

## Кислородные дефекты в одностенных углеродных нанотрубках для источников излучения в ближнем инфракрасном диапазоне

© Т.В. Ерёмин<sup>1</sup>, В.А. Ерёмкина<sup>1</sup>, Е.Д. Образцова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт,  
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

e-mail: timaeremin@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.12.2022 г.

В окончательной редакции 03.12.2022 г.

Принята к публикации 19.12.2022 г.

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) обнаружен новый пик с увеличенной интенсивностью, который возникает при облучении нанотрубок УФ излучением в присутствии гипохлорита натрия. На основании спектроскопических данных сделано заключение, что новый пик ФЛ связан с кислородными дефектами в структуре ОУНТ. Изучено влияние кислотности окружающей среды на оптические свойства ОУНТ, допированных кислородом (О-ОУНТ), обнаружена повышенная чувствительность нового пика ФЛ к pH среды; сделан вывод о критической важности использования pH-нейтральной среды при создании источников ИК излучения на основе О-ОУНТ.

**Ключевые слова:** одностенные углеродные нанотрубки, фотолюминесценция, локализованный экситон, кислотность, источник ИК излучения.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54547.4365-22

### Введение

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) — квазиодномерные цилиндрические углеродные структуры, демонстрирующие стабильную экситонную люминесценцию даже при комнатной температуре [1]. Зависимость длины волны излучаемого света от хиральности ОУНТ, обозначаемой хиральными индексами  $(n, m)$ , теоретически позволяет использовать ОУНТ для создания источников излучения практически с любой желаемой длиной волны в диапазоне от 800 до 2500 nm [2]. Однако ОУНТ обладают удивительно низким для прямого полупроводника квантовым выходом фотолюминесценции, который составляет всего несколько процентов, что ограничивает возможности использования ОУНТ для создания источников излучения [1]. Существуют две основных причины низкого квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) ОУНТ: а) свободный дрейф экситонов, приводящий к гашению люминесценции на концах ОУНТ и других центрах гашения ФЛ [3], и б) наличие в энергетическом экситонном спектре ОУНТ тёмного экситонного состояния, имеющего меньшую энергию, чем светлый экситон [4].

Один из возможных способов разрешения этих ограничений заключается во внедрении нульмерных квантовых дефектов в структуру ОУНТ за счет ковалентного присоединения функциональных групп к их поверхности [5–8]. Наличие функциональной группы приводит к искажению локального потенциала, в котором экситоны могут иметь состояния, отличные от экситонных состояний в недопированной части ОУНТ [5–38]. Экситоны,

локализованные в искусственно созданном дефектном потенциале, не дрейфуют вдоль ОУНТ и не подвержены рассеянию на центрах тушения ФЛ. Кроме того, энергетический зазор между светлыми и тёмными экситонными состояниями в локальном потенциале может быть меньше, чем в нефункционализированной области ОУНТ [23,32]. В совокупности эти факторы приводят к увеличению яркости экситонной люминесценции ОУНТ, что делает функционализированные ОУНТ перспективным материалом для создания источников ИК излучения в ближней ИК области [15,39,40].

В контексте создания ИК источников на основе ОУНТ немаловажную роль играет не только непосредственно способность ОУНТ излучать интенсивный свет, но и чувствительность оптических свойств ОУНТ к локальной окружающей среде. Действительно, влияние локальной окружающей среды на экситонную люминесценцию недопированных ОУНТ достаточно подробно исследовано [41–44]. В частности, установлено, что яркость фотолюминесценции ОУНТ достаточно сильно зависит от кислотности окружающей среды [45,46]. Перспективность ОУНТ с внедренными нульмерными квантовыми дефектами в качестве источника света в ближнем ИК диапазоне делает актуальным вопрос о чувствительности нульмерных экситонов к локальной окружающей среде, в частности, к кислотности среды.

В настоящей работе мы оптимизировали метод кислородного допирования ОУНТ, что позволило увеличить яркость ФЛ ОУНТ. Мы впервые исследовали влияние кислотности среды на яркость ФЛ одномерных и нуль-

мерных экситонов в ОУНТ, функционализированных кислородом. Была обнаружена повышенная чувствительность экситонных уровней, внедрённых кислородным допированием, к условиям локальной окружающей среды по сравнению со свободно дрейфующими экситонами.

## Материалы и методы

В качестве исходного материала использовался коммерчески доступный порошок ОУНТ (CoMoCat). ОУНТ были суспендированы в 2% водном растворе поверхностно-активного вещества (лаурилсульфат натрия), после чего была проведена ультразвуковая обработка суспензии в течение 4 h. Для отделения одиночных ОУНТ от пучков было проведено ультрацентрифугирование суспензии при ускорении 100000 g в течение 1 h. Супернатант использовался для дальнейшей работы.

Технология функционализации ОУНТ кислородом в данной работе основана на методе, опубликованном в [9]. Для подготовки к функционализации полученная суспензия ОУНТ разбавлялась дистиллированной водой в 10 раз для обеспечения концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) на уровне 0.2%. К 1 ml суспензии, находящейся в кварцевой кювете, добавлялось 50  $\mu$ l водного раствора гипохлорита натрия (NaOCl ГОСТ А, разведенный в дистиллированной воде в  $10^5$  раз). После этого кювета помещалась в бактерицидную камеру с ультрафиолетовой лампой J-10 Ozone мощностью 10 W (UVL, Россия). Степень функционализации регулировалась временем облучения суспензии УФ излучением.

Спектры ФЛ регистрировались ИК детектором InGaAs при возбуждении перестраиваемым титан-сапфировым лазером с длиной волны 840 nm. Спектры оптического поглощения света набраны на оптическом пути, равном 5 mm. Для регистрации спектров КРС кювета с суспензией размещалась под углом 10–15% к горизонтали, фокусное расстояние подбиралось так, чтобы лазерная перетяжка располагалась на расстоянии 2–3 mm от верхней грани. Спектры КРС регистрировались при длине волны возбуждающего излучения, равной 532 nm.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены спектры ФЛ исходных ОУНТ (чёрная линия) и О-ОУНТ, полученных при различной длительности реакции функционализации. По мере увеличения длительности УФ облучения наблюдается подавление ФЛ пика с положением 980 nm, соответствующего излучательной рекомбинации экситона, свободно дрейфующего вдоль одномерной ОУНТ (1D). Кроме того, в допированных ОУНТ наблюдается новый фотолуминесцентный пик 0D с длиной волны 1130 nm, интенсивность которого растёт в течение первых 25 min облучения УФ, а потом начинает

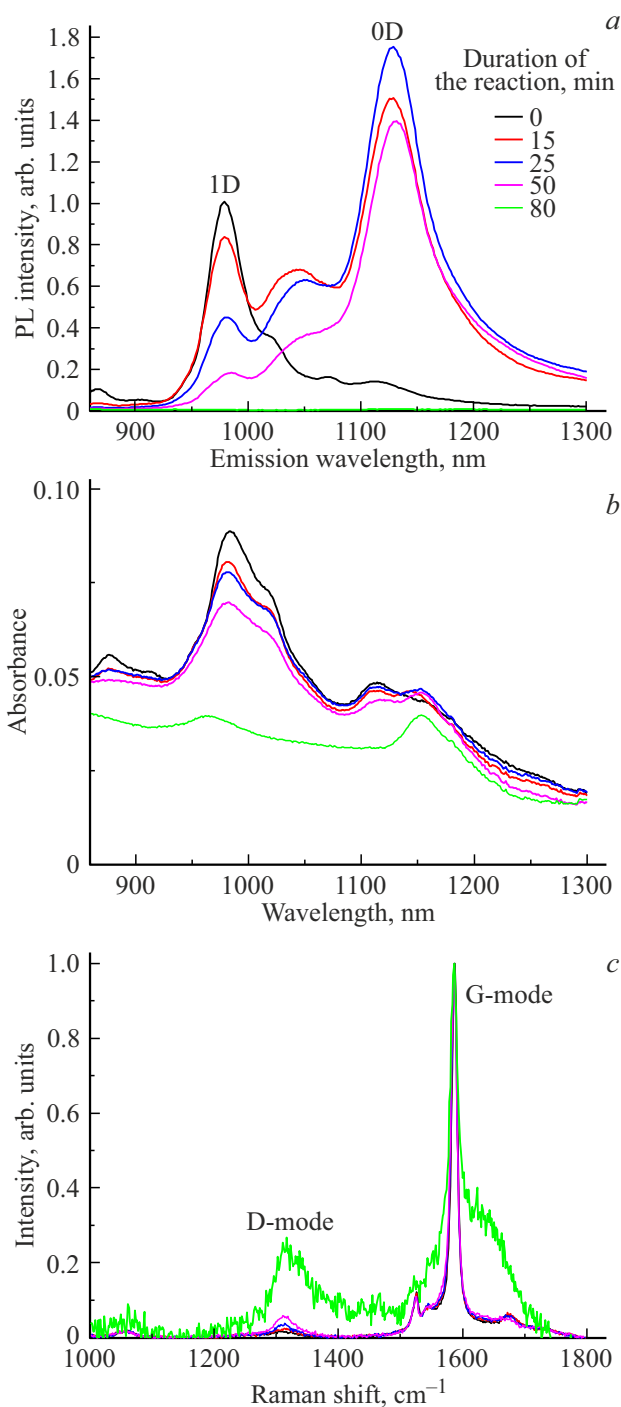
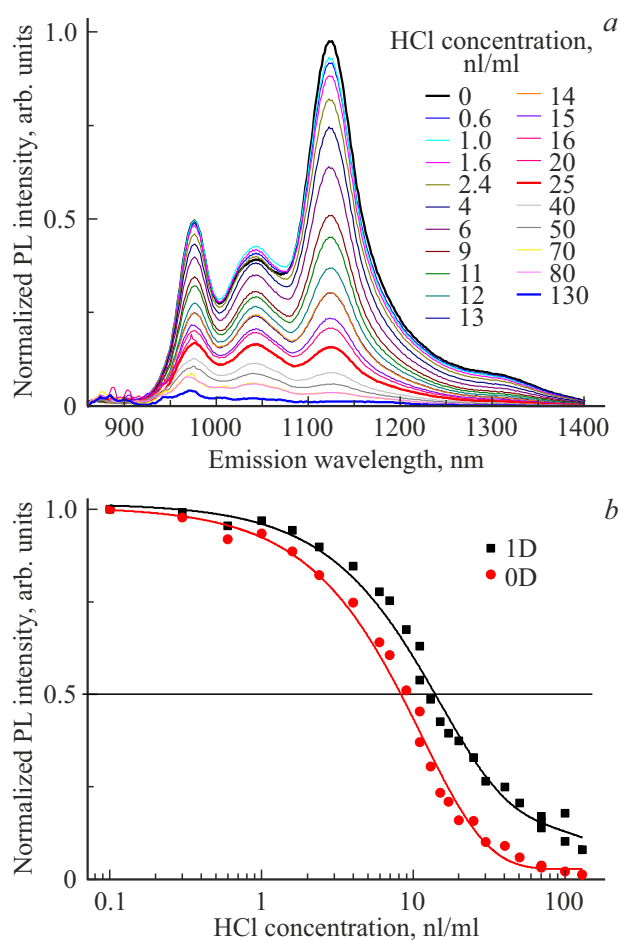


Рис. 1. ФЛ (*a*), ОПС (*b*), КРС (*c*) спектры ОУНТ при различных длительностях реакции функционализации кислородом.

уменьшаться. Спектральное положение этого пика соответствует ранее полученным экспериментально и вычисленным теоретически значениям для энергии экситонов, локализованных в нульмерном дефектном потенциале в окрестности атома кислорода, ковалентно присоединённого к поверхности ОУНТ-(6,5) [5,36]. Также в спектрах допированных ОУНТ наблюдается менее выраженная спектральная особенность с положением 1050 nm, что



**Рис. 2.** (а) спектры ФЛ О-ОУНТ до и после добавления соляной кислоты в различных концентрациях в суспензию, (б) зависимость интенсивности 1D и 0D ФЛ пиков от концентрации соляной кислоты.

соответствует излучательной рекомбинации нульмерных экситонных состояний в О-ОУНТ-(6,4).

В спектрах оптического поглощения света в ОУНТ также наблюдается появление новой спектральной особенности при легировании кислородом (рис. 1, *b*), спектральное положение которой близко к положению ФЛ пика 0D. Однако зависимость амплитуды нового пика ОПС от длительности реакции не демонстрирует перегиба в районе 25 min, а продолжает расти. Так, после 80 min реакции в спектрах ОПС наиболее чётко выражен новый пик ОПС в области 1140–1150 nm, в то время как сигнал ФЛ соответствующего образца неотличим от шума детектора (рис. 1, *a*, зелёная линия).

Связь новых спектральных особенностей в спектрах ФЛ и ОПС с кислородными дефектами в структуре ОУНТ также подтверждает спектроскопия КРС. На рис. 1, *c* представлены спектры КРС суспензии исходных и в различной степени функционализированных ОУНТ. С увеличением длительности реакции функционализации кислородом наблюдается рост дефектной (D) моды

по сравнению с тангенциальной (G) модой, что свидетельствует об увеличении плотности дефектов на ОУНТ

Для исследования чувствительности ФЛ 0D экситонов к кислотности окружающей среды в суспензии О-ОУНТ добавлялась соляная кислота (HCl). На рис. 2, *a* представлены спектры фотолуминесценции суспензий О-ОУНТ с различной концентрацией соляной кислоты. При увеличении концентрации HCl происходит подавление как 0D, так и 1D ФЛ пиков, однако изменения в длинноволновой части спектра более выраженные. Действительно, если до добавления соляной кислоты 0D пик примерно в 2 раза более интенсивный, чем 1D пик, то при концентрации HCl на уровне 25 nl/ml эти пики имеют примерно одинаковую интенсивность, а при очень высокой концентрации HCl (130 nl/ml) пик 0D практически полностью подавлен, в то время как 1D пик по-прежнему наблюдается.

Существенная разница в чувствительности 1D и 0D экситонных переходов к кислотности окружающей среды более наглядно представлена на рис. 2, *b*, где построена зависимость интенсивностей этих пиков от концентрации соляной кислоты в суспензии.

Обнаруженное явление зависимости интенсивности ФЛ пиков от кислотности среды может быть положено в основу полностью оптических pH-сенсоров. С другой стороны, полученные данные указывают на то, что необходимо учитывать высокую чувствительность 0D экситонов к кислотности локальной окружающей среды при создании источников ИК излучения на основе О-ОУНТ.

## Заключение

В настоящей работе мы оптимизировали метод функционализации ОУНТ и продемонстрировали возможность увеличения яркости ФЛ ОУНТ за счет внедрения нульмерных квантовых дефектов в их структуру. Мы впервые обнаружили повышенную чувствительность нульмерных экситонов в ОУНТ к кислотности среды, что должно учитываться при создании источников излучения в области ближнего ИК. Кроме того, эффект зависимости соотношения 1D и 0D экситонных пиков в ФЛ спектрах О-ОУНТ от кислотности среды может быть использован для создания полностью оптических pH-сенсоров.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-32-70012. Исследования методом КРС проведены при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-72-20050.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y.J. Miyauchi. *Mater. Chem. C*, **1** (40), 6499 (2013). DOI: 10.1039/c3tc00947e
- [2] R.B. Weisman, S.M. Bachilo. *Nano Lett.*, **3** (9), 1235 (2003). DOI: 10.1021/nl034428i
- [3] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet. *ACS Nano*, **4** (12), 7161 (2010). DOI: 10.1021/nn101612b
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58** (1), 719 (2007). DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104628
- [5] S. Ghosh, S.M. Bachilo, R.A. Simonette, K.M. Beckingham, R.B. Weisman. *Science*, **330** (6011), 1656 (2010). DOI: 10.1126/science.1196382
- [6] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, K. Matsuda. *Nat. Photonics*, **7** (9), 715 (2013). DOI: 10.1038/nphoton.2013.179
- [7] Y. Piao, B. Meany, L.R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G.C. Schatz, Y. Wang. *Nat. Chem.*, **5** (10), 840 (2013). DOI: 10.1038/nchem.1711
- [8] T. Shiraki, T. Shiraishi, G. Juhász, N. Nakashima. *Sci. Rep.*, **6**, 28393 (2016). DOI: 10.1038/srep28393
- [9] C.W. Lin, S.M. Bachilo, Y. Zheng, U. Tsedev, S. Huang, R.B. Weisman, A.M. Belcher. *Nat. Commun.*, **10** (1), (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-10917-3
- [10] Y. Iizumi, M. Yudasaka, J. Kim, H. Sakakita, T. Takeuchi, T. Okazaki. *Sci. Rep.*, **8** (1), 1 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-24399-8
- [11] H. Kwon, M. Kim, B. Meany, Y. Piao, L.R. Powell, Y. Wang. *Phys. J. Chem. C*, **119** (7), 3733 (2015). DOI: 10.1021/jp509546d
- [12] J. Ramirez, M.L. Mayo, S. Kilina, S. Tretiak. *Chem. Phys.*, **413**, 89 (2013). DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.10.010
- [13] N.F. Hartmann, S.E. Yalcin, L. Adamska, E.H. Hároz, X. Ma, S. Tretiak, H. Htoon, S.K. Doorn. *Nanoscale*, **7** (48), 20521 (2015). DOI: 10.1039/c5nr06343d
- [14] S. Kilina, J. Ramirez, S. Tretiak. *Nano Lett.*, **12** (5), 2306 (2012). DOI: 10.1021/nl300165w
- [15] A.H. Brozena, M. Kim, L.R. Powell, Y.H. Wang. *Nat. Rev. Chem.*, **3** (6), 375 (2019). DOI: 10.1038/s41570-019-0103-5
- [16] B.J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S.K. Doorn, S. Tretiak. *Acc. Chem. Res.*, **53** (9), 1791 (2020). DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00210
- [17] H. Kwon, M. Kim, B. Meany, Y. Piao, L.R. Powell, Y. Wang. *J. Phys. Chem. C*, **119** (7), 3733 (2015). DOI: 10.1021/jp509546d
- [18] X. He, L. Sun, B.J. Gifford, S. Tretiak, A. Piryatinski, X. Li, H. Htoon, S.K. Doorn. *Nanoscale*, **11** (18), 9125 (2019). DOI: 10.1039/c9nr02175b
- [19] S. Settele, F.J. Berger, S. Lindenthal, S. Zhao, A. Ali, E. Yumin, N.F. Zorn, A. Asyuda, M. Zharnikov, A. Högele, J. Zaumseil. *Nat. Commun.*, (2021), 1 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-22307-9
- [20] A.H. Brozena, J.D. Leeds, Y. Zhang, J.T. Fourkas, Y. Wang. *ACS Nano*, **8** (5), 4239 (2014). DOI: 10.1021/nn500894p
- [21] T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima. *Acc. Chem. Res.*, **53** (9), 1846 (2020). DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00294
- [22] B.J. Gifford, X. He, M. Kim, H. Kwon, A. Saha, A.E. Sifain, Y. Wang, H. Htoon, S. Kilina, S.K. Doorn, S. Tretiak. *Chem. Mater.*, **31** (17), 6950 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01438
- [23] Y. Kim, K.A. Velizhanin, X. He, I. Sarpkaya, Y. Yomogida, T. Tanaka, H. Kataura, S.K. Doorn, H. Htoon. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (6), 1423 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b03732
- [24] H. Onitsuka, T. Fujigaya, N. Nakashima, T. Shiraki. *Chem. — A Eur. J.*, **24** (37), 9393 (2018). DOI: 10.1002/chem.201800904
- [25] M. Nutz, J. Zhang, M. Kim, H. Kwon, X. Wu, Y. Wang, A. Högele. *Nano Lett.*, **19** (10), 7078 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02553
- [26] X. He, N.F. Hartmann, X. Ma, Y. Kim, R. Ihly, J.L. Blackburn, W. Gao, J. Kono, Y. Yomogida, A. Hirano, T. Tanaka, H. Kataura, H. Htoon, S.K. Doorn. *Nat. Photonics*, **11** (9), 577 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2017.119
- [27] A. Saha, B.J. Gifford, X. He, G. Ao, M. Zheng, H. Kataura, H. Htoon, S. Kilina, S. Tretiak, S.K. Doorn. *Nat. Chem.*, **10**, 1089 (2018). DOI: 10.1038/s41557-018-0126-4
- [28] X. Ma, N.F. Hartmann, J.K.S. Baldwin, S.K. Doorn, H. Htoon. *Nat. Nanotechnol.*, **10** (8), 671 (2015). DOI: 10.1038/nnano.2015.136
- [29] M.E. Sykes, M. Kim, X. Wu, G.P. Wiederrecht, L. Peng, Y.H. Wang, D.J. Gosztola, X. Ma. *ACS Nano*, **13** (11), 13264 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b06279
- [30] H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, B. Meany, Y. Guo, G.C. Schatz, Y. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (21), 6878 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b03618
- [31] X. He, K.A. Velizhanin, G. Bullard, Y. Bai, J.-H. Olivier, N.F. Hartmann, B.J. Gifford, S. Kilina, S. Tretiak, H. Htoon, M.J. Therien, S.K. Doorn. *ACS Nano*, (July), acsnano.8b02909 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b02909
- [32] N.F. Hartmann, K.A. Velizhanin, E.H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon, S.K. Doorn. *ACS Nano*, **10** (9), 8355 (2016). DOI: 10.1021/acsnano.6b02986
- [33] M. Iwamura et al. *ACS Nano*, **8** (11), 11254 (2014). DOI: 10.1021/nn503803b
- [34] T. Shiraishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima. *J. Phys. Chem. C*, **120** (29), 15632 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07841
- [35] X. Ma, J.K.S. Baldwin, N.F. Hartmann, S.K. Doorn, H. Htoon. *Adv. Funct. Mater.*, **25** (39), 6157 (2015). DOI: 10.1002/adfm.201502580
- [36] X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S.E. Yalcin, S. Tretiak, S.K. Doorn, H. Htoon. *Nat. Nanotechnol.*, **7** (July), 1 (2015). DOI: 10.1038/nnano.2011.227
- [37] C.F. Chiu, W.A. Saidi, V.E. Kagan, A. Star. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (13), 4859 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b00390
- [38] N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda, Y. Miyauchi. *Nat. Commun.*, **6**, 1 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9920
- [39] J. Zaumseil. *Adv. Opt. Mater.*, **10** (2), (2022). DOI: 10.1002/adom.202101576
- [40] X. He, H. Htoon, S.K. Doorn, W.H.P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, C. Voisin. *Nat. Mater.*, **17** (8), 663 (2018). DOI: 10.1038/s41563-018-0109-2
- [41] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M.S. Strano, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (14), 1 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.147406

- [42] F. Wang, M.Y. Sfeir, L. Huang, X.M.H. Huang, Y. Wu, J. Kim, J. Hone, S. O'Brien, L.E. Brus, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **96** (16), 1 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.167401
- [43] J.G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, B. Lounis. *ACS Nano*, **3** (8), 2153 (2009). DOI: 10.1021/nn9003956
- [44] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **442** (4–6), 394 (2007). DOI: 10.1016/j.cplett.2007.06.018
- [45] T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura. *Phys. Rev. B — Condens. Matter Mater. Phys.*, **87** (16), 165430 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165430
- [46] T. Eremin, E. Obraztsova. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, **255** (1), 1700272 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201700272