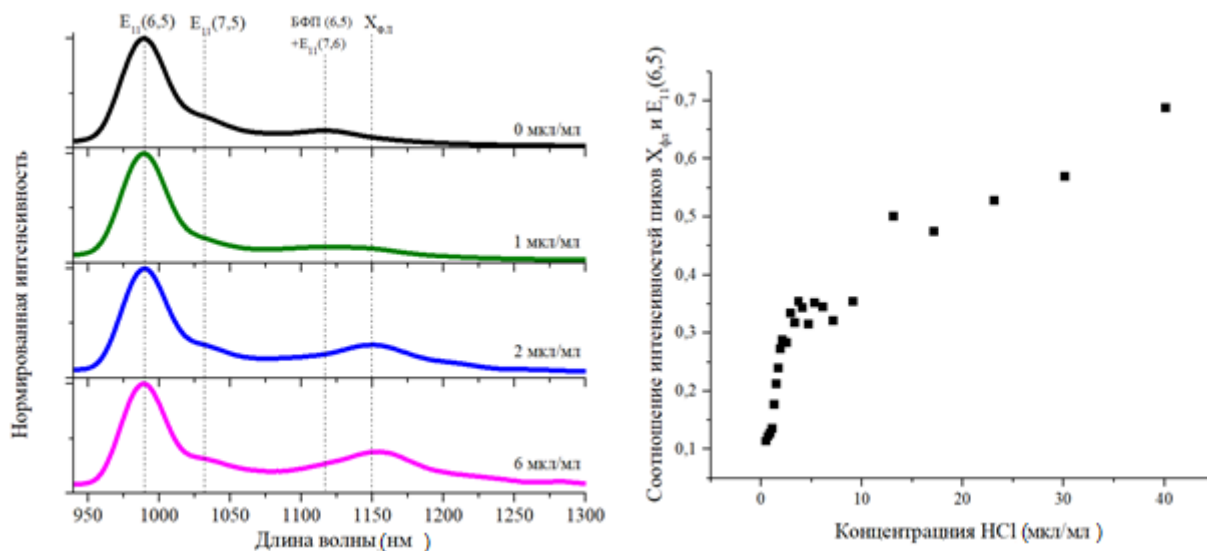


Рис. 47 а) Нормированные спектры фотолюминесценции суспензии ОУНТ при нескольких концентрациях соляной кислоты в суспензии. Длина волны возбуждения – 575 нм. б) Зависимость отношения интенсивностей пиков  $X_{фл}$  и  $E_{11}(6,5)$  от концентрации соляной кислоты в суспензии.

Несмотря на то, что спектры с четко выраженным пиком  $X_{фл}$  были получены при резонансном возбуждении (6,5)-ОУНТ, для его ассоциирования с ОУНТ определенной геометрии необходимо сравнить спектры ФЛ при различных резонансных условиях по возбуждению. На Рис. 48 представлены ФЛ спектры суспензии при резонансном возбуждении (6,4)-ОУНТ с нормировкой на максимум пика  $E_{11}(6,4)$ .

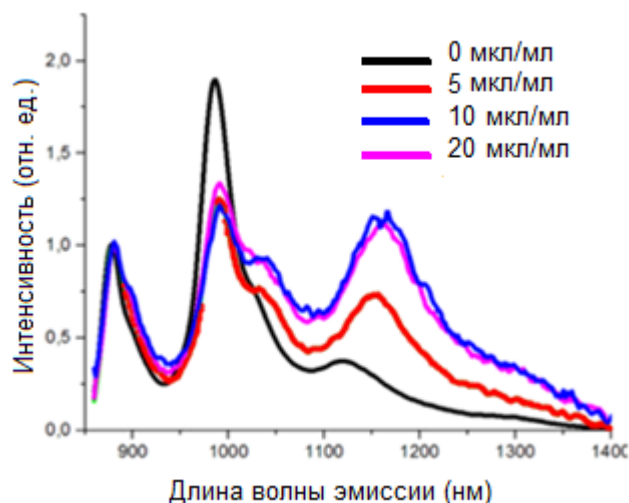


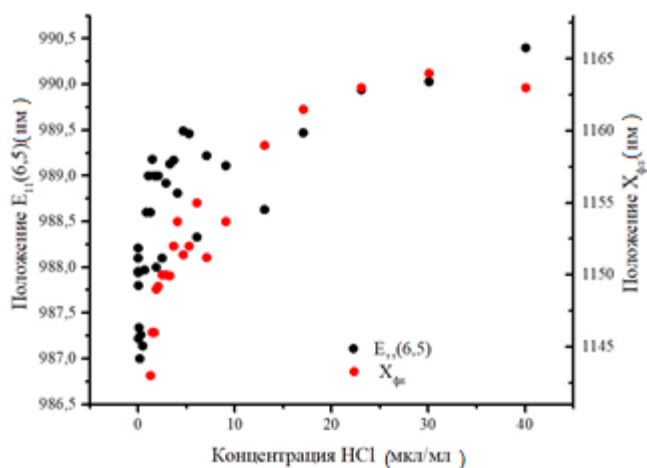
Рис. 48 Спектры суспензий ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. Длина волны возбуждения 580 нм.

Несмотря на то, что длина волны возбуждения больше не является резонансной для (6,5)-ОУНТ, наиболее интенсивным пиком по-прежнему является  $E_{11}(6,5)$ . Это обусловлено, во-первых, близостью резонансов (6,5)-ОУНТ и (6,4)-ОУНТ (575 и 585 нм соответственно), и, во-вторых, тем, что концентрация (6,5)-ОУНТ в суспензии гораздо выше, чем (6,4)-ОУНТ (см. Рис. 42). Тем не менее, интенсивность пика  $E_{11}(6,4)$  существенно выше, чем при резонансном возбуждении (6,5)-ОУНТ. Кроме того, можно заметить появление нового слабого пика  $X_{фл}^*$  в области около 1035 нм, форма которого сильно искажена вследствие перекрытия с экситонным пиком  $E_{11}(6,5)$ . Наблюдаемое соответствие резонансных условий возбуждения новых пиков ( $X_{фл}$  и  $X_{фл}^*$ ) и основных экситонных пиков в ОУНТ различных геометрий позволяет сделать вывод о том, что пики  $X_{фл}$  и  $X_{фл}^*$  не являются атрибутами ФЛ свойств (6,5)-ОУНТ и (6,4)-ОУНТ соответственно.

Для выяснения физической природы нового фотолюминесцентного пика  $X_{фл}$  необходимо в первую очередь проверить предположение о том, что  $X_{фл}$  может являться сильно смещенной спектральной особенностью БФП (6,5) +  $E_{11}(7,6)$ . Это предположение небезосновательно, поскольку большая площадь поверхности ОУНТ по сравнению с ее объемом обуславливает сильную чувствительность фотолюминесцентных свойств ОУНТ к локальной диэлектрической

проницаемости среды у поверхности. В частности, существенно может изменяться положение фотолюминесцентных пиков (см. Рис. 10), что наблюдается, в том числе, и в данной работе при добавлении соляной кислоты в суспензию ОУНТ.

На Рис. 49 продемонстрирована зависимость положений пиков  $X_{\text{фл}}$  и  $E_{11}(6,5)$  от концентрации соляной кислоты в суспензии. Несмотря на то, что качественно зависимости для двух этих спектральных особенностей имеют схожую форму, в количественных характеристиках зависимостей наблюдаются существенные различия. По достижении концентрации соляной кислоты величины 40 мкл/мл экситонный пик смещается в длинноволновую область на величину порядка 5 нм, в то время как максимум новой спектральной особенности  $X_{\text{фл}}$  демонстрирует смещение более 15 нм.



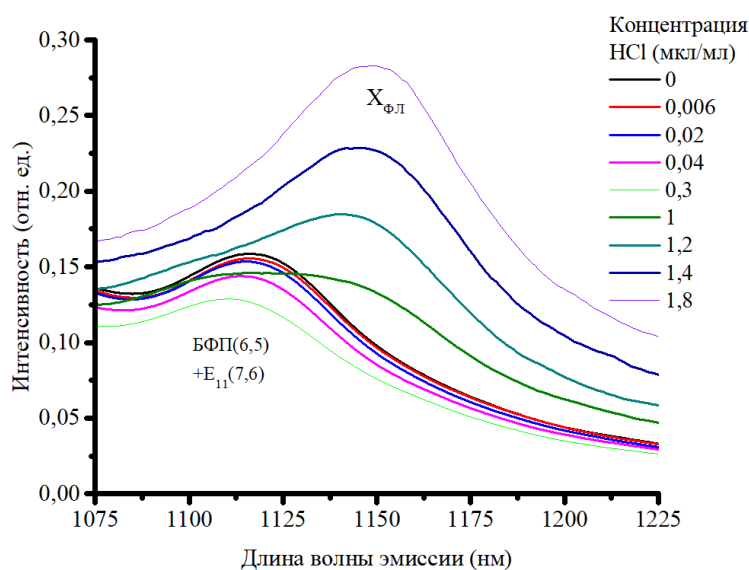
*Рис. 49 Зависимость положения фотолюминесцентных пиков  $E_{11}(6,5)$  и  $X_{\text{фл}}$  от концентрации соляной кислоты в суспензии*

С одной стороны, такое сильное различие в чувствительности экситонного перехода  $E_{11}(6,5)$  и  $X_{\text{фл}}$  к окружающей среде свидетельствует против высказанного предположения, поскольку пики БФП (6,5) и  $E_{11}(7,6)$  схожи по своей физической природе и их чувствительность к кислотности среды не должна сильно отличаться от таковой для случая  $E_{11}(6,5)$ . С другой стороны, чем меньше концентрация соляной кислоты, тем большую чувствительность к кислотности среды демонстрирует  $X_{\text{фл}}$ , что, согласуется с предположением о том, что  $X_{\text{фл}}$  может



являться сильно смещенным пиком, который может иметь место также и в спектрах недопированных ОУНТ.

Для разрешения этого вопроса был более тщательно исследован процесс изменения фотолюминесцентных свойств суспензии ОУНТ при малых концентрациях соляной кислоты. На Рис. 50 представлена эволюция фотолюминесцентного спектра суспензии ОУНТ при постепенном добавлении соляной кислоты в малых количествах.



*Рис. 50 Спектры фотолюминесценции суспензии ОУНТ в спектральной области  $X_{фл}$  при различных концентрациях соляной кислоты*

Видно, что по мере роста концентрации соляной кислоты от 0 до 0.2 мкл/мл наблюдается подавление БФП(6,5)+ $E_1(7,6)$  пика, а также его очень слабое голубое смещение. Это объясняется тем, что составляющая пика  $E_1(7,6)$ , которая имеет несколько большую длину волны, чем составляющая БФП (6,5), начинает подавляться при меньших концентрациях, чем спектральные особенности, связанные с ОУНТ (6,5). Это обусловлено меньшей шириной запрещенной зоны нанотрубок (7,6) по сравнению с ОУНТ (6,5).

После того, как концентрация соляной кислоты превысит значение 0.2 мкл/мл спектр фотолюминесценции начинает меняться качественным образом.

Так, при концентрации 0.6 мкл/мл, наряду с пиком БФП(6,5)+E<sub>1</sub>(7,6) начинает наблюдаться сигнал в области 1140-1150 нм, интенсивность которого растет при дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты, что приводит к наблюдению четко выделенного фотолюминесцентного пика X<sub>ФЛ</sub> при концентрациях свыше 1 мкл/мл.

Таким образом, детальное изучение спектров фотолюминесценции при малых концентрациях ОУНТ позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемый фотолюминесцентный пик X<sub>ФЛ</sub> является новой спектральной особенностью, связанной с добавлением соляной кислоты, а не сильно смещенным БФП(6,5) пиком.

### 3.3 Спектроскопия оптического поглощения света в ОУНТ, допированных в кислотной среде.

Спектроскопия ОПС может рассматриваться как комплементарный метод по отношению к ФЛ спектроскопии. В экспериментах, описанных в данном разделе ОПС спектроскопия использовалась для дополнительной верификации результатов, полученных с помощью ФЛ спектроскопии.

На Рис. 51 а) представлены спектры ОПС в суспензии при различных концентрациях соляной кислоты в спектральной области первого и второго экситонных переходов. Наблюдаются спектральные особенности, связанные с возбуждением экситонов E<sub>11</sub> и E<sub>22</sub> в ОУНТ различных геометрий в спектральных диапазонах 850-1200 нм и 500-800 нм, соответственно. Также при концентрациях свыше 2 мкл/мл в области около 1150 нм наблюдается спектральная особенность, обозначенная как X<sub>погл</sub>.

С увеличением концентрации соляной кислоты наблюдается сильное подавление и красное смещение спектральных особенностей E<sub>11</sub>, а также менее заметное подавление и красное смещение спектральных особенностей E<sub>22</sub>. Количественно охарактеризовать эти процессы представляется затруднительным,

поскольку, в отличие от фотолюминесцентных спектров исключительно полупроводниковых нанотрубок с резонансным возбуждением, в спектрах оптического поглощения света происходит наложение спектральных особенностей, связанных со всеми геометриями ОУНТ, присутствующими в образце.

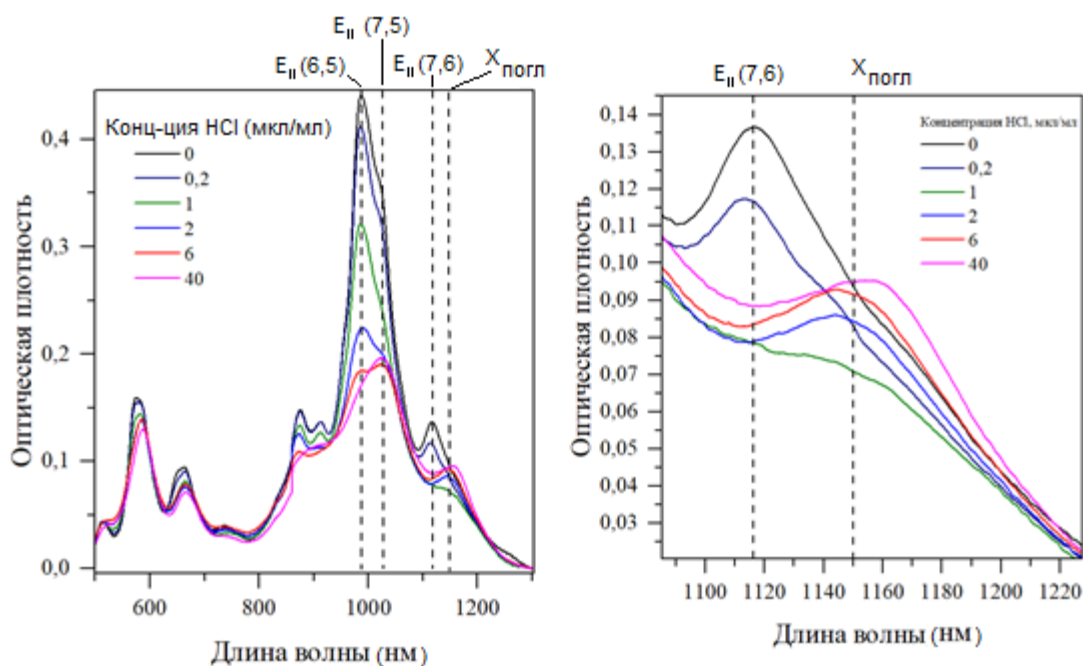


Рис. 51 Спектры оптического поглощения света в суспензии ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. а) в широком спектральном диапазоне б) в спектральной области пика  $X_{\text{погл}}$

Изменение диэлектрической проницаемости окружения ОУНТ, приводящее к красному смещению наблюдаемых пиков обусловлено двумя факторами. Во-первых, это непосредственное влияние ионов водорода и хлора в окружении ОУНТ. Во-вторых, кислотность среды влияет на эффективность диспергирования ОУНТ с последующим формированием пучков ОУНТ, т.е. на локальную диэлектрическую проницаемость среды в окружении ОУНТ начинают оказывать влияние соседние ОУНТ в пучке. В случае люминесценции, рассмотренной в разделе 4.2. второй фактор практически не оказывает влияния, поскольку основной вклад в люминесцентный сигнал оказывают индивидуальные ОУНТ.

Два указанных фактора в совокупности влияют на изменение формы и положения пика  $E_{11}(6,5)$  таким образом, что наблюдается постепенное подавление компонента пика, связанного с индивидуальными (6,5)-ОУНТ (990 нм), при этом постепенно более заметной становится компонента, связанная с (6,5)-ОУНТ в пучках (1025 нм).

Подтверждение того, что оптический переход  $E_{11}$  в (6,5)-ОУНТ, объединенных в пучки, имеет длину волны около 1025 нм можно получить, рассмотрев спектр ФЛ пленки (6,5)-ОУНТ (см. Рис. 52). Действительно, положение максимума пика ФЛ в таких пленках при резонансном возбуждении (6,5)-ОУНТ составляет около 1025 нм (красная линия), в то время как максимум пика в суспензии (6,5)-ОУНТ расположен около 990 нм (черная линия).

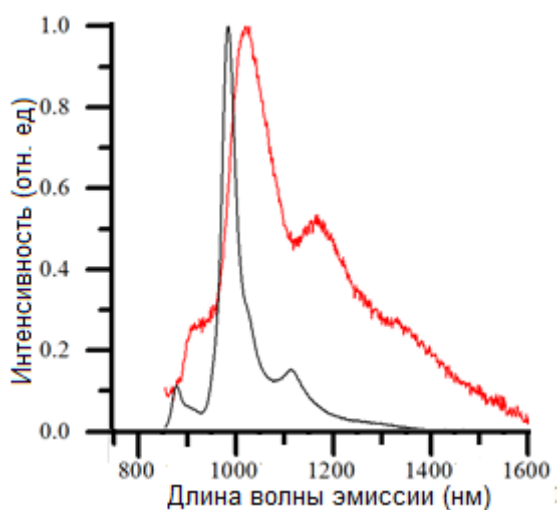


Рис. 52 Спектры фотолюминесценции суспензии ОУНТ (черная линия) и полученной из нее пленки (красная линия). Длина волны возбуждения 575 нм.

Как видно на Рис. 51 б) с ростом концентрации соляной кислоты происходит постепенное подавление  $E_{11}(7,6)$  пика с центром около 1115 нм, который становится не отличим от фона при концентрации 1 мкл/мл (зеленая линия). Только после этого наблюдается постепенный рост новой спектральной особенности  $X_{\text{погл}}$ . Это наблюдение демонстрирует тот факт, что наблюдаемый пик  $X_{\text{погл}}$  не может являться  $E_{11}(7,6)$  пиком, смещенным вследствие агрегации ОУНТ.

В совокупности, данные спектроскопии оптического поглощения света и фотолюминесцентной спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что спектральные особенности  $X_{\text{погл}}$  и  $X_{\text{фл}}$  соответствуют одному и тому же энергетическому уровню, который возникает в энергетической структуре (6,5)-ОУНТ вследствие воздействия соляной кислоты, добавленной в суспензию.

### 3.4 Комбинационное рассеяние света в ОУНТ, допированных в кислотной среде.

Одна из гипотез, объясняющих феномен возникновения новых спектральных особенностей  $X_{\text{погл}}$  и  $X_{\text{фл}}$  заключается в том, что соляная кислота может способствовать формированию дефектов в структуре ОУНТ за счет реакции с атомами углерода. В окрестности дефектов в ОУНТ имеет место локально модифицированный потенциал кристаллической решетки, что приводит к появлению новых уровней энергии экситонов. Такие экситоны называются дефект-локализованными, поскольку их волновая функция локализована в пределах модифицированного потенциала. Проверить гипотезу дефект-локализованных экситонов возможно с помощью спектроскопии КРС.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены с использованием спектрометра “Horiba Jobin-Yvon LabRam HR”, оснащенного одиночным монохроматором, позволяющим получать спектры со спектроскопическим разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Для удаления Рэлеевского рассеяния из пучка использовался notch-фильтр. Использовалось непрерывное возбуждающее излучение He-Ne лазера с длиной волны 633 нм.

На Рис. 53 представлены спектры КРС в суспензии ОУНТ до и после допирования соляной кислотой в концентрации 2 мкл/мл. При добавлении соляной кислоты, во-первых, наблюдалось смещение некоторых мод КРС в область больших частот, и, во-вторых, интенсивность всех мод КРС уменьшалась, причем РДМ мода (Рис. 53 в) подавлялась сильнее, чем остальные. В совокупности эти эффекты подтверждают, что ОУНТ допируются в кислотной среде.

На Рис. 53д представлена зависимость отношения интенсивностей дыхательной и дефектной моды, а также ее овертона к интенсивности тангенциальной моды от концентрации соляной кислоты в суспензии ОУНТ. Отсутствие роста дефектной моды по отношению к тангенциальной моде позволяет заключить, что добавление соляной кислоты не влияет на количество дефектов в структуре ОУНТ. В контексте данных, полученных методами фотолюминесцентной спектроскопии и оптического поглощения света этот результат означает, что новые спектральные особенности  $X_{\text{фл}}$  и  $X_{\text{погл}}$  не могут быть интерпретированы как экситоны, локализованные в окрестности дефектов в структуре ОУНТ, созданных вследствие взаимодействия с HCl.

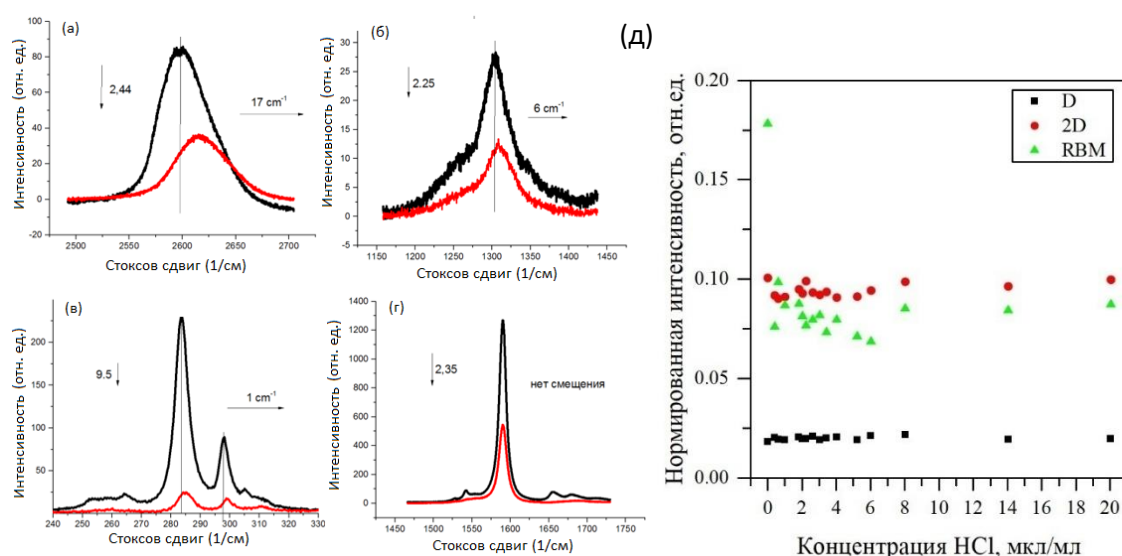


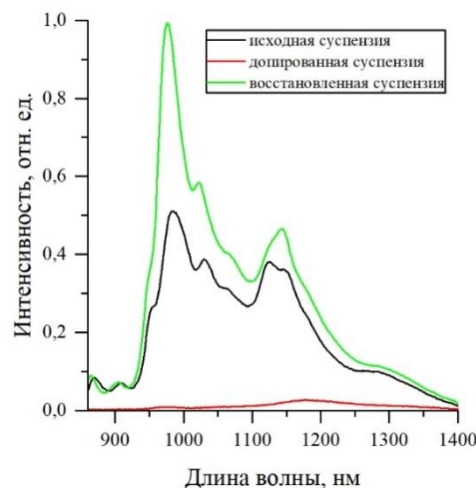
Рис. 53(а-г) Спектры КРС в исходных (черная линия) и допированных ОУНТ при концентрации HCl 2 мкг/мл. Длина волны возбуждения 633 нм. д) Зависимость отношения интенсивностей различных мод КРС к интенсивности тангенциальной моды.

### 3.5 Механизм допирования ОУНТ в соляной кислоте

Наблюдаемые изменения оптических свойств ОУНТ могут быть обусловлены допированием ОУНТ как положительными ионами водорода, так и отрицательными ионами хлора, образующимися при диссоциации соляной

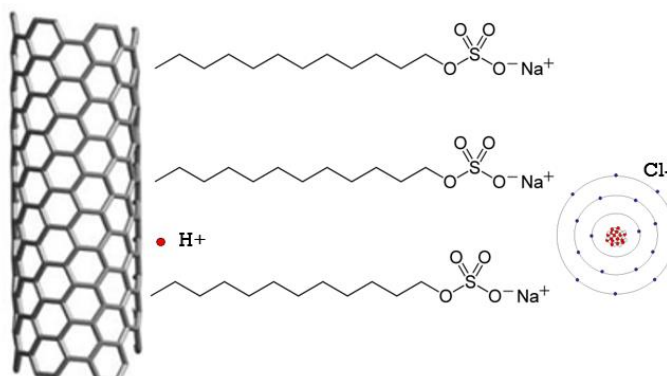
кислоты. Для определения, какой из этих двух механизмов имеет место, была проведена серия экспериментов с восстановлением суспензии с помощью гидроксида натрия.

Добавление гидроксида натрия в суспензию ОУНТ, предварительно допированных с помощью соляной кислоты приводит к обратным изменениям в спектрах ФЛ (см. Рис. 54). Это происходит вследствие реакции нейтрализации между соляной кислотой и гидроксидом натрия. В ходе такой реакции концентрация свободных ионов водорода уменьшается за счет связывания с гидроксильными группами с образованием воды. Однако ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  остаются диссоциированными, и концентрация свободных ионов хлора не меняется, т.к. используемые в данной работе концентрации существенно меньше предельной растворимости хлорида натрия в воде. На этом основании можно заключить, что допирование ОУНТ и соответствующее изменение их оптических свойств обусловлено протонированием, т.е. взаимодействием ОУНТ именно с ионами водорода, а не с ионами хлора. Это можно объяснить, если принять во внимание морфологию ближайшего окружения ОУНТ. Полярные молекулы ПАВ располагаются вдоль радиальных направлений ОУНТ слабо отрицательными концами к ОУНТ и слабоположительными концами (с атомами натрия) к водному окружению. Такая конфигурация делает затруднительной проникновение отрицательных ионов хлора с большим ионным радиусом к поверхности ОУНТ, и гораздо меньше препятствует проникновению ионов водорода (см Рис. 55).



*Рис. 54 Спектры ФЛ суспензий ОУНТ: исходная, допированная HCL и восстановленная NaOH.*

Косвенно вывод о том, что именно ионы водорода выступают в качестве допирующего агента, подтверждается возможностью получения более яркого сигнала фотолюминесценции в восстановленной суспензии, чем в исходной. Это означает, что в исходной суспензии ОУНТ являются крайне слабо допированными, а при добавлении достаточного количества гидроксида натрия концентрация ионов водорода в окрестности ОУНТ становится меньше, чем в исходной суспензии, что нейтрализует изначальное слабое допирование ОУНТ и приводит к увеличению ФЛ сигнала.



*Рис. 55 Схематичное изображение морфологической структуры ближайшего окружения ОУНТ.*



### 3.6 Динамика фотовозбуждений в ОУНТ, допированных в кислотной среде.

Дополнительную информацию, необходимую для выяснения природы энергетического уровня X можно получить при анализе динамики его населенности. Для этого суспензии ОУНТ, допированных в соляной кислоте были исследованы методом “накачка-зондирование”. Кроме того, эти исследования были такж мотивированны тем, что энергетические уровни, обуславливаемые допированием ОУНТ, не обязательно являются оптически светлыми, т.е. не могут быть обнаружены напрямую методами ФЛ и ОПС спектроскопии. Поскольку фотовозбуждения в ОУНТ могут иметь субпикосекундные времена жизни, в экспериментах “накачка-зондирование” использовались лазерные импульсы короче 100 фс.

Схема установки представлена на Рис. 56. Фемтосекундные импульсы накачки, перестраиваемые в диапазоне 520-750 нм были получены с помощью оптического параметрического усилителя, накачиваемого фемтосекундным титан-сапфировым лазером с длиной волны 800 нм.

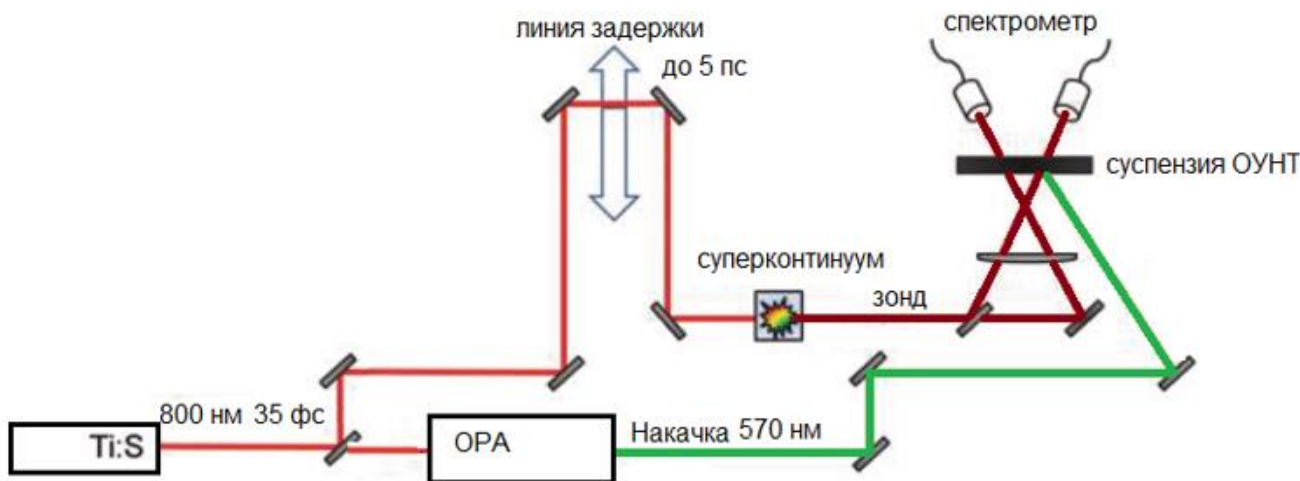


Рис. 56. Схема установки “накачка-зондирование”

В качестве импульсов зондирования использовались импульсы с широким спектром, генерируемые за счет фокусирования пучка в кристалле сапфира. Видимая часть спектра, генерируемая в кристалле, удалялась из пучка с помощью

фильтра. Импульсы накачки и зондирования имели одинаковую поляризацию. Временная задержка между импульсами контролировалась механизированной линией задержки. Индуцированное изменение прозрачности образца регистрировалось спектрометром ИК излучения CDP ExciPro 2012. Измерения проводились при комнатной температуре.

На Рис. 57 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.[164]

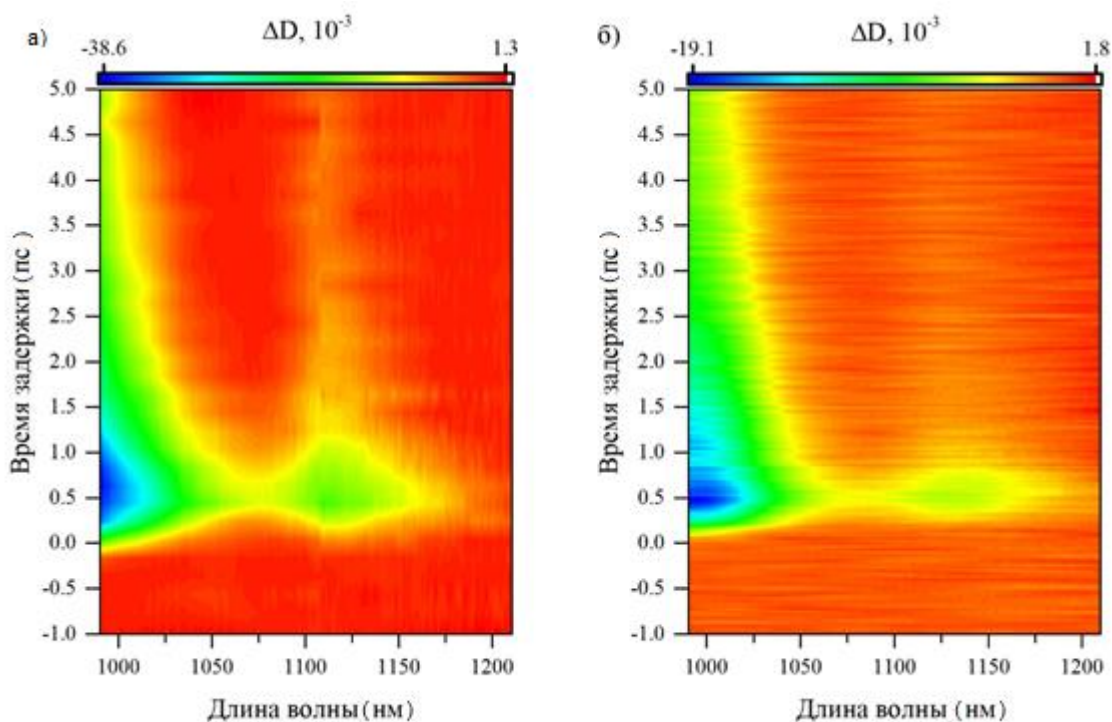


Рис. 57 Цветовые карты изменения оптической плотности в суспензии исходных ОУНТ (а) и суспензии ОУНТ, допированных при концентрации HCl 2 мкл/мл ОУНТ.

Заселение  $E_{11}$  уровня в (6,5)-ОУНТ вследствие релаксации с уровня  $E_{22}$ , на который происходит накачка, приводит к индуцированному пропусканию в области длин волн около 990 нм. Также, в цветowych картах как исходных, так и допированных ОУНТ наблюдается еще один сигнал индуцированного

пропускания. В первом случае с центром около 1115 нм, во втором – около 1140 нм.

Для интерпретации этих пиков рассмотрим нормированные спектры изменения оптической плотности в недопированных, умеренно допированных (2 мкл/мл) и сильно допированных (20 мкл/мл) ОУНТ при фиксированной временной задержке между импульсами накачки и зондирования, составляющей 0,5 пс (см. Рис. 58).

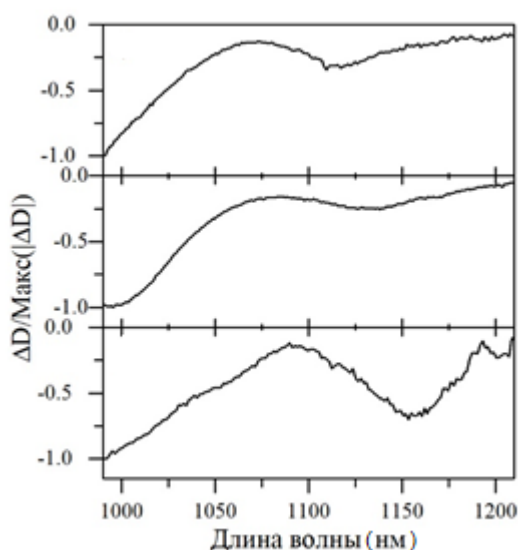


Рис. 58 Нормированные спектры дифференциального поглощения  $\Delta D$  при времени задержки 0,5 пс в суспензиях ОУНТ с концентрацией HCl 0 мкл/мл (вверху), 2 мкл/мл (посередине) и 20 мкл/мл (внизу).

В области длин волн около 990 нм наблюдается наиболее интенсивная спектральная особенность, которая связана с заселением экситонного уровня  $E_{11}(6,5)$ . В недопированных ОУНТ наблюдается также пик около 1115 нм, обусловленный наличием примесной геометрии (7,6)-ОУНТ, а в допированных ОУНТ наблюдается спектральная особенность, обозначенная как  $X_{H3}$  и демонстрирующая красное смещение от 1140 нм до 1160 нм по мере увеличения кислотности среды. Аналогичное поведение демонстрировали пики  $X_{фл}$  и  $X_{погл}$  в спектрах фотолюминесценции и оптического поглощения света (Рис. 47а и Рис. 51б), в разделах 3.2. и 3.3. было показано, что эти спектральные особенности  $X_{фл}$  и

$X_{\text{погл}}$  не могут являться сильно смещенным пиком  $E_{11}(7,6)$ , а обусловлены возникновением нового энергетического уровня  $X$  при допировании ОУНТ. Это позволяет сделать вывод, что спектральная особенность  $X_{\text{нз}}$  обусловлена заселением того же энергетического уровня  $X$ .

Дополнительное подтверждение того, что пик  $X_{\text{нз}}$  не может являться смещенным пиком  $E_{11}(7,6)$  можно получить, сравнив динамику релаксации этих спектральных особенностей. Действительно, спектральная особенность  $X_{\text{нз}}$  релаксирует существенно быстрее, чем  $E_{11}(7,6)$  (см. Рис. 59 б). Время жизни фотовозбуждения на энергетическом уровне  $X$  оценено как  $0,66 \pm 0,11$  пс. Можно было бы предположить, что допирование может приводить к существенному сокращению времени распада  $E_{11}(7,6)$  экситонов, однако такое предположение не согласуется с тем фактом, что динамика релаксации экситонов  $E_{11}(6,5)$  не претерпевает существенных изменений при допировании (см. Рис. 59а).

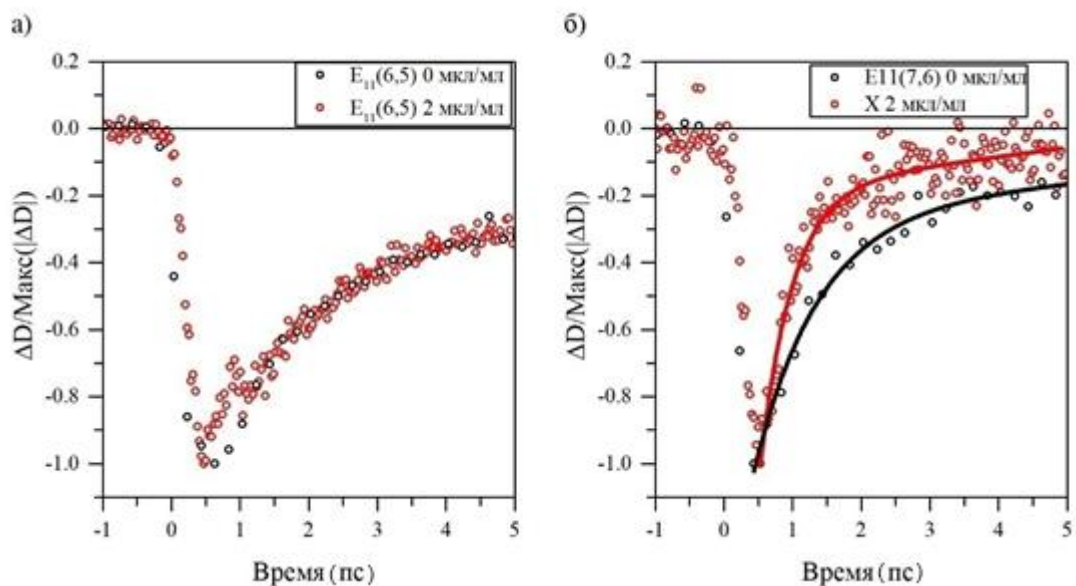


Рис. 59 а) Динамика релаксации экситона  $E_{11}(6,5)$  в исходных и допированных ОУНТ б) Динамика релаксации экситона  $E_{11}(7,6)$  и уровня  $X$  в исходных и в допированных ОУНТ.

На Рис. 60 а) и б) представлены спектры изменения оптической плотности в суспензиях исходных и умеренно допированных ОУНТ соответственно при нескольких фиксированных временах задержки между импульсами накачки и

зондирования. Помимо двух обсуждавшихся выше спектральных особенностей  $E_{11}(6,5)$  и  $X_{H3}$ , 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. При этом в спектрах исходных ОУНТ в этой области индуцированного поглощения не наблюдается.

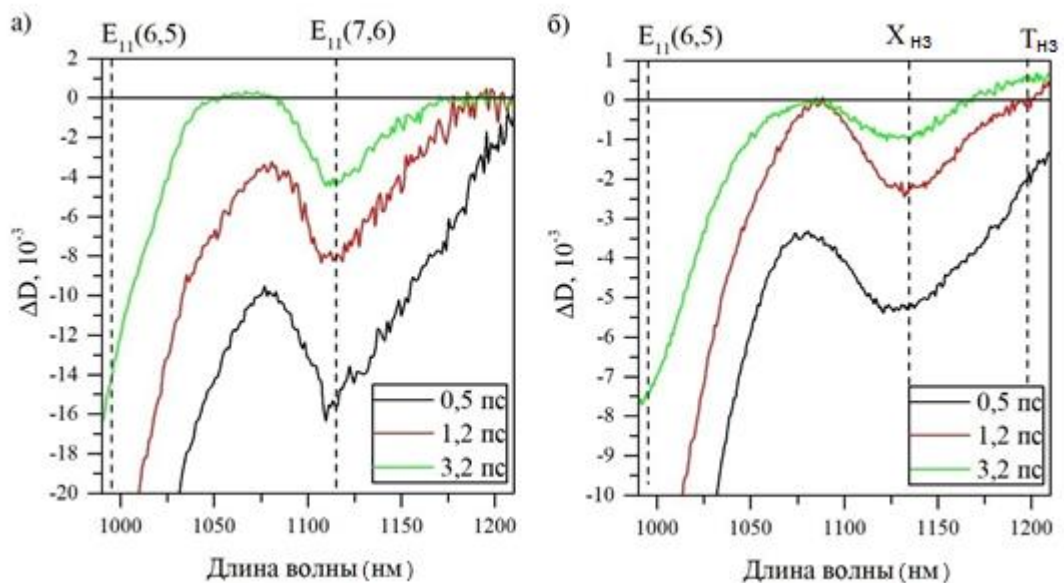
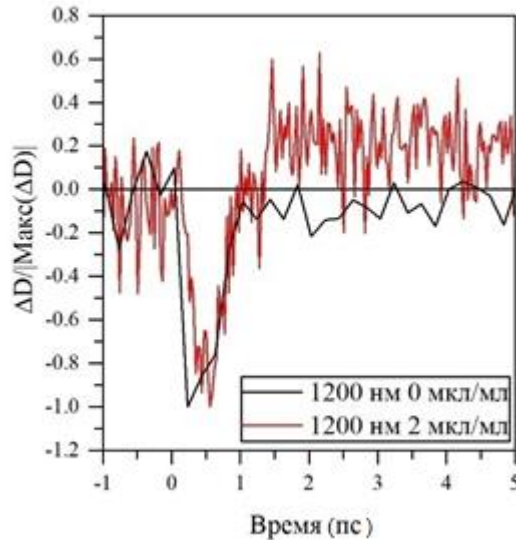


Рис. 60 Спектры изменения оптической плотности в исходных (а) и допированных ОУНТ (б) при нескольких фиксированных временах задержки между импульсами накачки и зондирования.

Детально этот эффект виден на Рис. 61, 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 цветowych карт (Рис. 57) и их временных срезов (Рис. 60) видно, что этот отрицательный сигнал является следствием уширения пиков  $E_{11}(7,6)$  и  $X_{H3}$  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  $X_{H3}$  в допированных

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

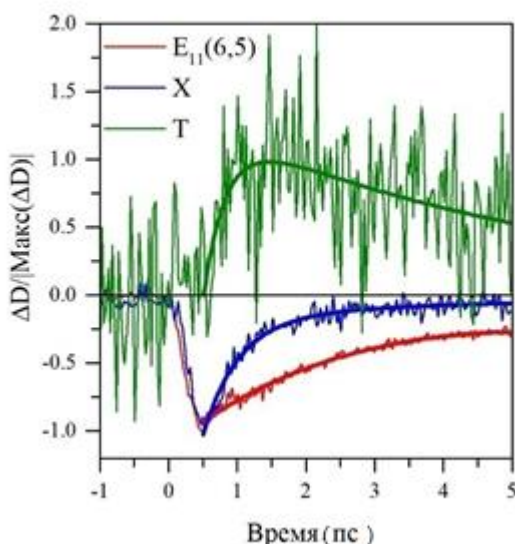


*Рис. 61 Зависимость нормированной интенсивности сигнала в области около 1200 нм от временной задержки между импульсами накачки и зондирования*

Таким образом, спектроскопическая особенность  $T_{\text{нз}}$  в допированных ОУНТ явно наблюдается при временах задержки свыше 1,5 пс, а при меньших временах задержки она перекрывается с более интенсивным боковым крылом спектральной особенности  $X_{\text{нз}}$ . В связи с этим, динамика связанного со спектральной особенностью  $T_{\text{нз}}$  энергетического уровня не может быть получена напрямую как вертикальный срез цветовой карты на Рис. 57б, т.к. необходимо также вычесть вклад спектральной особенности  $X_{\text{нз}}$  при должной нормировке.

Полученная таким образом зависимость заселенности энергетического уровня, связанного со спектральной особенностью  $T_{\text{нз}}$ , от времени представлена на Рис. 62 (зеленая линия). На этом же рисунке изображены динамика уровней  $E_{11}(6,5)$  (красная линия) и  $X$  (синяя линия). Тот факт, что заселение энергетического уровня, связанного со спектральной особенностью  $T_{\text{нз}}$ , происходит с запозданием около 1 пс по сравнению с заселением уровней  $E_{11}(6,5)$  и  $X$ , позволяет утверждать, что спектральная особенность  $T_{\text{нз}}$  не может быть связана с энергетическими

уровнями  $E_{11}(6,5)$  и X, а обусловлена существованием в допированных ОУНТ еще одного энергетического уровня T. По порядку величины время жизни фотовозбуждений на этом энергетическом уровне может быть оценено как несколько пс.



*Рис. 62 Зависимость нормированной интенсивности сигнала в области около 1200 нм от временной задержки между импульсами накачки и зондирования.*

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, т.е. более эффективному поглощению излучения с длиной волны около 1200 нм, 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, что сила осциллятора прямых оптических переходов между основным состоянием допированной ОУНТ и энергетическим уровнем T мала по сравнению с силой осциллятора оптических переходов между основным состоянием ОУНТ и энергетическим уровнем X. Таким образом, энергетический

уровень Т заселяется вследствие релаксации с уровня Х, а не в ходе прямого оптического перехода из основного состояния ОУНТ.

### 3.6 Физическая природа индуцированных допированием энергетических уровней

Приписывание трионной природы индуцированной допированием спектральной особенности в работах [77,78,84,121,147,148] основано на аргументе о соответствии экспериментально обнаруженной хиральной зависимости спектральных положений новых пиков от диаметра теоретической кривой, описываемой формулой (4). Однако при аппроксимации экспериментальных точек в этих работах допускаются достаточно большие отклонения от теоретической кривой в 20-40 мэВ. При этом подобранные значения двух свободных параметров А и В сильно отличаются от одного исследования к другому. Слабость такого критерия для интерпретации новых индуцированных допированием особенностей хорошо иллюстрирует возможность подбора таких параметров А и В (см. Рис. 63), при которых формулой (4) можно описать диаметральную зависимость положений локализованных экситонов в ОУНТ, допированных кислородом [135], причем отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой по порядку величины будут такими же, как и в работах [77,78,84,121,147,148]

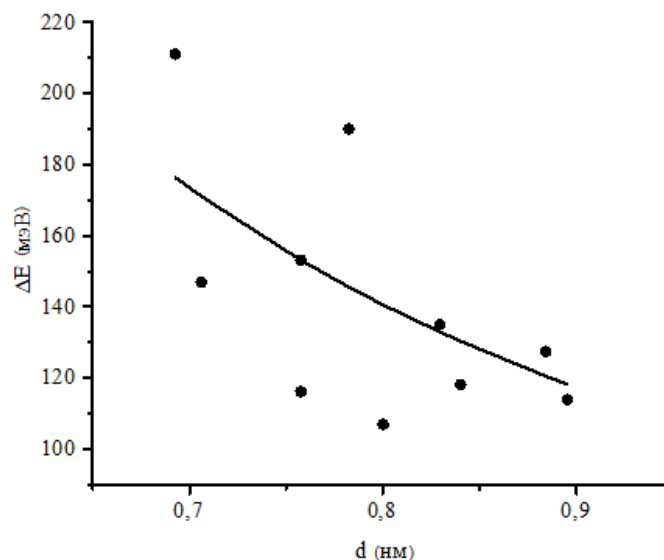


Рис. 63 Зависимость разницы энергии основного и индуцированного допированием ФЛ пиков от диаметра ОУНТ, полученная в работе [135]



Индукцированные допированием спектральные особенности объясняются формированием дефект-локализованных экситонов в тех случаях, когда допированию сопутствует формирование дефектов в структуре ОУНТ [133,136–144]. Так, в исследованиях [86,156,157,159], в которых наблюдается два индуцированных допированием энергетических уровня, энергетический уровень X интерпретируется как экситон, локализованный на дефекте. Поскольку в нашей работе мы не наблюдаем сколь бы то ни было заметного увеличения дефектной моды в спектрах комбинационного рассеяния света, гипотеза локализации на дефекте должна быть отклонена. Учет результатов, представленных в разделе 3.5 позволяет заключить, что допирование ОУНТ происходит за счет взаимодействия ОУНТ с ионами водорода, адсорбированными на поверхности ОУНТ без создания ковалентных связей. Если пренебречь диаметром ОУНТ по сравнению с ее длиной, т.е. рассматривать ОУНТ как истинно одномерную структуру, то такой ион создает кулоноподобный потенциал

$$U(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e}{\sqrt{x^2 + l^2}} \quad (5)$$

, где  $l$  – расстояние от оси ОУНТ до адсорбированного иона водорода, а ось  $x$  совпадает с осью ОУНТ, причем начала координат расположено в точке, ближайшей к адсорбированному иону. Для рассмотрения влияния такого потенциала на энергию экситонов в ОУНТ необходимо учесть возмущение в виде слагаемого

$$H_{\text{возм}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{\sqrt{x_d^2 + l^2}} - \frac{e^2}{\sqrt{x_e^2 + l^2}} \right) \quad (6)$$

, где  $x_d$  и  $x_e$  – координаты дырки и электрона соответственно. Согласно решению соответствующей квантовомеханической задачи, приведенному в теоретической работе [126], учет такого потенциала может приводить к уменьшению энергии экситона на величину вплоть до 100 мэВ. Таким образом, отсутствие генерации дефектов в ОУНТ при допировании не является достаточным основанием для того, чтобы исключить гипотезу о локализованном экситоне,

поскольку адсорбированные ионы и другие неоднородности среды, индуцируемые в результате допирования могут выступать в качестве локализирующих центров.

Результаты теоретических расчетов, выполненных в работе [126] хорошо согласуются полученным в данной диссертационной работе значением 220 мэВ для ОУНТ (6,5), особенно при учете того, что в работе [126] приведены расчеты для ОУНТ другой геометрии, а именно (8,0), а также того факта, что энергия связи энергетических уровней, индуцированных допированием, может отличаться на 10-100 мэВ для ОУНТ различных геометрий даже при близких значениях диаметра ОУНТ [135]. Ввиду сказанного выше, мы интерпретируем энергетический уровень X как экситонное состояние, локализованное в окрестности адсорбированного на поверхности ОУНТ иона водорода.

В окрестности потенциала (5) также могут локализовываться носители заряда. Задача на поиски собственных значений энергии носителей заряда в таком потенциале принадлежит классу задач об “одномерном атоме водорода”:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + l^2}} \psi = E\psi;$$

Адаптация решение этой задачи [165–168] для случая (6,5)-ОУНТ, допированных соляной кислотой, позволяет сделать оценку, согласно которой энергия связи нижнего состояния по порядку величины составляет ~100 мэВ.

Наличие локализованных в одной пространственной области сильно связанных 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 T по сравнению с заселением уровня X 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 [165]. На этом основании мы интерпретируем второй индуцированный допированием энергетический уровень

T, впервые обнаруженный нами в  $\text{HCl@OУН}$ , как трионное состояние, локализованное в том же потенциале, что и состояние X. Такая интерпретация согласуется с другими работами [86,156,157,159], в которых аналогичный энергетический уровень наблюдался в ОУНТ, допированных другими методами. Однако, в этой области остается большое пространство для дальнейших исследований. Так, востребованы эксперименты, чувствительные к спину (например, с использованием круговой поляризации или основанные на расщеплении уровней в магнитном поле), для прямой верификации трионной природы энергетического уровня T.

В данной работе было показано, что трионный уровень T в  $\text{HCl@OУНТ}$  не может быть возбужден напрямую из основного состояния ОУНТ, а заселяется только вследствие релаксации с более высоко лежащих уровней, что согласуется с работой [159], но не согласуется с результатами, представленными в работах [156,158]. Такое расхождение в экспериментальных результатах обусловлено, по-видимому, особенностями способов допирования.

Сигнал индуцированного поглощения с длиной волны около 1200 нм мы интерпретируем как оптический переход из трионного состояния T в возбужденное трионное состояние T\* (см Рис. 64). Поскольку разница энергий этих уровней ( $\sim 1$  эВ), близка к разнице энергий первого и второго светлых экситонов  $E_{22}-E_{11}=0.9$  эВ, мы предполагаем, что энергетический уровень T\* расположен на несколько сотен мэВ ниже, чем светлый экситон  $E_{22}$ . Это согласуется с результатами теоретических расчетов для энергий трионов в (8,0)-ОУНТ, выполненных в работе [132], в которых сообщается о серии трионных состояний, расположенных на 300 мэВ, 200 мэВ и 150 мэВ ниже, чем светлый экситон  $E_{22}$ .

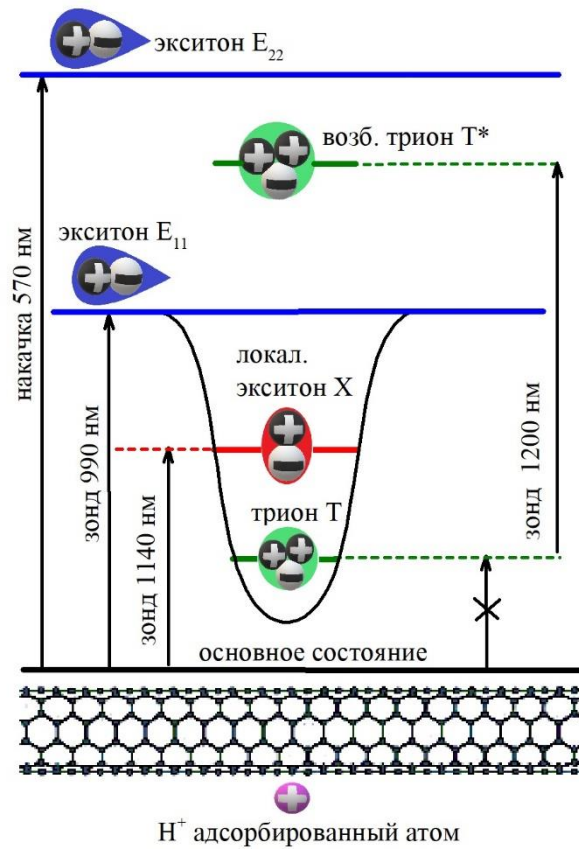


Рис. 64 Упрощенное схематичное изображение энергетической системы допированной ОУНТ.

## Заключение

В данной работе методами лазерной оптической спектроскопии проведено исследование модификации физических свойств одностенных углеродных нанотрубок при допировании методом газофазного заполнения хлоридом меди и при допировании в суспензии соляной кислоты.

Совмещение газофазного метода заполнения ОУНТ и *in situ* резонансной КРС спектроскопии позволило наблюдать эффект переноса заряда непосредственно в процессе заполнения внутренних каналов ОУНТ и пространства между ними хлоридом меди. Смещение мод КРС в горячей и в холодной фазах позволяет говорить о том, что уровень Ферми ОУНТ смещается в валентную зону уже в «горячей фазе». При этом в «холодной фазе», т.е. после окончательной кристаллизации хлорида меди в ОУНТ, эффект допирования является более выраженным, чем в горячей фазе. По изменению спектра КРС в низкочастотной области удалось установить прямую зависимость между диаметром ОУНТ и эффективностью допирования.

Сравнение нескольких методов создания суспензий индивидуальных ОУНТ показало наибольшую перспективность подхода с применением поверхностно-активных веществ. Эксперименты, направленные на создание суспензий допированных ОУНТ из пленок ОУНТ, показали, что суспендирование приводит к нейтрализации эффекта переноса заряда. Исследование многочастичных эффектов проводилось в ОУНТ, допированных посредством добавления в водную суспензию соляной кислоты.

Проведен комплексный анализ оптических свойств ОУНТ, допированных в кислотной среде с использованием КРС и ОПС спектроскопии, лазерной ФЛ спектроскопии, а также лазерной спектроскопии НЗ.

Методами лазерной ФЛ и ОПС спектроскопии установлен факт допирования ОУНТ при добавлении соляной кислоты, и обнаружено формирование индуцированного допированием энергетического уровня X в запрещенной зоне

ОУНТ. Обнаружена более сильная чувствительность энергии индуцированного допированием энергетического уровня X к диэлектрической проницаемости окружающей среды по сравнению с таковой для основного экситонного энергетического уровня.

Результаты, полученные методом лазерной КРС спектроскопии, подтвердили допирование ОУНТ и позволили исключить гипотезу, согласно которой индуцированный допированием энергетический уровень X может быть интерпретирован как экситон, локализованный в дефектном потенциале.

Исследование методом лазерной фотолюминесценции оптических свойств суспензий последовательно допированных с использованием соляной кислоты и восстановленных гидроксидом натрия позволило установить, что допирование ОУНТ происходит благодаря взаимодействию с ионами водорода, но не с ионами хлора.

Применение метода лазерной спектроскопии “накачка-зондирование” подтвердило возникновение индуцированного допированием энергетического уровня X и выявило возникновение второго индуцированного допированием энергетического уровня T, расположенного еще глубже в запрещенной зоне.

Анализ динамики населенностей индуцированных допированием энергетических уровней позволил сделать вывод о том, что энергетический уровень T в HCl@ОУНТ населяется вследствие релаксации с более высоко лежащих энергетических уровней, но не в ходе прямого оптического перехода из основного состояния. Обнаружены спектроскопические особенности, соответствующие оптическому переходу с уровня T на более высоко лежащий энергетический уровень T\*.

Совокупные данные ФЛ, КРС, ОПС и лазерной спектроскопии НЗ при учете результатов, ранее опубликованных в мировой научной литературе, позволяют сделать вывод о том, что энергетический уровень X в HCl@ОУНТ соответствует экситонам, локализованным в окрестности иона водорода, адсорбированного на

поверхности ОУНТ, а уровень  $T$  – положительно заряженным трионам, локализованным в том же потенциале.

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 с использованием соляной кислоты 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.

### Список сокращений и условных обозначений.

ОУНТ	Одностенные углеродные нанотрубки
X@ОУНТ	Одностенные углеродные нанотрубки, допированные с использованием вещества X
ОПС	Оптическое поглощение света
ФЛ	Фотолюминесценция
КРС	Комбинационное рассеяние света
НЗ	Накачка-зондирование
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ХГО	Химическое газо-фазное осаждение
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
РДМ	Радиальные дыхательные моды



## Список публикаций по теме диссертационной работы

### Статьи в рецензируемых научных журналах

- 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.
- 2) **Eremin T.**, Obraztsova E. “Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Doped in Acid Medium” //Physica status solidi (b) (2017), с.1700272 (1-4).
- 3) Zarembo 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.
- 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.
- 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.

### Тезисы докладов всероссийских и международных 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”,

## Благодарности

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю Образцовой Елене Дмитриевне за предоставленные условия работы над решением захватывающей научной проблемы с использованием современного оборудования, в атмосфере поддержки и мотивации, неоценимую помощь в решении исследовательских задач, за возможность эффективного повышения моей научной квалификации благодаря участию во всероссийских и международных конференциях, научных школах и семинарах.

Хочу выразить признательность коллективу кафедры квантовой электроники за возможность выполнения диссертационной работы и своевременную мотивацию, физическому факультету - за качественное фундаментальное образование, и всему Московскому университету – за неповторимую атмосферу, способствующую всестороннему развитию личности без каких-либо специально предпринимаемых для этого усилий.

Искренне благодарю весь коллектив лаборатории спектроскопии наноматериалов ИОФ РАН за дружественную атмосферу, готовность поделиться своим уникальным опытом, за непринужденные, но то же время необычайно плодотворные научные беседы, дискуссии, споры и дебаты.

Благодарю всех соавторов опубликованных работ. Отдельно хочу поблагодарить Образцова Петра Александровича за проявленный интерес к теме моей диссертационной работы и за глубокую включенность в обстоятельный анализ экспериментальных данных.

Спасибо Великанову Владимиру и Салахову Теймуру за то, что выбрали меня в качестве научного консультанта своих дипломных работ, и за большое количество вопросов, на которые я не знал ответов.

Благодарю проф. Юмото и проф. Маруяма из Токийского университета, Криса Эвелса и Жан-Ива Манеля из Института Материалов Нанта, Татьяну Васильевну Шубину из ФТИ им А.Ф. Иоффе, Втюрина Алескандра Николаевича из Института физики им. Л.В. Киренского за возможность работы в их научных коллективах, переданный опыт и возможность познакомиться со столь разными формами организации научного труда.

Сердечное спасибо моим родителям и моей жене за веру, любовь и поддержку.

## Библиографический список использованной литературы

1. Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties. – John Wiley & Sons, 2008.
2. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes //Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 4. – С. 2981.
3. Krupke R. et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes //Science. – 2003. – Т. 301. – №. 5631. – С. 344-347..
4. Dresselhaus M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes //Physics reports. – 2005. – Т. 409. – №. 2. – С. 47-99..
5. Jorio A. et al. Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2005. – Т. 71. – №. 7. – С. 075401.
6. Samsonidze G. G. et al. Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters //Applied physics letters. – 2004. – Т. 85. – №. 23. – С. 5703-5705.
7. Miyauchi Y. Photoluminescence studies on exciton photophysics in carbon nanotubes //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №. 40. – С. 6499-6521.
8. Wang F. et al. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons //Science. – 2005. – Т. 308. – №. 5723. – С. 838-841.
9. Maultzsch J. et al. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence //Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 24. – С. 241402.
10. Spataru C. D. et al. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2004. – Т. 92. – №. 7. – С. 077402.
11. Yamashita S., Saito Y., Choi J. H. (ed.). Carbon nanotubes and graphene for photonic applications. – Elsevier, 2013.
12. Jiang J. et al. Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes: Tight-binding model //Physical Review B. – 2007. – Т. 75. – №. 3. – С. 035407.
13. Milnera M. et al. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes //Physical review letters. – 2000. – Т. 84. – №. 6. – С. 1324.
14. Skakalova V. et al. Electron transport in Ar<sup>+</sup>-irradiated single wall carbon nanotubes //physica status solidi (b). – 2006. – Т. 243. – №. 13. – С. 3346-3350.
15. Jorio A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering //New Journal of Physics. – 2003. – Т. 5. – №. 1. – С. 139.

16. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene //Nature nanotechnology. – 2013. – T. 8. – №. 4. – C. 235-246.
17. Zhang J. et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 16. – C. 3712-3718.
18. Maruyama S. et al. Optical characterization of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of alcohol //New Journal of Physics. – 2003. – T. 5. – №. 1. – C. 149.
19. Hagen A., Hertel T. Quantitative analysis of optical spectra from individual single-wall carbon nanotubes //Nano letters. – 2003. – T. 3. – №. 3. – C. 383-388.
20. O'connell M. J. et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes //Science. – 2002. – T. 297. – №. 5581. – C. 593-596.
21. Miyauchi Y., Maruyama S. Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 3. – C. 035415.
22. Plentz F. et al. Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 24. – C. 247401.
23. Htoon H. et al. Single carbon nanotubes probed by photoluminescence excitation spectroscopy: The role of phonon-assisted transitions //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 12. – C. 127403.
24. Islam M. F. et al. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2004. – T. 93. – №. 3. – C. 037404.
25. Murakami Y. et al. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 8. – C. 087402.
26. Oudjedi L. et al. Metrological investigation of the (6, 5) carbon nanotube absorption cross section //The journal of physical chemistry letters. – 2013. – T. 4. – №. 9. – C. 1460-1464.
27. Joh D. Y. et al. Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires //Nature nanotechnology. – 2011. – T. 6. – №. 1. – C. 51-56.
28. Schöppler F. et al. Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – T. 115. – №. 30. – C. 14682-14686.
29. Koyama T. et al. Photophysics in single-walled carbon nanotubes with (6, 4) chirality at high excitation densities: Bimolecular auger recombination and phase-

- space filling of excitons //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – T. 117. – №. 4. – C. 1974-1981.
30. Berciaud S., Cognet L., Lounis B. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2008. – T. 101. – №. 7. – C. 077402.
  31. Homma Y., Chiashi S., Kobayashi Y. Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties //Reports on Progress in Physics. – 2009. – T. 72. – №. 6. – C. 066502.
  32. Kadria-Vili Y. et al. Photoluminescence side band spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 41. – C. 23898-23904.
  33. Murakami Y. et al. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 19. – C. 195407.
  34. Perebeinos V., Tersoff J., Avouris P. Electron-phonon interaction and transport in semiconducting carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 8. – C. 086802.
  35. Miyauchi Y., Maruyama S. Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 3. – C. 035415.
  36. Fantini C. et al. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects //Physical review letters. – 2004. – T. 93. – №. 14. – C. 147406.
  37. Ohno Y. et al. Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 23. – C. 235427.
  38. Lefebvre J. et al. Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes //Applied Physics A. – 2004. – T. 78. – №. 8. – C. 1107-1110.
  39. Duque J. G. et al. Environmental and synthesis-dependent luminescence properties of individual single-walled carbon nanotubes //ACS nano. – 2009. – T. 3. – №. 8. – C. 2153-2156.
  40. Lefebvre J. et al. Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes //Applied Physics A. – 2004. – T. 78. – №. 8. – C. 1107-1110.
  41. Chiashi S. et al. Influence of gas adsorption on optical transition energies of single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 10. – C. 3097-3101.

42. Miyauchi Y. et al. Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials //Chemical physics letters. – 2007. – T. 442. – №. 4-6. – C. 394-399.
43. Matsunaga R., Matsuda K., Kanemitsu Y. Evidence for dark excitons in a single carbon nanotube due to the Aharonov-Bohm effect //Physical review letters. – 2008. – T. 101. – №. 14. – C. 147404.
44. Ma Y. Z. et al. Ultrafast exciton dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes //Molecular Physics. – 2006. – T. 104. – №. 08. – C. 1179-1189.
45. Lauret J. S. et al. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes //Physical review letters. – 2003. – T. 90. – №. 5. – C. 057404.
46. Ma Y. Z. et al. Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy //The Journal of chemical physics. – 2004. – T. 120. – №. 7. – C. 3368-3373.
47. Manzoni C. et al. Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2005. – T. 94. – №. 20. – C. 207401.
48. Zhu Z. et al. Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6, 5) carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 10. – C. 3831-3835..
49. Huang L., Krauss T. D. Quantized bimolecular auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2006. – T. 96. – №. 5. – C. 057407.
50. Matsuda K. et al. Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 3. – C. 033406.
51. Wang F. et al. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes //Physical review letters. – 2004. – T. 92. – №. 17. – C. 177401.
52. Spataru C. D. et al. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 24. – C. 247402.
53. Perebeinos V., Tersoff J., Avouris P. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes //Nano letters. – 2005. – T. 5. – №. 12. – C. 2495-2499.
54. Ostojic G. N. et al. Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2004. – T. 92. – №. 11. – C. 117402.
55. Reich S. et al. Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2005. – T. 71. – №. 3. – C. 033402.



56. Korovyanko O. J. et al. Ultrafast spectroscopy of excitons in single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2004. – T. 92. – №. 1. – C. 017403.
57. Jones M. et al. Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2005. – T. 71. – №. 11. – C. 115426.
58. Hertel T. et al. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 12. – C. 7161-7168.
59. Gokus T. et al. Mono-and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes //The journal of physical chemistry C. – 2010. – T. 114. – №. 33. – C. 14025-14028
60. Hagen A. et al. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 19. – C. 197401.
61. Hertel T. et al. Spectroscopy of single-and double-wall carbon nanotubes in different environments //Nano letters. – 2005. – T. 5. – №. 3. – C. 511-514.
62. Huang L., Pedrosa H. N., Krauss T. D. Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2004. – T. 93. – №. 1. – C. 017403.
63. Lefebvre J. et al. Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2006. – T. 6. – №. 8. – C. 1603-1608..
64. Carlson L. J. et al. Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes //Nano letters. – 2007. – T. 7. – №. 12. – C. 3698-3703..
65. Tsybouski D. A. et al. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2007. – T. 7. – №. 10. – C. 3080-3085.
66. Ma Y. Z. et al. Spectroscopy of zigzag single-walled carbon nanotubes: Comparing femtosecond transient absorption spectra with ab initio calculations //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 8. – C. 085402.
67. Amori A. R., Hou Z., Krauss T. D. Excitons in single-walled carbon nanotubes and their dynamics //Annual review of physical chemistry. – 2018. – T. 69. – C. 81-99.
68. Ma Y. Z. et al. Ultrafast spectroscopy of carbon nanotubes //Carbon Nanotubes. – 2007. – C. 321-353.
69. Perebeinos V., Tersoff J., Avouris P. Scaling of excitons in carbon nanotubes //Physical review letters. – 2004. – T. 92. – №. 25. – C. 257402.
70. Mortimer I. B., Nicholas R. J. Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes //Physical review letters. – 2007. – T. 98. – №. 2. – C. 027404.

71. Maultzsch J. et al. Excitons in carbon nanotubes // *physica status solidi (b)*. – 2006. – T. 243. – №. 13. – C. 3204-3208.
72. Islam M. F. et al. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes // *Physical Review Letters*. – 2004. – T. 93. – №. 3. – C. 037404.
73. Wang F. et al. Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes // *Physical Review B*. – 2004. – T. 70. – №. 24. – C. 241403.
74. Yuma B. et al. Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes // *Physical Review B*. – 2013. – T. 87. – №. 20. – C. 205412..
75. Park J., Deria P., Therien M. J. Dynamics and transient absorption spectral signatures of the single-wall carbon nanotube electronically excited triplet state // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – №. 43. – C. 17156-17159.
76. Zhao J., Xie R. H. Electronic and photonic properties of doped carbon nanotubes // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2003. – T. 3. – №. 6. – C. 459-478.
77. Jakubka F. et al. Trion electroluminescence from semiconducting carbon nanotubes // *ACS nano*. – 2014. – T. 8. – №. 8. – C. 8477-8486.
78. Yoshida M., Popert A., Kato Y. K. Gate-voltage induced trions in suspended carbon nanotubes // *Physical Review B*. – 2016. – T. 93. – №. 4. – C. 041402.
79. Sun Y. P. et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications // *Accounts of chemical research*. – 2002. – T. 35. – №. 12. – C. 1096-1104..
80. Balasubramanian K., Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes // *small*. – 2005. – T. 1. – №. 2. – C. 180-192.
81. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – T. 253. – №. 2. – C. 337-358.
82. Planeix J. M. et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – T. 116. – №. 17. – C. 7935-7936..
83. Ellis A. V. et al. Hydrophobic anchoring of monolayer-protected gold nanoclusters to carbon nanotubes // *Nano Letters*. – 2003. – T. 3. – №. 3. – C. 279-282..
84. Park J. S. et al. Observation of negative and positive trions in the electrochemically carrier-doped single-walled carbon nanotubes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134. – №. 35. – C. 14461-14466.

85. Kalbac M. et al. Development of the tangential mode in the Raman spectra of SWCNT bundles during electrochemical charging //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 4. – C. 1257-1264.
86. Glückert J. T. et al. Dipolar and charged localized excitons in carbon nanotubes //Physical Review B. – 2018. – T. 98. – №. 19. – C. 195413.
87. Redlich P. et al. B□ C□ N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes //Chemical physics letters. – 1996. – T. 260. – №. 3-4. – C. 465-470.
88. Ayala P. et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications //Carbon. – 2010. – T. 48. – №. 3. – C. 575-586.
89. Shi Q. et al. Sulfur and nitrogen co-doped carbon nanotubes for enhancing electrochemical oxygen reduction activity in acidic and alkaline media //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – T. 1. – №. 47. – C. 14853-14857.
90. Terrones M., Grobert N., Terrones H. Synthetic routes to nanoscale BxCyNz architectures //Carbon. – 2002. – T. 40. – №. 10. – C. 1665-1684.
91. Monthioux M., Flahaut E., Cleuziou J. P. Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives //Journal of materials research. – 2006. – T. 21. – №. 11. – C. 2774-2793..
92. Romo-Herrera J. M. et al. An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: sulfur as the triggering agent //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 16. – C. 2948-2953..
93. Hashim D. P. et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions //Scientific reports. – 2012. – T. 2. – №. 1. – C. 1-8.
94. Sumpter B. G. et al. Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation //ACS nano. – 2007. – T. 1. – №. 4. – C. 369-375.
95. Smith B. W., Monthioux M., Luzzi D. E. Encapsulated C 60 in carbon nanotubes //Nature. – 1998. – T. 396. – №. 6709. – C. 323-324.
96. Green M. L. H. et al. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs) //Chemical Communications. – 1998. – №. 3. – C. 347-348.
97. Ugarte D., Chatelain A., De Heer W. A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes //Science. – 1996. – T. 274. – №. 5294. – C. 1897-1899.
98. Ugarte D. et al. Filling carbon nanotubes //Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1998. – T. 67. – №. 1.
99. Dai J. Y. et al. Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors //Chemical physics letters. – 1996. – T. 258. – №. 5-6. – C. 547-553.

100. Leonhardt A. et al. Synthesis and properties of filled carbon nanotubes //Diamond and related materials. – 2003. – T. 12. – №. 3-7. – C. 790-793.
101. Rao C. N. R., Sen R. Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis //Chemical Communications. – 1998. – №. 15. – C. 1525-1526.
102. Watts P. C. P. et al. Fe-filled carbon nanotube-polystyrene: RCL composites //Chemical physics letters. – 2002. – T. 366. – №. 1-2. – C. 42-50.
103. Rao A. M. et al. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering //Nature. – 1997. – T. 388. – №. 6639. – C. 257-259.
104. Rao A. M. et al. Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes //Thin Solid Films. – 1998. – T. 331. – №. 1-2. – C. 141-147..
105. Claye A. et al. In situ Raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes //Chemical Physics Letters. – 2001. – T. 333. – №. 1-2. – C. 16-22.
106. Bendiab N. et al. Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2001. – T. 64. – №. 24. – C. 245424.
107. Bendiab N. et al. Low-frequency Raman modes in Cs- and Rb-doped single wall carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 339, № 5–6. P. 305–310.
108. Ye J. T. et al. Raman spectra of lithium doped single-walled 0.4 nm carbon nanotubes //Physical Review B. – 2003. – T. 67. – №. 11. – C. 113404.
109. Kataura H. et al. Resonance Raman scattering of Br<sub>2</sub> doped single-walled carbon nanotube bundles //Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2000. – T. 340. – №. 1. – C. 757-762.
110. Grigorian L. et al. Reversible intercalation of charged iodine chains into carbon nanotube ropes //Physical review letters. – 1998. – T. 80. – №. 25. – C. 5560.
111. Tonkikh A. A. et al. Optical spectroscopy of iodine-doped single-wall carbon nanotubes of different diameter //physica status solidi (b). – 2012. – T. 249. – №. 12. – C. 2454-2459.
112. Venkateswaran U. D. et al. Pressure dependence of the Raman modes in iodine-doped single-walled carbon nanotube bundles //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 5. – C. 054102.
113. Miyamoto Y. et al. Ionic cohesion and electron doping of thin carbon tubules with alkali atoms //Physical review letters. – 1995. – T. 74. – №. 15. – C. 2993.
114. Zhao J. et al. First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes //Physical review letters. – 2000. – T. 85. – №. 8. – C. 1706.

115. Zhao J., Han J., Lu J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 19. – C. 193401.
116. Eliseev A. A. et al. Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@ SWCNT (X= Cl, Br, I) nanostructures //Carbon. – 2012. – T. 50. – №. 11. – C. 4021-4039.
117. Fedotov P. V. et al. Optical properties of single-walled carbon nanotubes filled with CuCl by gas-phase technique //physica status solidi (b). – 2014. – T. 251. – №. 12. – C. 2466-2470.
118. Tsang J. C. et al. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes //Nature nanotechnology. – 2007. – T. 2. – №. 11. – C. 725-730.
119. Kalbac M., Kavan L., Dunsch L. Changes in the Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes as Followed by a Raman Spectroelectrochemical Analysis of the Radial Breathing Mode //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 43. – C. 16759-16763.
120. Park J. S. et al. Fermi energy dependence of the G-band resonance Raman spectra of single-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2009. – T. 80. – №. 8. – C. 081402.
121. Hartleb H., Späth F., Hertel T. Evidence for strong electronic correlations in the spectra of gate-doped single-wall carbon nanotubes //ACS nano. – 2015. – T. 9. – №. 10. – C. 10461-10470.
122. Strano M. S. et al. Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 29. – C. 6979-6985.
123. Dukovic G. et al. Reversible surface oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 46. – C. 15269-15276..
124. Cognet L. et al. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions //Science. – 2007. – T. 316. – №. 5830. – C. 1465-1468.
125. Spataru C. D., Léonard F. Tunable band gaps and excitons in doped semiconducting carbon nanotubes made possible by acoustic plasmons //Physical review letters. – 2010. – T. 104. – №. 17. – C. 177402.
126. Tayo B. O., Rotkin S. V. Charge impurity as a localization center for singlet excitons in single-wall nanotubes //Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 12. – C. 125431.
127. Kilina S., Ramirez J., Tretiak S. Brightening of the lowest exciton in carbon nanotubes via chemical functionalization //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 5. – C. 2306-2312.

128. Ramirez J. et al. Electronic structure and optical spectra of semiconducting carbon nanotubes functionalized by diazonium salts //Chemical Physics. – 2013. – T. 413. – C. 89-101.
129. Mu J. et al. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes: The role of stokes shift and impurity levels //Physical review letters. – 2013. – T. 111. – №. 13. – C. 137401.
130. Rønnow T. F., Pedersen T. G., Cornean H. D. Correlation and dimensional effects of trions in carbon nanotubes //Physical Review B. – 2010. – T. 81. – №. 20. – C. 205446.
131. Watanabe K., Asano K. Trions in semiconducting single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2012. – T. 85. – №. 3. – C. 035416.
132. Deilmann T., Drüppel M., Rohlfing M. Three-particle correlation from a many-body perspective: trions in a carbon nanotube //Physical review letters. – 2016. – T. 116. – №. 19. – C. 196804.
133. Harutyunyan H. et al. Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2009. – T. 9. – №. 5. – C. 2010-2014.
134. Finnie P., Lefebvre J. Photoinduced band gap shift and deep levels in luminescent carbon nanotubes //ACS nano. – 2012. – T. 6. – №. 2. – C. 1702-1714.
135. Ghosh S. et al. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes //Science. – 2010. – T. 330. – №. 6011. – C. 1656-1659.
136. Ma X. et al. Electronic structure and chemical nature of oxygen dopant states in carbon nanotubes //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 10. – C. 10782-10789.
137. Ma X. et al. Solid-State Approach for Fabrication of Photostable, Oxygen-Doped Carbon Nanotubes //Advanced Functional Materials. – 2015. – T. 25. – №. 39. – C. 6157-6164.
138. Piao Y. et al. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp<sup>3</sup> defects //Nature chemistry. – 2013. – T. 5. – №. 10. – C. 840.
139. Kwon H. et al. Molecularly tunable fluorescent quantum defects //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138. – №. 21. – C. 6878-6885.
140. Chiu C. F. et al. Defect-induced near-infrared photoluminescence of single-walled carbon nanotubes treated with polyunsaturated fatty acids //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139. – №. 13. – C. 4859-4865.
141. He X. et al. Tunable room-temperature single-photon emission at telecom wavelengths from sp<sup>3</sup> defects in carbon nanotubes //Nature Photonics. – 2017. – T. 11. – №. 9. – C. 577.

142. Hartmann N. F. et al. Photoluminescence dynamics of aryl sp<sup>3</sup> defect states in single-walled carbon nanotubes //ACS nano. – 2016. – T. 10. – №. 9. – C. 8355-8365.
143. He X. et al. Intrinsic limits of defect-state photoluminescence dynamics in functionalized carbon nanotubes //Nanoscale. – 2019. – T. 11. – №. 18. – C. 9125-9132.
144. Kim Y. et al. Photoluminescence intensity fluctuations and temperature-dependent decay dynamics of individual carbon nanotube sp<sup>3</sup> defects //The journal of physical chemistry letters. – 2019. – T. 10. – №. 6. – C. 1423-1430.
145. Koyama T. et al. Ultrafast formation and decay dynamics of trions in p-doped single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 16. – C. 165430.
146. Miyauchi Y. et al. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification //Nature Photonics. – 2013. – T. 7. – №. 9. – C. 715-719.
147. Matsunaga R., Matsuda K., Kanemitsu Y. Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy //Physical review letters. – 2011. – T. 106. – №. 3. – C. 037404.
148. Eckstein K. H. et al. Localized charges control exciton energetics and energy dissipation in doped carbon nanotubes //ACS nano. – 2017. – T. 11. – №. 10. – C. 10401-10408.
149. Dowgiallo A. M. et al. Ultrafast spectroscopic signature of charge transfer between single-walled carbon nanotubes and C<sub>60</sub> //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 8. – C. 8573-8581.
150. Nishihara T. et al. Trion formation and recombination dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 2. – C. 023101.
151. Mouri S. et al. Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes: Implications of trion localization //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 4. – C. 045408.
152. Santos S. M. et al. All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2011. – T. 107. – №. 18. – C. 187401.
153. Eckstein K. H. et al. Localized charges control exciton energetics and energy dissipation in doped carbon nanotubes //ACS nano. – 2017. – T. 11. – №. 10. – C. 10401-10408.
154. Akizuki N. et al. Nonlinear photoluminescence properties of trions in hole-doped single-walled carbon nanotubes //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 19. – C. 195432.

155. Iwamura M. et al. Nonlinear photoluminescence spectroscopy of carbon nanotubes with localized exciton states //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 11. – C. 11254-11260.
156. Brozena A. H. et al. Controlled defects in semiconducting carbon nanotubes promote efficient generation and luminescence of trions //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 5. – C. 4239-4247.
157. Shiraishi T., Shiraki T., Nakashima N. Substituent effects on the redox states of locally functionalized single-walled carbon nanotubes revealed by in situ photoluminescence spectroelectrochemistry //Nanoscale. – 2017. – T. 9. – №. 43. – C. 16900-16907.
158. Mehlenbacher R. D. et al. Polarization-controlled two-dimensional white-light spectroscopy of semiconducting carbon nanotube thin films //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 30. – C. 17069-17080.
159. Bai Y. et al. Dynamics of charged excitons in electronically and morphologically homogeneous single-walled carbon nanotubes //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2018. – T. 115. – №. 4. – C. 674-679.
160. 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. – T. 10. – №. 1. – C. 012516.
161. Kalachikova P. M. et al. Direct injection of SWCNTs into liquid after supercritical nitrogen treatment //Carbon. – 2019. – T. 152. – C. 66-69.
162. Zaremba O. et al. Robust technique for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions with tRNA //Carbon. – 2019. – T. 151. – C. 175-180.
163. Eremin T., Obraztsova E. Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Doped in Acid Medium //physica status solidi (b). – 2018. – T. 255. – №. 1. – C. 1700272.
164. Eremin T. V. et al. Many-particle excitations in non-covalently doped single-walled carbon nanotubes //Scientific reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 1-8.
165. Bryant G. W., Glick A. J. Impurity states in doped trans-polyacetylene //Physical Review B. – 1982. – T. 26. – №. 10. – C. 5855.
166. Loudon R. One-dimensional hydrogen atom //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2016. – T. 472. – №. 2185. – C. 20150534.
167. Loudon R. One-dimensional hydrogen atom //American journal of physics. – 1959. – T. 27. – №. 9. – C. 649-655.
168. Ran Y. et al. On the Coulomb-type potential of the one-dimensional Schrödinger equation //Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2000. – T. 33. – №. 50. – C. 9265.