

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Ерёмина Валентина Александровна**

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,  
РАЗДЕЛЁННЫХ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ**

**01.04.21** – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

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

**Научный  
руководитель:** кандидат физико-математических наук,  
доцент

**Образцова Елена Дмитриевна**

**Официальные  
оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский  
государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Физический факультет, Кафедра общей физики, доцент

**Авакянц Лев Павлович**

доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт спектроскопии Российской академии наук,  
главный научный сотрудник

**Маврин Борис Николаевич**

кандидат физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской  
академии наук, высококвалифицированный ведущий научный  
сотрудник

**Цебро Виктор Иванович**

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г. в \_\_ ч. \_\_ мин. на  
заседании диссертационного совета МГУ.01.13 Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские  
горы, МГУ, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С. А.  
Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной  
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на  
сайте ИАС «ИСТИНА»:

[https://istina.msu.ru/dissertation\\_councils/councils/33919655/](https://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/33919655/) .

Автореферат разослан

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

А.А. Коновко

## Общая характеристика работы

### **Актуальность темы исследования**

Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свёрнутую в цилиндр полосу графена. Являясь одномерным объектом наномасштаба, углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для различных областей фундаментальных исследований и технологических применений. Благодаря уникальной кристаллической структуре, углеродные нанотрубки обладают высокой механической прочностью, высокой подвижностью носителей заряда, высокой скоростью релаксации фотовозбуждений, прямым оптическим переходом.

Одностенные углеродные нанотрубки, в зависимости от их геометрии, могут обладать полупроводниковым либо металлическим типом проводимости. Результирующим продуктом синтеза ОУНТ в большинстве случаев является смесь полупроводниковых и металлических нанотрубок, при этом разделение трубок с различными параметрами является достаточно сложной задачей. Для большинства фундаментальных исследований и практических применений, таких как создание транзисторов или проводящих электродов, необходимы чистые выделенные нанотрубки определённого типа проводимости. При этом разделённые по типу проводимости нанотрубки большего диаметра обладают лучшими транспортными характеристиками и являются более предпочтительными для нано- и оптоэлектроники.

Разделённые по типу проводимости ОУНТ актуальны и для лазерной физики. Выделенные полупроводниковые нанотрубки позволяют улучшить характеристики насыщающихся поглотителей, используемых для формирования фемтосекундных импульсов в лазерах, и увеличить эффективность нелинейно-оптических элементов – мультипликаторов лазерных частот. Более того, использование в исследованиях нанотрубок определённого типа проводимости способствует лучшему пониманию физических процессов, происходящих в одномерных квантовых системах.

Идентификация типа проводимости и чистоты разделённых фракций может быть проведена электрофизическими методами, однако более информативными, экспрессными и неразрушающими являются методы лазерной оптической спектроскопии. Резонансно возбуждаемая фотолюминесценция наблюдается только от полупроводниковых нанотрубок. Форма спектра резонансного комбинационного рассеяния света различна для полупроводниковых и металлических ОУНТ.

Нелинейная оптическая спектроскопия накачки-зондирования (pump-probe спектроскопия) позволяет оценить времена релаксации электронных возбуждений, характерные для трубок с различным типом проводимости.

Свойства разделенных фракций одностенных углеродных нанотрубок могут быть модифицированы путём допирования их различными веществами. Улучшенные оптические и электронные свойства полученного гибридного наноматериала также могут быть выявлены методами лазерной оптической спектроскопии. Сам же материал может быть использован для создания различных устройств, например, газовых сенсоров транзисторного или резистивного типа.

## **Цели и задачи диссертационной работы**

Целью диссертационной работы являлось изучение методами лазерной оптической спектроскопии и электрофизическими методами основных свойств одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости.

Основными задачами, поставленными перед диссертантом, являлись:

- Оптимизация метода водно-полимерных фаз для разделения по типу проводимости нанотрубок, синтезированных электродуговым методом (средний диаметр нанотрубок 1,4 нм), и нанотрубок марки Tuball фирмы OCSiAl (средний диаметр 1,8 нм).
- Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций ОУНТ с чистотой не менее 98%.
- Идентификация методами лазерной оптической спектроскопии разделённых полупроводниковых и металлических фракций ОУНТ.
- Контроль кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений в плёнках, сформированных из ОУНТ, разделённых по типу проводимости, нелинейно-оптическим методом накачки - зондирования.
- Характеризация методами лазерной оптической спектроскопии и автоэлектронной эмиссии полупроводниковых и металлических нанотрубок, заполненных веществом-акцептором электронов (CuCl).
- Создание и тестирование газового сенсора транзисторного типа с использованием исключительно полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок.

## **Научная новизна**

1. Методами оптической лазерной спектроскопии проведена идентификация фракций нанотрубок большого диаметра (до 2,3 нм), впервые разделенных по типу проводимости.
2. Впервые исследована кинетика релаксации фотоэлектронных возбуждений и оценены характерные времена процессов в разделённых по типу проводимости одностенных углеродных нанотрубках, синтезированных электродуговым методом.
3. Проведено газофазное заполнение выделенных полупроводниковых и металлических нанотрубок хлоридом меди и характеристика модифицированного материала методами лазерной оптической спектроскопии.
4. Разработан и реализован сенсор транзисторного типа на молекулы 2-хлорфенола с использованием выделенных полупроводниковых нанотрубок.
5. Проведено исследование автоэлектронной эмиссии из пленок, сформированных из разделенных полупроводниковых или металлических нанотрубок.

### **Практическая значимость**

Выполненные в диссертационной работе исследования, а также развитые лазерные и оптические методики диагностики обеспечивают эффективное разделение углеродных нанотрубок на полупроводниковую и металлическую фракции, что перспективно для практического применения. Разделённые полупроводниковые и металлические нанотрубки являются востребованным высокотехнологичным материалом. Благодаря наличию прямого оптического перехода и уникальным свойствам, чистые фракции полупроводниковых нанотрубок могут быть использованы при изготовлении транзисторов, а также различных нелинейно-оптических элементов (насыщающихся поглотителей и мультипликаторов частоты в лазерах). Металлические ОУНТ перспективны в качестве легких проводящих электродов. Проведённое исследование оптических и электрофизических свойств полупроводниковых и металлических одностенных углеродных нанотрубок, кинетик релаксации электронных возбуждений в них, привело к более глубокому пониманию физических процессов, происходящих в одномерных структурах.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах (“Journal of Nanophotonics”, “Physica Status Solidi (b)”) и 9 тезисах докладов.

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

### **Личный вклад диссертанта**

Диссертантом развит и оптимизирован метод водно-полимерных фаз для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости. Получены полупроводниковые и металлические фракции ОУНТ с чистотой до 98%. Впервые были разделены по типу проводимости нанотрубки больших диаметров (до 2,3 нм). Разработаны основы идентификации полученных разделенных фаз методами лазерной оптической спектроскопии.

Автором разработана комплексная методика по очистке одностенных углеродных нанотрубок от побочных продуктов (полимеров и поверхностно-активных веществ), используемых при разделении с оценкой чистоты методами лазерной оптической спектроскопии.

Автор принимала участие в подготовке образцов для различных исследований, а также в исследовании оптических и электрофизических свойств, разделённых по типу проводимости ОУНТ, в частности, с использованием методов лазерной оптической спектроскопии (оптического поглощения света, комбинационного рассеяния света и

фотолюминесценции, нелинейно-оптической спектроскопии накачки-зондирования), а также с использованием 4х-зондового метода измерения электрического сопротивления. Основные результаты работы получены при непосредственном участии автора.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработанная комплексная методика, основанная на измерениях с помощью методов лазерной оптической спектроскопии (резонансного комбинационного рассеяния света, картирования резонансной фотолюминесценции и спектроскопии накачки-зондирования) позволяет подтвердить разделение по типу проводимости чистых и допированных хлоридом меди фракций одностенных углеродных нанотрубок большого диаметра (до 2,3 нм), впервые произведенное методом водно-полимерных фаз.

2. Методы лазерной спектроскопии с временным разрешением (накачки-зондирования) выявляют различия в кинетиках релаксации фотоэлектронных возбуждений в плёнках, сформированных из разделённых по типу проводимости ОУНТ, и позволяют оценить характерные времена процессов.

3. Одностенные углеродные нанотрубки являются основой эффективного газового сенсора транзисторного типа для детектирования 2-хлорфенола.

3. Вольт-амперные характеристики, зарегистрированные в процессе автоэлектронной эмиссии из пленок, сформированных из металлических или полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок, демонстрируют линейный и нелинейный тип зависимости (соответственно) вследствие различного электрического сопротивления материалов.

### **Обоснованность и достоверность результатов**

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными, полученными другими научными группами по близким тематикам. Исследования проводились на современном оборудовании. Полученные

результаты неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях по тематике диссертации.

### **Структура и объём работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, иллюстрирована 54 рисунками и 1 таблицей. Список цитируемой литературы содержит 158 ссылок.



## Содержание работы

В **главе 1** даётся обзор литературы о структуре одностенных углеродных нанотрубок, описываются актуальные проблемы разделения нанотрубок по типу проводимости и хиральностям, рассматриваются основы лазерной оптической спектроскопии и электрофизических методик характеристики одностенных углеродных нанотрубок.

Одностенные углеродные нанотрубки, благодаря своей одномерной структуре и особому строению кристаллической решётки, могут проявлять различные свойства. В зависимости от угла хиральности и диаметра, нанотрубки могут иметь запрещённую зону и обладать полупроводниковым типом проводимости или обладать металлическим типом проводимости с отсутствием запрещённой зоны.

Основные методы синтеза одностенных углеродных нанотрубок позволяют получать нанотрубки с определённым разбросом по диаметрам и типу проводимости. Обычно в смеси нанотрубок после синтеза присутствуют полупроводниковые и металлические нанотрубки в соотношении 2:1. Выделение чистых полупроводниковых и металлических нанотрубок из смеси является актуальной задачей для различных областей применений и фундаментальных исследований.

Для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости могут применяться различные методы, такие как градиентное ультрацентрифугирование, фильтрация через гель, а также недавно предложенный метод водно-полимерных фаз.

Полупроводниковые и металлические одностенные углеродные нанотрубки обладают различными оптическими и электрофизическими свойствами. Для характеристики оптических свойств ОУНТ эффективны методы лазерной оптической спектроскопии (комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция и оптическое поглощение света), а также нелинейная оптическая спектроскопия с временным разрешением (pump-probe спектроскопия). Данные методы позволяют идентифицировать структуру ОУНТ, исследовать электронные и фононные взаимодействия в нанотрубках, а также кинетику релаксаций фотовозбуждений.

В электрофизических процессах, происходящих в одномерных ОУНТ, могут наблюдаться такие уникальные явления как баллистический транспорт носителей заряда, Кулоновская блокада, поведение носителей заряда в рамках модели жидкости Латтинжера и прочее. Электрофизические свойства одностенных углеродных нанотрубок могут быть изменены посредством допирования их различными веществами, являющимися

акцепторами или донорами электронов, приводящими к смещению уровня Ферми в ОУНТ и увеличению дырочной или электронной проводимости нанотрубок. Такие изменения могут быть зарегистрированы методами лазерной оптической спектроскопии.

В **главе 2** описываются используемые в работе материалы и методы исследований. В данной работе автором использовались одностенные углеродные нанотрубки, синтезированные электродуговым методом (средний диаметр нанотрубок 1,4 нм) и нанотрубки марки Tuball фирмы OCSiAl (средний диаметр 1,8 нм). Для разделения нанотрубок по типу проводимости использовался метод водно-полимерных фаз. Исследования оптических свойств разделённых фракций ОУНТ проводились с помощью лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотолюминесценции, оптического поглощения света и лазерной спектроскопии с временным разрешением (методика pump-probe). Для исследования электрофизических свойств одностенных углеродных нанотрубок применялся 4х-зондовый метод измерения электрического сопротивления. Для измерения сенсорных характеристик использовалась транзисторная схема на встречно-штырьевых контактах. Измерения автоэлектронной эмиссии проводились с использованием метода сканирующей автоэлектронной микроскопии.

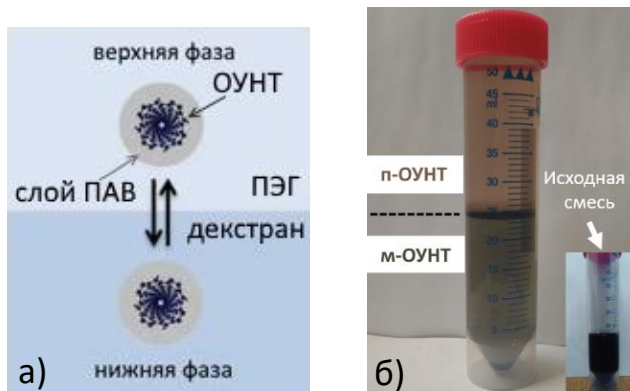
**Глава 3** посвящена исследованию оптических свойств одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Применение сред на основе одностенных углеродных нанотрубок для лазерной физики невозможно без детального исследования оптических свойств получаемого материала. Использование разделённых по типу проводимости ОУНТ для исследований позволяет реализовать преимущества как полупроводниковых (п-ОУНТ), так и металлических (м-ОУНТ) одностенных углеродных нанотрубок.

Для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости использовался метод водно-полимерных фаз. Этот метод обладает рядом преимуществ, таких как быстрое получение результатов разделения, использование доступных химических реагентов, а также возможность получать большие объёмы чистых разделённых фракций нанотрубок. В данной работе метод водно-полимерных фаз был оптимизирован для разделения ОУНТ, синтезированных в лаборатории спектроскопии наноматериалов ИОФ РАН методом электродугового синтеза. Также с помощью этого метода диссертантом был разработан

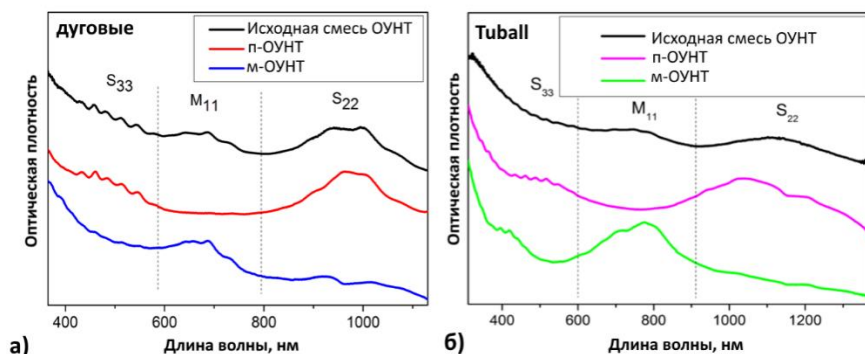
способ разделения нанотрубок большого диаметра (Tuball,  $d_{cp} = 1,8$  нм) по типу проводимости. Была впервые показана возможность разделения одностенных углеродных нанотрубок такого большого диаметра.

Метод водно-полимерных фаз основан на спонтанном разделении двух несмешивающихся полимеров. В нашем случае в качестве полимеров были использованы полиэтиленгликоль (ПЭГ) и декстран. Верхняя фаза, преимущественно содержащая полиэтиленгликоль, является более гидрофобной по сравнению с нижней фазой, преимущественно содержащей декстран.

Нанотрубки в зависимости от диаметра и угла хиральности имеют различную поляризуемость, что также приводит к различию в их гидрофобности. Для разделения нанотрубок по типу проводимости в работе использовалась натриевая соль холевой кислоты (SC) и лаурилсульфат натрия (SDS). Эти поверхностно-активные вещества по-разному взаимодействуют с нанотрубками различного типа проводимости, приводя к тому, что полупроводниковые нанотрубки перемещаются в верхнюю фазу, а металлические – в нижнюю (Рисунок 1). Подбирая концентрации ПАВ и полимеров в смеси, можно получить устойчивое разделение одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости. В данной работе были получены и полупроводниковые, и металлические фракции ОУНТ с чистотой до 98% (Рисунок 2).



**Рисунок 1. а) Схематическое изображение процесса разделения ОУНТ. б) Фотография результата разделения нанотрубок с помощью метода водно-полимерных фаз (исходная смесь - чёрная суспензия в правом нижнем углу). Верхняя фракция (коричневый цвет) обогащена полупроводниковыми нанотрубками, нижняя фракция (серый цвет) обогащена металлическими нанотрубками.**

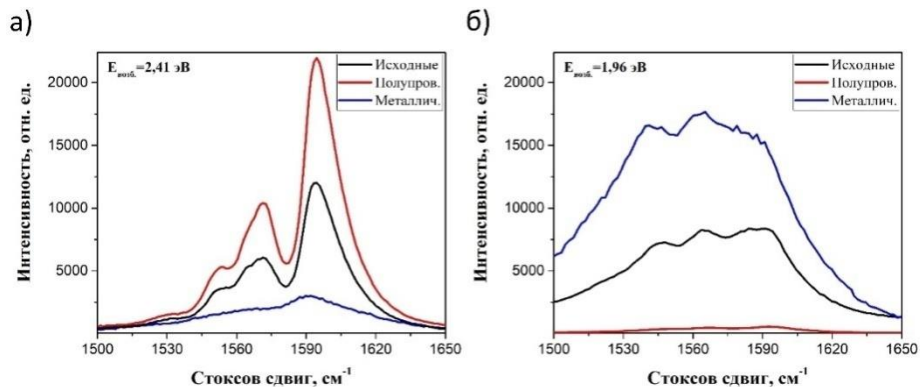


**Рисунок 2.** Спектры оптического поглощения света для нанотрубок, а) синтезированных электродуговым методом, б) нанотрубок марки Tuball. На левом рисунке: красный спектр – выделенная полупроводниковая фракция нанотрубок чистотой 98%; синий спектр – фракция металлических нанотрубок чистотой 80%. На правом рисунке: пурпурный спектр – полупроводниковая фракция чистотой 98%; зелёный спектр – металлическая фракция чистотой 98%.

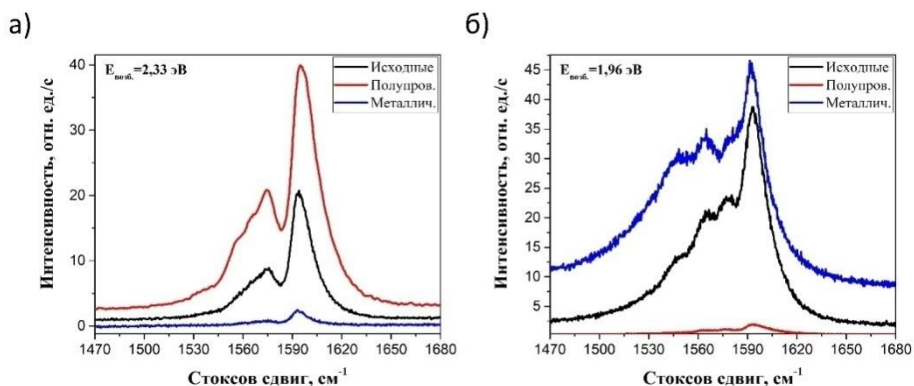
Для идентификации типа и оценки чистоты разделённых фракций одностенных углеродных нанотрубок использовалась лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рисунках 3 и 4 представлен вид тангенциальных мод в спектрах комбинационного рассеяния света в исходной смеси нанотрубок (а), синтезированных различными методами (дуговым (Рис.3) и Tuball (Рис.4)), и в разделённых полупроводниковой и металлической фракциях тех же нанотрубок (б). На рисунках видно изменение интенсивности полос в зависимости от длины волны возбуждения и процентного содержания нанотрубок нужного типа проводимости в исследуемом образце.

В данной работе диссертантом с помощью методов лазерной спектроскопии с временным разрешением были проведены исследования кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений в одностенных углеродных нанотрубках, разделённых по типу проводимости.

Целью эксперимента было выявление различий времен фотоотклика исходного образца, содержащего как полупроводниковые, так и металлические нанотрубки, и образцов, содержащих только полупроводниковые/металлические нанотрубки.



**Рисунок 3. Тангенциальные моды в спектрах комбинационного рассеяния света ОУНТ различного типа проводимости, синтезированных электродуговым методом, при энергиях возбуждений а) 2,41 эВ; б) 1,96 эВ.**



**Рисунок 4. Тангенциальные моды в спектрах комбинационного рассеяния света нанотрубок Tuball различного типа проводимости при энергиях возбуждения а) 2,33 эВ; б) 1,96 эВ.**

По изменению оптического поглощения света между интенсивным импульсом «накачки» и слабым импульсом «зондирования», при различных временах задержки между ними, была получена информация о кинетике релаксации фотоэлектронных возбуждений в исследуемых образцах. На рисунке 5 показано изменение оптической плотности ( $\Delta A$ ), индуцированное импульсом «накачки» с длиной волны 390 нм, в зависимости от времени задержки между импульсами «накачки» и «зондирования».

Измерения с помощью лазерной спектроскопической методики “накачка-зондирование” показали, что при возбуждении импульсами длительностью 150 фс с центральной длиной волны 390 нм у всех трёх образцов наблюдается насыщающееся поглощение, а спектральные профили фотооткликов согласуются со спектрами поглощения в невозбуждённом состоянии.

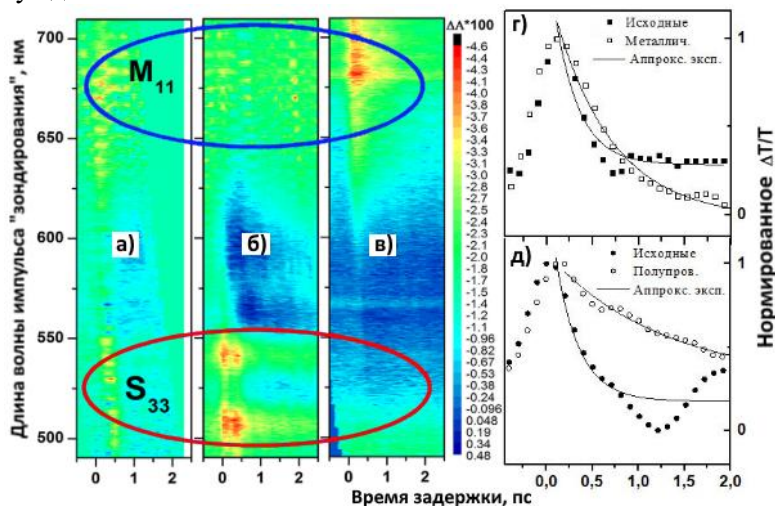


Рисунок 5. а)-в) Индуцированное импульсом «накачки» изменение оптической плотности как функция времени задержки между импульсом «накачки» и импульсом «зондирования», измеренное в а) исходной смеси ОУНТ, б) полупроводниковых нанотрубках, в) металлических нанотрубках. Цветом обозначена величина изменения оптической плотности. г), д) Сравнение нормированного изменения пропускания г) исходного и полупроводникового образцов на длине волны 540 нм, д) исходного и металлического образцов на длине волны 675 нм. Чёрными линиями показана экспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных.

Отсутствие выраженных пиков в области 625-700 нм для полупроводниковой фракции и, наоборот, отсутствие пиков в области 500-550 нм для металлической фракции подтверждает, что исследованные образцы содержат ОУНТ только одного типа проводимости.

При аппроксимации экспериментальных результатов экспоненциальной зависимостью были оценены времена релаксаций:  $\tau^{M11}_{метал.} \approx 0,6$  пс – для металлического образца и  $\tau^{S33}_{полупров.} \approx 0,8$  пс – для полупроводникового образца. Для исходного образца, содержащего смесь

нанотрубок, времена релаксаций составляли:  $\tau_{исх.}^{M11} \approx 0,3$  пс и  $\tau_{исх.}^{S33} \approx 0,3$  пс. Более короткие времена релаксаций в плёнке исходных нанотрубок связаны с присутствием дополнительных каналов релаксации благодаря взаимодействию между различными нанотрубками. Такое взаимодействие может приводить к переносу возбуждённых электронов из полупроводниковых нанотрубок в металлические. Кроме того, присутствие в плёнках из разделённых нанотрубок остаточных побочных продуктов процесса разделения также может приводить к увеличению времени релаксаций фотоэлектронных возбуждений.

Одним из методов изменения свойств одностенных углеродных нанотрубок является допирование их различными химическими веществами, смещающими уровень Ферми ОУНТ. В данной работе впервые было проведено исследование заполнения ОУНТ, разделённых по типу проводимости, хлоридом меди (CuCl).

Для осуществления переноса заряда и смещения уровня Ферми, ОУНТ заполнялись хлоридом меди газофазным методом в течении 13 часов при температуре 230 °С. После заполнения наблюдалось изменение оптических свойств плёнок ОУНТ. В спектрах оптического поглощения света п-ОУНТ наблюдалось сильное подавление первого полупроводникового перехода  $S_{11}$ , а также некоторое подавление второго перехода  $S_{22}$  (Рисунок 6а). Также, в спектрах оптического поглощения света металлической плёнки ОУНТ наблюдалось подавление оптических переходов остаточных полупроводниковых нанотрубок  $S_{11}$  и  $S_{22}$  и подавление металлических переходов  $M_{11}$  (Рисунок 6б). Данный эффект подавления поглощения света допированными ОУНТ аналогичен эффекту Бурштейна-Мосса в объёмных полупроводниках. Поскольку вещество CuCl является сильным акцептором, происходит перенос заряда с нанотрубок на хлорид меди и соответствующее опустошение электронных уровней в валентной зоне ОУНТ. Происходит смещение уровня Ферми ОУНТ в валентную зону.

При заполнении одностенных углеродных нанотрубок хлоридом меди наблюдается сдвиг частот (Рисунок 7) и изменение интенсивности (Рисунок 8) основных мод спектров резонансного комбинационного рассеяния света. Этот эффект также связан со смещением уровня Ферми вследствие явления переноса заряда между ОУНТ и хлоридом меди (Рисунок 8). Соответствующие изменения в распределении электронов по энергетическим уровням вносят изменения в электрон-фононное взаимодействие в ОУНТ, что приводит к изменению как положения, так и интенсивности мод КРС.

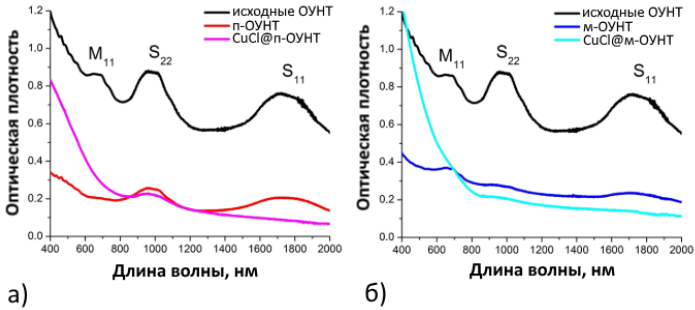


Рисунок 6. Спектры оптического поглощения света исходных дуговых ОУНТ (чёрный), а) разделённых полупроводниковых ОУНТ (красный) и заполненных хлоридом меди п-ОУНТ (пурпурный); б) разделённых металлических ОУНТ (синий) и заполненных CuCl м-ОУНТ (голубой).

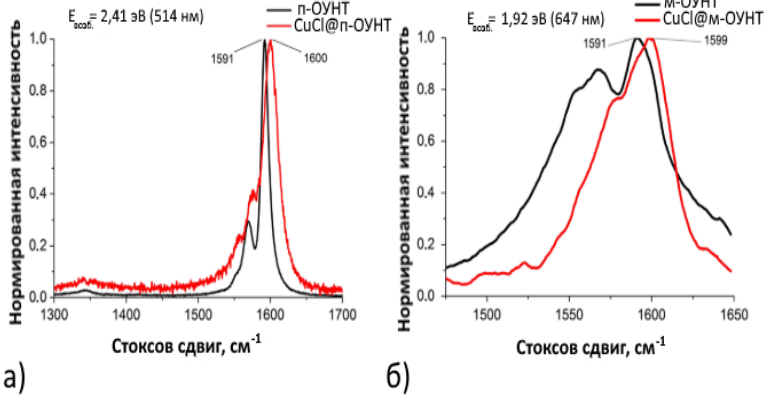


Рисунок 7. Нормированные спектры КРС в области тангенциальных мод а) полупроводниковых нанотрубок при длине волны возбуждения 514 нм; б) для металлических нанотрубок при длине волны возбуждения 647 нм.



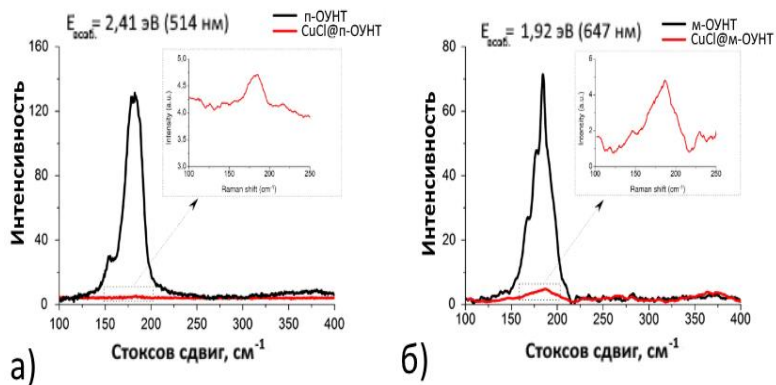


Рисунок 8. Радиальные дыхательные моды ОУНТ до (чёрные линии) и после (красные линии) заполнения хлоридом меди а) для полупроводниковых и б) металлических нанотрубок.

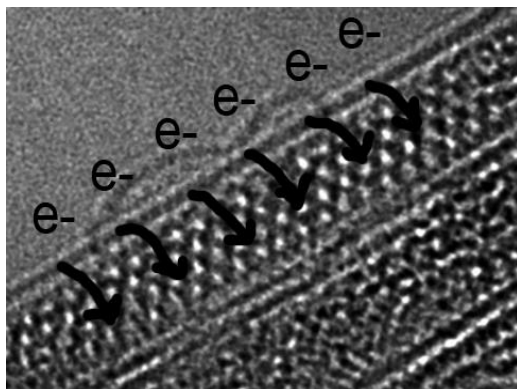


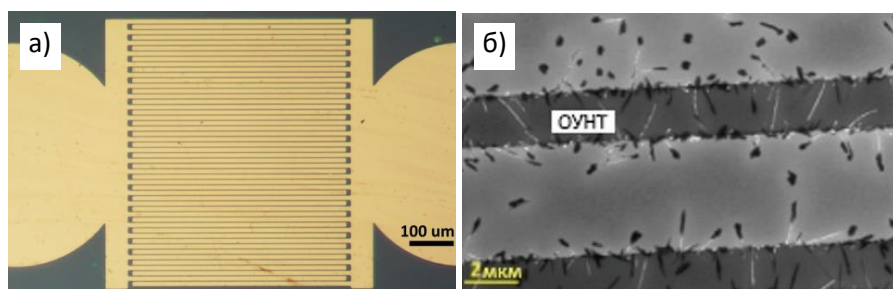
Рисунок 9. Изображение одностенной углеродной нанотрубки со сформированным внутри нее одномерным кристаллом хлорида меди, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Стрелками схематически показано направление переноса заряда с нанотрубки на CuCl, являющийся акцептором электронов.

В главе 4 рассматриваются автоэмиссионные свойства разделённых по типу проводимости одностенных углеродных нанотрубок, а также сенсорные свойства полупроводниковых ОУНТ.

Недавно проведённые расчёты с помощью теории функционала электронной плотности показали возможность взаимодействия полупроводниковых нанотрубок с радикалами хлорфенола и 2-хлорфенола (2-ХФ). Эти вещества являются прекурсорами при создании полихлорированных дибензо-р-диоксинов и дибензофуранов, которые известны как опасные загрязняющие вещества. 2-хлорфенол широко используется в различных областях промышленности, хотя и является очень токсичным, канцерогенным веществом. Ввиду отсутствия экономически эффективных решений для детектирования этих веществ, было предложено исследовать возможность использования разделённых полупроводниковых нанотрубок для этих целей.

В диссертационной работе был изготовлен транзистор на встречно-штырьевых контактах (ВШК) на основе разделённых полупроводниковых нанотрубок и исследованы его сенсорные свойства на вещество 2-хлорфенол.

На рисунке 10 показаны изображения структуры ВШК с полупроводниковыми ОУНТ, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).



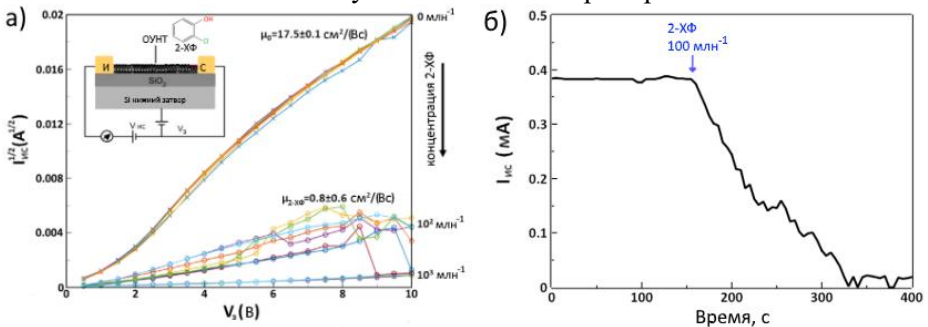
**Рисунок 10. Изображения транзисторного устройства. а) Фотография встречно-штырьевых контактов. б) Увеличенное изображение, полученное с помощью СЭМ. Видимые нити – одностенные углеродные нанотрубки.**

Из изображений СЭМ было оценено среднее число одностенных углеродных нанотрубок, приходящихся на устройство как  $N_{\text{ОУНТ}} \approx 120 \text{ мкм}^{-2}$ . Работа сенсорного устройства была протестирована в атмосфере чистого азота  $\text{N}_2$  для того, чтобы исключить эффекты влияния кислорода и воды на транспортные свойства. Для вычисления подвижности носителей заряда  $\mu$  можно воспользоваться следующей формулой (1):

$$I_{ис} = \frac{\mu C_i W}{2 L} (V_3 - V_n)^2, \quad (1)$$

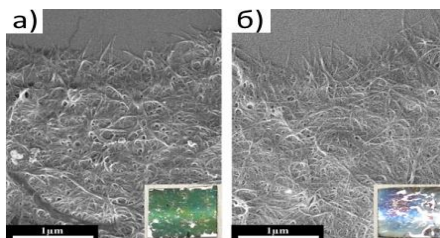
где  $I_{ис}$  – ток между истоком и стоком,  $V_3$  – напряжение на затворе,  $V_n$  – пороговое напряжение,  $W$ ,  $L$  и  $C_i$  – ширина, длина и ёмкость канала соответственно. Вычисленная с помощью формулы (1) подвижность носителей заряда составила  $\mu_0 = 17,5 \pm 0,1 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ .

При воздействии 2-хлорфенола на сенсор, наблюдалось резкое уменьшение тока  $I_{ис}$  (Рисунок 11 б), а также уменьшение угла наклона зависимости  $\sqrt{I_{ис}}$  от напряжения на затворе (Рисунок 11 а). При  $V_3 = V_{ис} = 10 \text{ В}$  ток уменьшался приблизительно в 25 раз. При этом наблюдались значительные статистические флуктуации значений тока  $I_{ис}$ . Эффективное уменьшение подвижности носителей заряда в приборе достигала значений  $\mu_{2-ХФ} = 0,8 \pm 0,6 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$  после воздействия  $100 \text{ млн}^{-1}$  2-ХФ (миллионных долей,  $10000 \text{ млн}^{-1} = 1\%$ ). Характерное время отклика сенсора составляло около 150 секунд (Рисунок 11 б). Устройство сенсора позволяет восстановить его характеристики до первоначальных значений с помощью нагрева. Оценивая уровень шума, можно сделать вывод о возможной максимальной чувствительности прибора к  $10 \text{ млн}^{-1}$  2-ХФ.

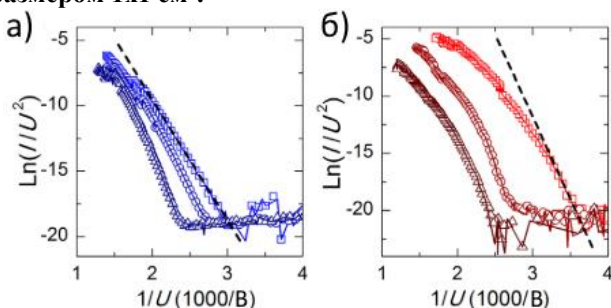


**Рисунок 11. Отклик сенсора в атмосфере азота и после воздействия 2-ХФ.**  
 а) Изменение подвижности носителей заряда в зависимости от концентрации 2-ХФ. На вставке показана схема устройства сенсора и изображение молекулы 2-хлорфенола. б) Уменьшение тока между истоком и стоком со временем при воздействии 2-ХФ в концентрации  $100 \text{ млн}^{-1}$ .

В главе 4 также описано исследование автоэлектронной эмиссии (АЭ) одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Исследования тонких плёнок ОУНТ на кремниевых подложках (Рисунок 12) проводились с помощью сканирующей автоэмиссионной микроскопии в сверхвысоком вакууме.



**Рисунок 12.** Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): а) металлических и б) полупроводниковых плёнок ОУНТ. На вставках показаны фотографии плёнок на кремниевых подложках размером  $1 \times 1 \text{ см}^2$ .



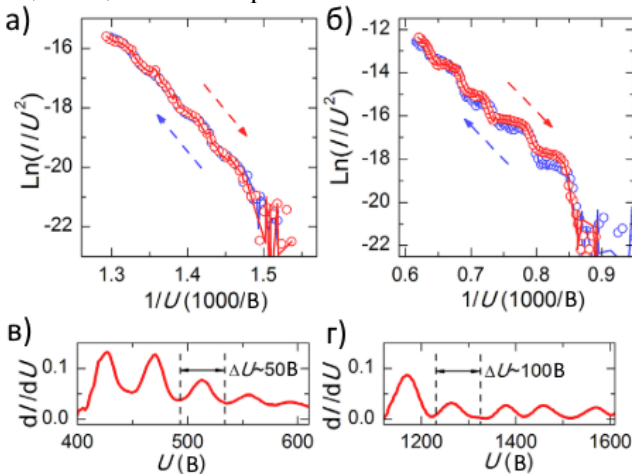
**Рисунок 12.** Вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма, полученные из локальных эмиссионных центров а) металлических и б) полупроводниковых плёнок ОУНТ.

В измеренных вольт-амперных характеристиках полупроводниковых нанотрубок прослеживалась нелинейная зависимость  $\text{Ln}(I/U^2)$  от  $1/U$ , обычно называемая «насыщенной» ВАХ (Рисунок 12 б). У металлических нанотрубок вольт-амперные характеристики имели более линейный характер (Рисунок 12 а). Полупроводниковые ОУНТ имеют большее электрическое сопротивление, и во время эмиссии в них могут возникать существенно большие скачки напряжений. Такие скачки могут вызывать насыщение ВАХ и отклонение от классической теории Фаулера-Нордгейма (ФН).

В некоторых из эмиссионных центров нанотрубок наблюдались своеобразные осциллирующие ВАХ. При этом такие зависимости наблюдались как в плёнках полупроводниковых, так и в плёнках металлических нанотрубок. При приложении к образцу токов более 1 мкА, вольт-амперные характеристики приобретали вид осциллирующей зависимости силы тока при уменьшении напряжения (Рисунок 13). В

зависимости  $dI/dV$  также наблюдались систематические осцилляции с периодом  $\Delta U$  в диапазоне от 20 до 100 В для различных эмиссионных центров (Рисунок 13 в,г). Исходя из периодичности осцилляций, предполагается, что в данном случае эмиссия наблюдается с одиночной нанотрубки. Предполагается, что происхождение осцилляций в одиночной нанотрубке может быть связано с модифицированным механизмом АЭ, который отличается от стандартного механизма Фаулера-Нордгейма туннелирования через одиночный энергетический барьер, образованный на вершине нанотрубки. Одним из наиболее вероятных объяснений периодических осцилляций ВАХ является явление кулоновской блокады в одиночной ОУНТ. Слабая связь между эмиттером и катодом, необходимая для возникновения кулоновской блокады, в нашем случае может возникать из-за наличия остаточных поверхностно-активных веществ, препятствующих контакту эмитирующей нанотрубки с остальной плёнкой.

Следует отметить, что АЭ с наличием кулоновской блокады в осциллирующих ВАХ также наблюдалась для коротких ОУНТ в работах других научных групп. Было показано, что кулоновская блокада, как и в данной работе, может наблюдаться при комнатной температуре с периодом осцилляций  $\sim 10$  В при максимальном токе 10 мкА.



**Рисунок 13.** а), б) Примеры осциллирующих зависимостей ФН для двух различных эмиссионных центров плёнок ОУНТ. Пунктирные стрелки указывают направление изменения величины напряжения. в), г) Зависимости  $dI/dV$  для ВАХ, измеренных в а) и б) соответственно.

## Основные результаты:

1. Разработана основанная на комплексной лазерной оптической спектроскопии методика идентификации фракций нанотрубок большого диаметра (до 2,3 нм), впервые разделенных по типу проводимости методом водно-полимерных фаз. Оценена чистота полупроводниковой и металлической фракций, составившая 98%.
2. Исследована кинетика релаксации фотоэлектронных возбуждений в плёнках из одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости методом водно-полимерных фаз. Полученные спектральные профили фотооткликов согласуются со спектрами поглощения в невозбуждённом состоянии. Оценены времена релаксации фотовозбуждений для пленок, сформированных из металлических ( $\tau^{M11}_{метал.} = 0,6$  пс) и полупроводниковых ( $\tau^{S33}_{полупров.} \approx 0,8$  пс) одностенных углеродных нанотрубок.
3. Проведено исследование заполнения выделенных полупроводниковых и металлических нанотрубок хлоридом меди - акцептором электронов. Получены спектры резонансного комбинационного рассеяния света, подтверждающие заполнение нанотрубок и смещение уровня Ферми в них.
4. На основе пленки из выделенных полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок создан прототип газового сенсора транзисторного типа для детектирования вещества 2-хлорфенол. Измерены подвижности носителей заряда в исходном состоянии сенсора ( $\mu_0 = 17,5 \pm 0,1$  см<sup>2</sup> (В·с)<sup>-1</sup>) и при воздействии 2-хлорфенола в концентрации 100 ppm ( $\mu_{2-хф} = 0,8 \pm 0,6$  см<sup>2</sup> (В·с)<sup>-1</sup>). Минимальная возможная концентрация 2-хлорфенола для формирования отклика сенсора составила 10 ppm. Время отклика прибора составило 150 секунд.
5. Исследована автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Для металлических одностенных углеродных нанотрубок получены линейные в координатах Фаулера-Нордгейма вольт-амперные характеристики. Для полупроводниковых нанотрубок в полученных ВАХ наблюдалась нелинейность, связанная с большим электрическим сопротивлением полупроводниковых ОУНТ, а также с возникновением зоны обеднения, из-за проникновения электрического поля в окончания эмитирующих ОУНТ.

### Список публикаций по теме диссертации:

1. **Eremina V.A.**, Fedotov P.V., Obraztsova E.D. “Copper chloride functionalization of semiconducting and metallic fractions of single-walled carbon nanotubes”, Journal of Nanophotonics (2015), 10 (1), 012515.
2. Fedotov P.V., **Eremina V.A.**, Tonkikh A.A., Chernov A.I., and Elena D. Obraztsova “Enhanced optical transparency of films formed from sorted metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes filled with CuCl”, Physica Status Solidi (b) (2016), 253 (12), 2400-2405.
3. **Eremina V.A.**, Obraztsov P.A., Fedotov P.V., Chernov A.I., and Elena D. Obraztsova “Separation and optical identification of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes”, Physica Status Solidi (b) (2017), 254 (5) 1600659 (1-6).
4. Chernov A.I., **Eremina V.A.**, Shook J., Collins A., Walke P., Fedotov P.V., Zakhidov A.A., and Elena D. Obraztsova “Field Effect Transistor Based on Solely Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes for the Detection of 2-Chlorophenol”, Physica Status Solidi (b) (2017), 1700139 (1-5).
5. Kleshch V.I., **Eremina V.A.**, Serbun P., Orekhov A.S., Lützenkirchen-Hecht D., Obraztsova E.D., and Alexander N. Obraztsov “A comparative study of field emission from semiconducting and metallic single-walled carbon nanotube planar emitters”, Physica Status Solidi (b) (2017), 1700268 (1-5).
6. Liaw D.J., Arutyunyan N.R., Chiang W.-H., **Eremina V.A.**, Kharitonova P., and Elena D. Obraztsova “Thermal and Optical Properties of Polyimide Films with Dispersed SWCNTs for Laser Applications”, Physica Status Solidi (b) (2017), 1700283 (1-6).

Данные статьи опубликованы в рецензируемых журналах.

### Тезисы докладов конференций:

1. **В.А. Ерёмина**, П.В. Федотов, Е.Д. Образцова “Исследование селективно выращенных одностенных углеродных нанотрубок”, Книга тезисов 3ей Международной Школы-конференции для Молодых Учёных «Современные проблемы физики и технологий», МИФИ, Москва, 10-13.04.2014, стр. 168.
2. **V.A. Eremina**, P.V. Fedotov, E.D. Obraztsova, “The Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Arc Discharge Technique by Type of

- Conductivity”, Book of abstracts of IV International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics”, Huhmari (Finland), August 2014, p. 84.
3. **В.А. Ерёмкина**, В.И. Сысоев, П.В. Федотов, Л.Г. Булушева, Е.Д. Образцова «Газовые сенсоры на основе разделённых по проводимости одностенных углеродных нанотрубок», Книга тезисов Научной школы-конференции для молодых учёных «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты», Москва, 30.11-4.12.2015, стр. 100.
  4. **В.А. Ерёмкина** «Спектроскопия комбинационного рассеяния света полупроводниковой и металлической фракций одностенных углеродных нанотрубок», Книга тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», 11-15.04.2016, том 2, стр. 90.
  5. **V.A. Eremina**, P.A. Obraztsov, E.D. Obraztsova “Semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes as ultrafast saturable absorbers”, Book of abstracts of International School of Young Scientists “Nanocarbon for optics and electronics”, Kaliningrad, July 2016, p. 80.
  6. **V.A. Eremina**, P.V. Fedotov, E.D. Obraztsova “Separation of semiconducting and metallic large diameter single-walled carbon nanotubes via aqueous two-phase extraction”, Book of abstracts of V International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics”, Lappeenranta (Finland), August 2016, p. 85.
  7. **В.А. Ерёмкина** «Разделение одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости с помощью метода водно-полимерных фаз», Книга тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», 10-14.04.2017.
  8. **V.A. Eremina**, A.I. Chernov, J. Shook, A. Zakhidov, E.D. Obraztsova “Sorted semiconducting single-walled carbon nanotubes for transistor sensor applications”, Book of abstract of Sixth International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 19-24 March 2017, Krasnaya Polyana, Sochi, Russia, pg. 47.
  9. Bagdasarova K.A., **Eremina V.A.**, Obraztsova E.A., Bondarenko G.N., Obraztsova E.D. “Purification of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes”, Book of abstract of Sixth International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 19-24 March 2017, Krasnaya Polyana, Sochi, Russia, pg. 46.