钝化 BCB 表面上单壁碳纳米管薄膜的近本征光致发光和电致发光

Nicolas F. Zorn、*Simon Settele*、*Shen Zhao*、*Sebastian Lindenthal*、*Abdurrahman Ali El Yumin*、*Tim Wedl*、*Han Li*、*Benjamin S. Flavel*、*Alexander Högele* 和 *Jana Zaumseil**

N.F. Zorn、S. Settele、S. Lindenthal、A.A. El Yumin、J. Zaumseil 海德堡鲁普雷希特-卡尔斯大学物理化学研究所，德国海德堡 D-69120 邮箱：zaumseil@uni-heidelberg.de

S. Zhao、T. Wedl、A. Högele 慕尼黑路德维希-马克西米利安大学物理系、慕尼黑量子中心和纳米科学中心（CeNS），德国慕尼黑 D-80539

H. Li、B.S. Flavel

研究所 o f 纳米技术，卡尔斯鲁厄理工学院，D-76131 卡尔斯鲁厄，德国 y

关键词：单壁碳纳米管；光致发光；缺陷；电致发光；发光场效应晶体管

其出色的电学和光学性质使半导体单壁碳纳米管（SWCNTs）非常适用于近红外光电器件中的电荷传输和发光层。然而，在常用的玻璃和 Si/SiO_2 基底上制备的单壁碳纳米管薄膜，其发光光谱往往会受到主激子发射展宽及不需要的低能量边带的影响。在此，我们证明，使用市售的低介电常数交联双苯并环丁烯类聚合物 BCB 进行表面钝化，可显著改善单壁碳纳米管的发射性质，使其达到与六方氮化硼 （*h*-BN）薄片相同的水平。BCB 的存在会抑制边带发射，尤其是 Y_1 带的发射；我们认为，这是由于纳米管晶格与基底表面的含氧端基相互作用而引入了缺陷。BCB 薄膜易于在大面积区域均匀沉积，且可耐受光刻过程中常用的溶剂和化学品，因此与标准半导体器件制造工艺兼容。采用这一方法，我们在经BCB处理的玻璃衬底上制备了发光型（6,5）单壁碳纳米管网络场效应晶体管，其电学特性优异，且具有近本征电致发光。因此，我们建议将 BCB 钝化作为一种标准处理方法，用于单壁碳纳米管及其他低维发光体的光谱研究和光电子器件所用的基底。

1. 引言

半导体单壁碳纳米管（SWCNTs）是一种很有前景的近红外（NIR）发光光电子器件材料，具有依赖于直径的窄带发射峰和较高的双极性载流子迁移率。[1-2] 近期，单壁碳纳米管原材料的纯化与分选取得了进展，例如例如通过在有机溶剂中进行聚合物包覆[3-5] 或水相两相萃取，[6-7] 可制备纯半导体性甚至单手性的纳米管样品，适用于器件制造，例如基于单壁碳纳米管薄膜的发光二极管和晶体管。[8-11]

由于单壁碳纳米管维度低，因而对库仑相互作用的屏蔽能力较弱，其光物理性质由强束缚激子主导，这些激子的结合能可达数百毫电子伏特。[12] 这类激子对周围环境极其敏感，例如用于分散的表面活性剂和溶剂的选择，或与网络中的其他纳米管及基底的相互作用。[13] 与相同类型的空气悬浮纳米管相比，溶液分散的SWCNT的光学跃迁能通常会发生红移。[14] 此外，对于基底上的单根单壁碳纳米管或纳米管薄膜（聚合物包覆的(6,5) 单壁碳纳米管示意图见**图 1a**），由于纳米管间以及纳米管与基底之间的相互作用会促进激子淬灭，发射效率通常较低。[5,9] 这种现象常见于带有极性端基的常用 Si/SiO_2 或玻璃基底（**图1b**）。例如，空气悬浮单壁碳纳米管原本明亮的发射在接触 SiO_2 基底后会被强烈淬灭。[15-17] 在SiO_2 上生长的单壁碳纳米管几乎检测不到PL，这被归因于其与极性基底的相互作用，也与生长过程中强烈的纳米管-基底相互作用及机械应变有关。[18] 为详细研究单根纳米管光谱，尤其是在低温下，通常将单壁碳纳米管嵌入非极性聚合物基质中。[19-20] 然而，即使在这些情况下，与空气悬浮单壁碳纳米管相比，仍观察到PL寿命缩短[21] ，而且这种方法不适用于光电子器件中的纳米管网络。

除了对环境具有高灵敏度之外，单壁碳纳米管的发光光谱还呈现出一系列低能量边带，这些边带相对于主 E_{11}激子峰略微红移。[22-24] 如**图1c**所示，与分散液相比，这些发射边带通常在纳米管薄膜的光致发光光谱中更加显著。对

同位素标记的单壁碳纳米管使研究者得以将 G_1 边带归属为与 G 声子耦合的亮 E_{11} 激子，而 X_1 边带则与和 D 声子耦合的 K 动量暗激子相关（示意性能级图见 **图 1d** ）。[23] Y_1 边带与缺陷诱导发射有关，可能来自外部态或亮化的三重态；不同单壁碳纳米管之间，甚至同一根纳米管的不同位置，其强度都存在显著差异。[24] 这些额外的发射特征会拓宽光致发光光谱，使峰归属更加困难，并不利于需要窄线宽的应用。显然，要将单壁碳纳米管网络应用于发光器件，减少或抑制这些不需要的边带至关重要。

为改善单壁碳纳米管薄膜的发射特性并减弱纳米管与基底之间的相互作用，表面钝化是一种有效的方法。Noé 等人证明，在六方氮化硼（*h*-BN）薄片上生长的单根单壁碳纳米管，其光致发光（PL）发射随时间保持稳定且线宽较窄；而生长在 SiO_2 上的纳米管则表现出较大的光谱波动。[25]同样，Fang 等人 观察到，与 SiO_2相比，位于*h*-BN上的单根单壁碳纳米管，其PL猝灭和峰展宽均显著减弱。[26] 高质量的*h*-BN薄片已广泛用作二维材料和范德华异质结构的支撑层与封装层，以减小其PL线宽并提高载流子迁移率。[27-30]然而，这种方法的可扩展性有限，因此，对于大规模制造光电子器件而言，可在大面积上快速施加的聚合物等钝化层更为适用。最近，采用环烯烃共聚物对 SiO_2 进行钝化，使MoS_2 场效应晶体管实现了高性能，具有较低的界面陷阱密度和较高的光响应度。[31]

在此，我们介绍聚合物 BCB（交联的 B 阶段二乙烯基四甲基硅氧烷-双苯并环丁烯，其分子结构见**图 1e**），将其作为理想的钝化层，以增强常用基底上单壁碳纳米管薄膜的发光光谱。BCB 是一种市售（作为 Cyclotene™ 树脂）、用于微电子应用的低介电常数材料，可通过简便且可重复的工艺制成平整度高、光学透明度好、离子杂质含量低且耐化学性优异的薄膜。交联后的 BCB 表面没有极性端基或悬挂键。其整体结构（芳香族单元，主要由 C-C 和 C-H 键构成）极性很低且具有疏水性，因此水的吸附和吸收量较低。与其他聚合物缓冲层不同，交联后的 BCB 不溶于常见溶剂，并且能够耐受光刻及器件制造所需的后续

加工步骤。[32] 凭借这些优异特性，BCB 已广泛应用于集成电路和多芯片模块的工业制造，作为层间介电质。[33]

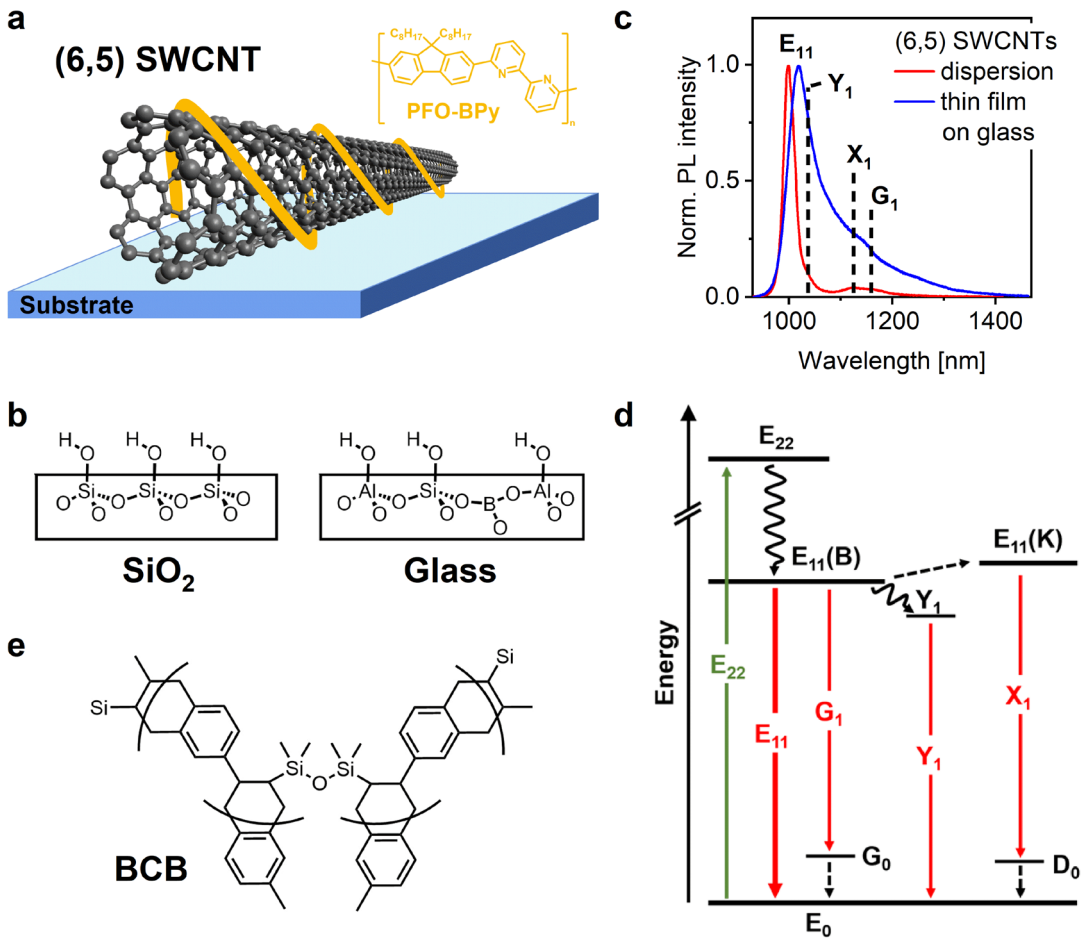


图 1。 **(a)** 基底上由 PFO-BPy包覆的(6,5) 单壁碳纳米管示意图。插图显示了包覆聚合物的分子结构。 **(b)** 本研究所使用的硅上热生长 SiO_2 以及铝硼硅酸盐玻璃的极性表面示意图。**(c)** 甲苯分散液中以及玻璃基底上的旋涂薄膜中的(6,5)单壁碳纳米管的归一化光致发光光谱。图中标出了 E_{11} 激子峰以及通常观察到的光致发光边带。**(d)** 半导体单壁碳纳米管在E_{22} 激发（绿色箭头）下的能级图（能量轴未按比例绘制）和辐射跃迁（红色箭头）。涉及声子的跃迁以虚线表示。E_{11}(B) 表示明亮的零动量激子，E_{11}(K)表示K动量暗激子。在发射光谱中（见图 1c），主要的E_{11} 跃迁伴随着较弱的红移边带（Y_1, X_1,G_1）。**(e)** 交联后的基于二乙烯基四甲基二硅氧烷-双苯并环丁烯的聚合物（BCB）的分子结构。

值得注意的是，在背栅有机场效应晶体管（FET）中，与不同的烷基封端自组装单层相比，采用 BCB 作为额外栅极介电层能够更有效地防止电子俘获，从而使人们得以观察多种有机半导体中的电子传输。[34] 我们发现，使用 BCB 对基底表面进行钝化，能够显著减少单壁碳纳米管网络发光光谱中不需要的 PL 边带发射，尤其是此前来源不明的 Y_1 边带。我们的结果表明，该 Y_1 带可归因于纳米管晶格缺陷，这些缺陷充当浅能级激子陷阱。它们可能是纳米管与基底表面相互作用的结果（例如含氧端基，见**图 1b**）。虽然*h*-BN 薄片同样能够抑制或防止此类缺陷的引入，但我们通过在经 BCB 处理的基底上制备发光单壁碳纳米管网络场效应晶体管，证明了 BCB 在实现均匀、大面积表面钝化方面的优势；这些器件的电致发光光谱显著变窄。这种钝化理念也适用于经化学修饰、带有发光芳基sp^3 缺陷的纳米管网络；研究表明，这类缺陷能够提升单壁碳纳米管在多种应用中的光学性质。[35-37]

2. 结果与讨论

为研究纳米管与基底之间的相互作用对单壁碳纳米管薄膜发光性质的影响，我们采用了纯半导体型 (6,5) 单壁碳纳米管。这些纳米管通过剪切力混合剥离，并在甲苯中用芴-联吡啶共聚物 PFO-BPy 选择性聚合物包覆而获得（详情见方法；分子结构见**图 1a**）。[5] **图 S1**（补充信息）展示了单壁碳纳米管分散液的吸收光谱，其中过量未结合聚合物含量较低，且不含其他纳米管种类。通过对这类分散液反复旋涂，在不含碱的铝硼硅酸盐玻璃或 Si/SiO_2 基底上制备单壁碳纳米管薄膜。共振激发 E_{22} 跃迁下的光致发光光谱显示，薄膜中的特征性 E_{11} 激子发射（~1018 nm）相较于相应的分散液（~999 nm，见**图 1c**）发生了红移。此外，在分散液中较弱的低能光致发光边带发射（Y_1, X_1, G_1）在薄膜中变得相当显著。

基于单壁碳纳米管网络或薄膜的光电子器件，其制备通常包含一次或多次退火步骤，例如，以去除会妨碍电荷传输并导致非预期掺杂的残留水和氧。[38] 理想情况下，这些处理不应对单壁碳纳米管的光学性质产生不利影响，因为热重分析显示，单壁碳纳米管在空气中最高可稳定至 400 °C。[39] 然而，我们发现，在玻璃基底上旋涂制备的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜于 150 °C 退火 30 min，便会导致 E_{11} 峰显著展宽且边带发射增强，如**图 2a**所示。退火温度升至 300 °C 时，Y_1 带的发射明显增强，使表观峰值最大值移至 ~1040 nm。请注意，本研究中的光致发光光谱通常是对超过 100 次独立测量所得数据进行平均的结果，测量区域为 50×50 μm^2。由于旋涂制备的薄膜均匀性良好，这种方法采集的数据应能代表整个样品。由于热退火是在充氮手套箱中进行的，我们可以排除环境空气中的氧或水分造成的影响。因此，我们推测，单壁碳纳米管与基底表面的相互作用是这些光致发光边带出现的关键因素。

为了检验这一假设，我们在玻璃基底上覆盖了一层交联的BCB聚合物（分子结构见**图 1e**），其静态介电常数较低ε(ε(BCB) = 2.65[33])，且不含极性侧基或悬挂键。只需一次旋涂BCB树脂，再经290 °C短暂加热使单体交联，即可形成均匀薄膜；该薄膜几乎不溶于任何常见有机溶剂，且溶胀程度极低。与聚苯乙烯等其他聚合物缓冲层相比，这是一个明显优势，因为这样便可在与未经处理的基底相同的加工条件下沉积单壁碳纳米管薄膜。原子力显微镜（AFM）证实，旋涂在玻璃和BCB上的单壁碳纳米管表面覆盖率没有差异。玻璃基底上带有~75 nm BCB层的(6,5)单壁碳纳米管薄膜，其光致发光光谱中的Y_1 边带发射显著减弱；即使退火温度高达300 °C，该发射也仅表现为E_{11} 峰旁的一个小肩峰（**图2a**）。值得注意的是，如**图S2**（补充信息）所示，在退火前，带有BCB层的样品的光致发光光谱中，边带发射和E_{11} 峰宽也较低。类似地，在经BCB钝化的SiO_2基底上，(6,5)单壁碳纳米管薄膜也呈现出边带发射较弱的近本征发射光谱（**图 2b** 和补充信息**图S3**）。与裸基底上的单壁碳纳米管薄膜相比，BCB上的薄膜的E_{11}激子峰始终蓝移~5-10 nm，这与BCB较低的介电常数一致

与玻璃和二氧化硅相比（ε(AF32eco玻璃) = 5.1和ε(SiO_2) = 3.9）。重要的是，BCB在近红外波段没有可能影响测量光谱的吸收带，如**图S4**（补充信息）所示。

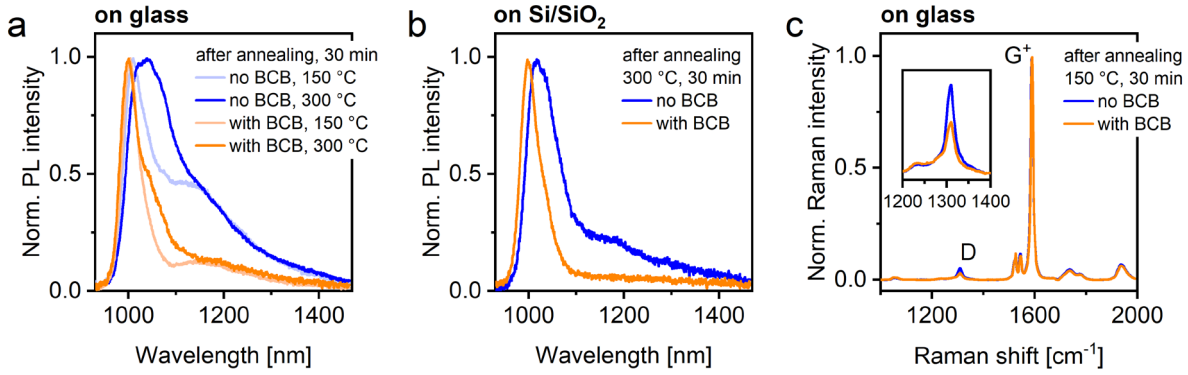


图 2。 (a) PFO-BPy 分选的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在玻璃基底上、未覆盖及覆盖 ~75 nm BCB层时，分别在惰性气氛中于 150 °C 和 300 °C 退火 30 min 后的归一化光致发光光谱。 **(b)** (6,5) 单壁碳纳米管在 Si/SiO_2基底上、未覆盖及覆盖 ~65 nm BCB层时，在惰性气氛中于 300 °C 退火 30 min 后的归一化光致发光光谱。 **(c)** (6,5) 单壁碳纳米管在玻璃基底上、未覆盖及覆盖 ~75 nm BCB层时，在惰性气氛中于 150 °C 退火 30 min 后的拉曼光谱（以 G^+ 模式归一化）。插图为缺陷相关 D 模式的放大图。

我们进一步测试了BCB层厚度以及单壁碳纳米管网络密度对光致发光光谱中发射边带出现情况的影响。当BCB层厚度分别为 ~35 nm和 ~75 nm时，得到的光谱非常相似（补充信息，**图 S5**）。较厚的BCB层仅使E_{11} 峰略微变尖，但与非钝化基底上的薄膜相比，两种样品的边带发射均减弱，E_{11} 峰展宽也较小。先前的一项研究发现，厚度低至10 nm的BCB层仍具有较高的介电击穿强度[32]，因此也应足以增强单壁碳纳米管的发射光谱。同样，无论单壁碳纳米管网络的密度如何，BCB均表现出有利作用（原子力显微镜图像和光致发光光谱见补充信息，**图 S6**）。在BCB上的致密和稀疏纳米管网络中，边带发射均受到抑制，且退火前后的光谱基本相同。这一现象或可解释为激子沿单根纳米管以及在网络内快速扩散，趋向可能存在的低能态。值得注意的是，不含BCB的致密薄膜

表现出更明显的X_1 和G_1 边带。由于这两种边带源自激子-声子耦合，这可能是因为纳米管彼此接触更紧密，因而致密网络中的管间相互作用更强。

通过共振拉曼光谱（532 nm 激发波长）进一步深入了解了 BCB 钝化层对 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的影响。**图 2c**中的拉曼光谱显示了位于 ~1590 cm^{-1} 的 G^+ 模式，其强度与 sp^2 杂化碳原子的数量成正比；还显示了位于 ~1310 cm^{-1} 的 D 模式，它与单壁碳纳米管晶格中的缺陷数量有关。[40] 与光致发光数据类似，拉曼光谱是对来自 100×100 μ m^2 面积图中的 2500 多次单独测量取平均后得到的，以排除局部不均匀性造成的差异。显然，在 150 °C 退火后，无 BCB 样品的 D 模式相对于 G^+ 模式的强度高于 BCB 样品。值得注意的是，对于退火前的制备态薄膜，D/G^+ 峰面积比几乎相同（补充信息，**图 S7** 和**表 S1**）。随后退火使裸玻璃基底上的 D/G^+ 比值增大，而有 BCB 钝化的基底上的该比值基本保持不变。在 Si/SiO_2 基底上制备的无 BCB 和有 BCB 单壁碳纳米管薄膜测量结果相同（补充信息，**图 S8** 和**表 S2**）。观察到与缺陷相关的 D 模式增强，表明低能边带发射增强与单壁碳纳米管中晶格缺陷数量增加有关。最近，Larson 等人研究了 PFO-BPy 包覆的 (6,5) 单壁碳纳米管中的氧介导光降解，发现拉曼 D 模式显著增强，同时光致发光强度下降且 E_{11} 峰展宽。[41] 在 DNA 包覆的单壁碳纳米管中，通过光化学方式引入鸟嘌呤缺陷后，也观察到了 E_{11} 发射的红移和展宽。[42-43] 因此，我们推断，迄今为止其来源仍不明确的 Y_1 带，可能与单壁碳纳米管侧壁中的结构缺陷有关。根据最近提出的一种通过拉曼光谱定量小直径单壁碳纳米管中 sp^3 晶格缺陷数量的方法，[44] 对于无 BCB 样品，退火后观察到的 D/G^+ 比值从 0.08 增至 0.11，这相当于每 μ m 单壁碳纳米管中引入了 ~12 个缺陷。

值得注意的是，此前研究发现，在通过电子束蒸发沉积氧化铝的石墨烯上，氧化物界面会形成sp^3杂化缺陷。[45]类似地，在单根单壁碳纳米管上通过电子束沉积氧化铝和 SiO_2，会产生可使激子局域化的发光氧缺陷，其发射波长发生红移[46-

[47] 这些缺陷甚至表现出单光子发射体的特性。[48] 因此，我们假设也可以利用反应性氧化物表面，受控地引入红移的发光氧缺陷。此前关于分散态单壁碳纳米管氧功能化的报道，主要涉及在臭氧或次氯酸盐存在下进行光照。[49-51] 由此产生的各种红移发射特征被归因于氧加合物的不同构型，即醚缺陷和环氧缺陷。[50] 重要的是，低温光致发光光谱表明，氧功能化还会使 E_{11}发射区域出现额外峰，尤为显著的是一个红移了 ~26 meV 的跃迁（称为 E_{11}^-），其行为类似于深层陷阱态（E_{11}*）。[50] 这些结果表明，Y_1 边带可能具有相似的起源。在此必须强调，我们推断的缺陷在 Y_1 带形成中的作用，与近期提出的 K动量暗激子态布居机制不同；后者通过晶格缺陷处的激子散射产生 X_1 边带发射特征（见**图 1d**）。[52-53]

为了进一步证实 Y_1 带与晶格缺陷有关，我们进行了低温光致发光光谱测量，以确定边带发射强度随温度的变化。**图 3a** 和**3b** 展示了在 100–300 K 之间，分别在裸玻璃基底和覆有 BCB层的钝化基底上测得的 (6,5) 单壁碳纳米管网络的光致发光光谱。与我们此前的观察一致，300 K 时玻璃上样品的光谱（**图 3a**中的橙色曲线）在 E_{11} 发射峰的长波侧呈现出宽阔的拖尾，延伸至 1300 nm 以上，而 BCB 上的薄膜中这一现象并不明显。随着温度降低，~1070 nm 处的边带发射（Y_1 带）增强，最终超过 E_{11} 发射峰，成为主导特征。BCB 上的样品也出现了 Y_1 带增强，但程度小得多。值得注意的是，低于 100 开尔文时，两种样品的光谱形状均不再发生变化（补充信息，**图 S9** ）。与拉曼光谱测得的数据一致，低温下 Y_1 边带发射相对于 E_{11} 的增强表明，其来源是能量更低的缺陷态。为量化能量差，我们用三个高斯峰拟合光致发光光谱（E_{11}, 、Y_1, 以及用于表征长波长侧拖尾的第三个贡献峰）。对 Y_1/E_{11} 峰面积比的对数与温度倒数进行线性拟合（对比，**图 3c**），得到未使用 BCB 和使用 BCB 的数据集对应的热陷阱深度分别为 ~40 meV 和 ~32 meV，二者非常接近。这类浅能量陷阱使激子在室温下能够快速脱陷（热能 $k_BT \approx 25$ meV），而在低温下脱陷过程会减慢。这些结果与此前关于.....的报道一致

对未经处理的单个 (6,5) 单壁碳纳米管进行低温光致发光光谱测量的研究发现，激子会自发地局域于浅陷阱态中，并将这些陷阱态归因于共价侧壁缺陷。[54] 这些陷阱深度也与有意引入的发光烷基或芳基sp^3 缺陷（E_{11}* 缺陷的热陷阱深度为 ~75-150 meV，E_{11}*-缺陷的热陷阱深度为~25 meV）或氧醚缺陷（~24 meV）的数值相近。[55-56] 需要注意的是，发光缺陷的热陷阱深度不同于光学陷阱深度，即它们的光谱红移。[55] 此外，在脉冲 E_{22} 激发和非共振连续波激发下测得的功率依赖光致发光光谱显示，随着激发功率增加，边带发射与 E_{11} 发射的强度比相对降低（补充信息，**图 S10**）；此前对氧和sp^3 芳基缺陷的研究也报道了这一现象（态填充效应）。[57] 这些发现进一步证实，浅激子陷阱态最有可能是 Y_1 边带的来源。

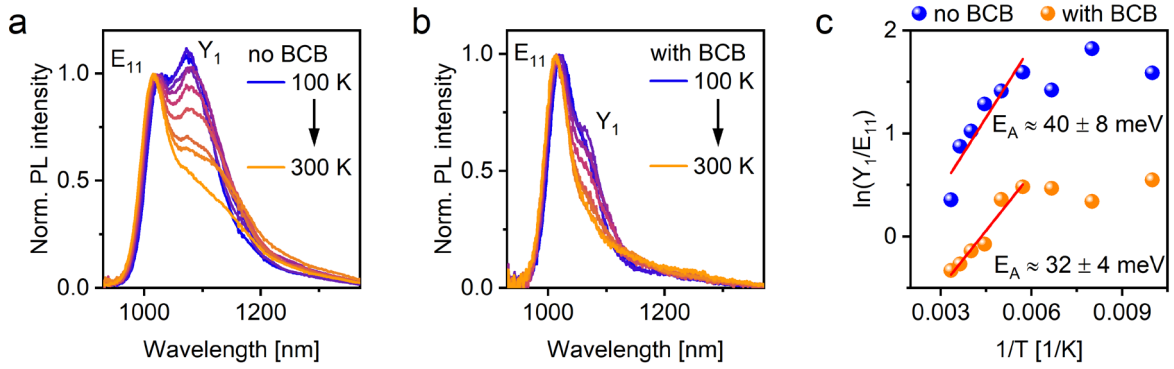


图 3。玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在 100 K 至 300 K 范围内、每隔 25 K 测得的归一化温度依赖的 PL 光谱：**(a)**未添加 BCB 层，以及**(b)**在中间添加 ~80 nm BCB 层。样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。**(c)** 根据未添加和添加 BCB 时的温度依赖的 PL 光谱拟合得到的 Y_1 和 E_{11} 峰的对数峰面积比随温度倒数的变化。红线表示对 175 K 至 300 K 范围内数据的线性拟合。

由于分选工艺已成熟，(6,5) 单壁碳纳米管得到广泛应用，其光谱中的光致发光边带发射也已屡见报道。[22-23] 然而，只有少数研究采用由不同单手性单壁碳纳米管构成的薄膜进行光谱研究。Jakubka 等报道了采用(6,5)、(7,5)和(10,5)单壁碳纳米管网络的电解质栅控晶体管所产生的光致发光和电致发光。[11] 虽然

小直径(6,5)单壁碳纳米管的光致发光光谱表现出明显的边带发射，但在较大直径的(7,5)和(10,5)单壁碳纳米管薄膜中，边带发射几乎完全消失。这一观察引出了两个问题：边带光致发光的产生需要哪些参数？BCB表面钝化的适用范围又有多广？为此，我们制备了由聚芴衍生物PFO包覆的(7,5)单壁碳纳米管分散液（详情见方法）。事实上，在玻璃基底上、未覆盖和覆盖BCB层的(7,5)单壁碳纳米管网络，其光谱中的光致发光边带发射都非常微弱，即使在300 °C退火后也是如此（补充信息，**图 S11**）。对于BCB上的薄膜，E_{11} 峰略窄，并蓝移了~4 nm。在SiO_2 基底上的(7,5)单壁碳纳米管网络经长时间300 °C退火后，最终出现了Y_1 带；但如**图4a**所示，通过覆盖BCB层可以再次避免这一现象（完整数据集见补充信息，**图S12**）。

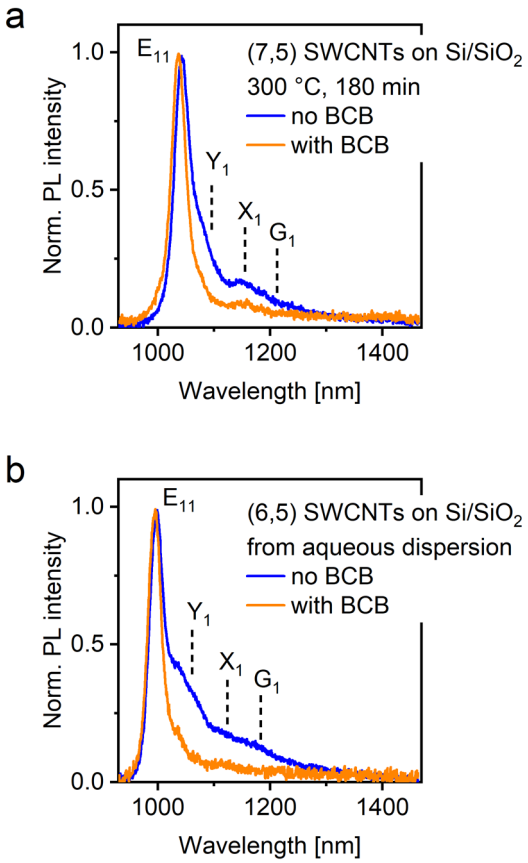


图4。 **(a)** 经过 300 °C 惰性气氛退火 180分钟后，沉积在未覆盖和覆盖有 ~75 nm BCB层的 Si/SiO_2 基底上的 (7,5)单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱。**(b)**沉积自含脱氧胆酸钠水分散液、位于未覆盖和覆盖有 ~75 nm BCB层的 Si/SiO_2 基底上的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱。

(6,5) 单壁碳纳米管与(7,5)单壁碳纳米管之间的差异可能与它们不同的几何结构有关。由于直径较大，(7,5)单壁碳纳米管受到的应变较小，因此反应活性也较低；此前在共价键合sp^3 缺陷的化学引入中也观察到了这一现象。[44,56] 不过，为了排除观察到的效应与包覆聚合物（含或不含联吡啶重复单元）有关的可能性，我们还使用了经水相两相萃取法分选、并由脱氧胆酸钠稳定的(6,5)单壁碳纳米管水分散液。[6] 图4b**Figure 4b**中这些(6,5)单壁碳纳米管在Si/SiO_2 上的旋涂薄膜的光致发光光谱清楚地显示出边带发射；相比之下，BCB层上的等效网络呈现出狭窄、接近本征的E_{11}发射，这证实观察到的边带确实源于纳米管表面相互作用，而非聚合物特异性相互作用。

一种用于低维材料表面钝化和封装的突出材料是六方氮化硼（*h*-BN）。它已广泛用于二维材料，最近也用于单根单壁碳纳米管。[25-28] 为阐明*h*-BN对单壁碳纳米管网络光谱的影响，并将其与BCB的影响进行比较，我们通过机械剥离将多片横向尺寸为数十微米、厚度为数十纳米的*h*-BN薄片（*h*-BN的静态介电常数：ε（面内、块体）= 4.98，ε（面外、块体）= 6.93）[58] 转移到Si/SiO_2基底上。代表性*h*-BN薄片的光学显微图如**图 5a**所示。通过旋涂制备单壁碳纳米管薄膜，在*h*-BN薄片和裸基底上形成密度相近的纳米管网络，这一点已通过AFM证实。高光谱光致发光成像显示，与SiO_2 表面相比，*h*-BN上的积分E_{11}-至边带光致发光比显著更高（即，相对于主要E_{11} 激子发射峰，边带发射更少），如**图 5b**所示。将光致发光映射图与光学显微图进行比较时，可以清晰看到*h*-BN薄片的轮廓，这证实*h*-BN与BCB一样，能够防止导致光致发光边带出现的纳米管-基底相互作用。来自两个代表性位置的光致发光光谱（位置由**图 5b**中的圆圈标出）也显示，与裸基底上的测量结果相比，*h*-BN薄片上的E_{11} 峰明显更尖锐，边带发射显著减弱（**图 5c**）。总体而言，*h*-BN上（6,5）单壁碳纳米管的光致发光光谱与BCB上的非常相似。在Si/SiO_2 基底和几片不同*h*-BN薄片上获得的其他光致发光光谱以及光学显微图见**图 S13** （补充信息）。对*h*-BN薄片上单壁碳纳米管进行的拉曼成像也显示，薄片上的D/G^+ 比显著更低

与退火前后的裸基底相比（补充信息，**图S14**），这进一步证实了表面诱导缺陷的数量较少。

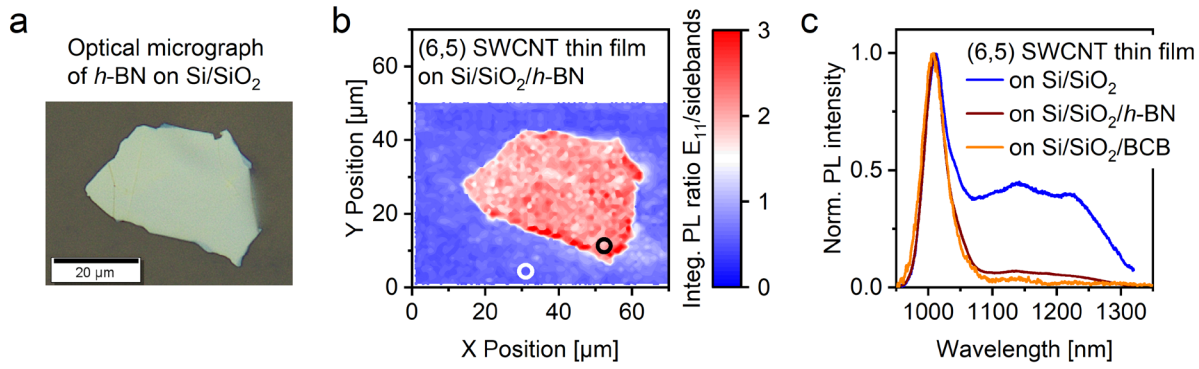


图 5。 (a) Si/SiO_2 上 *h*-BN 薄片的光学显微图。 **(b)** Si/SiO_2 上 *h*-BN 薄片上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的 E_{11} 与边带光致发光强度积分比映射图（积分波长范围分别为 950–1050 nm 和 1100–1300 nm）。**(c)** 从 (b) 中圆圈标示的位置测得的基底上（蓝线）和 *h*-BN 薄片上（棕线）的归一化光致发光光谱。橙线显示 Si/SiO_2/BCB 上的归一化光致发光光谱，以供比较。

尽管 BCB 和*h*-BN 在防止 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱中形成缺陷和产生边带发射方面效果相当，但 BCB 钝化层的优势包括：易于在大面积范围内形成均匀薄膜，与光电子器件制造中常用的加工步骤兼容，[59] 且可商业购得。为凸显这些优势，我们在带有 ~80 nm BCB 的玻璃基底上制备了 (6,5) 单壁碳纳米管网络顶栅场效应晶体管 (FET)。**图 6a**展示了 FET 的示意剖面图，其包含叉指式金源/漏电极（沟道长度 L = 20 µm，沟道宽度 W = 10 mm）、致密的 (6,5) 单壁碳纳米管网络、双层 PMMA/氧化铪 (HfO_x) 介电层以及银顶栅电极。单壁碳纳米管网络的原子力显微镜图像见**图 S15** （补充信息）。无论是光刻步骤、用于沉积金属接触电极的电子束蒸发、在*N*-甲基吡咯烷酮中的剥离，还是用于图案化单壁碳纳米管网络的短时氧等离子体处理，均未对 BCB 层产生任何不利影响。

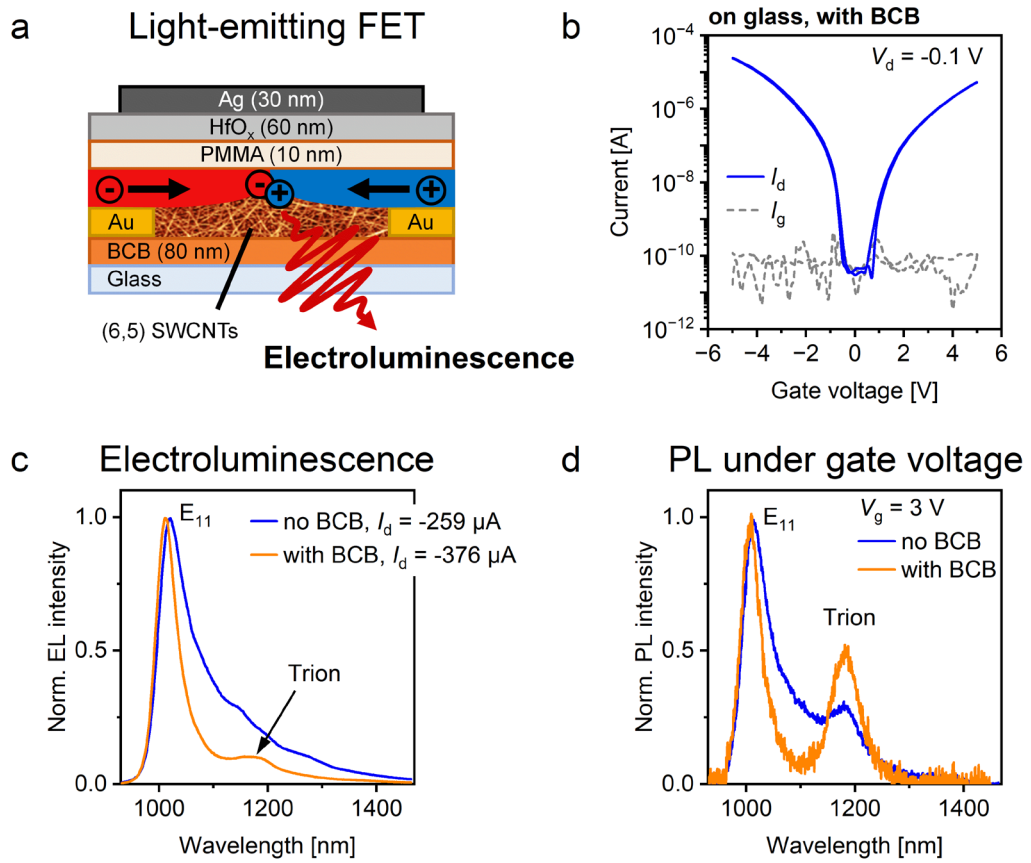


图6。 (a) 玻璃基底上具有 ~80 nm BCB层的发光型 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的示意剖面图（层厚度未按比例绘制）。在双极性工作区内，电子（红色）和空穴（蓝色）累积后，载流子复合使场效应晶体管沟道中的狭窄发光区产生电致发光。**(b)** 玻璃基底上带有 BCB 的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管在线性区（V_d = -0.1 V）的转移特性。蓝色实线表示漏极电流 I_d，灰色虚线表示栅极漏电流 I_g。**(c)**玻璃基底上不带和带有 BCB层的单壁碳纳米管场效应晶体管在相近漏极电流 I_d 下的电致发光光谱，以 E_{11} 激子发射归一化。**(d)**在施加栅极电压 V_g 的条件下测得的光致发光光谱；带电激子发射强度相近（~1180 nm），并以 E_{11} 激子发射归一化。**(b-d)**中的样品在惰性气氛中于 150 °C 下退火 45 分钟。

无论是否存在钝化层，所有 FET 均表现出平衡的双极性电荷传输（即空穴和电子），这从线性的转移特性中可见（**图 6b** 和补充信息中的**图 S16**）。输出曲线和跨导数据见**图 S17**（补充信息）。对于带有 BCB 的样品，空穴和电子的平均载流子迁移率基本保持不变

无论是否采用钝化（补充信息，**表 S3**）。此前的一项研究发现，BCB 使得研究人员能够观测到半导体聚合物中的电子传输；若无 BCB，亲水性 SiO_2 介电界面处的电子陷阱会阻碍这一过程。[34] 近期另一项研究表明，采用环烯烃共聚物钝化的 MoS_2 场效应晶体管（FET）具有显著改善的电学特性。[31] 然而，这些研究采用的是基于 Si/SiO_2 基底的底栅 FET 架构，其中电荷传输发生在半导体与 SiO_2 介电层的界面处。此处采用的底接触/顶栅器件结构中，静电场将电荷积累和传输限制在单壁碳纳米管网络与介电层（此处为 PMMA）的界面处。因此，载流子不会直接与基底表面相互作用，故预期表面钝化不会对载流子迁移率产生显著影响。

在双极性工作区运行时，电子和空穴同时聚集在场效应晶体管沟道中，从而形成狭窄的复合区和发光区[10]，进而产生电致发光（EL），如**图 6a**所示。发射强度由源极和漏极电极之间的电流流动决定（漏极电流I_d）。**图6c**展示了在相似漏极电流下测得的有无BCB的单壁碳纳米管场效应晶体管的电致发光光谱。显然，BCB层带来了接近本征的发光，其边带发射更弱，E_{11} 峰更尖锐且蓝移；这一变化不仅出现在光致发光中，也出现在电致发光光谱中。它还使我们能够识别出在高漏极电流下出现的低能量三重态（带电激子）发射峰，位于~1165 nm[11]。尽管基底钝化对这些器件中电荷传输的影响并不显著，但电致发光光谱的改善十分显著。这同样可归因于激子在单根纳米管和致密网络中的高迁移率[60-62]：与电荷载流子不同，激子不会被电场限制在半导体/介电质界面。因此，即使单壁碳纳米管网络和纳米管-基底界面中存在少数缺陷位点，激子也会对其更加敏感。

不同漏极电流下的完整电致发光光谱数据集见**图S18**（补充信息）。对于采用常规介电层的发光场效应晶体管（即，非电解质栅控），带电激子发射在电致发光光谱中通常较弱，但在通过施加固定栅极电压、在静态掺杂条件下进行的光致发光实验中会变得更加明显。[63] 如**图6d**所示，采用钝化的BCB层可产生具有两个明显峰的清晰光谱，分别对应激子和带电激子发射。因此，这种方法能够对带电激子峰进行明确而详细的分析，而此前这一分析曾因

E_{11} 边带。[64] 有关无 BCB 和有 BCB 样品在空穴和电子积累区的栅极电压依赖的光致发光光谱，请参见补充信息中的**图 S19**和**S20**。

除带电激子外，发光缺陷也是单壁碳纳米管中红移发射的另一来源。由于其发射波长可调，且能够用作室温单光子发射体，近年来备受关注。[35-37] 为证明 BCB 钝化适用于含有缺陷的纳米管薄膜，我们按照先前报道，使用重氮盐对 (6,5) 单壁碳纳米管进行共价功能化，引入 E_{11}^* 缺陷（发射波长为 ~1180 nm）；并使用苯胺衍生物进行功能化，得到 E_{11}^{*-} 缺陷（发射波长为~1250 nm）。[56,65] 有关功能化步骤的详情，请参阅补充信息。同样，在玻璃上旋涂的单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱显示，BCB 钝化基底上的非预期边带发射较弱，但 E_{11} 和缺陷发射峰更尖锐（补充信息，图 S21 和 S22）。我们还在缺陷发射波长处进行了时间分辨光致发光测量，以了解 BCB 钝化和未钝化玻璃基底上薄膜中的光致发光动力学。在单壁碳纳米管分散液中，与可移动的 E_{11} 激子相比，缺陷局域激子表现出显著更长的光致发光寿命，因为后者容易发生扩散猝灭。[65] 请注意，可移动 E_{11} 激子的寿命仅为数皮秒，因此在我们的装置中受仪器响应时间限制。制成薄膜后，含有缺陷的 (6,5) 单壁碳纳米管也表现出显著的寿命缩短（补充信息，表 S4 和 S5）。然而，对于在 BCB 处理基底上测得的光致发光衰减，我们发现缺陷态寿命明显更长，这表明激子非辐射衰减减少，这可能归因于周围环境较低的介电常数。[21] 这一效应为将功能化单壁碳纳米管用作可调谐的固态窄带近红外发射体开辟了新的途径。[63] 总体而言，BCB 是发光单壁碳纳米管薄膜及器件的理想基底钝化层。

3. 结论

总之，我们研究了采用市售、低介电常数的交联聚合物 BCB 进行表面钝化对半导体单壁碳纳米管薄膜光谱性质的影响。我们发现，在经过 BCB 处理的基底（如玻璃或 Si/SiO_2）上的单壁碳纳米管网络，其光致发光光谱中低能量

伴带发射显著减弱，尤其是所谓的 Y_1 带；这种发射往往会导致有害的光谱展宽。拉曼光谱和温度依赖的 PL 光谱表明，观测到的 Y_1边带发射与单壁碳纳米管晶格中的结构缺陷有关，这些缺陷可能是纳米管晶格与玻璃或 SiO_2表面上的含氧端基相互作用所致。常见基底的表面反应性不容忽视；除了介电常数之外，它也是另一个重要参数。尽管 <h>h</h>-BN 薄片也能提供相近程度的钝化并改善光致发光光谱，但通过简单的旋涂与退火工艺，便可轻松、可重复地制备大面积、均匀且高度平整的 BCB 薄膜，这一优势十分突出。再加上 BCB 能耐受大多数溶剂和化学品，因此它非常适合作为高品质表面钝化层。在 BCB 涂层玻璃基底上实现双极性发光单壁碳纳米管网络场效应晶体管，进一步证明了 BCB 与典型器件制造及加工步骤的出色兼容性。总之，我们建议将 BCB 用作光电子器件的标准表面涂层，适用于单壁碳纳米管以及低维发光体（如过渡金属二硫属化物和其他层状半导体的单层）的光谱研究。

4. 实验部分

(6,5) 和 *(7,5)* 单壁碳纳米管的选择性分散：(6,5) 和 (7,5) 单壁碳纳米管的甲苯基分散液由 CoMoCAT 原料（Sigma Aldrich，批次 MKCJ7287，0.4 g L^{-1}）通过选择性聚合物包覆和剪切力混合制备（Silverson L2/Air 混合器，10,230 rpm，72 h，20 °C），具体方法此前已有详细描述。[5] (6,5) 单壁碳纳米管采用聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-交替-(6,6'-(2,2'-联吡啶))] (PFO-BPy，American Dye Source，M_W = 40 kg mol^{-1}，0.5 g L^{-1})进行分散，而 (7,5) 单壁碳纳米管则采用聚(9,9-二辛基芴)（PFO，American Dye Source，M_W > 20 kg mol^{-1}，0.9 g L^{-1}）进行分散。剥离后，所得分散液在 60,000*g* 下离心两次，每次 45 分钟（Beckman Coulter Avanti J26XP 离心机），随后将上清液通过聚四氟乙烯（PTFE）针头滤器（Whatman，孔径 5 μm）过滤，以去除残留聚集体和杂质。通过 PTFE 膜（Merck Millipore JVWP，孔径 0.1 μm）真空过滤收集单壁碳纳米管，并用甲苯充分洗涤滤饼，以降低过量聚合物的含量。最终的单壁碳纳米管分散液通过在新鲜甲苯中对滤饼进行 30 min 水浴超声制得，并在用于薄膜沉积或 sp^3 功能化前直接使用（实验详情见补充信息）。(6,5) 单壁碳纳米管的水分散液由 CoMoCAT 原料（CHASM SG65i-L58）通过此前所述的水相两相萃取（ATPE）制备。[6,66] 两相体系由葡聚糖（M_W = 70 kDa，TCI）和聚乙二醇（PEG，M_W = 6 kDa，Alfa Aesar）组成，并使用基于脱氧胆酸钠（DOC，BioXtra）和十二烷基硫酸钠（SDS，Sigma Aldrich）的直径分选方案对单壁碳纳米管进行分选。采用次氯酸钠（NaClO，Sigma Aldrich）作为氧化剂，实现了金属型和半导体型单壁碳纳米管种类的分离。分选后的 (6,5) 单壁碳纳米管使用加压搅拌式超滤池（Millipore）和截留分子量为 300 kDa 的膜进行浓缩，并将 DOC 浓度调至 2%（w/v），以供后续处理。

*BCB*层、六方氮化硼薄片和单壁碳纳米管薄膜的制备：无碱铝硼硅酸盐玻璃基底（Schott AF32eco，厚度为 300 μm）和硅晶圆（厚度为 500 μm，带有 300 nm 热生长 SiO_2, ，由 Siegert Wafer GmbH 提供）分别在丙酮和异丙醇中超声处理 10 分钟进行清洗，随后转移至充氮手套箱中。将二乙烯基四甲基硅氧烷双苯并环丁烯（BCB）树脂前驱体（Cyclotene 3022-35，批号：D191L7D007-070）用适量的

均三甲苯稀释，以获得不同的最终层厚度。将稀释后的溶液旋涂于玻璃或硅基底上（先以 500 rpm 旋涂 3 秒，再以 8000 rpm 旋涂 60 秒），并在 290 °C 下使 BCB 交联（2 分钟）。在这些条件下，交联度应为 >95%。[32] 通过使用胶带对高压条件下生长的块体晶体进行机械剥离，获得了尺寸和厚度各异的高质量六方氮化硼薄片[67] 。将胶带贴合在硅基底（厚度为 525 μm，覆有 80 nm 热生长 SiO_2）上，加热至 110 °C 并保持 3 分钟，冷却至室温后揭下胶带，使薄片留在基底上。在环境条件下，通过重复旋涂（2000 rpm，30 秒，3–5 次）并穿插短暂退火步骤（100 °C，2 分钟），将单壁碳纳米管网络从甲苯基分散液沉积到基底上通过。为去除多余的聚合物，用 THF 和异丙醇冲洗基底。必要时，在充氮手套箱中对单壁碳纳米管薄膜进行后续的不同温度退火。

（*6,5*）单壁碳纳米管网络场效应晶体管的制备：采用光刻（LOR5B/S1813 光刻胶，microresisttechnology；SuessMicroTec MA6 掩模对准机）在带有和不带有BCB层的玻璃基底（SchottAF32eco，厚度 300μm）上制备交错排列的底接触电极（L =20 μm，W= 10 mm），随后进行铬（3nm）和金（30 nm）的电子束蒸发。在*N*-甲基吡咯烷酮中进行剥离。通过重复 旋涂（2000rpm，30s），并在两次旋涂之间进行退火步骤（100°C，2 分钟），从浓缩分散液（在E_{11} 吸收峰处的光密度为 $8cm^{-1}$ ）沉积致密的（6,5）单壁碳纳米管网络。用THF 和异丙醇冲洗基底，以去除多余聚合物，随后通过光刻和氧等离子体处理（NordsonMARCH AP-600/30，100 W，2分钟）对单壁碳纳米管网络进行图案化，以去除沟道区域外的所有纳米管。在惰性气氛中退火（150 °C，45分钟）后，沉积双层介电层。首先，将 ~10 nm的聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA，Polymer Source，M_W = 315 kg mol^{-1}，间同立构）从*n*-乙酸丁酯（6 mg mL^{-1}）中旋涂（4000 rpm，60 s）。随后，使用原子层沉积设备（Ultratech Savannah S100），以四（二甲氨基）铪前驱体（Strem Chemicals）和水作为氧化剂，在100°C 下沉积 ~60 nm氧化铪。最后，通过阴影掩模热蒸发 30 nm 银顶栅电极，完成器件制备。

表征：使用布鲁克 DektakXT 触针式轮廓仪测定薄膜厚度。在环境条件下，使用 Bruker Dimension Icon 以 ScanAsyst 模式记录表面形貌的原子力显微镜（AFM）图像

。使用 Varian Cary 6000i 紫外-可见-近红外光谱仪测量基线校正后的吸收光谱。使用 Renishaw inVia 共焦拉曼显微镜，在配备 50× 长工作距离物镜（数值孔径 0.5，Olympus）的背散射配置下，采集拉曼光谱和拉曼图（532 nm 激发，光栅 2400 lines mm^{-1}）。光谱由在面积为 100×100 μm^2的区域内进行的>2500 次独立测量取平均得到。样品的高分辨率拉曼图采用 Streamline 模式采集。使用 Wire 3.4 软件，分别采用洛伦兹线型和高斯线型的组合对峰进行拟合。对于光致发光（PL）光谱的采集，使用皮秒脉冲超连续谱激光器（NKT Photonics SuperK Extreme）的输出光激发样品；该激光分别经波长滤光后用于激发（6,5）单壁碳纳米管和（7,5）单壁碳纳米管，波长分别为 575 nm 和 655 nm。激光聚焦于样品上，并使用 NIR 优化型50× 物镜（数值孔径 0.65，Olympus）收集发射光。使用 Princeton Instruments Acton SpectraPro SP2358 光谱仪（光栅 150 lines mm^{-1}）记录发射光谱，该光谱仪配备液氮冷却的 InGaAs 线阵相机（Princeton Instruments OMA V:1024−1.7 LN）。通常，通过使用 XYZ 压电台（Nano-LPS200，Mad City Labs）对面积为 50×50 μm^2 的区域进行扫描成像来记录>100 光谱，并对信号取平均。在连续波激光 532 nm（OBIS，Coherent）激发下，使用闭循环液氦冷却低温恒温器（Montana Cryostation s50），在高真空（< 10^{-5} mbar）中测量（6,5）单壁碳纳米管薄膜的温度依赖的 PL 光谱，以及位于 *h*-BN 薄片上的（6,5）单壁碳纳米管的室温光谱。激发光束聚焦后，使用安装在低温恒温器外部的 NIR 优化型 50× 物镜（数值孔径 0.42，Mitutoyo）收集发射光子。使用 IsoPlane SCT-320 光谱仪（Princeton Instruments，光栅 150 lines mm^{-1}）对 PL 发射光进行光谱分辨，并使用热电冷却的二维 InGaAs 阵列（NIRvana 640ST）进行记录。在自制的扫描共焦显微镜中，对位于 *h*-BN 薄片上的单壁碳纳米管进行高光谱 PL 成像。将样品安装在压电步进单元（ANPxyz101，attocube systems）上，以便相对于消色差物镜（LT-APO/IR/0.81，attocube systems）的共焦光斑进行定位。使用连续波模式运行的 Ti:sapphire 激光器（Mira900，Coherent）在约 750 nm 处激发，功率为 2 μW。PL 经单色仪（Princeton Instruments Acton SP-2500）进行光谱色散，并使用液氮冷却的 InGaAs 阵列（Princeton Instruments OMA V:1024−1.7 LN）进行探测。

补充信息

补充信息可从 Wiley在线图书馆或作者处获取。

致谢

本项目获得了欧盟地平线2020研究与创新计划下欧洲研究理事会（ERC）的资助（资助协议编号：817494，“TRIFECTs”）。作者非常感谢 T. Taniguchi 和 K. Watanabe（日本 NIMS）提供 h*h*-BN 晶体作为参比材料。A. H. 感谢欧洲研究理事会（ERC）在欧盟地平线2020研究与创新计划下依据资助协议编号 772195 提供的资助，也感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）通过德国卓越战略（资助编号 EXC-2111-390814868）以及巴伐利亚高科技议程通过慕尼黑量子谷项目 EQAP 提供的资助。DEAL项目促成并组织了开放获取资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

作者贡献

N.F.Z. 制备并测量了所有样品，并分析了数据。S.S. 制备了部分样品，参与了表征，并制备了化学功能化单壁碳纳米管分散液。S.L. 制备了(7,5)单壁碳纳米管分散液，并对六方氮化硼薄片进行了拉曼成像。A.A.E.Y. 参与了温度依赖性光致发光测量以及对六方氮化硼薄片的测量。T.W. 剥离了六方氮化硼晶体，S.Z. 在 A.H. 的指导下对六方氮化硼薄片进行了高光谱光致发光成像。H.L. 和 B.S.F. 制备了经ATPE分选的(6,5)单壁碳纳米管分散液。J.Z. 提出了该项目构想并负责指导。N.F.Z. 和 J.Z. 在所有作者的意见基础上撰写了手稿。

References

[1] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, Nature Photonics 2008, 2, 341–350.[2] T. Mueller, M. Kinoshita, M. Steiner, V. Perebeinos, A. A. Bol, D. B. Farmer, P. Avouris, Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 27-31.[3] W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. d. Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskyi, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S. J. Marrink, M. C. dos Santos, U. Scherf, M. A. Loi, Adv. Mater. 2013, 25, 2948–2956.[4] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, Nat. Nanotechnol. 2007, 2, 640–646.[5] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, J. Zaumseil, 《Carbon》 2016, 105, 593–599.[6] J. A. Fagan, Nanoscale Adv. 2019, 1, 3307-3324.[7] H. Li, G. Gordeev, O. Garrity, N. A. Peyyety, P. B. Selvasundaram, S. Dehm, R. Krupke, S. Cambre, W. Wenseleers, S. Reich, M. Zheng, J. A. Fagan, B. S. Flavel, ACS Nano 2019, 14, 948–963.[8] S. Liang, N. Wei, Z. Ma, F. Wang, H. Liu, S. Wang, L.-M. Peng, ACS Photonics 2017, 4, 435-442.[9] A. Graf, M. Held, Y. Zakharko, L. Tropf, M. C. Gather, J. Zaumseil, Nat. Mater. 2017, 16, 911-917.[10] J. Zaumseil, Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1905269.[11] F. Jakubka, S. B. Grimm, Y. Zakharko, F. Gannott, J. Zaumseil, ACS Nano 2014, 8, 8477–8486.[12] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, Phys. Rev. B 2005, 72, 6680.[13] A. R. Amori, Z. Hou, T. D. Krauss, Annu. Rev. Phys. Chem. 2018, 69, 81-99.[14] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, P. Finnie, Appl. Phys. A 2004, 78, 1107-1110.[15] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, Phys. Rev. Lett. 2010, 104, 247402.[16] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, Phys. Rev. B 2015, 91, 125427.[17] J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, Phys. Rev. Lett. 2003, 90, 217401.[18] M. Schweiger, Y. Zakharko, F. Gannott, S. B. Grimm, J. Zaumseil, Nanoscale 2015, 7, 16715-16720.[19] W. Walden-Newman, I. Sarpkaya, S. Strauf, Nano Letters 2012, 12, 1934-1941.

[20] X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, R. Ihly, X. Ma, S. V. Kilina, Y. Luo, K. Shayan, S. Strauf, J. L. Blackburn, S. Tretiak, S. K. Doorn, H. Htoon, ACS Nano 2017, 11, 10785-10796.[21] I. Sarpkaya, Z. Zhang, W. Walden-Newman, X. Wang, J. Hone, C. W. Wong, S. Strauf, Nature Communications 2013, 4, 2152.
[22] J. M. Lüttgens, F. J. Berger, J. Zaumseil, ACS Photonics 2020, 8, 182-193.
[23] J. L. Blackburn, J. M. Holt, V. M. Irurzun, D. E. Resasco, G. Rumbles, Nano Letters 2012, 12, 1398-1403.[24] Y. Kadria-Vili, S. M. Bachilo, J. L. Blackburn, R. B. Weisman, Journal of Physical Chemistry C 2016, 120, 23898-23904.[25] J. C. Noé, M. Nutz, J. Reschauer, N. Morell, I. Tsioutsios, A. Reserbat-Plantey, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Bachtold, A. Högele, Nano Letters 2018, 18, 4136-4140.[26] N. Fang, K. Otsuka, A. Ishii, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio, Y. K. Kato, ACS Photonics 2020, 7, 1773-1779.[27] O. A. Ajayi, J. V. Ardelean, G. D. Shepard, J. Wang, A. Antony, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. F. Heinz, S. Strauf, X. Y. Zhu, J. C. Hone, 2D Materials 2017, 4, 031011.[28] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie, B. Urbaszek, Physical Review X 2017, 7, 021026.
[29] A. Ciarrocchi, D. Unuchek, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, Nature Photonics 2019, 13, 131-136.[30] E. V. Calman, M. M. Fogler, L. V. Butov, S. Hu, A. Mishchenko, A. K. Geim, Nature Communications 2018, 9, 1895.[31] S. B. Kalkan, E. Najafidehaghani, Z. Y. Gan, J. Drewniok, M. F. Lichtenegger, U. Huebner, A. S. Urban, A. George, A. Turchanin, B. Nickel, Advanced Optical Materials 2023, 11

,

2201653.[32] L.-L. Chua、P. K. H. Ho、H. Sirringhaus、R. H. Friend, 《应用物理快报》 **2004年**，*84*，3400-3402。[33] M. E. Mills、P. Townsend、D. Castillo、S. Martin、A. Achen, 《微电子工程》**1997年**，*33*，327-334。[34] L.-L. Chua、J. Zaumseil、J.-F. Chang、E. C.-W. Ou、P. K.-H. Ho、H. Sirringhaus、R. H. Friend, 《自然》 **2005年**，*434*，194–199。

[35] X. He、N. F. Hartmann、X. Ma、Y. Kim、R. Ihly、J. L. Blackburn、W. Gao、J. Kono、Y. Yomogida、A. Hirano、T. Tanaka、H. Kataura、H. Htoon、S. K. Doorn，Nature Photonics 2017年，11，577。[36] A. H. Brozena、M. Kim、L. R. Powell、Y. Wang，Nat. Rev. Chem. 2019年，3，375-392。[37] J. Zaumseil，Advanced Optical Materials 2022年，10，2101576。[38] Q. Qian、G. Li、Y. Jin、J. Liu、Y. Zou、K. Jiang、S. Fan、Q. Li，ACS Nano 2014年，8，9597-9605。[39] C. Zhang、P. Wang、B. Barnes、J. Fortner、Y. Wang，Chem. Mat. 2021年，33，4551-4557。[40] M. S. Dresselhaus、A. Jorio、A. G. Souza Filho、R. Saito，Philos. Trans. Royal Soc. 2010年，368，5355-5377。[41] B. W. Larson、K. A. Thurman、H. S. Kang、A. J. Ferguson、J. L. Blackburn、M. Steger，《ACS Applied Nano Materials》2022年，5，3502-3511。[42] Z. Lin、L. C. Beltran、Z. A. De los Santos、Y. Li、T. Adel、J. A. Fagan、A. R. Hight Walker、E. H. Egelman、M. Zheng，Science 2022年，377，535-539。[43] Y. Zheng、S. M. Bachilo、R. B. Weisman，ACS Nano 2019年，13，8222-8228。[44] F. L. Sebastian、N. F. Zorn、S. Settele、S. Lindenthal、F. J. Berger、C. Bendel、H. Li、B. S. Flavel、J. Zaumseil，Journal of Physical Chemistry C 2022年，13，3542-3548。[45] D. Belotcerkovtceva、R. P. Maciel、E. Berggren、R. Maddu、T. Sarkar、Y. O. Kvashnin、D. Thonig、A. Lindblad、O. Eriksson、M. V. Kamalakar，ACS Appl. Mater. Interfaces 2022年，14，36209-36216。[46] X. Ma、J. K. S. Baldwin、N. F. Hartmann、S. K. Doorn、H. Htoon，Adv. Funct. Mater. 2015年，25，6157-6164。[47] J. T. Glückert、L. Adamska、W. Schinner、M. S. Hofmann、S. K. Doorn、S. Tretiak、A. Högele，Phys. Rev. B 2018年，98，195413。[48] X. Ma、N. F. Hartmann、J. K. S. Baldwin、S. K. Doorn、H. Htoon，Nat. Nanotechnol. 2015年，10，671-675。[49] S. Ghosh、S. M. Bachilo、R. A. Simonette、K. M. Beckingham、R. B. Weisman，Science 2010年，330，1656-1659。[50] X. Ma、L. Adamska、H. Yamaguchi、S. E. Yalcin、S. Tretiak、S. K. Doorn、H. Htoon，ACS Nano 2014年，8，10782-10789。[51] C.-W. Lin、S. M. Bachilo、Y. Zheng、U. Tsedev、S. Huang、R. B. Weisman、A. M. Belcher，Nature Communications 2019年，10，2874。[52] A. R. Amori、J. E. Rossi、B. J. Landi、T. D. Krauss，Journal of Physical Chemistry C 2018年，122，3599-3607。

[53] T. M. Tumiel, M. Amin, T. D. Krauss, Journal of Physical Chemistry C 2021年, 125, 25022-25029.[54] M. S. Hofmann, J. Noé, A. Kneer, J. J. Crochet, A. Högele, Nano Letters 2016年, 16, 2958-2962.[55] M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, H. Kwon, J. Liu, K. A. Velizhanin, Y. Piao, L. R. Powell, B. Meany, S. K. Doorn, S. Tretiak, Y. Wang, Journal of Physical Chemistry C 2016年, 120, 11268-11276.[56] S. Settele, F. J. Berger, S. Lindenthal, S. Zhao, A. A. El Yumin, N. F. Zorn, A. Asyuda, M. Zharnikov, A. Högele, J. Zaumseil, Nature Communications 2021年, 12, 2119.[57] M. Iwamura, N. Akizuki, Y. Miyauchi, S. Mouri, J. Shaver, Z. Gao, L. Cognet, B. Lounis, K. Matsuda, ACS Nano 2014年, 8, 11254-11260.[58] A. Laturia, M. L. Van de Put, W. G. Vandenberghe, 《npj二维材料与应用》2018年, 2, 6.[59] A. Quellmalz, X. Wang, S. Sawallich, B. Uzlu, M. Otto, S. Wagner, Z. Wang, M. Prechtl, O. Hartwig, S. Luo, G. S. Duesberg, M. C. Lemme, K. B. Gylfason, N. Roxhed, G. Stemme, F. Niklaus, Nature Communications 2021年, 12, 917.[60] R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Grechko, M.-Y. Wu, M. S. Arnold, M. T. Zanni, Nature Communications 2015年, 6, 321.[61] J. Wang, M. J. Shea, J. T. Flach, T. J. McDonough, A. J. Way, M. T. Zanni, M. S. Arnold, Journal of Physical Chemistry C 2017年, 121, 8310-8318.[62] K. Birkmeier, T. Hertel, A. Hartschuh, Nature Communications 2022年, 13, 6290.[63] N. F. Zorn, F. J. Berger, J. Zaumseil, ACS Nano 2021年, 15, 10451-10463.[64] S. Wieland, A. A. El Yumin, J. M. Gotthardt, J. Zaumseil, Journal of Physical Chemistry C 2023年, 127, 3112-3122.[65] F. J. Berger, J. Lüttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. Müller, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko, J. Zaumseil, ACS Nano 2019年, 13, 9259-9269.[66] H. Li, C. M. Sims, R. Kang, F. Biedermann, J. A. Fagan, B. S. Flavel, 《Carbon》2023年, 204, 475-483.[67] T. Taniguchi, K. Watanabe, 《晶体生长杂志》2007年, 303, 525-529.

补充信息

BCB钝化表面上单壁碳纳米管薄膜的近本征光致发光和电致发光

Nicolas F. Zorn、*Simon Settele*、*Shen Zhao*、*Sebastian Lindenthal*、*Abdurrahman Ali El Yumin*、*Tim Wedl*、*Han Li*、*Benjamin S. Flavel*、*Alexander Högele* 和 *Jana Zaumseil**

目录

(6,5) 单壁碳纳米管分散液的吸收光谱.S-3

玻璃和 Si/SiO_2 基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱：退火温度的影响.S-4

BCB 前驱体溶液的吸收光谱.S-5

玻璃基底上（6,5）单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱：BCB 厚度和单壁碳纳米管网络密度的影响.S-6

玻璃和 Si/SiO_2 基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的拉曼光谱.S-8

玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的温度依赖 PL 光谱.S-10

玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的激发功率依赖的光致发光光谱 ..... S-11 玻璃和 Si/SiO_2 基底上 (7,5) 单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱.S-12

带有 *h*-BN 薄片的 Si/SiO_2 基底上 (6,5) 单壁碳纳米管的光致发光和拉曼光谱.S-13

有无 BCB 的玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管.S-15

(6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的电致发光（EL）.S-17

(6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的栅极电压依赖的光致发光.S-18

sp^3-功能化的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在玻璃基底上.S-20

参考文献.S-23

(6,5) 单壁碳纳米管分散液的吸收光谱

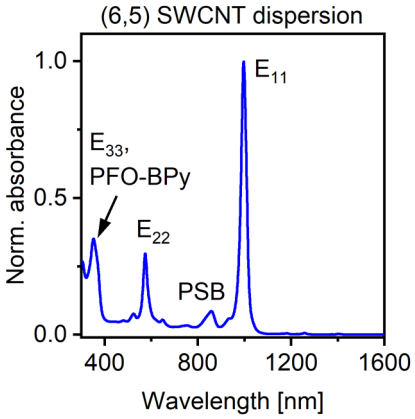


图 S1。经聚芴共聚物 PFO-BPy 包覆的 (6,5) 单壁碳纳米管甲苯分散液的归一化吸收光谱（去除过量聚合物后）。图中标出了主要的激子跃迁（E_{11}, E_{22} and E_{33}）、E_{11} 声子边带（PSB）以及残余包覆聚合物的吸收。

玻璃和 Si/SiO_2 基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱：退火温度的影响

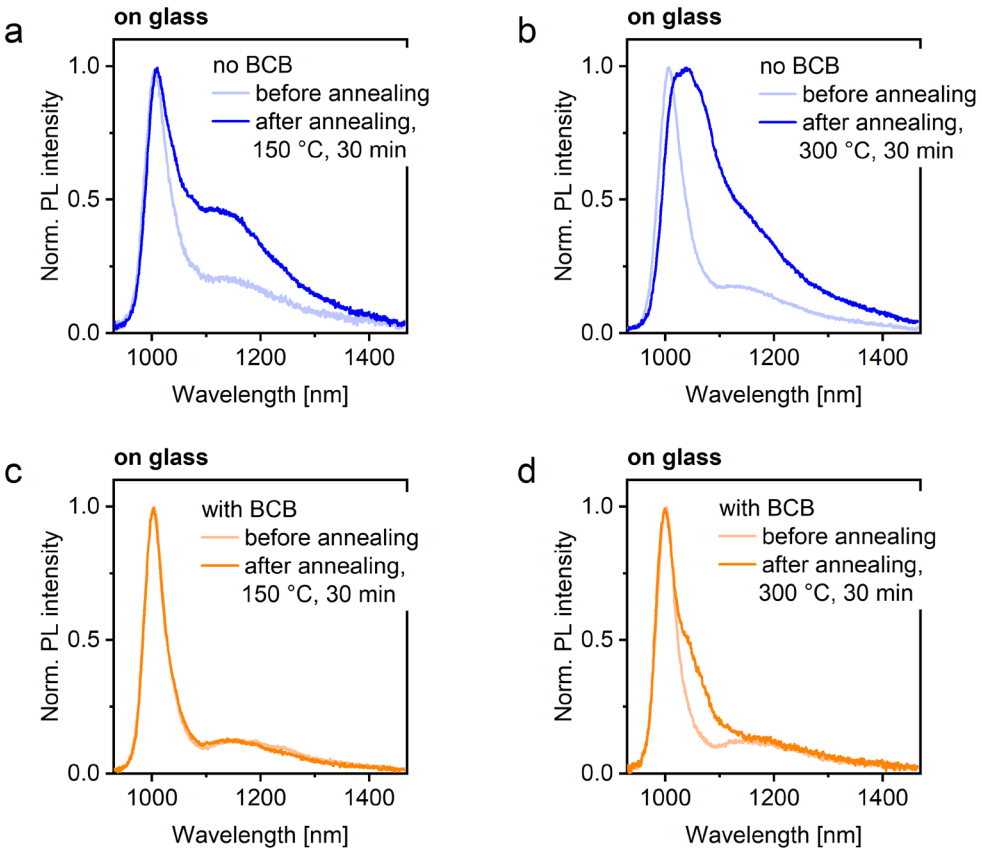


图 S2。 **(a,b)** 无 BCB层的玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在惰性气氛中分别于 **(a)** 150 °C 和 **(b)** 300 °C 退火 30 min 前后的归一化光致发光光谱。**(c,d)** 带有 BCB层（~75 nm）的玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在惰性气氛中分别于 **(c)** 150 °C 和 **(d)** 300 °C 退火 30 min 前后的归一化光致发光光谱。

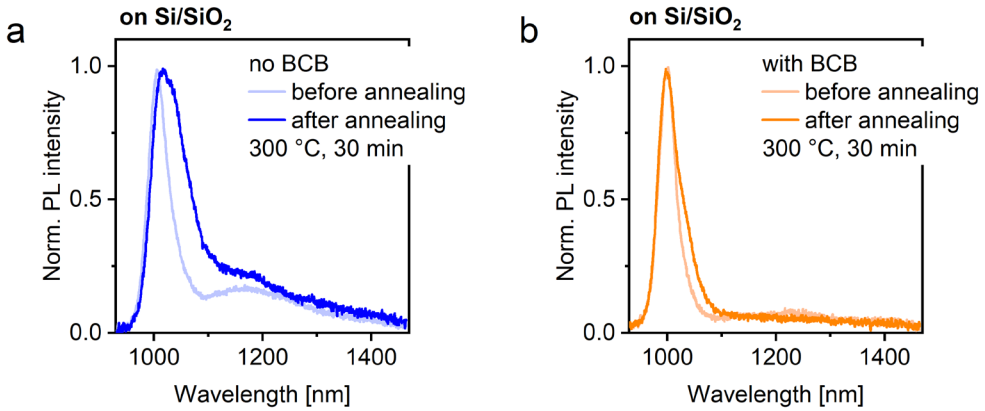


图 S3. (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在惰性气氛中于 300 °C 退火 30 分钟前后的归一化光致发光光谱，**(a)** 在未涂覆 BCB 层的 Si/SiO_2 基底上，以及**(b)** 在涂覆 BCB 层（~65 nm）的 Si/SiO_2 基底上。

BCB 前驱体溶液的吸收光谱

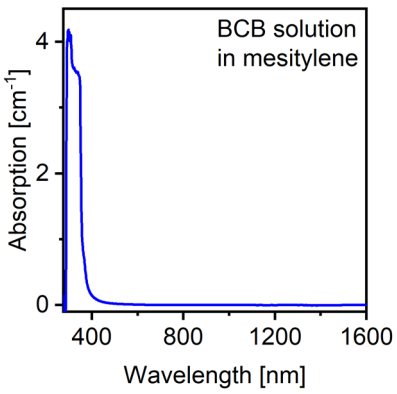


图 S4. BCB 前驱体在均三甲苯稀释溶液中的吸收光谱。光谱中 500 nm 以上未见明显吸收。

玻璃基底上(6,5)单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱：BCB 厚度和单壁碳纳米管网络密度的影响

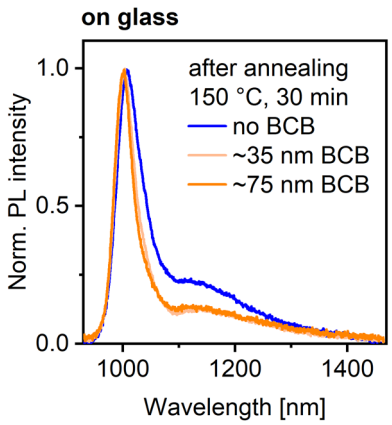


图 S5。在惰性气氛中于150 °C退火30 分钟后，不含 BCB层、含有~35 nmBCB层以及含有~75 nmBCB层的玻璃基底上的(6,5) 单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱。

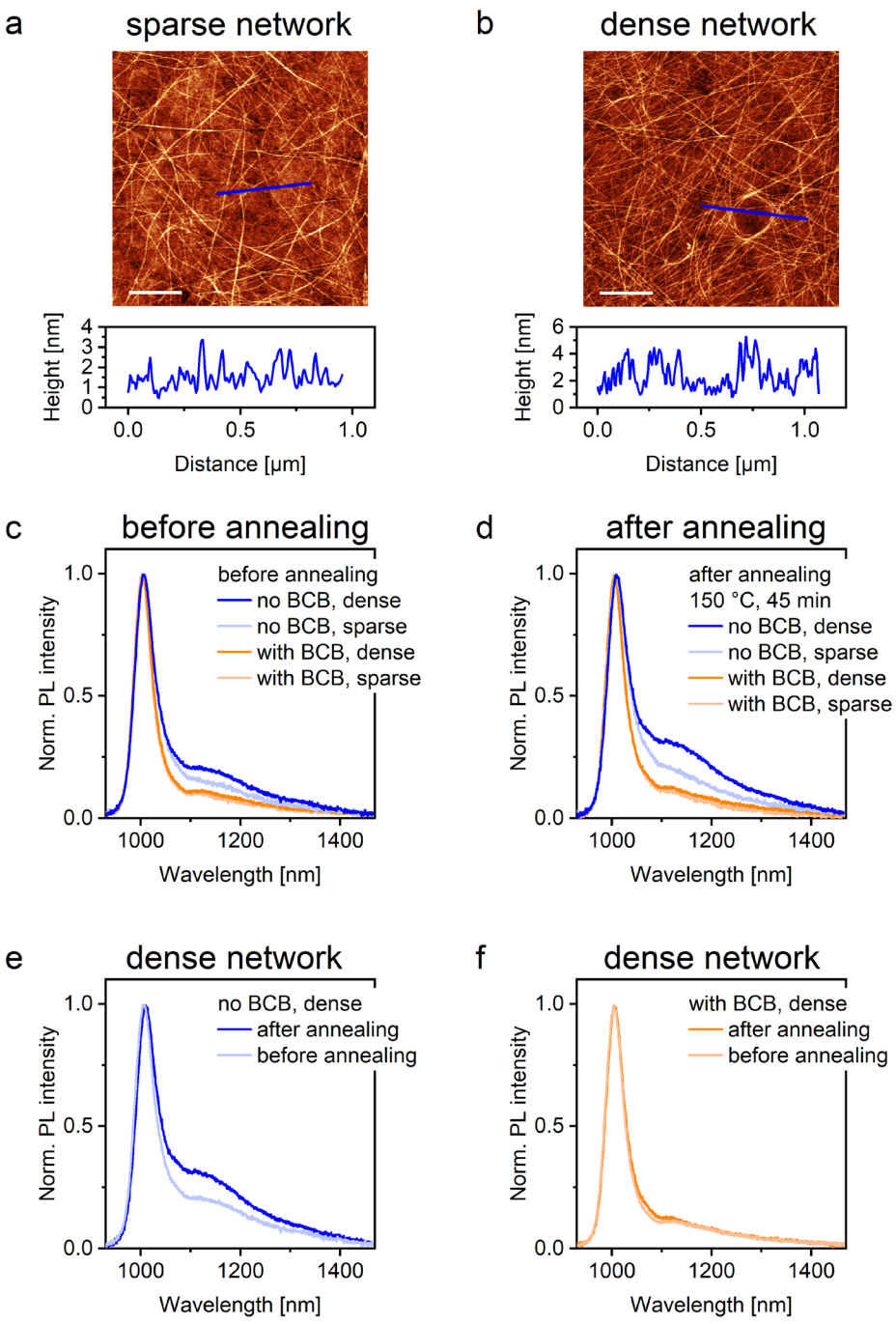


图 S6。单壁碳纳米管网络厚度的影响。**(a)**玻璃基底上稀疏的 (6,5) 单壁碳纳米管网络的原子力显微图，以及**(b)**致密网络的原子力显微图；并显示沿蓝色线条标示位置的高度剖面。比例尺为 500 nm。**(c,d)**玻璃基底上稀疏和致密单壁碳纳米管网络在无 BCB层及带有 ~75 nm BCB层时的归一化光致发光光谱：**(c)**退火前，以及**(d)**在惰性气氛中 150 °C 退火 45 分钟后。**(e,f)** 玻璃基底上致密单壁碳纳米管网络在惰性气氛中 150 °C 退火 45 分钟前后的归一化光致发光光谱：玻璃基底上**(e)**无 BCB层，以及**(f)**带有 ~75 nm BCB层。

玻璃和 Si/SiO_2 基底上的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的拉曼光谱

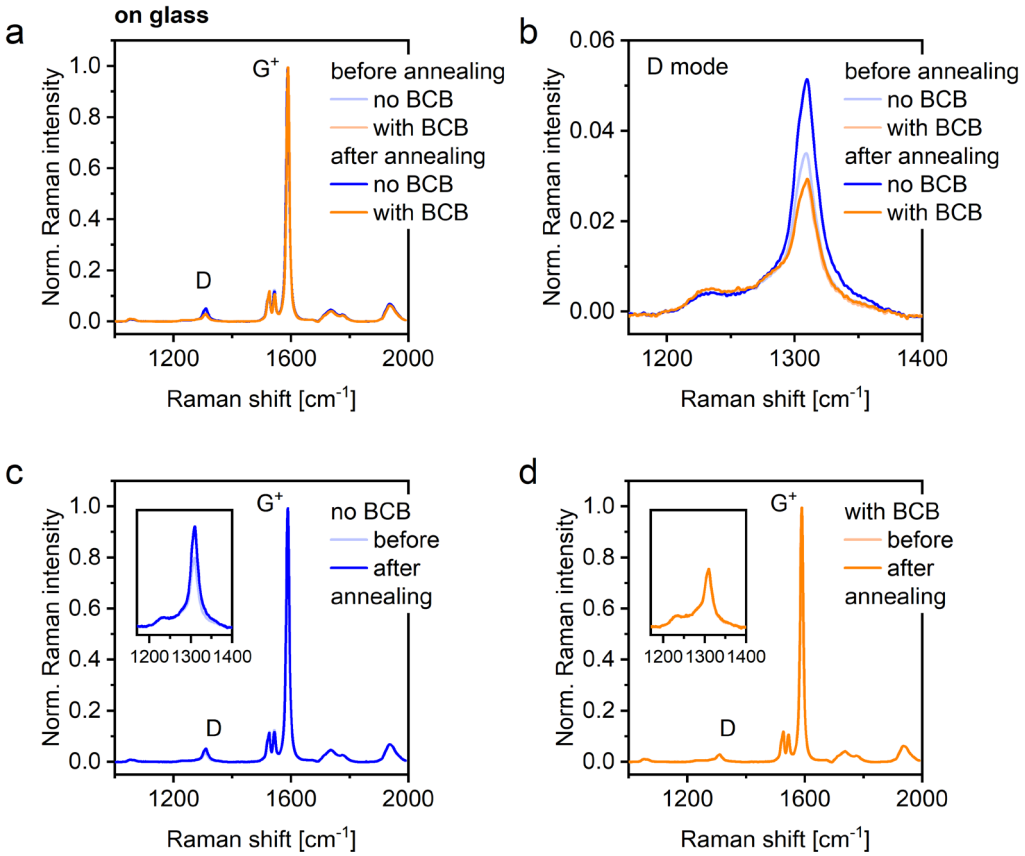


图 S7。 **(a)** 在150°C的惰性气氛中退火30min前后，无BCB层和有BCB层（~75 nm）的玻璃基底上(6,5)单壁碳纳米管薄膜的归一化拉曼光谱（532nm 激发）。光谱由对 100 x 100μm^2区域进行映射获得的~2600 次独立测量结果取平均得到。**(b)** 缺陷相关 D 模式的放大图。**(c,d)** 玻璃基底上(6,5)单壁碳纳米管薄膜的拉曼光谱：**(c)** 无BCB层和 **(d)** 有BCB层。插图显示了D 模式峰的放大图。

表 S1。**图 S7**所示的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的积分拉曼 D/G^+ 比值。

样品	拉曼 D/G^+ 比值 退火前	拉曼 D/G^+ 比值 退火后（150 °C，30 分钟）
无 BCB	0.079	0.109
有 BCB	0.077	0.079

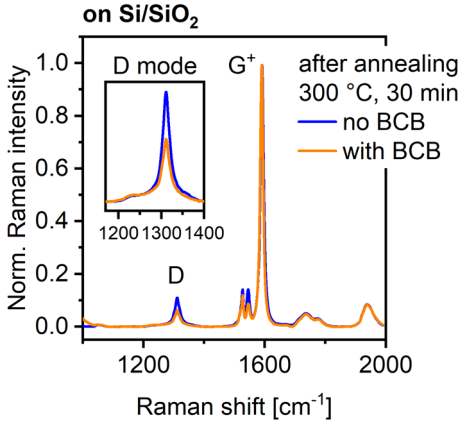


图 S8。 在惰性气氛中于 300 °C 退火 30 min 后，Si/SiO_2 上未覆盖和覆盖 BCB层（~65 nm）的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的归一化拉曼光谱（532 nm 激发）。请注意，相对于 G^+ 模（~1590 cm^{-1}），G^- （~1526 cm^{-1}）和 E_2 （~1546 cm^{-1}）拉曼模的相对强度略有差异，这可能是由于单壁碳纳米管薄膜在空气中发生了非预期的 p 型掺杂。[1]

Table S2。 **图 S8**所示 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的积分拉曼 D/G^+ 比值。

样品	拉曼 D/G^+ 比值 退火后（300 °C，30 min）
无 BCB	0.20
With BCB	0.14

Tempe 璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的温度依赖 PL 光谱 es

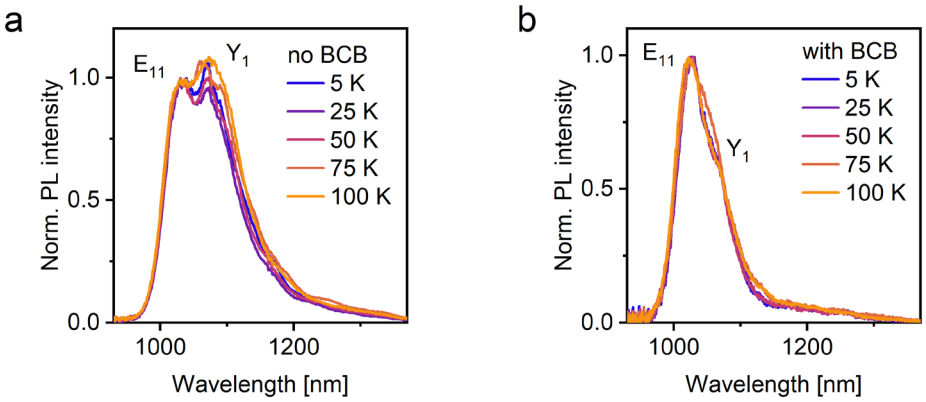


图 S9。 玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的归一化温度依赖 PL 光谱：**(a)** 未夹置 BCB 层，以及**(b)** 在 5 开尔文至 100 开尔文之间夹置 ~80 nm BCB 层。样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。

激发　　玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的功率依赖的光致发光光谱　　es

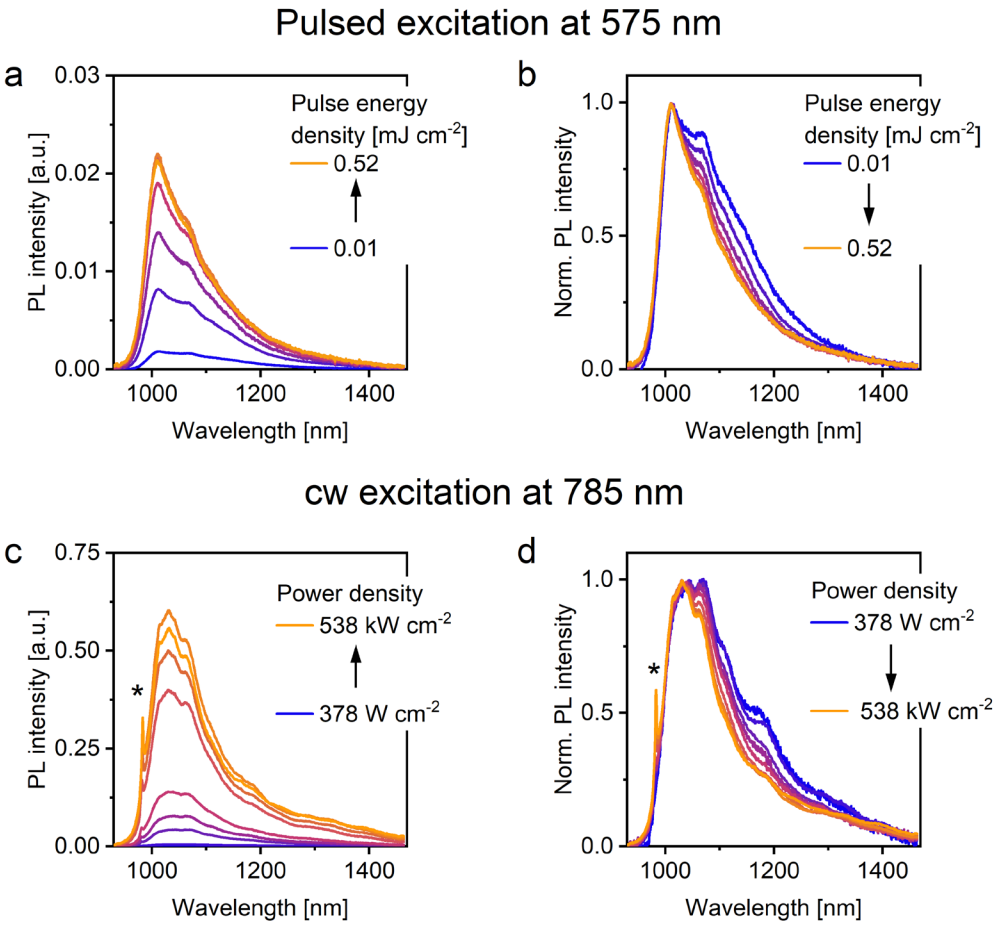
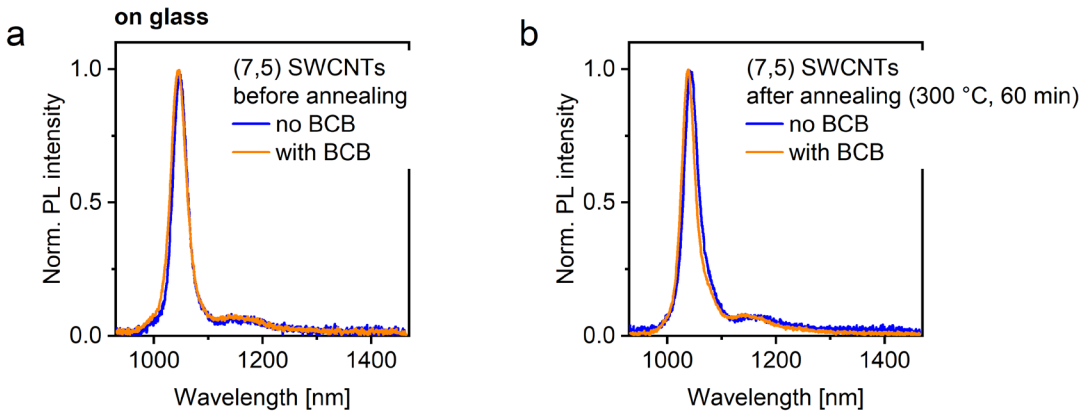
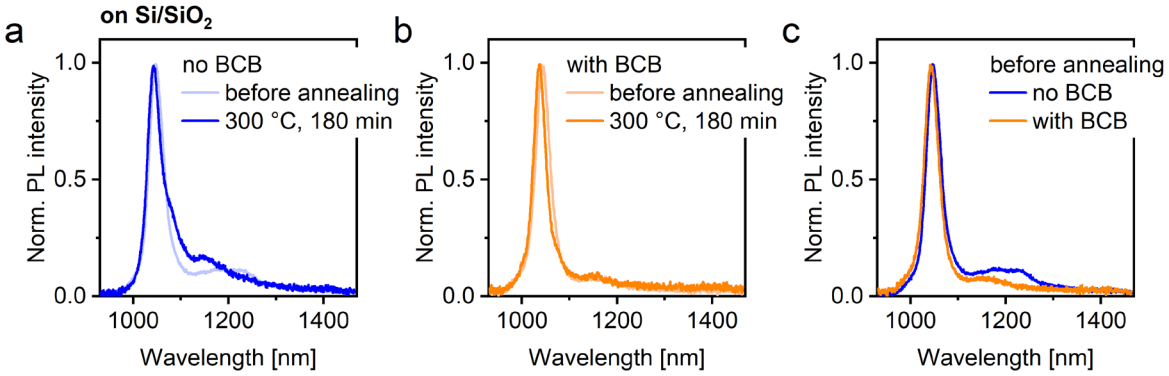


图 S10。光致发光边带发射的激发功率依赖性。**(a)**在575nm脉冲激发下，玻璃上未经BCB处理的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜经惰性气氛中 300 °C 退火 30 min 后的绝对光致发光光谱和**(b)**归一化光致发光光谱。**(c)**同一样品在 785 nm连续波（cw）激发下的绝对光致发光光谱和**(d)** 归一化光致发光光谱。星号标记的是 (6,5) 单壁碳纳米管的拉曼 2D 带。

(7,5) 单壁碳纳米管薄膜在玻璃和Si/SiO_2 基底上的光致发光光谱



图S11。 未退火以及在惰性气氛中300 °C下退火60分钟前后，无和有~75 nm BCB层的玻璃基底上(7,5)单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱**(a)** 退火前和**(b)** 退火后。



图S12。 Si/SiO_2 基底上(7,5)单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱：在惰性气氛中300 °C下退火180分钟前后，**(a)** 无BCB层和**(b)** 有~75 nm BCB层。**(c)** 退火前无和有BCB层的归一化光致发光光谱。

PSi/SiO_2 基底上带有*h*-BN薄片的(6,5)单壁碳纳米管的拉曼光谱　　s

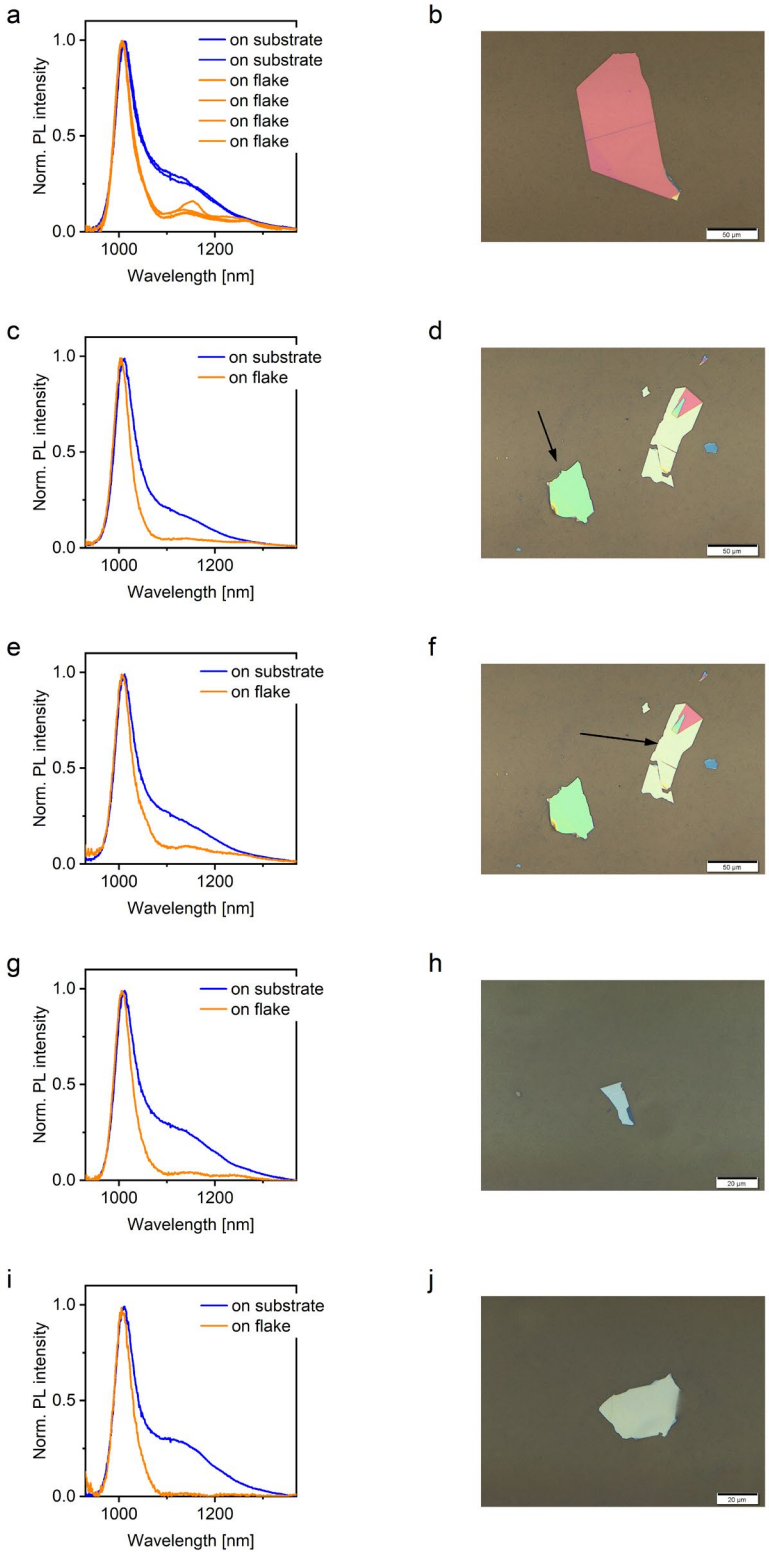


图 S13。 Si/SiO_2 基底上带有*h*-BN薄片的(6,5)单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱。**(a、c、e、g、i)** 基底上（蓝线）和*h*-BN薄片上（橙线）的归一化光致发光光谱。**(b、d、f、h、j)** 相应*h*-BN薄片的光学显微图。

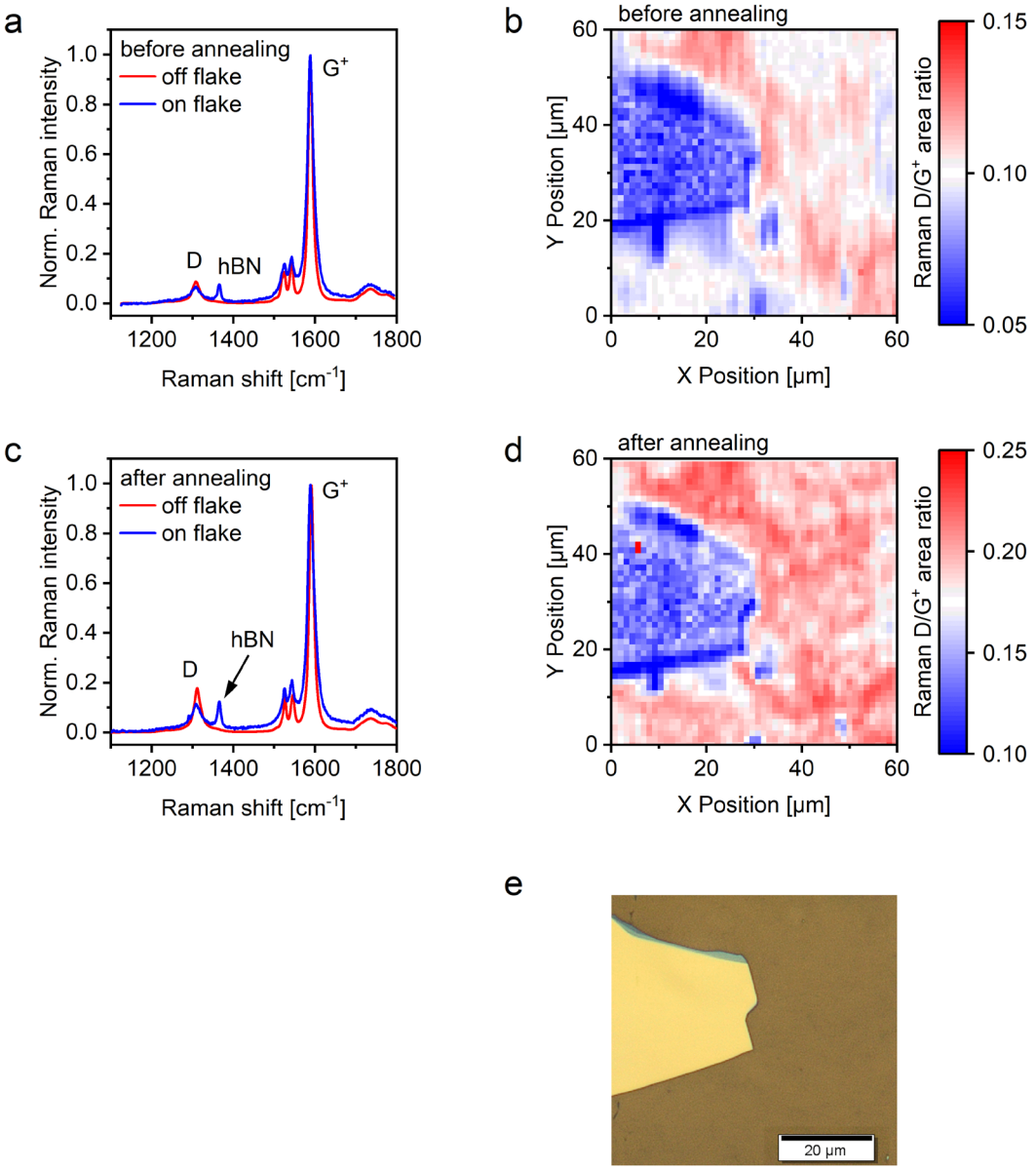


图 S14。 Si/SiO_2基底上带有 ~80 nm *h*-BN 薄片的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的拉曼光谱（532 nm 激发）。**(a)** 退火前薄片上（蓝线）和基底上（红线）的归一化平均拉曼光谱，以及**(b)** 积分 D/G^+ 峰面积比图。**(c)** 在惰性气氛中于 300 °C 退火 30 min 后，同一薄片上（蓝线）和基底上（红线）的归一化平均拉曼光谱，以及**(d)** 积分 D/G^+ 峰面积比图。请注意 (b) 和 (d) 中的颜色刻度不同。**(e)**对应的*h*-BN 薄片的光学显微镜图像。比例尺为 20 μm。

玻璃基底上无 BCB 和有 BCB 的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管

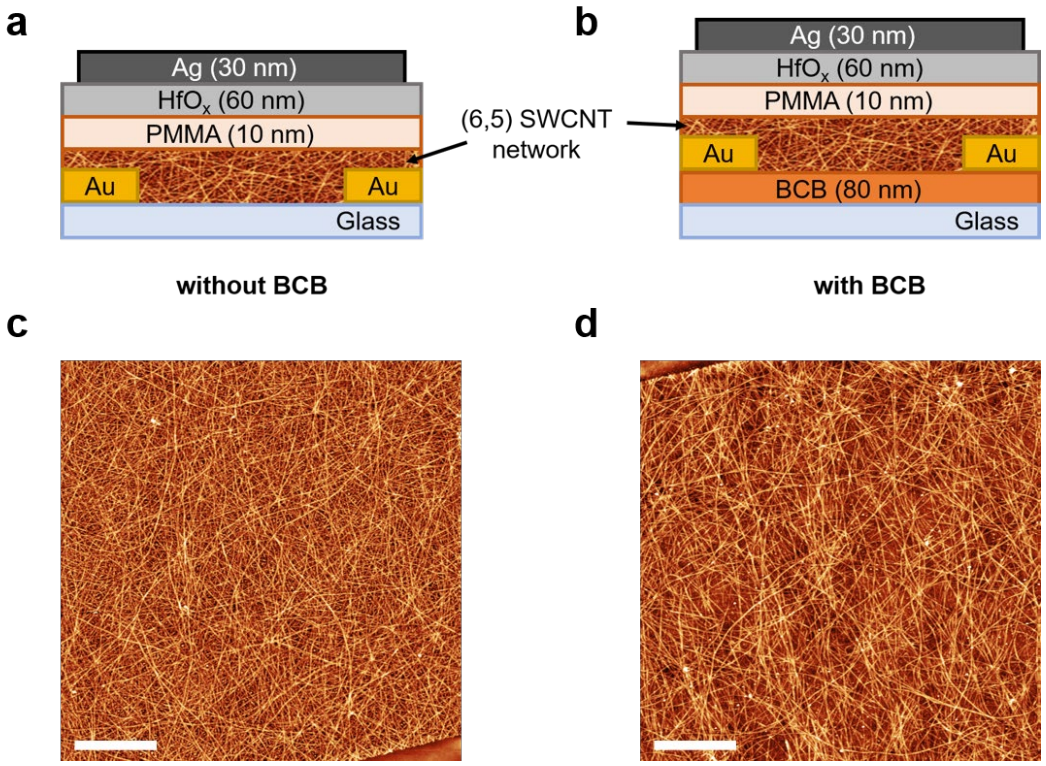


图 S15。 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的示意布局：**(a)** 未覆盖 BCB层；**(b)** 覆盖 ~80 nm BCB层以钝化玻璃基底。层厚度并未按比例绘制。**(c,d)** 单壁碳纳米管网络的代表性原子力显微图像：**(c)** 位于玻璃上；**(d)** 位于 BCB层上。比例尺为 1 μm。

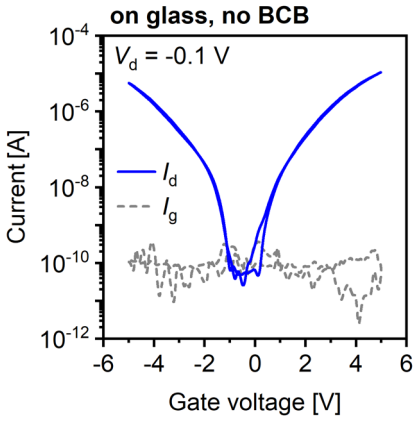


图 S16。 玻璃上未覆盖 BCB 的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管在线性区的转移特性（V_d = -0.1 V）。蓝色实线表示漏极电流 I_d，灰色虚线表示栅极漏电流 I_g。

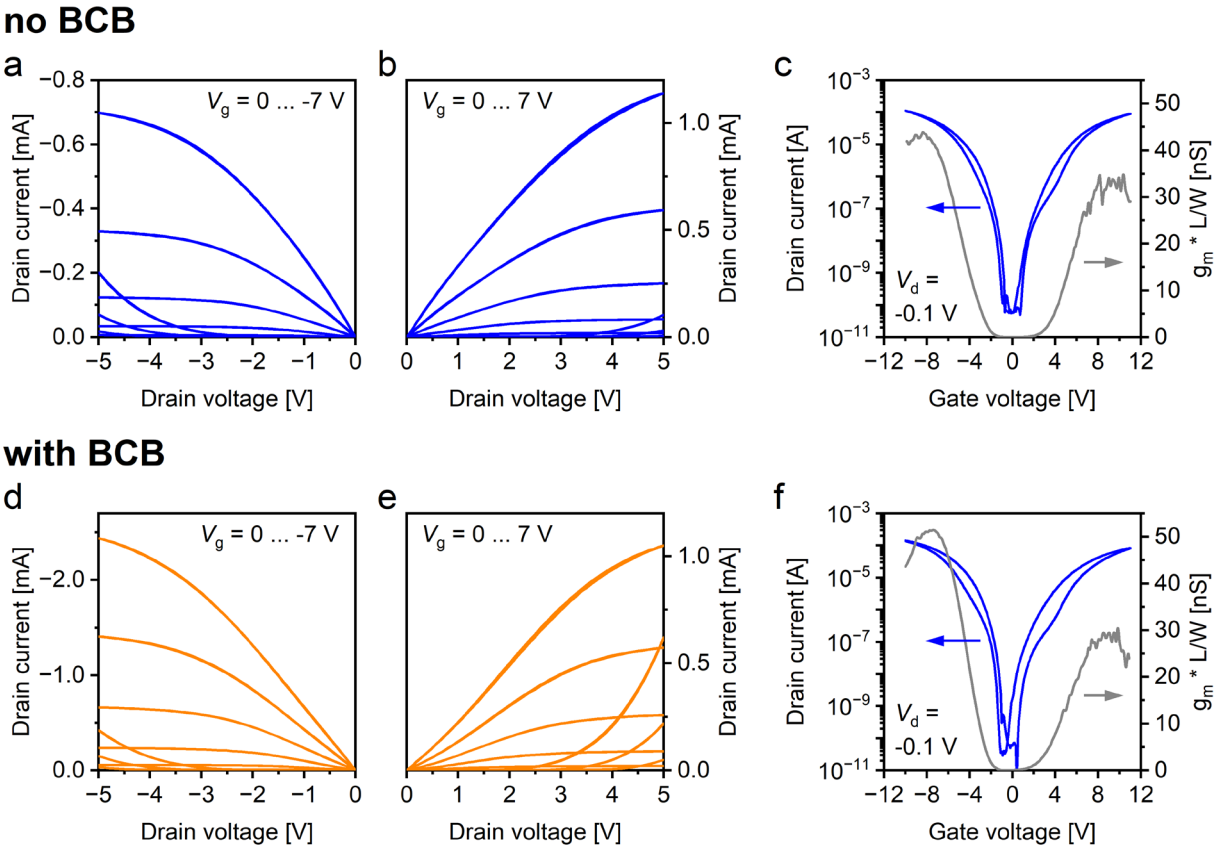


图 S17。玻璃上不含 BCB 的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的输出特性**(a,b)**，以及含 ~80 nm BCB 的器件输出特性**(d,e)**。**(c,f)**线性转移特性（蓝线；V_d = -0.1 V）和栅极电压依赖的跨导（灰线），均按*L*/*W* 归一化。

表 S3。玻璃基底上不含及含 ~80 nm BCB层的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管中，空穴和电子的平均线性场效应迁移率及峰值跨导g_m（按*L*/*W*归一化）。样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。

样品	平均空穴迁移率	平均电子迁移率	归一化跨导g_m * L/W	
	[$cm^2(Vs)^{-1}$]	[厘米²(伏秒)⁻¹]	用于空穴 [nS]	对于电子 [nS]
No BCB	3.45 ± 0.17	2.43 ± 0.13	45.4	32.0
With BCB	3.85 ± 0.26	2.14 ± 0.30	50.1	27.8

(6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的电致发光（EL）

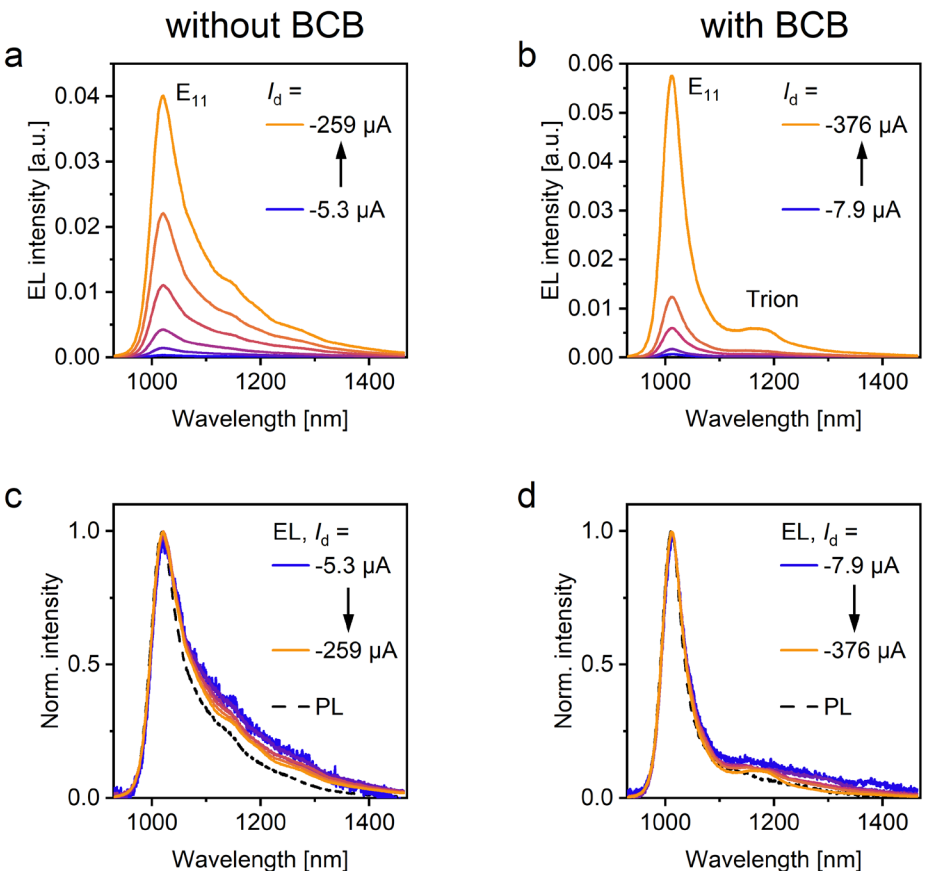


图 S18。 **(a,b)** 玻璃基底上 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管在不同漏极电流下的绝对电致发光光谱和**(c,d)**归一化电致发光光谱 I_d。所示数据来自**(a,c)**未使用和**(b,d)**使用 ~80 nm BCB 层的样品。样品在沉积 PMMA/HfO_x 之前，于惰性气氛中在 150 °C 下退火 45 分钟。在**(c,d)**中，黑色虚线表示同一位置的归一化光致发光光谱。

(6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管的栅极电压依赖的光致发光

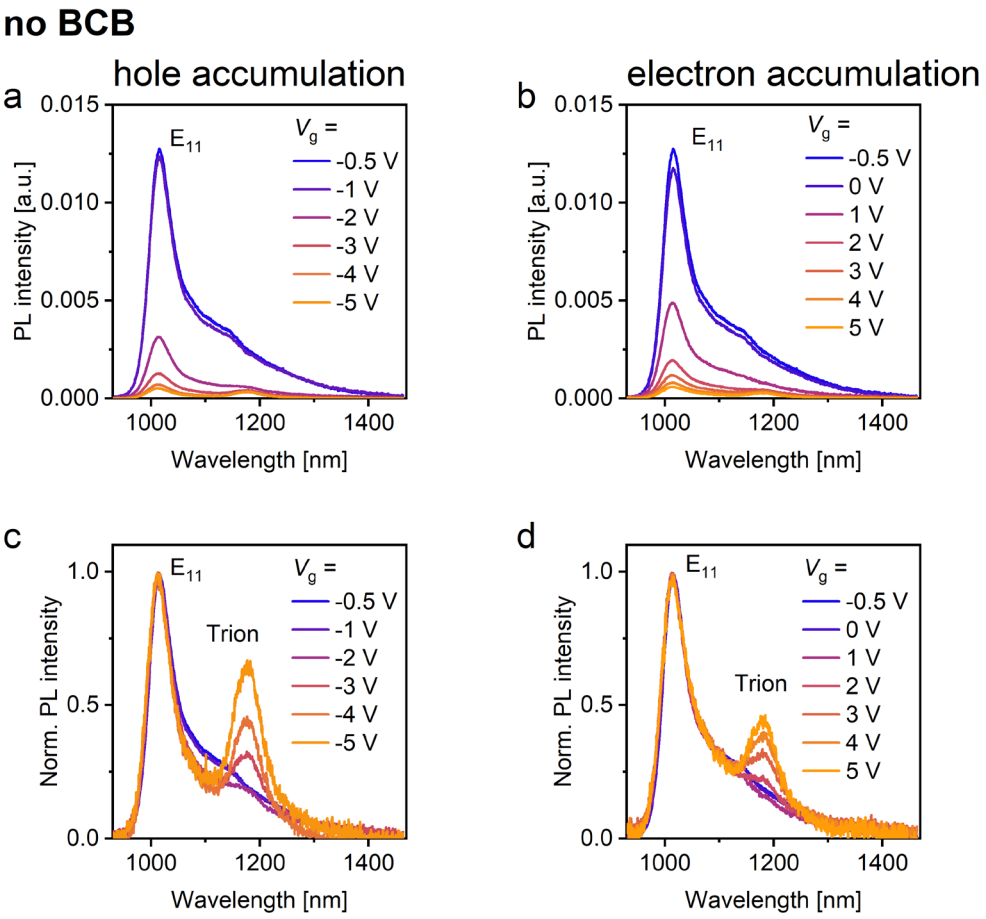


图 S19。 **(a,b)** 玻璃基底上未覆盖 BCB层的(6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管在不同栅极电压下的绝对光致发光光谱，以及**(c,d)**归一化光致发光光谱V_g。光谱是在**(a,c)**空穴积累和**(b,d)**电子积累条件下采集的。沉积 PMMA/HfO_x之前，样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。

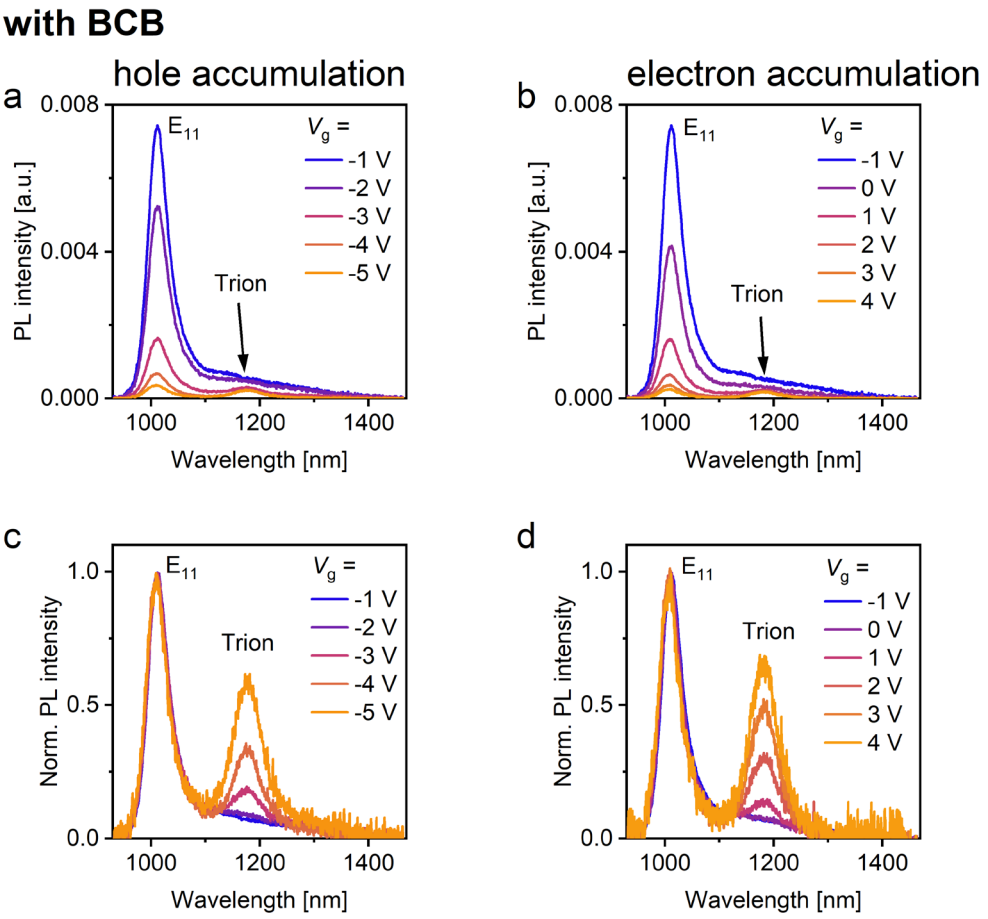


图 S20。 **(a,b)** 玻璃基底上带有 ~80 nm BCB层的 (6,5) 单壁碳纳米管网络场效应晶体管在不同栅极电压 V_g 下的绝对光致发光光谱和**(c,d)**归一化光致发光光谱。光谱分别在**(a,c)** 空穴积累和**(b,d)**电子积累条件下采集。样品在沉积 PMMA/HfO_x 之前，于惰性气氛中在 150 °C 下退火 45 分钟。

sp^3-功能化的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜在玻璃基底上

实验细节：聚合物包裹的 (6,5) 单壁碳纳米管在有机溶剂中的共价 sp^3 功能化按照近期发表的方案进行。[2,3] 反应在 (6,5) 单壁碳纳米管浓度为 0.54 µg mL^{-1}的条件下进行，对应于 E_{11} 吸收峰处 0.3 cm^{-1} 的光密度。通过与四氟硼酸 4-硝基苯重氮盐（1.1 mmol L^{-1}）反应引入 E_{11}* 缺陷，所用溶剂混合物为甲苯和乙腈（80:20 vol-%），并以 18- 冠 -6 （ 7.6 mmol L^{-1} ）作为相转移剂。在室温避光反应 ~16 h 后，通过将分散液过滤通过 PTFE 膜滤器（Merck Millipore JVWP，孔径 0.1 µm）终止反应。用乙腈和甲苯彻底洗涤滤饼，以除去未反应的重氮盐。通过在二甲基亚砜（DMSO，无水）和四氢呋喃（THF，无水）存在下与 2-碘苯胺（29.3 mmol L^{-1}）和叔丁醇钾（KO^{t}Bu，58.6 mmol L^{-1}）反应，进一步形成红移的 E_{11}*$^-$ 缺陷。各组分的体积分数为甲苯:DMSO:THF = 83.3:8.3:8.3 vol-%。反应在避光条件下剧烈搅拌进行 60分钟，随后通过 PTFE 膜滤器（ Merck Millipore JVWP，孔径 0.1 µm ）进行真空过滤，并用甲醇和甲苯洗涤，以除去未反应的化合物和副产物。在新鲜甲苯中加入 1,10-菲咯啉（2.8 mmol L^{-1}）作为稳定剂[4] ，对滤饼进行 30 min 水浴超声，得到 sp^3-功能化的 (6,5) 单壁碳纳米管分散液，并立即按照正文方法部分所述用于表征或薄膜沉积。

在 575 nm 脉冲激发下，玻璃基底上含有sp^3 缺陷的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的光致发光光谱按照主手稿“方法”部分所述进行采集。在同一装置上，采用时间相关单光子计数（TCSPC）方案进行时间分辨光致发光测量。通过光谱仪（Princeton Instruments Acton SpectraPro SP2358，光栅 150 lines mm^{-1}）进行发射光的光谱选择，并将其聚焦到 InGaAs/InP 雪崩光电二极管（Micro Photon Devices）上，使用针对近红外优化的 20×物镜（数值孔径 0.40，Mitutoyo）。使用计数模块（ PicoQuant PicoHarp 300）计算 TCSPC 直方图，并通过再卷积程序使用双指数函数进行拟合。厚滴涂 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的快速、受仪器响应限制的 E_{11} PL 衰减用作仪器响应函数。

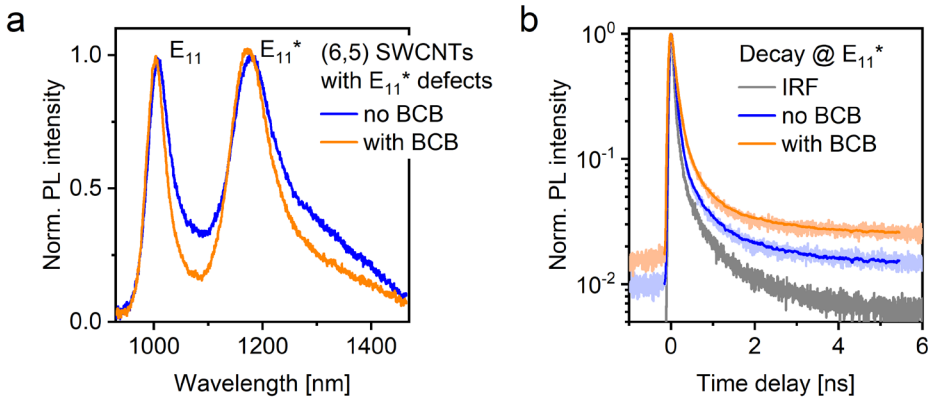


图 S21。 **(a)** 具有 E_{11}* sp^3 缺陷的(6,5) 单壁碳纳米管薄膜在无 BCB层和有 ~75 nm BCB层的玻璃基底上的归一化光致发光光谱。样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。**(b)** 玻璃和 BCB 上薄膜在 E_{11}* 发射波长（1170 nm）处的光致发光衰减。仪器响应函数（IRF）以灰色显示。

表 S4。 通过使用双指数函数拟合在 E_{11}* sp^3 缺陷的 E_{11}* 发射波长（1170 nm）处的 (6,5) 单壁碳纳米管分散液和薄膜的 PL 衰减，获得的长（τ_{long}）和短（τ_{short}）寿命组分、归一化振幅（A_{long}、A_{short}）以及振幅平均寿命（$\tau_{ampl.-avg.}$）。

样品	τ_{long} [ps]	τ_{short} [ps]	A_{long}	A_{short}	$\tau_{ampl.-avg.}$ [ps]
分散	433	156	0.24	0.76	222
薄膜，无 BCB	56	26	0.21	0.79	32
薄膜，采用 BCB	131	48	0.14	0.86	60

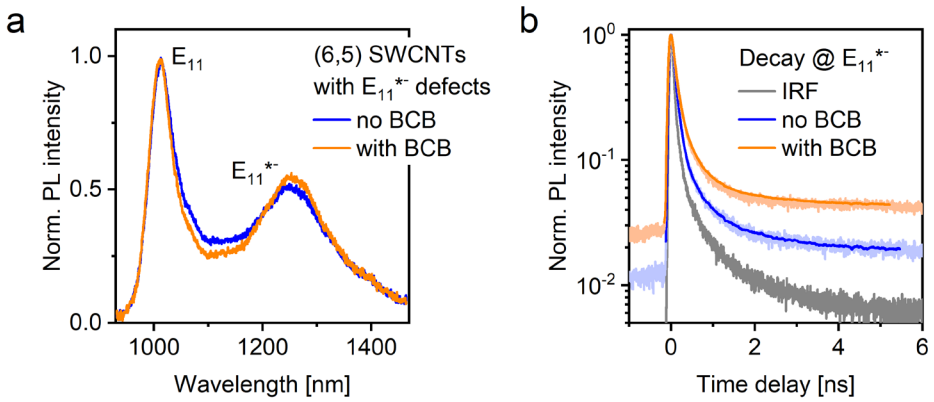


图 S22。 **(a)** 在未涂覆和涂覆 ~75 nm BCB层的玻璃基底上，含有 E_{11}^{*-} sp^3 缺陷的 (6,5) 单壁碳纳米管薄膜的归一化光致发光光谱。样品在惰性气氛中于 150 °C 退火 45 分钟。 **(b)** 玻璃和 BCB 上薄膜在 E_{11}^{*-} 发射波长（1250 nm）处的光致发光衰减。仪器响应函数（IRF）以灰色显示。

表 S5。采用双指数函数拟合 (6,5) 单壁碳纳米管分散液和薄膜中含有 E_{11}^{*-} sp^3 缺陷的样品在 E_{11}^{*-} 发射波长（1250 nm）处的光致发光衰减，得到长寿命（τ_{long}）和短寿命（τ_{short}）组分、归一化振幅（A_{long}、A_{short}）以及振幅加权平均寿命（$\tau_{ampl.-avg.}$）。

样品	τ_{long} [ps]	τ_{short} [ps]	A_{long}	A_{short}	$\tau_{ampl.-avg.}$ [ps]
分散	562	173	0.47	0.53	355
薄膜，无 BCB	89	33	0.12	0.88	40
薄膜，带有 BCB	189	55	0.09	0.91	67

参考文献

[1] S. Grimm, S. P. Schießl, Y. Zakharko, M. Rother, M. Brohmann, J. Zaumseil, 《*Carbon*》**2017年**, *118*, 261–267.[2] F. J. Berger, J. Lüttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. Müller, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2019年**, *13*, 9259- 9269.[3] S. Settele, F. J. Berger, S. Lindenthal, S. Zhao, A. A. El Yumin, N. F. Zorn, A. Asyuda, M. Zharnikov, A. Högele, J. Zaumseil, *Nature Communications* **2021年**, *12*, 2119.[4] S. Schneider, J. Lefebvre, N. J. Diercks, F. J. Berger, F. Lapointe, J. Schleicher, P. R. L. Malenfant, J. Zaumseil, 《*ACS Applied Nano Materials*》**2020年**, *3*, 12314-12324.