

Динамика и спектры возбужденных состояний водно-мицеллярных суспензий одностенных углеродных нанотрубок

В. А. Надточенко¹⁾, А. С. Лобач, Ф. Е. Гостев⁺, О. М. Саркисов⁺, Д. О. Щербинин⁺, Е. Д. Образцова*

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московской обл., Россия

⁺Институт химической физики РАН, 101999 Москва, Россия

*Центр естественно-научных исследований института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июня 2004 г.

После переработки 22 июня 2004 г.

Изучена динамика фотоиндуцированных дифференциальных спектров поглощения и выцветания возбужденных состояний суспензии одностенных углеродных нанотрубок в мицеллярном растворе в спектральном диапазоне от 40 нм до 1000 нм во временном диапазоне от 70 фс до 150 пс при возбуждении 50 фс импульсами с энергией кванта 2 эВ и 4 эВ. Обнаружены особенности этих спектров: полосы выцветания и поглощения; независимость положения пиков выцветания от энергии кванта возбуждающего фемтосекундного импульса в диапазоне 2–4 эВ. Установлено, что при временах задержки меньше 1 пс в области частот пробного импульса выше 18000 см^{-1} (диапазон полос поглощения металлических нанотрубок) форма дифференциального спектра возбужденных нанотрубок совпадает с формой спектра поглощения невозбужденных нанотрубок в виде второй производной. В области частот меньше 16000 см^{-1} (диапазон пиков поглощения полупроводниковых нанотрубок) пики выцветания дифференциального спектра возбужденных нанотрубок сдвинуты на $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ в высокие частоты относительно второй производной спектра невозбужденных нанотрубок. Измерены константы скорости релаксации возбужденных состояний, которые хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями и зависят от длины волны зондирующего импульса. Высказано предположение о природе наблюдавшихся спектров возбужденных нанотрубок и о релаксации возбуждения.

PACS: 73.22.–f

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУН) представляют интерес как новый материал для нелинейно оптических и оптоэлектронных устройств [1]. В этой связи важное значение имеет информация о природе электронных возбужденных состояний нанотрубок, об их спектрах и динамике релаксации. Недавно были опубликованы первые результаты о динамике релаксации возбужденных состояний ОУН в суспензии детергента, полученные методами фемтосекундной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии при возбуждении в диапазоне E_{11} -переходов [2–5]. В этих работах были использованы оптические схемы с узкополосной спектральной перестройкой зондирующего импульса. В настоящем сообщении приводятся данные о спектрах электронных возбужденных состояний ОУН в водно-мицеллярной суспензии в широком спектральном диапазоне от 400 нм до 1000 нм при возбуждении фемтосекундными 50 фс импульсами света с энергией кванта 2.0 эВ (616 нм) и энергией кванта 4.0 эВ (308 нм).

Экспериментальная часть. Были использованы ОУН, полученные методом каталитического разложения окиси углерода на железе при высоком давлении CO (30–50 атм) и температуре 900–1100 °С (метод HiPco [6]). Исходный материал трубок (Carbon Nanotechnologies, Inc.) содержал 80 вес.% чистых нанотрубок и ~ 20 вес.% железа в виде инкапсулированных в графеновые слои наночастиц металла. Суспензии нанотрубок в 1 вес.% водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия готовили по методике: навеску нанотрубок (2.5 мг) заливали 20 мл 1 вес.% водно-мицеллярного раствора додецилсульфата натрия и диспергировали с помощью ультразвука (УЗДН-1, частота 35 кГц, мощность 500 Вт) в течение 2 ч. [7]. Раствор суспензии центрифугировали 5 ч. при ускорении 8000, фугат декантировали и использовали в оптических экспериментах. Осадок после центрифугирования фильтровали через трековую мембрану (0.2 мкм), сушили и взвешивали. По разности весов исходных нанотрубок и осадка определяли концентрацию трубок в фугате, которая составляла 22 мкг/мл. Конечное значение pH = 6. Гомогенный раствор суспензии нанотрубок был устойчив бо-

¹⁾e-mail: nadto@icp.ac.ru

лее 3 месяцев. Из спектров поглощения в видимой и ближней ИК и спектров КР было определено распределение нанотрубок по диаметрам, которые лежат в интервале 0.7–1.1 нм [8].

Динамика фотоиндуцированных дифференциальных спектров измерялась с использованием фемтосекундной абсорбционной спектроскопии методом “возбуждение–зондирование”. Возбуждение осуществлялось 50 фс лазерным импульсом с длиной волны $\lambda = 616$ нм или длиной волны $\lambda = 308$ нм с энергией в импульсе 3 мкДж. Пробным импульсом света служил импульс света белого суперконтинуума ($\lambda = 390$ –1000 нм), полученный преобразованием импульса $\lambda = 616$ нм в воде. Поляризации возбуждающего и пробного импульсов были ориентированы под магическим углом. Опыты проведены в 1 мм проточной кювете при комнатной температуре в аэробных условиях. Спектры регистрировали в двухканальной оптической схеме с помощью двух диодных линеек после спектрального разложения импульса белого континуума в спектрографе. Измеряемым сигналом была величина $\Delta D(\nu, t) = -\log(E(\nu, t)/E_0(\nu, t))$, где $E(\nu, t)$ – энергия пробного импульса на частоте ν при задержке t и $E_0(\nu, t)$ – энергия импульса в опорном канале. Подробности об экспериментальной установке и о методике обработки экспериментальных данных приведены ранее [9].

Обсуждение полученных результатов. На рис.1 показаны дифференциальные спектры поглощения суспензий нанотрубок $\Delta D(\nu)$ при возбуждении импульсом с энергией кванта 2 эВ (а) и энергией кванта 4 эВ (б) в диапазоне временных задержек до 1 пс. Для сравнения на этих рисунках приведен фрагмент спектра поглощения невозбужденных нанотрубок исследуемого образца. Спектры $\Delta D(\nu)$ были получены при плотности энергии возбуждения 3 Дж/см², при которой, как было установлено, достигается насыщение интенсивности сигнала в дифференциальном спектре $\Delta D(\nu)$.

Спектры поглощения ОУН подробно изучены ранее в ряде работ [4, 10–12]. На основании результатов этих работ можно считать, что в исследуемом образце пики поглощения в диапазоне выше 18000 см⁻¹ относятся к металлическим трубкам, в диапазоне 12000 см⁻¹–16000 см⁻¹ относятся к переходам типа E_{22} для трубок с полупроводниковыми свойствами, а пики в диапазоне ниже 12000 см⁻¹ относятся к E_{11} -переходам полупроводниковых трубок. В исследуемом нами образце присутствуют трубки разной хиральности и разного диаметра (0.7–1.1 нм). Предполагают, что отдельные пики в спектрах поглощения

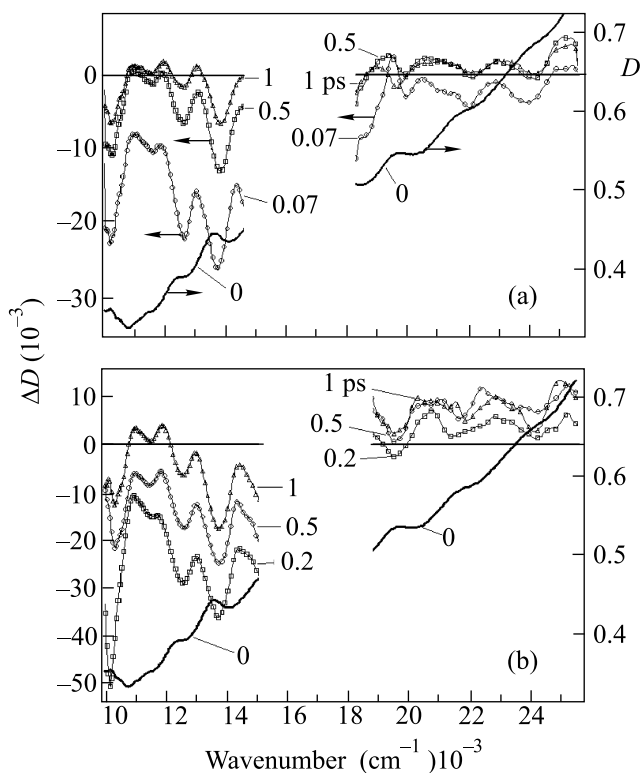


Рис.1. Спектр поглощения ОУН в кювете 2 мм (линия 0) и дифференциальные спектры поглощения при различных временах задержки после возбуждения фемтосекундным импульсом с энергией квантов 2 эВ (а) и 4 эВ (б)

нанотрубок в водно-мицеллярных суспензиях можно отнести к переходам в индивидуальных нанотрубках с определенным диаметром и хиральным углом [10]. Пики в спектре поглощения отражают сингулярности ван-Хова для плотности состояний [13]. Широкое плечо в спектре поглощения на рис.1 обусловлено суммой вкладов – вкладом от плазмонного пика [14] с максимумом около 5 эВ (4.8 эВ для данного образца) и вкладом нерезонансного поглощения энергетических зон.

В дифференциальных спектрах $\Delta D(\nu)$ после возбуждения импульсом с квантом света 2 эВ и импульсом с квантом света 4 эВ обнаружены характерные особенности: наличие пиков выцветания $\Delta D < 0$, положение которых не зависит от энергии возбуждающего импульса (2 эВ и 4 эВ); наличие широкой полосы выцветания, простирающейся от 10000 см⁻¹ до 20000 см⁻¹ (при задержках менее 100 фс), интенсивность которой растет в низкочастотную область спектра; наличие полос поглощения $\Delta D > 0$, которые при определенных задержках наблюдаются наряду с сигналом выцветания $\Delta D < 0$. По-видимому,

широкая полоса выцветания в виде “пьедестала” для пиков выцветания связана с плазмонным возбуждением в нанотрубках.

Пики выцветания в дифференциальных спектрах $\Delta D(\nu)$ повторяют по положению пики поглощения $D(\nu)$ в невозбужденном образце со сдвигом по частоте. С увеличением времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами пики выцветания смещаются по частоте. Из рис.2 видно, например, что частоты максимумов пиков выцветания

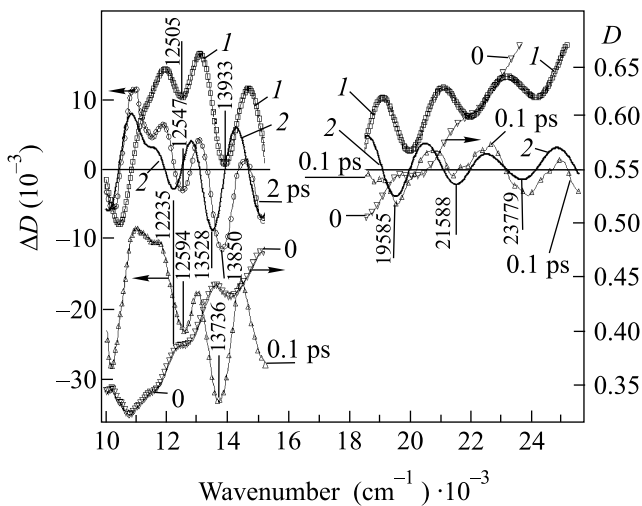


Рис.2. Сравнение дифференциальных спектров поглощения $\Delta D(\nu)$ при различных временах задержки со спектром поглощения $D(\nu)$ (линия 0) и спектром поглощения в виде первой $dD(\nu)/d\nu$ (линия 1) и второй производных $d^2D(\nu)/d\nu^2$ (линия 2)

при задержке 100 фс, равные 13736 см^{-1} и 12594 см^{-1} , сдвигаются при задержке 1 пс соответственно к максимумам частот, равным 13850 см^{-1} и 12547 см^{-1} .

В основе обнаруженных особенностей фемтосекундных абсорбционных спектров, по-видимому, лежат многоэлектронные взаимодействия в ОУН. Спектр возбужденных ОУН определяется двумя составляющими: 1) оптическими переходами квазичастиц (экситоны, электрон-дырочные пары и т.п.), образовавшимися в результате возбуждения; 2) оптическими переходами оставшейся невозбужденной электронной системы в валентной зоне. Образование под действием фемтосекундных импульсов значительной концентрации неравновесных возбужденных состояний (квазичастиц) в ОУН может привести к заметному возмущению всей электронной системы за счет корреляционных эффектов электрон-электронного взаимодействия. Это возмущение проявляется после возбуждения как сдвиг и/или уширение полос поглощения оставшейся

невозбужденной электронной системы в валентной зоне. В результате, дифференциальный спектр $\Delta D(\nu, t) = D^*(\nu, t) - D(\nu)$ выглядит в виде полос выцветания и поглощения. Рис.2 позволяет сравнить спектры поглощения суспензии нанотрубок $D(\nu)$, спектр поглощения в виде первой, $dD(\nu)/d\nu$, и второй, $d^2D(\nu)/d\nu^2$, производных с дифференциальными спектрами $\Delta D(\nu)$ после возбуждения. В области частот ниже 16000 см^{-1} (область полупроводниковых ОУН) пики выцветания в $\Delta D(\nu)$ смещены в высокочастотную часть спектра относительно пиков в спектре поглощения $D(\nu)$ на $200 \text{ см}^{-1} - 300 \text{ см}^{-1}$. Форма спектра поглощения в виде второй производной $d^2D(\nu)/d\nu^2$ в области ниже 16000 см^{-1} качественно повторяет форму дифференциальных спектров $\Delta D(\nu)$ при задержках 100 фс и 1 пс, но при этом дифференциальные спектры $\Delta D(\nu)$ сдвинуты в высокие частоты относительно спектра второй производной. В области выше 18000 см^{-1} (область металлических ОУН) дифференциальный спектр $\Delta D(\nu)$ при времени задержки 100 фс с довольно высокой точностью повторяет форму спектра $d^2D(\nu)/d\nu^2$. Для диапазона $\nu > 18000 \text{ см}^{-1}$ сдвиг пиков выцветания $\Delta D(\nu)$ относительно пиков в спектре поглощения $D(\nu)$ несущественен.

Сдвиг пиков поглощения возбужденной ОУН $D^*(\nu)$ относительно пиков невозбужденной ОУН $D(\nu)$ в низкие энергии, а также уширение этих пиков в $D^*(\nu)$ при возбуждении должны привести к появлению пиков выцветания в дифференциальном спектре $\Delta D(\nu) = D^*(\nu) - D(\nu)$. Аналогичный эффект подобия формы второй производной спектра поглощения и формы дифференциального спектра после возбуждения наблюдали ранее для пленок C_{60} [15]. Для C_{60} причиной уширения считали возникновение случайных локальных электрических полей ΔE_i при оптическом возбуждении носителей заряда [15]. Это влекло к уширению плотности состояний и “расплыванию” спектральных особенностей, связанных с переходами в критических точках. Следствием этих эффектов являлось изменение спектра поглощения, в результате чего форма спектра $\Delta D(\nu)$ после возбуждения повторяла форму $d^2D(\nu)/d\nu^2$ для невозбужденного образца. К уширению пиков в $D^*(\nu)$ может также привести увеличение скорости рассеяния возбужденных носителей и т.п. эффекты [16]. Обнаруженный сдвиг пиков для полупроводниковых трубок, по-видимому, обусловлен электрон-электронными и экситонными взаимодействиями в ОУН [17].

Дополнительным качественным доказательством появления пиков выцветания в $\Delta D(\nu, t)$ из-за сдви-

гов и уширения полос поглощения электронов в валентной зоне после возбуждения служит тот факт, что положение пиков слабо зависит от энергии кванта возбуждения при изменении энергии от 2 до 4 эВ. Это указывает на то, что более существенную роль играет число возбужденных состояний, а не их распределение по энергиям.

Рис.3 показывает, что релаксационные кривые для разных частот пробного импульса во временном диапазоне до 2 пс хорошо аппроксимируются экспоненциальными кинетиками роста и спада сиг-

сации. Кроме этого, можно допустить, что одному и тому же типу трубок может быть также присуща зависимость констант релаксации от энергии возбужденных состояний [15, 18].

Отметим, что релаксация полос в диапазоне ниже 16000 см^{-1} (полупроводниковые нанотрубки) происходит с константами, близкими по величине к $2\text{--}3\text{ пс}^{-1}$. Эти данные согласуются с данными о константах релаксации при возбуждении водно-мицеллярной суспензии полупроводниковых нанотрубок в край перехода в области E_{11} -переходов ($\nu < 12000\text{ см}^{-1}$). Согласно данным этих работ, значения констант релаксации также лежат в диапазоне $2\text{--}3\text{ пс}^{-1}$ [2,3,5]. Релаксация выцветания в диапазоне частот более 18000 см^{-1} (металлические трубки) происходит существенно быстрее, как видно из рис.3, и обусловлена остыванием электронов и дырок. Релаксация после возбуждения квантом 4 эВ происходит несколько медленнее, чем при возбуждении 2 эВ. При возбуждении 4 эВ в диапазоне коротких времен при задержках менее 150 фс различима быстрая фаза роста интенсивности пиков выцветания.

Рис.4 показывает, что в пикосекундной временной шкале в дифференциальных спектрах $\Delta D(\nu)$ наблюдается та же система пиков выцветания и поглощения, что и при фемтосекундных задержках.

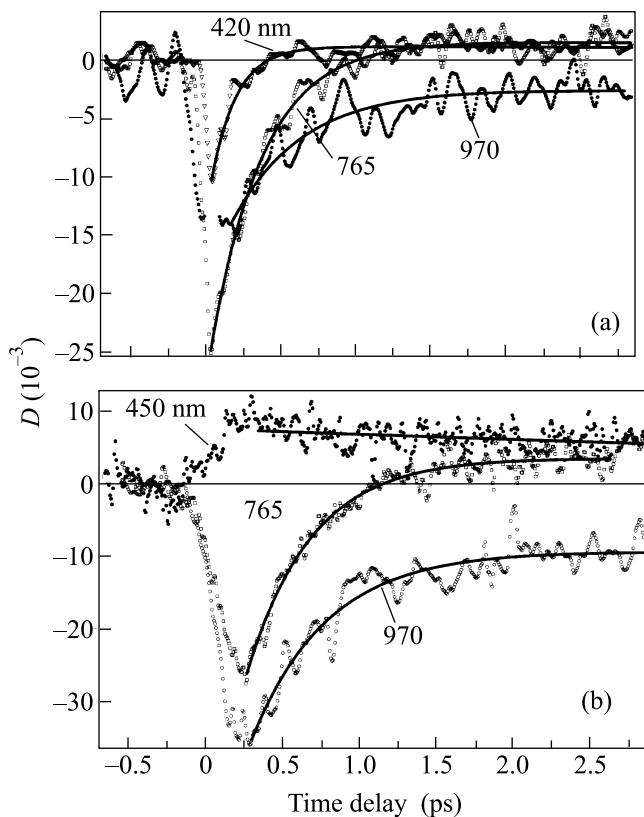


Рис.3. Релаксационные кривые для различных длин волн после возбуждения суспензии нанотрубок фемтосекундным импульсом с энергией кванта 2 эВ (а) и 4 эВ (б). Значения констант релаксации для различных длин волн: (а) $k_{420} = 6.0 \pm 0.2\text{ пс}^{-1}$, $k_{765} = 2.91 \pm 0.047\text{ пс}^{-1}$, $k_{970} = 2.18 \pm 0.11\text{ пс}^{-1}$; (б) для фазы роста $k_{450}^{\text{рост}} = 3.5 \pm 0.9\text{ пс}^{-1}$, $k_{765}^{\text{рост}} = 4.76 \pm 0.64\text{ пс}^{-1}$, $k_{970}^{\text{рост}} = 5.6 \pm 0.8\text{ пс}^{-1}$ и для фазы спада $k_{450}^{\text{спад}} = 0.10 \pm 0.02\text{ пс}^{-1}$, $k_{765}^{\text{спад}} = 2.39 \pm 0.05\text{ пс}^{-1}$, $k_{970}^{\text{спад}} = 2.04 \pm 0.08\text{ пс}^{-1}$

нала. Константы релаксации существенно отличаются по величине для разных длин волн пробного импульса. Различие констант релаксации можно связать с тривиальным эффектом присутствия в образце разных по свойствам нанотрубок, которые имеют разные пики поглощения и разные константы релак-

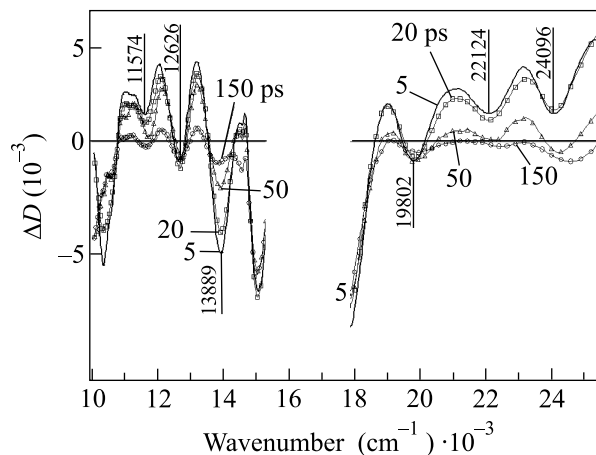


Рис.4. Дифференциальные спектры поглощения после возбуждения импульсом с энергией кванта 2 эВ в области пикосекундных временных задержек. Для спектра с временем задержки 5 пс указано положение пиков выцветания

Однако при этих временах задержки полностью исчезает широкая полоса выцветания, наблюдавшаяся в фемтосекундном временном диапазоне.

Типичные релаксационные кривые в пикосекундном диапазоне показаны на рис.5. Константы ре-

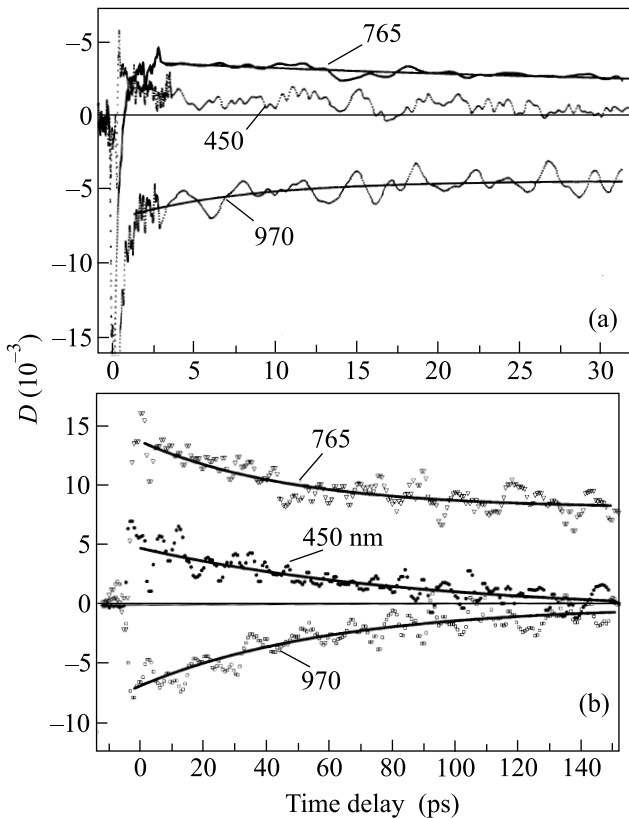


Рис.5. Релаксационные кривые для различных длин волн после возбуждения суспензии нанотрубок импульсом с энергией кванта 2 эВ (а) и 4 эВ (б). Долгоживущая часть релаксационной кривой аппроксимируется экспонентой с константами релаксации: (а) $k_{765 \text{ нм}} = 0.031 \pm 0.008 \text{ пс}^{-1}$, $k_{450 \text{ нм}} = 0.14601 \pm 0.0215 \text{ пс}^{-1}$, $k_{970 \text{ нм}} = 0.13671 \pm 0.016 \text{ пс}^{-1}$; (б) $k_{765 \text{ нм}} = 0.021 \pm 0.0028 \text{ пс}^{-1}$, $k_{450 \text{ нм}} = 0.0113 \pm 0.0025 \text{ пс}^{-1}$, $k_{970 \text{ нм}} = 0.017 \pm 0.002 \text{ пс}^{-1}$

лаксации для разных пробных частот существенно различаются, что также может отражать наличие в образце разных трубок. Следует отметить большое сходство спектров $\Delta D(\nu)$ в области задержек пикосекунд при возбуждении импульсом с квантом света 2 эВ и квантом 4 эВ. При этом константы релаксации в пикосекундном диапазоне существенно различаются для разных квантов возбуждения. Если быструю релаксацию для полупроводниковых трубок с константами 2–3 пс^{-1} можно было бы отнести к внутрizonной релаксации, то пикосекундную релаксацию с константами 0.03–0.14 пс^{-1} следовало бы отнести к межзонной релаксации [2, 3]. По-видимому, дифференциальный спектр $\Delta D(\nu)$ в пикосекундной временной шкале определяется поглощением носителей в ловушках и/или экситонными состояниями [19].

В заключение отметим, что методами фемтосекундной абсорбционной спектроскопии с использованием широкополосного пробного импульса света удалось обнаружить ряд эффектов электрон-электронных взаимодействий в ОУН: 1) появление пиков выцветания и поглощения на фоне широкой полосы выцветания при малых временах задержки до 1–1.5 пс. Интенсивность выцветания спадает с характерным временем от 100 до 500 фс в зависимости от длины волны пробного импульса; 2) совпадение формы дифференциального спектра и формы спектра поглощения невозбужденных ОУН в виде второй производной $d^2 D(\nu)/d\nu^2$ для металлических трубок; 3) сдвиг на 200–300 см^{-1} пиков в дифференциальном спектре относительно пиков в спектре поглощения невозбужденных полупроводниковых ОУН при значительном сходстве формы дифференциального спектра и формы спектра невозбужденных полупроводниковых ОУН в виде второй производной $d^2 D(\nu)/d\nu^2$. В металлических и полупроводниковых ОУН обнаружены долгоживущие возбужденные состояния с временем жизни от 70 до 150 пс. Характерное время жизни зависит от длины волны пробного импульса и энергии кванта возбуждающего света.

Мы благодарим д.ф.м.н. А. В. Баженова, проф. В. Д. Кулаковского (ИФТТ РАН) и проф. Ю. Е. Лозовика (ИСАН) за крайне полезные обсуждения результатов работы. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 03-03-32727, # 02-03-32428, # 03-03-32668, Программы РАН 1/ОХ-04, РАН 2/П-04.

1. D. A. Akimov, M. V. Alfimov, S. O. Konorov et al., *Laser Physics* **13**, 1279 (2003).
2. J. Kono, G. N. Ostojic, S. Zaric et al., *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **78**, 1093 (2004).
3. G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117402 (2004).
4. Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmerman et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 3368 (2004).
5. H. Hippler, A.-N. Unterreiner, J.-P. Yang et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2387 (2004).
6. P. Nikolaev, M. J. Bradley, F. Rohmund et al., *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
7. А. С. Лобач, Н. Г. Спицына, С. В. Терехов, Е. Д. Образцова, *ФТТ* **44**, 457 (2002).
8. E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi et al., в кн. *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, Eds. S. I. Guceri, Y. Gogotski, and V. Kuznetsov, *NATO ASI Series II* **169**, 389 (2004).

9. E. N. Ushakov, V. A. Nadtochenko, V. A. Gromov et al., *Chem. Phys.* **298**, 251 (2004).
10. S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell et al., *Science* **298**, 2361 (2002).
11. V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz et al., *Nano Lett.* **3**, 1379 (2003).
12. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman et al., *Science* **297**, 593 (2002).
13. M. F. Lin, *Phys. Rev.* **B62**, 13153 (2004).
14. S. Kazaoui, N. Minami, H. Yamawaki et al., *Phys. Rev.* **B62**, 1643 (2000).
15. V. M. Faradztdinnov, A. I. Dobryakov, V. S. Letokhov et al., *Phys. Rev.* **B56**, 4176 (1997).
16. S. Stagira, M. Nisoli, and S. De Silvestri, *Chem. Phys.* **251**, 259, (2000).
17. C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207401, (2003).
18. T. Hertel, R. Fasel, and G. Moos, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **75**, 449 (2002).
19. O. J. Korovyanko, C.-X. Sheng, Z. V. Vardeny et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 17403 (2004).