

Нелинейное пропускание графеном излучения CO₂-лазера

В.Р.Сороченко, Е.Д.Образцова, П.С.Русаков, М.Г.Рыбин

Впервые измерено нелинейное пропускание многослойного (~12 слоев) графена на длине волны излучения $\lambda \sim 10$ мкм. Определены интенсивность насыщения поглощения в графене (~330 кВт/см²) и порог абляции его внешних слоев (~1 МВт/см², 0.11 Дж/см²) под действием импульса излучения CO₂-лазера длительностью 70–85 нс на $\lambda = 10.55$ мкм. Остаточное поглощение графена при его частичном насыщении составило 48% от исходной величины. Это существенно меньше, чем ранее измеренное для образцов с близким числом слоев на $\lambda = 1.55$ мкм значение (92.3%–93.8%). Показано, что порог абляции двух прилегающих к подложке из ВаF₂ слоев графена (после последовательной абляции внешних слоев) превышает 0.27 Дж/см².

Ключевые слова: графен, ТЕА CO₂-лазер, пассивная синхронизация мод, нелинейное пропускание, лазерная абляция.

1. Введение

В настоящее время графен находит все более широкое применение в качестве затвора для пассивной синхронизации мод (ПСМ) в лазерах ближнего ИК диапазона [1–6]. К несомненным достоинствам графена можно отнести очень малое время релаксации «просветленного» состояния (сотни фемтосекунд), а также полное отсутствие спектральной селективности. Именно последнее свойство делает графен весьма привлекательным для применения в качестве пассивного затвора в лазерах среднего ИК диапазона, в том числе в CO₂-лазерах.

На сегодняшний день отсутствуют экспериментальные данные по нелинейному пропусканию графена в области длин волн ~ 10 мкм. В теоретической работе [7] для длин волн излучения $\lambda = 10.3, 1.55$ и 0.83 мкм и длительностей импульсов 0.3 – 1 пс были рассчитаны интенсивности излучения I_s , при которых имеет место насыщение поглощения однослойного графена. Они оказались равными $0.2, 60$ и 600 МВт/см² соответственно. Величина I_s определялась из аппроксимации зависимости коэффициента поглощения графена α от интенсивности излучения I , полученной с помощью численного решения уравнения для функции распределения свободных носителей в графене, кривой вида $\alpha = \alpha_0 / (1 + I/I_s)$, где α_0 – коэффициент поглощения в отсутствие насыщения. Таким образом, априори считалось, что $\alpha \rightarrow 0$ при $I \gg I_s$.

Экспериментально измеренные при облучении графена непрерывным цугом фемтосекундных импульсов значения I_s существенно отличались от расчетных. Кроме того, существует огромный разброс значений I_s , полученных в разных работах при близких длинах волн. Так, для $\lambda = 1548$ – 1568 нм и длительностей импульсов $\tau = 450$ – 750 фс интенсивность I_s изменялась от 0.04 [5] до свыше 100

МВт/см² [2] (насыщение пропускания в [2] не было достигнуто). В [8] при $\lambda = 780$ нм и $\tau = 200$ фс значение I_s достигало 4 ± 1 ГВт/см². Необходимо также отметить, что ни в одной из работ не удалось уменьшить поглощение графена до нуля при $I \gg I_s$. В [1] предложена другая формула для определения I_s : $\alpha(I) = \alpha_s / (1 + I/I_s) + \alpha_{ns}$, здесь α_s – исходный (т.е. при $I \ll I_s$) коэффициент поглощения, а α_{ns} – коэффициент ненасыщающихся потерь, связанных с межслойным рассеянием и нарушениями кристаллической структуры. Для удобства дальнейшего изложения мы будем понимать под α_0 коэффициент суммарных потерь в графене при отсутствии насыщения. Тогда, согласно [1], $\alpha_0 = \alpha_s + \alpha_{ns}$. В [1] с ростом числа слоев в образце от 3 ± 1 до 10 ± 1 величина α_{ns}/α_0 увеличивалась от 0.335 до 0.938 . В работе [4] на $\lambda = 980$ нм отношение $\alpha_{ns}/\alpha_0 = 0.8$ даже для однослойного графена.

Целью настоящей работы является исследование нелинейного пропускания многослойного графена на $\lambda \sim 10$ мкм. Это важно как для создания адекватных теоретических моделей и их сравнения с экспериментальными результатами, полученными в ближней ИК области, так и для оценки возможностей реализации ПСМ в ТЕА CO₂-лазерах с помощью графена. Одним из принципиальных различий ПСМ с использованием графена в волоконных или твердотельных лазерах с непрерывной диодной накачкой [1–6] и в ТЕА CO₂-лазере является различие в механизме тепловой нагрузки графена. В первом случае имеет место квазинепрерывный нагрев, во втором – однократное поглощение энергии за характерное время 50 – 100 нс (типичная длительность переднего пика импульса излучения ТЕА CO₂-лазера), что, при достаточно высокой плотности энергии, может приводить к абляции [9]. Поэтому актуальным становится вопрос о лучевой стойкости графена для излучения с $\lambda = 10$ мкм.

2. Методика измерений

Для измерений пропускания графена нами использовался ТЕА CO₂-лазер с разрядным объемом $1 \times 1 \times 30$ см, излучающий на переходе 10P16 ($\lambda = 10.55$ мкм). Оптическая схема установки показана на рис.1. Трехзеркальный

В.Р.Сороченко, Е.Д.Образцова, П.С.Русаков, М.Г.Рыбин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: soroch@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 8 июня 2012 г., после доработки – 30 июля 2012 г.

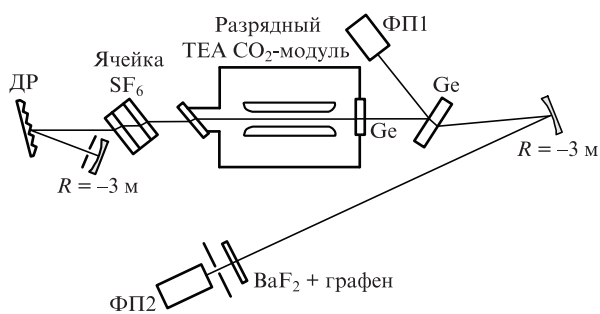


Рис.1. Оптическая схема установки.

селективный резонатор лазера длиной $L = 145$ см был образован выходным клиновидным зеркалом из Ge с коэффициентом отражения 60%, дифракционной решеткой (ДР) 100 штр./мм и глухим вогнутым зеркалом с радиусом кривизны $R = -3$ м. Для получения генерации на одной продольной моде применялся внутрирезонаторный спектральный фильтр, который представлял собой ячейку с SF_6 (более подробно работа лазера с фильтром будет описана в последующей публикации). Для селекции поперечных мод использовалась внутрирезонаторная диафрагма диаметром 8 мм, расположенная вблизи глухого зеркала. В работе не ставилось целью получение генерации строго на основной поперечной моде TEM_{00} , что привело бы к заметному уменьшению выходной энергии излучения. Поэтому размер диафрагмы превышал расчетный диаметр моды TEM_{00} (6.6 мм) для приведенных выше параметров резонатора. Максимальная энергия генерации достигала 40 мДж, длительность лазерного импульса по полувысоте изменялась в пределах 70–85 нс в зависимости от энергии накачки. Типичная осциллограмма импульса излучения показана на рис.2. Отсутствие даже в «хвосте» импульса колебаний с периодом биений поперечных мод свидетельствует о том, что излучение было близко к одномодовому.

На выходе лазера была установлена клиновидная делительная пластинка из Ge. Часть излучения с горизонтальной поляризацией, отраженная от передней грани пластинки ($\sim 32\%$), регистрировалась фотоприемником ФП1, работающим по принципу увлечения электронов фотонами, с диаметром приемного элемента 5 мм, выход которого был подключен к широкополосному усилителю РУЗ-33 с коэффициентом усиления 25 дБ и полосой частот 0.05–400 МГц. Другая часть излучения, прошедшего через пластинку, подфокусировалась вогнутым зеркалом

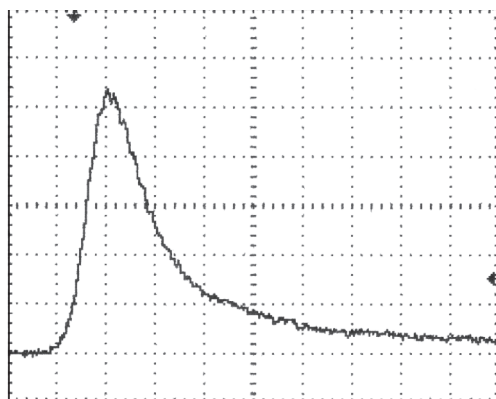
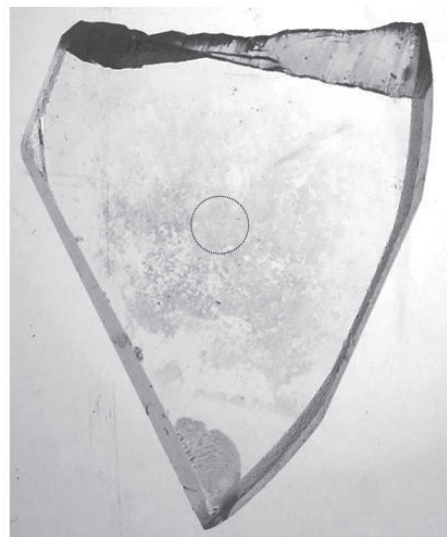


Рис.2. Осциллограмма лазерного импульса. Развертка 50 нс/дел.

Рис.3. Фотография графена на поверхности пластинки из BaF_2 . Круг диаметром 2 мм выделяет ту область пленки графена, пропускание которой исследовалось.

с радиусом кривизны 3 м и направлялась на плоскопараллельную пластинку из BaF_2 толщиной 3 мм, установленную на расстоянии ~ 1 м от вогнутого зеркала. На поверхность пластинки был нанесен многослойный графен (рис.3). Получение графена методом CVD описано в [10]. Излучение, прошедшее через пластинку, попадало в апертуру фотоприемника ФП2, аналогичного ФП1, выход которого был подключен к другому широкополосному усилителю УЗ-40 с коэффициентом усиления 20 дБ и полосой частот 0.05–1300 МГц. Фотоприемник ФП2 марки ФП-05 имел чувствительность ~ 2 мВ/кВт (при нагрузке 1 МОм), чувствительность ФП1 была примерно в 1.5 раза меньше. Сигналы с выходов обоих усилителей поступали на два входа цифрового осциллографа Tektronix 2014 с полосой частот 100 МГц и частотой оцифровки 1 Гс/с.

На рис.4 приведена фотография свечения графита, облучаемого лазерным импульсом. Для фоторегистрации использовалась методика, предложенная в [11], в которой экраном (расположенным на месте пластинки с графеном) служила стеклянная матированная с одной стороны пластинка, которая зачернялась графитовым карандашом. Фоторегистрация не позволяет измерить пространствен-



Рис.4. Фотография свечения графита, облучаемого лазерным импульсом.

ное распределение плотности энергии в лазерном пучке, однако рис.4 однозначно свидетельствует о том, что пятно имело азимутальную симметрию, характерную для моды TEM₀₀. Именно это предположение позволило применить следующую методику измерения пространственного распределения интенсивности излучения. Диафрагма диаметром 1.1 мм перемещалась по горизонтали с шагом 0.5 мм, при этом в одном из положений центр пятна обжига на графите (который был нанесен на металл вокруг отверстия диафрагмы) визуально совпадал с центром отверстия. Излучение, прошедшее за диафрагму, регистрировалось фотоприемником ФП2, сигнал с которого последовательно усиливался в усилителях УЗ-40 и РУЗ-33. На рис.5 показано пространственное распределение интенсивности излучения в лазерном пучке. Каждой точке кривой соответствует величина, усредненная по 5–6 импульсам лазера, указана также погрешность измерений. Из рис.5 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на гауссову кривую, что еще раз свидетельствует о близости пространственного распределения к распределению TEM₀₀-моды.

При измерениях нелинейного пропускания графена между пластинкой с графеном и ФП2 была установлена диафрагма диаметром 2 мм, вырезающая центральную часть пучка излучения, что позволяло реализовать насыщенный пропускание во всей выделенной области при меньшей интенсивности в центре пучка. Так, согласно рис.5, интенсивность на расстоянии 1 мм от центра пучка отличалась от максимальной на ~30%. Это весьма важно при работе с достаточно длинным импульсом для того, чтобы избежать разрушения графена. Кроме того, из рис.3 хорошо видно, что пленка графена, которую мы использовали, имела весьма неоднородную структуру. Применение диафрагмы диаметром 2 мм позволило исследовать пропускание более однородной части пленки (отмечена на рис.3 тонким кругом), где толщина графена практически постоянна и он не имеет разрывов. Детальное исследование пространственного распределения толщины пленки (т.е. числа слоев графена) в пределах указанного круга не проводилось. Таким образом, мы исследовали пропускание графена не в локальных точках, а усредненное в пределах выделенной области.

Средняя пиковая интенсивность излучения I в пределах круга диаметром 2 мм определялась по осциллограмме лазерного импульса (рис.2) и энергии излучения за диафрагмой, измеренной с помощью измерителя мощно-

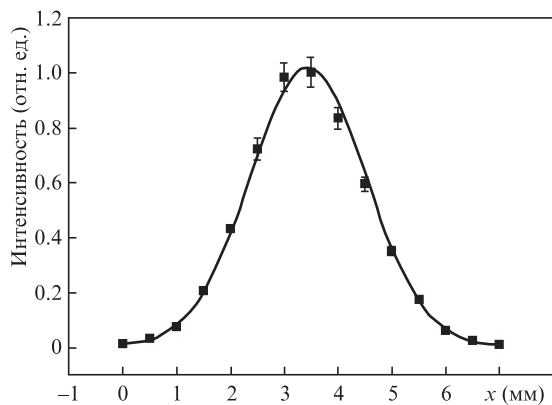


Рис.5. Пространственное распределение интенсивности падающего на подложку с графеном излучения CO₂-лазера.

сти/энергии излучения ИМО-2Н. Из паспорта ИМО-2Н следует, что его основная погрешность при измерениях энергии составляет $\pm 7\%$. Поэтому измеренная нами пиковая интенсивность могла отличаться от реальной величины на указанную погрешность.

Пропускание графена T определялось по формуле $T = U_{PD2}K/(U_{PD1}T_{sub})$, где U_{PD1} , U_{PD2} – амплитуды сигналов с фотоприемников; T_{sub} – пропускание ВаF₂; K – отношение U_{PD1} к U_{PD2} в отсутствие пластинки с графеном. Разброс значений K в калибровочной серии из 10–12 импульсов в значительной степени определялся отношением амплитуд полезного сигнала с ФП1 и ФП2 к амплитуде электрической наводки в месте на осциллограмме, где регистрируется оптический импульс. С помощью максимального ослабления сигнала наводки (использовались экранировка кожуха ТЕА CO₂-лазера и измерительных кабелей, минимальная длина кабелей между ФП1, ФП2 и соответствующими усилителями и др.) и усиления сигналов с ФП1 и ФП2 удалось реализовать относительную погрешность при измерении величины K , равную 0.8%. Для измерения T_{sub} пластинка ВаF₂ с графеном заменялась пластинкой такой же толщины без графена. Измеренное пропускание $T_{sub} = 0.90 \pm 0.01$. Относительные погрешности измерения величин U_{PD1} и U_{PD2} возрастали при уменьшении амплитуд сигналов в пределах 0.3% – 1.15% и 0.37% – 2.8% соответственно. В результате относительная погрешность измерения величины T увеличивалась с уменьшением интенсивности накачки лазера (амплитуд U_{PD1} , U_{PD2}) от 1.36% до 3.3%.

3. Результаты измерений

На рис.6 представлена зависимость пропускания многослойного графена от пиковой интенсивности падающего излучения. Поскольку измерение исходного (ненасыщенного) значения пропускания T на $\lambda = 10.55$ мкм было затруднено из-за резкого возрастания погрешностей измерений при $I < 100$ кВт/см², оно было проведено на $\lambda = 635$ нм с помощью диодного лазера мощностью 2.7 мВт. Согласно [12] «В инфракрасном пределе коэффициент поглощения графена в точности равен $\pi\alpha \approx 2.3\%$ (где $\alpha = e^2/hc$ – постоянная тонкой структуры), а поправки к этому значению в видимой области спектра составляют менее

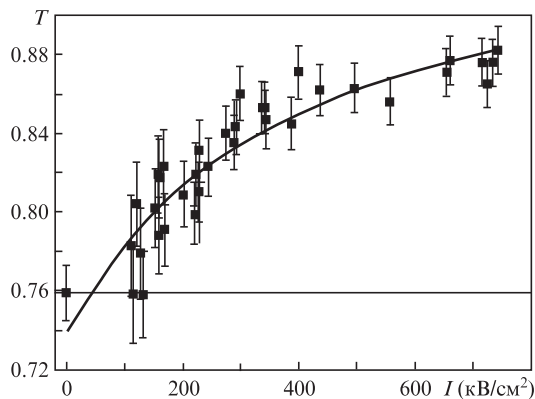


Рис.6. Зависимость пропускания многослойного графена T от пиковой интенсивности излучения I , усредненной по центральной зоне пучка диаметром 2 мм. Тонкая горизонтальная линия ($T = 0.759$) – пропускание графеном излучения диодного лазера с $\lambda = 635$ нм и мощностью 2.7 мВт. Расчетная кривая – зависимость $T = \exp[-0.046 - 0.26/(1 + I/333)]$, где I взято в кВт/см².

3%). Так же как и для $\lambda = 10.55$ мкм, было отдельно измерено пропускание подложки, которое составило 0.90 ± 0.01 . Диаметр пятна излучения лазера на пластинке был равен 2 мм, излучение проходило через ту же область пленки графена, которая использовалась в предыдущих измерениях. Определенное таким образом пропускание T составило 0.759 ± 0.014 и показано на рис.6 в виде точки при $I = 0$ и тонкой горизонтальной линии, проходящей через эту точку. Указанной величине T согласно простой формуле для ненасыщенного пропускания $T = (1 - 0.023)^n$ соответствует $n = 12 \pm 1$ слой графена. Точность этой формулы была экспериментально проверена в [1] для $n \leq 10$. На рис.6 также приведена расчетная кривая $T(I)$, соответствующая формуле для $\alpha(I)$ из [1] (см. Введение). Кривая, описывающая экспериментальные точки и полученная методом наименьших квадратов, имеет вид $T = \exp[-0.046 - 0.26/(1 + I/333)]$, где I взято в кВт/см².

Из анализа рис.6 можно сделать несколько выводов:

1. Исходя из формулы для расчетной зависимости $T(I)$ и ее сопоставления с формулой для $\alpha(I)$ из [1], $I_s = 333$ кВт/см² (с учетом указанной выше погрешности ИМО-2Н $I_s = 333 \pm 23$ кВт/см²), $\alpha_{ns}/\alpha_0 = 0.152$.

2. Ненасыщенное пропускание графена на $\lambda = 635$ нм (0.759) немного меньше величины, соответствующей середине диапазона разброса значений T для $\lambda = 10.55$ мкм и малых интенсивностей излучения $I \sim 100$ кВт/см² (~ 0.78). Это говорит о том, что рост пропускания графена начинается при $I < 100$ кВт/см², однако точное экспериментальное определение пороговой интенсивности просветления было затруднено из-за роста погрешностей измерений.

3. Экспериментально полученное изменение пропускания графена ΔT на $\lambda = 10.55$ мкм в диапазоне интенсивностей 100–740 кВт/см² составило ~ 0.1 . Поскольку в нашем эксперименте максимальная интенсивность I_{max} лишь в 2.2 раза превышала I_s , логично наряду с расчетной величиной α_{ns} (которая реализуется при $I \gg I_s$) ввести новую величину α_{res} – коэффициент остаточного поглощения графена при $I = I_{max}$ в условиях данного эксперимента. Очевидно, что $\alpha_{res} \geq \alpha_{ns}$. В нашем случае α_{res} при $I_{max} \approx 740$ кВт/см² составило 0.48 от исходной величины α_0 (за α_0 принят коэффициент поглощения для экспериментального значения $T = 0.759$). Для определения величины α_{ns}/α_0 целесообразно было продолжить измерения при больших интенсивностях. Однако в нашем случае существенное увеличение I было невозможно, т.к. при $I > 0.7$ МВт/см² наблюдалось свечение графена, что свидетельствовало о большом выделении энергии в нем. Яркость свечения росла с ростом I , и при $I = I_{abl} \sim 1$ МВт/см² наблюдалась абляция внешних слоев графена: после нескольких лазерных импульсов в центре зоны облучения в пределах круга диаметром 1.5–2 мм прозрачность пленки графена увеличивалась (в этом эксперименте использовался другой образец графена с близким числом слоев). При этом средняя плотность энергии излучения E_{abl} в пределах выделенного круга диаметром 2 мм составляла ~ 0.11 Дж/см². Более подробно лазерная абляция графена рассмотрена в разд.4.

4. Лазерная абляция графена

На сегодняшний день нам известна только одна экспериментальная работа [9] по лазерной послышной абляции графена. В ней было показано, что пороговая плотность энергии абляции (т.е. плотность, при которой начинали

испаряться внешние слои) существенно зависит от количества слоев графена. Для графена с числом слоев 10, 30 и 50 и одиночного импульса KrF-лазера (248 нм) длительностью 20 нс [9] пороговая плотность E_{abl} составила ~ 0.1 Дж/см², что достаточно близко к измеренной нами величине ~ 0.11 Дж/см².

В [9] было показано, что пороги абляции двухслойного и однослойного графена существенно выше: 0.55 и 0.85 Дж/см² соответственно. Это также частично подтверждено в настоящей работе. Причиной этого, согласно [9], является изменение типа теплопроводности и удельной теплоемкости графена при уменьшении числа слоев до семи и менее.

Несмотря на неоднородность пленки графена (см. рис.3), нами была предпринята попытка получения режима ПСМ в ТЕА СО₂-лазере с исследуемым образцом графена в резонаторе и откачанной ячейкой. Внесение графена в резонатор принципиально не изменило временную форму импульса излучения, которая представляла собой цуг импульсов с низким контрастом, что характерно для спонтанной самосинхронизации (ССМ) продольных мод резонатора [13]. Однако в ходе экспериментов была зафиксирована лазерная абляция графена.

В резонаторе лазера пластинка ВаF₂ с пленкой графена закреплялась на штатной диафрагме диаметром 8 мм перпендикулярно оси резонатора, так чтобы ось резонатора проходила через центр пленки. Из-за внесенных пластинок потеря выходная энергия лазера уменьшалась в 2–3 раза в зависимости от энергии накачки. По выходной энергии лазерного излучения и его временной форме (см. рис.2) с учетом коэффициента отражения выходного зеркала (0.6) и формы каустики резонатора для моды ТЕМ₀₀ была определена пиковая интенсивность излучения на графене в случае гладкого импульса. В зависимости от энергии накачки она изменялась бы от 0.72 до 2.48 МВт/см². Максимальная интенсивность излучения на графене I_{max} в случае импульса с ССМ, оцененная по осциллограммам, была примерно в три раза больше: 2.1–7.4 МВт/см². Соответственно плотность энергии на графене изменялась в пределах 0.078 – 0.27 Дж/см². При оценках учитывалось то, что пластинка с графеном была расположена на расстоянии 35 мм от глухого зеркала (задержка при двойном проходе составила 0.23 нс). Поэтому при характерной длительности пиков в режиме ССМ, равной ~ 2 нс, излучение, отраженное от зеркала, накладывалось в графене на излучение, идущее к зеркалу.

При энергиях накачки вблизи порога генерации было обнаружено слабое свечение графена в центре пленки. По мере роста энергии накачки увеличивались как яркость свечения графена, так и площадь этого свечения. После четырех последовательных импульсов при максимальной энергии накачки (общее число импульсов равно 12) свечение в центральной области пленки уменьшилось и стало более ярким на периферии лазерного пучка. Измерение пропускания пластинки в центре пленки с помощью диодного лазера показало, что оно соответствует четырехслойному графену. После последующих 10 импульсов при максимальной энергии накачки число слоев в центре пленки уменьшилось до двух. После еще 20 импульсов при той же энергии накачки число слоев не изменилось.

Таким образом, было экспериментально установлено, что при многократном облучении пластинки ВаF₂ с пленкой графена импульсами излучения СО₂-лазера в режиме ССМ с интенсивностью излучения до 7.4 МВт/см² и плот-

ностью энергии ~ 0.27 Дж/см² последовательно испаряются внешние слои графена. Два внутренних, прилегающих к подложке слоя, очевидно, имеют более высокий порог разрушения, который не достигался при максимальной энергии накачки лазера в данном эксперименте. Полученный нами результат не противоречит найденному в [9] порогу абляции двухслойного графена 0.55 Дж/см².

Мы считаем, что, поскольку в наших экспериментах порог приповерхностного плазмообразования заведомо не достигался, временная форма импульса излучения лазера (гладкий или модулированный импульс в режиме ССМ) не должна влиять на абляцию слоев графена. Решающую роль здесь играют плотность энергии и время ее выделения в графене, т. е. длительность огибающей импульса.

Эффект послышной абляции графена может быть использован для создания с помощью CO₂-лазера аподизирующих диафрагм на основе пленок многослойного графена. Другими применениями этого эффекта могут стать визуализация ИК излучения внутри резонатора лазера, а также формирование с помощью лазерной абляции зон графена с различным числом слоев [9], что может быть использовано в элементах оптоэлектроники.

5. Обсуждение результатов. Перспективы использования графена для реализации ПСМ в ТЕА CO₂-лазере

В настоящей работе было показано, что:

1. Графен может частично просветляться под действием излучения CO₂-лазера. Зарегистрирован рост пропускания графена, содержащего 12 ± 1 слоев, $\Delta T \approx 0.1$ при росте пиковой интенсивности излучения I от 100 до 740 кВт/см². При $I_{\max} = 740$ кВт/см² коэффициент остаточного поглощения в графене α_{res} составил 0.48 от исходной величины α_0 .

Измеренная нами величина $\alpha_{\text{res}}/\alpha_0$ была существенно меньше полученных ранее для образцов графена с близким числом слоев, облучаемых волоконным лазером с $\lambda \sim 1.5$ мкм: 0.938 в [1] и 0.923 в [2] (наша оценка по данным статьи [2]). Объяснение этого расхождения требует дополнительных исследований. Для того чтобы сделать однозначный вывод о роли длины волны излучения, необходимо сравнить величины $\alpha_{\text{res}}/\alpha_0$, полученные для одного и того же образца графена на $\lambda = 10.55$ мкм и $1 - 1.5$ мкм.

2. В случае облучения графена излучением с $\lambda = 10.55$ мкм интенсивность насыщения поглощения графена I_s составила ~ 0.33 МВт/см². Сравнение этой величины с $I_s = 0.2$ МВт/см², рассчитанной в [7], некорректно, т. к. в [7] для $\lambda = 10.3$ мкм и $\tau = 1$ пс не учитывались квазиэластичная релаксация за счет акустических фононов, неэффективная при $\tau \leq 1$ нс, и рекомбинация свободных носителей в графене. Очевидно, что учет этих факторов необходим при $\tau = 70 - 85$ нс и может привести только к росту I_s . Кроме того, в [7] рассматривался идеальный однослойный графен, в котором отсутствуют ненасыщающиеся потери. Сравнение полученной нами величины I_s с данными других экспериментальных работ, где исследовалось пропускание графена в диапазоне 0.8–1.5 мкм, не представляется возможным в виду огромного разброса экспериментальных значений I_s (см. Введение).

Интересно отметить, что величина I_s для графена примерно в 30 раз меньше, чем для германия р-типа, который успешно использовался для ПСМ в импульсных CO₂-ла-

зерах [14, 15]. Таким образом, графен потенциально пригоден для реализации ПСМ в маломощных ТЕА CO₂-лазерах, аналогичных использованному в настоящей работе.

3. При облучении импульсом CO₂-лазера порог абляции внешних слоев 12-слойного графена составляет ~ 0.11 Дж/см². Порог абляции двух прилегающих к подложке из ВаF₂ слоев (после последовательного испарения внешних слоев) превышает 0.27 Дж/см². Полученные величины соответствуют результатам работы [9], где использовался импульс КгF-лазера (248 нм) длительностью 20 нс с плотностью энергии на графене 0.1–1 Дж/см².

4. Причина отсутствия режима ПСМ, по нашему мнению, связана с недостаточными большими отношениями интенсивностей I_{\max}/I_s (оно определяет число проходов по резонатору в условиях насыщенного пропускания графена) и глубиной модуляции пропускания ΔT , однако роль этих двух параметров по мере роста энергии накачки лазера изменялась. При минимальной энергии накачки, когда в просветлении участвовали все 12 слоев графена и ΔT превышало 0.1 (см. рис.6), отношение I_{\max}/I_s было равно ~ 6 , т. е. «просветление» графена наступало слишком поздно. В случае максимальной энергии накачки, когда вследствие испарения внешних слоев, «работали» только 2–4 слоя графена, отношение I_{\max}/I_s для отдельных импульсов лазера возрастало до ~ 22 , однако существенно уменьшалось ΔT .

Интересно сопоставить наши результаты с данными работы [14], в которой был реализован режим ПСМ в ТЕА CO₂-лазере (рабочее давление 10–15 атм). В качестве пассивного затвора использовалась пластинка германия р-типа, которая одновременно работала как выходное зеркало-эталон. При насыщении поглощения р-Ge, которое достигалось при $I_s \approx 10$ МВт/см², отражение зеркала увеличивалось от 50% до 78%. Исходя из данных, приведенных в [14], нами была оценена интенсивность I_{\max} на поверхности Ge, которая составила ~ 1 ГВт/см². Таким образом, в [14] по сравнению с настоящей работой (для случая большой энергии накачки и двухслойного графена) были реализованы существенно большие величины ΔT за круговой обход резонатора: 28% против 4% (значение 4% было получено в предположении, что $\alpha_{\text{res}}/\alpha_0$ для двухслойного графена, как и для 12-слойного, составляет 48%) и отношения I_{\max}/I_s : 100 против 22.

Исходя из полученных результатов, можно предложить два варианта реализации ПСМ в ТЕА CO₂-лазерах. В первом варианте предлагается использовать набор из 5–10 последовательно установленных пластинок ВаF₂ с двухслойным графеном. Это должно одновременно существенно увеличить ΔT и повысить порог разрушения графена, что, в свою очередь, позволит реализовать большие (50–100) значения I_{\max}/I_s . Во втором варианте предлагается использовать меньшее число пластинок (2–3) с большим числом слоев графена (10–20) и работать с небольшим превышением порога генерации ($I_{\max}/I_s \sim 10$), т. е. основной упор сделать на максимально большую величину ΔT .

В случае используемого нами ТЕА CO₂-лазера с малой длиной активной среды для уменьшения внесенных потерь необходимо устанавливать пластинки ВаF₂ под углом Брюстера, что потребует увеличения размеров пленки графена от $\sim 8 \times 8$ мм до 8×15 мм при одновременном требовании ее высокой однородности. В настоящее время в применяемой нами технологии максимальный размер пленки графена ($\sim 10 \times 10$ мм) реализуется при числе

слоев свыше 10. Поэтому для получения пленки двух-слойного графена нужных размеров целесообразно использовать описанное выше лазерное испарение.

Полученные нами результаты могут применяться при разработке пассивных затворов на основе графена для лазеров 10-микронного диапазона.

Авторы признательны рецензентам журнала за критические замечания, которые помогли существенно улучшить качество статьи.

Работа была поддержана Программами РАН, а также грантами РФФИ № 10-02-00792 и 11-02-92121.

1. Bao Q., Zhang H., Wang Y., Ni Z., Yan Y., Shen Z.X., Loh K.P., Tang D.Y. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3077 (2009).
2. Sun Z., Hasan T., Torrisi F., Popa D., Privitera G., Wang F., Bonaccorso F., Basko D.M., Ferrari A.C. *ACS Nano*, **4**, 803 (2010).
3. Xu J.-L., Li X.-L., Wu Y.-Z., Xiao X.-P., He J.-L., Yang K.-J. *Opt. Lett.*, **36**, 1948 (2011).
4. Lee C.C., Acosta G., Bunch J.S., Schibli T.R. *OSA Proc. Int. Conf. on Ultrafast Phenomena* (Snowmass Village, CO, USA, 2010, p. 437).
5. Popa D., Sun Z., Torrisi F., Wang F., Ferrari A.C. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 203106 (2010).
6. Tan W.D., Su C.Y., Knize R.J., Xie G.Q., Li L.J., Tang D.Y. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 031106 (2010).
7. Vasko F.T. arXiv: 1010.2392v1, 12 Oct 2010; *Phys. Rev. B*, **82**, 245422 (2010).
8. Xing G., Guo H., Zhang X., Sum T.C., Xuan C.H.A. *Opt. Express*, **18**, 4564 (2010).
9. Dhar S., Barman A.Roy, Ni G.X., Wang X., Xu X.F., Zheng Y., Tripathy S., Ariando, Rusydi A., Loh K.P., Rubhausen M., Castro Neto A.H., Ozyilmaz B., Venkatesan T. *AIP Advances*, **1**, 022109 (2011).
10. Obraztsov P.A., Rybin M.G., Turnina A.V., Garnov S.A., Obraztsova E.D., Obraztsov A.N., Svirko Y.P. *Nano Lett.*, **11**, 1540 (2011).
11. Игнатъев А.Б., Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Марченко В.М., Феофилактов В.А., Фирсов К.Н. *Квантовая электроника*, **38**, 69 (2008).
12. Новоселов К.С. *УФН*, **181**, 1299 (2011).
13. Ковалев В.И. *Квантовая электроника*, **23**, 135 (1996).
14. Alcock A.J., Walker A.S. *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 299 (1974).
15. Gibson A.F., Kimmit M.F., Norris B. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 306 (1974).