

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Образцова Елена Дмитриевна

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Структура одностенных углеродных нанотрубок	14
1.2. Оптические методы исследования одностенных углеродных нанотрубок	19
1.2.1. Спектроскопия оптического поглощения света.....	20
1.2.2. Фотолюминесцентная спектроскопия одностенных углеродных нанотрубок	23
1.2.3. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	23
1.2.4. Лазерная оптическая спектроскопия с временным разрешением.....	32
1.3. Сортировка одностенных углеродных нанотрубок	36
1.3.1. Ион-обменная хроматография	37
1.3.2. Метод градиентного ультрацентрифугирования.....	39
1.3.3. Разделение нанотрубок в органических растворителях с помощью полимеров и малых молекул	41
1.3.4. Гелевая хроматография	42
1.3.5. Метод разделения ОУНТ с помощью липкой ленты	44
1.3.6. Метод водно-полимерных фаз.....	44
1.4. Электрофизические свойства ОУНТ	47
1.4.1. Транспорт носителей заряда в одностенных углеродных нанотрубках	47
1.4.2. Кулоновская блокада	48
1.4.3. Модель Томонаги-Латтинжера.....	50
1.4.4. Автоэлектронная эмиссия ОУНТ	52

1.4.5. Газовые сенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок ..	53
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	55
2.1. Исследованные типы ОУНТ.....	55
2.2. Формирование сред на основе ОУНТ	55
2.3. Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций одностенных углеродных нанотрубок	56
2.4. Заполнение ОУНТ хлоридом меди.....	57
2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	57
2.6. Спектроскопия оптического поглощения света.....	57
2.7. Установка для оптической лазерной спектроскопии с временным разрешением	58
2.8. Четырёх-контактный метод измерения поверхностного электрического сопротивления	58
2.9. Изготовление сенсоров транзисторного типа на основе ОУНТ.....	58
2.10. Автоэлектронная эмиссия.....	59
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛЁННЫХ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	61
3.1. Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций одностенных углеродных нанотрубок	62
3.2. Исследование кинетики релаксаций фотоэлектронных возбуждений в ОУНТ, разделённых по типу проводимости	70
3.3. Исследование оптических свойств полупроводниковых и металлических ОУНТ, заполненных хлоридом меди	73
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛЁННЫХ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	78

4.1. Сенсоры транзисторного типа на основе чистых полупроводниковых нанотрубок	78
4.2. Автоэлектронная эмиссия в разделённых полупроводниковых и металлических нанотрубках.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
БЛАГОДАРНОСТИ	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свёрнутую в цилиндр полосу графена. Как одномерные объекты 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 разделенных 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 разделённых 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

Основной целью диссертационной работы являлось исследование оптических и электрофизических 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 разделённых 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 характеризация 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 РАБОТЫ

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); Internetal 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 АВТОРА

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.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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 пленках, 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.
4. 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 ДИССЕРТАЦИОННОЙ 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах:

- 1) Eremina V. A., Fedotov P. V., Obratsova 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. Obratsova “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).

В сборниках:

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. Ерёмина, 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. Ерёмина «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. Ерёмина «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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Углерод является одним из самых распространённых химических элементов. Обладая шестью электронами и возможностью различной гибридизации атомных орбиталей, углерод может находиться в различных аллотропных модификациях, представляя при этом системы различной размерности: 0-мерные фуллерены, 1-мерные углеродные нанотрубки, 2-мерный графен, 3-мерный графит. Физические и химические свойства таких модификаций сильно отличаются друг от друга.

Находясь в sp^2 -гибридизации углерод формирует двухмерную гексагональную решётку – графен. Одностенная углеродная нанотрубка является одномерной цилиндрической структурой, которую можно представить как свёрнутую под определённым углом полосу листа графена (Рис. 1). Диаметр ОУНТ может принимать значения от 0,5 нм до 3 нм. Длина одностенных углеродных нанотрубок может достигать нескольких сантиметров. В зависимости от числа слоёв, нанотрубки также могут быть многостенными или, в частном случае, двустенными.

1.1. Структура одностенных углеродных нанотрубок

Структуру одностенных углеродных нанотрубок можно описать, используя, как основу, структуру графена. Вектор хиральности C_h одностенной углеродной нанотрубки можно задать парой индексов (n, m) , которые определяют число базисных векторов na_1 и ma_2 в гексагональной решётке (Рис. 2). Угол θ между направлением вектора хиральности C_h и базисного вектора a_1 называется углом хиральности [1].

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \right] \quad (1)$$

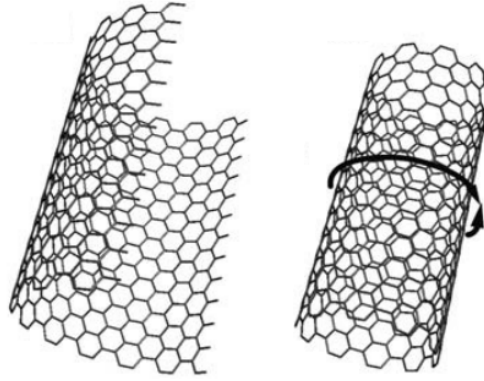


Рис. 1. Сворачивание полосы графена в одностенную углеродную нанотрубку [2].

В соответствии с углом хиральности выделяют два частных случая структуры нанотрубок – зигзаг ($\theta = 0^\circ$) и кресло ($\theta = 30^\circ$). Если угол хиральности принимает любое другое значение $0^\circ < \theta < 30^\circ$, то такие нанотрубки называются хиральными (Рис. 3).

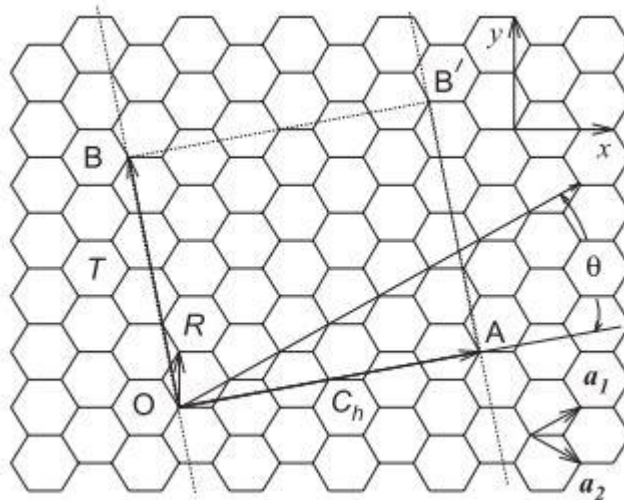


Рис. 2. Схема формирования одностенной углеродной нанотрубки [3].

Диаметр одностенной углеродной нанотрубки выражается через индексы n и m следующим образом:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}, \quad (2)$$

где $a_{C-C} = 1,421 \text{ \AA}$ – расстояние между соседними атомами углерода.

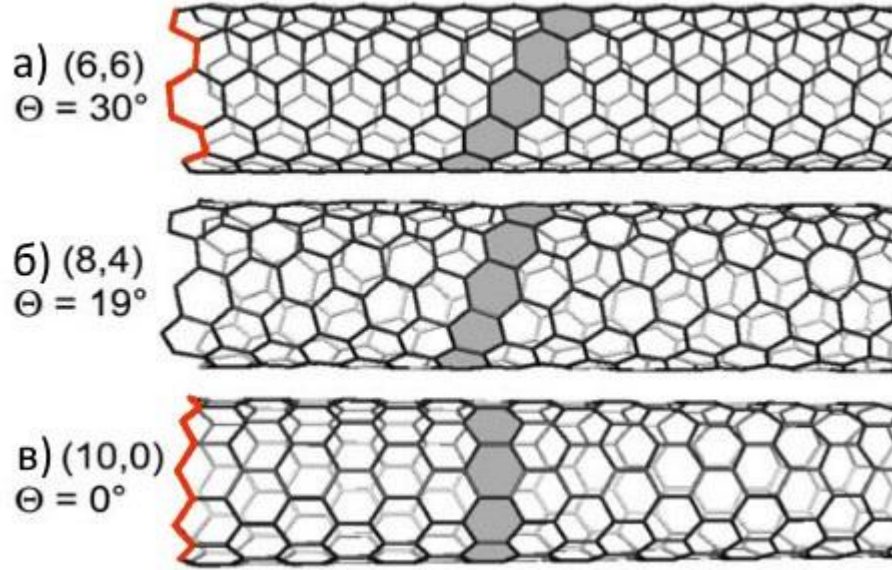


Рис. 3. Три одностенные углеродные нанотрубки с близкими значениями диаметра (около 0,8 нм): а) (6,6) нанотрубка типа "кресло", б) (8,4) хиральная нанотрубка, в) (10,0) нанотрубка типа "зигзаг" [2].

Элементарная ячейка в одностенной углеродной нанотрубке задаётся вектором хиральности $\mathbf{C}_h$ и вектором трансляции $\mathbf{T} = \mathbf{OB} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$, где коэффициенты t_1 и t_2 выражаются через n и m как: $t_1 = (2m + n)/d_R$, $t_2 = -(2n + m)/d_R$.

$$d_R = \begin{cases} d & \text{если } n - m \text{ не кратно } 3d \\ 3d & \text{если } n - m \text{ кратно } 3d \end{cases}, \quad (3)$$

где d является наибольшим общим делителем (n, m) . Число шестиугольников в элементарной ячейке ОУНТ задаётся числом $N = 2(m^2 + n^2 + mn)/d_R$.

Обратное пространство ОУНТ задаётся базисными векторами $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \quad \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi. \quad (4)$$

Из выражений (4) следует, что $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$ могут быть выражены следующим образом:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \quad (5)$$

где $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ – вектора обратной решётки графена (Рис. 4а). N волновых векторов $\mu \mathbf{K}_1$ ($\mu = 1 - N/2, \dots, N/2$) образуют N дискретных линий реза в круговом направлении

[4] (Рис. 4б). Т.к. нанотрубка обладает трансляционной симметрией в направлении T , и в приближении нанотрубки бесконечной длины, волновые вектора в направлении K_2 будут непрерывны.

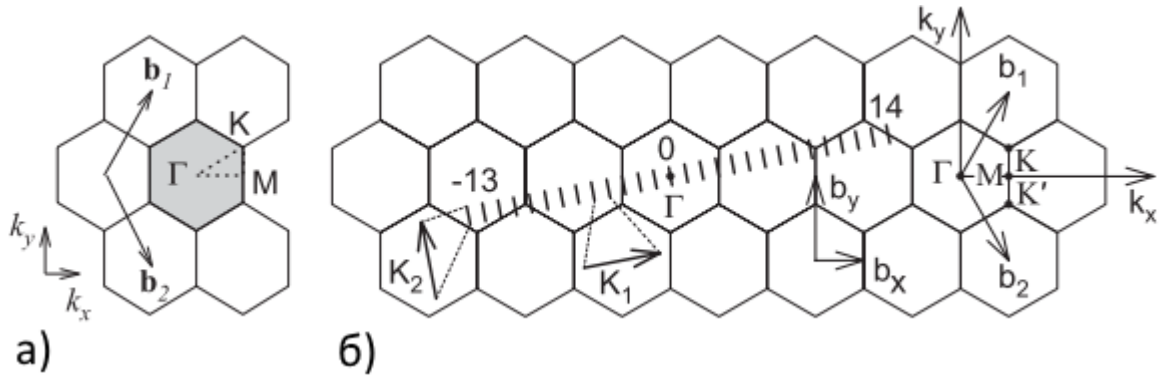


Рис. 4. а) Зона Бриллюэна (закрашенный шестиугольник) графена. Γ , K и M – точки высокой симметрии;
б) эквидистантные линии реза для нанотрубки (4,2) [3].

Т.к. в прямом пространстве элементарная ячейка ОУНТ намного больше элементарной ячейки в графене, то и зона Бриллюэна нанотрубки гораздо меньше зоны Бриллюэна графена. Таким образом, для получения дисперсионных соотношений для электронов $E(k)$ и фононов $\omega(q)$ в ОУНТ можно использовать приближение «складывания зоны». Зонная структура для электронов в ОУНТ может быть получена наложением линий разреза на изоэнергетические поверхности графена (Рис. 5).

Различаются 3 различных класса нанотрубок в соответствии с остатком от деления $2n+m$ на 3: $MOD(2n+m, 3) = 0, 1$ или 2 . В случае $MOD1$ и $MOD2$ волновой вектор не пересекает K точку. Такие нанотрубки являются полупроводниковыми. Если же остаток от деления равен нулю ($MOD0$), то линия разреза пересекает K точку и нанотрубка обладает металлическим типом проводимости. Из-за эффекта кривизны, только нанотрубки типа «кресло» обладают истинно металлическим типом проводимости, тогда как другие нанотрубки класса $MOD0$ ($n \neq m$) будут обладать металлическим типом проводимости при комнатной температуре, но

иметь небольшую запрещённую зону ($\sim$ мэВ) при низких температурах. На Рис. 6 представлен график зависимости энергий переходов между сингулярностями Ван Хова от диаметров нанотрубок (график Катауры [5]). Энергиями E_{ii} обозначаются симметричные переходы между i -ми сингулярностями Ван Хова в валентной зоне и зоне проводимости. Для обозначения переходов между сингулярностями Ван Хова в полупроводниковых нанотрубках пользуются обозначением E_{ii}^S или S_{ii} , в металлических нанотрубках – E_{ii}^M или M_{ii} .

Расстояние между соседними разрезами соответствует $K_1 = 2/d_t$, следовательно, расстояние между симметричными сингулярностями Ван Хова в валентной зоне и зоне проводимости будет зависеть от диаметра нанотрубки как $\sim 1/d_t$.

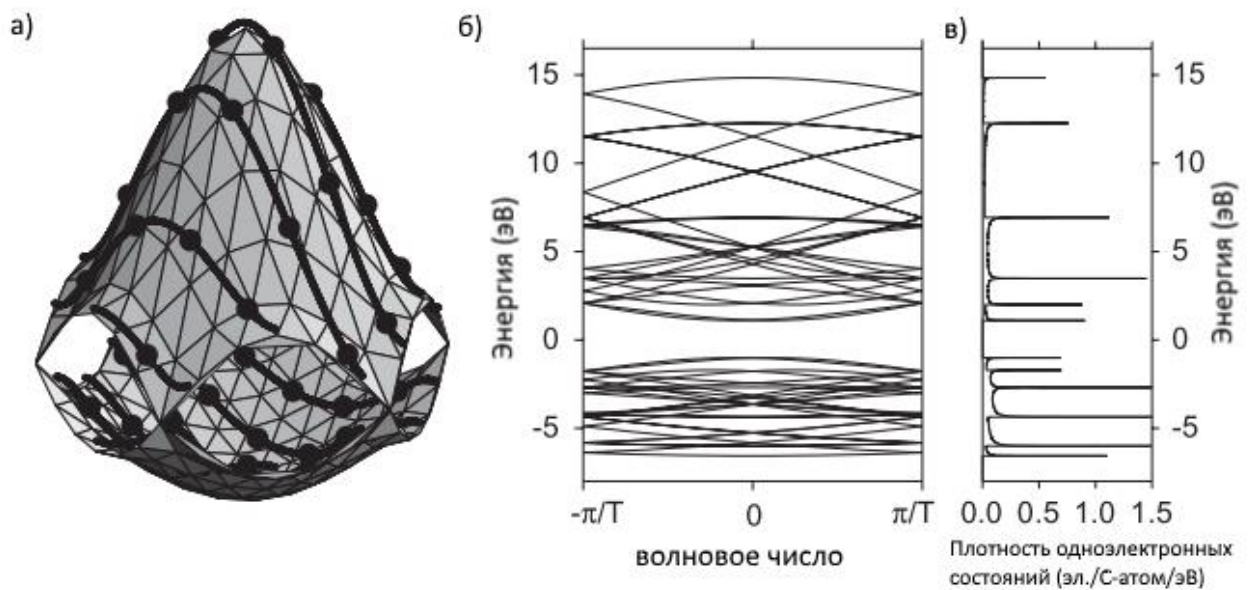


Рис. 5. а) Изоэнергетические поверхности для зоны проводимости и валентной зоны для графена в первой зоне Бриллюэна, рассчитанные в приближении модели сильно связанных электронов [6]. Жирные линии показывают линии разреза для нанотрубки (4,2). б) Электронные дисперсионные кривые для нанотрубки (4,2), полученные в приближении «складывания зоны». в) Плотность одноэлектронных состояний для нанотрубки (4,2), полученная из б) [3].

От угла хиральности нанотрубки зависит направление, вдоль которого располагаются линии разреза. Это приводит к зависимости энергии между сингулярностями Ван Хофа от хиральности нанотрубки. Таким образом, каждая нанотрубка с определёнными индексами (n,m) обладает различным набором сингулярностей Ван Хофа, а также различными энергиями переходов между валентной зоной и зоной проводимости (Рис. 6). Таким образом оптическая спектроскопия может использоваться для определения структуры заданной ОУНТ.

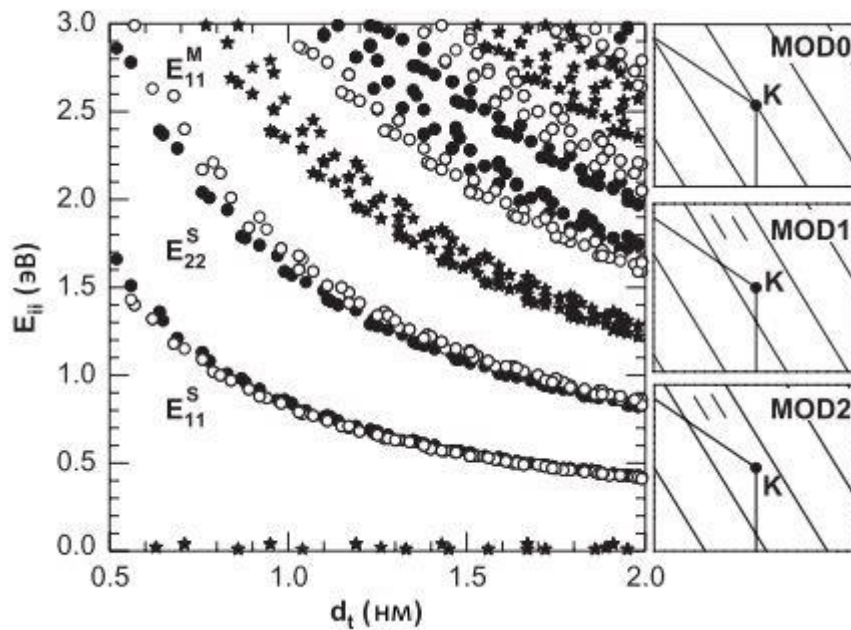


Рис. 6. Энергии электронных переходов E_{ij} в зависимости от диаметра нанотрубок. Звёздами обозначены переходы для нанотрубок типа MOD0, заполненными и пустыми кругами - для MOD1 и MOD2, соответственно [5].

1.2. Оптические методы исследования одностенных углеродных нанотрубок

Оптические методы исследования являются весьма информативным инструментом для исследования физических свойств углеродных наноструктур. С помощью спектроскопии оптического поглощения света и фотолюминесцентной спектроскопии можно исследовать зонную структуру одностенных углеродных

нанотрубок. Спектроскопия комбинационного рассеяния света даёт информацию о колебательных процессах, происходящих в структуре ОУНТ. Динамика возбуждённых состояний электронов и дырок может быть исследована с помощью нелинейной оптической спектроскопии «накачка-зондирование».

В спектрах одностенных углеродных нанотрубок наблюдается чёткая картина оптических переходов, связанных с одномерной структурой материала. Наличие сингулярностей в плотности электронных состояний ОУНТ приводит к появлению интенсивных пиков поглощения света и фотолюминесценции.

1.2.1. Спектроскопия оптического поглощения света

Спектроскопия оптического поглощения света является одним из наиболее простых и информативных методов исследования одностенных углеродных нанотрубок. Долгое время считалось, что оптические свойства углеродных нанотрубок описываются как одночастичное возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости, осуществляемое как переход между симметричными (относительно уровня Ферми) сингулярностями Ван Хова. Позднее в ряде работ [7,8] было показано, что в оптических переходах в полупроводниковых и металлических нанотрубках возбуждение экситонов играет решающую роль. Т.к. одностенная углеродная нанотрубка представляет собой квазиодномерный объект с большим вкладом кулоновского взаимодействия из-за сильного пространственного ограничения носителей заряда, то энергия связи экситонов оказывается достаточно большой (вплоть до 1 эВ, в зависимости от диаметра ОУНТ). В 2005 году с помощью спектроскопии двухфотонного поглощения была доказана экситонная природа возбуждений оптических переходов в одностенных углеродных нанотрубках [7,9].

Ослабление светового пучка в поглощающей среде описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l}, \quad (6)$$

где $I(l)$ – интенсивность света, прошедшего через вещество толщиной l , k_λ – натуральный показатель поглощения. Часто в спектроскопии оптического поглощения света используется коэффициент поглощения в десятичной форме. Тогда закон Бугера-Ламберта-Бера принимает следующий вид:

$$I(l) = I_0 10^{-k'_\lambda l}, \quad (7)$$

где k'_λ – десятичный показатель поглощения.

При изучении одностенных углеродных нанотрубок наиболее удобным является измерение зависимости оптической плотности в зависимости от длины волны излучения. Оптическая плотность вещества характеризует меру непрозрачности вещества толщиной l и выражается как (8):

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = k'_\lambda l \quad (8)$$

Оптическая плотность вещества связана с коэффициентом пропускания T следующим образом (9):

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (9)$$

В спектрах оптического поглощения света одностенных углеродных нанотрубок наблюдаются пики поглощения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра, соответствующие дискретным энергетическим переходам в таких одномерных структурах. Положение пиков определяется диаметром нанотрубок и углом хиральности. Эти данные определяют энергии переходов между сингулярностями Ван Хова с учётом образования экситонов.

Обычно в исследуемом образце присутствует смесь нанотрубок различной хиральности. В спектрах оптического поглощения света, таким образом, присутствует набор пиков, соответствующих оптическим переходам в различных нанотрубках, которые формируют полосы поглощения S_{11} , S_{22} , M_{11} , S_{33} и т.д. (Рис. 7).

В ряде работ [10–13] приводятся методики, позволяющие вычитать фон и аппроксимировать пики поглощения таким образом, что становится возможной количественная оценка присутствия нанотрубок тех или иных хиральностей в смеси (Рис. 8).

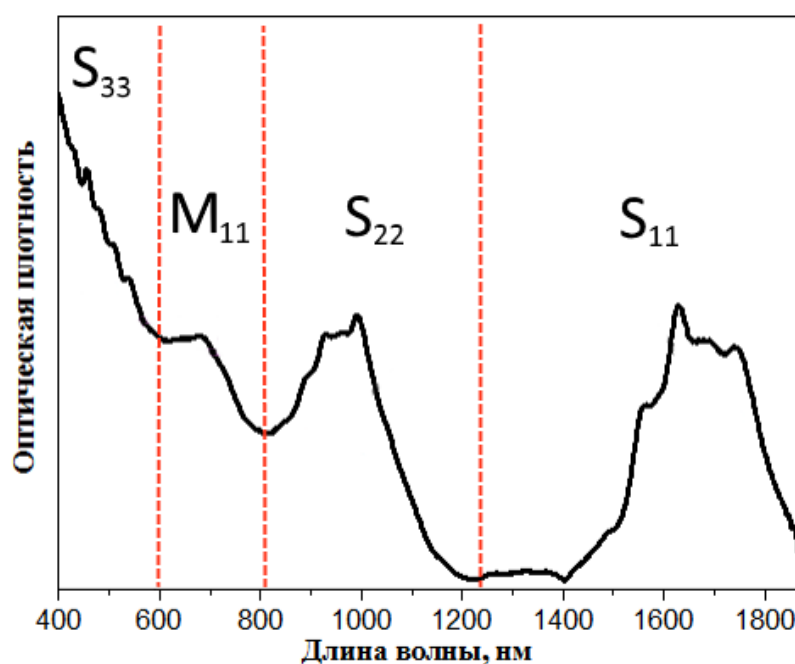


Рис. 7. Спектр оптического поглощения света одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом электродугового разряда.

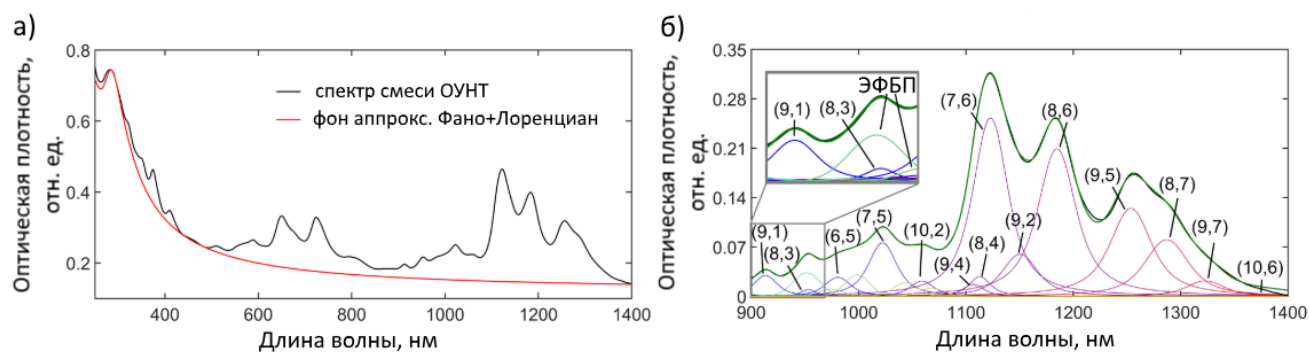


Рис. 8. а) Методика вычитания фона с использованием аппроксимации Фано и Лоренциана; б) Распределение нанотрубок по хиральностям в спектре оптического поглощения света. [10,11]

1.2.2. Фотолюминесцентная спектроскопия одностенных углеродных нанотрубок

Наблюдение фотолюминесценции одностенных углеродных нанотрубок долгое время не удавалось из-за того, что для исследований использовались образцы, в которых присутствовали как полупроводниковые, так и металлические нанотрубки, собранные в пучки. В силу того, что между нанотрубками в пучках происходит передача энергии (диполь-дипольный механизм переноса энергии), а при передаче энергии через металлические нанотрубки происходят безызлучательные переходы, в экспериментах выход фотолюминесценции оказывался слишком низким, и зарегистрировать сигнал не удавалось. Изолировав нанотрубки с помощью поверхностно-активных веществ, удалось зарегистрировать сигнал фотолюминесценции [14,15].

Исследование углеродных нанотрубок с помощью фотолюминесцентного картирования при возбуждении образца светом с различными длинами волн и регистрации спектров в определённом диапазоне длин волн позволяет точно определить присутствие полупроводниковых нанотрубок определённых хиральностей в исследуемых образцах (Рис. 9). Картирование также позволяет изучать электронную структуру ОУНТ, взаимодействие нанотрубок между собой и окружающей их средой.

Помимо основных пиков, связанных с экситонными переходами наблюдаются также пики, связанные со взаимодействием фононов с темновыми экситонами [16–20].

1.2.3. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света

Одним из наиболее широко используемых и информативных инструментов для анализа углеродных наноматериалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах комбинационного рассеяния

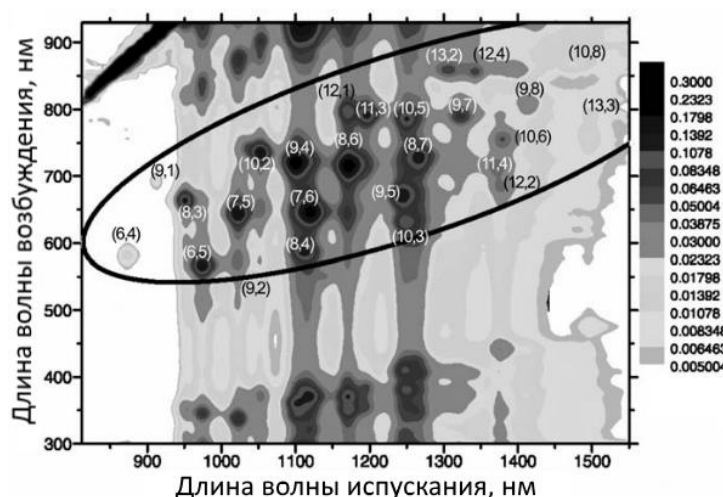


Рис. 9. Карта фотолюминесценции одностенных углеродных нанотрубок. Видны пики фотолюминесценции нанотрубок определённых хиральностей (n,m) [15].

света ОУНТ существуют особенности, связанные со специфическими фононными модами, с помощью которых можно получить информацию об электронной структуре нанотрубок, их строении, дефектах в структуре и пр.

Комбинационное рассеяние света – неупругое рассеяние оптического излучения на колебаниях. При таком процессе происходит последовательное возбуждение электрона, его рассеяние путём испускания (или поглощения) фононов, и, затем, релаксация электрона в валентную зону путём испускания фотона. При этом более вероятным является процесс испускания фотона с меньшей энергией (Стоксово рассеяние), но также существуют процессы и с поглощением фонона (антиСтоксово рассеяние) (Рис. 10).

Если частота возбуждающего излучения близка к собственной частоте перехода между уровнями в кристалле, то интенсивность комбинационного рассеяния света резко увеличивается, и наблюдается, так называемое, резонансное комбинационное рассеяние света (РКРС). Интенсивность сигнала при резонансном РКРС увеличивается приблизительно в 10^3 раз по сравнению с нерезонансным процессом (Рис. 11). Дальнейшее небольшое увеличение энергии возбуждения,

приводит к так называемому выходному резонансу, когда частота рассеянного фотона близка к частоте перехода между уровнями. Дальнейшее увеличение энергии возбуждения вновь приводит к возникновению нерезонансных условий.

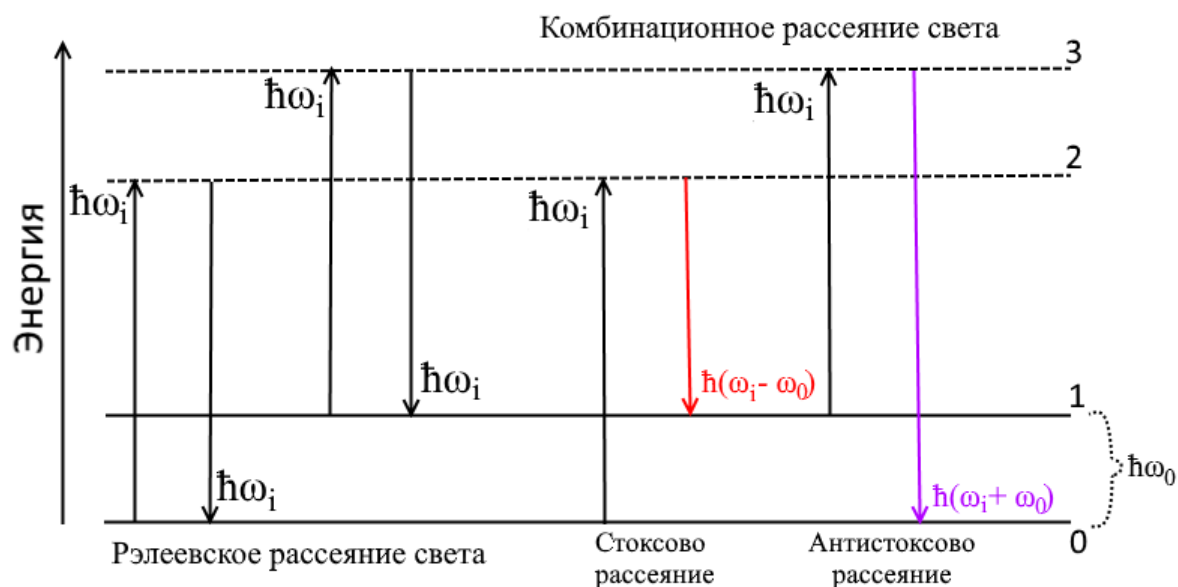


Рис. 10. Схема упругого (рэлеевского) и неупругого (комбинационного) рассеяния света. 0 и 1 обозначают колебательные подуровни молекулы, 2 и 3 – виртуальные уровни. Красным показан стоксов процесс рассеяния света, фиолетовым – антистоксов процесс.

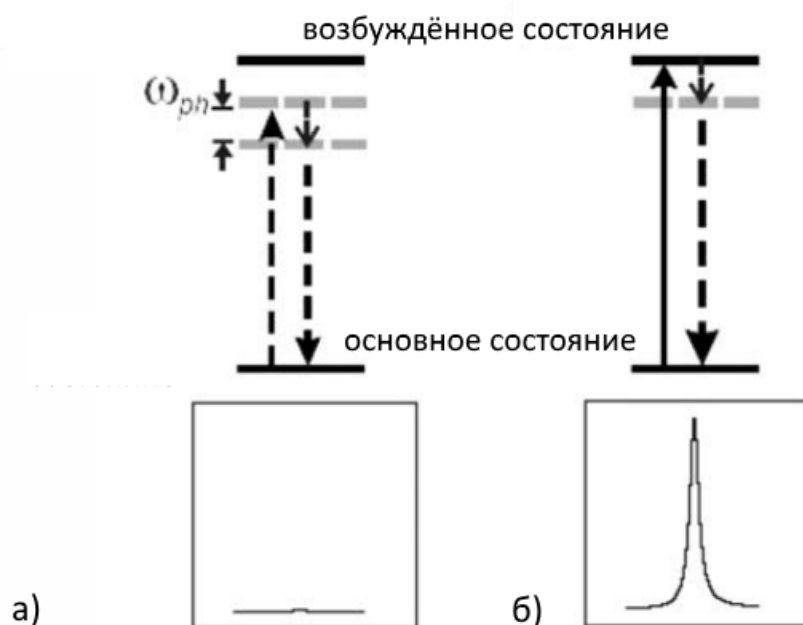


Рис. 11. Схематическое изображение а) нерезонансного (Стоксового) рассеяния и б) резонансного рассеяния (входной резонанс) [2].

По числу фононов, участвующих в процессе комбинационного рассеяния света, выделяют соответственно процессы первого, второго и более высоких порядков (Рис. 12).

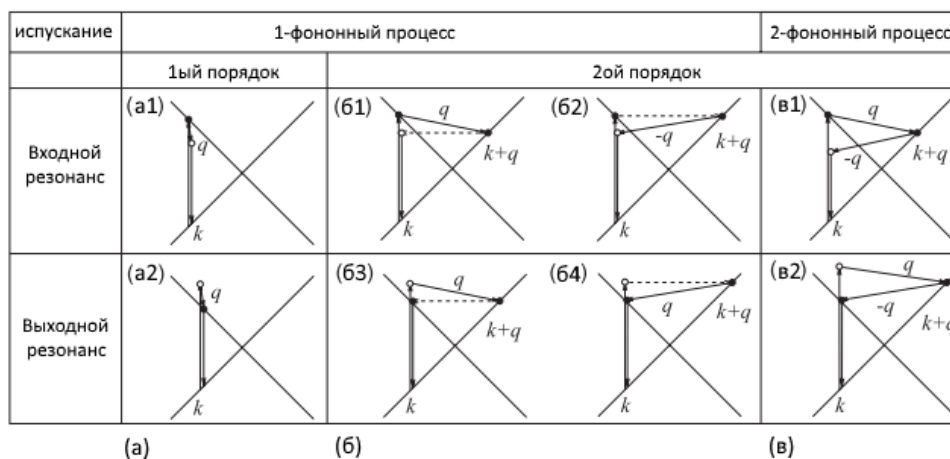


Рис. 12. Одно- и двухфононные процессы, происходящие при КРС в ОУНТ [3].

Спектр комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок содержит большое количество разнообразных характеристических пиков (Рис. 13) [3,21].

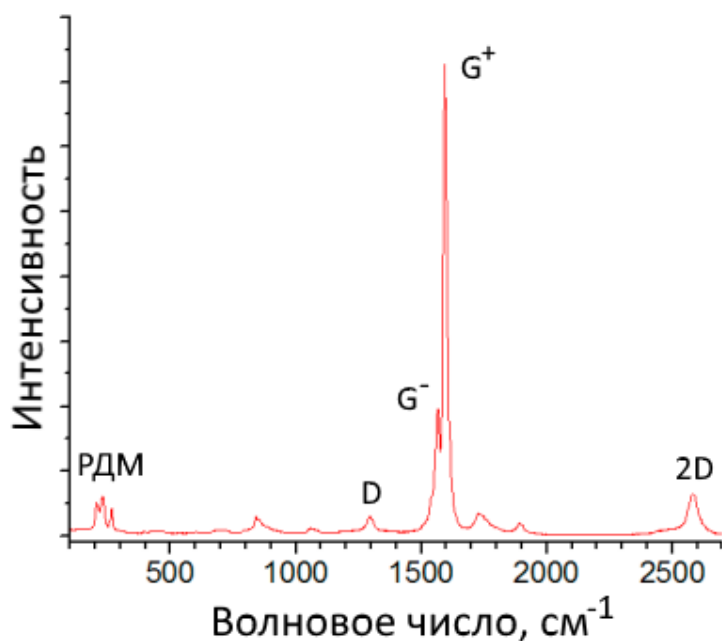


Рис. 13. Спектр комбинационного рассеяния света одностенных углеродных нанотрубок.

Спектр КРС ОУНТ подобен спектру хорошо упорядоченного пиролитического графита (HOPG). Наиболее характерными пиками для такого материала являются тангенциальная мода (G -мода), индуцированная разупорядочением (disorder) D -мода, а также двухфононная $2D$ -мода. В спектрах КРС углеродных нанотрубок, ввиду их цилиндрического строения, также наблюдаются уникальные радиальные дыхательные моды (РДМ) (Рис. 16). Частота радиальной дыхательной моды обратно пропорциональна диаметру нанотрубки, следовательно, по наличию пиков РДМ в спектре КРС можно определить распределение нанотрубок по диаметрам в исследуемом образце. РДМ отсутствуют у других углеродных структур, поэтому наличие таких мод в спектрах КРС является подтверждением присутствия одностенных углеродных нанотрубок в исследуемом образце. Далее подробно рассмотрены основные моды КРС в одностенных углеродных нанотрубках.

Радиальная дыхательная мода. Наличие РДМ в спектре КРС является подтверждением присутствия углеродных нанотрубок в исследуемом образце. Частота РДМ связана с диаметром исследуемой нанотрубки как $\omega_{РДМ} = A/d_t + B$, где d_t выражается в нм, $\omega_{РДМ}$ - в см^{-1} , A и B - экспериментально определяемые константы, зависящие от среды. $A=234$ и $B=10$ для нанотрубок, находящихся в пучках или в плёнке на подложке. Частоты радиальных дыхательных мод одностенных углеродных нанотрубок находятся в диапазоне от 100 до 500 см^{-1} .

Несколькими научными группами [22–25] были проведены измерения энергий переходов в ОУНТ в зависимости от частот РДМ. Таким способом был получен график для КРС в нанотрубках, аналогичный графику Катауры (Рис. 14).

Зная диаметр и энергию перехода E_{ii} и используя Рис. 14, можно различить РДМ металлических нанотрубок от РДМ полупроводниковых. Также график Катауры помогает поставить в соответствие пики РДМ, наблюдаемые при возбуждении образца одной определённой длиной волны лазера, нанотрубкам

определённой хиральности. Резонансное окно, в котором будут возбуждаться нанотрубки определённых хиральностей при данной лазерной длине волны возбуждения, сильно зависит от окружения и варьируется от десятков мэВ для одиночной нанотрубки до более чем 140 мэВ для нанотрубок в пучках.

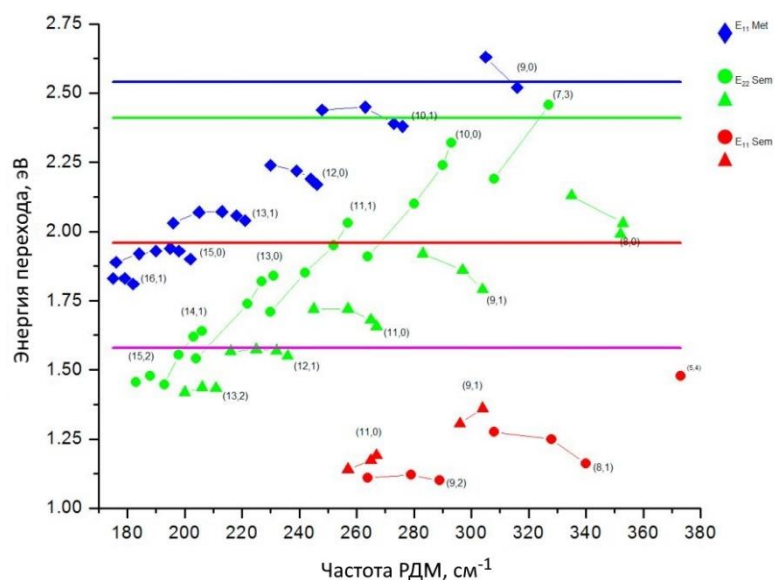


Рис. 14. Экспериментальный аналог графика Катауры для ОУНТ, диспергированных в растворе лаурилсульфата натрия (SDS). Цветные горизонтальные линии обозначают наиболее используемые для возбуждения длины волн лазеров (синяя: 488 нм, зелёная: 514,5 нм, красная: 632,8 нм, фиолетовая: 785 нм). Экспериментальные точки сгруппированы в соответствии с $2n+t$ семействами [21].

Используя лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения, можно получать карты распределения радиальных дыхательных мод КРС в ОУНТ (Рис. 15), аналогичные картам фотолюминесценции. Основное преимущество такого картирования заключается в том, что на таких спектрах также будут присутствовать пики, соответствующие металлическим ОУНТ. Следовательно, можно определить присутствие металлических нанотрубок определённых хиральностей в исследуемом образце.

G-мода. Как и РДМ, G-мода в спектре КРС появляется в результате процесса комбинационного рассеяния света первого порядка с участием одного фонона. Это

колебание соответствует тангенциальному сдвигу атомов углерода в кристаллической решётке (Рис. 16).

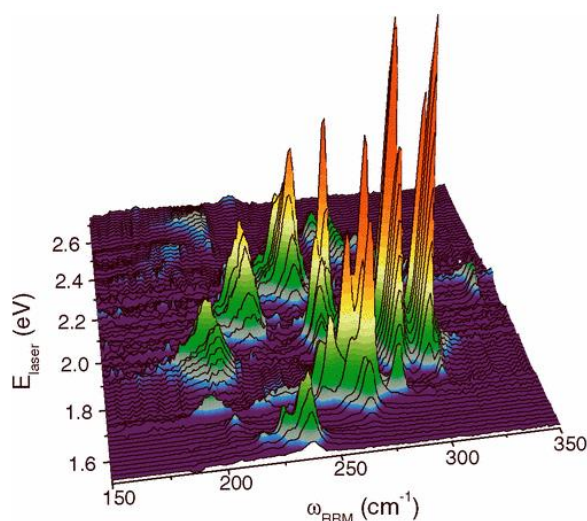


Рис. 15. Карта радиальных дыхательных мод одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от энергии возбуждения лазера [23].

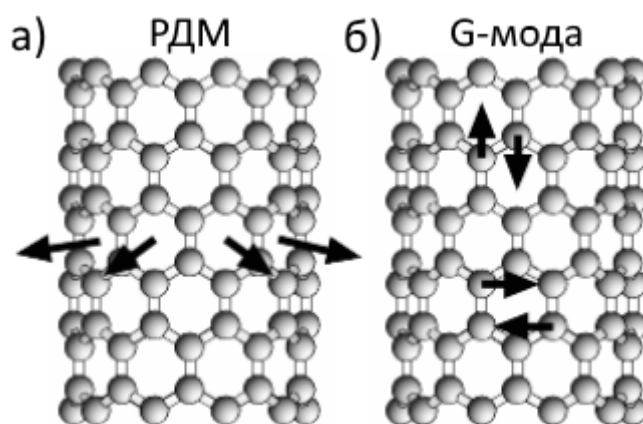


Рис. 16. Схематическое изображение колебаний атомов углерода в ОУНТ в случае а) радиальной дыхательной моды, б) тангенциальной моды [26].

В спектрах КРС графита наблюдается один пик с положением $\approx 1580 \text{ см}^{-1}$. В одностенных углеродных нанотрубках G-мода расщепляется на несколько компонент (Рис. 17). Такое расщепление связано с ограничением волнового вектора на окружности ОУНТ. Положение более высокоэнергетичной компоненты

тангенциальной моды G^+ не зависит от диаметра ОУНТ, тогда как положение более низкоэнергетичной компоненты G^- зависит от диаметра нанотрубки как $\omega_{G^-} = \omega_{G^+} - C/d_t^2$, где $C = 47,7 \text{ см}^{-1}$ для полупроводниковых и $C = 79,5 \text{ см}^{-1}$ для металлических ОУНТ (для одиночных нанотрубок) [27].

Для полупроводниковых ОУНТ $\omega_{G^+} = (от 1590 \text{ до } 1595 \text{ см}^{-1})$ является продольной оптической модой (ЛО) сдвига атомов углерода в направлении, параллельном оси нанотрубки. Поперечная оптическая (ТО) мода ω_{G^-} соответствует сдвигу атомов углерода в направлении, перпендикулярном оси нанотрубки. G -моды полупроводниковых нанотрубок имеют форму лоренциана с полушириной около 11 см^{-1} .

Для металлических нанотрубок G^- - мода имеет асимметричную форму Брейта-Фано-Вигнера (10).

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{БФВ})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{БФВ})/\Gamma]^2}, \quad (10)$$

где параметр $1/q$ характеризует взаимодействие фононов с электронными состояниями, $\omega_{БФВ}$ – частота резонанса Брейта-Фано-Вигнера при максимальной интенсивности I , Γ – ширина линии спектра.

Уширение G^- - моды металлических одностенных углеродных нанотрубок обусловлено взаимодействием фононов с континуумом электронных состояний. При этом для металлических нанотрубок G^- - мода соответствует продольным колебаниям (ЛО) атомов углерода, а G^+ - мода – поперечным (ТО) [28].

D и 2D – моды. Мода второго порядка (или двухфононная 2D мода) в спектрах комбинационного рассеяния света в одностенных углеродных нанотрубках является результатом рассеяния на продольных оптических (ЛО) фононах. Однофононную D-моду также называют дефектной модой по причине того, что, для выполнения закона сохранения импульса при упругом рассеянии, необходим дефект в структуре одностенной углеродной нанотрубки. Процесс с

возбуждением D-моды может происходить двумя различными путями: в первом случае сначала происходит упругое рассеяние, после которого происходит рассеяние на фононе; во втором случае сначала происходит рассеяние на фононе, а затем упругое рассеяние. Регистрируемое излучение будет иметь две компоненты с несколько различными энергиями.

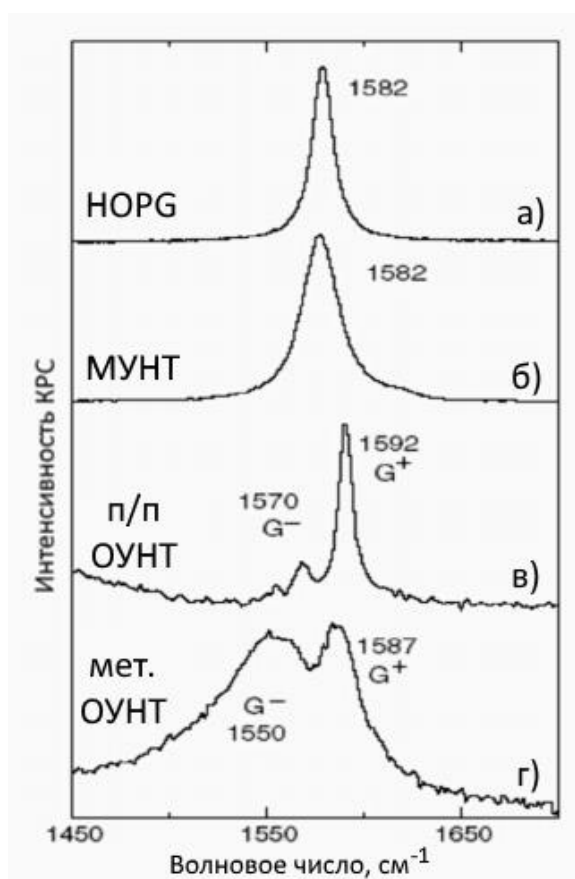


Рис. 17. Тангенциальная мода а) хорошо упорядоченного пиролитического графита, б) многостенной углеродной нанотрубки (МУНТ), в) полупроводниковой ОУНТ, г) металлической ОУНТ [26].

Качество исследуемого образца часто оценивают с помощью сравнения интенсивностей D и G – мод. Для образцов высокого качества отношение интенсивностей D/G не превышает нескольких процентов.

Т. к. разные нанотрубки имеют различные резонансные энергии возбуждения, то частота, на которой наблюдается D-мода также будет меняться в

зависимости от длины волны возбуждения. D-мода также наблюдается и в других аллотропных модификациях углерода. Определить, что даёт вклад в D-моду в спектре КРС, можно по форме линии D-пика: широкий пик (с полушириной $\approx 100 \text{ см}^{-1}$) говорит о рассеянии на аморфном углероде, тогда как полуширина D-моды для ОУНТ составляет порядка $\sim 10\text{-}20 \text{ см}^{-1}$.

2D-мода – процесс КРС с участием двух LO фононов с волновыми векторами $\mathbf{q}$ и $-\mathbf{q}$ на границе зоны Бриллюэна. 2D-мода ОУНТ наблюдается в диапазоне от 2500 до 2900 см^{-1} . Вследствие того, что 2D-мода является результатом рассеяния с участием двух фононов, закон сохранения импульса автоматически выполняется. Поэтому 2D-мода всегда присутствует в спектрах комбинационного рассеяния света нанотрубок и графита, вне зависимости от наличия дефектов. Наблюдается дисперсия 2D-моды в зависимости от энергии возбуждения лазера: $\omega_{2D} \sim 2420 \text{ см}^{-1} + 105 \text{ см}^{-1} / E_{\text{лазера}} (\text{эВ})$.

1.2.4. Лазерная оптическая спектроскопия с временным разрешением

Лазерная оптическая спектроскопия с временным разрешением является одним из наиболее важных методов изучения процессов релаксации возбуждённых состояний электронов [29]. Спектроскопия «накачка-зондирование» широко применяется в исследовании полупроводников, высококоррелированных систем и других конденсированных сред.

В эксперименте образец возбуждается мощным лазерным импульсом-«накачкой», который нарушает термодинамическое равновесие в среде, вызывает изменение в населённости уровней. Более слабый импульс - «зонд», сфокусированный в том же месте образца, используется для контроля числа частиц, находящихся в возбуждённом энергетическом состоянии и их кинетики релаксации (Рис. 18а). Оптическая накачка вначале приводит к неравновесному распределению носителей заряда. Поскольку импульс фотона пренебрежимо мал в масштабе зоны

Бриллюэна графена, межзонные переходы можно рассматривать как вертикальные по импульсному пространству.

Вследствие принципа Паули, пока электроны занимают возбуждённые уровни, пропускание материалом импульса «зондирования» увеличивается. Измеряемой величиной в экспериментах лазерной спектроскопии с временным разрешением является относительное изменение пропускания $\Delta T/T_0$ (где T – пропускание при оптической «накачке», T_0 – пропускание без оптического возбуждения материала). Если же исследуемый образец находится на непрозрачной подложке, то исследования также могут проводиться (в геометрии отражения), но тогда отношение «сигнал-шум» уменьшается.

В, так называемых, «одноцветных» экспериментах, длины волн излучения «накачки» и «зондирования» совпадают. Следовательно, в таких экспериментах при измерениях исследуется изменение населённости уровня при данной энергии возбуждения. В «двухцветных» экспериментах энергия фотонов «накачки» отличается от энергии фотонов «зондирующего» пучка (Рис. 18б). Как правило, «зондирование» проводится на меньшей энергии по сравнению с энергией «накачки» для исследования кинетики релаксации в более низколежащие уровни. Зондирование с помощью широкополосного излучения, например, с помощью фемтосекундного «белого» континуума, позволяет исследовать кинетику релаксаций фотоэлектронных возбуждений в широком диапазоне энергий.

Одностенные углеродные нанотрубки являются идеальными кандидатами для изучения особенностей кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений в одномерных структурах. Для применения нанотрубок в качестве материала для оптоэлектроники, например, для создания сверхбыстрых насыщающихся поглотителей, необходимо понимание механизмов электронной релаксации из возбуждённых состояний в данных структурах.

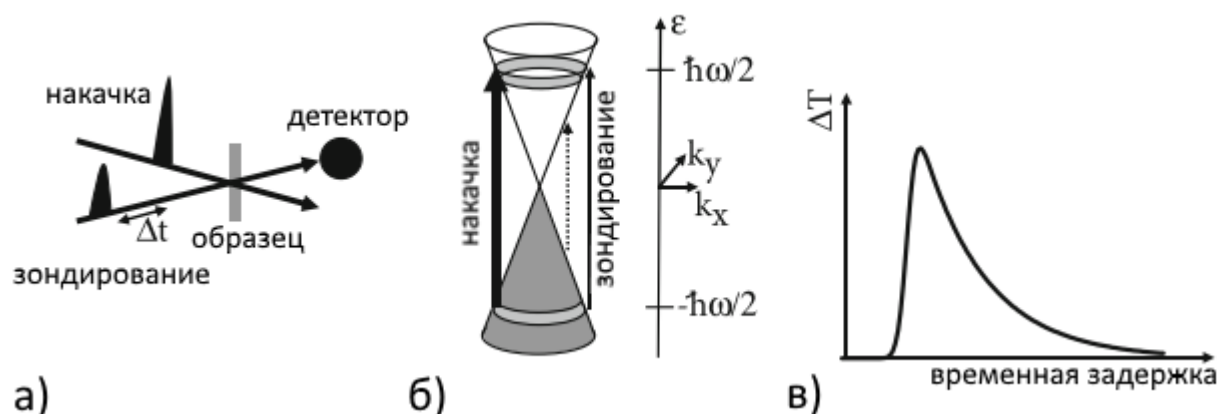


Рис. 18. а) Принципиальная схема эксперимента, проведенного методом лазерной спектроскопии с временным разрешением; б) исследование кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений в графене (сплошной линией показан эксперимент в «одноцветной» геометрии, пунктирной – в «двухцветной»; в) примерный вид измеряемого изменения пропускания образца [30].

Кинетика фотоэлектронных возбуждений была исследована многими научными группами [31–34]. В зависимости от применяемых методов и моделей были получены различные времена релаксаций, были предложены различные механизмы для их объяснения. Группой Дж. Церullo были получены времена порядка 40 фс для внутризонных релаксаций в ОУНТ [35]. Дж. Коно релаксация была разделена на две компоненты: медленную (5 – 20 пс) межзонную электрон-дырочную рекомбинацию и быструю (0,3 – 1,2 пс) - внутризонную безызлучательную релаксацию [36]. Аналогичная би-экспоненциальная зависимость с временами релаксаций 120 фс и 1,25 пс была получена Дж. Флемингом [37]. В работе [38] была исследована кинетика релаксаций фотоэлектронных возбуждений для нанотрубок, находящихся в пучках, с использованием фотоэлектронной спектроскопии фемтосекундного разрешения. В результате были получены два различных режима релаксации: кулоновская термализация возбуждённых носителей заряда в фемтосекундном режиме и индуцированное фононами «охлаждение» возбуждённых электронных состояний в пикосекундном интервале времён (Рис. 19).

В работе [39] с помощью «двухцветного» метода «накачки-зондирования» были исследованы полупроводниковые одностенные углеродные нанотрубки некоторых хиральностей, диспергированные в растворе лаурилсульфата натрия. В данном эксперименте образцы резонансно возбуждали импульсом «накачки» с энергией, равной энергии перехода E_{22} между вторыми сингулярностями Ван Хофа ОУНТ.

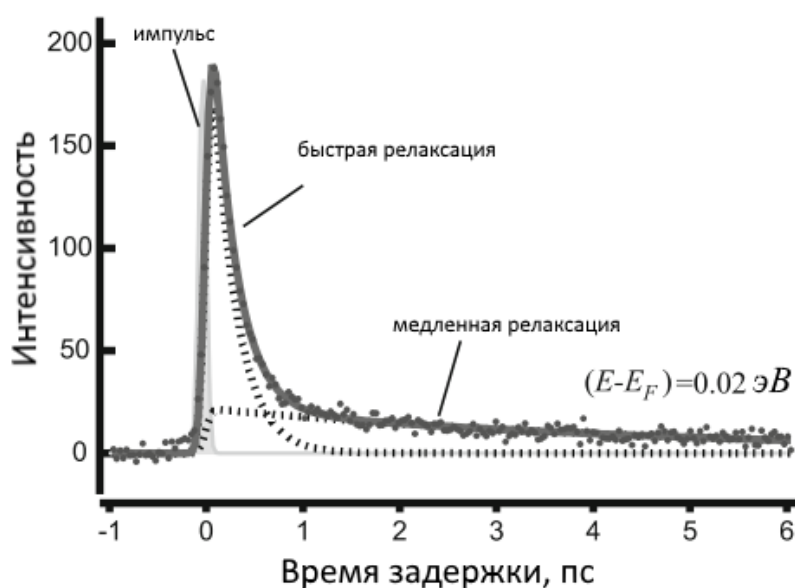


Рис. 19. Время-разрешённая интенсивность фотоэмиссии при исследовании пучков ОУНТ [38].

При этом энергия импульса «зондирования» совпадала с энергией перехода между первыми сингулярностями Ван Хофа E_{11} . На Рис. 20 показано изменение пропускания как функции времени задержки между импульсами «накачки» и «зондирования». Анализируя данные можно прийти к выводу о би-экспоненциальном характере уменьшения относительного пропускания образцов: с быстрой компонентой (τ_1 в диапазоне 6-15 пс) и медленной компонентой ($\tau_2 \sim 50$ -100 пс). Поскольку теоретические исследования [40] предсказывают более быстрые времена релаксации для процессов с участием оптических фононов, то в данной работе был сделан вывод, что такие времена релаксации связаны с внутризонными процессами рассеяния на акустических фононах.

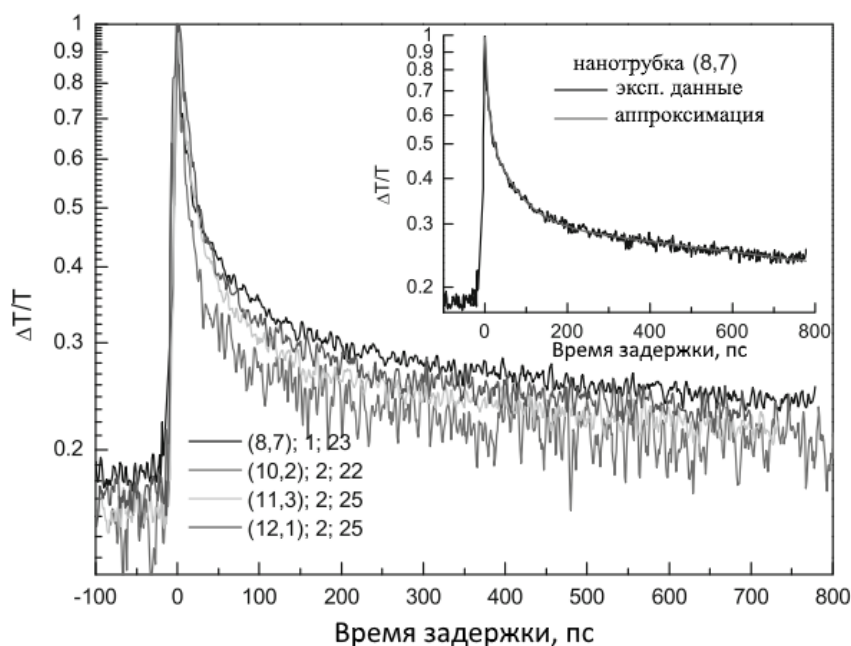


Рис. 20. Спектры дифференциального пропускания одностенных углеродных нанотрубок различных хиральностей [39].

1.3. Сортировка одностенных углеродных нанотрубок

Получение выделенных фракций одностенных углеродных нанотрубок с определённым типом проводимости или содержащих нанотрубки только определённой хиральности, является одной из главных задач в исследовании ОУНТ и одним из необходимых факторов для их практического использования. Монодисперсные углеродные нанотрубки необходимы для нанoeлектроники [41–47], оптоэлектроники [48,49], сенсорной электроники [50–54], фотовольтаики [55–58]. ОУНТ с одинаковым типом проводимости позволяют использовать их в качестве транзисторов или прозрачных проводящих покрытий.

Основные методы синтеза одностенных углеродных нанотрубок, такие как электродуговой метод [59,60], метод химического газофазного осаждения [61,62], разложения оксида углерода при высоком давлении (HiPCO) [63], лазерная абляция [64], дают на выходе смесь нанотрубок, содержащую определённые наборы хиральностей с различным средним диаметром. Приблизительное соотношение

полупроводниковых и металлических нанотрубок в смеси обычно составляет 2:1. Существуют методы синтеза, в результате которых возможно существенно увеличить выход одностенных углеродных нанотрубок определённого типа проводимости [65,66] или определённой хиральности [67–70].

Наилучшую сортировку одностенных углеродных нанотрубок на данный момент дают пост-синтезные методы разделения. За прошедшие 15 лет были разработаны многочисленные методы получения монокхиральных фракций нанотрубок, а также фракций определённого типа проводимости. Основной проблемой при сортировке одностенных углеродных нанотрубок является тот факт, что ОУНТ не растворимы в воде, более того, сильное ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между отдельными нанотрубками (~ 3 В/нм) [71,72] приводит к образованию плотных пучков. Постепенно, различными исследовательскими группами предлагались новые решения проблемы разделения одностенных углеродных нанотрубок.

1.3.1. Ион-обменная хроматография

В 2003 году М. Ченгом был предложен метод ион-обменной хроматографии (ИОХ), основанной на разделении нанотрубок с помощью молекул ДНК или поверхностно-активных веществ (ПАВ) [73,74]. В то же время другими научными группами разрабатывались методы по разделению нанотрубок с помощью центрифугирования [75] и электрофореза [76].

При использовании электрофореза удавалось разделять нанотрубки благодаря их различному относительному перемещению через гель при приложении постоянного электрического поля. Эффект разделения в данном случае основан на различной молекулярной массе нанотрубок. Используя такой метод, можно было добиться разделения нанотрубок по диаметрам. При диэлектрофорезе (с приложением переменного электрического тока) разделение

происходит из-за различных диэлектрических постоянных у металлических и полупроводниковых нанотрубок (Рис. 21). В настоящее время разделение нанотрубок с помощью (ди)электрофореза ограничено небольшим количеством получаемого материала (порядка нескольких пикограммов в одном эксперименте).

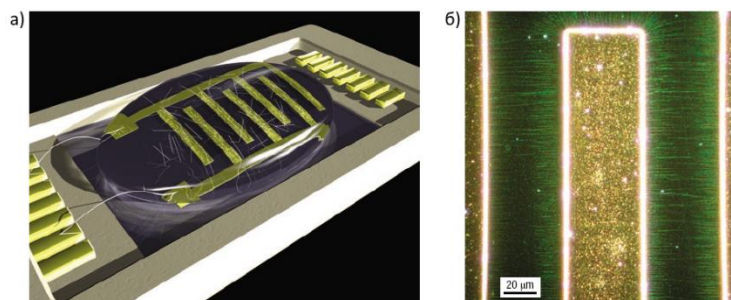


Рис. 21. Разделение ОУНТ с помощью диэлектрофореза; а) схематическое изображение установки, расстояние между электродами равно 50 мкм; б) микроскопическое изображение процесса диэлектрофореза [76].

Метод центрифугирования основывался на образовании различных химических комплексов с участием брома для металлических и полупроводниковых нанотрубок. Тем самым плотность нанотрубок разной проводимости оказывалась различной, и при центрифугировании они оседали с разной скоростью (Рис. 22).

Метод ион-обменной хроматографии основывается на различной относительной адсорбции и десорбции взаимодействующих с ДНК углеродных нанотрубок в хроматографической колонке, заполненной химически функционализированными смолами. В 2009-2011 годах с помощью метода ИОХ были выделены более 12 хиральностей одностенных углеродных нанотрубок (Рис. 23) [77,78]. Для этого использовались обширные библиотеки специфичных одноцепочечных геномов ДНК, каждый из которых подходил для выделения ОУНТ определённой хиральности. В данном методе, из-за родственной структуры цепочек ДНК, возможно разделение нанотрубок, диаметр которых не превышает 1,2 нм.

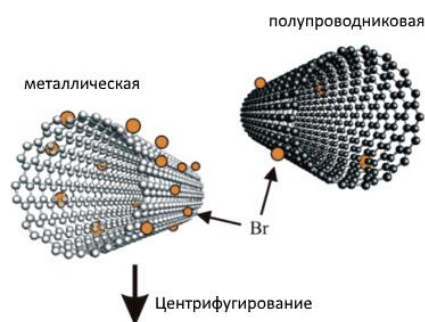


Рис. 22. Образование комплексов с переносом заряда для создания разницы в плотности для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости методом центрифугирования [75].

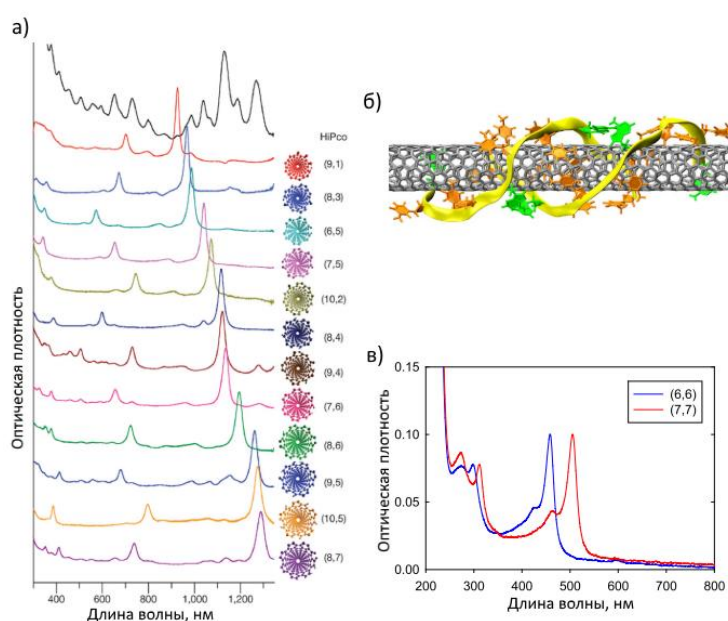


Рис. 23. Выделение ОУНТ определённых хиральностей методом ИОХ с использованием ДНК. а) Спектр оптического поглощения света 12 хиральностей ОУНТ; б) молекулярно-динамическая модель оборачивания нанотрубки (8,4) молекулой ДНК; в) спектр оптического поглощения света металлических нанотрубок типа «кресло», разделённых с помощью метода ИОХ [77,78].

1.3.2. Метод градиентного ультрацентрифугирования

В 2005 году группой М. Херсама был осуществлён существенный прорыв в области разделения одностенных углеродных нанотрубок [79]. Также было предложено использовать поверхностно-активные вещества – натриевую соль

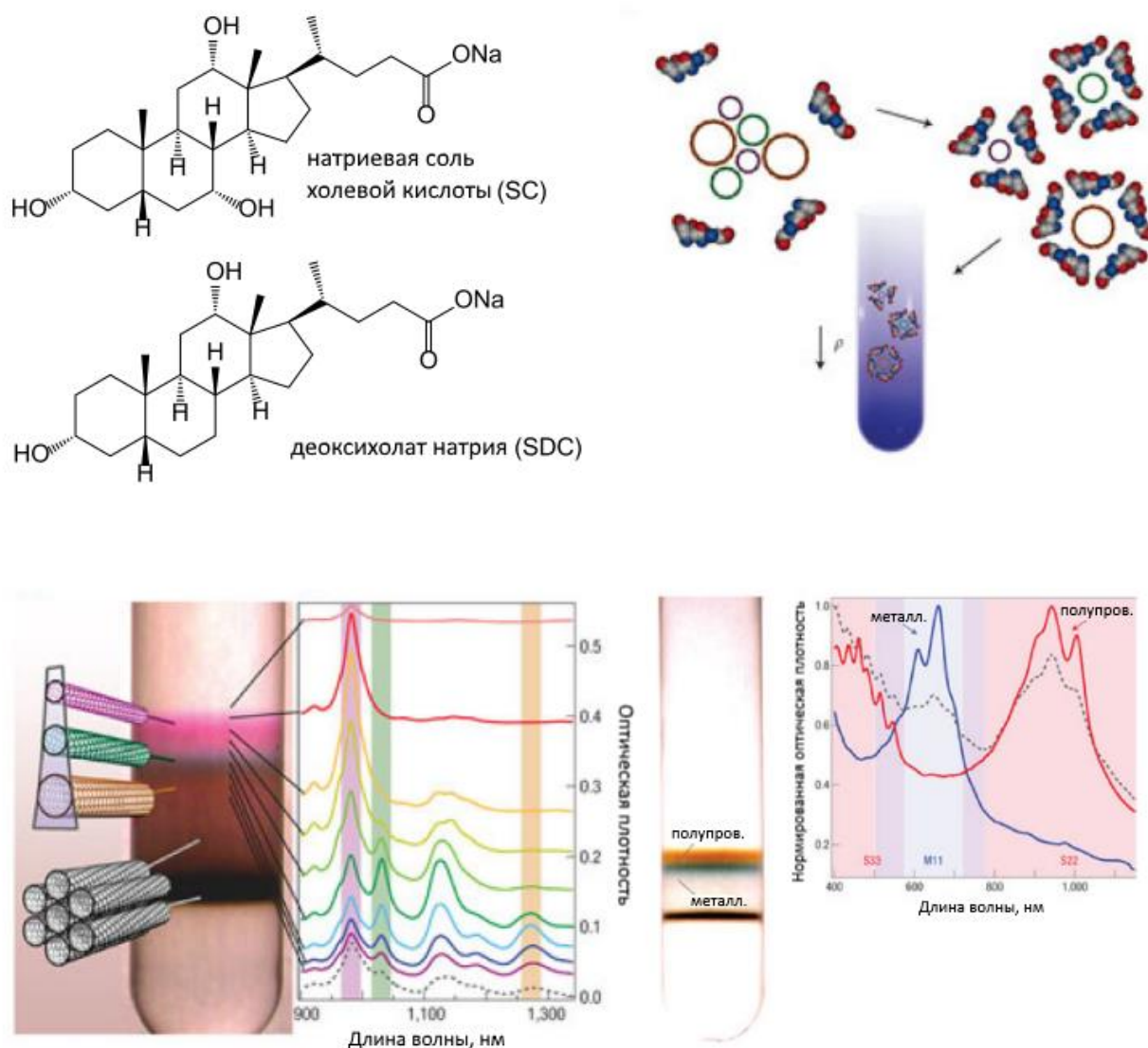


Рис. 24. Разделение одностенных углеродных нанотрубок, диспергированных в ПАВ, методом градиентного ультрацентрифугирования по типу проводимости и диаметрам [81].

холевой кислоты (SC) и деоксихолат натрия (SDC) (Рис. 24) [80] для разделения ОУНТ по типу проводимости и по диаметрам [81].

Данный метод разделения ОУНТ основан на различной плавучей плотности системы «углеродная нанотрубка + окружающее её ПАВ». Т. к. нанотрубки различной хиральности взаимодействуют с поверхностно-активными веществами различным образом, то возникает различие в гидратации и плотности систем «ОУНТ+ПАВ», которое приводит к разделению нанотрубок. В методе градиентного ультрацентрифугирования используется среда с градиентом

плотности (йодиксанол), которая при центрифугировании образует слои с различной плотностью. В кювету с такой средой помещаются нанотрубки, диспергированные в водных растворах определённых поверхностно-активных веществ. При ультрацентрифугировании (при ускорениях $> 100000g$) ОУНТ перемещаются в слои, где их плотность соответствует плотности раствора. Гидродинамическая модель распределения одностенных углеродных нанотрубок во время ультрацентрифугирования представлена в работах [82,83]. Использование того или иного поверхностно-активного вещества определяет, будут ли нанотрубки разделяться по диаметрам [81] или по типу проводимости [84]. При этом для разделения нанотрубок по типу проводимости необходимы два поверхностно-активных вещества, по-разному взаимодействующих с нанотрубками в зависимости от их поляризуемости. На данный момент механизм разделения нанотрубок остаётся до конца не изученным. Существуют различные модели, пытающиеся описать природу и характер взаимодействия ПАВ и ОУНТ, но все они не являются полными. К примеру, в работе [85] представлено моделирование методами молекулярной динамики системы «вода – ОУНТ – два ПАВ». В данной работе показано, что возможно взаимодействие нанотрубок с поверхностно-активными веществами не только снаружи ОУНТ, но и проникновение ПАВ внутрь нанотрубок, что может существенно влиять на общую плотность системы. В работе [86] рассматривается механизм взаимодействия двух поверхностно-активных веществ при наличии углеродной нанотрубки, как процесс встраивания одного ПАВ в свободные места на поверхности ОУНТ.

1.3.3. Разделение нанотрубок в органических растворителях с помощью полимеров и малых молекул

В 2007 году группа Р. Николаса сообщила об использовании полифлюоринов (ПФО) для выделения полупроводниковых нанотрубок, растворённых в органических растворителях [87]. Данный метод основан на способности

определённых полимеров или молекул диспергировать наилучшим образом нанотрубки определённого типа. При использовании таких молекул растворимость, например, полупроводниковых нанотрубок в растворителе существенно повышается, металлические нанотрубки же при этом выпадают в осадок. После такого взаимодействия можно извлечь суспендированные полупроводниковые нанотрубки. Чистота таких фракций разделённых полупроводниковых нанотрубок очень высока, вплоть до 99%. При этом дисперсии нанотрубок, полученные в органическом растворителе с помощью полимеров [88–95] или малых молекул [96,97], обладают высоким оптическим качеством (Рис. 25).

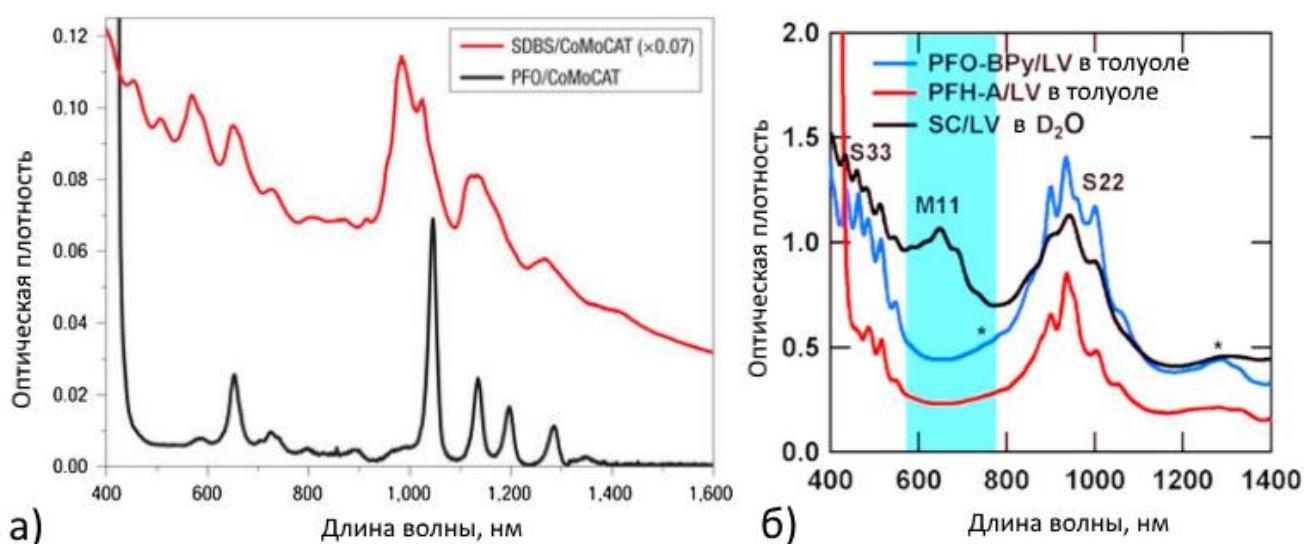


Рис. 25. Выделение полупроводниковых нанотрубок с помощью ПФО. а) Спектры оптического поглощения света ОУНТ, синтезированных методом CoMoCat, диспергированных в ПАВ SDBS (красный) и после выделения полупроводниковой фракции при диспергировании в ПФО (чёрный). б) Эффективное выделение полупроводниковых нанотрубок большого диаметра с помощью производных от ПФО полимеров [87,95].

1.3.4. Гелевая хроматография

Один из наиболее эффективных методов разделения одностенных углеродных нанотрубок небольших диаметров был предложен в 2009 году группой проф. Х. Катауры [98]. Пропуская одностенные углеродные нанотрубки,

диспергированные в поверхностно-активных веществах, через полисахаридный гель, они обнаружили, что полупроводниковые нанотрубки лучше задерживались в геле, чем металлические. Позднее с помощью этого метода также было получено разделение нанотрубок по диаметрам и по хиральностям (в зависимости от выбора поверхностно-активных веществ) (Рис. 26) [99], а также выделение энантиомеров [100] (нанотрубок противоположной спиральности). Данный метод позволяет получать большие объёмы разделённого материала (Рис. 26 в) [101,102], одним из наиболее существенных недостатков данного метода является невозможность разделения металлических нанотрубок.

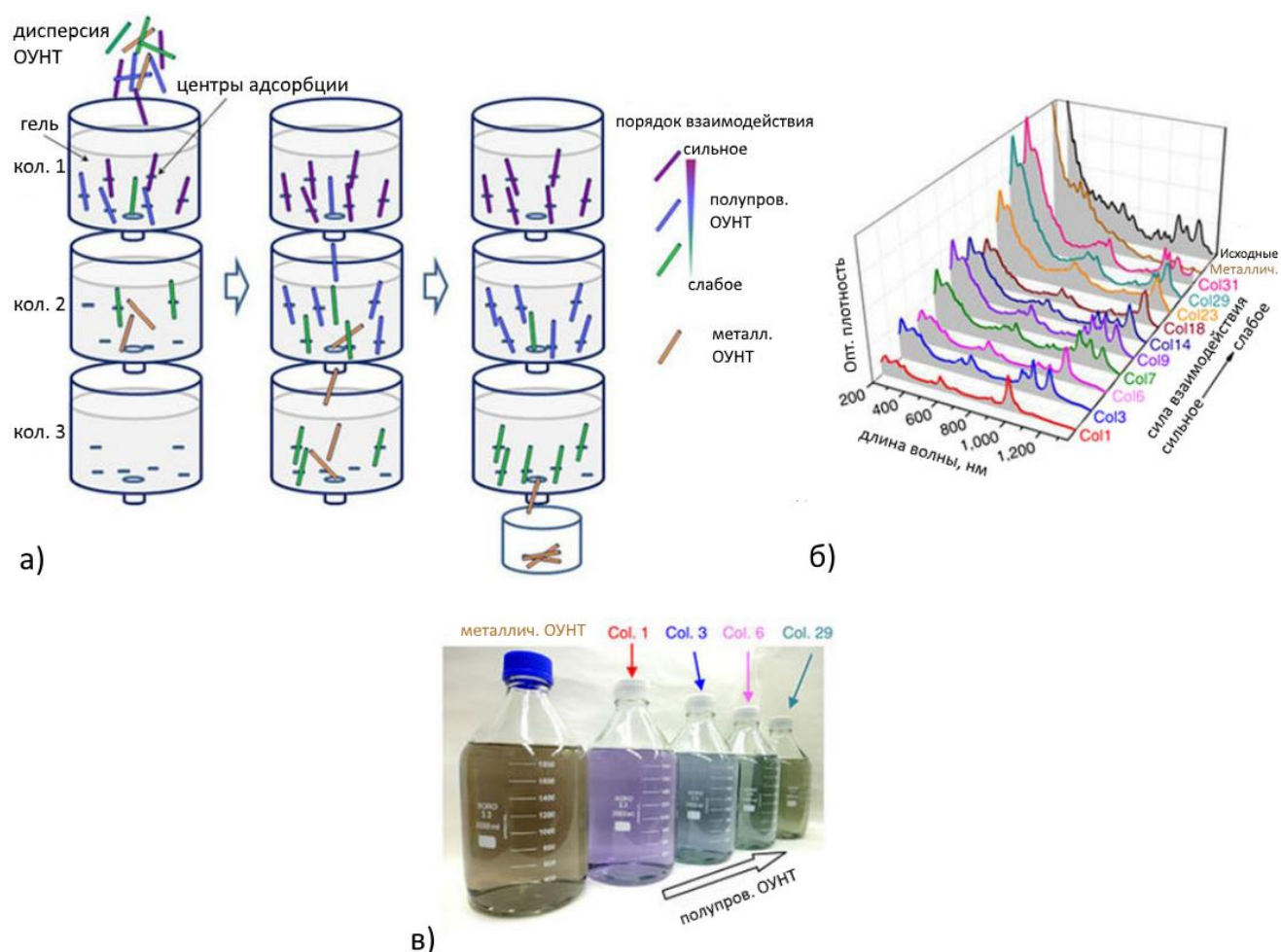


Рис. 26. Разделение ОУНТ методом гелевой хроматографии. а) Схема сортировки ОУНТ с помощью гелевых колонок; б) Спектры оптического поглощения света для разделённых фракций ОУНТ; в) фотография полученных больших объёмов разделённых по хиральностям ОУНТ [99].

1.3.5. Метод разделения ОУНТ с помощью липкой ленты

В 2011 году исследовательской группой Д. Чанга [103] был предложен метод разделения одностенных углеродных нанотрубок с помощью специальной липкой ленты. Этот метод основывается на селективном взаимодействии химических веществ с одностенными углеродными нанотрубками различного типа проводимости. Основа липкой ленты была модифицирована различными функциональными группами. С помощью таких функциональных групп можно было селективно убрать либо металлические, либо полупроводниковые нанотрубки из смеси (Рис. 27). Преимуществом данного метода является то, что его можно использовать для разделения длинных ОУНТ. Использование длинных ОУНТ является крайне желательным для различных областей нанoeлектроники, т. к. бóльшая длина нанотрубки, означает бóльшую подвижность носителей заряда в ней. Также данный метод позволяет разделять ОУНТ сразу после синтеза, не проводя дополнительной обработки нанотрубок.

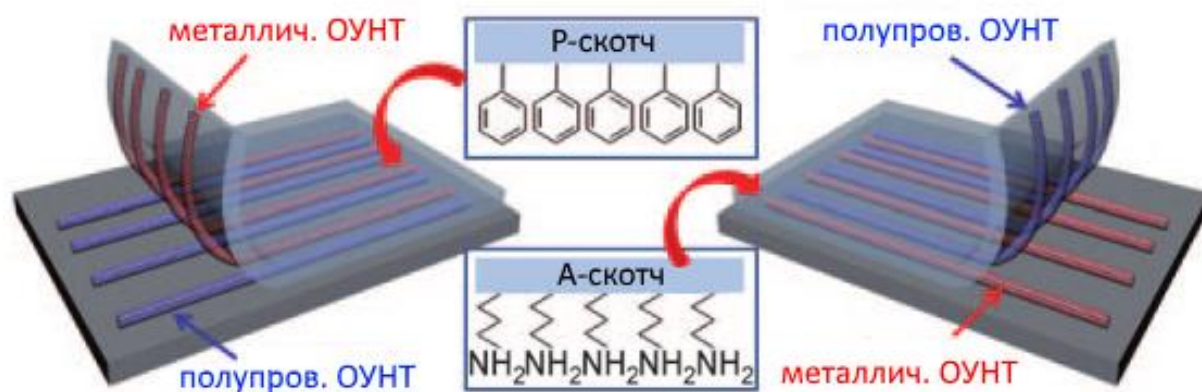


Рис. 27. Схематическое изображение разделения ОУНТ по типу проводимости с помощью P- и A- типа липкой ленты [103].

1.3.6. Метод водно-полимерных фаз

Метод водно-полимерных фаз [104,105] впервые был применён для разделения одностенных углеродных нанотрубок группой проф. М. Ченга в 2013 году [106]. В данном методе используются два несмешиваемых водорастворимых

полимера, которые разделяются на две фазы с немного различными физическими свойствами. Для разделения нанотрубок необходимо использовать определённый набор поверхностно-активных веществ, в зависимости от желаемого результата разделения. Так, для разделения по типу проводимости, необходимо использовать натриевую соль холевой кислоты (SC) и лаурилсульфат натрия (SDS). Поверхностно-активные вещества по-разному взаимодействуют с нанотрубками различного типа проводимости, приводя к тому что система «ОУНТ-ПАВ» приобретает определённую гидрофильность в зависимости от того, каким типом проводимости обладает углеродная нанотрубка (полупроводниковые нанотрубки более гидрофобны из-за их меньшей поляризуемости). Помещая водный раствор ОУНТ и ПАВ в смесь полимеров, можно добиться перемещения полупроводниковых нанотрубок в верхнюю фракцию, металлических нанотрубок – в нижнюю (Рис. 28). Было показано, что окислительно-восстановительные реакции [107] могут менять распределение поверхностно-активных веществ на поверхности ОУНТ и, тем самым, сильно влиять на процесс разделения одностенных углеродных нанотрубок. Меняя РН растворов можно сильно смещать результат разделения, а также увеличивать эффективность разделения нанотрубок (Рис. 29).

Была показана универсальность использования данного метода для разделения углеродных нанотрубок различного диаметра и хиральности [107–112]. Была продемонстрирована возможность использования метода водно-полимерных фаз для получения больших объёмов разделённого материала. К преимуществам данного метода также относится быстрота получаемого разделения и дешевизна используемых реагентов.

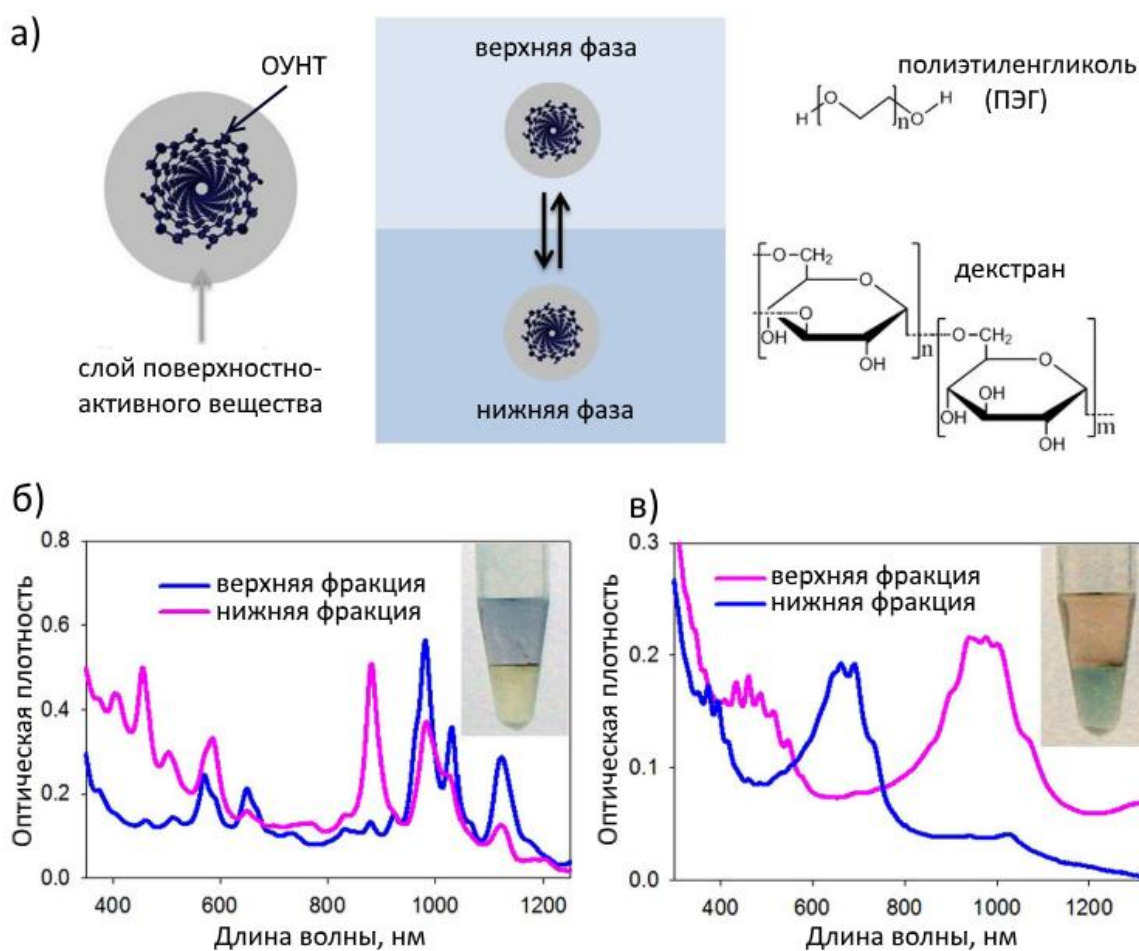


Рис. 28. Разделение одностенных углеродных нанотрубок методом водно-полимерных фаз. а) Схематическое изображение процесса разделения; б) спектры оптического поглощения света для разделённых фракций ОУНТ малых диаметров; в) Спектры оптического поглощения света ОУНТ большего диаметра, разделённых по типу проводимости [106].

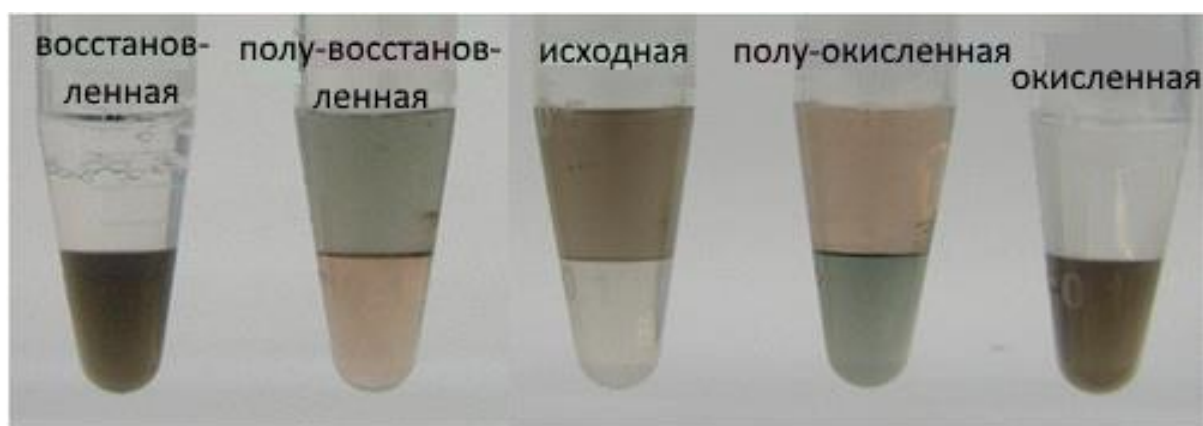


Рис. 29. Изменение результатов разделения ОУНТ с помощью окислительно-восстановительных реакций [107].

1.4. Электрофизические свойства ОУНТ

Одностенные углеродные нанотрубки могут обладать как полупроводниковым, так и металлическим типом проводимости в зависимости от их индексов хиральности. Одномерная структура одностенных углеродных нанотрубок приводит к таким уникальным физическим явлениям, как Кулоновская блокада, поведение носителей заряда в рамках модели жидкости Латтинжера и прочее.

Металлические нанотрубки могут быть хорошими проводниками, обладая при этом достаточно высокой прозрачностью, что позволяет использовать их в различных областях нанoeлектроники и фотовольтаики в качестве нанопроводов или проводящих прозрачных покрытий. Полупроводниковые же нанотрубки, благодаря высокой подвижности носителей заряда, могут применяться в качестве материала для транзисторов. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок можно менять посредством допирования их различными веществами, являющимися акцепторами или донорами электронов.

1.4.1. Транспорт носителей заряда в одностенных углеродных нанотрубках

В одностенных углеродных нанотрубках типа «кресло», как и в графене, валентная зона и зона проводимости имеют пересечение в точке на уровне Ферми (Рис. 30). При этом в ОУНТ существуют два проводящих канала, один из которых образуется при прохождении линии разреза через К точку зоны Бриллюэна графена, а другой – при прохождении линии разреза через точку К'. Таким образом, идеальная нанотрубка типа «кресло» имеет проводимость (11):

$$2G_0 = \frac{4e^2}{h}, \quad (11)$$

где $G_0 = 75 \text{ мкСм}$ – квант проводимости, включающий вырождение по спину.

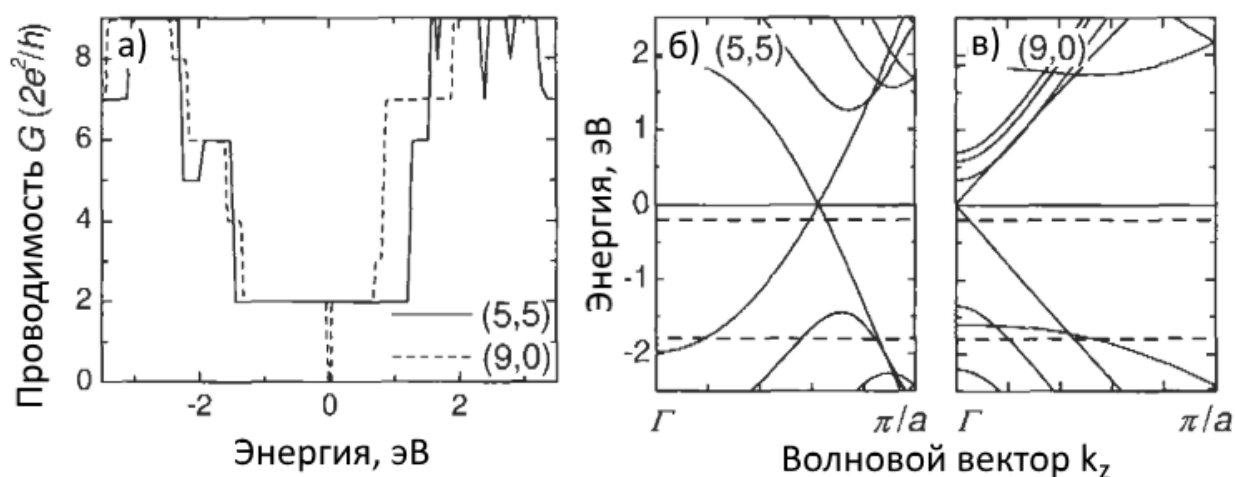


Рис. 30. а) Проводимость и б) дисперсионные кривые электронов для нанотрубок (5,5) и (9,0) [113].

Смещая уровень Ферми, можно увеличить проводимость нанотрубок, т.к. число проводящих каналов будет увеличиваться.

В экспериментах [114,115] по изучению проводимости одностенных углеродных нанотрубок, полученные значения проводимости оказались очень близки к рассчитанным теоретически. Такие результаты оказались довольно неожиданными, т. к. нанотрубки имеют дефекты, на которых должны были бы рассеиваться электроны. В действительности, в нанотрубках происходит подавление рассеяния носителей заряда [116–118], находящихся вблизи уровня Ферми. Электронные состояния распределены по окружности ОУНТ, поэтому, если у нанотрубки имеется дефект, то электрон почувствует усреднённый по всей окружности потенциал этого дефекта. Следовательно, чем больше диаметр нанотрубки, тем меньше влияние дефекта на её проводимость. Таким образом, в нанотрубках реализуется баллистический транспорт [119,120].

1.4.2. Кулоновская блокада

Кулоновская блокада – квантовый эффект, связанный с туннелированием носителей заряда в квантовых объектах [121]. Если разница между энергией Ферми

металлических контактов и первым незанятым состоянием в нанотрубке меньше, чем $e^2/2C$, где C – ёмкость ОУНТ, то электрону не хватит энергии, чтобы преодолеть потенциальный барьер. Таким образом, туннелирование в квантовых системах подавляется Кулоновским барьером. При высоких температурах, квантовые уровни размываются, поэтому Кулоновская блокада наблюдается при $E_c = e^2/2C < kT$. Необходимым условием также является то, чтобы квантовая система была слабо связана с металлическими контактами с сопротивлением больше квантового $h/e^2 = 26k\Omega$.

Обозначим расстояние между квантовыми состояниями как ΔE . Тогда, разница между двумя разрешёнными для туннелирования энергиями: $2E_c + \Delta E$. Следовательно, на графике зависимости проводимости от напряжения затвора будет присутствовать серия эквидистантных пиков [122–124] (Рис. 31).

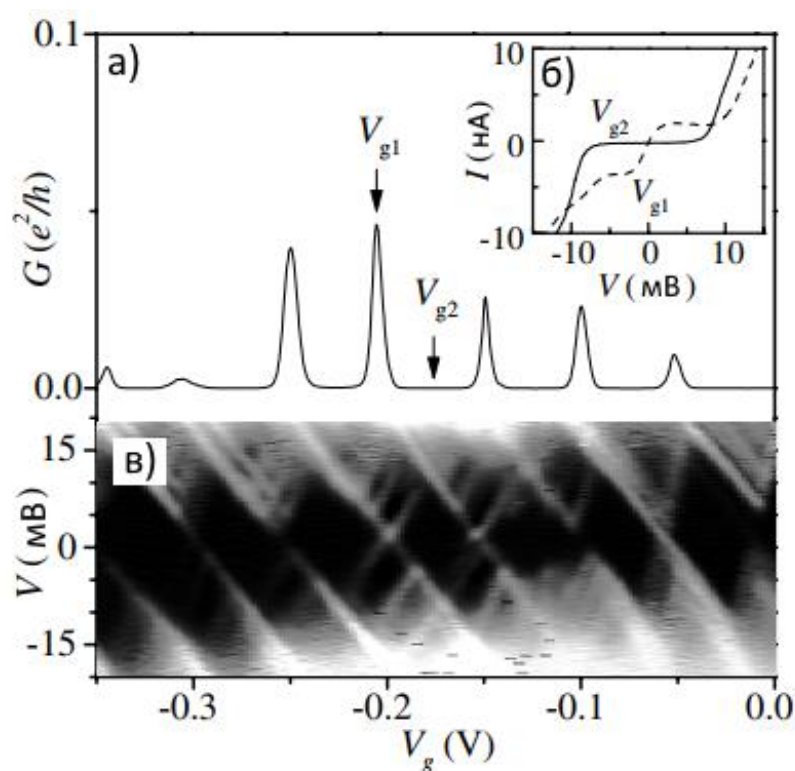


Рис. 31. Кулоновская блокада в металлической нанотрубке при $T=4,2$ К. а) В зависимости проводимости от напряжения затвора наблюдаются 7 эквидистантных пиков; б) ВАХ нанотрубки при таких условиях; в) дифференциальная проводимость нанотрубки при изменении напряжения смещения и напряжения затвора [122].

1.4.3. Модель Томонаги-Латтинжера

Модель Томонаги-Латтинжера (МТЛ) описывает взаимодействие носителей заряда в одномерном проводнике. Для системы свободных электронов, описываемых моделью Ферми-жидкости, все низшие по энергии состояния заняты, и распределение числа частиц в зависимости от энергии выглядит как «ступенька». Т.к. электроны в одномерных проводниках сильно коррелированы, описание их с помощью модели Ферми-жидкости оказывается неверным, и распределение числа частиц «размывается» (Рис. 32б).

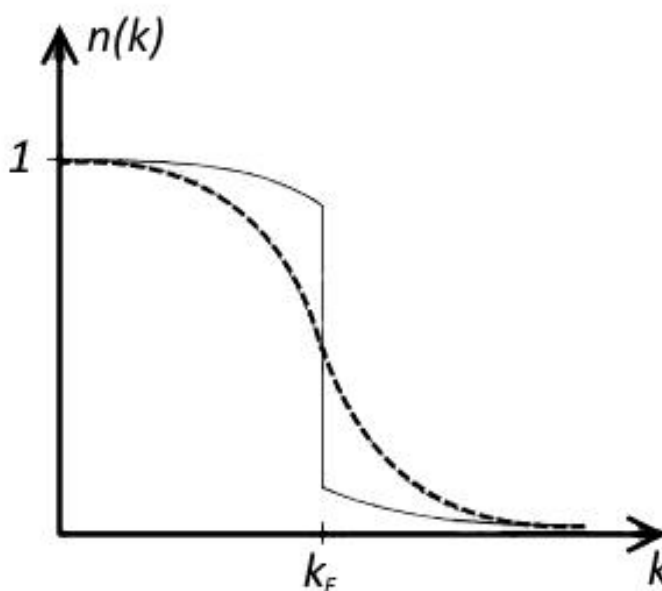


Рис. 32. Распределение Ферми-Дирака (сплошная линия); б) Распределение Томонаги-Латтинжера (пунктирная линия).

Из модели Томонаги-Латтинжера вытекают некоторые уникальные для одномерных систем проявления, такие как спин-зарядовое разделение. Из-за большого взаимодействия между носителями заряда в одномерных проводниках, электрон становится нестабильной квазичастицей и распадается на коллективные плазмонные моды. Спиновый (спион) и зарядовый (холон) плазмоны распространяются с разными скоростями – происходит разделение заряда и спина (бозонизация) [125,126].

Поведение носителей заряда в рамках модели Томонаги-Латтинжера в углеродных нанотрубках было изучено теоретически в работах [127,128]. Экспериментально [122,129–134] (Рис. 33), свидетельством поведения зарядов в рамках МТЛ является степенная зависимость проводимости нанотрубок от температуры: $G \sim T^\alpha$ при $eV \ll kT$, а также степенная зависимость проводимости от приложенного напряжения: $G \sim V^\alpha$ при $eV \gg kT$, где α (13, 14) зависит от геометрии приложенных к нанотрубке контактов и от параметра Томонаги-Латтинжера g (12):

$$g = \left\{ 1 + \frac{8e^2}{\pi\epsilon_0\hbar v_F} \ln \frac{L}{2\pi R} \right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, v_F – скорость зарядового плазмона, L, R – длина и радиус углеродной нанотрубки.

$$\alpha_{end} = \frac{g^{-1} - 1}{4} \quad (13)$$

α_{end} – для электродов, приложенных с торцов ОУНТ.

$$\alpha_{bulk} = \frac{g^{-1} + g - 2}{8} \quad (14)$$

α_{bulk} – для электродов, приложенных к центру ОУНТ.

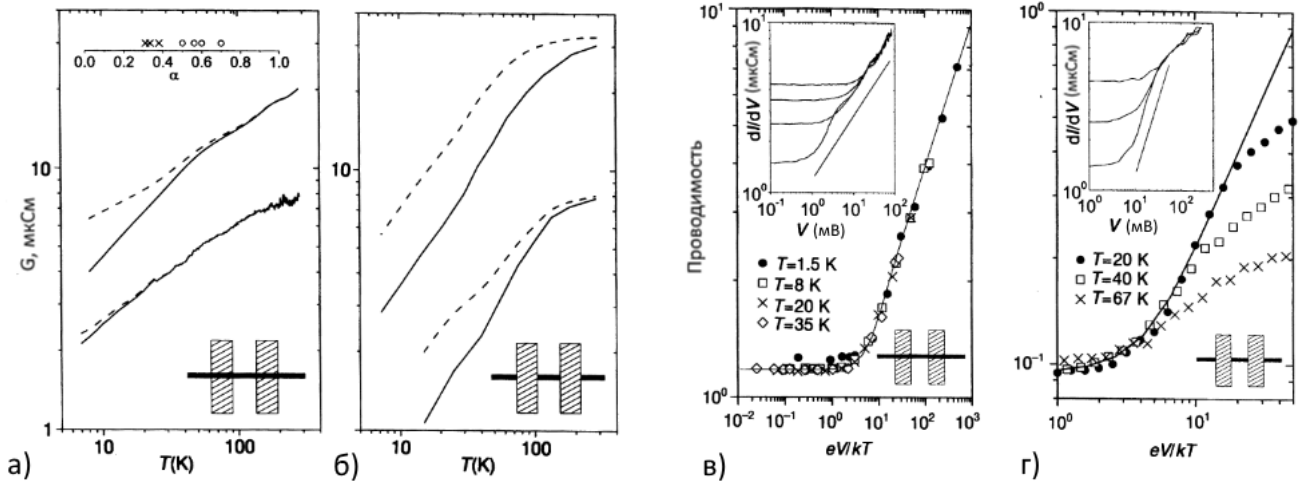


Рис. 33. а) и б) Зависимость проводимости от температуры для металлической нанотрубки в рамках МТЛ; б) и в) дифференциальная проводимость нанотрубки, измеренная при различных температурах [129].

1.4.4. Автоэлектронная эмиссия ОУНТ

Эффект автоэлектронной эмиссии (АЭ) заключается в туннелировании электронов через потенциальный барьер при приложении сильного внешнего поля. Такая эмиссия не требует дополнительного возбуждения электронов. Впервые объяснение автоэлектронной эмиссии было предложено в 1928 году Фаулером и Нордгеймом [135]. Ими была получена формула (15), описывающая взаимосвязь плотности автоэлектронного тока J с напряжённостью электрического поля E :

$$J = \frac{e^3}{4\pi^2 \hbar} \frac{E_F^{1/2}}{W_a \varphi^{1/2}} E^2 \exp \left\{ -\frac{4}{3e} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\varphi^{3/2}}{E} \right\}, \quad (15)$$

где $\varphi = W_a - E_F$ – работа выхода, E_F – энергия Ферми, W_a – вакуумный уровень.

Выражение (15) принято называть формулой Фаулера-Нордгейма (ФН). Для удобства анализа, экспериментальные данные обычно представляются в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН), в виде зависимости величины $\ln(J/E^2)$ от $1/E$. Квантовый туннельный механизм эмиссии обычно наблюдается при прямолинейном ходе экспериментальной зависимости, построенной в координатах ФН. По углу наклона и по точкам пересечения с осями можно определить работу выхода и площадь эмитирующей поверхности.

Впервые автоэлектронная эмиссия одностенных углеродных нанотрубок была исследована в работах [136–138]. Авторами наблюдалась АЭ массивов нанотрубок при относительно высоком давлении 10^{-4} - 10^{-6} Торр и максимальной плотности тока 3 А/см^2 . Было показано, что эмиссионные свойства ОУНТ проявляются при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с другими материалами, используемыми для АЭ [139]. Основной причиной хороших эмиссионных характеристик ОУНТ является их высокое аспектное отношение. Однако, определение работы выхода в ОУНТ осложняется тем, что обычно в образце присутствуют нанотрубки различного типа проводимости и хиральности. Исследование физических механизмов

автоэлектронной эмиссии ОУНТ необходимо для развития новых АЭ устройств нанoeлектроники [140], а также для улучшения традиционных компонентов вакуумной электроники [141,142].

1.4.5. Газовые сенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок

Одностенные углеродные нанотрубки, благодаря их большой площади поверхности и, следовательно, высокой чувствительности, обладают большим потенциалом для использования их в качестве сенсоров на различные химические вещества [143]. Впервые использование нанотрубок в качестве газовых сенсоров было предложено в работах научных групп Х. Даи [144] и А. Зеттла [145]. В работе [144] исследовались сенсорные свойства одиночных полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок (п-ОУНТ), выращенных с помощью контролируемого химического газофазного осаждения на SiO_2/Si подложке. На нанотрубку в последующем наносились металлические контакты. При приложении напряжения затвора, проводимость устройства менялась на несколько порядков. Таким образом, данное устройство представляло собой транзистор р-типа [146]. Сенсорные свойства такого устройства исследовались на присутствие паров диоксида азота и аммиака. На Рис. 34 показаны отклики транзистора на основе п-ОУНТ на эти газы.

Аммиак является донором электронов, поэтому его воздействие смещает уровень Ферми полупроводниковой нанотрубки в сторону зоны проводимости, приводя к уменьшению концентрации носителей заряда – дырок и уменьшая проводимость устройства. Диоксид азота – акцептор, поэтому при попадании молекул NO_2 на п-ОУНТ происходит смещение уровня Ферми в валентную зону и увеличение проводимости газового сенсора.

Проводились исследования сенсорных откликов толстых плёнок ОУНТ. Сенсорные свойства таких плёнок были существенно хуже откликов одиночных

полупроводниковых нанотрубок. Это связано с тем, что в толстых плёнках сенсорный отклик усредняется по металлическим и полупроводниковым нанотрубкам, а также с тем фактом, что в толстых плёнках доступ молекул газа к внутренним трубкам в пучках затруднён, поэтому эффективность детектирования молекул газа уменьшается.

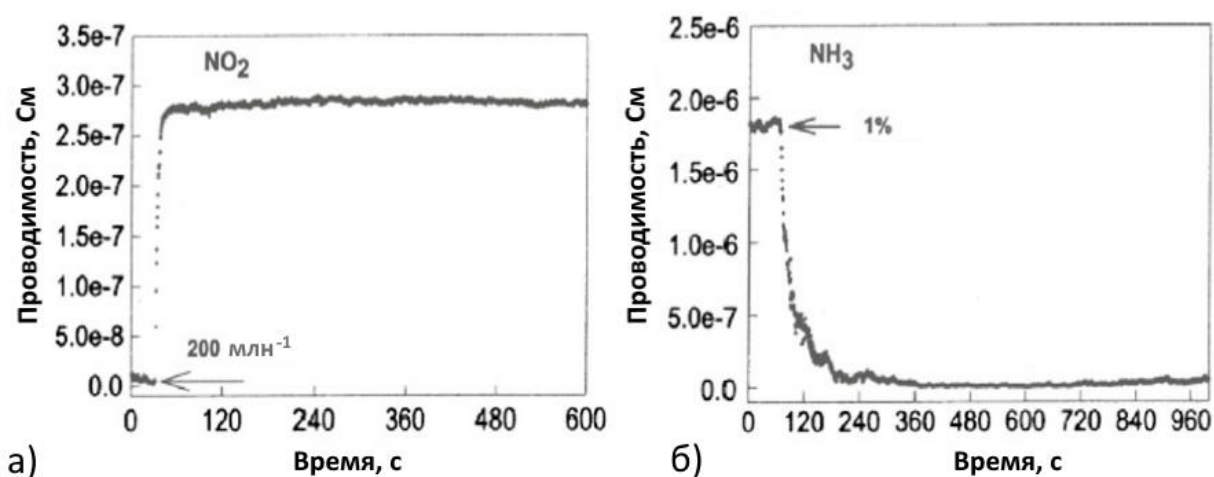


Рис. 34. Отклик p -ОУНТ на присутствие а) молекул диоксида азота в концентрации 200 млн^{-1} ; б) 1% аммиака [144].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. *Исследованные типы ОУНТ*

В данной работе использовались одностенные углеродные нанотрубки, синтезированные методом электродугового разряда (со средним диаметром 1,4 нм) и нанотрубки марки Tuball фирмы OCSiAl (со средним диаметром 1,8 нм). Материал нанотрубок исходно представлял собой порошок.

2.2. *Формирование сред на основе ОУНТ*

Для формирования жидких сред на основе ОУНТ использовались водные растворы поверхностно-активных веществ: натриевая соль холевой кислоты (SC), либо лаурил сульфат натрия (SDS). Смесь порошка нанотрубок в определённой концентрации (от 0,1 до 10 мг/мл - для нанотрубок Tuball; 10 мг/мл - для дуговых нанотрубок) и водного раствора ПАВ подвергалась ультразвуковой обработке на приборе *Hielscher UP200H* в течении 180 – 240 мин, при мощности 200 Вт. В дальнейшем выполнялась процедура ультрацентрифугирования на установке *Beckman-Coulter Maxima-E* с ротором *MLA-80*.

Для формирования плёнок из ОУНТ использовался метод вакуумной фильтрации приготовленных суспензий нанотрубок через нитроцеллюлозные фильтры *MCE* с различным размером пор (от 100 нм до 450 нм). Для формирования плёнок использовались также концентрирующая ячейка *Amicon* ёмкостью 10 мл и ультрафильтрационные диски *Ultracel* с размером пор 100 кДа. Нанотрубки, осаждённые на нитроцеллюлозный фильтр, переносились на различные подложки (кварц, стекло, SiO₂/Si) путём растворения фильтра в ацетоне.

2.3. *Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций одностенных углеродных нанотрубок*

Для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости использовался метод водно-полимерных фаз. Для формирования двух несмешиваемых фаз использовались полимеры: полиэтиленгликоль (PEG, 6000 Да, USP, AppliChem) и декстран (Dx, 70000 Да, BioChemica, AppliChem). В качестве поверхностно-активных веществ использовались: натриевая соль холевой кислоты (SC, BioChemica, AppliChem) и лаурилсульфат натрия (SDS, BioChemica, AppliChem). Водные растворы полимеров и поверхностно-активных веществ приготавливались в деионизированной воде в следующих концентрациях: PEG – 50%, Dx – 20%, SC – 10%, SDS – 10%. Исходная суспензия нанотрубок для разделения приготавливалась в 2% водном растворе SC.

Приблизительные концентрации химических веществ (вес/объём, %) в смеси для разделения по типу проводимости ОУНТ, синтезированных электродуговым методом:

PEG – 6%, Dx – 7%, SC – 0,9%, SDS – 1% (при температуре 25 °C).

Приблизительные концентрации химических веществ (вес/объём, %) в смеси для разделения по типу проводимости ОУНТ марки Tuball:

PEG – 6%, Dx – 7%, SC – 1,2%, SDS – 1,4% (при температуре 25 °C).

Очистка от полимеров и поверхностно-активных веществ проводилась при добавлении хлорида натрия и изопропилового спирта в суспензию нанотрубок с последующим ультрацентрифугированием и фильтрацией. Для лучшей очистки нанотрубок также применялся термический отжиг плёнок ОУНТ на воздухе при температуре 220 °C.

2.4. Заполнение ОУНТ хлоридом меди

Заполнение одностенных углеродных нанотрубок веществом акцептором электронов – хлоридом меди осуществлялось газофазным методом. Порошок хлорида меди и плёнка одностенных углеродных нанотрубок без непосредственного контакта помещались в сосуд и отжигались при температуре 230 °С в течении 13 часов.

2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Комбинационное рассеяние света изучаемых в данной работе ОУНТ было получено с помощью спектрометра *Jobin-Yvon S-3000*. В данном приборе для возбуждения КРС использовалось излучение *Ar-Kr* лазера (*Spectra Physics Stabilite-2018*) с длинами волн 488 нм, 514,5 нм, 647,1 нм. Данный прибор оборудован предмонохроматором, а также двойным монохроматором и набором интерференционных фильтров для получения высокого спектрального разрешения и удаления побочных компонентов рассеяния и разрядных мод лазера. Спектральное разрешение данного прибора составляло 0.5 см⁻¹.

Исследования также проводились на спектрометре *Horiba Jobin-Yvon LabRam HR* с длинами волн *He-Ne* лазера 632,8 нм и второй гармоники *YAG:Nd* лазера - 532 нм. Данный прибор оснащён одиночным монохроматором, *notch* и *edge* фильтрами. Спектральное разрешение данного прибора – 0,5 см⁻¹.

Некоторые исследования проводились на спектрометре *Horiba Jobin-Yvon T64000* с тройным монохроматором и спектральным разрешением 0,3 см⁻¹, а также на спектрометре *Renishaw*.

2.6. Спектроскопия оптического поглощения света

Спектры оптического поглощения света измерялись на двулучевом спектрометре *Lambda-950 (Perkin Elmer)* в спектральном диапазоне 200 – 3000 нм.

Оптическое поглощение суспензий ОУНТ измерялось в кварцевых кюветах толщиной 0,5 см.

2.7. Установка для оптической лазерной спектроскопии с временным разрешением

Для исследования кинетики релаксаций фотоэлектронных возбуждений в ОУНТ использовалась «мультицветная» установка накачки-зондирования с титан-сапфировым лазером с усилителем, генерировавшим импульсы длительностью 150 фс с частотой 1 кГц. В экспериментах использовались импульсы накачки с пиковой плотностью энергии около 100 мкДж/см^2 и длиной волны 390 нм, полученной с помощью генерации второй гармоники в кристалле ВВО. Для проведения исследований в широком спектральном диапазоне использовалось излучение суперконтинуума белого света, генерировавшееся в кристалле сапфира.

2.8. Четырёх-контактный метод измерения поверхностного электрического сопротивления

Для измерения сопротивления тонких плёнок использовалась установка Jandel RM3000. Диапазон возможных значений силы постоянного тока в такой установке: 10 нА – 99,99 мА. Диапазон измеряемых напряжений: 0,01 мВ – 1,25 В.

2.9. Изготовление сенсоров транзисторного типа на основе ОУНТ

Полевые транзисторы на основе п-ОУНТ были изготовлены с использованием фотолитографии на р-легированной 100 миллиметровой кремниевой пластине (100) с удельным сопротивлением $1 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$. Методом электронно-лучевого испарения с остаточным давлением $< 10^{-6}$ Торр был осаждён

изолирующий слой SiO_2 толщиной 160 нм. Затем наносился слой резиста *AZ NLOF2020* толщиной 2 мкм и избирательно подвергался воздействию света с длиной волны 365 нм, используя контактный выравнитель *SuSS MJB4*. После облучения и дополнительного отжига (110 °C в течении 1 минуты), резист был удалён с помощью проявителя *MIF300*. Далее был использован плазменный отжиг кислородной плазмой с помощью установки *Plasmatech* (13,56 МГц, 50 Вт). Затем, с использованием установки электронно-лучевого испарения, наносились 10 нм хромовые и 90 нм золотые контакты. Электроды стока и истока образовывали встречно-штыревую структуру с 25 парами контактов. Каждый встречно-штыревой контакт имел длину 500 мкм и ширину 10 мкм. Расстояние между контактами – 2 мкм. Эффективная длина канала составляла 27 мкм на основе расчётов плотности распределения нанотрубок на поверхности ($M = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$) и среднего диаметра нанотрубок 1,4 нм.

В данной работе использовались полупроводниковые одностенные углеродные нанотрубки выделенные из исходных ОУНТ, синтезированных электродуговым методом. ОУНТ осаждались на встречно-штыревые контакты с помощью микродозатора.

Характеризация полученных транзисторов на основе ОУНТ была выполнена с использованием анализатора параметров полупроводников *HP 4145A*. Исследования проводились в атмосфере азота, с содержанием кислорода и воды менее $0,1 \text{ млн}^{-1}$. Для определения подвижности носителей заряда в п-ОУНТ использовалось изменение напряжение затвора от 0 до 10 В при фиксированном напряжении между истоком и стоком равном 10 В.

2.10. Автоэлектронная эмиссия

Измерения автоэлектронной эмиссии проводились с использованием метода сканирующей автоэлектронной микроскопии [147,148] в камере сверхвысокого

вакуума ($5 \cdot 10^{-10}$ Торр) при комнатной температуре. Вольфрамовый анод в форме иглы с радиусом острия 1 мкм располагался на расстоянии 30 мкм от плёнок ОУНТ. Свойства образцов измерялись при приложении положительного напряжения к аноду. Производилось измерение карт напряжения в зависимости от пространственных координат при постоянном значении силы тока. При сканировании поддерживалось постоянное расстояние между анодом и поверхностью образца путём пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования приложенного напряжения.

ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛЁННЫХ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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, так и металлических одностенных углеродных нанотрубок.

Использование разделённых по типу проводимости одностенных углеродных нанотрубок позволяет изменить рабочий спектральный диапазон ОУНТ, что при совпадении с длиной волны лазера отражается в существенном увеличении квантовой эффективности. Кроме того, использование разделённых ОУНТ для исследований более предпочтительно благодаря более узкому распределению их свойств.

Применяя полупроводниковые нанотрубки в лазерной физике в качестве насыщающихся поглотителей, можно получить бóльшую глубину модуляции, чем при использовании смеси ОУНТ. С другой стороны, использование чистой металлической фракции позволяет существенно улучшить быстродействие насыщающихся поглотителей.

Присутствие металлических ОУНТ в смеси нанотрубок при исследовании фотолюминесценции сильно осложняет проведение эксперимента, т.к. способствует увеличению вероятности безызлучательных релаксаций фотовозбуждений, что приводит к уменьшению квантового выхода фотолюминесценции полупроводниковых нанотрубок.

В данной главе продемонстрированы результаты разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости. Полученные полупроводниковые

и металлические фракции одностенных углеродных нанотрубок исследованы методами оптической спектроскопии. Показано изменение оптических свойств разделённых по типу проводимости фракций ОУНТ при заполнении их веществом акцептором электронов – хлоридом меди.

3.1. Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций одностенных углеродных нанотрубок

Для разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости использовался метод водно-полимерных фаз [106]. Данный 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, полученных в лаборатории спектроскопии наноматериалов ИОФ РАН методом электродугового синтеза. А также, с помощью данного метода был разработан способ разделения нанотрубок большего 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 (PEG) и декстран (Dx). Верхняя фаза, преимущественно содержащая полиэтиленгликоль, является более гидрофобной по сравнению с нижней фазой, преимущественно содержащей декстран. Разница в гидрофобности между двумя фазами может быть отрегулирована путём изменения концентраций присутствующих в смеси полимеров. Приблизительная концентрация полимеров в растворе для возникновения двух разделённых фаз и использовавшаяся в данной работе составляла ≈ 7 % (вес/объём).

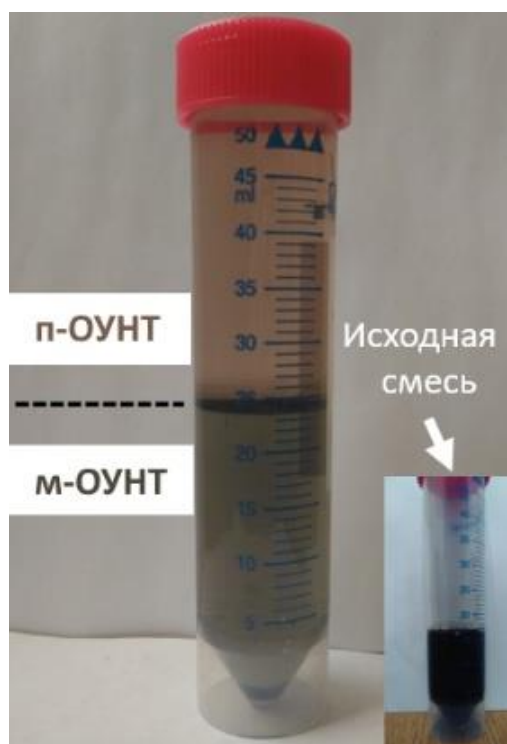


Рис. 35. Фотография результата разделения с помощью метода водно-полимерных фаз нанотрубок, синтезированных электродуговым методом (исходная смесь - чёрная суспензия в правом нижнем углу). Верхняя фракция (коричневый цвет) обогащена полупроводниковыми нанотрубками, нижняя фракция (серо-зелёный цвет) обогащена металлическими нанотрубками.

Нанотрубки в зависимости от диаметра и угла хиральности имеют различную поляризуемость, что также приводит к различию в их гидрофобности. Для создания стабильных водных растворов одностенных углеродных нанотрубок могут использоваться различные анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Для разделения нанотрубок по типу проводимости в данной работе использовалась натриевая соль холевой кислоты (SC) и лаурилсульфат натрия (SDS). Данные поверхностно-активные вещества по-разному взаимодействуют с нанотрубками различного типа проводимости, приводя к тому, что полупроводниковые нанотрубки перемещаются в верхнюю фазу, металлические – в нижнюю (Рис. 35). Подбирая концентрации ПАВ в смеси можно получить устойчивое разделение одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости. Было показано, что при увеличении концентрации SC наблюдается

лучшее выделение нанотрубок полупроводникового типа проводимости, в то время как при увеличении концентрации SDS – лучшее выделение металлических нанотрубок (Рис. 36).

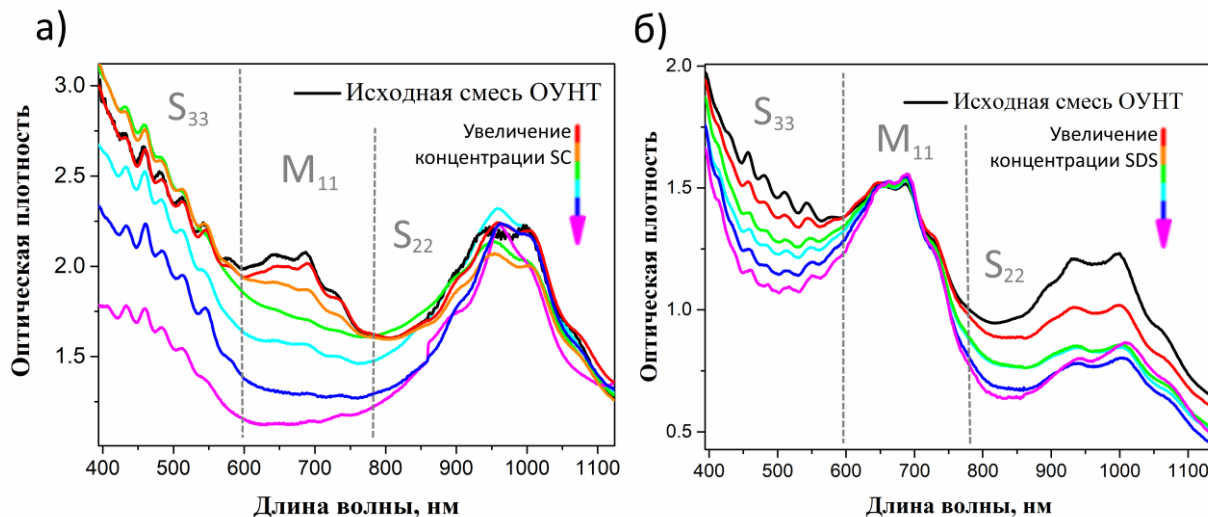


Рис. 36. Спектры оптического поглощения света разделённых фракций ОУНТ, синтезированных электродуговым методом. а) При увеличении концентрации SC (от красного к фиолетовому) наблюдается улучшение чистоты выделяемой полупроводниковой фракции. б) При увеличении концентрации SDS наблюдается улучшение чистоты металлической фракции.

Основной методикой, позволяющей контролировать качество разделения ОУНТ является спектроскопия оптического поглощения света. Для исследуемых в данной работе ОУНТ диапазон длин волн для исследования водных растворов ОУНТ (200 – 1400 нм) позволяет регистрировать оптические переходы между вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок и выше. В данной работе для оценки чистоты разделяемых по проводимости фракций сравнивались площади пиков, соответствующих переходам между вторыми сингулярностями Ван Хова в полупроводниковых нанотрубках с площадями пиков, соответствующих переходам между первыми сингулярностями Ван Хова в металлических нанотрубках. Полученное отношение площадей пиков после разделения сравнивалось с исходным отношением. Для дуговых нанотрубок, и нанотрубок Tuball известно, что исходное содержание металлических нанотрубок

в смеси составляет 33%. Энтропийные силы, ответственные за процесс разделения одностенных углеродных нанотрубок методом водно-полимерных фаз, зависят от температуры. Кроме того, способность поверхностно-активных веществ взаимодействовать с нанотрубками также сильно зависит от температуры.

Изменять результат разделения нанотрубок можно либо поддерживая температуру смеси постоянной и меняя концентрации поверхностно-активных веществ, либо наоборот, изменять температуру, оставляя состав смеси постоянным. Также следует отметить довольно сильную зависимость результата разделения от температуры (Рис. 37). В данной работе использовалось охлаждение суспензии для выделения более чистых полупроводниковых нанотрубок.

Наилучший результат оптимизации метода водно-полимерных фаз для разделения ОУНТ, синтезированных электродуговым методом, составлял 98% чистоты для фракции полупроводниковых нанотрубок и 80% чистоты для металлических нанотрубок (Рис. 38а). В данном случае, получить более чистую фракцию металлических нанотрубок не удавалось из-за того, что в нанотрубках после синтеза оставалось большое количество частиц металлического катализатора, присутствие которого меняло поляризуемость и гидрофобность нанотрубок и препятствовало их перемещению в нижнюю фазу.

Для разделения одностенных углеродных нанотрубок марки Tuball применялись те же полимеры и поверхностно-активные вещества. Распределение нанотрубок по диаметрам в данном материале гораздо шире, чем у нанотрубок, синтезированных электродуговым методом. Так в исходной смеси Tuball содержатся нанотрубки с диаметрами от 1,3 до 2,3 нм, тогда как в дугowych нанотрубках распределение по диаметрам гораздо уже: от 1,3 до 1,5 нм.

Поскольку площадь поверхности нанотрубок бóльшего диаметра больше, процентное соотношение поверхностно-активных веществ для их разделения также должно быть выше. В таблице 1 приведены процентные составы полимеров

и поверхностно-активных веществ (% , вес/объём) для разделения дуговых нанотрубок и нанотрубок Tuball по типу проводимости (при комнатной температуре).

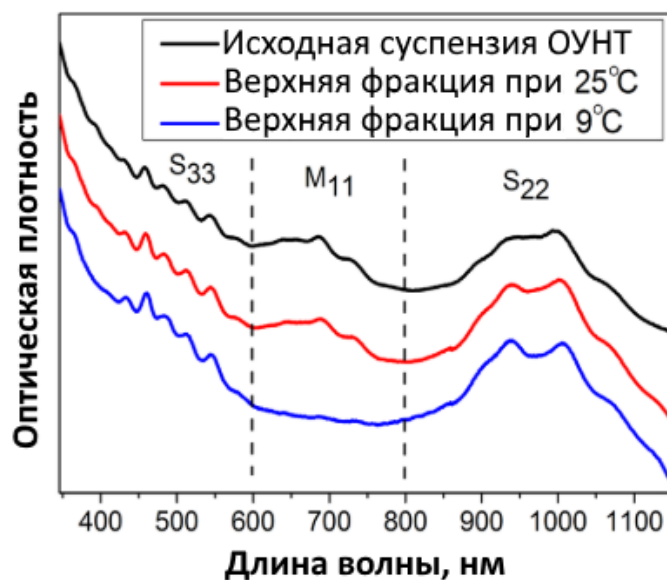


Рис. 37. Изменение состава верхней фракции при изменении температуры.

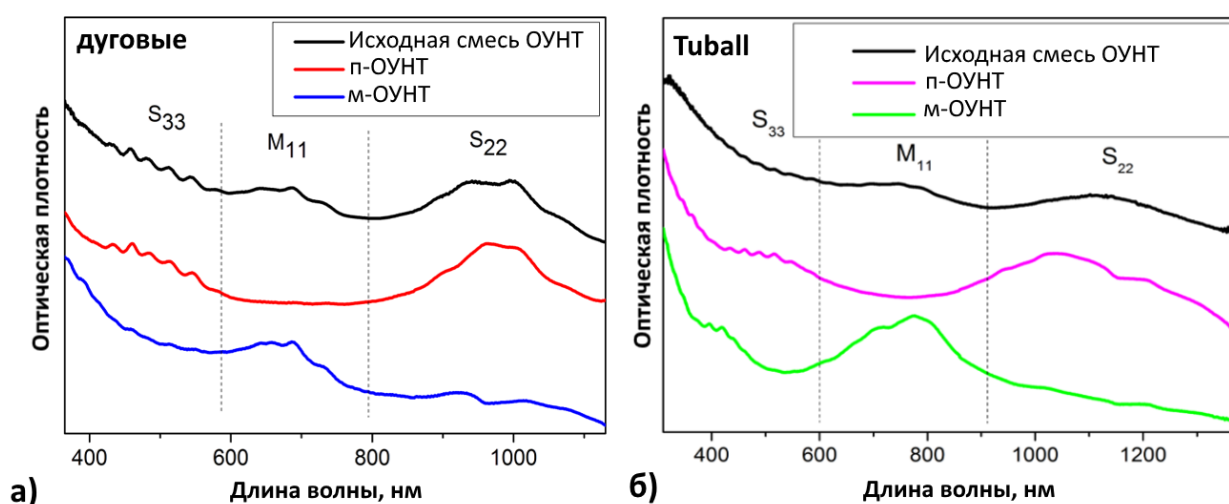


Рис. 38. Спектры оптического поглощения света нанотрубок, а) синтезированных электродуговым методом, б) нанотрубок марки Tuball. На левом рисунке: красный спектр – выделенная полупроводниковая фракция нанотрубок чистотой 98%; синий спектр – фракция металлических нанотрубок чистотой 80%. На правом рисунке: пурпурный спектр – полупроводниковая фракция чистотой 98%; зелёный спектр – металлическая фракция чистотой 98%.

Таблица 1

	Дуговые нанотрубки	Нанотрубки Tuball
Полиэтиленгликоль	6%	6%
Декстран	7%	7%
Натриевая соль холевой кислоты	0,9%	1,2%
Лаурилсульфат натрия	1%	1,4%

Одностенные углеродные нанотрубки марки Tuball исходно были лучшего качества и содержали меньше примесей по сравнению с нанотрубками, синтезированными электродуговым методом. Благодаря этому удалось добиться высокой чистоты разделения данных нанотрубок по типу проводимости. Были получены и полупроводниковые, и металлические фракции с чистотой 98% (Рис. 38б).

Для оценки чистоты разделённых фракций одностенных углеродных нанотрубок также использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света. ОУНТ, синтезированные электродуговым методом исследовались на длинах волн возбуждения, равных 514 нм (резонанс полупроводниковых нанотрубок) и 632,8 нм (резонанс металлических нанотрубок). Нанотрубки марки Tuball были исследованы на длинах волн возбуждения 532,8 нм (резонанс полупроводниковых нанотрубок) и 632,8 нм (резонанс металлических нанотрубок). На Рис. 39 и Рис. 40 представлены тангенциальные моды комбинационного рассеяния света в исходной смеси нанотрубок и в разделённых фракциях полупроводниковых и металлических нанотрубок.

Комбинационное рассеяние света в ОУНТ – резонансный процесс, поэтому возбуждая нанотрубки светом определённой длины волны, можно возбуждать либо полупроводниковые, либо металлические нанотрубки. На рисунках видно изменение интенсивности спектров в зависимости от длины волны возбуждения и

наличия нанотрубок нужного типа проводимости в исследуемом образце. На Рис. 39 чёрным показаны спектры КРС исходной смеси дуговых нанотрубок, красным – плёнок, содержащих 98% полупроводниковых ОУНТ, синим – плёнок, содержащих 80% металлических нанотрубок. На Рис. 40 чёрным обозначены спектры КРС исходной смеси нанотрубок Tuball, красным – плёнок с 98% содержанием полупроводниковых нанотрубок, синим – плёнок с 98% содержанием металлических ОУНТ. В спектрах видно уменьшение интенсивностей полупроводниковой/металлической тангенциальных мод при уменьшении числа полупроводниковых/металлических нанотрубок в исследуемых образцах.

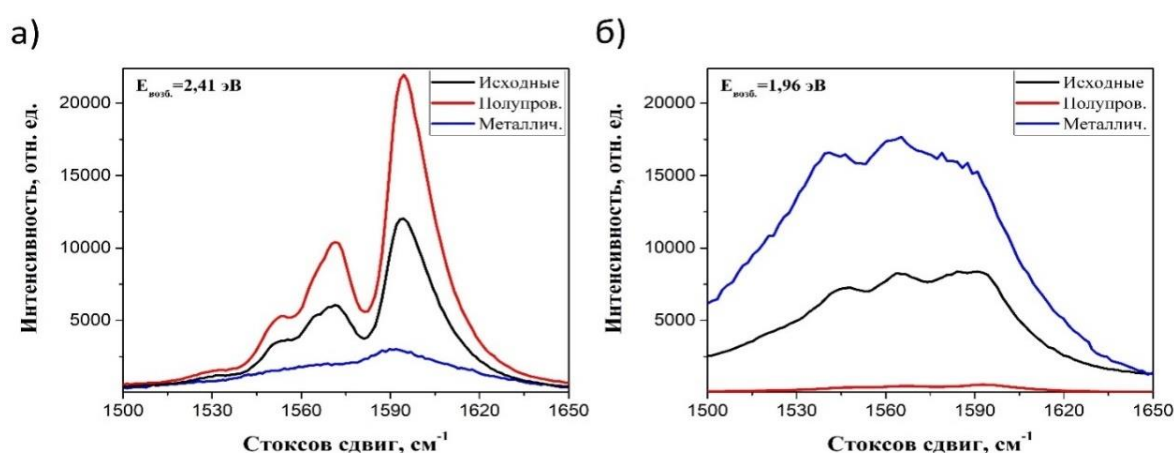


Рис. 39. Тангенциальные моды в спектрах комбинационного рассеяния света ОУНТ, синтезированных электродуговым методом, различного типа проводимости при энергиях возбуждений а) 2,41 эВ; б) 1,96 эВ.

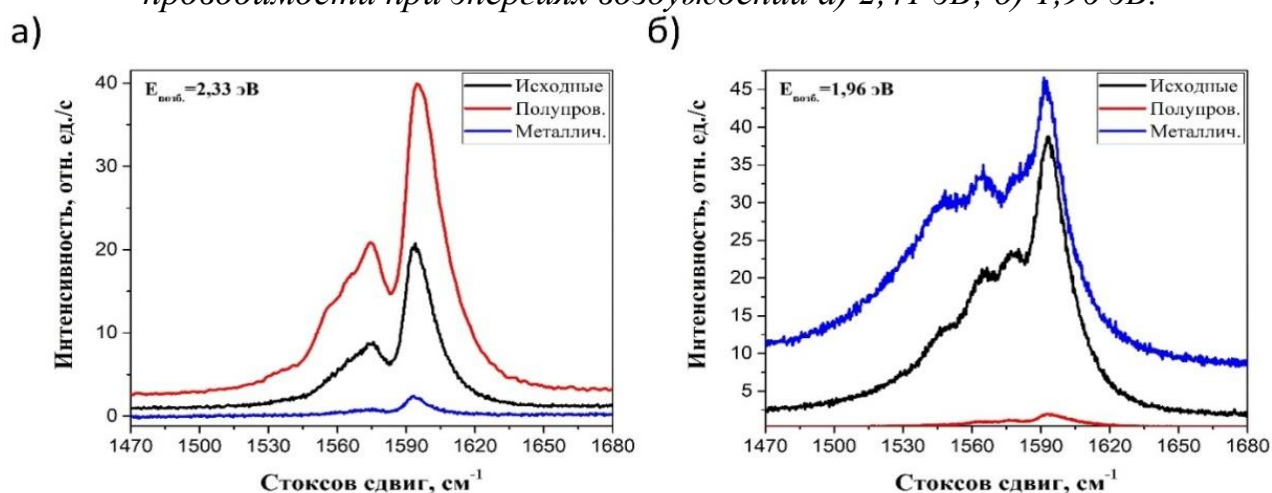


Рис. 40. Тангенциальные моды в спектрах комбинационного рассеяния света нанотрубок Tuball различного типа проводимости при энергиях возбуждения а) 2,33 эВ; б) 1,96 эВ.

Информативным методом характеристики разделенных по типу проводимости фракций ОУНТ является фотолюминесценция. Особенно важную информацию дает картирование фотолюминесценции – регистрация спектров эмиссии в зависимости от длины волны возбуждающего света (Рис. 41). Карты фотолюминесценции подтверждают одномерную электронную структуру ОУНТ, потому что эмиссионные пики возбуждаются только при определенных энергиях возбуждения, соответствующих положению узких переходов E_{11} , E_{22} , E_{33} . Из пар значений “длина волны возбуждения - длина волны эмиссии” можно точно определить геометрию присутствующих в материале полупроводниковых нанотрубок (Рис. 41). В чистой металлической фракции фотолюминесценция не должна наблюдаться. Интенсивность остаточных линий дает информацию для оценки процентного содержания примесной полупроводниковой фракции.

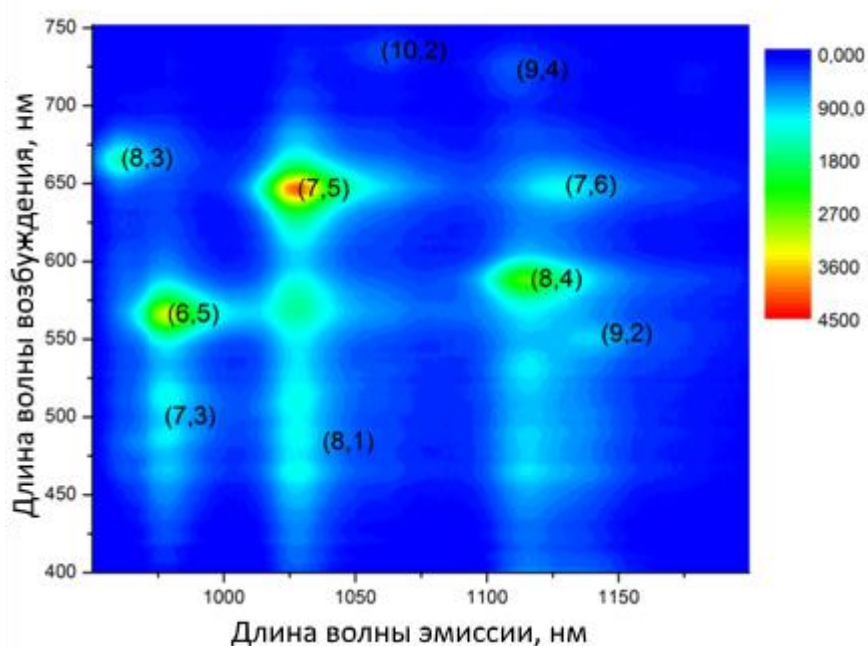


Рис. 41. Карта фотолюминесценции (возбуждение-эмиссия) для выделенной полупроводниковой фракции ОУНТ, синтезированных химическим газофазным методом. Пары цифр в скобках соответствуют хиральностям ОУНТ, дающим вклад в фотолюминесценцию.

3.2. Исследование кинетики релаксаций фотоэлектронных возбуждений в ОУНТ, разделённых по типу проводимости

В данной работе было проведено сравнительное исследование исходных нанотрубок, синтезированных электродуговым методом, и нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Для проведения измерений были сформированы тонкие плёнки из нанотрубок на стеклянных подложках с помощью метода вакуумной фильтрации. Спектры оптического поглощения света исследованных ОУНТ представлены на Рис. 42.

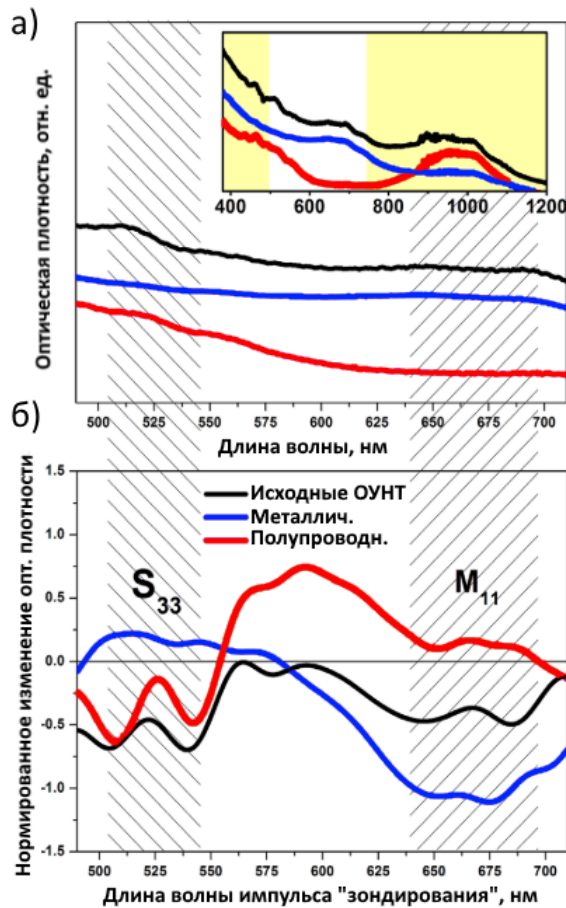


Рис. 42. а) Спектры оптического поглощения света исходных дуговых нанотрубок (чёрный), полупроводниковых (красный) и металлических (синий) в спектральном диапазоне исследования (490-720 нм). На вставке показаны те же спектры поглощения в более широком диапазоне длин волн.

б) Нормированные спектры изменения оптической плотности, измеренные при нулевой задержке между импульсами «накачки» и «зондирования».

Целью эксперимента было выявление различий немедленного фотоотклика исходного образца, содержащего как полупроводниковые, так и металлические нанотрубки, и образцов, содержащих только полупроводниковые/металлические нанотрубки. Для изучения изменений спектральных и временных характеристик был выбран спектральный диапазон от 500 до 800 нм. В выбранном диапазоне спектры поглощения исходного образца содержат пики S_{33} и M_{11} , связанные с оптическими переходами в полупроводниковых и металлических нанотрубках, соответственно. В данной работе использовалась установка для лазерной спектроскопии с временным разрешением, описанная в разделе 2.7.

По изменению оптического поглощения света между интенсивным импульсом «накачки» и слабым импульсом «зондирования», при различных временах задержки между ними, была получена информация о кинетике релаксаций фотоэлектронных возбуждений в исследуемых образцах. На Рис. 43 показано изменение оптической плотности (ΔA), индуцированное импульсом «накачки» с длиной волны 390 нм, как функция времени задержки между импульсами «накачки» и «зондирования».

Измерения с помощью лазерной спектроскопии “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. В частности, на Рис. 42б видно, что спектр изменения оптической плотности исходного образца, измеренный при нулевой задержке между импульсами «накачки» и «зондирования», содержит пики отрицательного изменения оптической плотности в обоих спектральных диапазонах (соответствующих переходам S_{33} (500-550 нм) в полупроводниковых и M_{11} (625-700 нм) в металлических нанотрубках). С другой стороны, у спектров фракций нанотрубок, разделённых по типу проводимости, наблюдается изменение только в тех областях, которые соответствуют чистым металлическим или чистым

полупроводниковым нанотрубкам. 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.

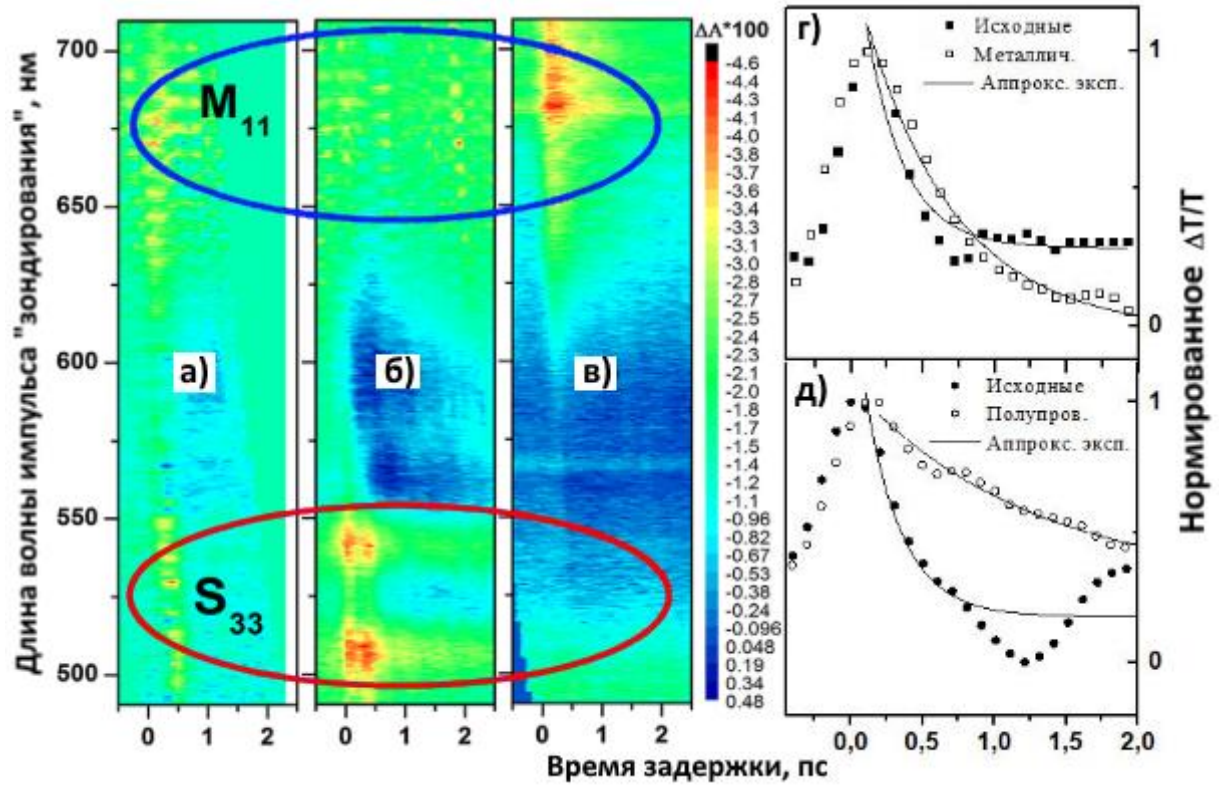


Рис. 43. а)-в) Индуцированное импульсом «накачки» изменение оптической плотности как функция времени задержки между импульсом «накачки» и импульсом «зондирования», измеренное в а) исходной смеси ОУНТ, б) полупроводниковых нанотрубках, в) металлических нанотрубках. Цветом обозначена величина изменения 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.

Аппроксимируя экспериментальные результаты экспоненциальной зависимостью, были получены следующие времена релаксаций: $\tau^{M11}_{металл.} \approx 0,6$ пс – для металлического образца и $\tau^{S33}_{полупров.} \approx 0,8$ пс – для полупроводникового образца.

Для исходного образца, содержащего смесь нанотрубок времена релаксаций составляли: $\tau_{исх.}^{M11} \approx 0,3 \text{ пс}$ и $\tau_{исх.}^{S33} \approx 0,3 \text{ пс}$. Более короткие времена релаксаций в плёнке исходных нанотрубок связаны с присутствием дополнительных каналов релаксации благодаря взаимодействию между различными нанотрубками. Такое взаимодействие может приводить к трансферу 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.

3.3. Исследование оптических свойств полупроводниковых и металлических ОУНТ, заполненных хлоридом меди

Одним из методов изменения свойств одностенных углеродных нанотрубок является допирование их различными химическими веществами, смещающими уровень Ферми ОУНТ. Такими веществами могут быть щелочные металлы, галогены, галогениды и др. Существует множество работ по исследованию допирования смеси одностенных углеродных нанотрубок [149–151]. В данной работе впервые было проведено исследование заполнения ОУНТ, разделённых по типу проводимости.

В качестве допанта в данной работе использовался акцептор электронов-хлорид меди (CuCl). ОУНТ заполнялись хлоридом меди газофазным методом в течении 13 часов при температуре 230°C . Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показали, что после газофазной обработки хлоридом меди внутри одностенных углеродных нанотрубок сформировались одномерные кристаллы акцептора (Рис. 44). Дальнейшие исследования показали, что взаимодействие нанотрубок с CuCl

привело к перераспределению заряда в гибридной системе, в результате которого уровень Ферми в нанотрубке сместился в валентную зону.

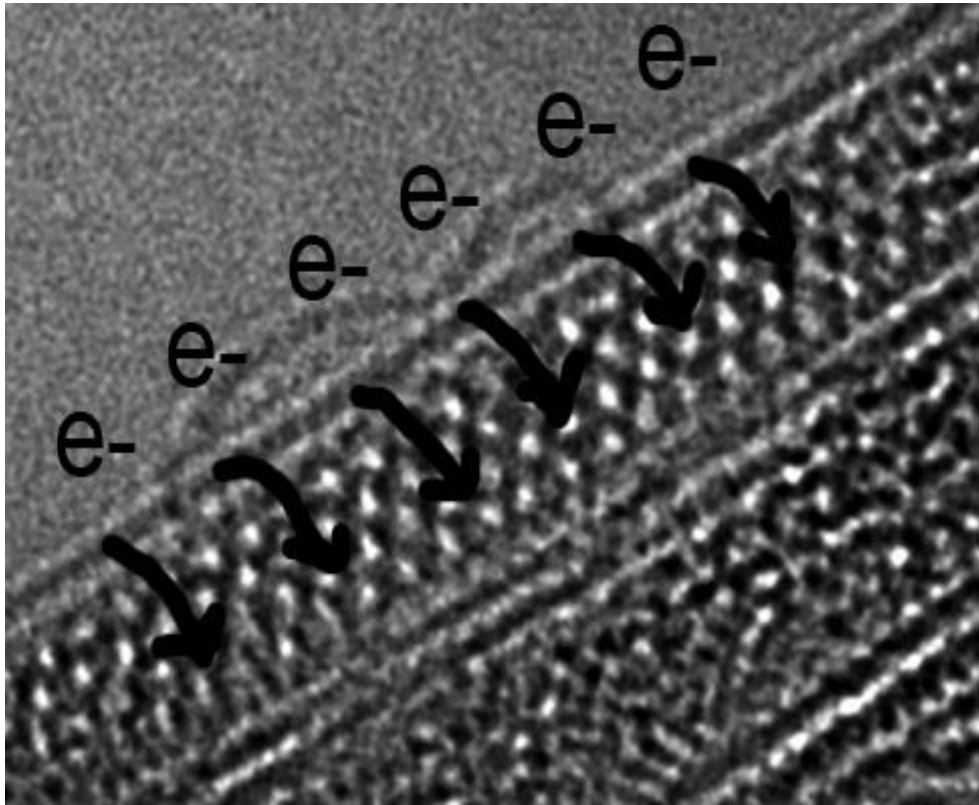


Рис. 44. Изображение одностенной углеродной нанотрубки со сформированным внутри нее одномерным кристаллом хлорида меди, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Стрелками схематически показано направление переноса заряда с нанотрубки на CuCl , являющийся акцептором электронов.

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} (Рис. 45а). 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} (Рис. 45б). 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.

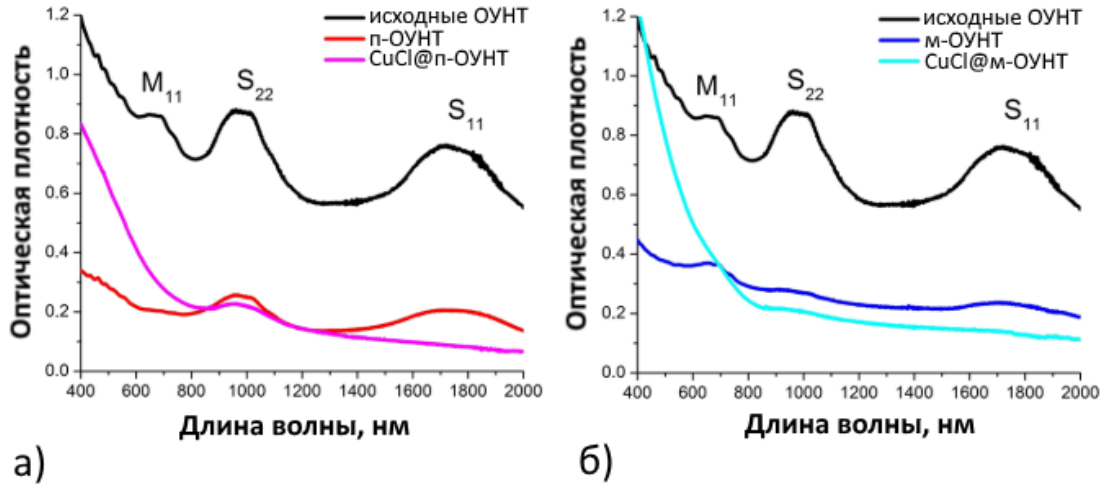


Рис. 45. Спектры оптического поглощения света исходных дуговых ОУНТ (чёрный), а) разделённых полупроводниковых ОУНТ (красный) и заполненных хлоридом меди *p*-ОУНТ (пурпурный); б) разделённых металлических ОУНТ (синий) и заполненных *CuCl* *m*-ОУНТ (голубой).

При заполнении одностенных углеродных нанотрубок хлоридом меди наблюдается изменение спектров комбинационного рассеяния света. При допировании ОУНТ происходит изменение распределения носителей заряда, следовательно, происходит изменение характера электрон-фононных взаимодействий [152]. В спектрах КРС заполненных нанотрубок наблюдается сдвиг частот (Рис. 46) и изменение интенсивности (Рис. 47) основных мод спектров комбинационного рассеяния света. Этот эффект связан со смещением уровня Ферми вследствие явления переноса заряда между ОУНТ и хлоридом меди [153].

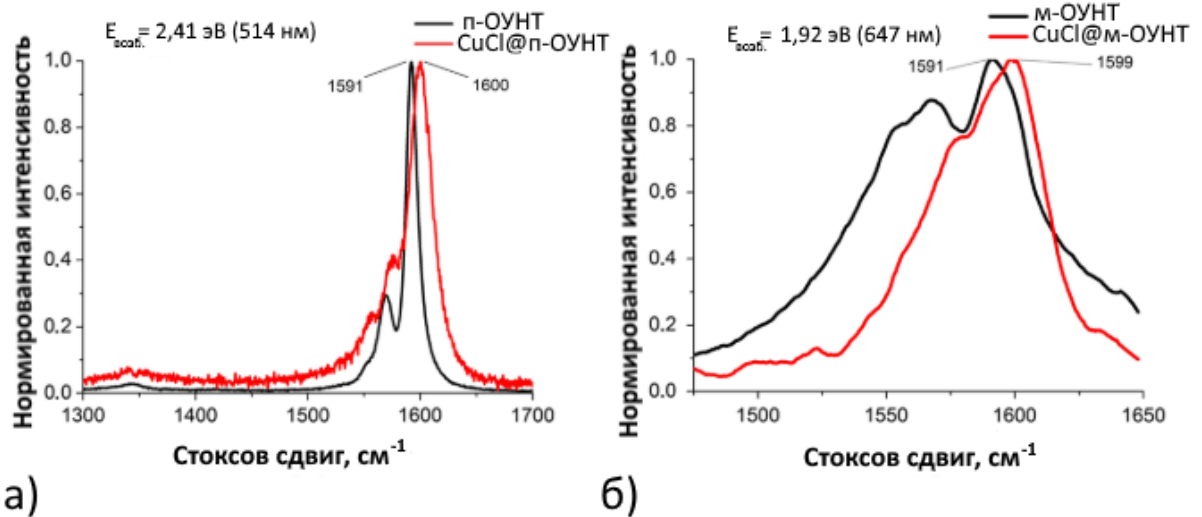


Рис. 46. Нормированные спектры КРС в области тангенциальных мод а) полупроводниковых нанотрубок при длине волны возбуждения 514 нм; б) для металлических нанотрубок при длине волны возбуждения 647 нм.

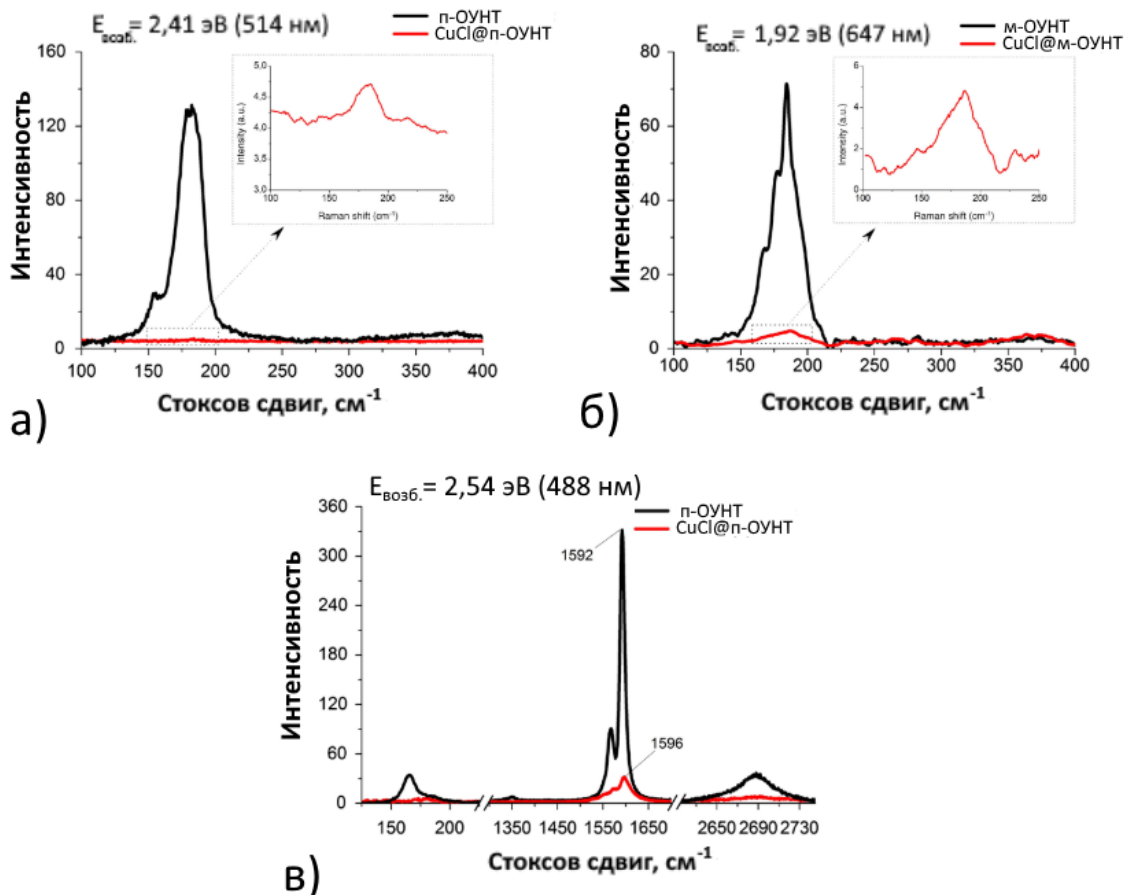


Рис. 47. Радиальные дыхательные моды ОУНТ до (чёрные линии) и после (красные линии) заполнения хлоридом меди а) для полупроводниковых и б) металлических нанотрубок. в) Спектр КРС полупроводниковой фракции нанотрубок при энергии возбуждения $E_{\text{возб.}} = 2,54 \text{ эВ}$.

Основные результаты главы 3:

1. Методами лазерной оптической спектроскопии проведена идентификация фракций нанотрубок большого диаметра (до 2,3 нм), впервые разделенных по типу проводимости. Оценена чистота полупроводниковой и металлической фракций, составившая 98%.
2. С помощью лазерной спектроскопии с временным разрешением было проведено исследование кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений в плёнках из нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Полученные спектральные профили фотооткликов согласуются со спектрами поглощения в невозбуждённом состоянии. Получены следующие времена релаксаций: $\tau^{M11}_{металл.} \approx 0,6 \text{ пс}$ – для металлического и $\tau^{S33}_{полупров.} \approx 0,8 \text{ пс}$ – для полупроводникового образца.
3. С помощью лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии оптического поглощения света было проведено исследование изменения оптических свойств заполнения полупроводниковых и металлических нанотрубок веществом-акцептором электронов хлоридом меди. Выявлены спектральные особенности, подтверждающие наличие допирования ОУНТ при их заполнении хлоридом меди.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛЁННЫХ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Одностенные углеродные нанотрубки обладают уникальными электрофизическими свойствами. Благодаря одномерной структуре, они обладают очень высокими транспортными характеристиками и могут выдерживать большие значения силы тока.

Для большинства областей исследований электрофизических свойств одностенных углеродных нанотрубок наличие нанотрубок только одного типа проводимости в исследуемом материале является критичным. На основе полупроводниковых нанотрубок возможно создание полевых транзисторов. Проводящие свойства металлических нанотрубок востребованы в фотовольтаике и наноэлектронике. Высокие сенсорные свойства нанотрубок могут использоваться для детектирования низких концентраций химических веществ.

В данной главе рассмотрены автоэмиссионные свойства разделённых по типу проводимости одностенных углеродных нанотрубок, а также сенсорные свойства как полупроводниковых, так и металлических ОУНТ.

4.1. Сенсоры транзисторного типа на основе чистых полупроводниковых нанотрубок

Одностенные углеродные нанотрубки могут применяться для детектирования различных химических веществ, таких как диоксид азота, аммиак, перекись водорода, различные органические молекулы и прочее. Преимуществами использования сенсоров на транзисторной схеме (полевой транзистор на основе

ОУНТ) является их высокий уровень чувствительности, компактный размер, широкий диапазон рабочих температур, быстрое время восстановления и др.

Недавно были опубликованы расчёты с помощью теории функционала электронной плотности [154], из которых следовала 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 данных веществ, было предложено исследовать возможность использования разделённых полупроводниковых нанотрубок для этих целей.

В данной работе был изготовлен транзистор на встречно-штыревых контактах (ВШК) на основе разделённых полупроводниковых нанотрубок (нанотрубки, синтезированные электродуговым методом со средним диаметром 1,4 нм) и исследованы его сенсорные свойства на вещество 2-хлорфенол. Процесс изготовления данного устройства описан в разделе 2.9.

Сенсор с транзисторной схемой на основе полупроводниковых ОУНТ был изготовлен с помощью процесса фотолитографии на р-легированном кремнии (100) с удельным сопротивлением 1 $\Omega \cdot \text{см}$. Конструкция встречно-штыревых контактов была разработана так, чтобы максимизировать вероятность того, что случайно распределённые ОУНТ будут находиться в контакте с электродами истока и стока. Суспензия нанотрубок наносилась на структуру ВШК (Рис. 48) капельным методом и высушивалась при температуре 150 °С. Термический отжиг (1 час при температуре 161 °С и 30 секунд при температуре 400 °С) применялся для того, чтобы удалить остаточные молекулы поверхностно-активных веществ (холата натрия), применявшихся для диспергирования нанотрубок. На Рис. 49 показаны изображения структуры ВШК с п-ОУНТ, полученные с помощью

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно, что термический отжиг приводит к эффективному удалению поверхностно-активного вещества.

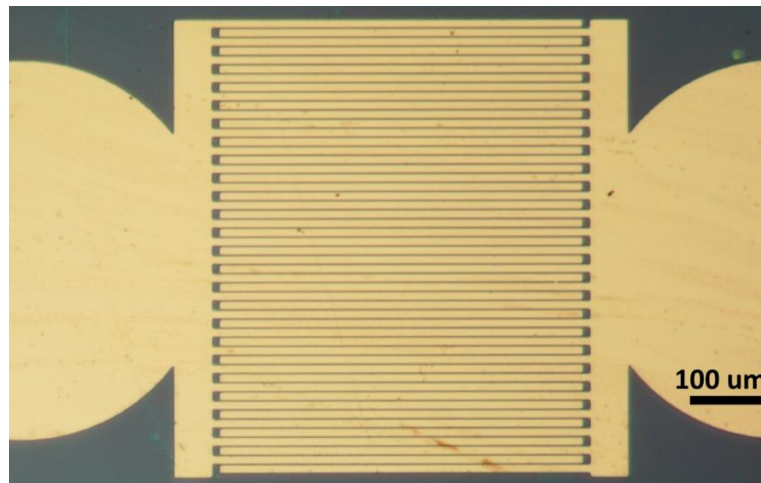


Рис. 48. Транзисторное устройство на встречно-штыревых контактах.

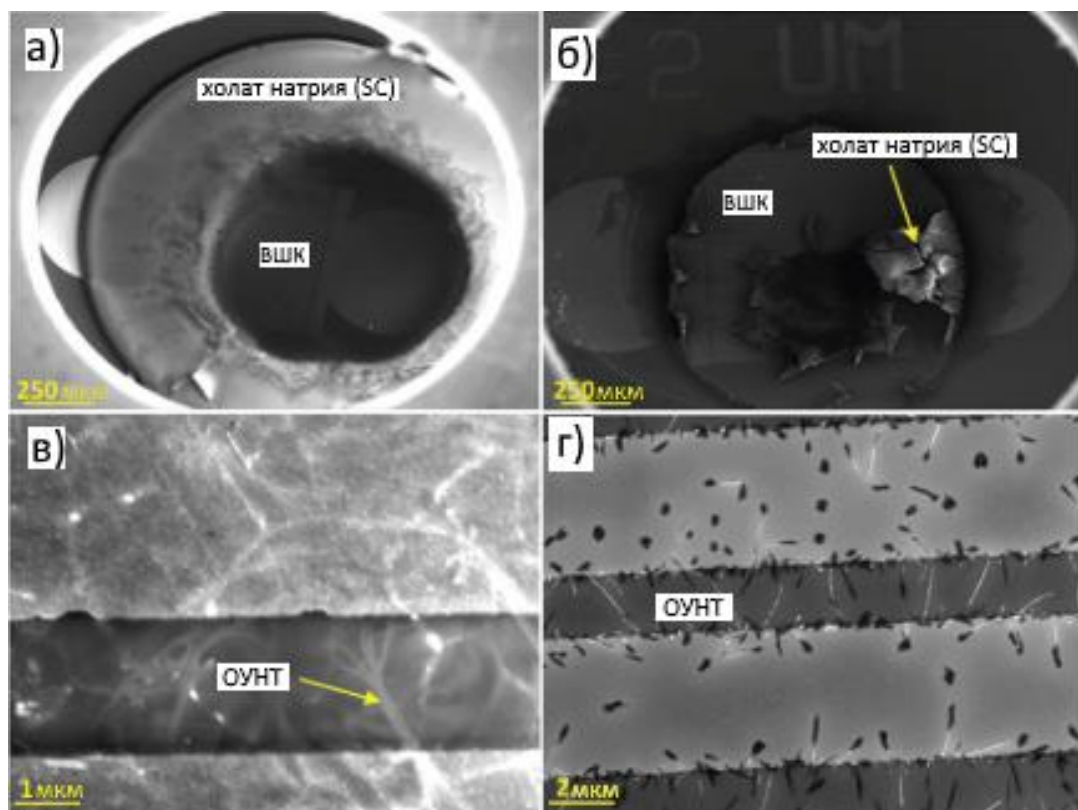


Рис. 49. Изображения СЭМ транзисторного устройства. Видны следы поверхностно-активного вещества- холата натрия на ВШК а) до и б) после отжига. На в) и г) показаны ВШК при более высоком увеличении. Видимые нити – одностенные углеродные нанотрубки.

Из изображений СЭМ было оценено среднее число одностенных углеродных нанотрубок, приходящихся на устройство как $N_{\text{ОУНТ}} \approx 120 \text{ мкм}^{-2}$. Количество осаждённых между электродами нанотрубок влияет на механизм детектирования химических веществ. Для плотно распределённых ОУНТ основной вклад в чувствительность сенсора вносят соединения между нанотрубками, следовательно, занижается вклад влияния контактов нанотрубок с электродами, а также вклад непосредственной адсорбции молекул газа на поверхности нанотрубок. В изготовленном в данной работе устройстве количество соединений между нанотрубками меньше, чем контактов нанотрубок с электродами, следовательно, наблюдается существенный вклад контактов ОУНТ с электродами и непосредственной адсорбции молекул на сенсорные характеристики прибора.

Работа сенсорного устройства была протестирована в атмосфере чистого азота N_2 для того, чтобы исключить эффекты влияния кислорода и воды на транспортные свойства. Для вычисления подвижности носителей заряда μ можно использовать следующую формулу (16):

$$I_{\text{ис}} = \frac{\mu C_i W}{2 L} (V_3 - V_{\text{п}})^2, \quad (16)$$

где $I_{\text{ис}}$ – ток между истоком и стоком, V_3 – напряжение на затворе, $V_{\text{п}}$ – пороговое напряжение, W , L и C_i – ширина, длина и ёмкость канала соответственно. Вычисленная с помощью формулы (16) подвижность носителей заряда составила $\mu_0 = 17,5 \pm 0,1 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Были проведены семь последовательных измерений для того, чтобы убедиться в стабильности работы устройства.

При воздействии 2-хлорфенола на сенсор, наблюдалось резкое уменьшение тока $I_{\text{ис}}$ (Рис. 50б), а также уменьшение угла наклона зависимости $\sqrt{I_{\text{ис}}}$ от напряжения на затворе (Рис. 50а). При $V_3 = V_{\text{ис}} = 10 \text{ В}$ ток уменьшался приблизительно в 25 раз. При этом также наблюдались значительные статистические флуктуации значений $I_{\text{ис}}$. На основании этого факта был сделан вывод о непригодности формулы (16) для вычисления подвижности носителей

заряда при воздействии большой концентрации 2-ХФ на ОУНТ. Однако, с технической точки зрения, т.к. зависимость $I_{ис}$ от V_3 для $V_3 \gg V_{п}$ линейна, то формула (16) показывает эффективное уменьшение подвижности носителей заряда до $\mu_{2-ХФ} = 0,8 \pm 0,6 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ после воздействия 100 млн^{-1} (миллионных долей, $10000 \text{ млн}^{-1} = 1\%$). Характерное время отклика сенсора составило около 150 секунд (Рис. 50б). Восстановление сенсора может быть выполнено путём нагрева прибора. Оценивая уровень шума, можно сделать вывод о возможной максимальной чувствительности прибора к 10 млн^{-1} 2-ХФ.

Возможны три физических механизма, ответственных за уменьшение тока при воздействии 2-хлорфенола на сенсор. Систематический сдвиг порогового напряжения $V_{п}$ не наблюдался, поэтому можно сделать вывод о том, что воздействие 2-ХФ не приводит к допированию ОУНТ. Тем не менее, уменьшение тока может быть вызвано: 1) уменьшением инжекции тока; 2) уменьшением подвижности носителей заряда; 3) уменьшением ёмкости на затворе; или же комбинацией данных вкладов.

В работе Хейнза [155] было показано, что транзисторы на основе полупроводниковых ОУНТ могут работать как транзисторы на барьере Шоттки, и что адсорбированный газ может приводить к увеличению работы выхода на металлическом электроде, которая будет препятствовать дырочному транспорту в транзисторе. Данное предположение также объясняет отсутствие смещения порогового напряжения. Такой механизм также подходит для описания физической адсорбции газов, при которой не происходит переноса заряда. Также уменьшение тока может быть связано с появлением дополнительных рассеивающих центров при воздействии 2-хлорфенола на ОУНТ, что может приводить к уменьшению подвижности носителей заряда. Если бы влияние на изменение тока оказывал только второй механизм, то формула (16) была бы пригодна для вычисления подвижности носителей заряда и при более высоких концентрациях 2-ХФ. Однако,

как следует из результатов данного эксперимента, скорее всего все три механизма вносят вклад в изменение силы тока при воздействии 2-ХФ на ОУНТ.

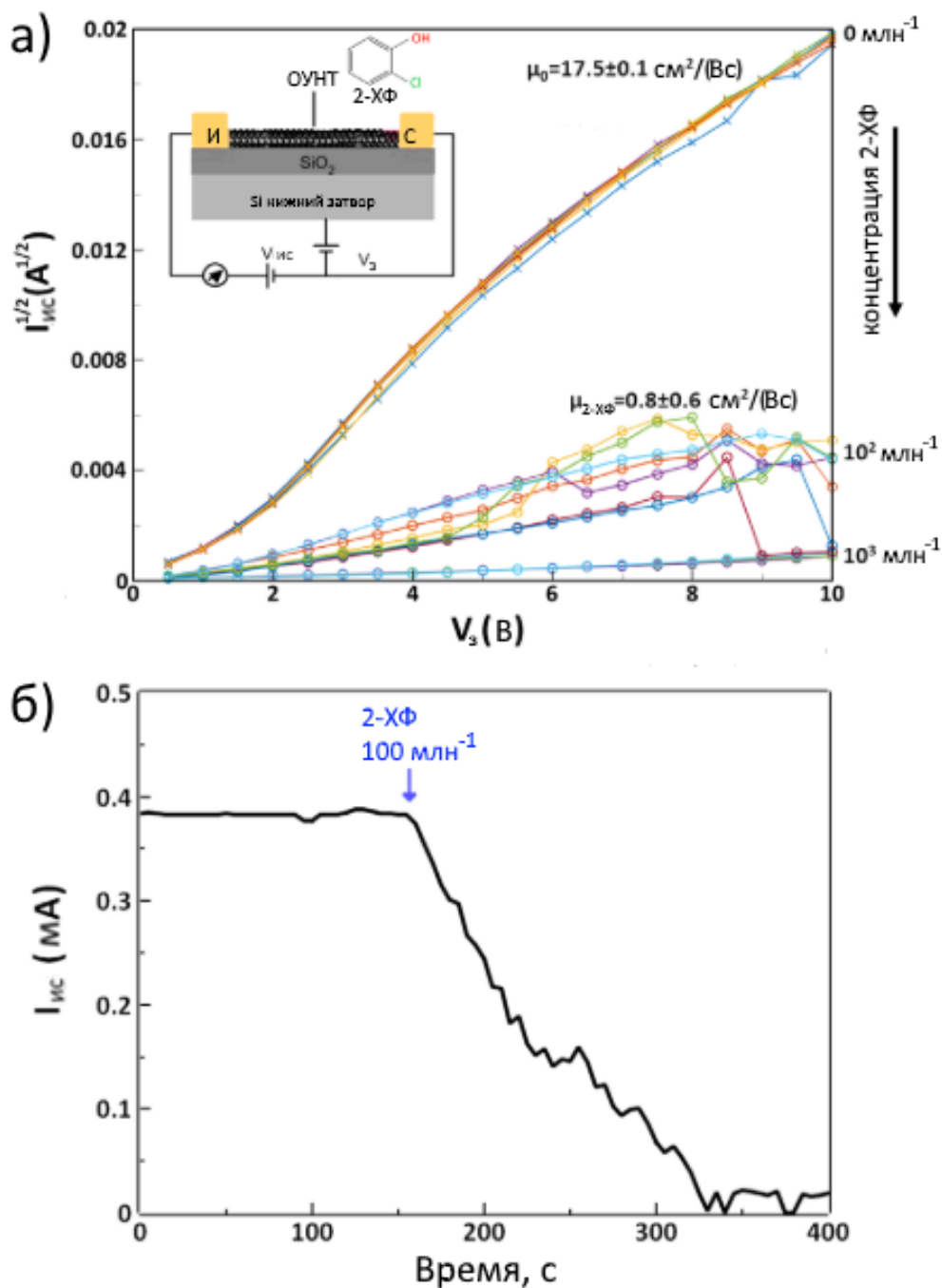


Рис. 50. Отклик сенсора в атмосфере азота и после воздействия 2-ХФ. а) Изменение подвижности носителей заряда в зависимости от концентрации 2-ХФ. На вставке показана схема устройства сенсора и изображение молекулы 2-хлорфенола. б) Уменьшение тока между истоком и стоком со временем при воздействии 2-ХФ в концентрации 100 млн^{-1} .

4.2. Автоэлектронная эмиссия в разделённых полупроводниковых и металлических нанотрубках

Исследования полевой эмиссии разделённых по типу проводимости ОУНТ проводились с помощью сканирующей автоэмиссионной микроскопии в сверхвысоком вакууме. Образцы представляли собой тонкие плёнки на кремниевых подложках (Рис. 51).

При построении карт напряжения $U(x,y)$, в полупроводниковой и в металлической плёнках ОУНТ видны случайно распределённые эмиссионные центры со средним диаметром около 50 мкм (Рис. 52). Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) были проведены из центров отдельных эмиссионных центров с симметричными круглыми границами. Всего были изучены 15 различных эмиссионных центров.

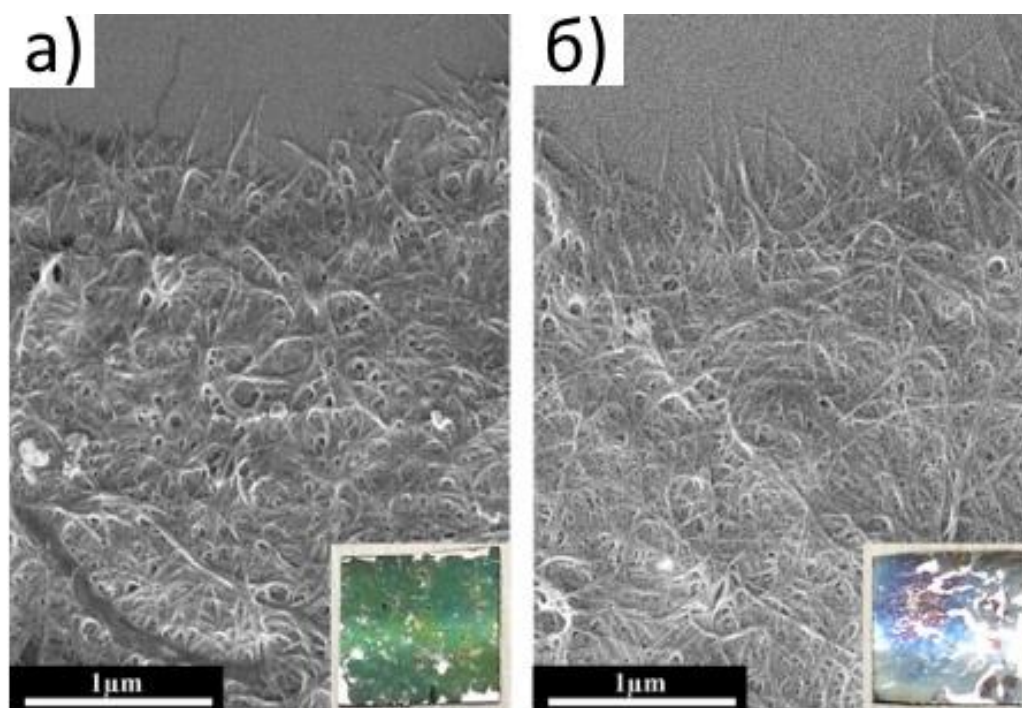


Рис. 51. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): а) металлических и б) полупроводниковых плёнок ОУНТ. На вставках показаны фотографии плёнок на кремниевых подложках размером $1 \times 1 \text{ см}^2$.

Однако, после увеличения тока АЭ до нескольких мкА, ВАХ обычно смещались в сторону более низких напряжений и становились более стабильными и повторяемыми (Рис. 52б № измерения 5,6). После воздействия током такой силы, пороговое напряжение большинства эмиссионных центров находилось в диапазоне 300-400 В для нанотрубок обоих типов проводимости.

В вольт-амперных характеристиках полупроводниковых нанотрубок прослеживалась нелинейная зависимость $\ln(I/U^2)$ от $1/U$, обычно называемая «насыщенной» ВАХ (Рис. 53б). У металлических нанотрубок вольт-амперные характеристики имели более линейный характер. При этом наблюдались резкие падения сигнала при величине силы тока в диапазоне микроамперов (Рис. 53а).

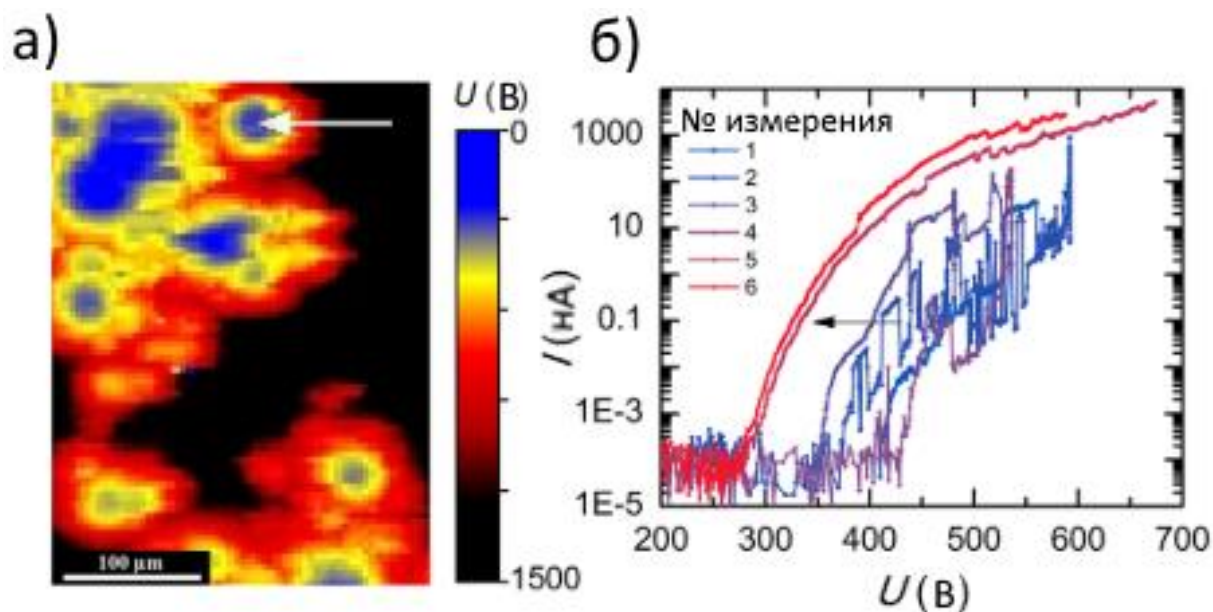


Рис. 52. а) Типичная карта напряжений $U(x,y)$ для полупроводниковой плёнки измеренная при постоянном токе 0,1 нА и расстоянии между электродом и плёнкой 30 мкм. б) Вольт-амперные характеристики, измеренные для одного эмиссионного центра показанного белой стрелкой.

Наблюдаемая стабилизация АЭ после пропускания больших токов является типичным явлением в автоэлектронной эмиссии ОУНТ [156]. При токах выше 1 мкА, благодаря эффекту Джоуля-Ленца, эмитирующая верхушка ОУНТ может

нагреваться до 2000 К, что приводит к термической десорбции молекул слабосвязанных химических веществ, остающихся после процессов разделения ОУНТ по типу проводимости и изготовления плёнок.

Как правило, после пропускания таких больших токов, ОУНТ очищаются и, их ВАХ становятся стабильными и линейными в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН). Тем не менее, в данной работе, вольт-амперные характеристики полупроводниковых нанотрубок после такой обработки оставались нелинейными. Типичными причинами, объясняющими нелинейную зависимость ВАХ, обычно являются присутствие адсорбированных молекул на поверхности ОУНТ, влияние высокой кривизны верхушки ОУНТ, пространственные зарядовые эффекты, локализованные поверхностные электронные состояния, сопротивление на контактах и др. Тем не менее, в данной работе сравнивались плёнки полупроводниковых и металлических нанотрубок, имеющие схожие параметры, и измерения проводились в идентичных условиях. Таким образом, можно предположить, что изменения вольт-амперных характеристик АЭ обусловлены различием в типе проводимости нанотрубок. Во-первых, полупроводниковые нанотрубки 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 ФН.

Более того, насыщение, которое часто наблюдается для полупроводниковых игл эмиттеров, может быть также объяснено образованием области высокого сопротивления (зоны обеднения) на верхушке эмиттера из-за проникновения электрического поля. Такая зона обеднения ограничивает величину туннельного тока и может приводить к нелинейным зависимостям в координатах Фаулера-Нордгейма. Теоретические расчёты показывают, что проникновение электрического поля также возможно для областей на концах нанотрубок. В данной работе использовались нанотрубки достаточно большого диаметра (средний диаметр 1,8 нм). Следовательно, более эффективное проникновение поля для

нанотрубок большего диаметра может объяснять, почему эффекты насыщения редко наблюдаются для автоэлектронной эмиссии чистых ОУНТ.

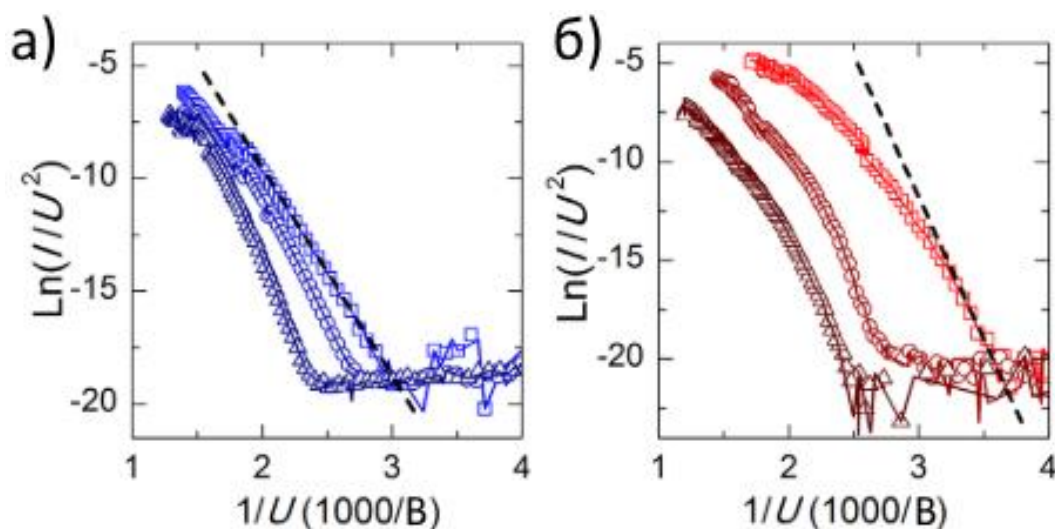


Рис. 53. Вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма, полученные из локальных эмиссионных центров а) металлических и б) полупроводниковых плёнок ОУНТ.

В некоторых из эмиссионных центров нанотрубок наблюдались своеобразные осциллирующие ВАХ. При этом данные зависимости наблюдались как в полупроводниковых, так и в металлических нанотрубках. При приложении к образцу токов более 1 мкА, вольт-амперные характеристики приобретали вид осциллирующей зависимости силы тока при уменьшении напряжения (Рис. 54). Наблюдались воспроизводимые осцилляции, не зависящие от скорости переключения постоянного напряжения (Рис. 54б). Зависимость первой производной тока dI/dV от напряжения V также показывает систематичность осцилляций с периодом ΔU в диапазоне от 20 до 100 В для различных эмиссионных центров. Наблюдавшиеся осцилляции в дальнейшем были стабильны при токах от 100 нА до 1 мкА.

Осцилляции ВАХ наблюдались приблизительно у 25% исследованных эмиссионных центров полупроводниковых и металлических нанотрубок. Исходя из периодичности осцилляций (Рис. 54 д,е), предполагается, что в данном случае

эмиссия наблюдается с одиночной нанотрубки, а не из пучка нанотрубок. Наличие широкого распределения диаметров нанотрубок в пучке не могло бы приводить к такой периодичности осциллирующей зависимости.

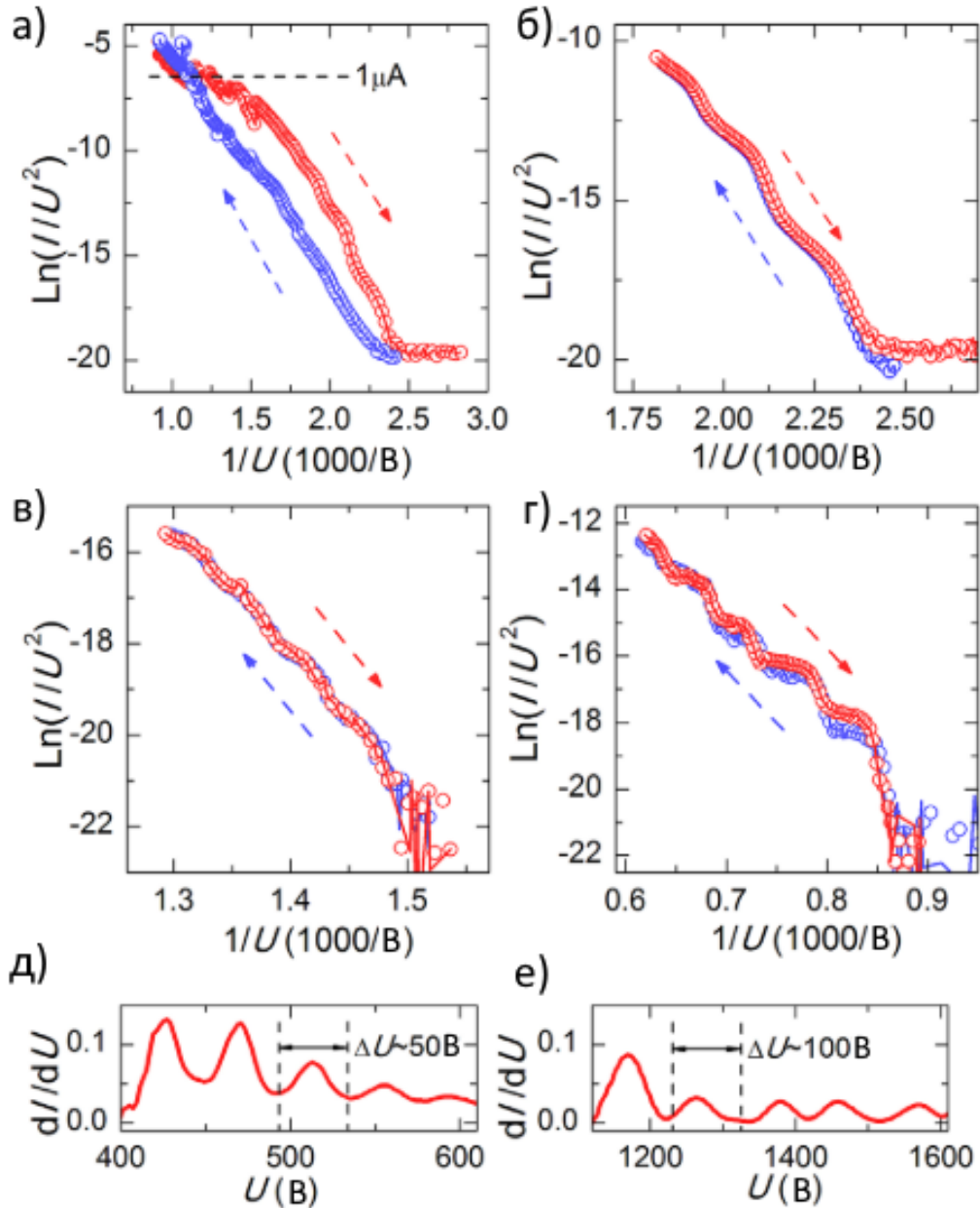


Рис. 54. а) Гистерезис, наблюдаемый у эмиссионного центра плёнки металлических нанотрубок. Видны осцилляции при уменьшении напряжения. б) Воспроизводимые осцилляции, наблюдаемые в дальнейшем с того же эмиссионного центра. в), г) Примеры осциллирующих зависимостей ФН для двух различных эмиссионных центров полупроводниковых нанотрубок. Пунктирные стрелки указывают направление изменения величины напряжения. д), е) Зависимость первой производной тока от напряжения для ВАХ, измеренных в в) и г) соответственно.

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.

Наблюдаемые отклонения от теории ФН в наноуглеродных эмиттерах обычно объясняются различными механизмами резонансного туннелирования [140]. Однако, принимая во внимание периодический характер колебаний тока, еще одним вероятным объяснением является кулоновская блокада (КБ), которая была рассмотрена теоретически в работе [157].

Было показано, что для наноразмерного эмиттера, такого как углеродная нанотрубка, слабо связанного с катодом, АЭ ток увеличивается ступенчатым образом из-за одноэлектронного зарядового эффекта. В результате в вольт-амперной характеристике эмиттера наблюдаются колебания тока, известные как кулоновская лестница. 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 эмиттирующей нанотрубки с остальной плёнкой. Следует отметить, что АЭ с наличием кулоновской блокады в осциллирующих ВАХ также наблюдалась для коротких ОУНТ [158], изучаемых в процессе роста во время проведения экспериментов по автоэлектронной эмиссии. Было показано, что кулоновская блокада, как и в данной работе, может наблюдаться при комнатной температуре с периодом осцилляций ~ 10 В при максимальном токе 10 мкА. Исчезновение кулоновской лестницы при высоких силах тока, а также внезапные падения величины силы тока, наблюдавшиеся в данной работе, могут быть объяснены нагревом образца, а также большим электрическим полем на конце ОУНТ.

Основные результаты главы 4:

1. Создан прототип газового сенсора транзисторного типа для детектирования вещества 2-хлорфенол. Измерена подвижность носителей заряда $\mu_0 = 17,5 \pm 0,1 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ в исходном состоянии сенсора и $\mu_{2-\text{ХФ}} = 0,8 \pm 0,6 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ при воздействии 2-хлорфенола в концентрации 100 млн^{-1} . Минимальная возможная концентрация 2-хлорфенола для формирования отклика сенсора составила $\sim 10 \text{ млн}^{-1}$. Время отклика прибора составило 150 секунд.
2. Исследована автоэлектронная эмиссия одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Получены линейные в координатах Фаулера-Нордгейма вольт-амперные характеристики для металлических одностенных углеродных нанотрубок. В полученных ВАХ полупроводниковых нанотрубок наблюдалась нелинейность, связанная с бóльшим электрическим сопротивлением п-ОУНТ, а также с возникновением зоны обеднения, из-за проникновения электрического поля в окончания эмиттирующих ОУНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе были рассмотрены оптические и электрофизические свойства одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости.

Основные результаты, полученные в работе, состоят в следующем:

1. Разработана основанная на комплексной лазерной оптической спектроскопии методика идентификации фракций нанотрубок большого диаметра (до 2,3 нм), впервые разделённых 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 плёнок, сформированных из металлических ($\tau_{\text{метал.}}^{M11} = 0,6$ пс) и полупроводниковых ($\tau_{\text{полупров.}}^{S33} \approx 0,8$ 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 ($\mu_0 = 17,5 \pm 0,1$ см² (В·с)⁻¹) и при воздействии 2-хлорфенола в концентрации 100 ppm ($\mu_{2\text{-ХФ}} = 0,8 \pm 0,6$ см² (В·с)⁻¹). 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 бóльшим электрическим сопротивлением полупроводниковых ОУНТ, а также с возникновением зоны обеднения, из-за проникновения электрического поля в окончания эмитирующих ОУНТ.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение хочется выразить глубокую благодарность моему научному руководителю зав. лабораторией Спектроскопии наноматериалов ИОФ РАН Елене Дмитриевне Образцовой за постоянную поддержку, помощь в исследовательской работе и грамотное руководство. Выражаю огромную признательность всему коллективу лаборатории Спектроскопии наноматериалов за дружественную атмосферу, командный дух и готовность поддержать в любую минуту. Спасибо кафедре квантовой электроники физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова за предоставленную возможность успешного выполнения диссертационной работы.

Я благодарна В.И. Клецу и П.А. Образцову за интересное и плодотворное сотрудничество; Л.Г. Булышевой и А.В. Окотрубю за возможность провести исследования в ИНХ СО РАН; Крису Эвелсу и Жан-Иву Мавель за поддержку моего визита и помощь в проведении экспериментов в Institut des Matériaux Jean Rouxel (Нант, Франция).

Большое спасибо проф. Х. Фукуяма и Т. Матсуи из Токийского университета за возможность провести исследования в их группе и продуктивное обсуждение научных результатов.

Спасибо моим родителям за любовь и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry //Physical Review B. – 1992. – Т. 45. – №. 11. – С. 6234.
2. Jespersen T. S. Raman scattering in carbon nanotubes //Nels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen, Copenhagen. – 2003.
3. Dresselhaus M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes //Physics reports. – 2005. – Т. 409. – №. 2. – С. 47-99.
4. Samsonidze G. G. et al. The concept of cutting lines in carbon nanotube science //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2003. – Т. 3. – №. 6. – С. 431-458.
5. Kataura H. et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes //Synthetic metals. – 1999. – Т. 103. – №. 1-3. – С. 2555-2558.
6. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical properties of carbon nanotubes. – 1998.
7. Maultzsch J. et al. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence //Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 24. – С. 241402.
8. 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.
9. Wang F. et al. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons //Science. – 2005. – Т. 308. – №. 5723. – С. 838-841.

10. Pfohl M. et al. Fitting Single-Walled Carbon Nanotube Optical Spectra //ACS omega. – 2017. – T. 2. – №. 3. – C. 1163-1171.
11. Tian Y. et al. A reference material of single-walled carbon nanotubes: quantitative chirality assessment using optical absorption spectroscopy //RSC Advances. – 2015. – T. 5. – №. 125. – C. 102974-102980.
12. Nair N. et al. Estimation of the (n, m) concentration distribution of single-walled carbon nanotubes from photoabsorption spectra //Analytical chemistry. – 2006. – T. 78. – №. 22. – C. 7689-7696.
13. Naumov A. V. et al. Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra //ACS nano. – 2011. – T. 5. – №. 3. – C. 1639-1648.
14. O'connell M. J. et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes //Science. – 2002. – T. 297. – №. 5581. – C. 593-596.
15. Bachilo S. M. et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes //Science. – 2002. – T. 298. – №. 5602. – C. 2361-2366.
16. Perebeinos V., Tersoff J., Avouris P. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 2. – C. 027402.
17. 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.
18. Murakami Y. et al. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 19. – C. 195407.
19. Kiowski O. et al. Direct observation of deep excitonic states in the

- photoluminescence spectra of single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2007. – T. 99. – №. 23. – C. 237402.
20. Torrens O. N., Zheng M., Kikkawa J. M. Energy of K-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy //Physical review letters. – 2008. – T. 101. – №. 15. – C. 157401.
 21. Arepalli S. et al. Measurement Issues in Single-Wall Carbon Nanotubes // Natl. Inst. Stand. – 2008. – C. 36 - 54
 22. Doorn S. K. et al. Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution //Applied Physics A. – 2004. – T. 78. – №. 8. – C. 1147-1155.
 23. 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.
 24. Maultzsch J. et al. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 20. – C. 205438.
 25. Telg H. et al. Resonant-Raman intensities and transition energies of the E_{11} transition in carbon nanotubes //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 11. – C. 115415.
 26. Jorio A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering //New Journal of Physics. – 2003. – T. 5. – №. 1. – C. 139.
 27. Jorio A. et al. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 15. – C. 155412.
 28. Lazzeri M. et al. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and

- nanotubes //Physical review B. – 2006. – T. 73. – №. 15. – C. 155426.
29. Prasankumar R. P., Taylor A. J. (ed.). Optical techniques for solid-state materials characterization. – CRC Press, 2016.
 30. Malic E., Knorr A. Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics. – John Wiley & Sons, 2013.
 31. Obraztsov P. A. et al. Carbon-nanotube-based saturable absorbers for near infrared solid state lasers //Optical review. – 2010. – T. 17. – №. 3. – C. 290-293.
 32. 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.
 33. Yang J. P. et al. Femtosecond transient absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous surfactant suspensions: Determination of the lifetime of the lowest excited state //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – T. 7. – №. 3. – C. 512-517.
 34. Lüer L. et al. Ultrafast excitation energy transfer in small semiconducting carbon nanotube aggregates //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 7. – C. 4265-4273.
 35. Manzoni C. et al. Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 20. – C. 207401.
 36. Ostojic G. N. et al. Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2004. – T. 92. – №. 11. – C. 117402.
 37. Graham M. W. et al. Two-dimensional electronic spectroscopy reveals the dynamics of phonon-mediated excitation pathways in semiconducting single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 2. – C. 813-819.

38. Hertel T., Fasel R., Moos G. Charge-carrier dynamics in single-wall carbon nanotube bundles: a time-domain study //Applied Physics A. – 2002. – T. 75. – №. 4. – C. 449-465.
39. Dyatlova O. A. et al. Ultrafast relaxation dynamics via acoustic phonons in carbon nanotubes //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 5. – C. 2249-2253.
40. Köhler C. et al. Microscopic study of temporally resolved carrier relaxation in carbon nanotubes //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 15. – C. 153407.
41. Vijayaraghavan A. et al. Toward single-chirality carbon nanotube device arrays //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 5. – C. 2748-2754.
42. Zhang L. et al. Optical characterizations and electronic devices of nearly pure (10, 5) single-walled carbon nanotubes //Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131. – №. 7. – C. 2454-2455.
43. Wu Z. et al. Transparent, conductive carbon nanotube films //Science. – 2004. – T. 305. – №. 5688. – C. 1273-1276.
44. Lee C. W. et al. Solution-Processable Carbon Nanotubes for Semiconducting Thin-Film Transistor Devices //Advanced Materials. – 2010. – T. 22. – №. 11. – C. 1278-1282.
45. Brady G. J. et al. Quasi-ballistic carbon nanotube array transistors with current density exceeding Si and GaAs //Science advances. – 2016. – T. 2. – №. 9. – C. e1601240.
46. Wei L. et al. (9, 8) Single-Walled Carbon Nanotube Enrichment via Aqueous Two-Phase Separation and Their Thin-Film Transistor Applications //Advanced Electronic Materials. – 2015. – T. 1. – №. 11.
47. Cao Q., Rogers J. A. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for

- electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects //Advanced Materials. – 2009. – T. 21. – №. 1. – C. 29-53.
48. Wang C. et al. Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications //Nano Letters. – 2009. – T. 9. – №. 12. – C. 4285-4291.
 49. Borghetti J. et al. Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors //Advanced materials. – 2006. – T. 18. – №. 19. – C. 2535-2540.
 50. Kong J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors //science. – 2000. – T. 287. – №. 5453. – C. 622-625.
 51. Roberts M. E., LeMieux M. C., Bao Z. Sorted and aligned single-walled carbon nanotube networks for transistor-based aqueous chemical sensors //Acs Nano. – 2009. – T. 3. – №. 10. – C. 3287-3293.
 52. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – T. 179. – C. 32-45.
 53. Hu P. A. et al. Carbon nanostructure-based field-effect transistors for label-free chemical/biological sensors //Sensors. – 2010. – T. 10. – №. 5. – C. 5133-5159.
 54. Battie Y. et al. Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes //Carbon. – 2011. – T. 49. – №. 11. – C. 3544-3552.
 55. Tenent R. C. et al. UltrasMOOTH, Large-Area, High-Uniformity, Conductive Transparent Single-Walled-Carbon-Nanotube Films for Photovoltaics Produced by Ultrasonic Spraying //Advanced materials. – 2009. – T. 21. – №. 31. – C. 3210-3216.
 56. Jain R. M. et al. Polymer-Free Near-Infrared Photovoltaics with Single Chirality

- (6, 5) Semiconducting Carbon Nanotube Active Layers //Advanced Materials. – 2012. – T. 24. – №. 32. – C. 4436-4439.
57. Kanai Y., Grossman J. C. Role of semiconducting and metallic tubes in P3HT/carbon-nanotube photovoltaic heterojunctions: density functional theory calculations //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 3. – C. 908-912.
 58. Bindl D. J., Safron N. S., Arnold M. S. Dissociating excitons photogenerated in semiconducting carbon nanotubes at polymeric photovoltaic heterojunction interfaces //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 10. – C. 5657-5664.
 59. Journet C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique //Nature. – 1997. – T. 388. – №. 6644. – C. 756.
 60. Shi Z. et al. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method1 //Carbon. – 1999. – T. 37. – №. 9. – C. 1449-1453.
 61. Su M., Zheng B., Liu J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity //Chemical Physics Letters. – 2000. – T. 322. – №. 5. – C. 321-326.
 62. Cassell A. M. et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – T. 103. – №. 31. – C. 6484-6492.
 63. Bronikowski M. J. et al. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2001. – T. 19. – №. 4. – C. 1800-1805.
 64. Maser W. K. et al. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method //Chemical Physics Letters. – 1998. – T. 292. – №. 4-6. – C. 587-593.

65. Li Y. et al. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method //Nano Letters. – 2004. – T. 4. – №. 2. – C. 317-321.
66. Luo C., Pan C. Selective Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by “In Situ” Methods //MRS Advances. – 2017. – T. 2. – №. 2. – C. 109-116.
67. Hou B. et al. Extended alcohol catalytic chemical vapor deposition for efficient growth of single-walled carbon nanotubes thinner than (6, 5) //Carbon. – 2017. – T. 119. – C. 502-510.
68. Yang F. et al. Growing zigzag (16, 0) carbon nanotubes with structure-defined catalysts //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 27. – C. 8688-8691.
69. Wang H. et al. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2015. – T. 81. – C. 1-19.
70. He M. et al. Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on Fe-based catalysts using CO as carbon source //Carbon. – 2016. – T. 108. – C. 521-528.
71. Thess A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes //Science. – 1996. – T. 273. – №. 5274. – C. 483-487.
72. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential //Physical Review B. – 2000. – T. 62. – №. 19. – C. 13104.
73. Zheng M. et al. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes //Nature materials. – 2003. – T. 2. – №. 5. – C. 338.

74. Zheng M. et al. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly //Science. – 2003. – T. 302. – №. 5650. – C. 1545-1548.
75. Chen Z. et al. Bulk separative enrichment in metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes //Nano Letters. – 2003. – T. 3. – №. 9. – C. 1245-1249.
76. Krupke R. et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes //Science. – 2003. – T. 301. – №. 5631. – C. 344-347.
77. Tu X. et al. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes //Nature. – 2009. – T. 460. – №. 7252. – C. 250.
78. Tu X. et al. Evolution of DNA sequences toward recognition of metallic armchair carbon nanotubes //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – №. 33. – C. 12998-13001.
79. Arnold M. S., Stupp S. I., Hersam M. C. Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients //Nano Letters. – 2005. – T. 5. – №. 4. – C. 713-718.
80. Wenseleers W. et al. Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles //Advanced Functional Materials. – 2004. – T. 14. – №. 11. – C. 1105-1112.
81. Arnold M. S. et al. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation //Nature nanotechnology. – 2006. – T. 1. – №. 1. – C. 60.
82. Nair N. et al. Dynamics of surfactant-suspended single-walled carbon nanotubes in a centrifugal field //Langmuir. – 2008. – T. 24. – №. 5. – C. 1790-1795.
83. Arnold M. S. et al. Hydrodynamic characterization of surfactant encapsulated carbon nanotubes using an analytical ultracentrifuge //ACS nano. – 2008. – T. 2. – №. 11. – C. 2291-2300.

84. Green A. A., Hersam M. C. Colored semitransparent conductive coatings consisting of monodisperse metallic single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 5. – C. 1417-1422.
85. Carvalho E. J. F., dos Santos M. C. Role of surfactants in carbon nanotubes density gradient separation //Acs Nano. – 2010. – T. 4. – №. 2. – C. 765-770.
86. Zhao P. et al. Controllable expansion of single-walled carbon nanotube dispersions using density gradient ultracentrifugation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – T. 114. – №. 11. – C. 4831-4834.
87. Nish A. et al. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers //Nature nanotechnology. – 2007. – T. 2. – №. 10. – C. 640.
88. Chen F. et al. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers //Nano letters. – 2007. – T. 7. – №. 10. – C. 3013-3017.
89. Lee H. W. et al. Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly (3-alkylthiophene) s //Nature communications. – 2011. – T. 2. – C. 541.
90. Ju S. Y. et al. Selection of carbon nanotubes with specific chiralities using helical assemblies of flavin mononucleotide //Nature nanotechnology. – 2008. – T. 3. – №. 6. – C. 356.
91. Ozawa H. et al. Rational concept to recognize/extract single-walled carbon nanotubes with a specific chirality //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – №. 8. – C. 2651-2657.
92. Lemasson F. A. et al. Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes with specific chiral indices by poly (N-decyl-2, 7-carbazole) //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 133. – №. 4. – C. 652-655.

93. Stürzl N. et al. Near monochiral single-walled carbon nanotube dispersions in organic solvents //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – T. 113. – №. 33. – C. 14628-14632.
94. Tange M., Okazaki T., Iijima S. Selective extraction of large-diameter single-wall carbon nanotubes with specific chiral indices by poly (9, 9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – №. 31. – C. 11908-11911.
95. Mistry K. S., Larsen B. A., Blackburn J. L. High-yield dispersions of large-diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes with tunable narrow chirality distributions //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 3. – C. 2231-2239.
96. Kato Y. et al. Separation of semiconducting single-walled carbon nanotubes using a flavin compound //Chemistry Letters. – 2015. – T. 44. – №. 4. – C. 566-567.
97. Han J. et al. A photodegradable hexaaza-pentacene molecule for selective dispersion of large-diameter semiconducting carbon nanotubes //Chemical Communications. – 2016. – T. 52. – №. 49. – C. 7683-7686.
98. Tanaka T. et al. Simple and scalable gel-based separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes //Nano Letters. – 2009. – T. 9. – №. 4. – C. 1497-1500.
99. Liu H. et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography //Nature communications. – 2011. – T. 2. – C. 309.
100. Liu H., Tanaka T., Kataura H. Optical isomer separation of single-chirality carbon nanotubes using gel column chromatography //Nano letters. – 2014. – T. 14. – №. 11. – C. 6237-6243.
101. Yomogida Y. et al. Industrial-scale separation of high-purity single-chirality

- single-wall carbon nanotubes for biological imaging //Nature communications. – 2016. – T. 7. – C. 12056.
102. Wei X. et al. Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra //Nature communications. – 2016. – T. 7. – C. 12899.
103. Hong G. et al. Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Arrays by “Scotch Tape” //Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – T. 50. – №. 30. – C. 6819-6823.
104. Albertsson P. Å. Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems //Advances in protein chemistry. – Academic Press, 1970. – T. 24. – C. 309-341.
105. Zaslavsky B. Y. Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications. – CRC Press, 1994.
106. Khripin C. Y., Fagan J. A., Zheng M. Spontaneous partition of carbon nanotubes in polymer-modified aqueous phases //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 18. – C. 6822-6825.
107. Gui H. et al. Redox sorting of carbon nanotubes //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 3. – C. 1642-1646.
108. Ao G., Khripin C. Y., Zheng M. DNA-controlled partition of carbon nanotubes in polymer aqueous two-phase systems //Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136. – №. 29. – C. 10383-10392.
109. Fagan J. A. et al. Isolation of specific small-diameter single-wall carbon nanotube species via aqueous two-phase extraction //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 18. – C. 2800-2804.

110. Subbaiyan N. K. et al. Role of surfactants and salt in aqueous two-phase separation of carbon nanotubes toward simple chirality isolation //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 2. – C. 1619-1628.
111. Zhang M. et al. Single-step total fractionation of single-wall carbon nanotubes by countercurrent chromatography //Analytical chemistry. – 2014. – T. 86. – №. 8. – C. 3980-3984.
112. Fagan J. A. et al. Isolation of > 1 nm diameter single-wall carbon nanotube species using aqueous two-phase extraction //ACS nano. – 2015. – T. 9. – №. 5. – C. 5377-5390.
113. Guldi D. M. Carbon Nanotubes. Basis Concepts and Physical Properties. By Stefanie Reich, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. – 2004.
114. Liang W. et al. Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide //Nature. – 2001. – T. 411. – №. 6838. – C. 665.
115. Kong J. et al. Quantum interference and ballistic transmission in nanotube electron waveguides //Physical review letters. – 2001. – T. 87. – №. 10. – C. 106801.
116. Ando T., Nakanishi T. Impurity scattering in carbon nanotubes—absence of back scattering— //Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – T. 67. – №. 5. – C. 1704-1713.
117. Ando T. Theory of transport in carbon nanotubes //Semiconductor science and technology. – 2000. – T. 15. – №. 6. – C. R13.
118. McEuen P. L. et al. Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 1999. – T. 83. – №. 24. – C. 5098.
119. White C. T., Todorov T. N. Carbon nanotubes as long ballistic conductors //Nature. – 1998. – T. 393. – №. 6682. – C. 240.

120. Javey A. et al. Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays //Nano letters. – 2004. – T. 4. – №. 7. – C. 1319-1322.
121. Beenakker C. W. J. Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot //Physical Review B. – 1991. – T. 44. – №. 4. – C. 1646.
122. Nygard J. et al. Electrical transport measurements on single-walled carbon nanotubes //Applied Physics A. – 1999. – T. 69. – №. 3. – C. 297-304.
123. Tans S. J. et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires //Nature. – 1997. – T. 386. – №. 6624. – C. 474.
124. Dai H., Wong E. W., Lieber C. M. Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes //Science. – 1996. – T. 272. – №. 5261. – C. 523-526.
125. Gogolin A. O., Nersesyan A. A., Tsvelik A. M. Bosonization and strongly correlated systems. – Cambridge university press, 2004.
126. Jompol Y. et al. Probing spin-charge separation in a Tomonaga-Luttinger liquid //Science. – 2009. – T. 325. – №. 5940. – C. 597-601.
127. Egger R., Gogolin A. O. Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes //Physical review letters. – 1997. – T. 79. – №. 25. – C. 5082.
128. Kane C., Balents L., Fisher M. P. A. Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes //Physical review letters. – 1997. – T. 79. – №. 25. – C. 5086.
129. Bockrath M. et al. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes //Nature. – 1999. – T. 397. – №. 6720. – C. 598.
130. Yao Z. et al. Carbon nanotube intramolecular junctions //Nature. – 1999. – T. 402. – №. 6759. – C. 273.

131. Postma H. W. C. et al. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation //Physical review B. – 2000. – T. 62. – №. 16. – C. R10653.
132. Bachtold A. et al. Suppression of tunneling into multiwall carbon nanotubes //Physical review letters. – 2001. – T. 87. – №. 16. – C. 166801.
133. Monteverde M. et al. Tomonaga-Luttinger liquid and coulomb blockade in multiwall carbon nanotubes under pressure //Physical review letters. – 2006. – T. 97. – №. 17. – C. 176401.
134. Morales F., Monteverde M., Núñez-Regueiro M. Pressure variation of Luttinger liquid parameters in single wall carbon nanotubes networks //The European Physical Journal B. – 2008. – T. 65. – №. 4. – C. 511.
135. Nordheim L. Electron emission in intense electric fields //Proc. R. Soc. Lond. A. – 1928. – T. 119. – №. 781. – C. 173-181.
136. Gulyaev Y. V. et al. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1995. – T. 13. – №. 2. – C. 435-436.
137. Chernozatonskii L. A. et al. Electron field emission from nanofilament carbon films //Chemical Physics Letters. – 1995. – T. 233. – №. 1-2. – C. 63-68.
138. Saito Y. et al. Field emission patterns from single-walled carbon nanotubes //Japanese journal of applied physics. – 1997. – T. 36. – №. 10A. – C. L1340.
139. Eletsii A. V. Carbon nanotubes and their emission properties //Physics-uspekhi. – 2002. – T. 45. – №. 4. – C. 369-402.
140. Evtukh A. et al. Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and

Applications. – John Wiley & Sons, 2015.

141. Saito Y. (ed.). Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2010.
142. Kleshch V. I. et al. Nano-graphite cold cathodes for electric solar wind sail //Carbon. – 2015. – T. 81. – C. 132-136.
143. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – T. 179. – C. 32-45.
144. Kong J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors //science. – 2000. – T. 287. – №. 5453. – C. 622-625.
145. Collins P. G. et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes //science. – 2000. – T. 287. – №. 5459. – C. 1801-1804.
146. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube //Nature. – 1998. – T. 393. – №. 6680. – C. 49.
147. Lysenkov D., Muller G. Field emission measurement techniques for the optimisation of carbon nanotube cathodes //International journal of nanotechnology. – 2005. – T. 2. – №. 3. – C. 239-254.
148. Bandurin D. A. et al. Scanning anode field emission microscopy of nanocarbons //Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – T. 8. – №. 1. – C. 114-118.
149. Duclaux L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) //Carbon. – 2002. – T. 40. – №. 10. – C. 1751-1764.
150. Fedotov P. V. et al. Enhanced optical transparency of films formed from sorted metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes filled with CuCl //physica status solidi (b). – 2016. – T. 253. – №. 12. – C. 2400-2405.

151. 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.
152. Tsang J. C. et al. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes //Nature nanotechnology. – 2007. – T. 2. – №. 11. – C. 725.
153. 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.
154. Jiang H., Zhang D., Wang R. Silicon-doped carbon nanotubes: a potential resource for the detection of chlorophenols/chlorophenoxy radicals //Nanotechnology. – 2009. – T. 20. – №. 14. – C. 145501.
155. Heinze S. et al. Carbon nanotubes as Schottky barrier transistors //Physical Review Letters. – 2002. – T. 89. – №. 10. – C. 106801.
156. Dean K. A., Chalamala B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 3. – C. 375-377.
157. Raichev O. E. Coulomb blockade of field emission from nanoscale conductors //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 19. – C. 195328.
158. Pascale-Hamri A. et al. Ultrashort single-wall carbon nanotubes reveal field-emission Coulomb blockade and highest electron-source brightness //Physical review letters. – 2014. – T. 112. – №. 12. – C. 126805.