5 Оптические свойства графена Е. Д. Образцова, М. Г. Рыбин, П. А. Образцов

5.1. Методы получение графеновых образцов

Теоретические исследования графена начались задолго до получения первых реальных образцов. Проведенные в 30-40-х годах прошлого века расчеты показали, что свободная двумерная пленка должна быть термодинамически нестабильной. По этой причине монослойные структуры получали лишь на поверхности объемных материалов. Первые шаги по изготовлению одиночных углеродных слоев были сделаны в 60-70-х годах с использованием восстановления оксида графита из коллоидных растворов [1, 2] и с применением метода химического осаждения из газовой фазы (CVD) углеводородов на металлические подложки [3] или на их карбиды [4]. Было показано, что высокотемпературная обработка карбида кремния с испарением кремния приводит к образованию углеродной пленки, т.е. реализуется так называемый эпитаксиальный рост [5, 6]. Однако во всех перечисленных выше работах были получены углеродные пленки толщиной не менее 20-30 слоев, которые по своей сути не являлись графеном. Подробный обзор ранних экспериментов по получению тонких графитовых слоев сделан в [7]. В связи с существенным влиянием метода синтеза графена на его окончательные физические свойства представляется целесообразным детально рассмотреть наиболее распространенные методы формирования образцов этого материала.

Новый этап развития графена начался с получением однослойных и двухслойных образцов в 2004 году [8], когда ученые с помощью многократного использования адгезионной ленты отделили монослой графена от объемного графита и перенесли его на кремниевую подложку с оксидом. После демонстрации в этих работах уникальных электронных свойств графена началось бурное развитие исследований этого материала. Параллельно изучались разнообразные свойства графена, которые до этого были лишь теоретически предсказаны, исследовались новые методы получения экспериментальных образцов. Среди методов формирования монослоев графена следует перечислить несколько подгрупп и кратко описать их преимущества и недостатки. Рассмотрим некоторые из них:

- микромеханическое отщепление от объемного пиролитического графита [8–10];
- 2) химический метод с использованием коллоидных дисперсий на основе соединений, содержащих графеновые слои [11, 12];
- эпитаксиальный рост на поверхности различных монокристаллических подложек [13] и термическое разложение SiC [14–17];
- 4) химическое осаждение из газовой фазы на металлические подложки (никель [18–29], медь [30–34]).

Принцип реализации первого метода уже упоминался выше. От пластины объемного хорошо ориентированного пиролитического графита с помощью адгезионной ленты отделяется тонкая пленка толщиной в несколько сот слоев. Далее, при многократном повторении процедуры можно добиться ситуации, когда на ленте останется однослойная графеновая пленка. Эта углеродная пленка переносится на подложку, представляющую собой окисленный кремний с фиксированной толщиной оксида (300 нм). Графен удерживается на подложке за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия (вклейка 14, рис. 5.1). Наряду с монослоем графена на подложке также остается большое количество чешуек с поперечным размером не более 100 мкм, содержащих до 100 графеновых слоев. Таким образом, обнаружение отдельного монослойного кластера размером не более 100 мкм на подложке с размером не более 2 см становится весьма трудоемким процессом. Однако бесспорное преимущество данной методики в настоящее время заключается в получении монослоя графена наивысшего качества. Такие образцы идеально подходят для проведения экспериментов по исследованию электронных свойств графена, измерению его проводимости или созданию прототипов устройств на основе графена, например квантового транзистора [8–10]. Единственным и очень существенным недостатком этого метода является отсутствие возможности его использования для масштабного производства графена из-за специфики метода — преимущественно ручной работы.

Вторым по распространенности методом получения графена является химический метод. Он, в свою очередь, подразумевает несколько возможных вариантов приготовления графенсодержащих суспензий. Одним из первых химических методов формирования графена считают получение графена восстановлением оксида графита [35–38]. Этот весьма эффективный подход к проблеме разделения графитовых слоев основан на использовании химических окислителей (рис. 5.2). Использование сильных газообразных окислителей, в первую очередь кислорода и галогенов, приводит к окислению внутренних слоев графита и, как следствие, к увеличению межслойного расстояния в кристалле и соответственно к снижению энергии взаимодействия между слоями. В результате облегчается возможность разделения графитовых слоев в жидкой фазе, что позволяет изготовить образцы оксида графена с попе-



Рис. 5.2. Пути получения графена за счет расщепления различных предшественников

речными размерами в несколько сот микрометров. Последующее восстановление графена из оксида производится также с использованием химического воздействия. Так, листы оксида графена, полученные в результате окисления графита в атмосфере кислорода, могут быть восстановлены с помощью, например, гидразина. Процедура объемного окисления графита, сопровождающаяся увеличением межслойного расстояния в кристалле, известна с начала XX века. Степень окисления и химический состав образующихся при этом оксидов определяется условиями процесса, типом исходного материала и сортом реагентов. Исследования показывают, что обычно поверхность окисленных слоев графита содержит гидроксильные и эпоксидные группы, в том время как края листов могут заканчиваться карбоксильными и карбонильными группами. Существенное влияние на структуру окисленного графита оказывает присутствие молекул воды, в результате которого межслойное расстояние в кристалле может возрастать от стандартного значения 0,34 нм до 1,2 нм. Гидрофильность слоев оксида графита дает возможность их разделения в результате длительного перемешивания или ультразвукового воздействия на водную суспензию, содержащую мелкодисперсный оксид графита. Слои оксида графита, содержащиеся в водной суспензии, обладают значительным отрицательным зарядом, что обусловлено присоединением присутствующих в составе катионов. Это приводит к электростатическому отталкиванию графеновых слоев в воде, которое облегчает их разделение и повышает стабильность суспензии.

Другой разновидностью химического метода получения графена является жидкофазное расслоение графита [39–41]. Простейший способ расслоения графита на отдельные графеновые листы основан на применении поверхностно-активных органических жидкостей. Наличие слоистой структуры кристаллического графита обеспечивает проникновение атомов и молекул различной природы в пространство между слоями и увеличение расстояния между слоями. В результате оказывается возможным разделение графитовых слоев при механическом воздействии на них. Отметим, что подобный подход хорошо зарекомендовал себя при решении проблемы разделения углеродных нанотрубок [42–44], которые обычно синтезируются в форме плотноупакованных пучков, нуждающихся в разделении. Длительная ультразвуковая обработка и центрифугирование мелкодисперсного графита в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) приводит к образованию суспензии, содержащей взвешенные однослойные листы графена, а также образцы графена, состоящие из нескольких слоев. Термодинамически такая возможность обусловлена более высокой энергией взаимодействия ПАВ с поверхностью графенового листа, чем энергия взаимодействия соседних слоев в графите. Суспензия, подготовленная подобным способом, содержит, как правило, не только однослойные графеновые чешуйки, но и изогнутые листы и двухслойные или многослойные образцы графена. Поперечные размеры этих объектов во всех случаях составляют несколько микрометров. Образцы графена и графенсодержащих суспензий или растворов, полученные химическими способами, могут быть использованы в основном в различных химических отраслях для создания различных композитных материалов [13, 45], в оптике [41] и в энергетике [45], где не требуется высокая чистота графеновых образцов.

Следующим, принципиально отличающимся методом, предложенным почти одновременно с химическими подходами к получению графена, является эпитаксиальное выращивание графена на металлических поверхностях таких монокристаллов, как рутений [46, 47] (рис. 5.3), иридий [48, 49], платина [50–52], палладий [53, 54]. В основе этого метода лежит возрастающий характер температурной зависимости растворимости углерода в переходных



Рис. 5.3. (*a*) Полученные методом растровой электронной микроскопии изображения растущих островков графена на подложке из рутения (0001) в режиме реального времени при температуре 850°С. (*б*) Схема, демонстрирующая направление роста графена [46]

металлах. При температуре, превышающей 1000°С, в присутствии какого-либо источника углерода (как правило, паров спиртов или углеводородного газа) в результате химического осаждения углерода из газовой фазы происходит насыщение металла. Далее, в высоком или ультравысоком вакууме при давлении 10⁻¹⁰ мбар и понижении температуры подложки растворимость углерода в металле значительно падает, и за счет термического сжатия кристаллической решетки кристалла углерод выходит на поверхность, формируя графеновые домены большой площади.

Безусловно, для каждого из перечисленных металлов существуют определенные условия синтеза монослоя графена, но механизм синтеза, а также преимущества и недостатки изготовления образцов таким методом для всех подложек одинаковы. К положительным сторонам этого подхода к синтезу графена является особенность формирования исключительно тонких и достаточно масштабных образцов с размерами высокоориентированных кластеров до 200 мкм, содержащих один или два слоя. Также к преимуществам этого подхода относится возможность изучения кристаллической решетки графена с помощью сканирующей туннельной микроскопии. К недостаткам метода относится невозможность перенесения графена, образованного на поверхности металлической подложки, на какую-либо другую подложку без повреждения металла — весьма дорогостоящего расходного материала. Таким образом, при использовании этого метода синтеза графена не может быть реализовано крупномасштабное и коммерческое производство графена с перспективой изготовления каких-либо устройств, вследствие чего он не получил высокой популярности среди ученых, занимающихся прикладными исследованиями. Образцы, полученные методом эпитаксиального роста на монокристаллических металлических подложках, оказались востребованными в фундаментальной физике, например при исследовании взаимодействия металлов с графеном.

Другим методом синтеза, основанном на эпитаксиальном росте графена, является термическое разложение карбида кремния [14–17]. В условиях вакуума или при давлении аргона 10–900 мбар подложка из 6H-SiC(0001) нагревается до температуры 1500– 2000°С со скоростью 2–3 град/с и затем с такой же скоростью охлаждается в течение нескольких минут. Метод кажется простым и эффективным, но, как было показано в [16, 17], качество синтезируемых образцов сильно зависит от степени совершенства структуры исходного кристалла. Преимущества подобного подхода связаны в первую очередь с тем, что размер синтезируемых образцов при хорошем качестве кристалла может быть сопоставим с размерами самого кристалла. Кроме того, для исследования электрических характеристик графена его необходимо располагать на диэлектрической подложке, поэтому благодаря свойствам SiC не возникает необходимости переноса графена на другие подложки. Тем не менее изготовление конечных устройств на основе графена при его синтезе данным методом не представляется возможным из-за сложности переноса графена на конечную подложку.

Существует большое множество других разновидностей получения графена химическими способами, например расшивание одностенных углеродных нанотрубок для формирования графеновых полос или использование терморасширенного графита для получения графена и многие другие способы, обзоры которых приводятся работах [55–62]. Остановимся подробнее на методе получения графена путем химического осаждения углерода из газовой фазы или на методе химического газофазного осаждения (CVD-метод) на каталитическую подложку из никеля [18–29, 63–65] или меди [30–34].

В 2008 и 2009 годах были опубликованы первые работы, посвященные методу газофазного синтеза графена на никеле [20–22], после которых начался быстрый рост исследований, использующих именно этот метод. В 2009 году впервые был опубликован метод СVD графена на медную подложку [31]. Несмотря на то что механизмы образования графена на меди и никеле значительно отличаются, принято объединять эти два метода из-за возможности использования одного и того же оборудования вне зависимости от выбора металла.

Рассмотрим метод синтеза графена на никеле. В 1976 году стало известно о возможности синтеза графита на никеле [63]. Было показано, что при температуре 900°С на металлической подложке

возможно формирование графитовой пленки толщиной 400 Å. Ранее, в 1952 году, были определены температурные зависимости коэффициентов растворения атомов углерода в объемном никеле [64] (рис. 5.4б). В 1989 году была опубликована работа, посвященная детальному изучению совместимости углерода и никеля при воздействии различных внешних факторов [65]. Механизм образования графитоподобной пленки весьма прост (рис. 5.4а). В смеси углеродсодержащего газа, водорода и аргона при различных давлениях (от нескольких долей миллиторра до атмосферного) при нагревании до 400°С происходит разложение на углерод и составляющие. При температуре выше 650°С атомы углерода осаждаются на никелевую подложку. При температуре выше 800°С они начинают диффундировать в объем никеля. Нагрев останавливается при температуре 950-1000°С, и затем при охлаждении образца до комнатной температуры кристаллическая решетка металла (вследствие термического сжатия) выдавливает атомы углерода на поверхность, где они формируют графитоподобную структуру, так как постоянная решетки никеля очень близка к постоянной решетке графита. Толщина графитовой пленки может составлять несколько десятков слоев. При подборе определенных параметров синтеза, таких как толщина никелевой пленки, максимальная температура синтеза, время синтеза



Рис. 5.4. (*a*) Механизм образования графеновой пленки на поверхности поликристаллического никеля [64]. (*б*) Зависимость коэффициента растворения углерода в никеле от температуры

или скорость охлаждения образца, можно добиться формирования тонкой графеновой пленки (вплоть до монослоя). Данный метод синтеза уже зарекомендовал себя как эффективный способ получения графена для оптических исследований и применений [66–68], а также (в перспективе) для создания электронных устройств [69].

Формирование графеновой пленки на поверхности медной поликристаллической подложки несколько отличается от процесса на никелевой подложке [31]. Так как растворимость углерода в меди примерно в 1000 раз меньше, чем в никеле, после разложения углеродсодержащего газа и осаждения углерода на поверхности меди диффузия в объем не происходит. С увеличением температуры медной подложки увеличивается вероятность образования графеновой пленки и площадь, покрываемая ею (вклейка 14, рис. 5.5) При этом на меди невозможно образование многослойных графеновых листов, так как медь является катализатором при осаждении углерода [57]. При покрытии поверхности меди монослоем графена образование последующих слоев становится очень маловероятным. Этот метод кажется очень перспективным для масштабного производства графена. И именно этот метод использует компания Samsung в своих научных разработках по внедрению графена в производство прозрачных проводящих подложек, планируемых для использования при изготовлении гибких сенсорных экранов.

5.2. Линейная оптическая спектроскопия графена

5.2.1. Резонансное комбинационное рассеяние света в графене

Известно, что уникальные свойства графена обусловлены его зонной структурой. Благодаря своим оптическим свойствам графен может быть идентифицирован с помощью спектроскопии оптического поглощения света (см. вклейку 14, рис. 5.5) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (рис. 5.6). Благодаря линейной дисперсионной зависимости энергии электронов вблизи точек K и K' зоны Бриллюэна эффект комбинационного рассеяния света носит резонансный характер при любой энергии оптического возбуждения [70–77] и является информативным для диагностики графеновых образцов.



Рис. 5.6. Характерные спектры КР в графите и в графене

На рис. 5.6 приведены спектры комбинационного рассеяния света в графене и в графите при возбуждении КР светом с длиной волны 514,5 нм. Спектры КРС графена и графита имеют две наиболее ярко выраженные полосы: полоса G при ~1582 см⁻¹ и полоса 2Dпри $\sim 2729 \text{ см}^{-1}$. Появление полосы G обусловлено рассеянием на дважды вырожденной «тангенциальной» моде, наблюдаемой в центре зоны Бриллюэна. Полоса 2D относится к двухфононному КР, в котором принимают участие не только фононы в центре зоны Бриллюэна. Так как фононы на границе зоны Бриллюэна (с большим волновым вектором k) не удовлетворяют фундаментальным правилам отбора в КР, то они не проявляются в спектрах КР первого порядка идеального (бездефектного) графита. Такие фононы имеют комбинационный пик D с частотой ~1350 см⁻¹ и наблюдаются в разупорядоченном (disordered) графите. Рисунок 5.6 демонстрирует существенное изменение формы и интенсивности 2D-пика в спектре КР графена по сравнению с соответствующим пиком в объемном графите.

2D-пик в объемном графите состоит из двух компонент, интенсивности которых составляют около 1/4 и 1/2 интенсивности пика G соответственно. Отдельный острый 2D-пик в графене примерно в 4 раза интенсивнее пика G. На рис. 5.7 показана 2D-полоса для двух слоев графена при двух различных длинах волн возбуждения. Из спектров видно, что двухслойный графен имеет



Рис. 5.7. Области *G*- и 2*D*-полос в спектрах КР одно- и двухслойного графена и графита. Длина волны возбуждения 514,5 (*a*) и 457 нм (*б*) [77]

более широкую и перемещенную выше по частоте 2D-полосу относительно той же полосы в спектре графена. Эта полоса также значительно отличается от спектра объемного графита. Она имеет четыре компоненты. Для каждого числа слоев (до пяти) форма 2D-полосы является уникальной и может использоваться для оценки числа слоев [71, 75, 77]. Для числа слоев более пяти двухфононный спектр КР графенового кластера фактически не отличается от спектра объемного графита. Независимую оценку числа слоев можно произвести, например, методом атомно-силовой микроскопии (ACM) (рис. 5.8) [77].



Рис. 5.8. АСМ-изображение частицы, охарактеризованной с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния как однослойный графен, полученное при сканировании «на отрыве» (1) и после повышения силы взаимодействия зонда с образцом (2). Средняя толщина наблюдаемых частиц составила $2,1\pm0,3$ нм (1) и $0,7\pm0,2$ нм (2) [77]

Спектроскопия КР может идентифицировать один, два или несколько (менее пяти) графеновых слоев. Это особенность также объясняет, почему в предыдущих экспериментах нанографит, содержащий более пяти слоев, идентифицировался как обычный графит. Интересно, что быстро напластованный графит имеет единственный 2D-пик в спектре КР. Однако его полная ширина на половине максимума (50 см⁻¹) оказывается почти в 2 раза большей, чем ширина 2D-пика графена. Также появляется смещение пика на 20 см⁻¹. В спектрах КР быстро напластованного графита также часто наблюдается D-пик первого порядка.

Таким образом, комбинационное рассеяние света является одним из самых информативных спектроскопических методов при

исследовании графена. Спектры КР могут использоваться как для подтверждения наличия фазы графена, так и для количественной оценки числа слоев (до пяти) в малослойном графене.

5.2.2. Оптическое поглощение света в графене в широком спектральном диапазоне

Переходя к рассмотрению оптического поглощения света в графене, следует отметить, что спектроскопические измерения, основанные на эффекте поглощения света, направлены не столько на исследование свойств графена, сколько на диагностирование образцов и приближенное определение их структурных особенностей (проведение косвенной оценки толщины графеновых пленок) [78–82]. Визуальное наблюдение тончайших однослойных образцов невозможно. Однако размещение графена на подложке из SiO₂/Si,



Рис. 5.9. (*a*) Изображение подвешенного образца графена, содержащего один и два слоя. (δ) Спектр пропускания графена, теоретические подсчеты и экспериментальные данные. (ϵ) Схема процесса релаксации электронов: τ_1 соответствует внутризонной релаксации, τ_2 межзонной [81]



ZnSe/Si или ZrO₂/Si с определенной толщиной оксида позволяет нарушить условия антиотражения и увидеть контрастное изображение кластера графена на фоне подложки [78, 79]. Измерение спектров рэлеевского отражения также позволяет получить информацию о толщине малослойного графена [80].

Оптические свойства графена определяются его зонной структурой. Поскольку у графена отсутствует запрещенная зона, а энергия электронов линейно зависит от волнового вектора k, графен может поглощать свет с любой энергией кванта. Так как электроны в графене распространяются с большими скоростями, то их взаимодействие со светом описывается универсальной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ и не зависит от других материальных параметров. В [81] было теоретически и экспериментально показано, что коэффициент поглощения одного слоя графена равен $\pi \alpha \approx 2,3\%$. При увеличении числа слоев графена пропорционально увеличивается поглощение, т.е. каждый добавленный слой поглощает 2,3% интенсивности падающего излучения. Таким образом, спектр поглощения позволяет рассчитать количество моноатомных слоев в исследуемом образце, зная коэффициент пропускания образца. На рис. 5.9а,6 представлены спектры оптического пропускания одного и двух слоев графена [81].

5.3. Нелинейная оптическая спектроскопия графена

5.3.1. Насыщающееся поглощение света в графене

Графен обладает как линейными, так и нелинейными оптическими свойствами. Причиной появления последних является высокая нелинейная диэлектрическая восприимчивость этого материала. Нелинейная электрическая поляризация, наведенная при взаимодействии с интенсивным электромагнитным излучением, записывается в виде разложения по напряженностям электрического поля E:

$$P = P_{\pi} + P_{H\pi} = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \chi^{(4)}EEEE + \ldots \right).$$
(5.1)

Нелинейностями высших порядков ($\chi^{(3)}, ..., \chi^{(n)}$) обусловлены эффекты насыщения поглощения [68, 83], генерации гармоник [84–86] и оптического смешения частот [85, 87–89], которые также наблюдаются в графене.

Эффект насыщения поглощения заключается в изменении оптического поглощения материала при увеличении плотности мощности падающего на него света. В большинстве материалов этот эффект может наблюдаться только при очень высоких интенсивностях, близких к порогу разрушения материала. Такие значения интенсивности, как правило, достигаются при взаимодействии с ультракороткими лазерными импульсами. При достаточно высокой интенсивности падающего света возбуждение носителей из основного состояния в высшие энергетические состояния происходит быстрее, чем обратный процесс релаксации (в случае полупроводников происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости). В результате происходит заполнение верхних уровней, приводящее к насыщению поглощения или увеличению пропускания материала. Нелинейное поглощение прямо связано с концентрацией возбужденных носителей. При рассмотрении двухуровневой системы нелинейное насыщающееся поглощение определяется как

$$\alpha(N) = \frac{\alpha_{\text{Hac}}}{1 + N/N_{\text{Hac}}} + \alpha_0, \qquad (5.2)$$

где $\alpha(N)$ — коэффициент поглощения, N — индуцированная концентрация носителей (электронов и дырок), $N_{\text{нас}}$ — насыщенная концентрация носителей (концентрация, соответствующая порогу насыщения $I_{\text{нас}}$, при которой поглощение уменьшается на 50%).

Для простоты концентрацию носителей можно выразить через интенсивность *I* как $N = \alpha I \tau_{1,2}/\hbar \omega$, где ω — частота излучения, τ — время релаксации, причем τ_1 соответствует внутризонной релаксации, а τ_2 — межзонной [90]. Благодаря линейному закону дисперсии и отсутствию запрещенной зоны в графене возможно поглощение кванта с любой энергией. При поглощении короткого лазерного импульса с частотой ω в зоне проводимости и в валентной зоне создается неравновесное распределение электронов и дырок соответственно (см. рис. 5.9*в*). Центр распределения соответствует энергии $E = \pm \hbar \omega/2$. Согласно принципу Паули два или более электрона не могут одновременно находиться в одном энергетическом состоянии, поэтому поглощение графена уменьшится за время, соответствующее времени электронной релаксации.

5.3.2. Спектроскопия накачки-зондирования в широком спектральном диапазоне

Информативным подходом при изучении эффекта насыщения поглощения является фемтосекундная лазерная спектроскопия накачки-зондирования. Данный метод позволяет не только измерить величину порога насыщения, но и, в первую очередь, выявить механизмы нелинейного поглощения. Используя различные схемы эксперимента в исследованиях с помощью спектроскопии накачки-зондирования и различные параметры возбуждающего излучения, можно в реальном времени наблюдать динамику быстропротекающих процессов релаксации носителей после возбуждения фемтосекундным импульсом. Фемтосекундное временное разрешение данного метода позволяет следить за мгновенным распределением возбужденных электронов (дырок) и регистрировать процессы передачи энергии в электронной системе за счет электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, спектроскопия накачки-зондирования позволяет получить полную картину сверхбыстрых процессов, обеспечивающих изменение поглощения материалов на основе графена при взаимодействии с лазерным излучением.

Описанные свойства графена были исследованы авторами [91], в частности эффект насыщения поглощения был исследован методом спектроскопии накачки–зондирования и далее был использован для реализации режима самосинхронизации мод в лазерах для получения ультракоротких импульсов [92, 93].

5.3.3. Динамика фотовозбужденных носителей в графене

Исследование динамики фотовозбужденных носителей в графене является актуальной задачей в настоящее время. Несмотря на возросший в последние годы интерес к экспериментальному и теоретическому исследованию динамики носителей в графене и тонких пленках графита, физические механизмы, которыми обусловлена сверхбыстрая оптическая нелинейность, по-прежнему остаются невыясненными. Во всех исследованиях графена наблюдались две хорошо выраженные стадии динамики с различными характерными временами. Сверхбыстрый спад оптического просветления, индуцированного фемтосекундным импульсом накачки, в течение нескольких сот фемтосекунд сменяется более медленным процессом релаксации в основное состояние. Принято считать, что первая стадия процесса релаксации обусловлена кулоновским взаимодействием возбужденных носителей внутри зоны, в то время как вторая часть процесса связана с электрон-фононным взаимодействием. Описанная картина является обобщенной и не включает рассмотрение вклада различных каналов релаксации. В предыдущих работах [90, 94-96] по исследованию динамики фотовозбужденных носителей в графене основное внимание уделялось каналу релаксации, связанному с взаимодействием электронов с оптическими и акустическими фононами, при этом процессы кулоновского рассеяния электронов внутри зоны проводимости не рассматривались. Среди таких каналов — процессы оже-рекомбинации и ударной ионизации, которые могут играть существенную роль в динамике носителей в графене, особенно при высоких интенсивностях оптической накачки.

Нами получены результаты исследования методом спектроскопии накачки–зондирования индуцированного изменения поглощения (ΔA) в образцах графена различной толщины. Данное исследование состояло из двух частей: в первой части оптическая накачка исследуемого образца осуществлялась с большей энергией кванта по сравнению с зондирующим излучением ($\lambda_{pump} > \lambda_{probe}$), во второй части — с меньшей энергией кванта ($\lambda_{pump} < \lambda_{probe}$). Измерения проводились для четырех образцов графена различной толщины, полученных различными методами. В экспериментах использовалось два образца CVD-графена и два образца РЕСVD-графена. Измерения проводились на установке с использованием метода накачки– зондирования в спектральном диапазоне 1100–1700 нм.

В первой серии этих экспериментов накачка исследуемых образцов осуществлялась в спектральном диапазоне 1100–1250 нм. При этом для зондирования из спектра континуума фильтрами выделялся диапазон 1200–1700 нм. Регистрация изменения поглощения на длине волны накачки была затруднена сильным рассеянием интенсивного излучения накачки на образце графена. Во второй серии экспериментов зондирование осуществлялась на более коротких длинах волн (1000–1700 нм) по сравнению с длиной волны накачки (1500–1800 нм). Такой эксперимент позволил исследовать динамику носителей, возбужденных в высшие по сравнению с $\hbar\omega_{pump}$ энергетические состояния.

Во всех экспериментах с использованием спектроскопии накачки-зондирования с различными образцами после прихода импульса накачки наблюдалось быстрое изменение поглощения во всем спектральном диапазоне зондирования. Необходимо отметить, что индуцированное изменение поглощения наблюдалось как в более длинноволновой ($\lambda_{pump} < \lambda_{probe}$) части спектра, так и в более коротковолновой ($\lambda_{pump} > \lambda_{probe}$) по сравнению с длиной волны накачки. Индуцированное изменение поглощения ΔA , измеренное при различных накачках в четырех образцах графена представлено на рис. 5.10 (см. вклейку 15), где контурные изображения показывают величину ΔA как функцию длины волны зондирующего излучения и времени задержки между импульсами накачки и зондирования. получения наилучшего Лля сигнала разностного поглощения в различных образцах интенсивность и длина волны накачки слегка изменялись для оптимизации данных по каждому измеряемому образцу. На рис. 5.10 хорошо видно, что во всех экспериментах фемтосекундный импульс накачки создавал отрицательное изменение поглощения, т.е. уменьшение поглощения (увеличение пропускания) образца, что можно объяснить эффектом насыщения поглощения. Увеличение поглощения (смена знака ΔA) в экспериментах не наблюдалось ни при каких временах задержки. Такое поведение ΔA позволяет сделать вывод о том, что в данных экспериментальных условиях такие эффекты, как допирование и «раскрытие» зоны, несущественно влияют на динамку фотовозбужденных носителей [96-98].

На рис. 5.10б представлены спектры индуцированного изменения поглощения, зарегистрированные при нулевой временной задержке между импульсами накачки и зондирования [91]. Видно, что величина ΔA , зарегистрированная для всех четырех образцов, имеет минимальное значение в области 1300 ± 100 нм вне зависимости от длины волны возбуждения. Наличие таких спектральных особенностей свидетельствует о максимуме квазиравновесного распределения возбужденных электронов (дырок) в зоне проводимости (валентной зоне), соответствующего энергии 1 эВ. Причем, как видно на рис. $5.10a, \delta$, положение максимума распределения не изменяется в течение 1 пс. Отсутствие энергетического перераспределения носителей внутри зоны позволяет предположить, что на субпикосекундных временах электрон-дырочная рекомбинация является основным каналом релаксации возбужденного состояния.

На рис. 5.11 представлены зависимости величины ΛA на ллине волны 1300 нм от плотности накачки, энергии полученные лля 5-И 39слойных образцов графена при накачке на ллинах $(\lambda_{\text{pump}} < \lambda_{\text{probe}})$ волн 11001700 нм ($\lambda_{\text{pump}} > \lambda_{\text{probe}}$). И Представленные зависимости BO всех случаях имеют линейный характер, а амплитуды ΔA , зарегистрированные при $\lambda_{\rm pump} >$ $> \lambda_{\text{probe}}$ и $\lambda_{\text{pump}} < \lambda_{\text{probe}}$, примерно равны и пропор-



Рис. 5.11. Зависимости ΔA на длине волны 1300 нм от плотности энергии накачки, полученные для 5- (\Box , **•**) и 39-слойных (\circ , **•**) образцов графена при $\lambda_{pump} < < \lambda_{probe}$ (**•**, **•**) и $\lambda_{pump} > \lambda_{probe}$ (\Box , \circ)

циональны индуцированной плотности возбужденных носителей n_0 . Интересным является тот факт, что тангенс угла наклона линейных зависимостей, полученных для образцов с различной толщиной, пропорционален числу слоев в исследуемом образце [94]. Таким образом, эти зависимости являются дополнительной проверкой точности определения толщины образцов методом спектроскопии оптического поглощения и подтверждают однородность толщины исследуемых образцов графена.

Временные зависимости ΔA , полученные для четырех образцов и двух вариантов возбуждения, представлены на рис. 5.12. Для определения и сравнения характерных времен релаксации по-

лученные в эксперименте временные зависимости ΔA были нормированы на единицу и аппроксимированы функциями вида $\Delta A = A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}$, где τ_1 и τ_2 — характерные времена релаксации. Определенные таким образом характерные времена релаксации индуцированного изменения поглощения для всех образцов составили $\tau_1 = 250 \pm 30$ фс и $\tau_2 = 2400 \pm 400$ фс. При этом в экспериментах не было обнаружено явно выраженных зависимостей харак-



Рис. 5.12. Временные зависимости ΔA , полученные для четырех образцов и двух вариантов возбуждения: $\lambda_{pump} < \lambda_{probe}$ и $\lambda_{pump} > \lambda_{probe}$. Для определения и сравнения характерных времен релаксации кинетики, полученные в эксперименте, были нормированы на единицу и аппроксимированы функциями вида $\Delta A = A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}$, где τ_1 и τ_2 — характерные времена релаксации

терных времен релаксации ни от длины волны накачки, ни от толщины образца.

5.3.4. Интерпретация результатов, полученных методом спектроскопии накачки—зондирования при $\lambda_{pump} < \lambda_{probe}$

Для объяснения наблюдаемого в экспериментах индуцированного изменения поглощения излучения с более короткими (по сравнению с накачкой) длинами волн необходимо учесть особенности зонной структуры графена. Поскольку у графена отсутствует (или является пренебрежимо малой для оптических измерений) запрещенная зона, а дисперсия энергии электронов является линейной, то при оптической накачке с энергией кванта $\hbar \omega_{\text{pump}}$ вся поглощенная энергия переходит в кинетическую энергию возбужденных носителей, т.е. при однофотонном поглощении каждый поглощенный фотон создает электрон с энергией $\frac{1}{2}\hbar\omega_{\text{рштр}}$ в зоне проводимости и дырку в валентной зоне с энергией $-\frac{1}{2}\hbar\omega_{\text{пштр}}$. За счет энергии, переданной при упругом взаимодействии фотовозбужденных носителей, происходит заполнение уровней зоны как с меньшей, так и с большей энергией по сравнению с ½ħ *w*_{ритр}. При этом максимальная энергия, которую может получить электрон (дырка), определяется энергией кванта волны накачки и не может превысить $\hbar \omega_{\text{pump}}$. Поскольку вероятность рассеяния электронов обратно пропорциональна величине переданного импульса, концентрация возбужденных электронов должна монотонно убывать, достигая $\hbar \omega_{\text{pump}}$. В результате такого заполнения уровней зоны в эксперименте наблюдается уменьшение поглощения («блокада») зондирующего излучения с длинами волн вплоть до $\lambda/2$ ($2\hbar\omega_{\text{bump}}$). При этом амплитуда изменения убывает при уменьшении длины волны.

Процесс внутризонной термализации носителей описывается уравнением

$$n_0 = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (5.3)$$

где n_0 — концентрация возбужденных носителей в графене, $f(\varepsilon) =$ = $\{1 + \exp[(\varepsilon - \mu) k_{\rm B}T]\}^{-1}$ и $D(\varepsilon) = 2\varepsilon/\pi \hbar v_{\rm F}^2$ — соответственно вероятность заполнения и плотность состояний с энергией ε , μ — химический потенциал, T — температура, $v_{\rm F}$ — скорость Ферми в графене.

Уравнение (5.3) позволяет определить электронную температуру и химический потенциал как функции концентрации возбужденных носителей, которыми определяется величина индуцированного изменения поглощения ΔA . Изменение поглощения ΔA для квантов зондирующего излучения с энергией $\hbar \omega_{pump}$ можно записать в следующем виде [83]:

$$\Delta A = \pi \alpha \left[f\left(-\frac{\hbar \omega_{\text{probe}}}{2}\right) - f\left(-\frac{\hbar \omega_{\text{probe}}}{2} - 1\right) \right], \tag{5.4}$$

где $\alpha = \pi e^2 / \hbar c$ — постоянная тонкой структуры.

Так как ни химический потенциал, ни температура носителей не зависят от энергии кванта зондирующего излучения, из уравнения (5.4) следует, что ΔA является монотонной функцией длины волны зондирующего излучения (λ_{probe}). Однако экспериментально полученные зависимости ΔA от длины волны зондирующего излучения демонстрируют наличие максимума изменения в области 1300 нм. Такие спектральные особенности могут означать, что в распределении концентрации носителей по энергетическим уровням участвуют не только внутризонное электрон-электронное рассеяние, но и межзонные процессы.

Особенно важными среди таких межзонных процессов, которые могут влиять на распределение концентрации носителей, являются оже-процессы, вызванные кулоновским взаимодействием возбужденных носителей. Можно выделить два типа оже-процессов, влияющих на концентрацию носителей, создаваемых в зоне проводимости: оже-рекомбинация и ударная ионизация. В процессе оже-рекомбинации два взаимодействующих электрона, находящихся в зоне проводимости, преобразуются в электрон в валентной зоне и электрон на высоком энергетическом уровне зоны проводимости. Таким образом, оже-рекомбинация приводит к уменьшению концентрации возбужденных («горячих») носителей в зоне проводимости, а также к уширению их распределения по энергии. В обратном процессе ударной ионизации электрон, находящийся на высоком энергетическом уровне зоны проводимости, переходит на уровень с меньшей энергией, передавая при этом энергию другому электрону, возбужденному из валентной зоны в зону проводимости. Ударная ионизация приводит к увеличению концентрации возбужденных носителей в зоне проводимости.

В теоретических работах [97, 98] показано, что вероятности оже-рекомбинации и ударной рекомбинации в графене существенно зависят от концентрации возбужденных носителей (мощности оптической накачки). В частности, показано, что при концентрации созданных носителей, превышающей 10⁻¹² см⁻³, на протяжении нескольких десятков фемтосекунд после прихода импульса накачки преобладает ударная ионизация. Однако при больших временах задержки более вероятным является процесс оже-рекомбинации, за счет которого происходит заполнение высоких энергетических уровней зоны проводимости.

Временное разрешение в эксперименте, проведенном методом спектроскопии накачки-зондирования, описанном выше, ограничено длительностью импульса Ti:sapphire-лазера и не позволяет отслеживать динамику фотовозбужденных носителей при временах задержки, меньших 150 фс. При таких малых временах задержки преобладающим процессом является ударная ионизация. Однако, согласно [96], при более длинных временах задержки, доступных в эксперименте, больший вклад в динамику носителей дает процесс оже-рекомбинации. Таким образом, спектры ΔA , полученные при $\lambda_{\text{pump}} > \lambda_{\text{probe}}$ (см. рис. 5.12), отражают мгновенное распределение плотности электронов *n* на вышележащих ($E > \frac{1}{2}\hbar\omega_{\text{pump}}$) уровнях энергии. При этом величина n(t) определяется соотношением скоростей нарастания концентрации за счет оже-рекомбинации, $(dn/dt)_{\rm Ar} = \gamma_1 n_0^2$, и уменьшения концентрации вследствие ударной ионизации и электрон-фононного взаимодействия, $(dn/dt)_{ii}$ + $+(dn/dt)_{\rm ph} = \gamma_2 n_0 n + \gamma_3 n$. Здесь γ_1 — вероятность оже-рекомбинации, γ_2 — вероятность ударной ионизации, γ_3 — вероятность других процессов, которыми может быть обусловлено уменьшение концентрации (в том числе электрон-фононное взаимодействие).

Следовательно, уменьшение поглощения, индуцированное на высоких уровнях энергии, соответствующих более коротким длинам волн зондирования, может быть выражено в следующем виде:

$$\Delta A \propto \frac{\gamma_1 n_0}{\gamma_2 n_0 + \gamma_3}.$$
(5.5)

Так как при увеличении энергии кванта волны накачки $\hbar \omega_{\text{pump}}$ вероятности γ_1 и γ_2 уменьшаются, согласно уравнению (5.5) при $\omega_{\text{probe}} = 2\omega_{\text{pump}}$ индуцированное изменение поглощения ΔA стремится к нулю. В то же время при малых энергиях кванта зондирующего излучения (на длинных волнах) изменение поглощения также уменьшается. Таким образом, можно ожидать, что при определенной плотности энергии возбуждающего излучения индуцированное изменение поглощения будет иметь максимум, положение которого определяется уравнением (5.5). Также из уравнения (5.5) следует, что при $\gamma_2 n_0 > \gamma_3$ изменение поглощения линейно зависит от плотности энергии возбуждения.

Модель, описанная выше, хорошо согласуется с данными, полученными в эксперименте для всех четырех исследуемых образцов, и подтверждает предположение о том, что оже-процессы вносят значительный вклад как в спектральные, так и во временные характеристики сверхбыстрого индуцированного уменьшения поглощения в графене. Результаты, полученные в описанных экспериментах, подтверждают перспективность графена для лазерных применений, а также открывают возможность управления динамикой возбужденных носителей в графене, например, за счет подавления оже-рекомбинации.

Заключение

1. Методом спектроскопии накачки–зондирования с фемтосекундным временным разрешением исследованы свойства образцов графена различной толщины в диапазоне длин волн накачки 1100–1800 нм и зондирования 900–1700 нм.

2. Получены спектры индуцированного уменьшения поглощения образцов графена, состоящих из 5, 15, 37 и 39 атомных слоев. 3. Обнаружено индуцированное уменьшение поглощения Δ*A* на длинах волн зондирования, соответствующих как меньшим, так и большим энергиям кванта волны накачки.

4. Определены характерные времена изменения ΔA во всем исследуемом спектральном диапазоне и при различных длинах волн возбуждения. Установлено, что характерные времена релаксации не имеют явной зависимости от длины волны накачки и составляют $\tau_1 = 200-300$ фс и $\tau_2 = 2000-3000$ фс вне зависимости от исследуемого образца.

5. Установлено, что амплитуда индуцированного изменения поглощения пропорциональна плотности энергии импульса накачки и толщине образца.

6. Показано, что оже-процессы, обусловленные кулоновским взаимодействием возбужденных носителей, существенным образом влияют на динамику носителей, а также на спектральные характеристики изменения поглощения при возбуждении графена фемтосекундным лазерным излучением.

Свойства графена и, в частности, эффект насыщения поглощения, исследованные методом спектроскопии накачки—зондирования, были использованы для реализации режима самосинхронизации мод и получения фемтосекундных лазерных импульсов.

Литература

- Boehm H.P., Clauss A., Fischer G., Hofmann U. Surface properties of extremely thin graphite lamellae // Proc. Fifth Conf. on Carbon. London: Pergamon Press, 1962. P. 73.
- Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U. Dunnste kohlenstofffolien // Z. Naturforsch. B. 1962. Vol. 17. P. 150.
- 3. *Eizenberg M., Blakely J.M.* Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) // Surf. Sci. 1979. Vol. 82, N 1. P. 228–236.
- Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C. Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64. P. 768–771.
- van Bommel A.J., Crombeen J.E., van Tooren A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface // Surf. Sci. 1975. Vol. 48, N 2. P. 463–472.

- Forbeaux I., Themlin J.-M., Debever J.-M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 16396–16406.
- 7. Jang B.Z., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 5092–5101.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. P. 666–669.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. Vol. 102, N 30. P. 10451–10453.
- Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. The structure of suspended graphene sheets // Nature. 2007. Vol. 446. P. 60–63.
- 11. Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J. The chemistry of graphene // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 2277–2289.
- 12. Compton O.C., Nguyen S.T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials // Small. 2010. Vol. 6, Iss. 6. P. 711–723.
- 13. Marchini S., Gunther S., Wintterlin J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001) // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 075429(1-9).
- Rollings E., Gweon G., Zhou S., Mun B., Mcchesney J., Hussain B., Fedorov A., First P., Deheer W., Lanzara A. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67, N 9-10. P. 2172–2177.
- Biedermann L.B., Bolen M.L., Capano M.A., Zemlyanov D., Reifenberger R.G. Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(0001) substrates from STM studies // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 125411.
- Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A.N., Conrad E.H., First P.N., de Heer W.A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // Science. 2006. Vol. 312, Iss. 5777. P. 1191–1196.
- Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 203–207.
- 18. Johansson A.-S., Lu J., Carlsson J.-O. TEM investigation of CVD graphite on nickel // Thin Solid Films. 1994. Vol. 252, N 1. P. 19–25.

- Obraztsov A.N., Obraztsova E.A., Tyurnina A.V., Zolotukhin A.A. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness // Carbon. 2007. Vol. 45, N 10. P. 2017–2021.
- Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators //Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 113103(1-3).
- Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N 1. P. 30–35.
- Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B.H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // Nature. 2009. Vol. 457. P. 706–710.
- Cao H., Yu Q., Colby R., Pandey D., Park C.S., Lian J., Zemlyanov D., Childres I., Drachev V., Stach E.A., Hussain M., Li H., Pei S.S., Chen Y.P. Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 044310(1-7).
- 24. Усачёв Д.Ю., Добротворский А.М., Шикин А.М., Адамчук В.К., Варыхалов А.Ю., Rader O., Gudat W. Морфология графена на поверхностях монокристалла Ni. Экспериментальное и теоретическое исследование // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 5. С. 719–722.
- Usachov D., Dobrotvorskii A.M., Varykhalov A., Rader O., Gudat W., Shikin A.M., Adamchuk V.K. Experimental and theoretical study of the morphology of commensurate and incommensurate graphene layers on Ni single-crystal surfaces // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 085403(1-9).
- 26. *Dedkov Yu.S., Fonin M., Rudiger U., Laubschat C.* Graphene-protected iron layer on Ni(111) // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 022509.
- Rybin M.G., Pozharov A.S., Obraztsova E.D. Control of number of graphene layers grown by chemical vapor deposition // Phys. Status Solidi C. 2010. Vol. 7. P. 2785–2788.
- Rybin M., Garrigues M., Pozharov A., Obraztsova E., Seassal C., Viktorovitch P. Photonic crystal enhanced absorbance of CVD graphene // Carbon Nanostructures / Ed. by L. Ottaviano, V. Morandi. Springer, 2012. P. 195–202.
- Rybin M.G., Pozharov A.S., Chevalier C., Garrigues M., Seassal C., Peretti R., Jamois C., Viktorovitch P., Obraztsova E. Enhanced optical absorbance of CVD-graphene monolayer by combination with photonic crystal slab // Phys. Status Solidi B. 2012. Vol. 249. P. 2530–2533.

- Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I., Kim Y.-J., Kim K.S., Ozyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B.H., Iijima S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nat. Nanotech. 2010. Vol. 5. P. 574–578.
- Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils // Science. 2009. Vol. 324. P. 1312–1314.
- Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R.D., Colombo L., Ruoff R.S. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N 12. P. 4359–4363.
- Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 3324–3334.
- Rusakov P.S., Kondrashov I.I., Rybin M.G., Pozharov A.S., Obraztsova E.D. Chemical vapor deposition of graphene on copper foils // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. Vol. 8. P. 78–81.
- Stankovich S., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3342–3347.
- Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // Nature. 2007. Vol. 448. P. 457–460.
- Gilje S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B. A chemical route to graphene for device applications // Nano Lett. 2007. Vol. 7, N 11. P. 3394–3398.
- 38. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модификации // Усп. хим. 2011. Т. 80, № 8. С. 784–804.
- Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nat. Nanotech. 2008. Vol. 3. P. 563–568.
- Hamilton C.E., Lomeda J.R., Sun Z., Tour J.M., Barron A.R. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N 10. P. 3460–3462.

- Wang J., Hernandez Y., Lotya M., Coleman J.N., Blau W.J. Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions // Adv. Mater. 2009. Vol. 21, N 23. P. 2430–2435.
- Furtado C.A., Kim U.J., Gutierrez H.R., Pan L., Dickey E.C., Eklund P.C. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, N 19. P. 6095–6105.
- Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E., Weisman R.B. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes // Science. 2002. Vol. 298. P. 2361–2366.
- Landi B.J., Ruf H.J., Worman J.J., Raffaelle R.P. Effects of alkyl amide solvents on the dispersion of single-wall carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, N 44. P. 17089–17095.
- van Gastel R., N'Diaye A.T., Wall D., Coraux J., Busse C., Buckanie N.M., Meyer zu Heringdorf F.-J., Horn von Hoegen M., Michely T., Poelsema B. Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 121901(1-3).
- 46. Sutter P.W., Flege J.-I., Sutter E.A. Epitaxial graphene on ruthenium // Nature Mater. 2008. Vol. 7. P. 406–411.
- Pan Y., Zhang H., Shi D., Sun J., Du S., Liu F., Gao H.-J. Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru (0001) // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2777–2780.
- Coraux J., N'Diaye A.T., Busse C., Michely T. Structural coherency of graphene on Ir(111) // Nano Lett. 2008. Vol. 8, N 2. P. 565–570.
- 49. N'Diaye A.T., Coraux J., Plasa T.N., Busse C., Michely T. Structure of epitaxial graphene on Ir(111) // New J. Phys. 2008. Vol. 10. P. 043033.
- 50. Land T.A., Michely T., Behm R.J., Hemminger J.C., Comsa G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition // Surf. Sci. 1992. Vol. 264, N 3. P. 261–270.
- 51. Sutter P., Sadowski J.T., Sutter E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 245411(1-10).
- 52. Gao M., Pan Y., Huang L., Hu H., Zhang L.Z., Guo H.M., Du S.X., Gao H.-J. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111) // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 033101(1-3).
- Kwon S.-Y., Kodambaka S., Ciobanu C.V., Petrova V., Bareño J., Petrov I., Shenoy V.B., Gambin V. Growth of semiconducting graphene on palladium // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N 12. P. 3985–3990.
- Murata Y., Starodub E., Kappes B.B., Ciobanu C.V., Bartelt N.C., McCarty K.F., Kodambaka S. Orientation-dependent work function of graphene on Pd(111) // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 143114(1-3).

- Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials // Nature. 2006. Vol. 442. P. 282–286.
- Ramanathan T., Abdala A.A., Stankovich S., Dikin D.A., Herrera-Alonso M., Piner R.D., Adamson D.H., Schniepp H.C., Chen X., Ruoff R.S., Nguyen S.T., Aksay I.A., Prud'Homme R.K., Brinson L.C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites // Nat. Nanotech. 2008. Vol. 3. P. 327–331.
- Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // Nano Lett. 2008. Vol. 8, N 1. P. 323– 327.
- 58. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., *Price B.K., Tour J.M.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // Nature. 2009. Vol. 458. P. 872–876.
- 59. *Jiao L., Zhang L., Wang X., Diankov G., Dai H.* Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes // Nature. 2009. Vol. 458. P. 877–880.
- Worsley K.A., Ramesh P., Mandal S.K., Niyogi S., Itkis M.E., Haddon R.C. Soluble graphene derived from graphite fluoride // Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 445, N 1-3. P. 51–56.
- 61. *Choucair M., Thordarson P., Stride J.A.* Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication // Nat. Nanotech. 2009. Vol. 4. P. 30–33.
- 62. Елецкий А.В., Искандаров И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 181, № 3. С. 233–268.
- Bernardo C., Lobo L.S. Evidence that carbon formation from acetylene on nickel involves bulk diffusion // Carbon. 1976. Vol. 14, N 5. P. 287– 288.
- Lander J.J., Kern H.E., Beach A.L. Solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel: reaction rates of nickel-carbon alloys with barium oxide // J. Appl. Phys. 1952. Vol. 23. P. 1305.
- 65. Singleton M., Nash P. The C-Ni (carbon-nickel) system // J. Phase Equilib. 1989. Vol. 10, N 2. P. 121-126.
- 66. Bao B.Q., Zhang H., Wang Y., Ni Z., Yan Y., Shen Z.X., Loh K.P., Tang D.Y. Atomic layer graphene as saturable absorber for ultrafast pulsed lasers // Adv. Func. Mater. 2009. Vol. 19. P. 3077–3083.
- Sun Z., Hasan T., Torrisi F., Popa D., Privitera G., Wang F., Bonaccorso F., Basko D.M., Ferrari A.C. Graphene mode-locked ultrafast laser // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 803–810.

- 68. Сороченко В.Р., Образцова Е.Д., Русаков П.С., Рыбин М.Г. Нелинейное пропускание графеном излучения СО₂-лазера // Квантовая электроника. 2012. Т. 42, № 10. С. 907–912.
- Kleshch V.I., Bandurin D.A., Orekhov A.S., Purcell S.T., Obraztsov A.N. Edge field emission of large-area single layer grapheme // Appl. Surf. Sci. B. 2015. Vol. 357. P. 1967–1974.
- Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported *n*-graphene layer films // Nano Lett. 2006. Vol. 6, N 12. P. 2667–2673.
- Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187401(1-4).
- Das A., Chakraborty B., Sood A.K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects // Bull. Mater. Sci. 2008. Vol. 31, N 3. P. 579–584.
- 73. *Casiraghi C., Pisana S., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C.* Raman fingerprint of charged impurities in graphene // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 233108.
- 74. Ni Z., Wang Y., Yu T., Shen Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene // Nano Res. 2008. Vol. 1, Iss. 4. P. 273–291.
- 75. *Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L.* Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene // Nano Lett. 2007. Vol. 7, N 2. P. 238–242.
- Malard L.M., Nilsson J., Elias D.C., Brant J.C., Plentz F., Alves E.S., Castro Neto A.H., Pimenta M.A. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 201401.
- 77. Obraztsova E.A., Osadchy A.V., Obraztsova E.D., Lefrant S., Yaminsky I.V. Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers // Phys. Status Solidi B. 2008. Vol. 245, N 10. P. 2055–2059.
- Ni Z.H., Wang H.M., Kasim J., Fan H.M., Yu T., Wu Y.H., Feng Y.P., Shen Z.X. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 2758–2763.
- Rybin M.G., Kolmychek P.K., Obraztsova E.D., Ezhov A.A., Svirko O.A. Formation and identification of graphene // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. Vol. 4. P. 239–242.
- Casiraghi C., Hartschuh A., Lidorikis E., Qian H., Gokus T., Novoselov K.S., Ferrari A.C. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 2711–2717.

- Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Strauber T., Oeres N.M.R., Geim A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // Science. 2008. Vol. 320, Iss. 5881. P. 1308.
- Mak K.F., Sfeir M.Y., Wu Y., Lui C.H., Misewich J.A., Heinz T.F. Measurement of the optical conductivity of graphene // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. P. 196405(1-4).
- Xing G., Guo H., Zhang X., Sum T.C., Huan C.H.A. The physics of ultrafast saturable absorption in graphene // Opt. Exp. 2010. Vol. 18. P. 4564– 4573.
- 84. *Dean J.J., van Driel H.M.* Second harmonic generation from graphene and graphitic films // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 261910–261913.
- Bykov A.Y., Murzina T.V., Rybin M.G., Obraztsova E.D. Second harmonic generation in multilayer graphene induced by direct electric current // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 121413(R).
- Bykov A.Y., Rusakov P.S., Obraztsova E.D., Murzina T.V. Probing structural inhomogeneity of graphene layers via nonlinear optical scattering // Opt. Lett. 2013. Vol. 38. P. 4589–4592.
- 87. *Mikhailov S.A.* Non-linear electromagnetic response of graphene // Europhys. Lett. 2007. Vol. 79. P. 27002.
- 88. *Garmie E.* Resonant optical nonlinearities in semiconductors // IEEE J. Sel. Top. Quant. 2000. Vol. 6. P. 1094–1110.
- Sun D., Wu Z.K., Divin C., Li X., Berger C., de Heer W., First P.N., Norris T.B. Ultrafast relaxation of excited Dirac fermions in epitaxial graphene using optical differential transmission spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. P. 157402–157406.
- 90. *Malic E., Knorr A.* Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics. Weinheim: Wiley, 2013.
- Obraztsov P.A., Rybin M.G., Tyurnina A.V., Garnov S.V., Obraztsova E.D., Obraztsov A.D., SvirkoYu.P. Broadband light-induced absorbance change in multilayer graphene // Nano Lett. 2011. Vol. 11, N 4. P. 1540–1545.
- 92. Okhrimchuk A.G., Obraztsov P.A. 11-GHz waveguide Nd:YAG laser CW mode-locked with single-layer grapheme // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 11172(1-7).
- Obraztsov P.A., Okhrimchuk A.G., Rybin M.G., Obraztsova E.D., Garnov S.V. Multi-gigahertz repetition rate ultrafast waveguide lasers mode-locked with graphene saturable absorbers // Laser Phys. 2016. Vol. 26. P. 084008(1-7).
- Newson R.W., Dean J., Schmidt B., van Driel H.M. Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films // Opt. Exp. 2009. Vol. 17. P. 2326–2333.

- 95. Strait P.A., Dawlaty J., Shivaraman S., Chandrashekhar M., Rana F., Spencer M.G. Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation recombination dynamics in epitaxial graphene // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 4248–4251.
- Huang L., Hartland G.V., Chu L.Q., Luxmi, Feenstra R.M., Lian C., Tahy K., Xing H. Ultrafast transient absorption microscopy studies of carrier dynamics in epitaxial graphene // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 1308– 1313.
- 97. *Winzer T., Knorr A., Malic E.* Carrier multiplication in graphene // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 4839–4843.
- 98. *Rana F*. Electron-hole generation and recombination rates for Coulomb scattering in graphene // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 155431.