

## НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕЖПОДЗОННЫХ ПЕРЕХОДАХ

✉ А. М. Буньков<sup>1</sup>, А. А. Мкртчян<sup>1</sup>, А. И. Давлетханов<sup>2</sup>, А. А. Соколик<sup>3</sup>,  
Д. В. Красников<sup>1</sup>, А. Г. Насибулин<sup>1</sup>, Ю. Г. Гладуш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт квантовых материалов и технологий, Эггенштейн-Леопольдсхафен, Германия

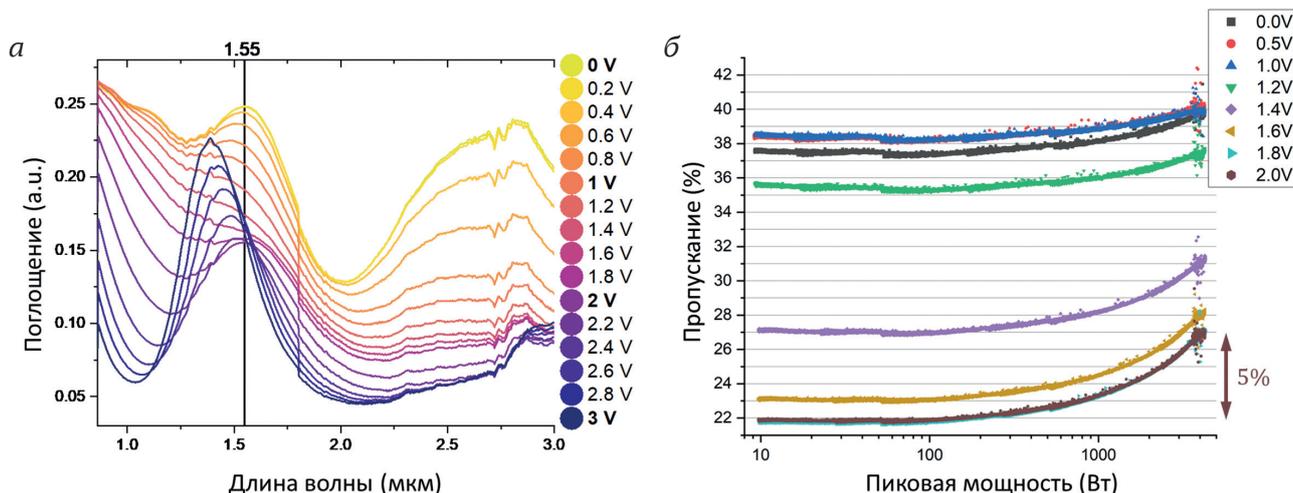
<sup>3</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия

✉ alexey.bunkov@skoltech.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) поглощают свет в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне за счет межзонных переходов, энергия которых варьируется с диаметром ОУНТ. Межзонные переходы происходят, если поглощаемое излучение поляризовано вдоль углеродной нанотрубки. С увеличением мощности накачки пленка ОУНТ просветляется, так как межзонные переходы подавляются. Данный эффект насыщаемого поглощения позволяет получить в волоконном лазере ультракороткие импульсы (сотни фс). В работе [1] было показано, как более выраженное нелинейное поглощение на первом межзонном переходе  $S_{11}$  способствует генерации таких импульсов. Нелинейные оптические свойства, в частности глубину модуляции, можно менять с помощью электрохимического допинга [1, 2], который смещает химический потенциал  $\mu$ . Когда  $\mu$  находится в одной из зон, низкоэнергетические межзонные переходы подавлены, а глубина модуляции минимальна.

Однако при сильном допинге, т. е. когда  $\mu$  пересекает несколько внутризонных уровней, становятся возможны межподзональные переходы, если поглощаемый свет поляризован перпендикулярно к углеродной нанотрубке [3]. Поглощение на межподзональных переходах связывают [3, 4] с появлением плазмона, обладающего характерной энергией  $\hbar\omega_p$ , которая зависит не только от диаметра нанотрубок, но и от  $\mu$ . На спектрах линейного поглощения (при малой мощности накачки) неполяризованного света видно (см. рисунок, а), что с увеличением абсолютного значения хим. потенциала сначала подавляются низкоэнергетические межзонные переходы  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  затем на длине волны, близкой к длине волны  $S_{22}$ , появляется плазмонный пик, что при дальнейшем допинге смещается в коротковолновую область. Подобный линейный отклик изучался ранее как теоретически [5], так и экспериментально [4, 6].

В данной работе впервые исследуется нелинейный отклик ОУНТ на межподзональных переходах. Методика электрохимического допинга описана в [1, 2]. Экспериментальные данные (см. рисунок, б) получены для пленки случайно ориентированных ОУНТ, нанесенной на сполитрованное оптическое волокно. Использовался оптоволоконный лазер, излучающий ультракороткие импульсы с центральной длиной волны  $\sim 1550$  нм, поляризованные перпендикулярно к плоскости пленки. Размер пленки порядка 1–10 мм в длину и ширину, 10–100 нм в толщину. Диаметр трубок подобран таким образом, чтобы межзонный переход  $S_{22}$  находился на рабочей длине волны лазера. Длина одной трубки может составлять от нескольких мкм до нескольких десятков мкм. Из-за разницы между толщиной пленки и длиной одной трубки минимум в 10 раз, трубки в целом лежат в плоскости пленки, что подтверждается изображениями SEM. Возможен некоторый небольшой наклон, что эффективно соответствует малой площади, ориентированной поперек пленки.



Измеренная зависимость линейного поглощения неполяризованного света (а) и нелинейного пропускания света на длине волны  $\sim 1550$  нм (б), поляризованного перпендикулярно к пленке — от подаваемого на электрохимическую ячейку напряжения, меняющего уровень допинга (положение хим. потенциала)

На рисунке (б) видно, что в отсутствие допинга (черная кривая) есть слабая нелинейность, связанная не с плазмоном, а с межзонным переходом  $S_{22}$  за счет незначительного наклона трубок (частичной ориентации вдоль излучения). При слабом смещении хим. потенциала пропускание слегка растет (красная и синяя кривые), а глубина модуляции уменьшается — переход  $S_{22}$  подавляется. При сильном смещении  $\mu$  пропускание заметно падает (фиолетовая и коричневая кривые), а глубина модуляции, наоборот, повышается, что происходит из-за межподзонных переходов.

Для объяснения наблюдаемого поведения в случае с перпендикулярной поляризацией проводился расчет диэлектрической восприимчивости  $\mathcal{D}_{\perp}$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\perp}$  одиночной нанотрубки. Волновые функции вычислялись в рамках модели трех ближайших соседей [7]. Зная величины  $\mathcal{D}_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\perp}$ , можно найти поглощаемую одной нанотрубкой мощность  $W$  для заданной частоты  $\omega$ :

$$W(\omega) = -\langle S \rangle A \frac{e^2 d^2}{8\varepsilon_0 \varepsilon_s c} \omega \operatorname{Im} \frac{\mathcal{D}_{\perp}(\omega)}{\varepsilon_{\perp}(\omega)},$$

где  $\langle S \rangle$  — средняя интенсивность падающего излучения,  $A$  — площадь поверхности нанотрубки,  $e$  — элементарный заряд,  $d$  — диаметр нанотрубки,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость ионной жидкости,  $c$  — скорость света в вакууме. Поглощение  $W$  зависит от температуры электронного газа  $T$  и от хим. потенциала  $\mu(T)$ . Лазерный импульс шириной  $\Delta t$  увеличивает энергию электронов на  $W\Delta t$ . Новая энергия соответствует новой установившейся температуре, что изменит само поглощение. Из результатов наших расчетов следует, что при большой накачке (а следовательно, при большой температуре) плазмонный пик уширится и сместится от рабочей длины волны лазера.

В настоящей работе получены и объяснены экспериментальные данные (см. рисунок, б) по нелинейному поглощению ОУНТ пленкой ИК света, поляризованного перпендикулярно к пленке. В отличие от нелинейного отклика на межзонных переходах  $S_{11}$  и  $S_{22}$ , трактуемого как подавление соответствующих пиков поглощения, нелинейный отклик на межподзонных переходах обязан двум эффектам: температурному уширению и смещению плазмонного пика.

## Литература

1. Gladush Y.G., Mkrтчyan A.A. et al. Ionic liquid gated carbon nanotube saturable absorber for switchable pulse generation // *Nano Letters*. 2019. Vol. 19. P. 5836–5843.
2. Davletkhanov A.I., Mkrтчyan A.A. et al. Reconfigurable nonlinear losses of nanomaterial covered waveguides // *Nanophotonics*. 2023. Vol. 12. P. 4229–4238.
3. Sasaki K., Murakami S., Yamamoto H. Theory of intraband plasmons in doped carbon nanotubes: Rolled surface-plasmons of graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. P. 163109.
4. Yanagi K., Okada R. et al. Intersubband plasmons in the quantum limit in gated and aligned carbon nanotubes // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9. P. 1121.
5. Satco D., Nugraha A. R. T. et al. Intersubband plasmon excitations in doped carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 99. P. 075403.
6. Satco D., Kopylova D. S. et al. Intersubband Plasmon Observation in Electrochemically Gated Carbon Nanotube Films // *ACS Applied Electronic Materials*. 2020. Vol. 2. P. 195–203.
7. Correa J.D., Silva da A. J. R., Pacheco M. Tight-binding model for carbon nanotubes from ab initio calculations // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22. P. 275503.