



„Grafen jest gwiazdą, która weszła nagle nad horyzontem materiałów dla fizyki ciała stałego”

A. K. Geim i K. S. Novoselov – „The Rise of Graphene”

Grafen

Efemeryda czy materiał przyszłości dla elektroniki i fotoniki?

Zdzisław Jankiewicz

Podziel się wiedzą – WAT, Warszawa 15.05.2018

Streszczenie

Sądzę, że nie tylko mnie zaskoczyła informacja o przyznaniu w 2010 r. Nagrody Nobla w zakresie fizyki za badania nad strukturą grafenu. Nie, żebym miał cokolwiek naprzeciw temu niezwykle skąd inąd materiałowi. Przeważnie jednak, jak dotychczas obserwowaliśmy, nagradzane były badania, które znajdowały szersze zastosowania praktyczne i udowodniły już swoją przydatność w technice. W przypadku grafenu od tej zasady odstąpiono. Co ważniejsze płatki grafenu użyte do badań były mikroskopijnych wymiarów i brak było wskazania technologii uzyskiwania na tyle rozległych warstw, by spełniały one wymogi użyteczności praktycznej.

Materiał, na którym opieram tę prelekcję ma już ok. 3 - 4 lat i niewiele nowych informacji mogę do niego dodać. Trochę to usprawiedliwia początek tytułu prelekcji: „Efemeryda”, chociaż chciałbym, aby dalsza jego część „Materiał przyszłości dla fizyki ciała stałego” jak sugerują nagrodzeni fizycy A. K. Geim i K. Novoselov, była prawdziwa.

Z grafenem w Polsce wiązane były duże nadzieje. W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) opracowana została technologia uzyskiwania warstw grafenowych na SiC metodami epitaksjalnymi (patent europejski) i chemicznymi oraz podjęte zostały dość szeroko zakrojone badania nad możliwościami ich praktycznego wykorzystania. Jak to jednak często u nas bywa, kolejne zmiany organizacyjne spowodowały wygaszenie tych prac i to nie koniecznie z powodu braku postępów technicznych. Obecnie o ile wiem jeden z głównych pracowników merytorycznych i autor patentu dr inż. Włodzimierz Strupiński już w ITME nie pracuje. Nie wiem też, w jakim stopniu wykorzystywana jest zgromadzona za jego pośrednictwem aparatura badawcza.

Grafen jest dwuwymiarowym materiałem o grubości pojedynczego atomu węgla. Struktura krystaliczna grafenu wynika z kowalencyjnych wiązań pomiędzy atomami węgla, które występują w hybrydyzacji sp^2 . Ta struktura daje bardzo silne wiązania typu σ w płaszczyźnie grafenu, z których wynikają krótkie, bardzo silne wiązania o długości 1.42Å. Wiązania te są odpowiedzialne za mechaniczne własności grafenu. Dzięki nim grafen jest najbardziej wytrzymałym materiałem w przyrodzie, chociaż a z drugiej strony w pełni elastycznym.

Poza wiązaniami typu σ , w grafenie występują rezonansowe wiązania typu π tworzone przez prostopadła do płaszczyzny grafenu orbitale typu p. Wiązania typu π są odpowiedzialne za strukturę elektronową grafenu, w tym za jego własności elektryczne i optyczne.

Pasma przewodnictwa i walencyjne wynikające z elektronów p są zdegenerowane w tzw. punktach K strefy Brillouin'a, dając zerową przerwę energetyczną grafenu. Występujący tam brak oddziaływań pomiędzy pasmem przewodnictwa i walencyjnym prowadzi do liniowej zależności energii elektronów i dziur od ich wektora falowego. Konsekwencją tego są zerowe masy efektywne elektronów i dziur, które zachowują się jak cząstki relatywistyczne.

Przejścia optyczne pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa są proste, a absorpcja związana z nimi jest stała (wynosi 2.3%) niezależnie od energii fotonów, a więc praktycznie w całym widmie optycznym do teraherców włącznie. Wszystkie te niezwykle własności grafenu stawiają go w grupie materiałów mogących mieć szereg nowych zastosowań.

Nas interesuje głównie zastosowanie grafenu w optoelektronice, gdzie grafen ma możliwość zaistnieć jako:

1. Warstwy ochronne i przewodzące na elementach optycznych (istnieją liczne doniesienia o niezależności transmisji grafenu od długości fali);
2. Nieliniowy materiał (RS – rozproszenie Ramana i FWM – oddziaływanie czterofalowe, wykorzystywane do wizualizacji liczby warstw grafenu i stabilnej generacji od kilku do kilkudziesięciu długości fal w laserach cw i Q-S;
3. Nieliniowy absorber przy generacji krótkich impulsów metodą wyłączania strat rezonatora - Q-S, a przede wszystkim metodę synchronizacji modów – M L;
4. Materiał aktywny dla generatorów promieniowania zakresu THz (istnieją nieliczne doniesienia o możliwości otrzymania w warstwie grafenu inwersji obsadzeń w zakresie THz).

W prelekcji podane zostały doniesienia literaturowe dotyczące głównych własności warstw grafenowych oraz przykłady wykorzystania grafenu w optoelektronice.

W technice laserowej najszersze zastosowanie grafen znalazł, jako nasycalny absorber do pasywnego przełączania strat rezonatora lub częściej samo synchronizacji modów. Szereg parametrów grafenu wskazuje na jego niezaprzeczną wyższość nad innymi nieliniowymi absorberami stosowanymi w laserach krótkich i bardzo krótkich impulsów. Szczególną jego cechą jest niezależność absorpcji od długości fali w całym zakresie optycznym. Czyni to grafenowy nasycalny absorber uniwersalnym, mogącym znaleźć zastosowanie praktycznie we wszystkich wykorzystywanych typach laserów impulsowych. W prelekcji podano przykłady prac podkreślające jego zalety, ale także pojawiające się wady.

Główną trudność w szerszym wykorzystaniu tego materiału należy upatrywać w braku technologii wytwarzania jednorodnych warstw grafenowych o wymaganych technicznie wymiarach. Konkurencją dla grafenu stanowią także inne materiały 2D (np. izolatory topologiczne) spełniające podobne funkcje, lecz bardziej dostępne i prostsze w wykonaniu. Jak to zwykle bywa, życie tzn. możliwość zastosowań, zweryfikuje użyteczność i tego odkrycia.

„Grafen jest gwiazdą, która weszła nad horyzontem materiałów dla fizyki ciała stałego”

A. K. Geim i K. S. Novoselov – „The Rise of Graphene”

2010 – Nagroda Nobla za badania nad grafenem



A. K. Geim - 1958
od 1994 w University of Nijmegen
obecnie University of Manchester UK



K. Novoselov – 1974
University of Manchester UK

Krajowe prace w zakresie grafenu **Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych [1]**



Dr inż. Włodzimierz Strupiński - ITME

W ITME opanowano osadzanie warstw grafenowych na podkładach z węgliku krzemu (SiC), które były udostępniane nagrodzonym Nagrodą Nobla uczonym (patent). Dr W. Strupiński jest zapraszany na wszelkie (nawet zamknięte) zebrania dotyczące grafenu, a ITME znajduje się na światowej mapie instytucji zajmujących się tematyką grafenową.

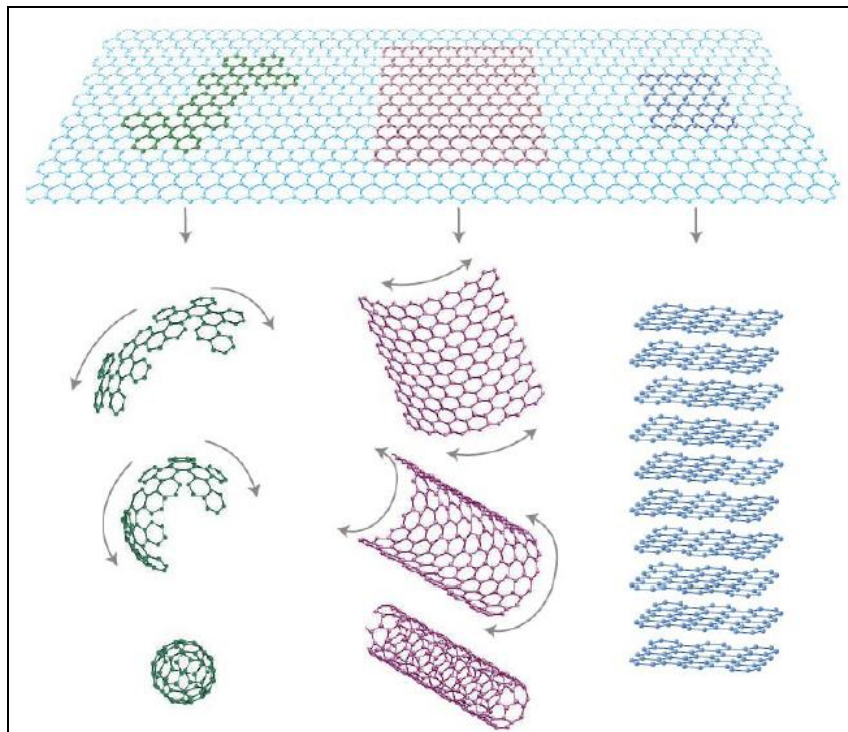
Z ostatniej chwili:

Przeżrocze zachowane z wcześniejszej prezentacji. Obecnie, o ile wiem, dr W. Strupiński w ITME już nie pracuje. Nie orientuję się także na ile zapoczątkowana przez niego tematyka jest kontynuowana

[1] Wywiad z dr W. Strupińskim – Elektronika B2B, 24.06.2011

Odmiiany węgla

Grafen - tworzywo wszystkich form występującego w przyrodzie węgla [2]



← **Grafen (2 D)**

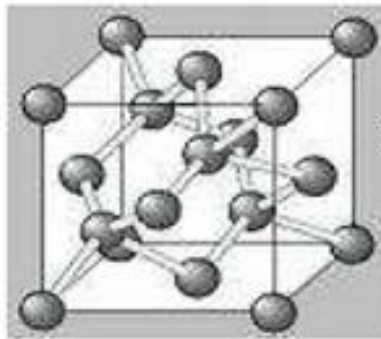
← **Grafit (3 D)**

Fulereny (0 D) Nanorurki (1 D)

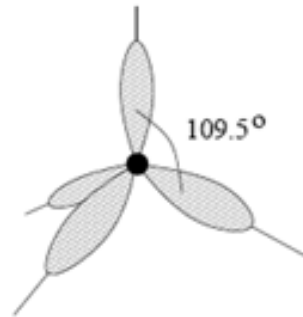
[2] A.K. Geim , K.S. Novoselov „THE RISE OF GRAPHENE”, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom

Diament – szlachetna i rzadka odmiana węgla

Kryształ o najwyższym – 10 stopniu twardości; powstaje w ekstremalnych warunkach termicznych i ciśnieniowych (naturalnych).



0.357nm



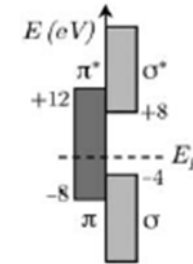
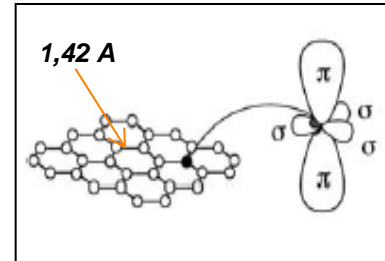
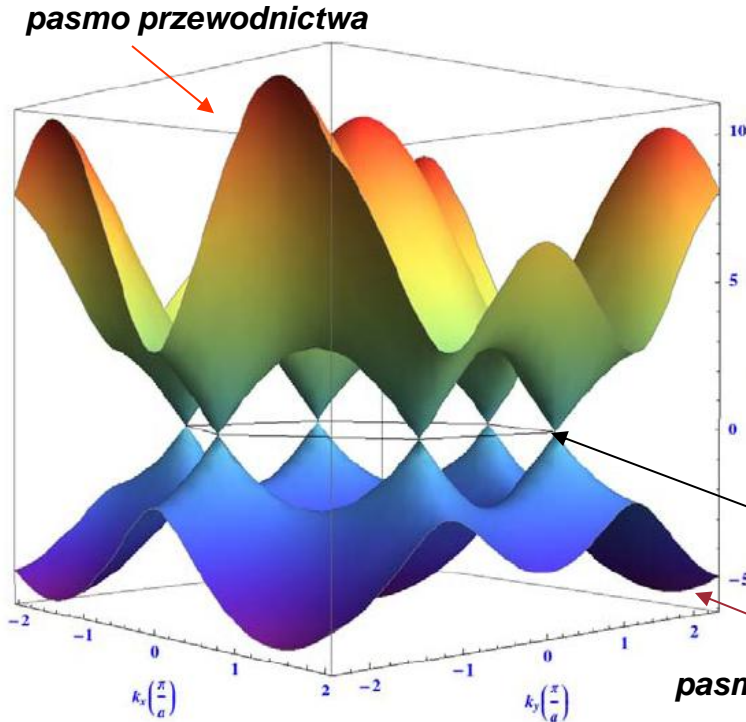
109.5°



Wszystkie 4 walencyjne elektrony zewnętrznej orbity węgla są wykorzystane do utworzenia wiązania σ . Diament, jest doskonałym izolatorem o dużej (5,47 eV) przerwie energetycznej, w odróżnieniu do grafitu, gdzie elektrony w znacznie słabszych wiązaniach π są łatwo przemieszczane, co prowadzi do dobrej przewodności elektrycznej.

Struktura pasmowa grafenu [3]

Pojedyncza warstwa grafenu bez domieszek i polaryzacji elektrycznej



σ - wł. mechaniczne; π - wł. elektryczne i optyczne

$E_k(\text{eV})$

Zakres zależności liniowej $E = f(k)$
dla $\Delta E \leq (2 - 3) \text{ eV}$

poziom Fermiego $E=0$

pasma walencyjne

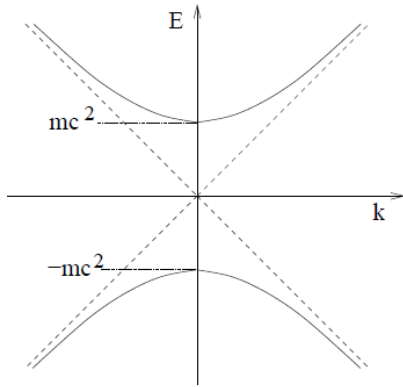
$$1\text{eV} = 1.602176487(40) \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E(\text{eV}) \approx \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda (\text{nm})}$$

[3] V. Singh et. al., „Graphene based materials: Past, present and future”, Progress in Materials Science 56 (2011) 1178–1271

Równania dla pozbawionych masy fermionów Diraca

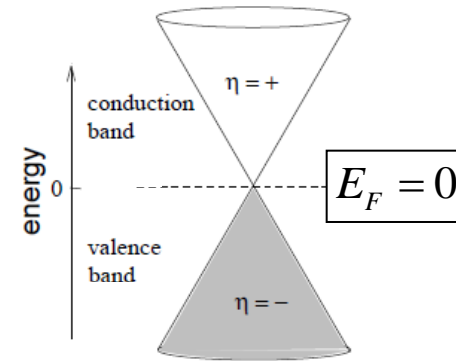
Relativistic Wave Equations



$$m \rightarrow 0$$

$$c \rightarrow v_F$$

The 2D Dirac Equation



Stożki Dirac'a

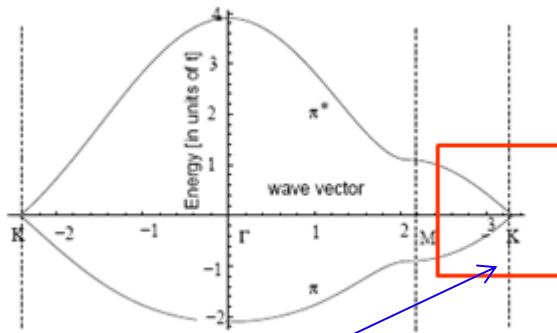
$$\text{Dla } \Delta E \leq \pm 2eV$$

$$E(k_x, k_y) \cong \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$$

$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \approx \frac{c}{300} \approx 10^6 [ms^{-1}]$$

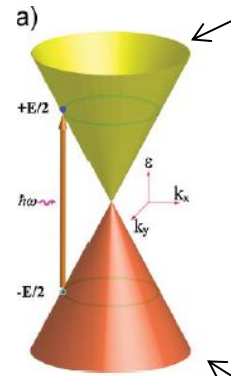
Prędkość Fermiego

Widmo energetyczne wiązania „ π ” w grafenie

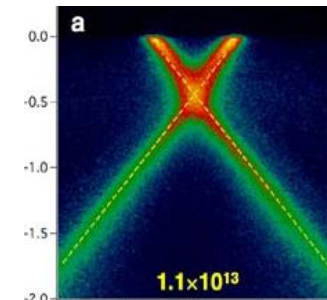


(zależność ~ liniowa dla $\Delta E \leq \pm 2$ eV)

Pasmo przewodnictwa



Pasmo walencyjne



Struktura 2D może zachowywać się jako przewodnik lub półprzewodnik

Podstawowe własności pojedynczej warstwy:

1. Skończona i stała (niezależna od częstotliwości) przewodność:
2. Skończona i stała (niezależna od długości fali) transmisja:

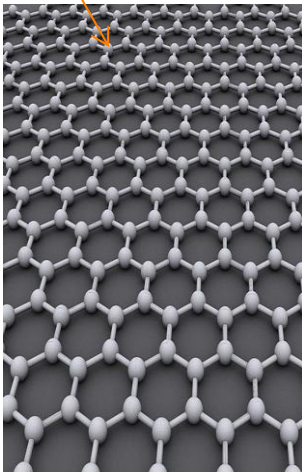
$$G_0 = e^2 / 4\hbar \cong 6,08 \cdot 10^{-5} [S]$$

$$T \cong (1 + 0,5 \pi a) \approx \sim 97,7\%$$

**Grafen - dwuwymiarowa (2D) struktura krystaliczna węgla;
grubość pojedynczej warstwy atomowej ($\sim 0,335$ nm).**

Cechy dodatkowe pojedynczej warstwy grafenu:

1,42 Å



- * **wytrzymałość mechaniczna w kierunku x-y rzędu 100 x większą niż stal;**
- * **niezwykle elastyczny w kierunku z; może tworzyć zmarszczki;**
- * **duża ruchliwość nośników ($\sim 10^6$ cm²V⁻¹s⁻¹);**
- * **duża przewodność cieplną (~ 10 x Cu);**
- * **duża szybkość działania (krótkie czasy relaksacji wewnątrz i pomiędzy pasmami)**
- * **bardzo mały współczynnik odbicia ($R \sim 0,1$ %).**

σ - wł. mechaniczne; π - wł. elektryczne i optyczne

Wszechstronne konsekwencje wymienionych własności

1. Mechanicznych - zastosowania ogólne: przewiduje się, że jako domieszki stopów, spieków, kompozytów i ceramik polepszą ich parametry: przewodność cieplną, twardość, ścieralność itp.;

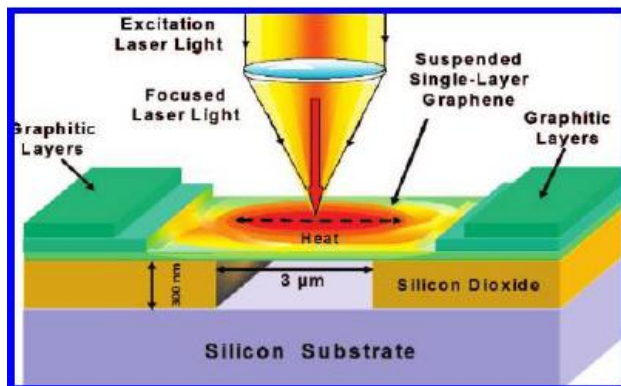
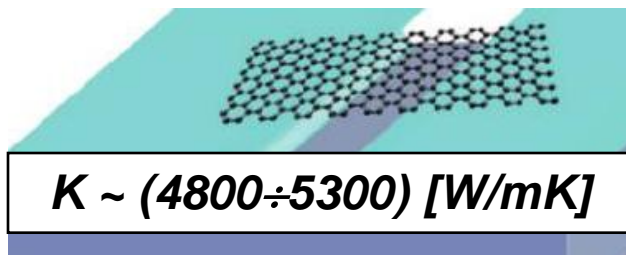
2. Elektrycznych – zamiary budowy biernych i czynnych podzespołów elektronicznych: rezystory, kondensatory, diody, tranzystory, elementy wykorzystujące efekt Halla i inne;

**3. Optoelektrycznych – tym mamy zamiar zająć się bliżej.
Wartość szczególna: jednocześnie dobre przezroczystość oraz przewodność warstwy grafenowej.**

Grafen w optoelektronice ma szanse zaistnieć jako:

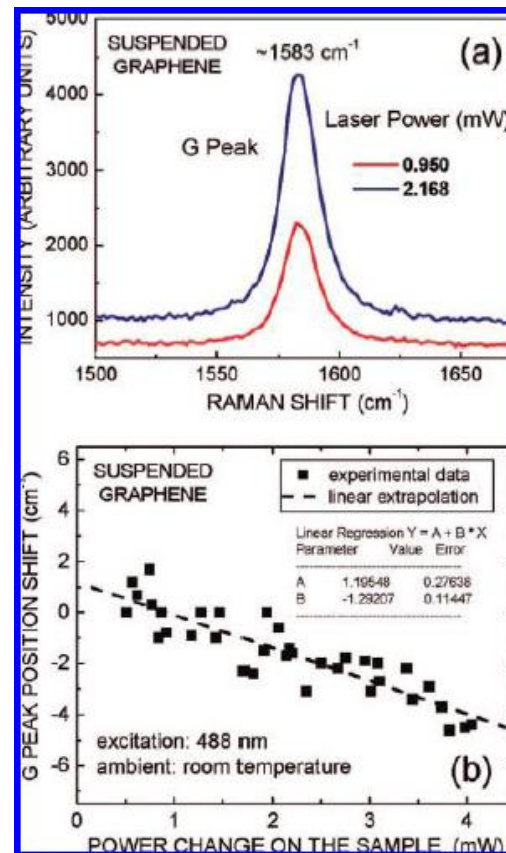
1. **Warstwy ochronne i przewodzące na elementy optyczne** – liczne doniesienia o niezależności transmisji grafenu od długości fali.
2. **Nieliniowy materiał (RS, FWM)** – wizualizacja warstw grafenu i stabilna generacja od kilku do kilkudziesięciu długości fal cw i Q-S.
3. **Nieliniowy absorber przy generacji impulsów** - generacja krótkich impulsów metodą - wyłączania strat rezonatora - Q-S, a przede wszystkim metodę synchronizacji modów – M L).
4. **Materiał aktywny dla generatorów zakresu THz** - nieliczne doniesienia o możliwości otrzymania inwersji obsadzeń w zakresie THz.

Przewodność cieplna grafenu [4]



$$K = \chi_G \frac{l}{4wd} \left(\frac{\partial \omega}{\partial P} \right)^{-1} [W/mK]$$

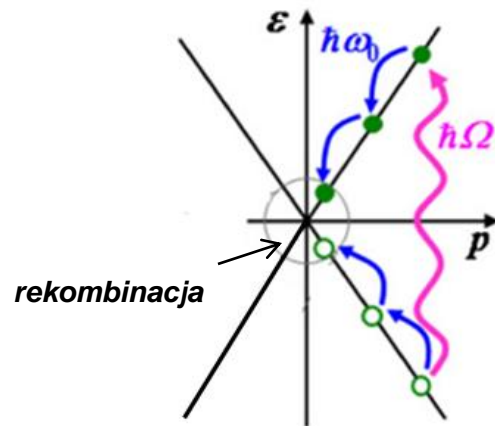
l, w, d – rozmiary paska grafenu; $\chi_G = \delta\omega/\delta T$



[4] A. A. Balandin et al. „Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene” Nano Lett., Vol. 8, nr 3 (2008), 902-907.

I. Warstwy ochronne i przewodzące

Pasmo absorpcji grafenu (mało-sygnałowa absorpcja liniowa)



Ω - zakres widzialny, podczerwień do THz.

τ_1 - czas relaksacji wewnątrz pasm

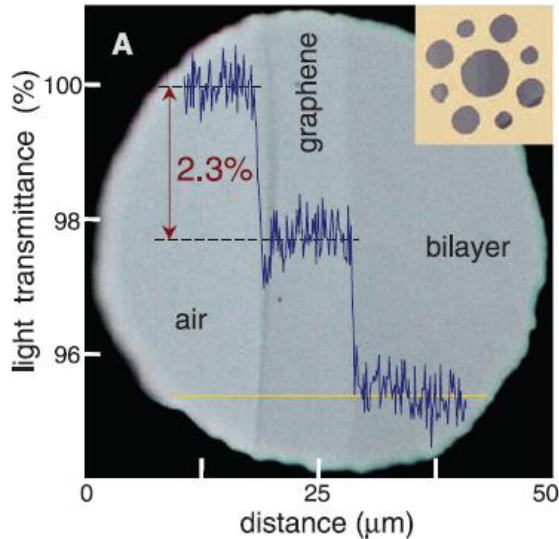
τ_2 - czas relaksacji międzypasmowej
- rekombinacja

$$\tau_2 \gg \tau_1$$

$\hbar\Omega$ - fotony wzbudzenia - szerokie pasmo wzbudzenia

$\hbar\omega_0$ - fonony optyczne - relaksacja wewnątrz-pasmowa

Transmisja grafenu w zakresie optycznym [5]



$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Stała strukturalna

Dla pojedynczej warstwy

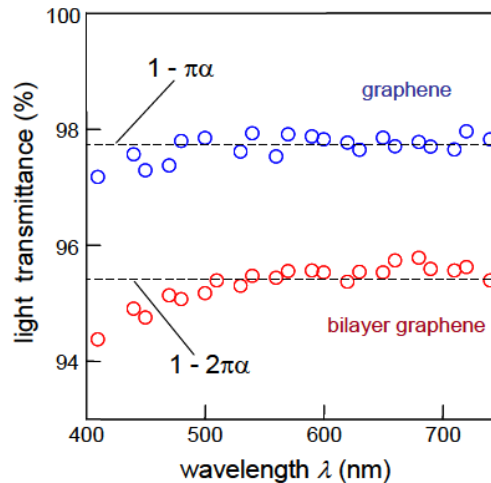
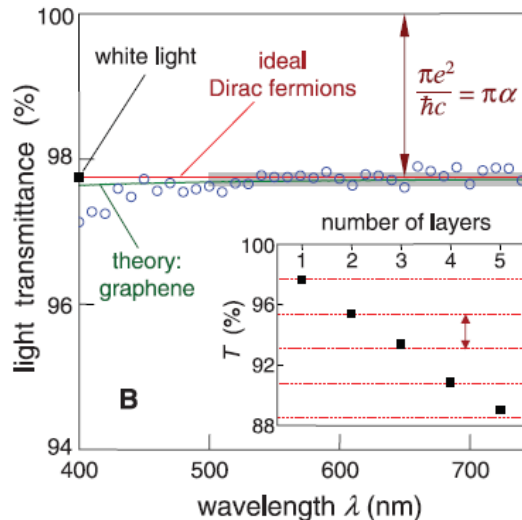
$$G_0(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \cong 6,08 \times 10^{-5} [\Omega]^{-1}$$

$$T_{opt} = \left(1 - \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \cong 1 - \pi\alpha \approx 0,977$$

$$A \cong (1 - T) = \pi\alpha$$

$$R \cong 0$$

$$G_{opt} \cong (1,01 \pm 0,04) G_0$$



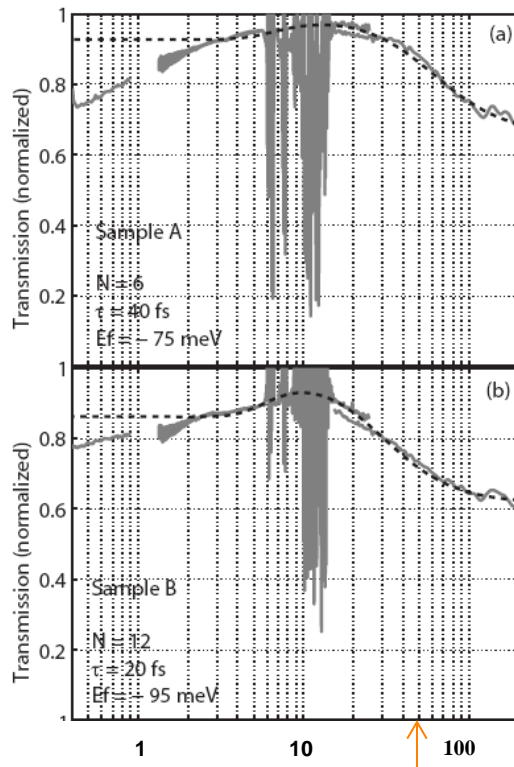
Interesuje nas zakres fal dłuższych do 3 μm – brak!

3 μm → 0,41 eV

[5] R.R. Nair et al. „Fine Srtucture Constant Defines Visual Transparency of Graphene” Science, vol. 320 June 2008.

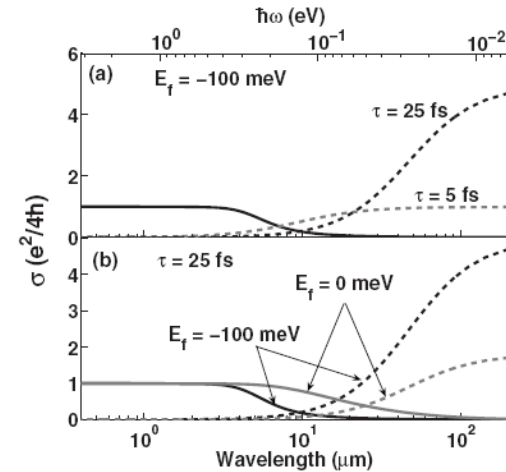
Zakres bardzo małych energii $\lambda \sim 48 \mu\text{m}$ [6]

Warstwy grafenu epi na podkładach SiC.



$kT_0 \approx 0,26 \text{ eV}$

..... **oblicz.**
 ————— **pomiary**



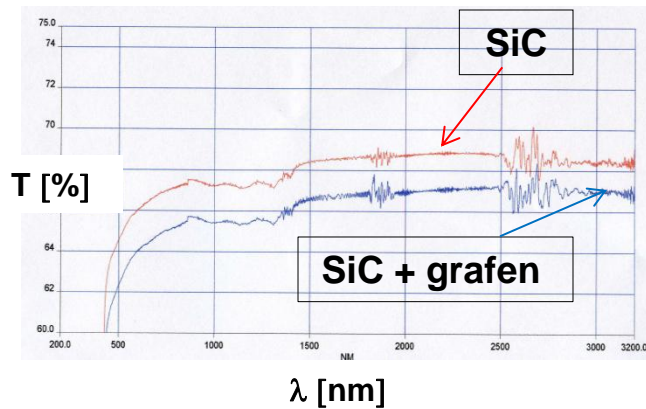
$$T(\omega) = \left| 1 + N\sigma(\omega) \frac{\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}}{1 + n_{SiC}} \right|^{-2}$$

Zakres 6-14 μm jest silnie tłumiony prze SiC. Mały S/N

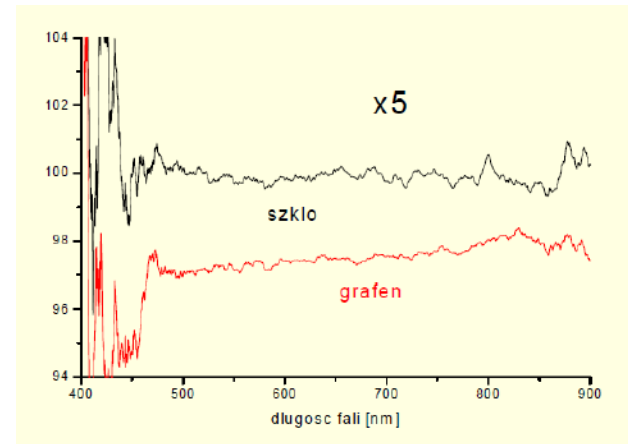
[6] J. M. Dawlaty et al. „Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible” Appl. Phys. Lett. Vol. 93131905, (2008).

Pomiary transmisji grafenu epi na SiC (IOE) i szkle (PŚ)

Pomiary w IOE WAT



Pomiary na Pol. Śląskiej



Próbki grafenu wytworzone w ITME

II. Nieliniowe własności grafenu

Oddziaływanie cztero-falowe (FWM – Four Wave Mixing)

E. Henry i in. wykazali istnienie w grafenie nieporównywalnie wysokiej nieliniowości trzeciego rzędu [7]

Materiały objętościowe: $\chi^{(3)}$ – podatność elektryczna 3-rzędu
Materiały dwuwymiarowe (grafen): równoważny wzbudzany przez E prąd:

$$j^{(3)} = \sigma^{(3)} E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) E_3(\omega_3) \quad \sigma^{(3)} - \text{postulowana nieliniowa przewodność 3 - rzędu}$$

W przypadku oddziaływania dwóch fal ω_1 i ω_2 , oprócz harmonicznych: $3\omega_1$ i $3\omega_2$, jak wynika z prawa zachowania energii, powinna występować generacja składowej $\omega_e = (2\omega_1 - \omega_2)$

[7] E. Henry et al. „Coherent Nonlinear Optical Response of Graphene” Phys. Rev. Lett. 105, 097401 (2010)

Ocena wartości równoważnej $\chi_{gr}^{(3)}$ grafenu

Z niżej podanych zależności[7] można oszacować wartość podatności elektrycznej grafenu:

$$\chi_{gr}^{(3)} \cong \frac{\sigma^{(3)}}{\omega d_{gr}}$$

$$\sigma^{(3)} = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{ev}{\hbar\omega^2} \right)^2$$

$$\chi_{gl}^{(3)} \cong \frac{a_B^4}{e^2}$$

$$\frac{\chi_{gr}^{(3)}}{\chi_{gl}^{(3)}} \cong \frac{\lambda^5}{a_B^4 d_{gr}} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \frac{v^2}{c^2}$$

$\chi_{gl}^{(3)}$ - podatność mat. litego;
 a_B - promień Bohra;
 d_{gr} - grubość warstwy grafenu

Podstawiając: $\lambda \sim 1\mu\text{m}$; $v/c = 1/300$; $a_B \sim d_{gr} \sim 1\text{\AA}$; $\hbar c/e^2 = 137$ otrzymujemy:

$$\chi_{gr}^{(3)} / \chi_{gl}^{(3)} \sim 10^8$$

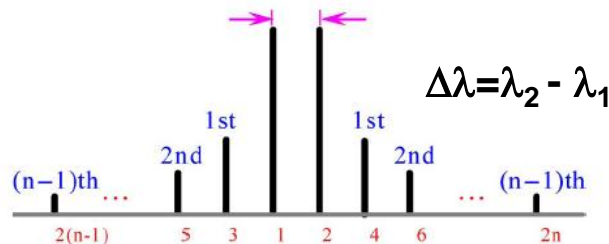
Ponieważ typowo $\chi_{gl}^{(3)} \approx 10^{-15}$ esu

$$\chi_{gr}^{(3)} \cong 10^{-7} \text{ esu}$$

**Równoważna podatność elektryczna grafenu
jest niezwykle wysoka**

Stabilizacja generacji wielofalowej w laserach włóknowych

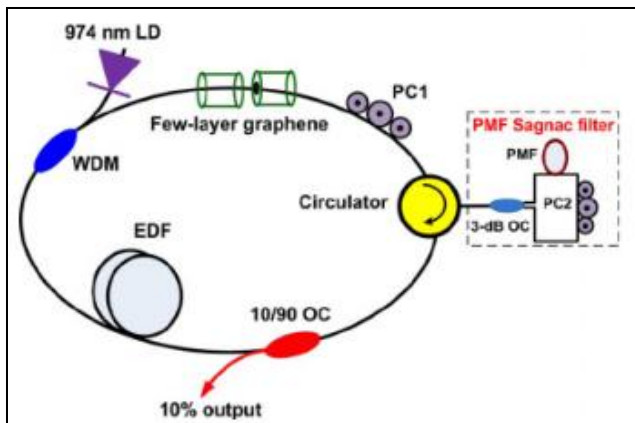
Nieliniowość grafenu indukuje FWM - zjawiska cztero-falowego mieszania odpowiedzialnego za poszerzenie pasma i stabilną, wieloczęstotliwościową generację promieniowania CW i Q-S w laserach włóknowych [9,10].



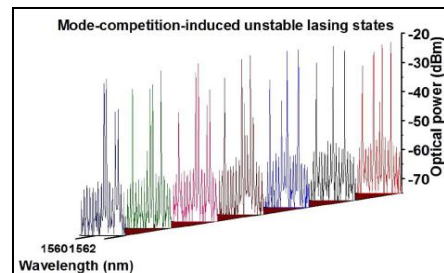
Nieliniowość 3-rzędu grafenu przy dwóch długościach fal transmitujących się w włóknie aktywnym λ_1 i λ_2 generuje, na skutek FWM nowe składowe widma o odstępnie $\Delta\lambda$.

[9] Z. Luo et al. „Graphene-Induced Nonlinear Four-Wave-Mixing and Its Application to Multiwavelength Q-Switched Rare-Earth-Doped Fiber Lasers” J. of Lightw. Tech. 29(18), Sept 15, 2011

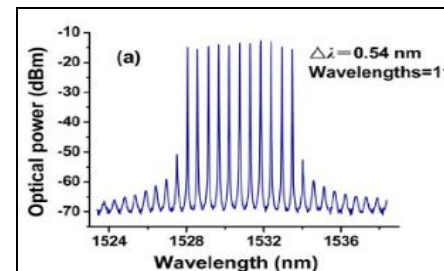
Generacja wielofalowa w laserze włóknowym [11]



Filtr Sagnac'a z PMF - dwójłomnym włóknem prowadzącym polaryzację jako selektorem długości fal [10]



bez grafenu

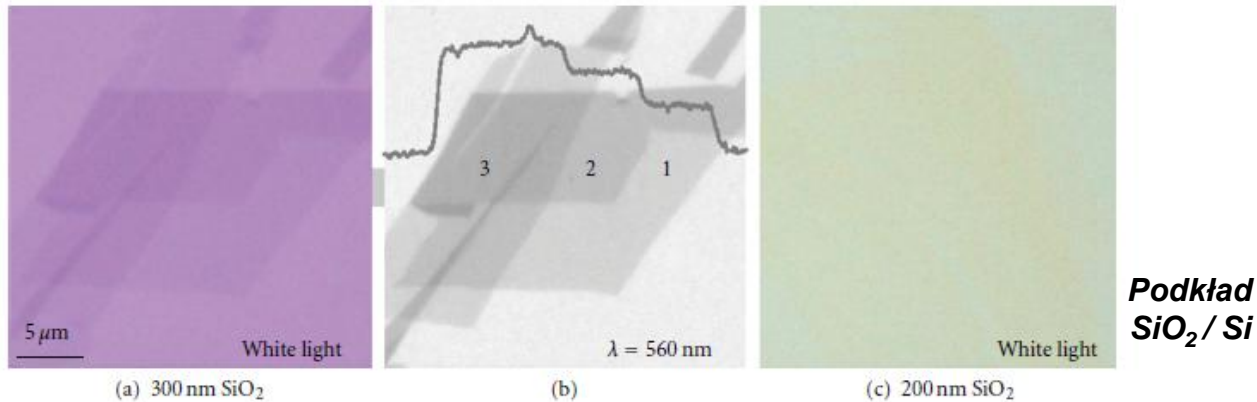


z grafenem

- [10] Dae Seung Moon et al. „Tunable dual-wavelength fiber laser based on a single fiber Bragg grating in a Sagnac loop interferometer” , *Optics Communications* 281 (2008) 2513–2516 .
- [11] Z. Luo et al. „Graphene-Assisted Multiwavelength erbium doped fiber Ring Laser” *IEEE Photon. Technol. Lett.* 23,(8) April 15, 2011.

Nieliniowe własności w wizualizacji i identyfikacji liczby warstw grafenu

Wizualizacja warstw grafenowych jest utrudniona z powodu braku odbicia od warstw grafenu [12]. Lepszy kontrastu przy obserwacji i pomiarach zapewnia użycie światła monochromatyczne [13].



Optical microscope images of graphene. Multilayer graphene sheet on Si/SiO₂ showing optical contrast at different wavelengths

Dwie definicje kontrastu właściwe dla liniowych (MO) i nieliniowych oddziaływań (SR; FWM)

$$C(\lambda) = \frac{I_{gr} - I_{su}}{I_{gr} + I_{su}}$$

I_{gr} – intensywność promieniowania odbitego od grafenu
 I_{su} - intensywność promieniowania odbitego od podłoża

[12] Nair R. R. et al. „Fine structure constant defines transparency of graphene” *Science* 320, 1308-1308 (2008)

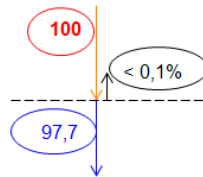
[13] Daniel R. Cooper et. al. „Experimental Review of Graphene”, *International Scholarly Research Network ISRN Condensed Matter Physics*, Volume 2012, Article ID 501686.

Współczynnik załamania grafenu

Doniesienia literatury [14]

Graphene only reflects <0.1% of the incident light in the visible region¹¹, rising to ~2% for ten layers⁹.

Gdyby traktować grafen jako lity dielektryk można by wyznaczyć n_e



$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

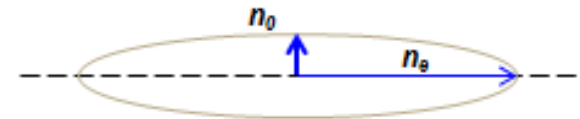
1 warstwa - $R_1 = 0,001 \rightarrow n_e \cong 1,06$ (?)
10 warstw - $R_{10} = 0,02 \rightarrow n_e \cong 1,33$ (?)

Te rachunki są nieuprawnione.
Warstwy mają małe grubości: $d \ll \lambda$

$d_1 \sim 0,3 \text{ nm}; d_{10} \sim 3 \text{ nm}.$

Tymczasem pomiary elipsometryczne (Pustelny, Pawłowski) dają inne wyniki

$n_e \sim 2,4; n_o = 1.3$ - duża anizotropia



Dla $n_e = 2,4; R_{\perp} \cong 17\%$ (?)

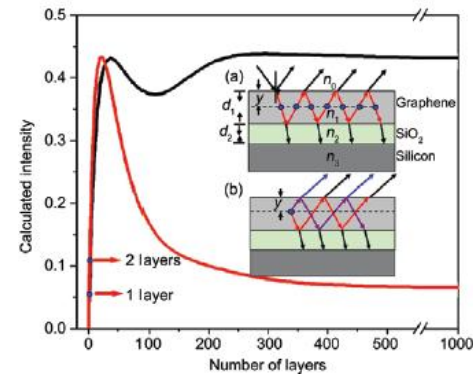
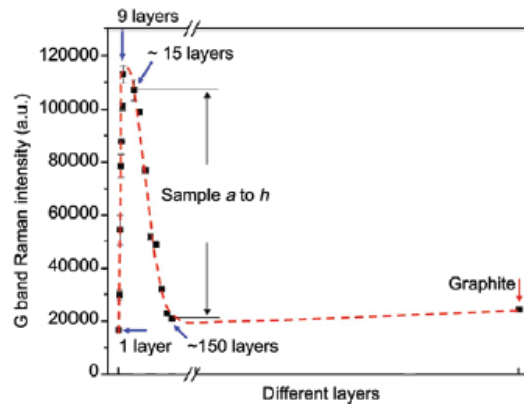
Warstwa powinna być dobrze widoczna, a w rzeczywistości nie jest !!

Dewiza prof. W. Pogorzelskiego: „Z zerem i nieskończonością nie należy się spoufalać”

[14] Bonaccorso F. et al. „Graphene photonics and optoelectronics” - Review Article, Nature Photonics pub. on line 31 August 2010.

Głębokość wnikania światła w grafit

Pojawia się pytanie o głębokość wnikania promieniowania w grafen [15]



Głębokość penetracji światła pobudzającego

$$\frac{J}{J_0} = \exp - [\alpha z_p] = e^{-1}$$

$$n_1 \cong (2,6 - 1,3i) \quad d = N \cdot 0,335 [nm]$$

Dla $\lambda = 532 \text{ nm}$ $z_p \sim 50 \text{ nm}$ tj. ok. 150 warstw.

Niewątpliwym wpływem na „n” ma rodzaj grafitu i jego grubość.

Możliwość identyfikacji liczby warstw dla $N < 9$

[15] Ni Z.; Wang Y.; Yu T.; Shen Z. „Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene” Nano Res (2008) 1:273

Rozproszenie Ramana

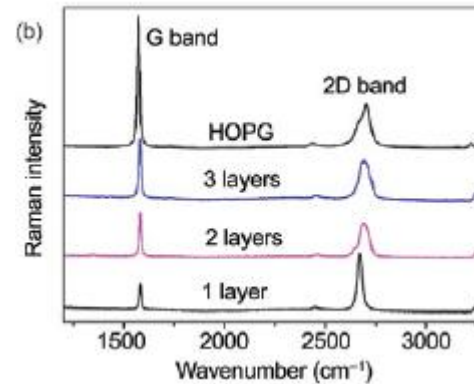
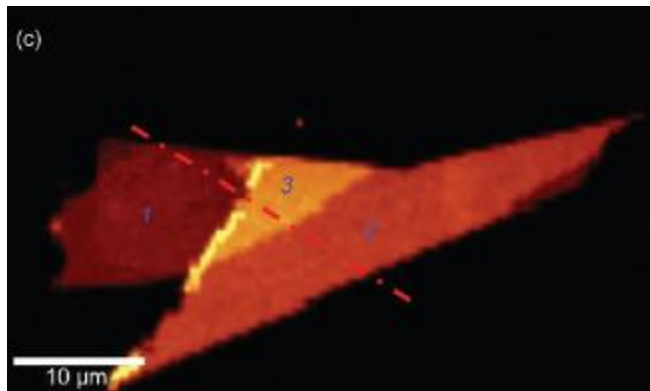
uniwersalna obecnie metoda badawcza warstw grafenu

Metody nieliniowe dają lepsze rezultaty wizualizacji i identyfikacji warstw grafenowych [15]

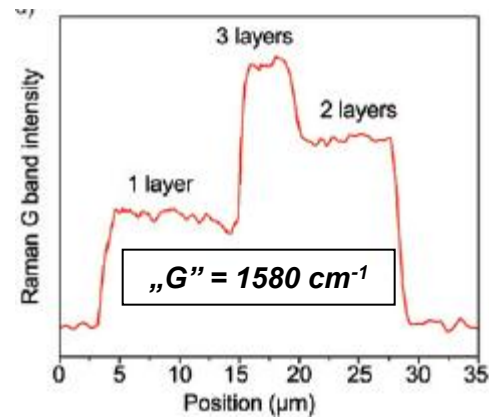
Obraz optyczny



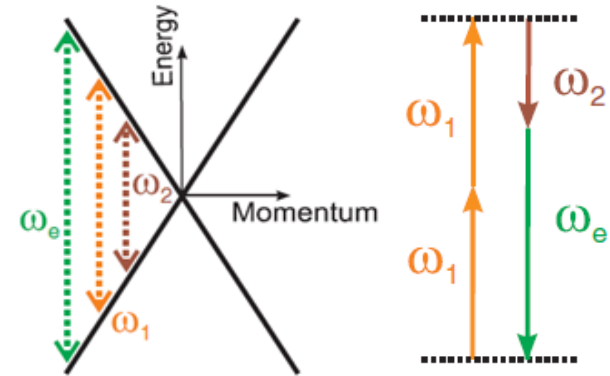
Obraz Ramanowski (pasmo G)



$\lambda_i = (514, 532) \text{ nm.}$

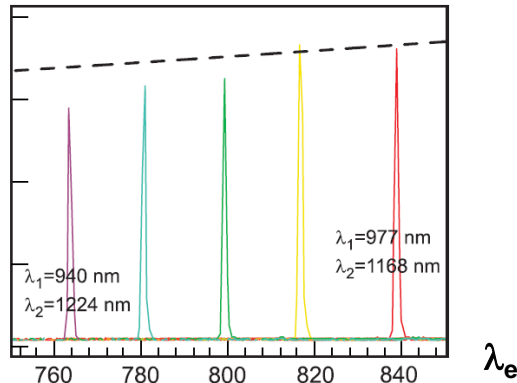


Wizualizacja warstw grafenu metodą zdegenerowanego FWM [7]



$$j_{\omega_e}^{(3)} = j_e \cos(2\omega_1 - \omega_2)$$

$$j_e \propto \frac{3}{32} \frac{e^2}{\hbar} E_2 \left(\frac{e v E_1}{\hbar \omega_1 \omega_2} \right)^2 \propto \omega^{-4}$$



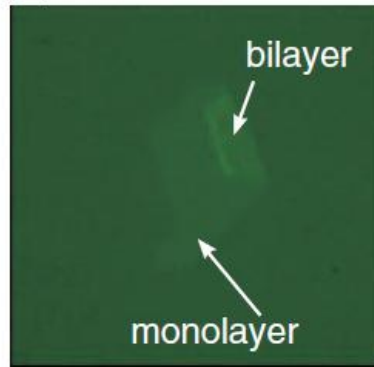
H. Henry [7] stosując różne zestawy λ_1 i λ_2 otrzymali składowe widma λ_e charakterystyczne dla FWM o długości fali w zakresie (760 – 840 nm) i prawie stałej (~10%) intensywności (j_e).

Uwaga: Otrzymane długości fal leżą w zakresie podczerwieni !!

Wizualizacja warstw grafenowych metodą FWM

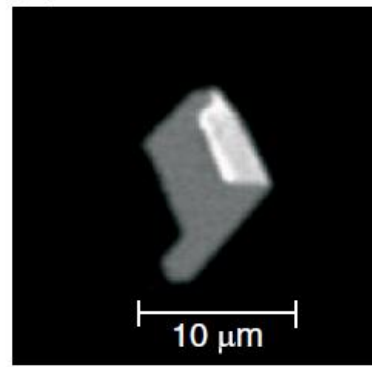
daje niewspółmiernie wysoki kontrast

(a) Reflection



$\lambda=550\text{nm}$

(b) Four-wave mixing



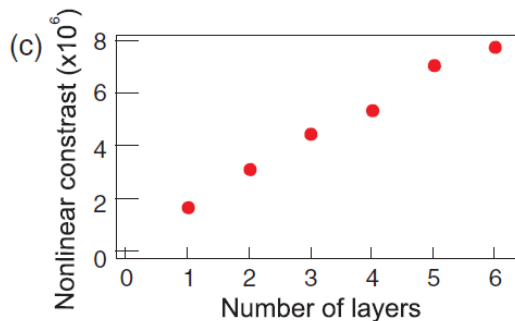
$\lambda_1=969\text{nm}$ $\lambda_2=1179\text{nm}$

Obraz oglądany przez przetwornik podczerwieni

$$C = \frac{I_{gr} - I_{su}}{I_{su}}$$

$$C_R \cong 0,08; C_{FWM} \cong 1,7 \cdot 10^6$$

$\lambda_e = 822 \text{ nm}$



**Kontrast maleje wraz z liczbą warstw:
Możliwość rozróżnienia liczby warstw grafenu dla**

$$N \leq 20$$

Wizualizacja w zakresie widzialnym (czy możliwa ?)

Warunek: $\omega_e = (2\omega_1 - \omega_2)$ można przepisać w postaci: $\lambda_e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2\lambda_2 - \lambda_1}$

Drobne przeliczenia wskazują na możliwość uzyskania λ_e w zakresie widzialnym:

Dla: $\lambda_1 = \underline{810\text{nm}}$ i $\lambda_2 = \underline{980\text{nm}}$ otrzymujemy: $\lambda_e = 690\text{nm}$

To szczęśliwy traf, bo do wizualizacji grafenu w zakresie widzialnym można wykorzystać popularne, często stosowane diody laserowe.

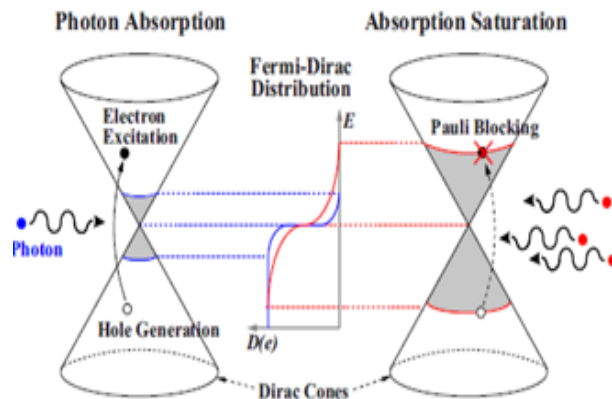
Promieniowanie użyteczne λ_e powinno być widoczne bez filtrów i przetworników obrazu. (Nie znam prac, które możliwość powyższą by sprawdziły) .

(Pozostałe i możliwe do powstania długości fal leżą w podczerwieni - 810, 980, 1240)

III. Nasycaalny absorber

Grafen jako nasycaalny absorber dla laserów impulsowych: M-L i Q-S

Idea



Nasycenie absorpcji następuje na skutek zakazu Pauli, go.

Cechy grafenu jako nas. absorbera:

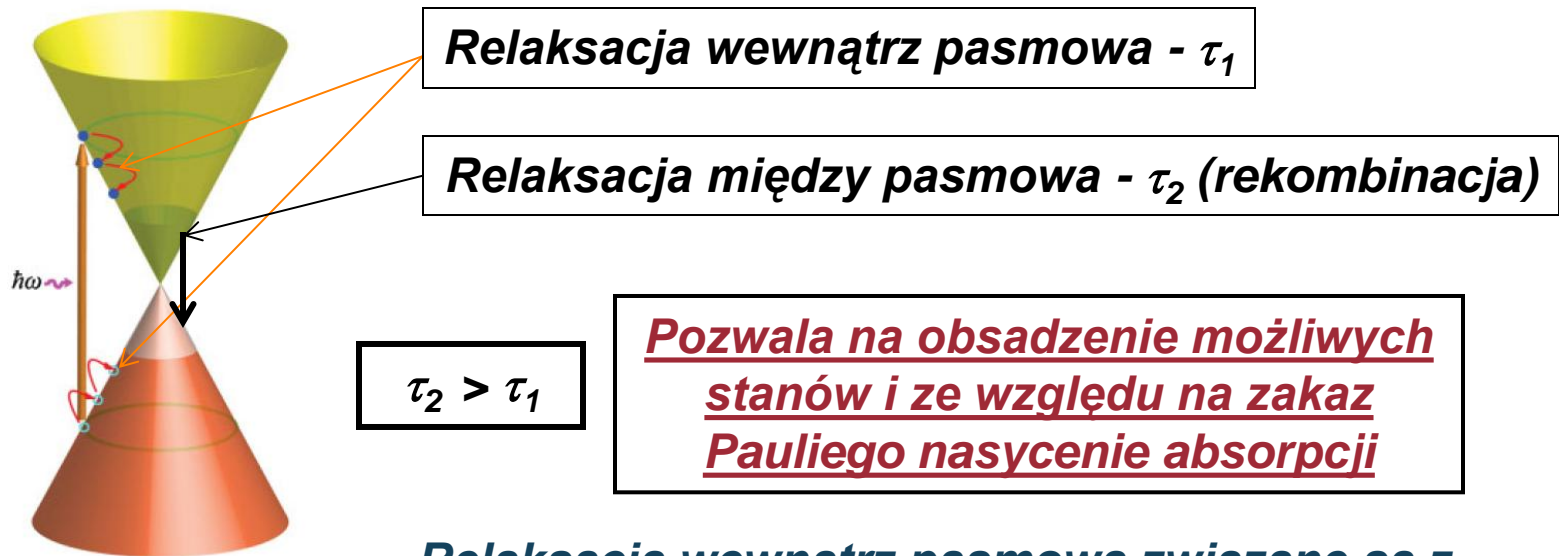
1. niewielka absorpcja pocz. warstwy 2,3%
2. duża szybkość $\tau_1 \sim 0,1\text{ps}$, $\tau_2 \sim 1\text{ps}$;
3. szeroki zakres długości fal (IR, VIS, UV)
4. stosunkowo mała moc nasycenia
5. duża przewodność cieplna; (?)
6. prosta technologia i konstrukcja (?)

Potrzeby laserów: absorber przydatny raczej dla gen. M-L; dla Q-S potrzebna większa absorpcja początkowa.

Czasy relaksacji

O możliwości użycia grafenu jako nasycalnego absorbera decydują czasy relaksacji

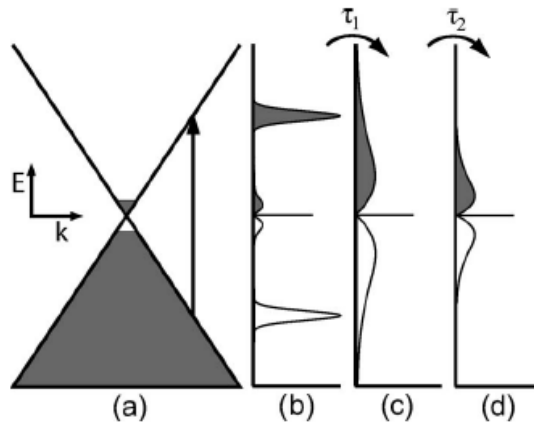
Absorpcja fotonu → generacja pary: elektron (p. przew.), dziura (p. wal.)



Relaksacja wewnątrz pasmowa związane są z przejściami czysto fononowymi (fonony optyczne), a więc z nagrzewaniem absorbera.

Pomiary czasów relaksacji [16]

Wyraźnie widoczne dwa stałe czasu zaniku nośników



Grafen epi na 6H-SiC:

A – N= 6 warstw,

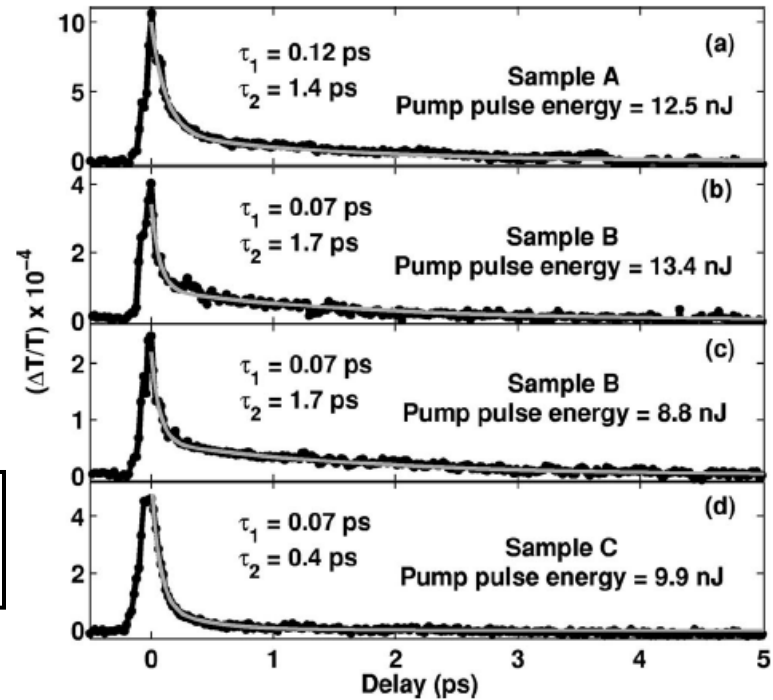
B – N=12 warstw,

C - N=37 warstw.

$$\tau_1 = 0,21 \text{ ps}$$

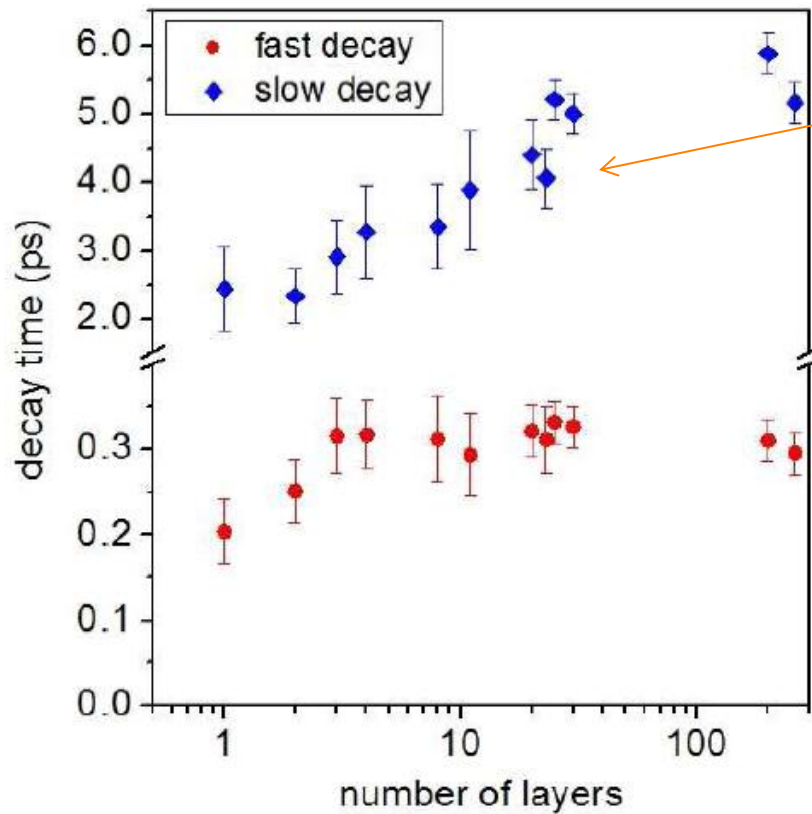
$$\tau_2 = 1,67 \text{ ps}$$

Mało zależą od N



[16] J.M. Dawlaty et al. „Measurement of ultrashort carrier dynamics in epitaxial graphene” Appl. Phys. Lett. Vol. 2, 042116 (2008)

Czasy relaksacji od grafenu do grafitu [17]



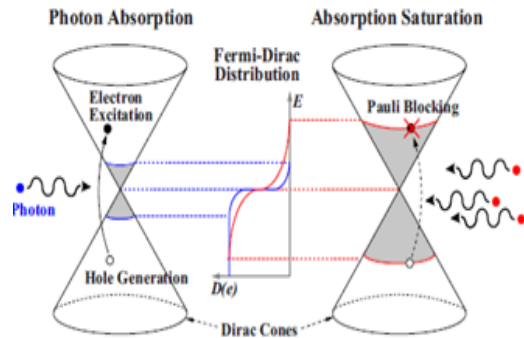
Widoczna zależność od N

Pomiary czasów relaksacji wewnątrz pasmowych i czasów rekombinacji dają w wyniku $\tau_1 \sim (0,1 \div 0,3)ps$ i $\tau_2 \sim (1 \div 6) ps$.
 τ_1 - mało zależą od N

Ważne parametry warunkujący użycie grafenu jako nieliniowego absorbera dla techniki laserowej

[17] R. W. Newson et al. „Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films” OPTICS EXPRESS, vol. 17, nr 4 (2009),

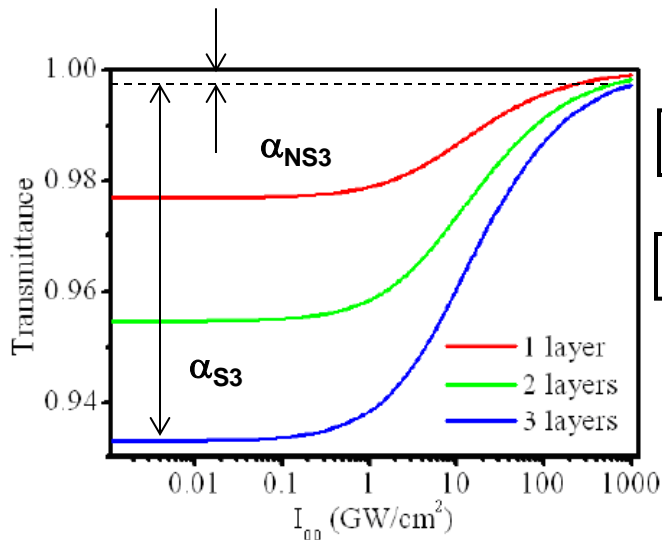
Absorpcja nieliniowa grafenu parametry i ich definicje [18]



Absorber nasycalny: $\alpha = \alpha(I)$

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_S}{1 + I/I_S} + \alpha_{NS}$$

Dla $I = 0$ $\alpha_P = \alpha_S + \alpha_{NS}$



I. Intensywność nasycenia - I_S

$$\alpha(I_S) = \frac{\alpha_S}{2} + \alpha_{NS}$$

II. Głębokość modulacji = $\alpha(I=0) - \alpha(I \rightarrow \infty) = \alpha_S$

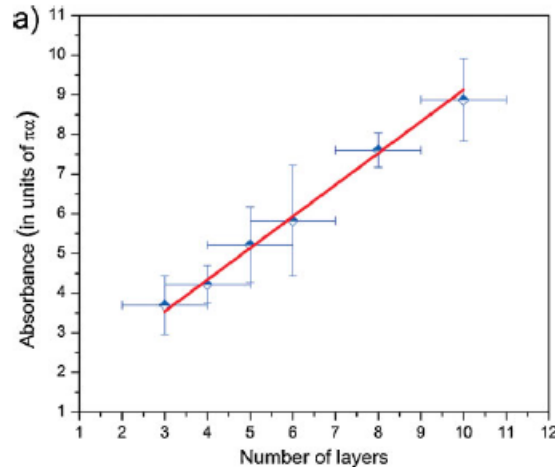
$$\alpha_S = \alpha_P - \alpha_{NS} \leq \alpha_P$$

Dla: $\alpha_{S1} < \alpha_{P1} \sim 2,3\%$

Teoretycznie dla K warstw: $\alpha_{SK} \sim K\alpha_{S1}$; $\alpha_{NSK} \sim K\alpha_{NS1}$

[18] G. Xiang et al. „The Physics of ultrafast saturable absorption in graphene” Opt, Exp., 18, nr 5 (2010)

Absorpcja początkowa i dynamika zmian absorpcji

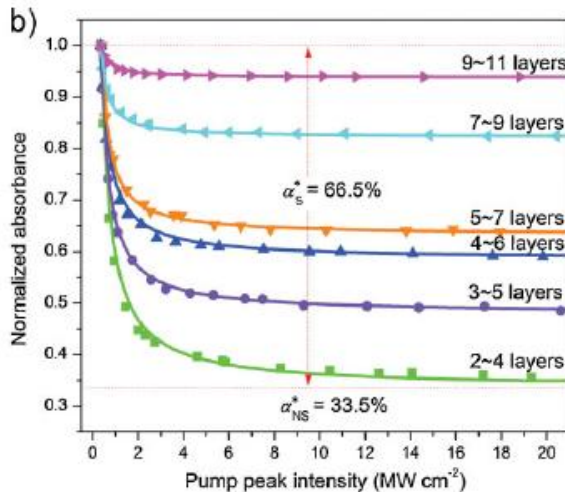


a. Absorpcja początkowa wielu warstw grafenu ($\alpha_0 \sim N\pi\alpha = N 2,3\%$, gdzie N – liczba warstw 1);

Unormowana absorpcja: $\alpha^* = \alpha/\alpha_0$

$$\alpha_N^* + \alpha_{NS}^* = 1$$

b. Pomiary unormowanej absorpcji do α_0 wielu warstw grafenu w funkcji intensywności promieniowania (pomiary dla 1550 nm.)

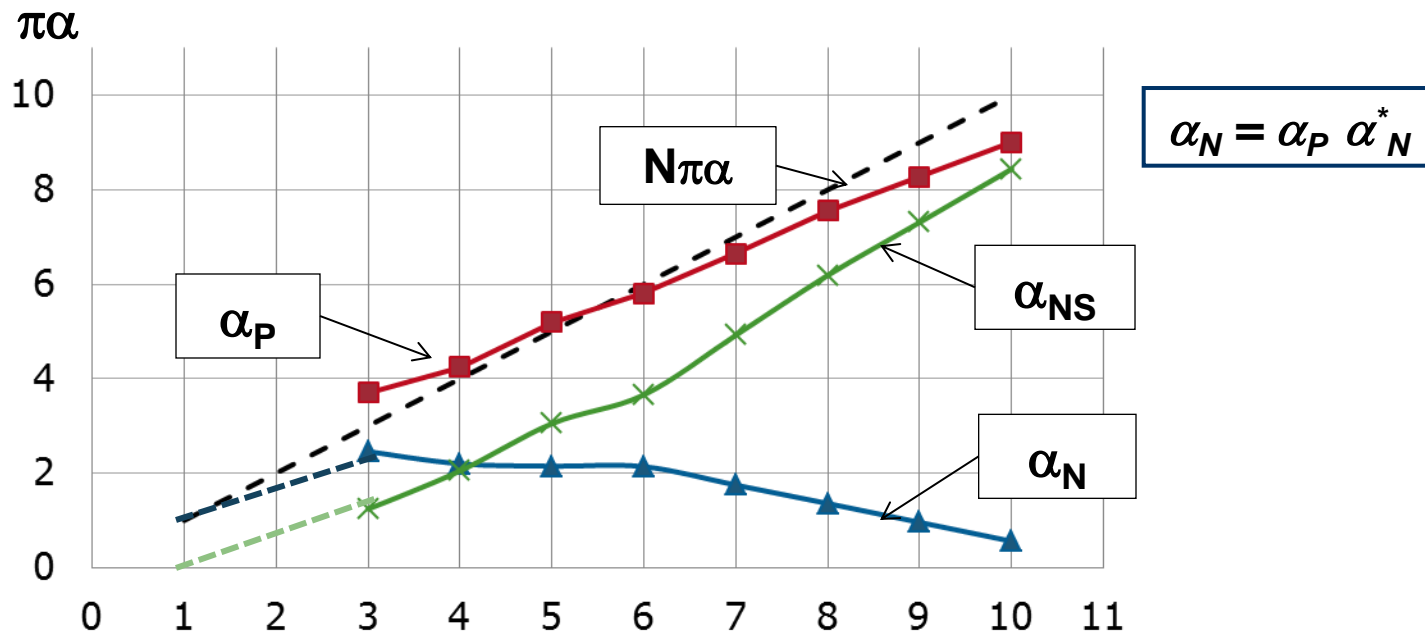


Głębokość modulacji absorpcji

$$\alpha_N^* = 1 - \alpha_{NS}^*$$

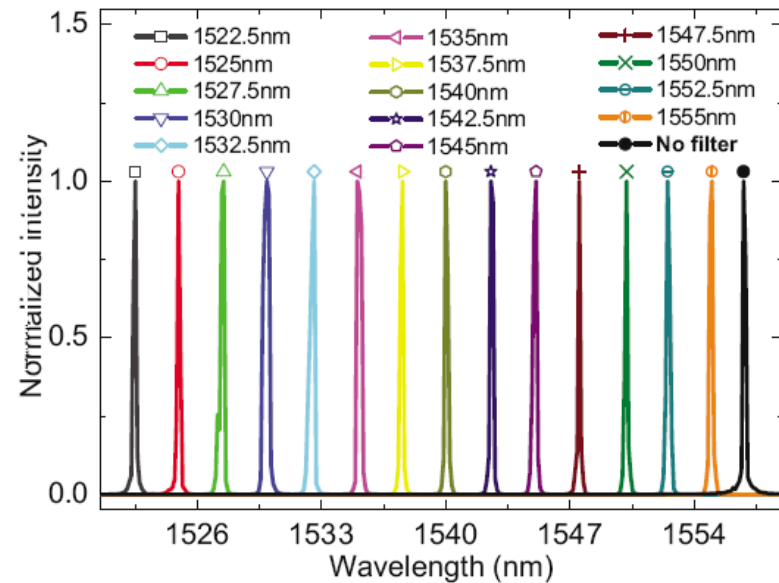
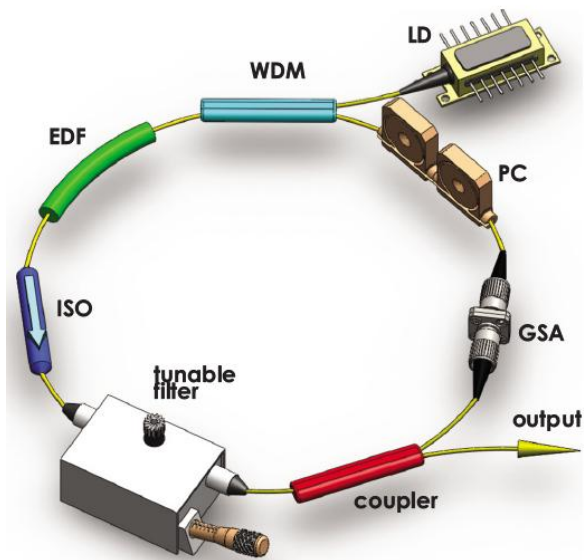
Rzeczywiste $\alpha_N = \alpha_0 \alpha_N^* \sim 5,66\%$ Dla $N=3$
 $\alpha_{NS} = \alpha_0 \alpha_{NS}^* \sim 2,85\%$

Ocena jakości absorberów wielowarstwowych



Wniosek generalny: Dobrym absorberem będzie grafen jednowarstwowy lub przynajmniej przy $N < 3$.

Włóknowy laser Q-S (przestrajany) [19]

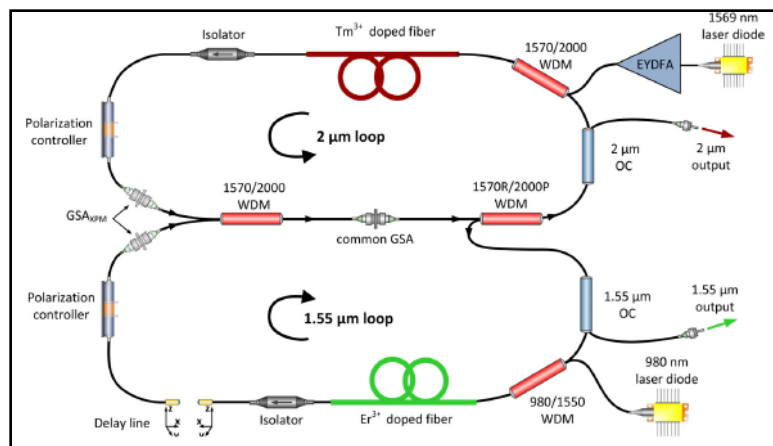


$$\Delta\nu = (1522,5 \div 1555) \text{ nm}; \quad \tau_p = 2 \mu\text{s}$$

[19] D. Popa et al. „Graphene Q-switched, tunable fiber laser” *Appl. Phys. Lett.* Vol. 98, 073166, (2011)

Prace z ośrodków krajowych

Powołując się na publikacje dotyczące zastosowań grafenu jako absorbera laserów ML nie sposób pominąć szeregu [np. 20,21] doniesień zespołu prof. K. Abramskiego stosującego grafen krajowy, wytwarzany w ITME.



Wspólny absorber dla dwóch laserów 1,55 μm i 2 μm.

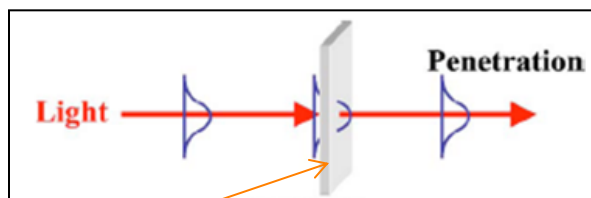
- 1. Lasery mają wspólny grafenowy nasycalny absorber [21];**
- 2. Taki rodzaj generacji jest możliwy jedynie przy absorberze grafenowym ze względu na brak zależności tłumienia grafenu od długości fali;**
- 3. Wspólny nasycalny absorber można wykorzystać do interesującego przypadku synchronicznej generacji obydwu laserów.**

[20] G. Soboń, et al., „Linearly polarized, Q-switched Er-doped fiber laser based on reduced graphene oxide saturable absorber,” *Appl. Phys.Lett.* 101(24), (2012).

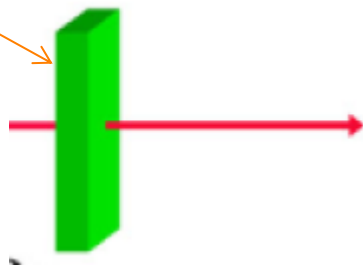
[21] J. Sotor, et al., „Passive synchronization of erbium and thulium doped fiber mode-locked lasers enhanced by common graphene saturable absorber”, *OPTICS EXPRESS*, Vol. 22, No. 5, 10 March 2014

Sposoby budowy absorbera

I. Warstwa prostopadle do kierunku propagacji wiązki

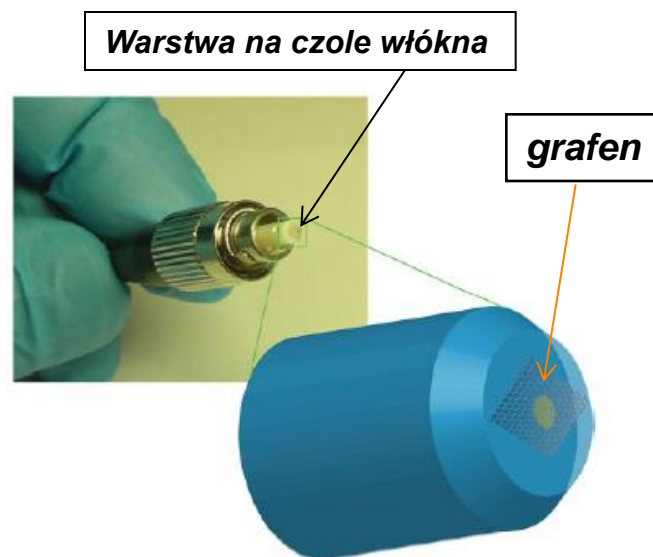


grafen



Zwierciadło transmisyjne

Idea

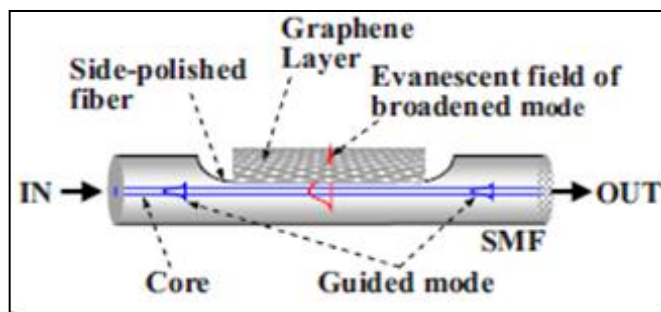


Większość rozwiązań spotykanych w praktyce

II. Warstwa blisko rdzenia - wzdłuż włókna

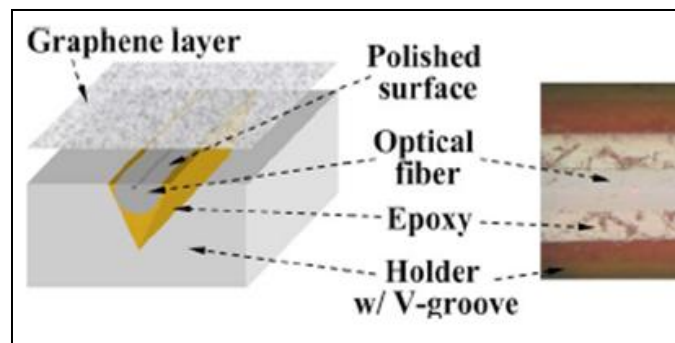


Oddziaływanie z „polem zanikającym” [22]



idea

Szkic konstrukcji



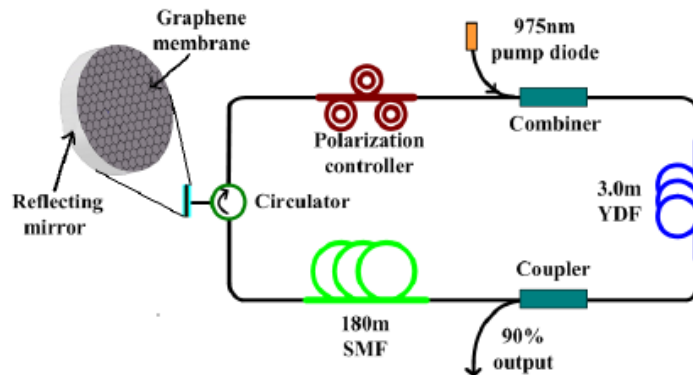
Efekt Niel. $\propto \gamma PL/A$

γ, P, L, A – współczynnik, moc oraz długość i pole oddziaływania

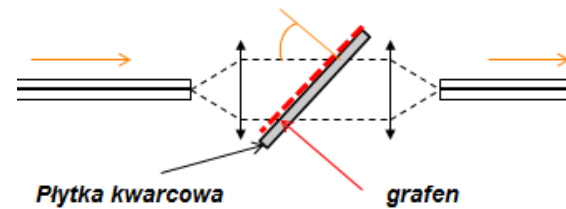
[22] Yong-Won Song et al. „Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, 051122, (2010)

III. Inne układy

Zwierciadło pokryte grafenem [23]



Płytki pod kątem Brewstera



[23] J. Liu et al. „163 nJ Graphene Mode-locked Yb-doped Fiber Laser”, JWA23 OSA/CLEO 2011.

Moce i energie generowanych impulsów laserowych

Dotychczas grafen używany był głównie jako nieliniowy absorber w laserach M-L oraz częściowo Q-S

Artykuły dotyczące generacji z grafenowymi absorberami, jak dotychczas, nie wskazują by otrzymywano rekordowe moce i energie. Przemilczany jest w nich także problem uszkodzeń.

Mechanizm uszkodzeń warstw grafenowych (czy znany?):

- a). Warstwy epitaksjalne; b). Warstwy tlenku grafenu;***
- c). Powłoki wielowarstwowe; d). Wpływ (rola) podłoża***

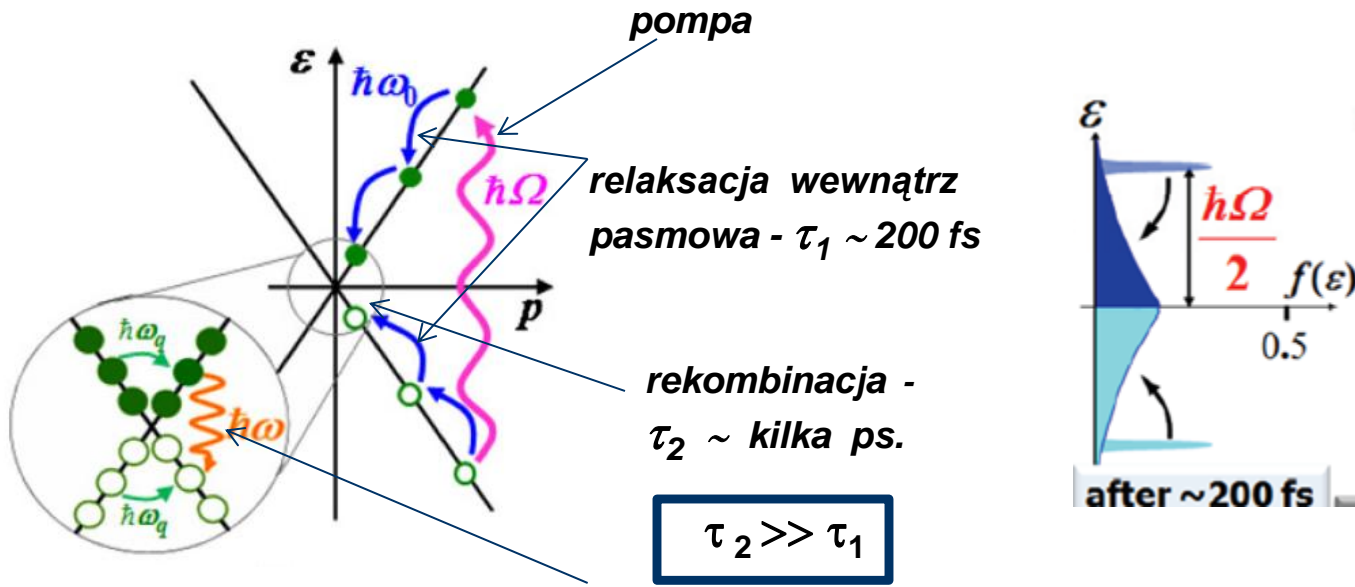
IV. Ośrodek aktywny generatorów THz

Czy można liczyć na przełom w generacji fal terahercowych?

Dotychczas brak skutecznych metod generacji promieniowania w tym zakresie długości fal

Ostatnio pojawiło się kilka prac wskazujących na możliwość wykorzystania grafenu jako ośrodka aktywnego do wzmacniania i generacji fal zakresu terahercowego

Inwersja obsadzeń w grafenie [24,25]



możliwość wystąpienia inwersji i wzmocnienia okazuje się, że w zakresie THz.

[24] V. Ryzhii et al. „Negative dynamic conductivity of graphene with optical pumping” J. of Appl. Phys. 101, 083114 (2007)

[25] H. Karasawa et al. „Observation of Amplified stimulated Terahertz Emission from Optically Pumped Heteroepitaxial Graphene-on-silicon materials” J. Infrared Milli Terahz Waves (2011) 32:665-665.

Inwersja obsadzeń ↔ przewodność ujemna

Założenia: $T_e \sim T$; $\varepsilon_F < k_B T_e$; pompa (IR): $\hbar\Omega \gg k_B T_e$

$$\text{Re } \sigma_\omega \cong \frac{\bar{g}e^2}{8\hbar} \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{\omega - \varpi}{\varpi} \right)^2 - \frac{I}{I_{pr}} \right]$$

$$\varpi \cong \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{2/3} \frac{1,92}{\tau_1}$$

$$I_{pr} \cong 11 \left(\frac{\hbar}{k_B T \tau_1} \right)^{1/3} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2 \frac{\hbar\Omega}{\tau_2}$$

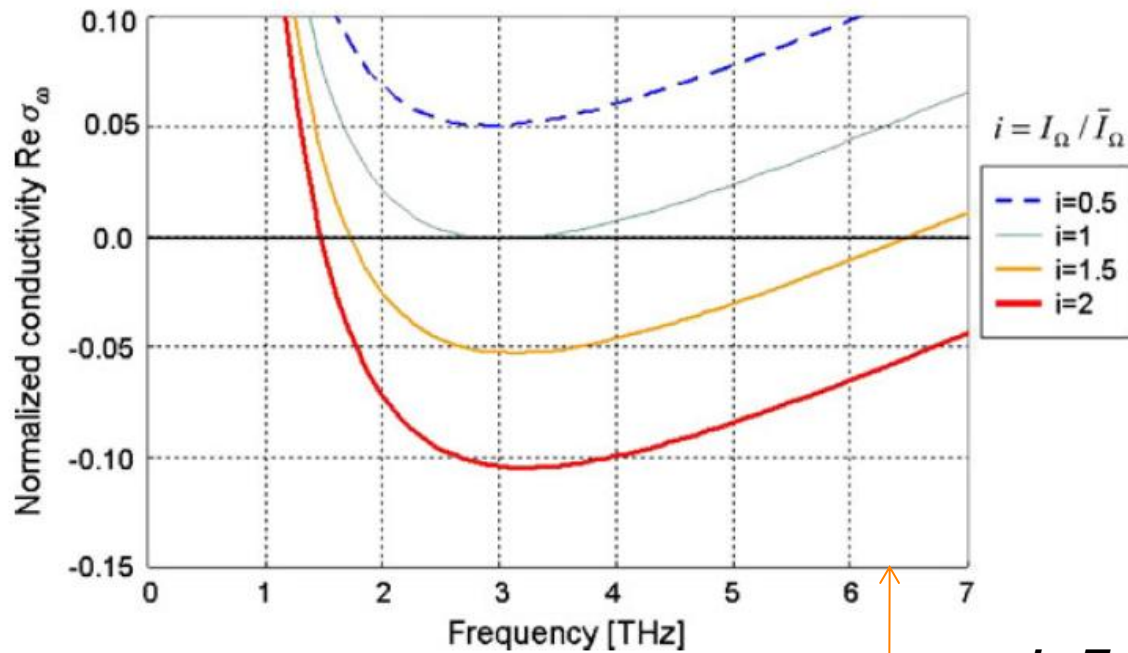
$$\text{Re } \sigma_\omega < 0$$

przy

$$\omega \approx \varpi; \quad I > I_{pr}; \quad \tau_2 > \tau_1$$

Nawet dla $T \cong 300\text{K}$

Wyniki obliczeń



Inwersja dla: $\nu \leq \nu_c$

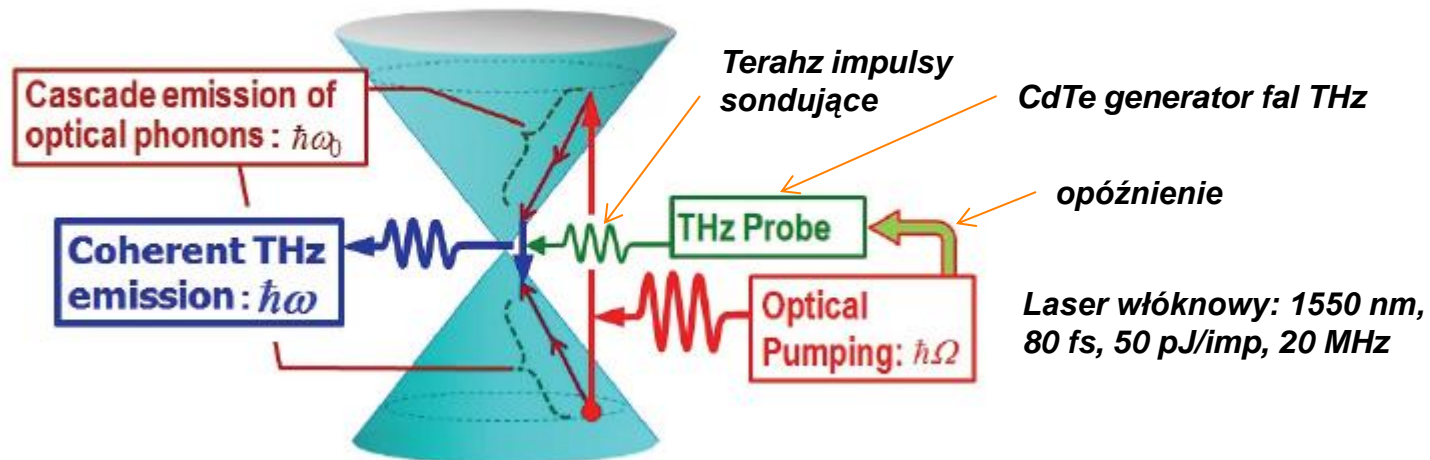
ν_c

$$\nu_c = k_B T_0 / h \cong 6,25 \text{ THz}$$

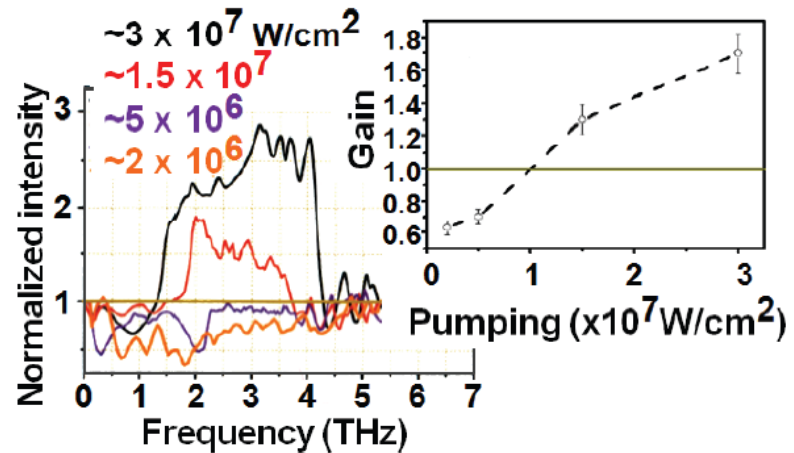
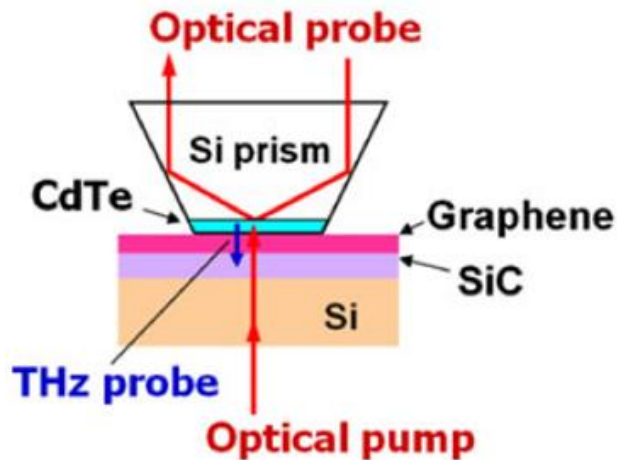
Badania eksperymentalne

Do badań użyto hetero-epitaksjalny grafen nałożony na 0,3 mm podkład Si (110) przez termiczną grafityzację strony SiC.

Idea eksperymentu:



Konstrukcja układu oddziaływania i wyniki



Conclusion The results provide evidence of the occurrence of negative dynamic conductivity, which can potentially be applied to a new type of THz laser.

To wniosek autorów artykułu. Więcej doniesień brak. Nie wydaje się, by otrzymane wyniki napawały optymizmem, że generacja fal THz z powodu istnienia grafenu stanie się łatwiejsza!!

Wnioski

Co z zasadniczym pytaniem?

1. Niezwykłe własności grafenu powodują, że on niewątpliwie znajdzie swoje miejsce w szeroko rozumianej optoelektronice;
2. Najliczniej występują publikacje dotyczące zastosowań grafenu jako nasycalnego absorbera w laserach włóknowych
3. Technika laserowa stawia wysokie dotychczas nie spełnione wymagania odnośnie jednorodności warstw;
4. Istnieje potrzeba nakładania jednorodnych, pojedynczych warstw grafenu na duże powierzchnie ok. (10 – 100 ?) mm²;
5. Czy znajdzie się kompromis pomiędzy potrzebami laserów, a możliwościami technologii wytwarzania warstw grafenowych?

Dziękuję za przeczytanie.