

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
УГЛЕРОДА ПРИ ПОМОЩИ ЛАЗЕРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ОКСИДА ГРАФЕНА»**

Выполнил студент  
405 группы  
Кузнецов Лев Георгиевич

---

Научный руководитель  
Свяховский Сергей Евгеньевич

---

Допущен к защите «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Заведующий кафедрой общей физики  
д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

---

Москва  
2020

## Содержание

Введение.....	3
Исследуемый материал.....	4
1.1 Получение оксида графена .....	4
1.2 Методы восстановления GO. Механизм лазерного восстановления .....	5
1.3 Исследования rGO и его применение .....	7
Математическая модель процесса лазерного восстановления оксида графена .....	9
Экспериментальная часть .....	12
3.1 Экспериментальная установка для Z-сканирования .....	12
3.2. Расчёт коэффициента двухфотонного поглощения $\beta$ и нелинейной части показателя преломления $n_2$ полученных образцов.....	12
Выводы.....	16
Список литературы .....	16

## Введение

Оксид графена – мономолекулярный материал на основе углерода с присоединенными кислородсодержащими группами на его поверхности. Существует ряд приложений, в которых одновременно требуется получение оксида графена с высокой тепло- и электропроводностью, что может быть обеспечено различными функциональными группами на поверхности [1-2]. Для создания такого типа материалов оксид графена требуется восстановить. Существует множество методов восстановления, таких как термический [3], химический [4], микроволновый [5], лазерный [1,2], из которых был выбран метод лазерного восстановления, потому что он является эффективным, быстрым и гибким в смысле регулировки параметров восстановления.

Целью работы является исследование влияния различных температурных режимов на восстановление оксида графена в атмосфере воздуха при комнатной температуре 18-28 градусов Цельсия и нормальном атмосферном давлении при помощи лазерного излучения.

Для достижения этой цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Построить математическую модель процесса лазерного восстановления GO и с её помощью оценить температуру, при которой происходит восстановление.
2. Восстановить плёнки оксид графена при различных параметрах, получить растворы наночастиц графена.
3. Проанализировать полученные образцы методом Z-сканирования и, исходя из графиков, оценить нелинейные характеристики образцов.

Для определения влияния условий лазерного облучения варьируются следующие параметры: частота лазерных импульсов, скорость сканирования лазерного луча. Полученные образцы диспергируются при помощи ультразвуковой обработки в водном растворе. Нелинейно-оптические свойства образцов анализируются при помощи апертурного и безапертурного Z-сканирования. Оценивается нелинейная часть показателя преломления полученных растворов наночастиц.

Z-сканирование производится при помощи излучения лазерного диода мощностью 0,1 Вт с длиной волны 505 нм. Собирающая линза фокусирует излучение на образец, затем свет, прошедший через диафрагму (при апертурном измерении), попадает на фотодатчик. В ходе измерения образец сдвигается вдоль оптической оси с шагом в 0,5 мм, проходя при этом через фокус собирающей линзы.

Для оценки температуры пленки при облучении лазером численно решается уравнение теплопроводности в приближении радиально симметричной системы.

# Глава 1

## Исследуемый материал

Оксид графена (GO) – мономолекулярный материал на основе углерода с присоединенными кислородсодержащими группами на его поверхности. Название «оксид» исторически сложившееся, но не корректное имя. Помимо эпоксидных групп, оксид графена может содержать карбонильные ( $C=O$ ), гидроксильные ( $-OH$ ), фенольные группы.

Оксид графена представляет собой мономолекулярный слой оксида графита, который был получен ещё в 1859 году химиком Бенджаменом С. Броуди [6] при обработке графита смесью хлората калия с азотной кислотой. Спустя век в 1958 году Вильям Хаммерс и Ричард Офферман предложили [7] более быстрый и эффективный процесс с использованием серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия, который в различных модификациях используется до сих пор. Оксид графита имеет слоистую структуру сходную с графитом, но плоскости атомов углерода в нём отделяет большое количество кислородсодержащих групп, которое увеличивает расстояние между слоями и обеспечивает их гидрофильность. Благодаря этому возможно расслоение оксида графита в воде при ультразвуковом воздействии.

Структура оксида графена представляет собой графеноподобный слой атомов углерода, находящихся в  $sp^2$  гибридизации и соединенных посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную кристаллическую решётку с множественными оксидными группами на поверхности. Благодаря своим кислородсодержащим группам, он обладает высокой гидрофильностью и может образовывать стабильные водные коллоиды, что обеспечивает удобные процессы на основе растворов для промышленного производства. [3,4] В отличие от графена оксид графена может быть легко функционализирован различными группами на поверхности.

### 1.1 Получение оксида графена

Существует ряд методов получения оксида графена, среди которых наиболее популярен метод Хаммерса [7] и его модификации [8].

Сырьем для синтеза модифицированным методом Хаммерса является графит, состоящий из тесно уложенных отдельных слоев графена. В этом методе графит смешивают с концентрированной серной кислотой ( $H_2SO_4$ ), нитратом натрия ( $NaNO_3$ ) и перманганатом калия ( $KMnO_4$ ), после чего его графеновые слои окисляются активным окислителем, обычно гептоксидом димарганца ( $Mn_2O_7$ ), который является результатом реакции  $KMnO_4$  с  $H_2SO_4$ . Добавление  $NaNO_3$  еще больше увеличивает межслойное расстояние между графеновыми листами и усиливает окисление. Таким образом можно выделить три основных этапа синтеза GO: проникновение  $H_2SO_4$ , окисление графита и расслоение в воде для последующей обработки ультразвуком. [9]

## 1.2 Методы восстановления ГО. Механизм лазерного восстановления

Для получения материала, схожего по свойствам с графеном, ГО требуется восстановить.

Существуют различные методы термического восстановления ГО. Чжонцин Вей с соавторами сообщили о способе локальном термическом восстановлении оксида графена с наноскопическим разрешением с помощью нагреваемого наконечника атомно-силового микроскопа. [3]. Восстановление при этом начинается с температуры 100 °С.

Ранее было показано, что химическое восстановление оксида графена наиболее эффективно проводить при помощи гидрозин-гидрата ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [10]. В этой процедуре диспергированные растворы ГО смешивают с гидразин-гидратом и нагревают при температуре 100 °С в течении 24 часов. При этом восстановленный оксид графена выпадает в осадок.

Дэмиен Вуари и соавторы сообщили о восстановлении оксида графена при помощи микроволновых импульсов длительностью 1-2 секунды в обычной микроволновой печи, работающей при 1000 Вт [5]. Восстановленный оксид графена при этом, согласно измерениям рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) содержал около 4% его начальных оксидных групп.

Лазерное восстановление ГО может проводиться как в инертной атмосфере (вакуумная камера), так и в атмосфере воздуха. Этот процесс позволяет добиться локального восстановления ГО на масштабах порядка микрон, что делает лазерное восстановление подходящим для изготовления микроустройств[9]. Процесс лазерного восстановления ГО занимает порядка нескольких минут, что повышает эффективность производства.

Механизм лазерного восстановления обсуждался в литературе[9]. Ранее было предложено три основных механизма: фототермический эффект, фотохимический эффект и их комбинация. Заявляется, что порог редукиции ГО составляет около 390 нм, и восстановление ГО только посредством фотохимического процесса возможно лишь при длине волны лазерного излучения меньше 390 нм. Для лазеров с большей длиной волны процесс вызывается фототермическими эффектами лазерного излучения. Для лазеров с большой длиной волны (10,6 мкм) и большой шириной импульса (14мкс) лазерное восстановление проходит при высокой температуре (>2500 °С), которая может легко разорвать связи, включая C – O, C = O, C – N. Показано, что характер восстановления оксида графена зависит от энергетического потока поглощаемого веществом, который в наших режимах равен[1]

$$EF \approx \frac{fE_{pulse}}{vD} \quad (1)$$

где  $f$  – частота импульсов,  $E_{pulse}$  – энергия одиночного импульса,  $v$  – скорость сканирования лазерного луча и  $D$  – диаметр пучка.

Размеры кристаллитов лазерно восстановленного оксида графена (rGO) могут быть оценены методами рамановской спектроскопии. На рисунке 1 представлены примеры спектров комбинационного рассеяния GO и rGO, полученного при помощи наносекундного лазерного излучения инфракрасного диапазона, полученные в работе Станислава Евлашина и соавторов [1]. Пик G спектра комбинационного рассеяния соответствует кристаллическому графену, а D – свидетельствует о наличии в образце различных структурных беспорядков, примесей, в частности оксидных групп. Было установлено, что соотношение интенсивностей пиков  $\frac{I_D}{I_G}$  обратно пропорционально размерам кристаллитов графена  $L_a$  [11]

$$L_a(\text{нм}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

где  $\lambda_l$  – длина волны лазера в нанометрах.

В описанной работе [1], как видно из графиков (Рис. 1), размеры кристаллитов образцов после воздействия наносекундных лазерных импульсов ощутимо увеличились. Оценённый размер кристаллитов графена GO составлял около 18 нм, когда для rGO 88 нм.

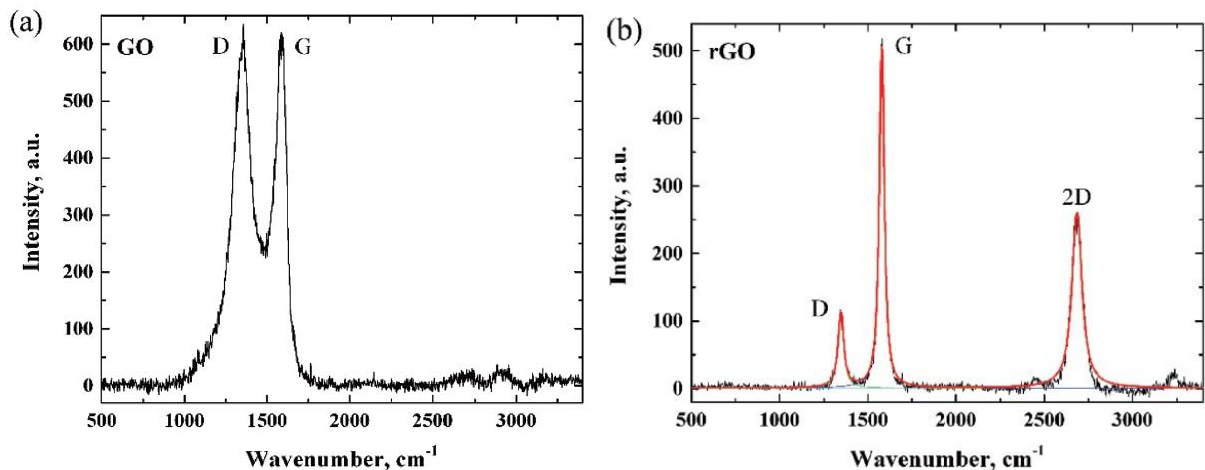


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния GO (a) и rGO (b), полученного при помощи облучения наносекундными лазерного импульсами ИК-диапазона. Изображение из статьи [1].

### 1.3 Исследования rGO и его применение

Лазерно восстановленный оксид графена имеет широкое применение Гу Мин с соавторами в своей работе исследовали нелинейные оптические эффекты в плёнках оксида графена и их изменение при непрерывном увеличении потока энергии лазерного излучения [12]. В их работе величина плотности потока восстанавливающего лазерного излучения увеличивалась с 0,03 до 57,3 мкДж/см<sup>2</sup>. Изменение нелинейных свойств при этом можно разделить на четыре стадии. При потоке энергии до 15,9 мкДж/см<sup>2</sup> (стадия I) происходит насыщаемое поглощение, на что указывает кривая безапертурного Z-сканирования (рис. 2b). При дальнейшем увеличении плотности потока до 32 мкДж/см<sup>2</sup> (стадия II) наблюдается оптическое ограничение, и кривая Z-сканирования представляет собой яму (рис. 2c). С увеличением плотности потока энергии от 32 до 50 мкДж/см<sup>2</sup> (стадия III) наблюдаются нелинейные отклики. Кривая Z-сканирования расширяется (рис. 2d), что свидетельствует о начале восстановления оксида графена. Таким образом, можно говорить о пороговом значении плотности потока энергии для начала восстановления. При значении плотности потока больше 50 мкДж/см<sup>2</sup> (стадия IV) образуется rGO, на что указывает появление полосы 2D в рамановском спектре (черная полоса на рис. 2f). Кривая безапертурного Z-сканирования при этом продолжает расширяться (рис. 2e).

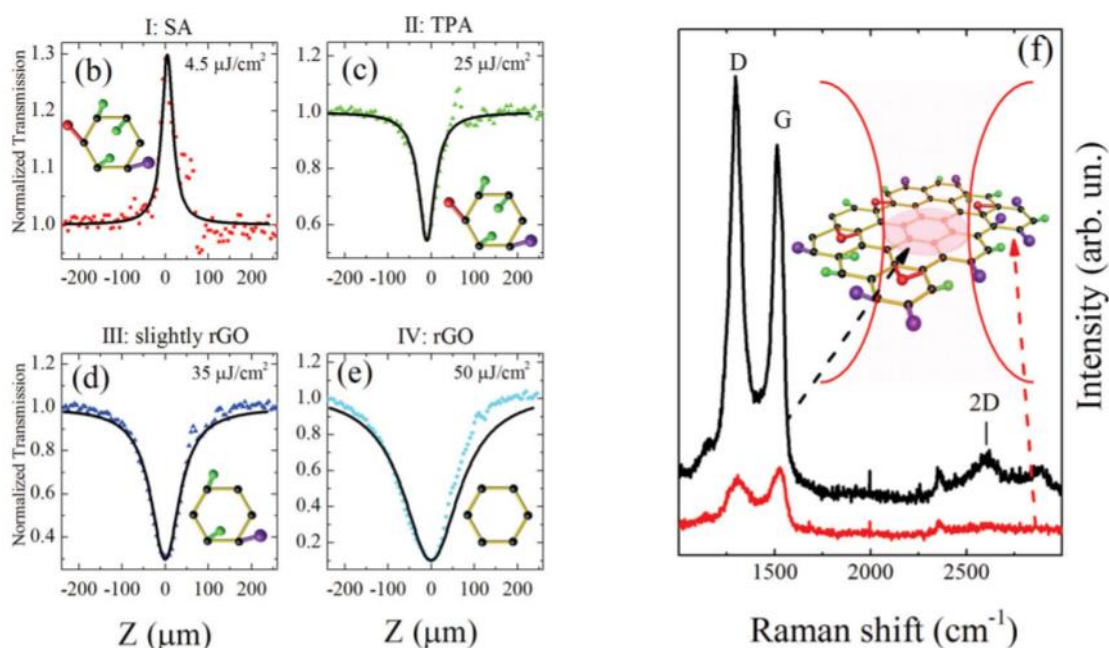


Рис. 2 (b-e) Графики безапертурного Z-сканирования на стадиях (I-IV), (f) рамановский спектр rGO (стадия IV) [12]

Также в ходе восстановления GO происходит смена знака нелинейной части показателя преломления  $n_2$ , что видно из графиков апертурного Z-сканирования (рис. 3 a-d). На первых двух стадиях пик следует за долиной, что свидетельствует о положительном  $n_2$ , затем после переходной третьей

стадии на четвёртой  $n_2$  становится отрицательным (долина следует за пиком).

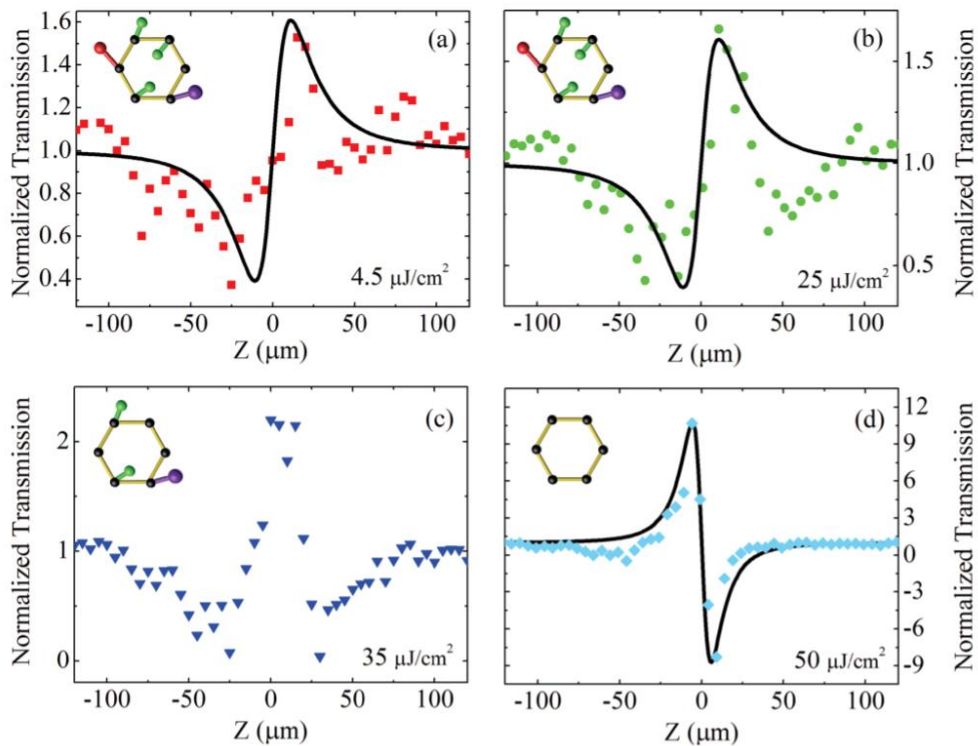


Рис. 3 Графики апертурного Z-сканирования на стадиях (I-IV) [12]

В результате во время перехода от GO к rGO нелинейную часть показателя преломления можно настраивать путем регулировки входной плотности лазерного излучения.

Эта группа также представила тонкую (около 200 нм) плоскую линзу GO, произведённую при помощи лазерного восстановления.[13] Плоская линза была изготовлена в пленке GO путем записи субмикрометровых концентрических колец лазером, преобразуя пленку GO в rGO. Поскольку толщина пленки, показатель преломления и коэффициент пропускания rGO настраиваются путем регулировки мощности лазера, плоская линза может быть рассчитана на модуляцию как амплитуды, так и фазы. Плоская линза демонстрирует эффективность фокусировки 32% для диапазона длин волн от 400 до 1500 нм.



## Глава 2

### Математическая модель процесса лазерного восстановления оксида графена

Восстановление оксида графена, снижение доли невосстановленного оксида графена зависит от поглощения энергии единицей поверхности, а соответственно от температуры нагрева плёнки. Для оценки температуры пленки ГО во время восстановления воспользуемся следующей моделью. Плёнку представим как однородную бесконечную среду с равномерно излучающим цилиндрическим источником. Начальное распределение температуры равномерное. Такой выбор модели объясняется тем, что диаметр лазерного пучка значительно меньше характерного размера образца. Модель использует следующие начальные параметры: коэффициент теплопередачи  $\kappa = 0.02 \frac{\text{Вт}}{\text{см}\cdot\text{К}}$ , плотность  $\rho = 1.8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ , удельная теплоёмкость  $c_v = 0.71 \frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ . Радиус пучка  $R = 27 \text{ мкм}$ , плотность теплового потока  $J_s = 2.95 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ , что соответствует мощности лазера  $P = 2 \text{ Вт}$ . Плотность, коэффициент теплопередачи, теплоёмкость выбраны для невосстановленного оксида графена, в процессе восстановления происходят значительные структурные преобразования, ведущие к изменению этих параметров, поэтому данная модель описывает распределение температуры во время первых лазерных импульсов. Для данной модели решается уравнение теплопроводности:

$$a\Delta T(x, y, t) + q = \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} \quad (3)$$
$$a = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho c_v}}$$
$$q = \frac{2J_s}{\rho c_v R} H(R - \sqrt{x^2 + y^2})$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности,  $\rho$  – плотность плёнки,  $c_v$  – удельная теплоёмкость,  $J_s$  – плотность теплового потока,  $R$  – радиус лазерного пучка, а  $H()$  – функция Хевисайда.

Уравнение теплопроводности решается методом функции Грина, что приводит к следующему результату:

$$U(x, y, t) = \theta_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \left( \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \right)^3 e^{-\frac{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2}{4a^2 t}} + \frac{2J_s}{\rho c_v R} \int_0^t d\tau \int_{-R}^R d\eta \int_{-\sqrt{R^2-\eta^2}}^{\sqrt{R^2-\eta^2}} d\xi \left( \frac{1}{2a\sqrt{\pi(t-\tau)}} \right)^3 e^{-\frac{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2}{4a^2(t-\tau)}}$$

Интегралы в выражении выше берутся численным методом в программной среде MATLAB. Рассчитанное распределение температуры представлено на рис. 4

Согласно расчётам в рамках выбранной модели температура плёнок в максимуме достигает порядка 2970 К.

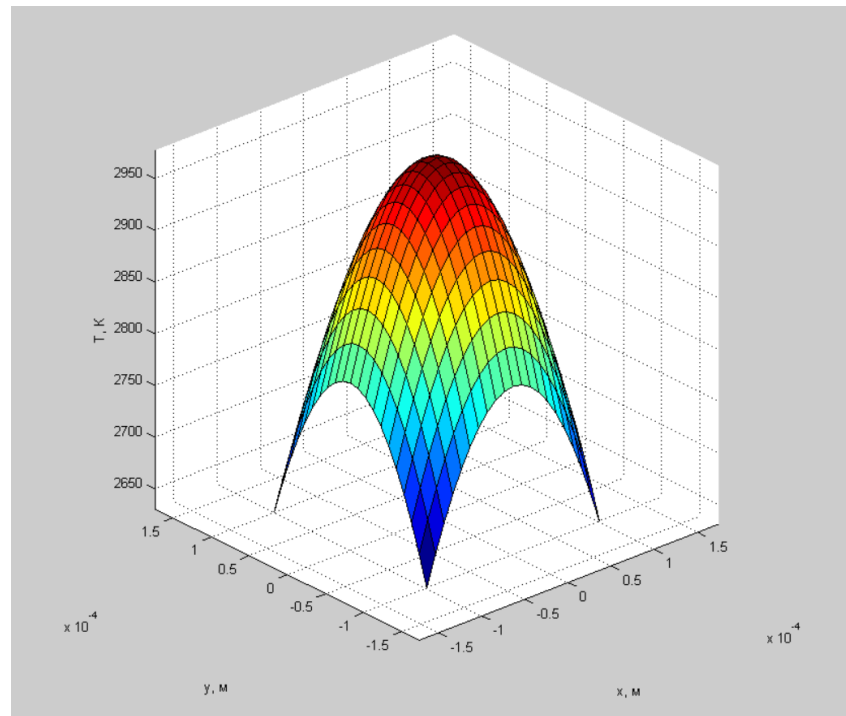


Рис. 4 Теоретическое распределение температуры плёнок, полученное решением уравнения (3).

Так же были оценены распределения температуры плёнок для тех же начальных параметров, но разных мощностей лазера. На их основании был построен график зависимости максимальной температуры плёнок от мощности излучения. (Рис. 5)

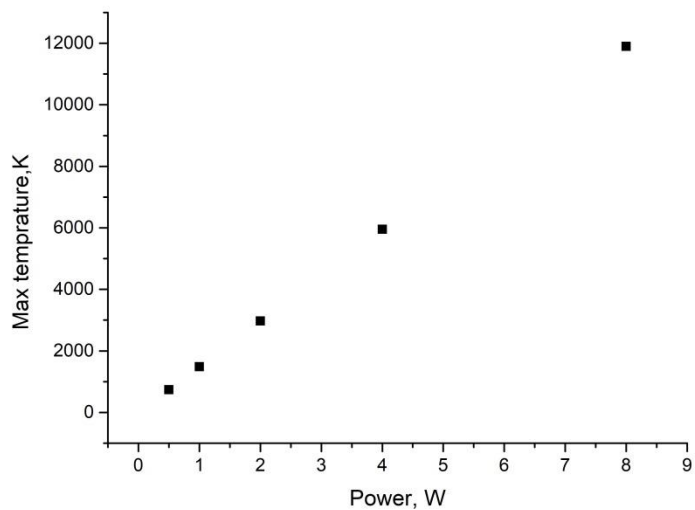


Рис. 5 Теоретическая зависимость максимальной температуры плёнок от мощности излучения лазера.

## Глава 3

### Экспериментальная часть

В качестве образцов использовался оксид графена, полученный по методу Хаммерса окислением графита Timcal Timrex KS 15. В качестве подложек использовалось предметное стекло 26x76x1 мм.

Лазерное восстановление плёнок проводилось при помощи иттербиевого импульсно-волоконного лазера Raucus P20QB с длиной волны 1.06-1.085 мкм. Частота импульсов изменялась в диапазоне 20-80 кГц при скоростях сканирования 800 и 1200 мм/с. Энергия одиночного импульса равнялась 1 мДж при длительности импульса 120 нс. Диаметр пучка в фокусе составлял 54 мкм. Плёнки GO были микроструктурированы лазерным лучом, и таким образом обработанные участки были восстановлены до rGO.

Полученные образцы диспергировались при помощи ультразвуковой обработки в водном растворе на протяжении 5, 10 и 20 минут.

#### 3.1 Экспериментальная установка для Z-сканирования

Анализ нелинейных оптических свойств полученных растворов наночастиц проводился при помощи апертурного и безапертурного Z – сканирования. Лазерный луч мощностью 0.1 Ватт и длиной волны 505 нм, проходя через собирающую линзу с фокусным расстоянием 10 см, фокусируется на образце. Затем свет, проходя через диафрагму (при апертурном измерении) попадает на фотодатчик. Образец в ходе измерения сдвигается на 0.5 мм вдоль оптической оси Z.

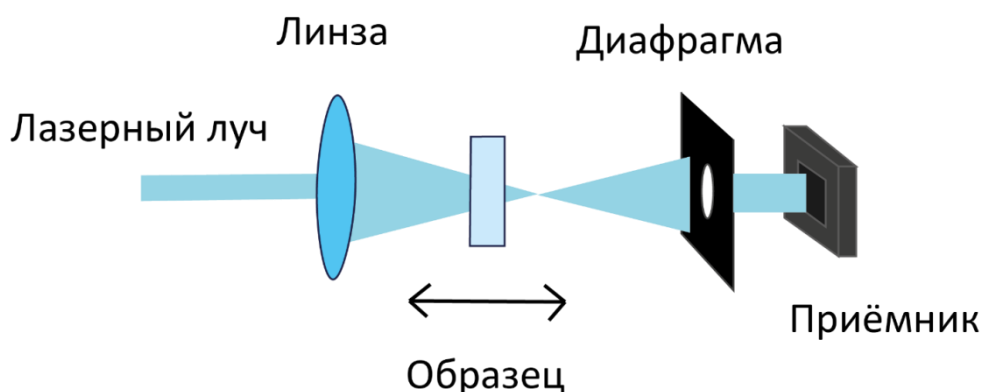


Рис. 6 Схема установки для Z-сканирования

#### 3.2. Расчёт коэффициента двухфотонного поглощения $\beta$ и нелинейной части показателя преломления $n_2$ полученных образцов

При апертурном измерении фотодатчик измеряет долю интенсивности, прошедшую через диафрагму. Если пучок испытывает какой-либо нелинейный сдвиг фазы из-за образца, когда он перемещается через фокальную область, то доля света, падающего на детектор, будет меняться

из-за линзы Керра, генерируемой в материале интенсивным лазерным лучом. В этом случае измеряемый сигнал, будет иметь пик и впадину.

Положение вершины и впадины относительно оси  $Z$  зависит от знака нелинейного фазового сдвига,  $\Delta\varphi_0$ .

Если фазовый сдвиг положителен (то есть происходит самофокусировка), то пик будет следовать за впадиной. Если фазовый сдвиг отрицателен, то впадина будет следовать за пиком (то есть самофокусировкой). Величина фазового сдвига может быть определена из выражения для аппроксимационной кривой[14]

$$I(z, \Delta\Phi_0) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (4)$$

где

$$x = \frac{z}{z_0}$$

$z_0$  – дифракционная длина пучка в фокусе

Затем нелинейную часть показателя преломления  $n_2$  можно определить по сдвигу фаз, используя соотношение:

$$n_2 = \frac{\lambda \Delta\Phi_0}{2\pi I_0 L_{eff}} \quad (5)$$

На рис. 7 приведен пример апертурного измерения и рассчитанное значение нелинейной части показателя преломления  $n_2$ . По очередности пика и впадины на графике, можно судить, что пучок претерпевает отрицательный фазовый сдвиг.

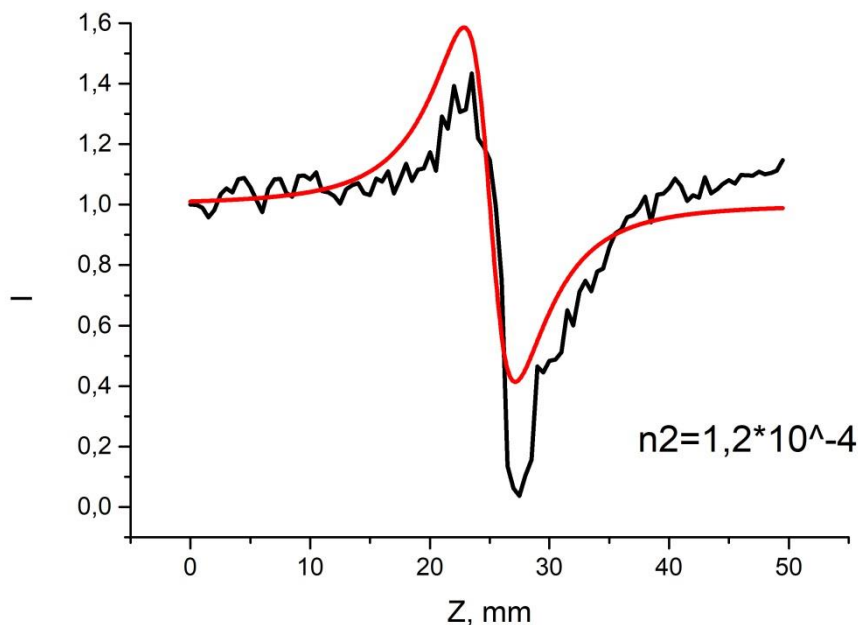


Рис. 7. Нормированная кривая (черная) апертурного Z-сканирования образца, восстановленного при частоте лазерных импульсов 40 кГц, скорости сканирования 1200 мм/с и времени диспергирования 10 минут и кривая аппроксимации (красная).

Поскольку при безапертурном измерении образец проходит через фокальную область луча, в отсутствие диафрагмы датчик измеряет общую интенсивность излучения прошедшего через образец. В таком случае отклонение в общей интенсивности передаваемого излучения должно быть связано с многофотонным поглощением. В пределе, когда многофотонные эффекты ограничены двухфотонным поглощением, нормализованное изменение интенсивности проходящего излучения может быть аппроксимировано следующим уравнением:

$$\Delta T(z) \approx \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (6)$$

где

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff}$$

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha}$$

$\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения,  $I_0$  – максимальная интенсивность в фокусе,  $L$  – толщина образца,  $L_{eff}$  – эффективная толщина образца,  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения.

На рис. 8 приведен пример безапертурного измерения и рассчитанное значение коэффициента двухфотонного поглощения.

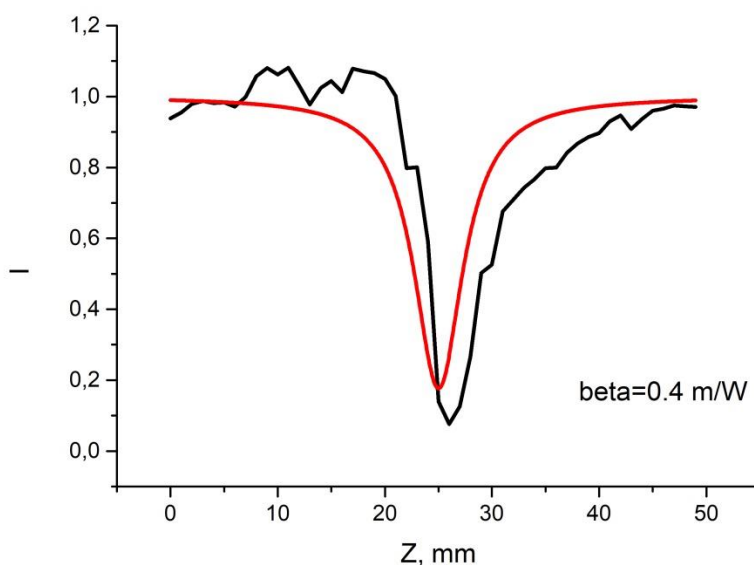


Рис. 8. Нормированная кривая (черная) безапертурного Z-сканирования образца, восстановленного при частоте лазерных импульсов 80 кГц, скорости

сканирования 800 мм/с и времени диспергирования 5 минут и кривая аппроксимации (красная).

В ходе проведения работы варьировались частота импульсов и скорость сканирования луча. В наших режимах поток энергии излучения, поглощаемый веществом, в соответствии с формулой (1) при фиксированных  $E_{pulse} = 1$  мДж и  $D = 54$  мкм варьировался в диапазоне 60 – 190 Дж/см<sup>2</sup>. Для образцов, восстановленных при соответствующих потоках энергии, были рассчитаны нелинейная часть коэффициента преломления  $n_2$  и коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta$ . Соответствующие результаты представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты двухфотонного поглощения  $\beta$

Частота, кГц - Скорость сканирования, мм/с	Поток энергии, Дж/(см <sup>2</sup> )	Время диспергирования, мин	$\beta$ , м/Вт
50-800	115,7	5	0,00817
80-1200	123,5	20	0,03743
80-800	185,2	5	0,39130
		20	0,23818

Таблица 2. Рассчитанные нелинейные части коэффициента преломления  $n_2$

Частота, кГц - Скорость сканирования, мм/с	Поток энергии, Дж/(см <sup>2</sup> )	Время диспергирования, мин	$n_2$ , см <sup>2</sup> /Вт
40-1200	61,7	10	0,000372
60-1200	92,6	10	0,000656
80-1200	123,5	20	0,000328
80-800	185,2	5	0,000107
		10	0,000213
		20	0,000383

## Выводы

В ходе проведения работы:

1. Была построена математическая модель процесса лазерного восстановления оксида графена, показавшая, что в рамках модели распределение температуры носит Гауссов характер, максимальная температура, которого порядка 3000 К. Построен график зависимости максимальной температуры плёнок от мощности лазера.
2. Изготовлены образцы оксида графена, восстановленного при различных значениях частоты следования лазерных импульсов и скорости сканирования луча. Изготовлены растворы наночастиц при различных временах диспергирования.
3. Методами Z – сканирования получены значения нелинейности третьего порядка показателя преломления и коэффициенты двухфотонного поглощения, совпадающие по порядку величины с ожидаемыми.

## Список литературы

- 1) Stanislav A. Evlashin, Sergey E. Svyakhovskiy et. al. // Adv. Mater. Interfaces 2018, 5, 1800737
- 2) Stanislav Evlashin, Pavel Dyakonov, et. al. // Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 28880–28887
- 3) Z. Wei, et al. // Science 2010, 328, 1373
- 4) S. Stankovich et al. // Carbon 45 (2007) 1558–1565
- 5) D. Voiry, et al. // Science 2016, 353, 1413
- 6) Brodie, B // Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905). 1859-01-01. 10:11–12
- 7) William S. Hummers Jr. and Richard E. Offerman // J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 6, 1339
- 8) Y. Zhou, et al.//, Adv. Mater. 2010, 22, 67
- 9) Z. Wan, et al. Adv. Mater. Technol. 2018, 3, 1700315
- 10) A. M. Dimiev, J. M. Tour, ACS Nano 2014, 8, 3060
- 11) L. G. Cançado, et al. // Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 163106
- 12) M. Gu et al. // Adv. Mater. 2014, 26, 2699
- 13) M. Gu et al. // Nat. Commun. 2015,6, 8433
- 14) Sheik-Bahae, Met al. // IEEE., J. Quantum Electron., 26, 760 (1990)