

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΗΛΙΑΣ

ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΑΛΜΟΥ ΦΩΤΟΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

I Ω ANNINA, 2024

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 16/10/2024 από την εξεταστική επιτροπή:

- Λοιδωρίκης Ελευθέριος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων
- Παπαγεωργίου Δημήτριος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Νικόλαος Καλφαγιάννης, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

The best that most of us can hope to achieve in physics

is simply to misunderstand in a deeper level.

–Wolfgang Pauli

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για οπτικές και οπτοηλεκτρονικές τεχνολογικές εφαρμογές όπου οι διεγερμένοι φορείς χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ή την διαμόρφωση του φωτός. Διατάξεις οι οποίες εκμεταλλεύονται το φαινόμενο της κορεσμένης απορρόφησης του γραφενίου θα μπορούσαν να βρουν ευρεία χρήση στην επικοινωνία δεδομένων, στα ηλεκτρονικά υψηλών συχνοτήτων και σε διάφορες εφαρμογές λέιζερ.

Οι μοναδικές ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητές του, καθώς και η διέγερση των φορέων στο γραφένιο παρουσιάζουν συναρπαστικά φυσικά φαινόμενα. Η αλληλεπίδραση φωτός με τους φορείς δημιουργεί μία εκτός θερμικής ισορροπίας κατανομή, η οποία οδηγεί στο μη-γραμμικό φαινόμενο της κορεσμένης απορρόφησης. Αυτοί οι εκτός θερμικής ισορροπίας φορείς εν τέλει θερμαίνονται σε χρόνο (<100 fs) σε μία κατανομή Fermi-Dirac σε ανεβασμένη θερμοκρασία, και στη συνέχεια απάγει την θερμότητά της εκπέμποντας φωνόνια (<3 ps). Προσεγγίζουμε το πρόβλημα μέσω της προσέγγισης της αργάμεταβαλλόμενης περιβάλλουσας (slowly varying envelope approximation) και λύνουμε τις εξισώσεις που διέπουν τη δυναμική των φορέων χρησιμοποιώντας το μοντέλο των δύο θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα διερευνούμε τη δυναμική των φορέων υπό ακτινοβόληση με ισχυρούς παλμούς φωτός, χρονικής κλίμακας των ~ ps.

Για την ανάπτυξη της εφαρμογής συνδυάζουμε την ελεγχόμενη ηλεκτρο-απορροφητικότητα του γραφενίου με τον υψηλό παράγοντα ποιότητας Q μιας οπτικής κοιλότητας Bragg, και εκμεταλλευόμαστε τον μηχανισμό της κρίσιμης σύζευξης σε μήκος κύματος $\lambda \approx 1550$ nm για να ενισχύσουμε την απορρήφηση του γραφενίου, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε μη-γραμμικά φαινόμενα. Συνεπώς, το υπό μελέτη σύστημα σε λειτουργεία ανάκλασης προκαλεί στον εξερχόμενο παλμό να σπάσει σε δύο ή και τρεις δευτερεύουσες κορυφές, ενώ σε λειτουργία διέλευσης έχει ως αποτέλεσμα ο εξερχόμενος παλμός να στενέψει ως προς την χρονική του διάρκεια. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αξιοποιηθεί ως εργαλείο στην μελέτη της υπερταχείας δυναμικής των φορέων του γραφενίου (~ fs), μετρώντας την απόκριση των εξερχόμενων παλμών.

Abstract

In recent years, there has been an increasing interest in optical and optoelectronic technological applications where hot carriers are utilized to detect or manipulate light. Graphene-enabled saturable absorption systems could find widespread use in data communication, high-frequency electronics, mode-locking, and other laser applications.

Hot charge carriers in graphene exhibit fascinating physical phenomena. The interaction of light with charge carriers creates an out-of-equilibrium distribution, leading to the nonperturbative nonlinear phenomenon of saturable absorption. These non - equilibrium carriers thermalize on an ultrafast timescale (< 100 fs) to a hot Fermi-Dirac distribution. This distribution subsequently cools down by emitting phonons (< 3 ps). We approach this problem using the Slow-Varying-Envelope Approximation (SVEA) and solve the equations governing graphene's electronic dynamics with the Two-Temperature Model. Specifically, we investigate graphene's electron dynamics under high-intensity ps-scale pulses.

We combine the electro-absorption tunability of graphene with the high-Q factor of a Bragg photonic cavity to exploit the critical coupling phenomenon at $\lambda \approx 1550$ nm, enhancing graphene's absorption and leading to nonlinear phenomena. Consequently, the system under investigation in reflection mode causes the incident pulse to break up into two or three secondary peaks (extreme pulse shaping). In transmission mode, it results in a narrower outgoing pulse (pulse shaping). These responses can be utilized as probes for investigating graphene's ultrafast dynamics (~fs) by measuring the response of outgoing ps pulses.

Σύνοψη

Το πρώτο κεφάλαιο περιέχει μια γενική εισαγωγή στο γραφένιο. Αρχικά γίνεται μία σύντομη αναφορά σχετικά με την απομόνωσή του, μελετάται η κρυσταλλική δομή του και η ενεργειακή σχέση διασποράς του μέσω της προσέγγισης του ισχυρού δεσμού (tight binding). Ακολουθεί η μελέτη του εμπλουτισμού του γραφενίου, η περιγραφη των φορέων του (ηλεκτρονίων και οπών) σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας μέσω της κατανομής Fermi-Dirac και τέλος η ενέργεια και η θερμοχωρητικότητά τους.

Το δεύτερο κεφάλαιο αφορά την αλληλεπίδραση του γραφενίου με το φως και διερευνώνται όλα τα στάδια της ακτινοβόλησης (από την απορρόφηση φωτονίων στο σύστημα των ηλεκτρονίων και την αύξηση της θερμοκρασίας τους μέχρι την απαγωγή θερμότητας από το σύστημα και την επαναφορά του στην αρχική κατάσταση) καθώς και οι εξισώσεις που διέπουν αυτή τη διαδικασία. Γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια της αγωγιμότητας και της απορόφησιμότητας του γραφενίου λόγω ενδοζωνικών και διαζωνικών ενεργειακών μεταβάσεων των φορέων και των μηχανισμών σκέδασης που οδηγούν τη θάλασσα των ηλεκτρονίων σε νέα θερμοδυναμική ισορροπία σε ανεβασμένη θερμοκρασία. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι φωτοδιεγερμένοι φορείς (φορείς εκτός θερμικής ισορροπίας) οι οποίοι περιγράφονται από μία κατανομή Lorentz γύρω από το μήκος κύματος φωτοδιέγερσης και η δημιουργία τους οδηγεί στο φαινόμενο της κορεσμένης απορρόφησης. Έπειτα παρουσιάζονται αναλυτικά οι τρόποι απαγωγής θερμότητας μέσω σκέδασης των ηλεκτρονίων με τα οπτικά και ακουστικά φωνόνια του κρυστάλλου. Επιπλέον αναπτύσσεται το βασικό υπολογιστικό εργαλείο - το μοντέλο των δύο θερμοκρασιών (Two Temperature Model) - το οποίο περιέχει όλες τις εξισώσεις που διέπουν τη δυναμική των φορέων και παρουσιάζονται οι κύκλοι αυτόσυνέπειας των λύσεων. Κλείνοντας το κεφάλαιο μελετήσαμε τον χρόνο χαλάρωσης των ηλεκτρονίων.

Το τρίτο κεφάλαιο περιέχει τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των εξισώσεων του αριθμητικού μοντέλου. Αρχικά γίνέται η περιγραφή της γενικής περίπτωσης της μεθόδου μήτρας μεταφοράς επίπεδων κυμάτων (Transfer Matrix Method) από ένα επιστοίβαγμα οπτικών πλακιδίων και στη συνέχεια η ειδική περίπτωηση της συνθήκης ολικής ανάκλασης περιοδικής διάταξης αποτελούμενη από καθρέπτες Bragg. Επιπλέον γίνεται η ανασκόπηση της μεθόδου Runge-Kutta 4^{ης} τάξης η οποία αποτελέι βασικό εργαλείο για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων του προβλήματος. Τέλος, περιγράφεται ο σύνθετος κανόνας Simpson που χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση των ολοκληρωμάτων του προβλήματος.

Το τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο ξεκινά με την μελέτη της φωτονικής κοιλότητας καθώς και την εισαγωγή του γραφενίου σε αυτή. Διερευνώνται διατάξεις με πολλαπλές περιόδους καθρεπτών Bragg και γίνεται η επλογή της καταλληλότερης έτσι ώστε να επιτευχθεί η συνθήκη της κρίσιμης σύζευξης (Critical Coupling Mode) σε ένα σύστημα ανάκλασης-διέλευσης (Double Port System). Στη συνέχεια εξετάζουμε τις περιπτώσεις απόκρισης της διάταξης για την (διαμόρφωση ανακλώμενου και διερχόμενου παλμού) ως προς τις διάφορες παραμέτρους του γραφενίου, όπως ενέργεια Fermi και χρόνο χαλάρωσης των ηλεκτρονίων καθώς και για παραμέτρους της πηγής φωτός όπως μήκος κύματος και ένσταση της ακτινοβολίας. Τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη εργασία.

Περιεχόμενα

1	Το γ	ραφένιο και οι ηλεκτρονικές ιδιότητές του	1
	1.1	Ηλεκτρονική διάταξη του άνθρακα	1
	1.2	Ιστορική αναδρομή της μελέτης του γραφενίου	1
	1.3	Κρυσταλλική- Ατομική δομή του γραφενίου	2
	1.4	Πυκνότητα ηλεκτρονίων	6
	1.5	Εμπλουτισμός γραφενίου	7
	1.6	Φορείς και χημικό δυναμικό σε θερμική ισορροπία	8
	1.7	Ενέργεια και Θερμοχωρητικότητα των φορέων	10
2	Αλλ	ηλεπίδραση του γραφενίου με το φως	12
	2.1	Αγωγιμότητα	13
		2.1.1 Ενδοζωνική αγωγιμότητα	14
		2.1.2 Διαζωνική αγωγιμότητα	14
		2.1.3 Διηλεκτρική συνάρτηση και απορρόφηση του γραφενίου	16
	2.2	Θέρμανση των φορέων	16
		2.2.1 Σκεδάσεις ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων	16
	2.3	Δημιουργία φωτοδιεγερμένων φορέων	18
		2.3.1 Κορεσμένη απορρόφηση	21
	2.4	Τρόποι απαγωγής θερμότητας στο γραφένιο	23
		2.4.1 Οπτικά φωνόνια	24

		2.4.2	Ακουστικά φωνόνια	25
	2.5	Απορρ (Two T	όφηση φωτός και δυναμική των φορέων - Το μοντέλο των δύο θερμοκρασιών Temperature Model)	26
	2.6	γισμός συνολικού χρόνου χαλάρωσης των ηλεκτρονίων $ au_{eff}$	29	
		2.6.1	Υπόθεση ακτινοβόλησης από πηγή CW	30
3	Υπο	λογιστιι	κές Μέθοδοι	32
	3.1	Trasfer	Matrix Method	32
		3.1.1	Πίνακας διεπιφάνειας	33
		3.1.2	Πίνακας μεταφοράς	34
		3.1.3	Πίνακας μετάβασης	34
		3.1.4	Συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης	34
		3.1.5	Απορρόφηση ακτινοβολίας	35
		3.1.6	Περιοδική Διάταξη Πλακιδίων	36
	3.2	Η μέθο	οδος Runge-Kutta 4 ^{ης} τάξης	38
	3.3	Σύνθετ	ος κανόνας Simpson	40
4	Ανά	πτυξη εσ	ραρμογής	41
	4.1	Δημιου	ρργία οπτικής κοιλότητας	41
	4.2	Εισαγα	υγη γραφενίου στην κοιλότητα	44
		4.2.1	Θεωρία κρίσιμης σύζευξης (Critical Coupling theory)	44
	4.3	Εύρεσι	η κατάλληλης διάταξης για την εφαρμογή	46
	4.4 Διαμόρφωση παλμού σε σύστημα ανάκλασης-διέλευσης (Pulse shaping system)		οφωση παλμού σε σύστημα ανάκλασης-διέλευσης (Pulse shaping in Double-port	50
	4.5	Λειτου	ργία ανάκλασης (Reflectance Mode)	53
		4.5.1	Pulse shaping με την εισερχόμενη ένταση ακτινοβολίας	53
		4.5.2	Pulse shaping για εφαρμογές	54
		4.5.3	Pulse shaping για θεμελιώδεις μελέτες	57

4.6	Λειτουργία διέλευσης (Transmittance mode)	60
4.7	Συμπεράσματα	64

Κεφάλαιο 1

Το γραφένιο και οι ηλεκτρονικές ιδιότητές του

1.1 Ηλεκτρονική διάταξη του άνθρακα

Ο άνθρακας ανήκει στην κορυφή της IV_A ομάδας του περιοδικού πίνακα και είναι το έκτο στοιχείο. Συμβολίζεται με το γράμμα C και το πιο άφθονο ισότοπό του είναι ο ${}_{6}^{12}$ C, ο οποίος έχει 6 νετρόνια και 6 πρωτόνια στον ατομικό του πυρήνα. Κάθε άτομο περιβάλλεται από 6 ηλεκτρόνια και η βασική του ηλεκτρονιακή διάταξη είναι η εξής: $1s^22s^22p^2$. Τα δύο ηλεκτρόνια που είναι ισχυρά συνδεδεμένα στον πυρήνα βρίσκονται στο 1s τροχιακό ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια που είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα βρίσκονται στο 1s τροχιακό ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια που είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα βρίσκονται στα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά. Προκειμένου να σχηματίσει δεσμούς με άλλα άτομα, είναι προτιμότερο ενεργειακά τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του άνθρακα να κατανεμηθούν στα 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ τροχιακά [1, 2].Οι κυματοσυναρτήσεις τους μπορούν εύκολα να αναμειχθούν αλλάζοντας την κατανομή των 2s και 2p ατομικών τροχιακών καθώς και την ενέργεια σύνδεσης με γειτονικά άτομα. Η ανάμειξη αυτή ονομάζεται sp^n υβριδισμός. Ο άνθρακας μπορεί να εμφανίσει sp υβριδισμό, ο οποίος σχηματίζει τετραεδρικές δομές [1, 2].

1.2 Ιστορική αναδρομή της μελέτης του γραφενίου

Το γραφένιο διερευνήθηκε για πρώτη φορά θεωρητικά από τον Philip P. Wallace το 1947 ως αφετηρία για την κατανόηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του 3D γραφίτη [3].

Το 2004 έγινε ένα σημαντικό βήμα για την πρόοδο της επιστήμης του γραφενίου καθώς ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov, από το Πανεπιστήμιο του Manchester σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τεχνολογίας στην Chernogolovka της Ρωσίας, κατάφεραν να απομονώσουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη με την μέθοδο μηχανικής αποφλοίωσης [4]. Οι ερευνητές εκτός από την επιτυχή παραγωγή γραφενίου ξεκίνησαν να ανακαλύπτουν τις μοναδικές ιδιότητες του υλικού, ενώ μόλις ένα χρόνο αργότερα, επιβεβαίωσαν ότι οι φορείς αγωγιμότητας πάνω στο υλικό που κατασκεύασαν κινούνται βαλλιστικά ακολουθώντας την εξίσωση Dirac [5].Η εξίσωση Dirac μελετήθηκε πρώτα από τους Gordon W. Semenoff, David P. DeVincenzo και Eugene J. Mele. Ο Se-



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση ενός στρώματος γραφενίου.

menoff μάλιστα τόνισε την εμφάνιση του ηλεκτρονιακού επιπέδου Landau σε μαγνητικό πεδίο ακριβώς στο σημείο Dirac του γραφενίου [6, 7, 8].

Φυσικά δεν υπάρχει τίποτα σχετικιστικό σε ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από άτομα άνθρακα, αλλά κάτω από την επίδραση του περιοδικού δυναμικού του κρυστάλλου του γραφενίου δημιουργούνται εν δυνάμει σωματίδια τα οποία σε χαμηλές ενέργειες περιγράφονται καλύτερα από μια σχετικιστική εξίσωση [9]. Τα σωματίδια αυτά συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρόνια τα οποία έχουν απωλέσει την μάζα ηρεμίας τους και ονομάζονται άμαζα Dirac φερμιόνια. Για τον λόγο αυτό και τα σημεία K και K΄ της ζώνης Brillouin καλούνται και σημεία Dirac. Προκύπτει λοιπόν η δυνατότητα μελέτης φαινομένων τόσο της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής όσο και φαινομένων όπως το κβαντικό φαινόμενο Hall και το παράδοξο Klein [10, 11]. Επίσης το γραφένιο παρουσιάζει πολύ υψηλή ευκινησία φορέων [12], υψηλή θερμική αγωγιμότητα [13] και ισχυρή μηχανική αντοχή [14]

To 2010 οι Novoselov και Geim βραβεύτηκαν με το νόμπελ φυσικής για την εργασία τους πάνω στην κατασκευή και μελέτη του γραφενίου.

1.3 Κρυσταλλική- Ατομική δομή του γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα. Το μήκος του δεσμού C-C είναι α_0 =1.42Å ενώ κάθε άτομο σχηματίζει τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα. Τρεις ισχυρούς σ δεσμούς με άλλα τρία άτομα του επιπέδου, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου και έναν π δεσμό εκτός του επιπέδου, ο οποίος προσδίδει στο γραφένιο τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητές του και μας ενδιαφέρει στη παρούσα εργασία. Το π μοριακό τροχιακό αποτελεί ένα ζεύγος από συμμετρικούς λοβούς με κατεύθυνση κατά μήκος του κάθετου άξονα στο επίπεδο, σε αντίθεση με τα σ μοριακά τροχιακά τα οποία βρίσκονται κατά μήκος του οριζόντιου άζονα στο επίπεδο [15].



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της υβριδικής δομής sp^2 ενός ατόμου άνθρακα που αποτελεί μέρος εξαγωνικού πλέγματος. Τα π τροχιακά καθενός εξαγώνου περιβάλλουν τα έξι άτομα άνθρακα και αλληλεπικαλύπτονται.

Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα Α και Β όπως απεικονίζεται στο σχήμα.



Σχήμα 1.3: Αριστερά: Το εξαγωνικό πλέγμα ανθράκων και τα μοναδιαία διανύσματα του πραγματικού χώρου. Δεξιά: Τα αντίστοιχα διανύσματα του πλέγματος του αντίστροφου χώρου k [16]

Τα διανύσματα $\vec{a_i}$ του σχήματος 1.3 είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του κρυσταλλικού πλέγματος ενώ τα δ_i είναι τα διανύσματα που ενώνουν ένα άτομο με τους κοντινότερους γείτονες του. Λόγω του ότι η εσωτερική γωνία κανονικού εξαγώνου είναι 120° προκύπτουν τα εξής :

$$\vec{a_1} = \frac{a_0}{2}(3,\sqrt{3})$$
 kat $\vec{a_2} = \frac{a_0}{2}(3,-\sqrt{3})$ (1.1)

Αντίστοιχα για τα δ_i :

$$\vec{\delta_1} = \frac{a_0}{2}(1,\sqrt{3})$$
 , $\vec{\delta_2} = \frac{a_0}{2}(1,-\sqrt{3})$ $\kappa\alpha\iota$ $\vec{\delta_3} = a_0(-1,0)$ (1.2)

Ενώ τα διανύσματα του αντίστροφου χώρου $\vec{b_i}$:

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{a_0}(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)$$
 $\kappa \alpha \vec{b_2} = \frac{2\pi}{a_0}(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1)$ (1.3)

όπου $a_0 = 1.42$ Å

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του ισχυρού δεσμού (tight binding), μπορούμε να περιγράψουμε τη δομή της ενεργειακής ζώνης στο όριο των χαμηλών ενεργειών ($E \le 3$ eV). Η Χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης των π ηλεκτρονίων με τους κοντινότερους και δεύτερους κοντινότερους γείτονες είναι [17]

$$H_{0} = -t \sum_{(i,j),\sigma} (a^{\dagger}_{\sigma}, j b_{\sigma}, j + H.C.)$$
(1.4)

όπου α^{\dagger} (α) είναι οι τελεστές δημιουργίας (καταστροφής) για το Α υποπλέγμα ενώ b^{\dagger} (b) για το Β υποπλέγμα αντοιστοιχα και σ το σπιν του ηλεκτρονίου. Η ενέργεια μετάβασης από το ένα υποπλέγμα στο άλλο e≈ 2.8 eV. Κάνοντας μετασχηματισμό Fourrier οι τελεστές μπορούν να γραφούν στον αντίστροφο χώρο

$$a_{n,\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} a(\vec{k}) \quad \text{kat} \quad b_{n,\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} b(\vec{k}) \tag{1.5}$$

Έτσι η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί στον αντίστροφο χώρο ως εξής:

$$H_0 = -t \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} a^{\dagger}(\vec{k}) & b^{\dagger}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \phi^*(\vec{k}) \\ \phi(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(\vec{k}) \\ b(\vec{k}) \end{pmatrix}$$
(1.6)

όπου

$$\phi(\vec{k}) = e^{ik_x a_0/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a_0/2\sqrt{3}} \cos(\frac{k_y a_0}{2})$$
(1.7)

Διαγωνοποιώντας τη σχέση 1.6 παίρνουμε τη σχέση διασποράς της ενέργειας [3]

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos^2(\frac{\sqrt{3}a_0k_y}{2}) + 4\cos(\frac{3a_0k_x}{2})\cos(\frac{\sqrt{3}a_0k_y}{2})}$$
(1.8)

όπου το + αντιστοιχεί στο υψηλότερης ενέργειας π* αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, ενώ το - στο χαμηλότερο ενεργειακά π δεσμικό μοριακό τροχιακό. Η τελική ενεργειακή διασπορά του 2D γραφενίου, σύμφωνα με την σχέση 1.8, εμφανίζεται στο σχήμα 1.4 σαν συνάρτηση του κυματανύσματος.



Σχήμα 1.4: a) Δομή ενεργειακών ζωνών για ένα εξαγωνικό πλέγμα ανθράκων του γραφενίου που εμφανίζει το επίπεδο που σχηματίζουν τα σημεία Dirac (σημεία Κ και Κ΄) των ατόμων του. (b) Κωνικό ενεργειακό διάγραμμα ενός ατόμου γραφενίου ως συνάρτηση του κυματανύσματος k.

Παρατηρούμε ότι οι ζώνες -αγωγιμότητας και σθένους- ενώνονται σε εξι σημέια της ζώνης Brillouin. Λόγω της καθρεπτικής συμμετρίας του κρυστάλλου μόνο δύο σημέια είναι ισοδύναμα μεταξύ τους Κ και Κ' με τις συντεταγμένες τους στον αντίστροφο χώρο ναι είναι:

$$K = \frac{2\pi}{a_0} (\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}) \quad \text{kat} \quad K' = \frac{2\pi}{a_0} (-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}) \tag{1.9}$$

Σε αυτά τα σημεία η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων μηδενίζεται[9]. Για να εξάγουμε τη σχέση που περιγράφει την κίνηση των φορέων στα σημεία αυτά, αρκεί να αναπτύξουμε την 1.8 σε δυνάμεις του k γύρω από τα σημεία K και K'. Ο πρώτος όρος του αναπτύγματος είναι γραμμικός:

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm \frac{3t\alpha_0}{2} = \pm \hbar u_F |\vec{k}| = \vec{p} \cdot \vec{v_f}$$
(1.10)

Με την ταχύτητα Fermi να δίνεται από:

$$u_F = \frac{\sqrt{3}}{2\hbar} t a_0 \approx 10^6 m/s \tag{1.11}$$

Αν συγκρίνουμε τη σχέση 1.10 με τη σχετικιστική σχέση ενέργειας-ορμής

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \tag{1.12}$$

και θέσουμε το m=0, τότε παρατηρούμε ότι οι σχέσεις 1.10 και 1.12 είναι ανάλογες. Επομένως, τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σα να μην έχουν μάζα ηρεμίας, δηλαδή σχετιστικά - η ορμή τους είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μάζα ηρεμίας τους - χωρίς όμως η u_f να είναι σχετικιστική ($c \approx 300 u_f$).

Η γραμμική σχέση ενέργειας και ορμής προκύπτει από τη συμμετρία του κρυστάλου του γραφενίου. Τα υποπλέγματα Α και Β προσομοιάζουν τη συμμετρία του σπιν (spin) και γι' αυτό το λόγο τα υποπλέγματα αναφέρονται ως ψευδοσπιν (spinor ή valley). Η Χαμιλτονιανή των π ηλεκτρονίων που ακολουθήσαμε πριν παρομοιάζει τα σωματίδια Dirac. Επομένως στο όριο των χαμηλών ενεργειών (1-2 eV), δηλαδή γύρω από τα σημέια K και K', το γραφένιο περιγράφεται από την εξίσωση Dirac:

$$\hbar u_F \sigma \cdot \mathbf{k} \Psi(r) = E \Psi(r) \tag{1.13}$$

Έτσι τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο συμπεριφέρονται σαν άμαζα σωματίδια ή σωματίδια Dirac με ταχύτητες τριακόσιες φορές μικρότερες από αυτή του φωτός, ο κώνος ονομάζεται κώνος Dirac και η μύτη του κώνου σημείο Dirac ($E_F = 0$). Μιλάμε επι της ουσίας για έναν ημιαγωγό μηδενικού χάσματος, που όμως στην E_F έχει μηδενική πυκνότητα ηλεκτρονίων.

1.4 Πυκνότητα ηλεκτρονίων

Ο αριθμός φορέων αγωγιμότητας στο επίπεδο Fermi για T=0 K δίνεται από [18] :

$$N = g_s g_v \int_0^{k_F} \frac{1}{(2\pi/L)^2} d\vec{k}$$
(1.14)

όπου $g_s = g_v = 2$ είναι ο εκφυλισμός λόγω σπιν και ψευδοσπίν αντίστοιχα, k_F η ακτίνα Fermi και $2\pi/L$ ο χώρος που καταλαμβάνει το κάθε σημείο με L τη διάμετρό του.



Σχήμα 1.5: Η σφάιρα Fermi και η ακτίνα Fermi.

Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων μπορεί να παραχθεί από τη σχέση 1.14 ολοκληρώνοντας πάνω στη σφαίρα Fermi:

$$\frac{N}{L^2} = n = 4 \int_0^{k_F} \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2} \Rightarrow n = \frac{k_F^2}{\pi}$$
(1.15)

από την 1.10

$$E = \hbar u_F k \Rightarrow k = \frac{E}{\hbar u_F} \quad \rightarrow \quad dk = \frac{dE}{\hbar u_F}$$
 (1.16)

επομένως έχουμε

$$n = \frac{2}{\pi} \int_0^{E_F} \frac{\epsilon}{(\hbar u_F)^2} d\epsilon \Rightarrow n = \frac{E_F^2}{\pi (\hbar u_F)^2}$$
(1.17)

από την οποία συνεπάγεται

$$E_F = sgn(n)\hbar u_F \sqrt{\pi |n|} \tag{1.18}$$

όπου
 n>0για ηλεκτρόνια και n<0για οπές. Σύμφωνα με το θεώρη
μα Sommerfield, η πυκνότητα καταστάσεων δίνεται:

$$g(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{\pi(\hbar u_F)^2} \tag{1.19}$$

Από τις 1.17, 1.19 προκύπτει η πυκνότητα ηλεκτρονίων συναρτήσει της ενέργειας Fermi (E_F) :

$$n = \int_0^{E_F} g(\epsilon) d\epsilon \tag{1.20}$$

1.5 Εμπλουτισμός γραφενίου

Ο εμπλουτισμός του γραφενίου με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (doping by gating) προσφέρει έναν εύκολο τρόπο να ελέγξουμε την τιμή της E_F (στην ιδανική περίπτωση, όπου η E_F είναι ακριβώς στο σημειο Dirac και δεν υπάρχει παρασιτικό Doping λόγω μεθόδου απομόνωσης και μεταφοράς του γραφενίου σε κάποιο υπόστρωμα). Εφόσον το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, ο εμπλουτισμός του με ηλεκτρόνια ή οπές καθιστάται δυνατός μέσω εφαρμογής μιας διαφοράς δυναμικού σε ένα διηλεκτρικό υλικό με πάχος d και διηλεκτρική σταθερά ϵ_r , δημιουργώντας στην ουσία έναν πυκνωτή [4, 19, 20]. Τότε το φορτίο Δη που μεταφέρεται στο γραφένιο δίδεται

$$\Delta n = \frac{C_g V_g}{e} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_g}{ed} \tag{1.21}$$

όπου C_q η χωρητικότητα του πυκνωτή, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού και e το ηλεκτρικό φορτίο.



Σχήμα 1.6: (a) n-doped γραφένιο με $n_e > n_h$, (b) $E_F = 0 \rightarrow n_e = n_h$, (c) p-doped γραφένιο με $n_e < n_h$ Σύμφωνα λοιπόν με τις εξ. 1.18,1.21

$$E_F(V_g) = \hbar u_F \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r V_g}{ed}}$$
(1.22)

Βλέπουμε λοιπόν ότι ο εμπλουτισμός του γραφενίου μέσω μιας εφαρμογής διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στο γραφένιο και σε ένα διηλεκτρικό μπορεί να αποδώσει μία εύκολη και μη καταστρεπτική τεχνική εμπλουτισμού του.

1.6 Φορείς και χημικό δυναμικό σε θερμική ισορροπία

Κατανομή Fermi-dirac

Η κατανομή Fermi-Dirac περιγράφει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο(e) ή μία οπή(h) σε συγκεκριμένη ενέργεια ϵ :

$$f_{FD}(\epsilon,\mu,T_e) = \left[1 + e^{(\epsilon \mp \mu)/k_B T_e}\right]^{-1}$$
 (1.23)

όπου k_B σταθερά Boltzmann. Η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων (οπών) T_e (T_h) και το χημικό δυναμικό μ θα καθορίσει το σχήμα της κατανομής Fermi-Dirac.



Σχήμα 1.7: Θερμική διέγερση του συστήματος απο $T_{e_{in}} = 300 K$ (μπλε καμπύλη) σε $T_e = 1000 K$ (κόκκινη καμπλύλη), για ενέργειες Fermi (a) $E_F = 0.05 eV$ και (b) $E_F = 0.4 eV$.

Όπως δείξαμε παραπάνω, η πυκνότητα ηλεκτρονίων σε T=0 δίνεται από την εξ. 1.17. Υποθέτοντας n-doped φύλλο γραφενίου, έχουμε:

$$n_e(E_F, T=0) = \frac{E_F^2}{\pi(\hbar u_F)^2}, \quad n_h(E_F, T=0) = 0$$
 (1.24)

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η ενέργεια Fermi ορίζετα πάντα σταθερή σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (T=0 K) και μόνο σε αυτή τη περίπτωση είναι ίση με το χημικό δυναμικό $E_F = \mu$.

Με τον όρο θερμική ισορροπία καλείται η κατάσταση στην οποία η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας ισούται με την θερμοκρασία των οπών στη ζώνη σθένους: $T_e = T_h$. Σε θερμοκρασίες $T_e \gg 0K$ και σε θερμοδυναμική ισορροπία η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και των οπών αυξάνεται αλλά το συνολικό φορτίο παραμένει σταθερό (αρχή διατήρησης του φορτίου) [21]:

$$n_e(\mu, T_e) - n_h(\mu, T_e) = \frac{E_F^2}{\pi (\hbar u_F)^2}$$
(1.25)

όπου [22] :

$$n_e(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f_{FD}(\epsilon, \mu, T_e) d\epsilon \qquad \text{kat} \qquad (1.26)$$

$$n_h(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f_{FD}(\epsilon, -\mu, T_e) d\epsilon$$
(1.27)

Το χημικό δυναμικο μ μπορεί να υπολογιστεί με αυτοσυνεπή τρόπο, αντικαθιστώντας τις σχέσεις 1.26 και 1.27 στην 1.25.



Σχήμα 1.8: Το χημικό δυναμικό συναρτήσει της θερμοκρασίας των φορέων T_e και διαφορετικών τιμών της ενέργειας Fermi E_F

Από το σχ.1.8 είναι προφανές ότι όταν η $T_e \rightarrow 0$ η $E_F \equiv \mu$. Για n-doped γραφένιο, οι πυκνότητα των οπών είναι αρχικά μηδέν. Καθώς η T_e αυξάνεται η πυκνότητα των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) αυξάνεται και το χημικό δυναμικό μ μειώνεται όπως υπαγορεύει η διατήρηση φορτίου.

1.7 Ενέργεια και Θερμοχωρητικότητα των φορέων

Η πυκνότητα κινητικής ενέργειας είναι το άθροισμα των πυκνοτήτων ενέργειας των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και των οπών στη ζώνη σθένους:

$$E(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) |\epsilon| f(\epsilon, \mu, T_e) d\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon) |\epsilon| f(\epsilon, -\mu, T_e) d\epsilon$$
(1.28)

όπου $g(\epsilon)$ η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων (εξ.1.19), ϵ η ενέργεια κάθε κατάστασης ηλεκτρονίων ή οπων και $f(\epsilon, \pm \mu, T_e)$ η κατανομή Fermi-Dirac.

Η γραμμική σχέση ανάμεσα στην πυκνότητα καταστάσεων και στην ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα Dirac όπως το γραφένιο, υποδεικνύει ότι το γραφένιο μπορεί να έχει πολύ χαμηλότερη πυκνότητα καταστάσεων σε σχέση με άλλα υλικά. Ως αποτέλεσμα αυτού, η θερμοχωρητικότητα των ηλεκτρονίων είναι αρκετά μικρή καθως είναι ανάλογη της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων [22]:

$$C_e(\mu, T_e) = \frac{\partial E(\mu, T_e)}{\partial T_e} = \frac{\partial}{\partial T_e} \left[\int_0^\infty g(\epsilon) |\epsilon| f(\epsilon, \mu, T_e) d\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon) |\epsilon| f(\epsilon, -\mu, T_e) d\epsilon \right]$$
(1.29)

Η θερμοχωρητικότητα των ηλεκτρονίων του γραφενίου είναι μια αρκετά χρήσιμη ιδιότητα καθώς αν ακτινοβολήσουμε ένα φύλλο γραφενίου με έναν παλμό Laser μπορούμε να θερμάνουμε τα ηλεκτρόνια σε θερμοκρασίες της τάξης $T_e = (10^3 \cdot 10^5)$ K και η θερμοκρασία του κρυστάλλου να παραμείνει σε θ. δωματίου $T_l \approx 300 K$. Μια πιο λεπτομερής περιγραφή θα ακολουθήσει στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1.9: Η θερμοχωρητικότητα C_v συναρτήσει της ενέργειας Fermi E_F για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας των φορέων T_e (Πάνω) Η θερμοχωρητικότητα C_v συναρτήσει της θερμοκρασίας των φορέων T_e για διάφορες τιμές της ενέργειας Fermi E_F (Κάτω)

Κεφάλαιο 2

Αλληλεπίδραση του γραφενίου με το φως



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση ακτινοβόλησης ενός φύλλου γραφενίου από έναν παλμό Laser.

Η απορρόφηση φωτός από το γραφένιο μπορεί να συμβεί μέσω δύο κύριων διαδικασίων όπου εξαρτώνται από την ενέργεια του προσπίπτων φωτονίου: Ενδοζωνικές μεταβάσεις που κυριαρχούν για $E_{ph} = \hbar \omega < 2\mu$ και διαζωνικές που επιτρέπονται για $E_{ph} = \hbar \omega > 2\mu$. Διαζωνικές μεταβάσεις με ενέργεια μικρότερη απο 2μ δεν μπορούν να συμβούν λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli: Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί μόνο να μεταβεί σε μία μη κατηλλειμένη κατάσταση και απαιτέιται η αρχική και διεγερμένη κατάστασή του να έχουν το ίδιο k_F ικανοποιώντας τη διατήρηση της ορμής.



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση μεταβάσεων των φορέων αγωγιμότητας στο γραφένιο Α: ενδοζωνικές μεταβάσεις, Β: Pauli blocking(απαγορευμένη μετάβαση), C: διαζωνικές μεταβάσεις [23]

Η απορρόφηση του φωτός για διαζωνικές μεταβάσεις και η δυναμική των φορέων ενός διεγερμένου συστήματος θα συζητηθούν σε αυτό το κεφάλαιο.

2.1 Αγωγιμότητα

Υπάρχουν αρκετές θεωρητικές και πειραματικές έρευνες σχετικά με την εξαρτώμενη από την συχνότητα της προσπίπτους ακτινοβολίας αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$. Εδώ θα εστιάσουμε στην εξάρτηση της από την θερμοκρασία των φορέων. Αυτό σημαίνει πως η αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$ θα καθορίσει τον αριθμό των διεγερμένων φορέων καθως και την οπτική απορρόφηση του γραφενίου. Για να περιγράψουμε όλα τα παραπάνω χρειάζεται να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα στο εμπλουτισμένο γραφένιο βάσει της σχέσης του Kubo[18, 24]

$$\sigma(\omega, \mu, \tau_m r, T_e) = \sigma_{inter}(\omega, \mu, \tau_{mr}, T_e) + \sigma_{intra}(\omega, \mu, \tau_{mr}, T_e)$$
(2.1)

2.1.1 Ενδοζωνική αγωγιμότητα

Για ενδοζωνικές μεταβάσεις η αγωγιμότητα είναι [18, 24]:

$$\sigma_{intra}(\omega,\mu,\tau_{mr},T_e) = \frac{ie^2}{\pi\hbar^2\Omega} \int_0^\infty \epsilon \Big[\frac{\partial f_{FD}(-\epsilon,\mu,T_e)}{\partial\epsilon} - \frac{\partial f_{FD}(\epsilon,\mu,T_e)}{\partial\epsilon} \Big] d\epsilon$$
(2.2)

Όπου $\Omega = \omega + i\tau_{mr}^{-1}$ και τ_{mr} ο μέσος χρόνος ελαστικών σκεδάσεων ηλεκτρονίων/φωνονίων με ατέλεις του κρυστάλλου (momentum relaxation). Όπως βλέπουμε η αγωγιμότητα είναι συναρτήσει της συχνότητας ω, της θερμοκρασίας των φορέων T_e και του χημικού δυναμικού. Για $\hbar\omega < 2\mu$ και για $\mu >> k_{\beta}T$ στο σχ. 2.3, παρατηρούμε ότι η τιμή της αγωγιμότητας ελαχιστοποιείται πράγμα που σημαίνει ότι βρισκόμαστε στην 'διάφανη περιοχή' του γραφενίου. Για ακόμη μικρότερες ενέργειες $\hbar\omega << 2\mu$ σχ.2.2[a] παρατηρούμε ότι οι ενδοζωνικές μεταβάσεις είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στον υπολογισμό της αγωγιμότητας. Δεδομένο αυτού, η αγωγιμότητα μπορεί να περιγραφεί απο το μοντέλο του Drude [25]

$$\sigma_{intra} = \frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{\mu}{\Omega} \tag{2.3}$$

Ο χρόνος χαλάρωση
ς τ_{mr} συνδέεται με την ευκινησία των ηλεκτρονίω
ν μ_m :

$$\tau_{mr} = \frac{\mu_m \mu}{e v_F^2} \tag{2.4}$$

Μπορούμε να συμπεραίνουμε ότι όσο λιγότερες ατέλειες έχει ένα γραφενικό φύλλο, τόσο μεγαλύτερος θα είναι αυτός ο χρόνος. Οι τιμές που μπορεί να πάρει το τ_{mr} είναι από 10 - 300 fs [26, 27].

2.1.2 Διαζωνική αγωγιμότητα

Η διαζωνική αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί ως [18, 24]:

$$\sigma_{inter}(\omega,\mu,\tau_{mr},T_e) = \frac{ie^2\Omega}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \left[\frac{f_{FD}(-\epsilon,\mu,T_e) - f_{FD}(\epsilon,\mu,T_e)}{\Omega^2 - 4(\frac{\epsilon}{\hbar})^2}\right] d\epsilon$$
(2.5)

Για αρκετά μεγάλες ενέργειες φωτονίων, $\hbar\omega \gg 2|\mu|$ και $\hbar\omega \gg 4k_BT_e$ (δηλαδή για τις συχνότητες από το ορατό ως το μέσο υπέρυθρο). Οι διαζωνικές μεταβάσεις κυριαρχούν στην απορροφησιμότητα του γραφενίου και η εξ. 2.5 γίνεται:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 = \frac{e^2}{4\hbar} \tag{2.6}$$

ανεξάρτητη της συχνότητας [28].

Η απορρόφηση του γραφενίου καθορίζεται από το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας [29]

$$\alpha = \frac{\Re[\sigma]}{\epsilon_0 c} \tag{2.7}$$

όπου ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού και c η ταχύτητα του φωτός στο κενό. Για αυτή την τιμή της αγωγιμότητας, η απορρόφηση ενός φύλου γραφενίου είναι:

$$A = \pi \frac{e^2}{2c\varepsilon_0 h} = \pi \alpha \approx 2.3\% \tag{2.8}$$

με $\alpha = e^2/2c\varepsilon_0 h$ την σταθερά λεπτής υφής. Η ίδια τιμή "παγκόσμιας αγωγιμότητας", όπου πλέον αυτή η τιμή της απορρόφησης θα λέγεται απορροφησιμότητα, προκύπτει και από τον χρυσό κανόνα του Fermi για διδιάστατα Dirac φερμιόνια. Πειραματικές μελέτες έχουν δέιξει ότι για ενέργειες φωτονίων εώς $\hbar\omega = 1.5 - 2eV$ υπάρχει ελάχιστη απόκλιση από την τιμή A = 2.3% [28], ενώ για υψηλότερες ενέργειες υπάρχει σημαντική απόκλιση. Για τις τιμές της E_F σε αυτή την εργασία(50 - 600 meV) και για ενέργειες φωτονίων ($\hbar\omega > 2|\mu|$ - διαζωνικές μεταβάσεις) υπολογίζεται ότι η τιμή της απορροφησιμότητας, A, αποκλίνει < 1% ανάμεσα σε τιμές του τ_{mr} 10 - 300 fs. Σύμφωνα με [30] θα θέσουμε για αυτή την εργασία το $\tau_{mr} = 200 fs$. Πρέπει να σημειωθεί πως στη γραμμική περιοχή της απορρόφησης του γραφενίου, το τ_{mr} συμβάλει ελάχιστα διαζωνική αγωγιμότητα και επηρεάζει κυρίως την ενδοζωνική αγωγιμότητα του γραφενίου.



Σχήμα 2.3: Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα (σ/σ_0) συναρτήσει της ενέργειας των ηλεκτρονίων κανονικοποιημένη ως προς το χημικό δυναμικο (hf/μ) για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας τους T_e ($k_B T_e/\mu$)

Από το σχ. 2.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε όταν $\hbar\omega = 2\mu$ μπορούμε να μεταβούμε από τις ενδοζωνικές στις διαζωνικές μεταβάσεις μεταβάλλοντας το χημικό δυναμικό (ενέργεια Fermi), κάτι που όπως εξηγήσαμε στο κεφ. 1.5 μπορέι να επιτευχθεί. Η ικανότητα να μεταβάλλουμε την αγωγιμότητα του γραφενίου με αυτόν τον τρόπο μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη γκάμα οπτοηλεκτρονικών συσκευών με βάση το γραφένιο.

2.1.3 Διηλεκτρική συνάρτηση και απορρόφηση του γραφενίου

Η διηλεκτρική συνάρτηση του γραφενίου [29, 31]

$$\varepsilon(\omega, \mu, T_e) = \varepsilon_{\infty} + \frac{i\sigma(\omega, \mu, T_e)}{\varepsilon_0 \omega d}$$
(2.9)

όπου υποθέτουμε d = 0.335 nm το πάχος ενός φύλλου γραφενίου [32] και η διηλεκτρική διαπερατότητα στο όριο άπειρης συχνότητας $\varepsilon_{\infty} = 5.7$ [29]. Εφόσον η απορρόφηση του γραφενίου είναι ανάλογη του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης [29] $\alpha_{inter} \propto \Im(\varepsilon)$, δηλαδή ανάλογη του πραγματικού μέρους της συνολικής αγωγιμότητας $\alpha_{inter} \propto \Re(\sigma)$ σύμφωνα με την 2.7. Τότε η απορρόφηση του γραφενίου λόγω διαζωνικών μεταβάσεων μπορεί να γραφεί [30]:

$$\alpha_{inter} = A \frac{\Re(\sigma_{inter})}{\Re(\sigma_{intra} + \sigma_{inter})}$$
(2.10)

Οι εξ. 2.2, 2.5, 2.10 θα επιλυθούν αριθμητικά και οι μέθοδοι που ακολουθήσαμε για την επίλυσή τους θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

2.2 Θέρμανση των φορέων

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε τις διαδικασίες που περιγράφουν την διέγερση-θέρμανση των φορέων. Ξεκινώντας με τη θερμοδυναμική εικόνα και στη συνέχεια τους σκεδάσεις Coulomb που οδηγούν στην αύξηση της θερμοκρασίας των φορέων (θέρμανση) εφόσον το σύστημά μας έχει απορροφήσει ενέργεια, στη συσκεκριμένη περίπτωση ένα παλμό φωτός. Τέλος θα ανεφερθούμε στις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια του κρυστάλλου και πως εντέλει το σύστημα απάγει την θερμοκρασία και επανέρχεται στην αρχική κατάσταση θερμικής ισορροπίας.

2.2.1 Σκεδάσεις ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων

Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας ($T_e = T_h$) η πυκνότητα ενέργειας του συστήματος δίδεται απο την εξ. 1.28. Όταν το σύστημα απορροφήσει πυκνότητα ενέργειας F_{in} τότε μέσω της διατήρησης της ενέργειας, η συνολική ενέργεια είναι:

$$E_{hot} = E_{T_{e_{in}}} + F_{in} \tag{2.11}$$

όπου $T_{e_{in}}$ η αρχική θερμοκρασία του συστήματος και E_{hot} η πυκνότητα ενέργειας της πλέον διεγερμένης κατάστασης που περιγράφεται από μιά νέα 'θερμή' κατανομή Fermi-Dirac. Η νέα αυτή κατανομή ηλεκτρονίων-οπών είναι πεπλατισμένη [16, 33] σχ. 1.7 και συνοδεύεται από τη μείωση του χημικού συναμικού με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως δέιξαμε στην ενότητα 1.6. Ενδοζωνική και Διαζωνική θέρμανση.

Στην περίπτωση όπου η ενέργεια Fermi βρίσκεται κοντά στο σημείο Dirac ($k_B T_e \gg E_F$) σχ. 1.7(a), η διαπλάτυνση της κατανομής Fermi-Dirac επηρεάζει τόσο τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας όσο και τις οπές στη ζώνη σθένους, αυτό συμβαίνει διότι η διατηρητέα ποσότητα $n_e - n_h = const$ επιτρέπει τη δημιουργία επιπλέον ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Πράγματι, πριν την θέρμανση υπάρχει πυκνότητα οπών στη ζώνη σθένους η οποία αυξάνεται καθώς επάγεται θερμότητα στο σύστημα. Επίσης αυξάνεται και η πυκνότητα ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό σημαίνει πως εκτός απο την αύξηση της πυκνότητας των 'θερμών' φορέων (hot carriers), υπάρχει και αύξηση πυκνότητας ηλεκτρονίων-οπών. Επομένως στην περίπτωση χαμηλής ενέργεια Fermi η επαγωγή θερμότητας στο σύστημα αναφέρεται ως διαζωνική θέρμανση. Στην ανίθετη περίπτωση, όπου $k_B T_e \ll E_F$ και το γραφένιο είναι εμπλουτισμένο με ηλεκτρόνια (σχ. 1.7(b)) η διαπλάτυνση της Fermi-Dirac επηρεάζει μόνο τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και μόνο αυτά πρέπει να ληφθούν υπόψην για τη διατήρηση φορτίου και ορμής, καθώς η πυκνότητα των οπών είναι βασικά μηδέν $n_h pprox 0$ και παραμένουν μηδέν καθώς το σύστημα αυξάνει θερμοκρασία. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων παραμένει σταθερή και η πυκνότητα των 'θερμών' ηλεκτρονίων αυξάνεται. Στην περίπτωση, επομένως, υψηλής ενέργειας Fermi η επαγωγή θερμότητας στο σύστημα αναφέρεται ως ενδοζωνική θέρμανση. Η θερμοδυναμική εικόνα που περιγράψαμε υποδηλώνει πως η ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αλληλεπιδρούν και πως τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και οι οπές της ζώνης σθένους μοιράζονται κοινό χημικό δυναμικό και βρίσκονται σε θερμική ισσοροπία. Πράγματι αυτή η προσέγγιση απεικονίζει επαρκώς την δυναμική του συστήματος για χρόνους t > 300 fsμετά της διέγερσής του [33].

Σκεδάσεις Coulomb μεταξύ των φορέων

Η θέρμανση των φορέων οφείλεται σε σκεδάσεις Coulomb μεταξύ των φορέων στις οποίες ανταλλάσουν ενέργεια και ορμή, διατηρώντας τη συνολική ενέργεια και ορμή του συστήματος σταθερή. Οι σκεδάσεις αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν απο φορείς που βρίσκονται στην ίδια ζώνη (ενδοζωνικές) και μεταξύ φορέων που βρίσκονται σε διαφορρετική (διαζωνικές).

Στις διαζωνικές σκεδάσεις υπάρχουν δύο κύριες αλληλεπιδράσεις φορέων, ο ιονισμός πρόσκρουσης (impact ionization) και ο επανασυνδυασμός Auger (Auger recombination). Στην πρώτη περίπτωση ένα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας ανταλλάσει ενέργεια με ένα άλλο χαμηλότερης και έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερσή του στη ζώνη αγωγιμότητας και κατα συνέπεια την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η αντίστροφή διαδικασία, όπου ένα ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται απο τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους και οδηγεί στη μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ονομάζεται επανασυνδυασμός Auger. Όταν η ενέργεια Fermi βρίσκεται κοντά στο σημείο Dirac ($k_B T_e \gg E_F$), οι διαζωνικές σκεδάσεις ευνοούνται και πολλαπλοί φορείς μπορούν να δημιουργηθούν (carrier multiplication). Αξίζει να σημειωθεί ότι στο γραφένιο ο επανασυνδυασμός Auger καταστέλλεται και ευνοούνται οι ιονισμοί πρόσκρουσης οδηγώντας σε αποδοτική επαγωγή θερμότητος στο ηλεκτρονιακό σύστημα [34].

Στις ενδοζωνικές σκεδάσεις συμβαίνουν ανάλογα φαινόμενα. Εδώ η συνολική πυκνότητα των φορέων παραμένει σταθερή ($n_e - n_h = const$) ενώ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων που ενεργειακά βρίσκονται πάνω από το χημικό δυναμικό (hot carrier density) αυξάνεται μέσω ιονισμού πρόσκρουσης (το οποίο φαινόμενο στις ενδοζωνικές σκεδάσεις αναφέρεται ως διέγερση μέσω πρόσκρουσης [35]) ή μειώνεται αντιστοίχως. Ας υποθέσουμε ότι ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους απορροφά ενέργεια π.χ μέσω απορρόφησης ενός φωτονίου ενέργειας $E_{ph} = \hbar \omega$ και διεγείρεται στη ζώνη σθένους με ενέργεια $\epsilon = \hbar \omega/2$ Στην περίπτωση όπου η ενέργεια Fermi βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από το σημείο Dirac ($k_B T_e \ll E_F$), το διεγερμένο ηλεκτρόνιο ανταλλάσει κινητική ενέργεια $\Delta \epsilon$ μέσω ενδοζωνικών, ανελαστικών σκεδάσεων με ηλεκτρόνια στη θάλασσα Fermi (διέγερση μέσω σκέδασης). Το ποσό ενέργειας $\Delta \epsilon$ που έχει ανταλλαχθεί ανάμεσα στο διεγερμένο ηλεκτρόνιο και ηλεκτρονίων στη θάλασσα Fermi ακολουθεί μία κατανομή γύρω απο την E_F [36]. Επομένως ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να δημιουργήσει πολλαπλά δευτερεύοντα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μεταφέροντας ενέργεια $\Delta \epsilon \approx E_F$ σε κάθε ένα από αυτά (hot-carrier multiplication). Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε μία εξερετικά αποδοτικη μέθοδο επαγωγής θερμότητας στο γραφένιο και μπορεί να εκμεταλλευτεί για την ανάπτυξη νέων εφαρμογών όπως φωτοανιχνευτές [37, 38] και οπτικούς διαμορφωτές [39, 40].

2.3 Δημιουργία φωτοδιεγερμένων φορέων

Λόγω της γραμμικής ενεργειακής διασποράς του γραφενίου, η διαζωνική απορρόφηση φωτός σε ενέργεια $E_{ph} = \hbar \omega$, οδηγεί πληθυσμούς ηλεκτρονίων και οπών εκτός θερμικής ισορροπίας δn (nonequilibrium carriers) με ενέργειες $E_{e,h} = \pm \hbar \omega/2$. Από την διαζωνική αγωγιμότητα εξ.2.5 συνεπάγεται ότι οι φορείς αυτοί ακολουθούν κατανομή Lorenzt-Cauchy. Λαμβάνοντας υπόψη την ενεργειακή αβεβαιότητα που προκύπτει από τις προαναφερθήσεις σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με φωνόνια και ατέλεις του κρυστάλλου, οδηγεί σε ελάχιστο ενεργειακό εύρος κατανομής των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονιών και οπών στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα.

$$\Delta E = 2\hbar\Gamma \tag{2.12}$$

όπου $2\Gamma = 1/\tau_{mr}$. Το ενεργειακό αυτό εύρος αναφέρεται σε απορρόφηση παλμού φωτός της τάξης των picosecond $\tau_{ps} \sim ps$ όπου μπορεί ο παλμός να θεωρηθεί ως μονοχρωματικός. Στην περίπτωση μικρότερου παλμού -διάρκειας femtoseconds ($\tau_{ps} \sim fs$) - όπου το συχνοτικό εύρος είναι πλέον μεγαλύτερο και συνεπώς πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Έτσι η εξ. 2.12 γίνεται

$$\Delta E = 2\hbar\Gamma + \hbar\Gamma_{ps} \tag{2.13}$$

όπου $\Gamma_{ps} = 1/2\tau_{ps}$ με τ_{ps} την διάρκεια του παλμού.

Η διαπλάτυνση ΔΕ επηρεάζει διάφορα υπερταχεία και μη-γραμμικά φαινόμενα στο γραφένιο με το πιο αξιοσημείωτο να είναι το φαινόμενο της κορεσμένης απορρόφησης (Graphene Saturable Absorption) [41, 42, 43, 44]. Συνοψίζοντας την παραπάνω θεώρηση, η κατανομή Λόρεντζ δίνεται

$$L(\epsilon) = \frac{\hbar^2 \Gamma^2}{\left[\hbar^2 \Gamma^2 + \left(\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}\right)^2\right]}$$
(2.14)

Μετά την διέγερση, οι φωτοδιεγερμένοι φορείς δn υπόκεινται στις σκεδάσεις που συζητήθηκαν στην ενότητα 2.2.1 με μέσο χρόνο σκέδασης $\tau_{e-e} = 20 fs$ [45] και το ηλεκτρονιακό σύστημα οδηγείται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με αυξημένη T_e (hot Fermi-Dirac distribution). Ο αριθμός των φωτοδιεγερμένων φορέων δ_n ανά μονάδα επιφάνειας σε ολοκλήρωμα χρόνου dt δίνεται από των αριθμό των απορροφημένων φωτονίων στο ίδιο ολοκλήρωμα χρόνου ανά μονάδα επιφάνειας[46] $\delta_n = dt P_{in} \alpha / (\hbar\omega_0)$. Έτσι παίρνουμε:

$$\frac{\partial \delta_n}{\partial t} = \frac{P_{in}(t)\alpha_{inter}(\mu, T_e)}{\hbar\omega} - \frac{\delta_n}{\tau_{e-e}}$$
(2.15)

όπου $\alpha_{inter}(\mu, T_e)$ η τιμή της ενδοζωνικής απορρόφησης του γραφενίου και $P_{in}(t)$ η ένταση του προσπίπτους παλμού κάθε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση όπου $\tau_p \gg \tau_{e-e}$, η 2.15 γίνεται

$$\delta n = \frac{\tau_{e-e}\alpha_{inter}(\mu, T_e)P_{in}}{\hbar\omega}$$
(2.16)

Η πυκνότητα των φωτοδιεγερμένων φορέων δn στη Λορεντζιανη κατανομή δίνεται

$$\delta n = \int_0^\infty \nu(\epsilon) g L(\epsilon) d\epsilon \tag{2.17}$$

όπου $\nu(\epsilon)$ η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων σε ενέργεια ϵ και g η σταθερά κανονικοποίησης. Υποθέτοντας ότι για μήκος κύματος $\lambda = 1550$ nm έχουμε $\hbar\omega = 400$ meV και ταυτόχρονα για $\tau_{mr} = 200$ fs έχουμε $\hbar\Gamma = 3.3$ meV, συνεπάγεται ότι $\hbar\omega \gg \hbar\Gamma$. Με βάση αυτήν την παραδοχή μπορούμε να βγάλουμε έξω από το ολοκήρωμα την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων $\nu(\epsilon)$ απο την εξίσωση 2.17 και χρησιμοποιώντας την 2.14, λύνουμε ως προς g:

$$g = \frac{2}{\pi} \frac{\delta n}{\nu(\hbar\omega/2)\Delta E} = \frac{2\alpha_{inter} P_{in} v_F^2}{\hbar\omega^2} \tau_{e-e} \tau_{mr}$$
(2.18)

Το μόνο που μένει να προσδιορισθεί είναι η συνολική κατανομή των φορέων η οποία προκύπτει από την ήδη υπάρχουσα κατανομή Fermi-Dirac λαμβάνοντας όμως υπόψη και την λορεντζιανή κατανομή των φωτοδιεγερμένων φορέων:

$$f^* = f_{FD} + g[L(\epsilon) - L(-\epsilon)]$$
(2.19)

Επομένως, με την δημιουργία φωτοδιεγερμένων φορέων, όλες οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν πλέον να υπολογιστούν από τις ήδη υπάρχουσες εξισώσεις που αναλύσαμε σε όλα τα προηγούμενα κεφάλαια απλά αντικαθιστώντας την κατανομή Fermi-Dirac με την νέα ενεργή κατανομή (εξ. 2.19).



Σχήμα 2.4: Η κατανομή Fermi-Dirac (μαύρη διακεκομμένη) συγκρινόμενη με την νέα ενεργή κατανομή (κόκκινη) [σ.σ δημιουργία φωτοδιεγερμένων φορέων (δn) ύστερα από ακτινοβόληση φωτονίων ενέργειας $\hbar\omega = 0.8 \quad eV$ ($\lambda = 1550$ nm)]. Για (a) χημικό δυναμικό $\mu = 0.1$ eV και ενεγειακή διασπορά $\Delta E = 3.3$ meV ($\tau_{mr} = 200 fs$) σύμφωνα με την εξ.2.12), (b) για χημικό δυναμικό $\mu = 0.35$ eV και ενεγειακή διασπορά $\Delta E = 3.3$ meV και (c) για χημικό δυναμικό $\mu = 0.1$ eV και ενεγειακή διασπορά $\Delta E = 13.2$ meV ($\tau_{mr} = 50 fs$). Και στις τρεις περιπτώσεις θεωρούμε θερμοκρασία φορέων $T_e = 300K$.

2.3.1 Κορεσμένη απορρόφηση

Αντικαθιστώντας την κατανομή Fermi-Dirac στην εξίσωση Kubo (εξ. 2.1) με την νέα ενεργή κατανομή παρατηρείται μέιωση της απορρόφησης λόγω της δημιουργίας των φωτοδιεγερμένων φορέων δn λόγω της πλήρωσης των ενεργειακών καταστάσεων σε ένα εύρος $\Delta E = 2\hbar\Gamma$ γύρω από την κεντρική συχνότητα $\hbar\omega$ και το Pauli blocking.



Σχήμα 2.5: Η διαζωνική απορρόφηση συναρτήση της έντασης του παλμού σε μήκος κύματος $\lambda = 1550$ nm για διάφορες τιμές της ενέργειας Fermi.

Το φαινόμενο της κορεσμένης απορρόφησης (Saturable Absorption) είναι ένα μη-γραμμικό φαινόμενο στο οποίο η ακτινοβόληση ενός υλικού οδηγεί στην μείωση της απορροφητικότητάς του [42]. Στο γραφένιο παρατηρείται σε χαμηλές εντάσεις σε σχέση με άλλα υλικά όπως παρουσιάζεται από τους υπολογισμούς μας σχ.2.5, αλλά και από άλλες μελέτες [47, 43]. Στο σχ. 2.6 παρουσιάζεται η μέιωση της διαζωνικής απορρόφησης για τυχαία πυκνότητα φωτοδιεγερμένων φορέων.



Σχήμα 2.6: Η διαζωνική απορρόφηση ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων υπό ακτινοβόληση ενέργειας $\hbar\omega = 0.8$ eV, και ενεγειακή διασπορά $\Delta\epsilon = 3.3$ meV ($\tau_{mr} = 200 fs$) για Ef = 0.1 eV. Με φωτοδιεγερμένους φορείς δn = $10^{11} cm^{-2}$ (κόκκινη) και σε συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας δn = 0(μαύρη διακεκομμένη).

Συνοψίζοντας, οι δύο αυτές αξειωσειμείωτες ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να συνεισφέρουν στην ανάπτυξη διάφορων φωτονικών εφαρμογών όπως [γρήγορος απορροφητής κορεσμού σε υπερταχεία LASER παθητικής εγκλείδωσης τρόπων ταλάντωσης (PML ultrafast lasers) [48], ρύθμιση εύρους συχνότητας laser [49] οπτικό Q-switch [50]].

2.4 Τρόποι απαγωγής θερμότητας στο γραφένιο

Η απαγωγή θερμότητας των φορέων στο γραφένιο συμβαίνει μέσω διάφορων μηχανισμών οι οποίοι είναι αποτέλεσμα των μοναδικών ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων Dirac και των φωνονίων του γραφενίου.



Σχήμα 2.7: Οι μηχανησμοί απαγωγής θερμότητας των ηλεκτρονίων/ τρόποι χαλάρωσης του συστήματος [51].

Όπως αναλύσαμε ποικιλοτρόπως στην ενότητα 2.2.1, οι φορείς θερμαίνονται σε χρόνο $\tau_{e-e} < 100 fs$ μέσω σκέδασης ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων και οδηγεί σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας με αυξημένη θερμοκρασία (απλωμα της κατανομής F-D). Αυτή η οπτική θέρμανση είναι αποτελεσματική [36] και λόγω της μικρής θερμοχωρητικότητας των ηλεκτρονίων του γραφενίου, η θερμοκρασία των φορέων μπορεί να φτάσει τα μερικά χιλιάδες κελβιν $T_e ~ 10^3 K$. Στη συνέχεια η διεγερμένη αυτή κατάσταση των φορέων -Θερμική ισορροπία με ανεβασμένη T_e - επιστρέφει στην βασική κατάσταση -θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή η διαδικασία απαγωγής θερμότητος/χαλάρωσης του συστήματος συμβαίνει μέσω αλληλεπίδρασης των φορέων με τα οπτικά φωνόνια, τα ακουστικά φωνόνια και τα φωνόνια των εφαπτόμενων στο γραφένιο υλικών στην περίπτωση που αυτά υπάρχουν. Οι μηχανισμοί χαλάρωσης μέσω φωνονίων έχουν πολύπλοκες εξαρτήσεις τόσο από τις ενδογενείς ιδιότητες του γραφενίου, όπως πυκνότητα ατελειών και ενδογενές doping, όσο και από εξωγενέις παράγοντες, όπως την ενέργεια και την ένταση των φωτονίων και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επόμενως στο γραφένου στο γραφένου, όπως πυκνότητα ατελειών και ενδογενές doping, όσο και από εξωγενέις παράγοντες, όπως την ενέργεια και την ένταση των φωτονίων και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επόμενως το να προσδιορίσει κανείς τον κύριο μηχανισμό χαλάρωσης των διεγερμένων φορέων στο γραφένιο μπορεί να είναι μια αρκετά ενδιαφέρουσα πρόκληση.
2.4.1 Οπτικά φωνόνια

Φορείς με αρκετά μεγάλη κινητική ενέργεια απάγουν θερμότητα αλληλεπιδρώντας με ισχυρά με οπτικά φωνόνια σε χρονική κλίμακα, $\tau_{op} \sim ps$. Το γραφένιο έχει οπτικά φωνόνια στα σημεία K (Raman D-peak) και Γ (Raman G-peak) της ζώνης Brillouin, με ενέργιες $E_{OP,K} = 161 meV$ και $E_{OP,\Gamma} = 196 meV$ αντίστοιχα [52, 53, 54]. Επομένως, φορείς με ενέργεια > 161 meV μπορούν να επιστρέψουν στην βασική κατάσταση αποτελεσματικά εκπέμποντας ένα οπτικό φωνόνιο [55].

Στην περίπτωση όπου $T_e < 1000$ K, η απαγωγή θερμότητας μέσω οπτικών φωνονίων είναι σχετικά ανεπαρκείς [56]. Ωστόσο, σε πρόσφατες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι τα οπτικά φωνόνια μπορούν να παίξουν σημαντικό ρολό ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου [55, 57]. Βασίζε-ται στην ιδέα ότι στην ουρά της κατανομής Fermi- Dirac υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός φορέων με αρκετή κινητική ενέργεια έτσι ωστε να σκεδαστέι με τα φωνόνια του κρυστάλλου.



Σχήμα 2.8: Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας των ηλεκτρονίων T_e σε σύστημα Αέρας-Γραφένιο-Αέρας με $E_F = 50 meV$ και ισχύς εισόδου $P_{in} = 10^7 W/cm^2$. Επισημαίνονται οι περιοχές όπου κυριαρχεί ο αντίστοιχος μηχανισμός απαγωγής θερμότητας των φορέων.

2.4.2 Ακουστικά φωνόνια

Ενώ οι ελαστικές σκεδάσεις είναι περιορισμένες λόγω της μικρής ακτίνας Fermi του γραφενίου, θερμοκρασίες της τάξης των μερικών δεκάδων Kelvin καθιστούν την σκέδαση με τα οπτικά φωνόνια ανεπαρκής και πρέπει να αναζητήσουμε ακόμα ένα τρόπο χαλάρωσης των ηλεκτρονίων και εν δυνάμει του συστήματος. Φορείς με ενέργεια < 161meV μπορούν να συζευκτούν με ακουστικά φωνόνια. Η απαγωγή θερμότητος μέσω ελαστικής σκέδασης (momentum conserving scattering) με τα ακουστικά φωνόνια του γραφενίου περιγράφηκε πρώτα στην αναφ. [58] όπου οι υπολογισμοί οδηγούν σε μη-αποτελεσματική ψύξη της τάξεως ~ ns. Στην πραγματικότητα η διατήρηση της ορμής και η αναντιστοιχία της ταχύτητας των ηλεκτρονίων και των ακουστικών φωνονίων ($v_F \gg v_S$, v_S η τα χύτητα του ήχουφωνονίων) οδηγεί σε σκεδάσεις με φωνόνια που βρίσκονται κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Στο σημείο αυτό τα φωνόνια έχουν σχεδόν μηδενική ενέργεια και για να επιτευχθεί η χαλάρωση των φορέων χρειάζονται πολλές αλλεπάλληλες αλληλεπιδράσεις($\tau ~ ns$). Στην περιορισμός που το γραφενίο έχαι το γραφείο χαι η αναντιστοιχία του περιορισμένες μεγάλη πυκνότητα ατελειών και μικρή κινητικότητα φορέων, ο περιορισμός που αναφέραμε μπορεί γα υπερισχυθεί μέσω σκεδάσεων με τις ατέλεις του κρυστάλλου [35]. Ο επακόλουθος αυτός μηχανισμός χαλάρωσης είναι γνωστός ως "Disorder-assisted super collision" με χρόνους, $\tau_{sc} ~ ps$, [59].



Σχήμα 2.9: Σχηματική απεικόνιση απαγωγής θερμότητας μέσω ακουστικών φωνονίων.(a)Χωρίς και (b) με διαταρραχή. Η παρουσία ατελειών επιταχύνει την εκπομπή ακουστικών φωνονίων - super collision cooling [51].

2.5 Απορρόφηση φωτός και δυναμική των φορέων - Το μοντέλο των δύο θερμοκρασιών (Two Temperature Model)



Σχήμα 2.10: Τα στάδια επαγωγής και απαγωγής θερμότητας των φορέων. Θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία δωματίου(a), δημιουργία φωτοδιεγερμένων φορέων μέσω ακτινοβόλησης(b) η οποία οδηγεί σε νέα θερμική ισορροπία σε ανεβασμένη θερμοκρασία(c) και απαγωγή θερμότητας μέσω σκέδασης των φορέων με τα φωνόνια του κρυστάλλου (d)[30].

Για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της θερμοκρασίας των φορέων T_e και του πλέγματος T_l , υποθέτουμε το μοντέλο των δύο θερμοκρασιών (Two Temperature Model) [60]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha P_{in}(t) - J_{e-ph}$$
(2.20)

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = J_{e-ph} - \Gamma_{SLG-Sbstr}(T_l - T_e)$$
(2.21)

Όπου η θερμοκρασία των φορέων T_e είναι διαφορετική από τη θερμοκρασία του πλέγματος T_l , $\alpha \equiv \alpha_{SLG}(\mu, T_e)$ η οπτική απορροφηση του γραφενίου [22], $P_{in}(t)$ η ισχύς του γκαουσιανού παλμού, $C_e \equiv C_e(\mu, T_e)$ η θερμοχωρητικότητα των φορέων, $C_l \equiv C_l(T_l)$ η θερμοχωρητικότητα του πλέγματος. Το $J_{e-ph} \equiv J_{e-ph}(\mu, T_e, T_l)$ είναι η πυκνότητα θερμικού ρεύματος από τα ηλεκτρόνια στα φωνόνια, μ το χημικό δυναμικό και $\Gamma_{SLG-Sbstr}$ ο ρυθμός απαγωγής θερμότητας του πλέγματος (lattice) με περιβάλλον, ο οποίος εξαρτάται από τη θερμική αντίσταση ανάμεσα στο γραφένιο και το υπόστρωμα. Τα υποστρώματα που χρησημοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι αέρας με $\Gamma_{SLG-Air} \approx 10 MWm^{-2}K^{-1}$ [61] και σίλικα (SiO_2) με $\Gamma_{SLG-SiO_2} \approx 20 MWm^{-2}K^{-1}$ [62].

Σύμφωνα με τις σχέσεις 1.29 2.10, οι ποσότητες α και C_e είναι εξαρτημένες απο τα T_e , μ , το οποίο μ είναι επίσης εξαρτημένο απο την T_e [22] και έτσι οι εξισώσεις 2.20 και 2.21 πρέπει να λυθούν με αυτοσυνεπή τρόπο.

Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού μ θα πρέπει επίσης να λύσουμε τις εξισώσεις 2.22, 2.23, 2.24, 2.25 με αυτοσυνεπή τρόπο:

$$n_e(E_F, T=0) = \frac{E_F^2}{\pi(\hbar u_F)^2}, \quad n_h(E_F, T=0) = 0$$
 (2.22)

$$n_e(\mu, T_e) - n_h(\mu, T_e) = \frac{E_F^2}{\pi (\hbar u_F)^2}$$
(2.23)

$$n_e(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f^*(\epsilon; \mu, T_e), d\epsilon$$
$$n_h(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f^*(\epsilon; -\mu, T_e), d\epsilon$$
(2.24)

$$n_e(\mu, T_e) = n_e(\mu, T_e) + \delta_n$$

 $n_h(\mu_v, T_e) = n_e(-\mu, T_e) + \delta_n$ (2.25)

$$\frac{\partial \delta_n}{\partial t} = \frac{P_{in}(t)\alpha_{inter}(\mu, T_e)}{\hbar\omega} - \frac{\delta_n}{\tau_{e-e}}$$
(2.26)

όπου $n_e(n_h)$ η πυκνότητα ηλεκτρονίων (οπών), E_F η ενέργεια Fermi, u_F η ταχύτητα Fermi, $g(\epsilon)$ η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων f^* η 'ενεργή' κατανομή, δ_n οι φωτοδιεγερμένοι φορέις και τ_{e-e} ο μέσος χρόνος σκέδασης (χρόνος χαλάρωσης σε θερμική ισορροπία) ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου όπου σε αυτή την εργασία θέτουμε $\tau_{e-e} = 20$ fs [34]. Ο κύκλος αυτοσυνέπειας της λύσης φαίνεται στο σχ. 2.12.



Σχήμα 2.11: Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας των ηλεκτρονίων T_e (a) και του πλέγματος T_l (b) σε σύστημα Αέρας-Γραφένιο-Αέρας με $E_F = 50 meV$ και ισχύς εισόδου $P_{in} = 10^7 W/cm^2$.



Σχήμα 2.12: Κύκλος αυτοσυνέπειας λύσεως των εξισώσεων για τον υπολογισμό χημικού δυναμικού.

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας του θερμικού ρεύματος J_{e-ph} βασιζόμαστε σε δύο κύριες διαδικασίες-όπως αναφέραμε στο Κεφ. 2.4, την σκέδαση ηλεκτρονίων με τα οπτικά και τα ακουστικά φωνόνια του κρυστάλλου. (Πρέπει να σημειωθεί ότι η η ελαστική σκέδαση με τα ακουστικά φωνόνια κατατέλλεται λόγω της μικρής ακτίνας Fermi του γραφενίου [19] και έτσι παραβλέπεται [56, 58, 63])

$$J_{e-ph} \equiv J_{op}(\mu, T_e, T_l) + J_{sc}(\mu, T_e, T_l)$$
(2.27)

Η πυκνότητα θερμικού ρεύματος λόγω σκέδασης με τα οπτικά φωνόνια δίνεται [58, 64, 30]:

$$J_{op}(\mu, T_e, T_l) = \sum_i \left\{ \frac{9\hbar\Omega_i^3(\gamma_0')^2}{\pi(\hbar u_F)^4 \rho_G} \quad \left[N\left(\frac{\Omega_i}{k_B T_e}\right) - N\left(\frac{\Omega_i}{k_B T_l}\right) \right] \quad \mathcal{F}(\mu, T_e) \right\}$$
(2.28)

όπου

$$F(\mu, T_e) = \int_{-\infty}^{\infty} |x(1-x)| \{ f^* [\Omega_i(x-1)] - f^*(\Omega_i x) \} dx$$
(2.29)

με $f^*(\epsilon; \mu, T_e, \delta n)$ την 'ενεργή'
κατανομή και $N(x) = [e^x - 1]^{-1}$ την κατανομή Bose-Einstein
[64]. Στην εξίσωση 2.28 λαμβάνουμε υπόψη τους δύο κλάδους οπτικών φωνονίων $\Omega_K = 161 meV$
και $\Omega_{\Gamma} = 196 meV$ όπως αναφέραμε στο Κεφ. 2.4.1. Επίσης το $\rho_G = 7.6 \times 10^{-7} Kg/m^2$ είναι η
πυκνότητα μάζας του γραφενίου [65, 19, 66] και $\gamma'_0 \approx 40 eV/nm$ η παράγωγος του ολοκληρώ-ματος
επικάλυψης των καντινότερων γειτόνων συναρτήση του μήκους του δεσμού [64].

Ένας άλλος τρόπος χαλάρωσης του συστήματος, όπως είπαμε στην ενότητα 2.4.2, είναι η ανελαστική σκέδαση με τα ακουστικά φωνόνια (disored-assisted supercollision). Το γεγονός για το ποίος εκ των δύο τρόπων χαλάρωσης του συστήματος είναι κυρίαρχος είναι θέμα συζήτησης σε αρκετές δημοσιεύσεις [56, 35, 59]. Εδώ μοντελοποιήσαμε την πυκνότητα θερμικού ρεύματος λόγω supercollision υποθέτοντας 'σκεδαστές' με μέση διαδρομή των ηλεκτρονίων της τάξεως των μερικών εκατοντάδων νανομέτρων $(l \approx 200 nm)$ [56, 35, 59]:

$$J_{sc} = \gamma_{sc} (T_e^3 - T_l^3)$$
 (2.30)

όπου

$$\gamma_{sc} = \frac{9.62 D_G^2 k_B^3}{2\rho_G s_G^2 \hbar k_F l} \frac{4(n_e + n_h + 2\delta n)}{\pi(\hbar u_F)^4}$$
(2.31)

με $n_e(n_h)$ η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (οπών), δn οι φωτοδιεγερμένοι φορέις και $k_F l$ η παράμετρος της διαταραχής όπου k_F η ακτίνα Fermi. D_G είναι το δυναμικό παραμόρφωσης για supercollision σκέδαση και στη βιβλιογραφία [67, 68] παίρνει τιμές από 10 και 30 eV, εδώ το θέτουμε $D_G = 20 eV$. Η ταχύτητα του ήχου στο γραφένιο s_G ποικίλει απο $10^4 m/s$ και $2 \times 10^4 m/s$ σε διάφορες θεωρητικές [65, 63, 66] καθώς και πειραματικές μελέτες [56, 59, 19]. Στην παρούσα εργασία θέτουμε την ταχύτητα του ήχου στο γραφένιο $s_G = 1.5 \times 10^4 m/s$, τιμή που έρχεται σε συμφωνία με θεωρητικές προβλέψεις που λαμβάνουν υπόψη και εγκάρσια αλλά και διαμήκη ακουστικά φωνόνια [69]. Ο κύκλος αυτοσυνέπειας της λύσης φαίνεται στο σχ. 2.13.

2.6 Υπολογισμός συνολικού χρόνου χαλάρωσης των ηλεκτρονίων au_{eff}

Η απαγωγή θερμότητας από το σύστημα των ηλεκτρονίων μέσω της σκέδασης με τα φωνόνια του κρυστάλλου (οπτικά και ακουστικά) καλείται ως η πυκνότητα του θερμικού ρεύματος από τα ηλεκτρόνια στα φωνόνια του κρυστάλλου. Η πυκνότητα θερμικού ρέυματος μπορέι να αποτυπωθεί ως την πυκνότητα ενέργειας που ανταλλάσεται προς τον χρόνο που διαρκεί η ανταλλαγή αυτή.

$$J_{e-ph} = \frac{C_v \Delta T}{\tau_{eff}} \tag{2.32}$$

Αν αντικαταστήσουμε την εξ. 2.32 στην 2.20 παίρνουμε:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha P_{in}(t) - J_{e-ph} \quad \Rightarrow$$
 (2.33)

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha P_{in}(t) - \frac{C_v \Delta T}{\tau_{eff}} \quad \Rightarrow$$
 (2.34)

$$\tau_{eff} = \frac{-\Delta T}{\frac{dT_e}{dt} - \frac{\alpha P i n}{C_v}}$$
(2.35)



Σχήμα 2.13: Κύκλος αυτοσυνέπειας λύσεως των εξισώσεων για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων των θερμικών ρευμάτων και φωτοδιεγερμένων φορέων σε σταθερή κατάσταηση $\frac{\partial}{\partial t} = 0$.

2.6.1 Υπόθεση ακτινοβόλησης από πηγή CW.

Υποθέτουμε ότι $\tau_{pulse} \gg \tau_{e-e}$ και θεωρούμε πως η εφαρμοζόμενη ένταση φωτός είναι συνεχής, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο η ένταση εφαρμόζεται στο σύστημα είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με την χρονική κλίμακα δυναμικής των φορέων. Έτσι η εξ.2.26 γίνεται :

$$\delta n = \frac{\tau_{e-e}\alpha_{inter}(\mu_c, \mu_v, T_e)P_{in}}{\hbar\omega}$$
(2.36)

Επομένως, με την παραπάνω προσέγγιση, και οι εξισώσεις 2.20, 2.21 μπορούν να λυθούν ημικλασικά:

$$2.20 \Rightarrow \alpha P_{in} = J_{e-ph} \tag{2.37}$$

και

$$2.21 \Rightarrow T_l = T_{room} + \Gamma_{G-Air}^- 1 J_{e-ph} \tag{2.38}$$

Από τις 2.35 και 2.37 προκύπτει

$$\tau_{eff} = \frac{C_v \Delta T}{J_{e-ph}} \tag{2.39}$$

και για τις δύο περιπτώσεις των θερμικών ρευμάτω
ν $J_{op}, \quad J_{sc}$

$$\tau_{op} = \frac{C_v \Delta T}{J_{op}} \quad , \quad \tau_{sc} = \frac{C_v \Delta T}{J_{sc}} \tag{2.40}$$



Σχήμα 2.14: Οι χρόνοι χαλάρωσης των ηλεκτρονίων συναρτήσει της μέγιστης θερμοκρασίας τους για διάφορες τιμές της E_F . Λόγω σκέδασης με οπτικά φωνόνια $\tau_{opt}(a)$ και ακουστικά φωνόνια τ_{sc} (b).

Οι δύο χρόνοι χαλάρωσης του συστήματος μπορούν να αθροιστούν μέσω του κανόνα του Matthiessen [70]. Έτσι παίρνουμε τον συνολικό χρόνο χαλάρωσης τ_{eff} :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{op}} + \frac{1}{\tau_{sc}} \tag{2.41}$$



Σχήμα 2.15: Ο συνολικός χρόνος χαλάρωσης των ηλεκτρονίων τ_{eff} συναρτήσει της μέγιστης θερμοκρασίας τους

.

Κεφάλαιο 3

Υπολογιστικές Μέθοδοι

3.1 Trasfer Matrix Method

Η μέθοδος του πίνακα μετάβασης (Transfer Matrix Method - TMM)[71, 72] παρέχει αποδοτικό τρόπο ανάλυσης της διέλευσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος από πολλαπλά οπτικά μέσα αυθαίρετων διαστάσεων και οπτικών χαρακτηριστικών, σχ.3.1. Η βασική ιδέα της TMM είναι ο συσχετισμός του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θέσεις μέσω ενός πίνακα 2x2. Ο πίνακας αυτός είναι ο συνδυασμός δύο πινάκων: του πίνακα διεπιφάνειας, ο οποίος περιγράφει τη συμπεριφορά των πεδίων σε μία διεπιφάνεια και του πίνακα μεταφοράς, ο οποίος περιγράφει τη διάδοση επίπεδων κυμάτων μέσα σε ένα ομογενές μέσο. Μέσω της μεθόδου μπορούμε να εξάγουμε τους συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης καθώς και την απορρόφηση σε κάθε οπτικό μέσο [73, 74].



Σχήμα 3.1: Επιστοίβαγμα Ν πλακιδίων με πάχη d_j και δ.δ n_j . Υποθέτουμε προσπίπτων υπό γωνία θ_0 επίπεδο η/μ κύμα (F_i) ερχόμενο από ένα ημι-άπειρο μέσο με δ.δ n_0 . Αυτό που προκύπτει είναι ένα ανακλώμενο και ένα διερχόμενο από το επιστοίβαγμα των πλακιδίων κύμα. Σε κάθε j πλακίδιο υπάρχει διάδοση επίπεδων κυμάτων και στις δύο διευθύνσεις του άξονα z: F_j^+ και F_j^- .

3.1.1 Πίνακας διεπιφάνειας



Σχήμα 3.2: Διέλευση επίπεδων κυμάτων σε διεπιφάνεια δύο πλακιδίων δ.δ n_j , n_{j+1} στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης. Θεωρούμε τα κύματα να διαδίδονται και στις δύο διευθύνσεις του άξονα z, για εγκάρσια ηλεκτρική πόλωση (TE)(a) και εγκάρσια μαγνητική πόλωση (TM)(b).

Υποθέτουμε την περίπτωση διεπιφάνειας πλακιδίων με δ.δ n_j , n_{j+1} και την διάδοση κυμάτων και από τις δύο κατευθύνσεις σχ.3.2. Τα εξερχόμενα κύματα σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας θα πρέπει να είναι η υπέρθεση μεταξύ της ανάκλασης του ενός κύματος και της διέλευσης του δεύτερου. Το πλάτος του ηλ. πεδίου σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας μπορεί να βρεθέι από τις οριακές συνθήκες πάνω σε αυτή [71, 72]:

$$\begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = \breve{I}_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix}$$

$$(3.1)$$

Ο πίνακας $I_{j,j+1}$ ονομάζεται πίνακας διεπιφάνειας (Interface Matrix) από το υλικό n_j στο υλικό n_{j+1} . Ο πίνακας εξαρτάται από της πόλωση του κύματος. Για την ΤΕ πόλωση έχουμε:

$$\breve{I}_{j,j+1}^{TE} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} & 1 - \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} \\ 1 - \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} & 1 + \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} \end{pmatrix}$$
(3.2)

όπου n_j, n_{j+1} οι δείκτες διάθλασης των πλακιδίων και θ_j, θ_{j+1} οι γωνίες πρόσπτωσης του κύματος. Στην περίπτωση της TM πόλωσης ο πίνακας διεπιφάνειας γίνεται:

$$\breve{I}_{j,j+1}^{TM} = \begin{pmatrix} \frac{n_j}{n_{j+1}} + \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} & \frac{n_j}{n_{j+1}} - \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} \\ \frac{n_j}{n_{j+1}} - \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} & \frac{n_j}{n_{j+1}} + \frac{n_j \cos\theta_j}{n_{j+1} \cos\theta_{j+1}} \end{pmatrix}$$
(3.3)

Εάν υποθέσουμε ότι το προσπίπτων κύμα διαδίδεται σε υλικό με δ.
δ n_0 υπό γωνία θ_0 , όπως στο σχ.

3.1 και χρησιμοποιώντας τον κανόνα του Snell, τότε η γωνία διέλευσης σε κάθε υλικό j δίνεται:

$$\cos\theta_j = \sqrt{1 - \left(\frac{n_0}{n_j}\right)^2 \sin^2\theta_j} \tag{3.4}$$

3.1.2 Πίνακας μεταφοράς

Ας υποθέσουμε τώρα την διάδοση επίπεδων κυμάτων σε ένα ομοιογενές και ισότροπο υλικό με δ.δ n_j και πάχος d_j . Όπως και πριν υποθέτουμε ότι υπάρχει διάδοση επίπεδων κυμάτων και στις δύο διευθύνσεις του άξονα z: E_j^+ και E_j^- . Όταν το κύμα διαδοθεί στο υλικό j έχει προστεθέι σε αυτό μία φάση ϕ_j . Τα πλάτη των κυμάτων μετά από την διάδοδή τους στο υλικό j $(E_{z+d_j}^{\pm})$ συσχετίζονται με τα αρχικά μέσω της:

$$\begin{pmatrix} E_{z+d_j}^+\\ E_{z+d_j}^- \end{pmatrix} = \breve{P}_j \begin{pmatrix} E_z^+\\ E_z^- \end{pmatrix}$$
(3.5)

Ο πίνακας \breve{P}_j ονομάζεται πίνακας μεταφοράς (Propagation Matrix) και ορίζεται:

$$\breve{P}_j = \begin{pmatrix} e^{\phi_j} & 0\\ 0 & e^{-\phi_j} \end{pmatrix}$$
(3.6)

ο οποίος είναι ανεξάρτητος της πόλωσης των πεδίων.

3.1.3 Πίνακας μετάβασης

Υποθέτωντας ότι το προσπίπτων κύμα στο σύστημα Ν πλακιδίων, πλάτους $E \equiv 1$ διαδίδεται σε ημι-άπειρο μέσο με δ.δ n_0 και το εξερχόμενο διαδίδεται σε ημι-άπειρο μέσο με δ.δ n_{N+1} και ότι δεν υπάρχει πρόσπτωση από την αντίθετη διεύθυνση, τα πλάτη των ηλεκτρικών πεδίων πρόσπτωσης (E_i) , ανάκλασης (E_r) και διέλευσης (E_t) σχετίζονται μέσω:

$$\begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix} = \breve{M} \begin{pmatrix} 1 \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ E_r \end{pmatrix}$$
(3.7)

Όπου ορίσαμε τον πίνακα μετάβασης M (Transfer Matrix), ο οποίος είναι ο πολλαπλασιασμός όλων των πινάκων μεταφοράς και διεπιφάνειας για το σύστημα των N μέσων του σχ.3.1, δηλαδη:

$$\breve{M} = \breve{I}_{,+1}^{TE,TM} \breve{P}_N \breve{I}_{N-1,N}^{TE,TM} \dots \breve{I}_{1,2}^{TE,TM} \breve{P}_1 \breve{I}_{0,1}^{TE,TM}$$
(3.8)

3.1.4 Συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης

Μπορούμε τώρα εύκολα να υπολογίσουμε τους συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης. Αυτοί αντιπροσωπεύουν το ποσοστό ανάκλασης και διέλευσης της ενέργειας, δηλ. πρέπει να πέρνουμε το ανάλογο πηλίκο των διανυσμάτων Poynting, το οποίο είναι ανάλογο του $n|E^2|$. Η εξίσωση 3.7 μπορεί να γραφεί:

$$E_t = M_{11}E_A + M_{12}E_r$$

$$0 = M_{21}E_A + M_{22}E_r$$
(3.9)

Οι συντελεστές ανάκλασης R (reflection) και διέλευσης T (transmission) ορίζονται αντίστοιχα ως

$$R = |E_r/E_i|^2$$

$$T = \left(\frac{n_{N+1}\cos\theta_{N+1}}{n_0\cos\theta_0}\right) |E_t/E_i|^2$$
(3.10)

Από τις 3.7 και 3.10 έχουμε

$$R = \left| -\frac{M_{21}}{M_{22}} \right|^2$$

$$T = \left(\frac{n_{N+1} \cos\theta_{N+1}}{n_0 \cos\theta_0} \right) \left| \frac{\det \breve{M}}{M_{22}} \right|^2$$
(3.11)

3.1.5 Απορρόφηση ακτινοβολίας

Η συνολική απορρόφηση του συστήματος δίνεται μέσω της διατήρησης της ενέργειας

$$A = 1 - R - T (3.12)$$

Υποθέτοντας ότι η διάταξη αποτελείται από πλακίδια τα οποία απορροφούν μερικό μέρος της ακτινοβολίας, τότε η απορρόφηση του j^{th} πλακιδίου είναι:

$$A_j = S_{j-1} - S_{j+1} \tag{3.13}$$

όπου S_{j-1}, S_{j+1} οι ροές ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας από το προηγούμενο στο επόμενο πλακίδιο αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό της ροής ενέργειας στο J πλακίδιο,τόσο τα δεξιόστροφα (F_j^+) όσο και τα αριστερόστροφα (F_j^-) επίπεδα κύματα σχ.3.1 πρέπει να ληφθούν υπόψη. Τα πλάτη αυτών των κυμάτων $(E_j^+ = A_j, E_j^- = B_j)$ μπορούν να εξαχθούν από του πίνακες διεπιφάνειας και μεταφοράς. Έτσι η ροή ηλεκτρομαγνητικης ενέργειας δίνεται [73, 74]:

$$S_j = \Re\left[\frac{n_j \cos\theta_j}{n_1 \cos\theta_1}\right] \left(|A_j|^2 - |B_j|^2\right) - 2\Im\left[\frac{n_j \cos\theta_j}{n_1 \cos\theta_1}\right] \Im[A_j B_j^*]$$
(3.14)

3.1.6 Περιοδική Διάταξη Πλακιδίων

Προχωρούμε τώρα στην ειδική περίπτωση όπου τα πλακίδια έχουν ορισμένα οπτικά πάχη και τοποθετούνται σε περιοδική διάταξη και θεωρούμε κάθετη πρόσπτωση ακτινοβολίας, δηλαδή $\theta_0 = \theta_1 = \theta_2 = 0$. Έστω πλακίδιο με δείκτη διάθλασης n_2 και πάχους d_2 μέσα σε ομειογενές υλικό με δ.δ n_1 πάχους d_1 σε περίοδο a.



Σχήμα 3.3: Περιοδικό σύστημα πλακιδίων.

Η λύση μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός δύο αντίθετα κινούμενων κυμάτων. Η μεταβολή των πεδίων περιγράφετε από τις εξ. 3.7, με μόνη διαφορά ότι αλλάζουν το πρώτο και το τελευταίο στοιχείο του πίνακα M.

$$M_{11} \to e^{ik_1(a-d_2)}M_{11}$$

 $M_{22} \to e^{-ik_1(a-d_2)}M_{22}$ (3.15)

Μέσω του θεωρήματος Bloch οι λύσεις της εξίσωσης 3.7 είναι της μορφής $\check{E}_q(x) = e^{iqx}\check{u}(x)$, όπου το διάνυσμα \check{u} είναι περιοδικό $\check{u}(x+a) = \check{u}(x)$ και q το κυματοδιάνυσμα που περιγράφει της χωρικές ιδιότητες της λύσης. Αν μετατοπίσουμε κατα μία περίοδο a, η λύση παραμένει αμετάβλητη εκτός από μία επιπλέον φάση:

$$\breve{E}_q(x+a) = e^{iqa}\breve{E}(x) \tag{3.16}$$

Συνδυάζοντας τις 3.7 και 3.15 προκύπτει

$$\breve{M} \cdot \begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = e^{iqa} \begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix}$$
(3.17)

ένα κλασικό πρόβλημα ιδιτιμών με λύσεις $\beta_{\pm} \equiv e^{\pm i q a}$

Το άθροισμα των δύο ιδιοτιμών μας δίνει την καταστατική εξίσωση που περιγράφει την φωτονική δομή ζώνης του περιοδικού συστήματος

$$\beta_{+} + \beta_{-} = 2\cos(qa) = M_{11} + M_{22} \Rightarrow$$

$$\cos(qa) = \cos(k_1d_1)\cos(k_2d_2) - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right)\sin(k_1d_1)\sin(k_2d_2) \tag{3.18}$$

Η εξίσωση 3.18 είναι η καταστατική εξίσωση που περιγράφει την ύπαρξη και διάδοση κυμάτων μέσα στο περιοδικό μέσο. Όπου k το κυματοδιάνυσμα που περιγράφει την μεταβολή φάσης ενός επιπέδου κύματος σε κάθε σημείο του χώρου και είναι αυστηρώς συνδεδεμένο με την συχνότητα ω και το q περιγράφει τη μεταβολή της φάσης μίας κυματομορφής σε μία περίοδο. Στην παρούσα εργασία θεωρήσαμε την συνθήκη όπου τα οπτικά πάχη του κάθε υμενίου είναι ίσα $k_1d_1 = k_2d_2$, έτσι η εξ.3.17 απλοποιείται

$$\cos(qa) = \cos^2(k_1d_1) - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right)\sin^2(k_1d_1)$$
(3.19)

Παρατηρούμε ότι υπάρχουν συχνότητες για τις οποίες το q είναι μιγαδικός αριθμός(το δεξί μέρος της εξίσωσης είναι μικρότερο του -1 ή μεγαλύτερο του 1). Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν υπάρχη διάδοση κύματος, υπάρχει δηλαδή ένα χάσμα μεταξύ q και ω το οποίο ονομάζεται φωτονικό χάσμα ζώνης η φυσική σημασία του οποίου είναι ότι ακτινοβολία με συχνότητα τέτοια που να εμπίπτει μέσα στο φωτονικό χάσμα υφίσταται ολικά ανάκλαση. Επομένως η συνθήκη που θέσαμε εξαρχής ονομάζεται επιστοίβαγμα ενος τετάρτου κύματος ή συνθήκη ολικής ανάκλασης, και ισχύει:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = (m + \frac{1}{2})\frac{\lambda_0}{2}$$
(3.20)

όπου m = 0,1,2.. η τάξη του χάσματος.

Από το σχ. 3.4 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των περιόδων η ελάχιστη τιμή της διέλευσης μέσα στο χάσμα μειώνεται και τα άκρα του χάσματος γίνονται τόσο πιο απότομα. Επίσης ο αριθμός των κροσσών συμβολής μέσα στη φωτονική ζώνη είναι 2N-1.)



Σχήμα 3.4: Συντελεστής διέλευσης στο πρώτο φωτονικό χάσμα (m=0) για σύστημα με $n_1 = 3.42$, $d_1 = 113.3nm$ και $n_2 = 1.46$, $d_2 = 265.4nm$ για τέσσερις διαφορετικούς αριθμούς περιόδων.

3.2 Η μέθοδος Runge-Kutta 4^{ης} τάξης

Η μέθοδοι Runge-Kutta είναι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης συνήθων διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, οι οποίες περιλαμβάνουν την μέθοδο του Euler, και η ποιό διαδεδομένη εξ' αυτών είναι η Runge-Kutta 4^{ης} τάξης. Αναπτύχθηκάν γύρω στο 1900 από τους μαθηματικούς Wilhelm Kutta και Carl Runge.

Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι η μετάβαση από ένα σημείο y_n σε ένα άλλο σημείο y_{n+1} πολλαπλασιάζοντας μία εκτιμώμενη αύξηση της εξίσωσης με το χρονικό βήμα που ορίζουμε [75, 76]. Έστω διαφορική εξίσωση της μορφής

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \qquad y(t_0) = y_0$$
 (3.21)

Η συνάρτηση f και οι αρχικές συνθήκες y_0 , t_0 είναι γνωστές. Επιλέγουμε ένα χρονικό βήμα h>0. Όσο μικρότερο επιλέξουμε το βήμα h τόσο ακριβέστερη περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της συνάρτησης y. Ορίζουμε:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}h(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$t_{n+1} = t_n + h, \qquad \mu \varepsilon \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$
 (3.22)

Το y_{n+1} είναι η RK4 προσέγγιση του $y(t_{n+1})$, και η επόμενη τιμή y_{n+1} καθορίζεται από την τωρινή y_n συν τις τέσσερις εκτιμώμενες αυξήσεις της ευθείας, όπου η κάθεμια εξ'αυτών είναι προϊόντου χρονικού διαστήματος h και η εκτιμώμενη κλίση καθορίζεται από την συνάρτηση f στο δεξιο μέλος της διαφορικής εξίσωσης. Ορίζουμε της αυξήσεις k_n ως:

$$k_{1} = f(t_{n}, y_{n})$$

$$k_{2} = f(t_{n} + \frac{h}{2}, y_{n} + h\frac{k_{1}}{2})$$

$$k_{3} = f(t_{n} + \frac{h}{2}, y_{n} + h\frac{k_{2}}{2})$$

$$k_{4} = f(t_{n} + h, y_{n} + hk_{3})$$
(3.23)



Σχήμα 3.5: Οι κλίσεις της Runge-Kutta $4^{\eta\varsigma}$ τάξης.

3.3 Σύνθετος κανόνας Simpson

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία για την αριθμητική επίλυση των ολοκληρωμάτων του προβλήματος είναι ο σύνθετος κανόνας του Simpson [75] ο οποίος αναπτύχθηκε από τον Thomas Simpson (1710–1761). Για ένα ορισμένο διάστημα [a,b], χωρισμένο σε n υπο-διαστήματα, το ολοκλήρωμα μίας συνάρτησης f(x) είναι:

$$\int_{a}^{b} f(x) dx = \frac{\Delta x}{3} \left[f(\alpha)f(a) + 4\sum_{j=1}^{n/2} f(x_{2j-1}) + 2\sum_{j=1}^{n/2-1} f(x_{2j}) + f(b) \right]$$
(3.24)

όπου $\Delta x = (b-\alpha)/n$ και $x_j = \alpha + j\Delta x$. Ο σύνθετος κανόνας Simpson δεν απαιτεί αυστηρή διακριτοποίηση του ολοκληρώματος έτσι ώστε οι υπολογισμοί να συγκλίνουν. Τα ολοκληρώματα της συγκεκριμένης εργασίας είναι συνήθως ορισμένα σε άπειρα και ημια-άπειρα διαστήματα, για το λόγο αυτό αλλάζουμε κάποιες παραμέτρους για να πραγματοποιηθηεί ο υπολογισμός τους:

$$\int_{-\inf}^{+\inf} f(x) \, dx = \int_{-1}^{+1} f(\frac{u}{1-u^2}) \frac{1+u^2}{(1-u^2)^2} \, du \tag{3.25}$$

για τον υπολογισμό άπειρου ολοκληρώματος και

$$\int_{\alpha}^{+\inf} f(x) \, dx = \int_{0}^{1} f(\alpha \frac{u}{1-u}) \frac{1}{(1-u)^2} \, du$$
$$\int_{-\inf}^{a} f(x) \, dx = \int_{0}^{1} f(\alpha \frac{1-u}{u}) \frac{1}{u^2} \, du$$
(3.26)

για τον υπολογισμό ημι-άπειρου ολοκληρώματος.

Κεφάλαιο 4

Ανάπτυξη εφαρμογής

4.1 Δημιουργία οπτικής κοιλότητας

Η διατάταξη που χρησιμοποιείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής απορρόφησης για σύστημα double port -η οποία είναι κατάλληλη για υλικά με μικρή απορρόφηση, όπως το γραφένιο, στο οπτικό φάσμα ορατό-κοντινό υπέρυθρο - είναι δύο καθρέπτες Bragg με ατέλεια περιοδικότητας [77]. Ένας τρόπος για να σπάσει η περιοδικότητα είναι ένα από τα πλακίδια του σχ. 3.3 να αλλάξει διαστάσεις. Πιο συγκεκριμένα στη ενότητα 3.1.6 είδαμε ότι μέσα στο πρώτο χάσμα τα πλακίδια αντιστοιχούν σε πάχος $\lambda_0/4$ στη συνθήκη δηλαδή της μέγιστης ανάκλασης. Εάν αντιστοιχίσουμε την ατέλεια στη συνθήκη μέγιστης διέλευσης, θέτοντας δηλαδή το κεντρικό πλακίδιο σε πάχος $\lambda_0/2$ δημιουργούμε μία κοιλότητα όπου αποτελείται από δύο καθρέπτες και το φως μπορεί να παγιδευτεί ανάμεσά τους. Τα πλακίδια που έχουμε χρησιμοποιήσει για την δημιουργία του καθρέπτη Bragg στην παρούσα εργασία είναι πλακίδια πυριτίου (Si) με $n_{Si} = 3.42$ και σίλικας (SiO_2) με $n_{SiO_2} = 1.46$.



Σχήμα 4.1: Εισαγωγή ατέλειας στον καθρέπτη Bragg διπλασιάζοντας το πάχος του μεσαίου πλακιδίου.



Σχήμα 4.2: Συντελεστής διέλευσης για N = 4 και N = 5 περιόδους στην περιοδική περίπτωση (πάνω) και στην περίπτωση ατέλειας (κάτω).

Παρατηρούμε την εμφάνιση μίας νέας κατάστασης με μεγάλο συντελεστή διέλευσης ($T \approx 1$). Έχουμε δημιουργήσει δηλαδή μία κοιλότητα με ιδιοκατάσταση της ατέλειας η οποία εμφανίζεται σε ένα πολύ μικρό εύρος συχνοτήτων, σχ. 4.2(κάτω). Το φασματικό εύρος της κοιλότητας μέσα στο χάσμα μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός περιόδων N σχ. 4.3(a). Το πηλίκο της συχνότητας συντονισμού ω_0 προς το εύρος συχνοτήτων $FWHM(\omega_0)$ ονομάζεται συντελεστής ποιότητας της κοιλότητας (Q factor):

$$Q = \frac{\omega_0}{FWHM(\omega_0)} \tag{4.1}$$



Σχήμα 4.3: Φασματικό εύρος ιδιοκατάστασης(a) και ο παράγοντας ποιότητας της κοιλότητας Qfactor(b) για διάφορες περιόδους καθρεπτών Bragg.

Ο συντελεστής ποιότητας επίσης εκφράζει τον αντίστροφο του ρυθμού με τον οποίο η αποθηκευμένη ενέργεια διαφέυγει απο την κοιλότητα. Από το σχ. 4.3(b) παρατηρούμε ότι όσο καλύτεροι είναι οι καθρέπτες (αύξηση του N) τόσο μεγαλύτερος είναι και ο συντελεστής Q και επομένως τόσο περισσότερο χρόνο παίρνει το φως να διαφύγει και τόσο πιο μεγάλος είναι ο εντοπισμός του ηλεκτρικού πεδίου εντός της κοιλότητας. Μπορούμε να υπολογίσουμε αυτόν τον χρόνο: [77, 62].

$$\tau_{rel} = \frac{2d_{SiO_2}n_{SiO_2}Q}{c} \tag{4.2}$$

Με άλλα λόγια όσο μεγαλύτερος ο παράγοντας ποιότητας τόσο πιο εντοπισμένο το πεδίο στο κέντρο της κοιλότητας σχ. 4.4



Σχήμα 4.4: (a) Ενίσχυση του πεδίου για N=4 για πλακίδια πάχους $d_{Si} = 113.3nm$ και $d_{SiO_2} = 265.4nm$. (b) Η ενίσχυση του πεδίου αυξάνεται σημαντικά με τον αριθμό περιόδων N.

Στην παρούσα εργασία επιλέξαμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας να βρίσκεται στο κοντινό υπέρυθρο (NIR) ($\lambda \approx 1550 nm$). Σύμφωνα με την εξ. 3.23 υπολογίζουμε τα πάχη των πλακιδίων καθώς οι δείκτες διάθλασης είναι γνωστοί $n_{Si} = 3.42$, $n_{SiO_2} = 1.46$. Έτσι έχουμε $d_{Si} = 113.3 nm$ και $d_{SiO_2} = 265.4 nm$. Στο σχ. 4.5 παρατηρούμε ότι πράγματι ο συντονισμός της κοιλότητας βρίσκεται στο επιθυμητό μήκος κύματος.



Σχήμα 4.5: Μήκος κύματος συντονισμού της οπτικής κοιλότητας.

4.2 Εισαγωγη γραφενίου στην κοιλότητα

Εισάγουμε φύλλο (μονοατομικό πάχος $d_{SLG} = 0.335nm$) γραφενίου στο κέντρο της κοιλότητας δηλαδή να ταυτιστεί με την θέση της μέγιστης ενίσχυσης του πεδίου έτσι ώστε να επιτύχουμε την μέγιστη τιμή της απορρόφησής του, σύμφωνα με τη θεωρία της κρίσιμης σύζευξης (critical coupling theory).



Σχήμα 4.6: Τοποθέτηση φύλλου γραφενίου στο κέντρο της οπτικής κοιλότητας με στόχο την εκμετάλλευση της ενίσχυσης του ηλεκτρικού πεδίου σε αυτή τη θέση.

4.2.1 Θεωρία κρίσιμης σύζευξης (Critical Coupling theory)

Η απορρόφηση του γραφενίου στον αέρα στο ορατό(visible)-κοντινό υπέρυθρο(near infa-red) ≈ 2.3 % είναι αρκετά υψηλή, λαμβάνοντας υπόψη το μονοατομικό του πάχος. Παρ'όλ'αυτά για την ανάπτυξη εφαρμόγών η τιμή της απορρόφησης πρέπει να αυξηθεί, ειδικά αν τοποθετήσουμε το φύλλο γραφενίου σε κάποιο υπόστρωμα. Για παράδειγμα, αν θεωρήσουμε το φύλλο γραφενίου ως ένα λεπτό υμένιο και το τοποθετήσουμε ανάμεσα σε ένα διηλεκτρικό υλικό με δείκτη διάθλασης n_1 και σε ένα υπόστρωμα με n_2 , η απορρόφηση στο ορατό-κοντινό υπέρυθρο δίνεται [29]

$$\alpha \approx 0.023 \frac{4n_1}{(n_1 + n_2)^2} \tag{4.3}$$

Για την ενίσχυση της απορρόφησης στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο μηχανισμός της κρίσιμης σύζευξης (critical coupling mechanism) [44, 78, 79], όπου μπορεί να επιτευχθέι απόλυτη απορρόφηση 100 % για single port system και απορρόφηση 50% για double port system κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Ας υποθέσουμε μία οπτική κοιλότητα η οποία δεν έχει απώλειες με αποθηκευμένη ενέργεια $|\alpha|^2$ σε συχνότητα ω_0 , στην οποία προσπίπτουν, ανακλώνται και τη διαπερνούν η/μ κύματα πλάτους u, y_r και y_t αντίστοιχα. Η διάταξη μπορεί να περιγραφεί στα πλαίσια της θεωρίας couple mode [79]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (-i\omega_0 - \gamma_d - \gamma_\alpha)\alpha + u\sqrt{\gamma_d}$$

$$y_r = \alpha \sqrt{\gamma_d} - u \tag{4.4}$$

$$y_t = \alpha \sqrt{\gamma_d} - u \tag{4.5}$$

όπου γ_d είναι ο ρυθμός απώλειας ενέργειας και γ_α ο ρυθμός απορρόφησης ενέργειας του συστήματος [78, 79].

Η ανάκλαση (R), η διέλευση (T) και η απορρόφηση (A) δίνονται [78, 79]:

$$R \equiv \left|\frac{y_r}{u}\right|^2 = \frac{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_\alpha^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_\alpha + \gamma_d)^2}$$
(4.6)

$$T \equiv \left|\frac{y_t}{u}\right|^2 = \frac{\gamma_\alpha^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_\alpha + \gamma_d)^2}$$
(4.7)

$$A \equiv 1 - R - T = \frac{2\gamma_{\alpha}\gamma_d}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_{\alpha} + \gamma_d)^2}$$
(4.8)

Στην εξ. 4.8 για να έχουμε ενίσχυση είναι προφανές ότι θα πρεπει να ισχύει ($\omega = \omega_0$). Αν ο ρυθμός απώλειας γ_d γίνει ίσος με το ρυθμό απορρόφησης γ_α τότε έχουμε 50 % απορρόφηση. Είναι ένας εξαιρετικά χρήσιμος μηχανισμός για συσκευές με βάση το γραφένιο, αν αναλογιστούμε πως η απορρόφηση του γραφενίου μπορεί να μεταβληθέι μέσω εφαρμογής εξωτερικής διαφοράς δυναμικού, δίνοντας τη δυνατότητα να επιτύχουμε την κρίσιμη σύζευξη. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε αυτό το μηχανισμό για να μελετήσουμε ένα σύστημα double-port Bragg cavity resonator στο κοντινό ($\lambda \approx 1550$ nm) υπέρυθρο.

4.3 Εύρεση κατάλληλης διάταξης για την εφαρμογή



Σχήμα 4.7: Σχηματική απεικόνιση της μελετούμενης διάταξης.

Με την εισαγωγή του γραφενίου στην κοιλότητα η συχνότητα συντονισμού έχει υποστεί μία μικρή μετατόπιση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως το πλακίδιο πυριτίου (Si) που βρίσκεται ακριβώς μετά από την κοιλότητα έχει αντικατασταθεί με εμπλουτισμένο πυρίτιο (n - Si) $N_d = 10^{20} cm^{-3}$. Η διηλεκτρική συνάρτησή του δίνεται απο το μοντέλο Drude [25]

$$\varepsilon_{Si} = n_{Si}^2 \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau_{Si}}\right)} \right]$$
(4.9)

Για μήκος κύματος $\lambda = 1550 nm$ η απορροφησιμότητα του εμπλουτισμένου πυριτίου υπολογίζεται σε $\alpha_{n-Si} = 4\pi\Im \left[\sqrt{\varepsilon_{Si}}\right]/\lambda \cong 0.05\%$ η οποία είναι πολύ μικρότερη της απορροφητηκότητας του γραφενίου σε υπόστρωμα σίλικας $\alpha_{SLG-single} = 2.3\%/n_{SiO_2} \cong 1.5\%$ [80, 62]. Αν και το (n-Si) βρίσκεται εκτός της οπτικής κοιλότητας και η αποροφφησιμότητα του είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του γραφενίου, για λόγους ακρίβειας όλοι οι υπολογισμοί μας λαμβάνουν υψόψη αυτή του την ιδιότητα.

Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να εφαρμόσουμε διαφορά δυναμικού στο φύλλο γραφενίου μεταβάλλοντας την E_F στην επιθυμητή τιμή με αποδοτικό τρόπο, σύμφωνα με την εξ. 2.20.

Λύνοντας τις 4.6,4.7,4.8 για διάφορες τιμές της E_F σε συστήματα με N=4,5,6 με ημι-κλασική προσέγγιση με τη μέθοδο TMM (ακτινοβόληση με συνεχές), βρίσκουμε για ποιά τιμή της E_F ικανοποιείται η συνθήκη $\gamma_d = \gamma_\alpha$ (critical coupling) και ποιό το νέο μήκος κύματος συντονισμού λ_0 . Συστήματα με N < 3 δεν μελετήθηκαν διότι ο παράγοντας ποιότητας της κοιλότητας (Q factor) είναι αρκετά μικρός, σχ.4.3(b). Έτσι ξεκινάμε μελετώντας ένα σύστημα με N=4 περιόδους καθρεπτών Bragg πριν και έπειτα της οπτικής κοιλότητας.



Σχήμα 4.8: Σύστημα με N=4.(a) Οι συντελεστες διέλευσης, ανάκλασης, απορρόφησης του γραφενίου και συνολικής απορρόφησης του συστήματος συναρτήση της E_F . (b) Το μήκος κύματος συντονισμού λ_0 στην E_F όπου ικανοποιείται η συνθήκη $\gamma_d = \gamma_\alpha$ και παρατηρείται η μέγιστη τιμή της απορρόφησης του γραφενίου.

Από τα διαγράμματα του σχ.4.8 παρατηρούμε ότι η μέγιστη τιμή της απορρόφησης του γραφενίου είναι $\alpha_{SLG_{max}} = 48.2\%$ και η συνολική απορρόφηση του συστήματος $A_{max} = 50\%$. Σε αυτή την E_F και το μήκος κύματος που παρατηρείται η μέγιστη τιμή της απορρόφησης του γραφενίου ικανοποιείται η συνθήκη $\gamma_d = \gamma_\alpha$ όπου επαληθεύεται μέσω των εξισώσεων της θεωρίας κρίσιμης σύζευξης (couple mode theory), δηλαδή στις 4.6, 4.7, 4.8θέτουμε $\omega = \omega_0$ και $\gamma_d = \gamma_\alpha$ και παίρνουμε:

$$R = \frac{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_\alpha^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_\alpha + \gamma_d)^2} = 25\%$$
$$T = \frac{\gamma_\alpha^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_\alpha + \gamma_d)^2} = 25\%$$
$$A \equiv 1 - R - T = \frac{2\gamma_\alpha\gamma_d}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_\alpha + \gamma_d)^2} = 50\%$$
(4.10)

Για το σύστημα με N=5 ακολουθούμε την ίδια μέθοδο με μόνη και βασική διαφορά ότι η E_F και η συχνότητα συντονισμού δεν ταυτίζονται για τις $\alpha_{SLG_{max}}$ και A_{max} . Πράγματι στο σχ. 4.9(b) (περίπτωση $\alpha_{SLG_{max}} = 42.3\%$ και A = 47%) και από τις εξ. 4.6, 4.7, 4.8 βλέπουμε $T \neq R \Rightarrow A \neq 50\%$ και άρα $\gamma_{\alpha} \neq \gamma_{d}$. Στο σχ. 4.9(c) (περίπτωση $\alpha_{SLG} = 39.8\%$ και $A_{max} = 50\%$) παρατηρούμε ότι από τις εξ. 4.6, 4.7, 4.8 παίρνουμε $T = R = 25\% \Rightarrow A = 50\%$ όπου συνεπάγεται $\gamma_{d} = \gamma_{\alpha}$. Ικανοποιείται δηλαδή η συνθήκη κρίσιμης σύζευξης.



Σχήμα 4.9: Σύστημα με N=5. (a) Οι συντελεστες διέλευσης, ανάκλασης, απορρόφησης του γραφενίου και συνολικής απορρόφησης του συστήματος συναρτήση της E_F . (b) Το μήκος κύματος συντονισμού λ_0 στην E_F όπου παρατηρείται η μέγιστη τιμή της απορρόφησης του γραφενίου και ΔΕΝ ικανοποιείται η συνθήκη $\gamma_d = \gamma_{\alpha}$. (c) Το μήκος κύματος συντονισμού λ_0 στην E_F όπου ικανοποιείται η συνθήκη $\gamma_d = \gamma_{\alpha}$ και παρατηρείται η μέγιστη τιμή της απορρόφησης του συστήματος.



Σχήμα 4.10: Σύστημα με N=6. (a,b) Οι συντελεστες διέλευσης, ανάκλασης, απορρόφησης του γραφενίου και συνολικής απορρόφησης του συστήματος συναρτήση της E_F για δύο διαφορετικές τιμές τ_{mr} : (a) $\tau_{mr} = 200 fs$ και (b) $\tau_{mr} = 800 fs$. (c) Η απορροφητικότητα του γραφενίου για τις τιμές τ_{mr} των (a) και (b)

Για το σύστημα με N=6 σχ.4.10(a) παρατηρούμε ότι οι συντελεστές διεύλευσης και ανάκλασης δεν αποκτούν ποτέ την ίδια τιμή και έτσι δεν θα μπορούσαμε να πετύχουμε ποτέ τη συνθήκη κρίσιμης σύζευξης. Στην προσπάθειά μας να αυξήσουμε τον συντελεστή μέγιστης απορρόφησης μεταβάλλαμε την διαζωνική αγωγιμότητα του γραφενίου, δηλαδή μεταβάλλοντας το χρόνο χαλάρωσης (εξ. 2.2) από $\tau_{mr} =$ 200 fs σε $\tau_{mr} = 800 fs$ και μέσω της εξ. 2.4 παρατηρούμε ότι η απορροφησιμότητα του γραφενίου αποκτά την ελάχιστη τιμή της σε μεγαλύτερη E_F σχ.4.10(c). Η φυσική σημασία αυτής της συμεριφοράς της αποροφησιμότητας είναι πως το γραφένιο συνεχίζει να απορροφά εως ότου αυτή αποκτήσει την ελάχιστη τιμή της $\alpha_0 \approx 0$. Αυτό αναπαριστάται στο σχ.4.10(b) όπου η συνολική απορρόφηση αυξήθηκε από 40% σε 50%. Γενικά όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής ποιότητας Q-factor τόσο μικρότερος ο ρυθμός διαφυγής γ_d . Επομένως, πρέπει και η απορροφητικότητα του γραφενίου να γίνει αντίστοιχα μικρή. Όσο μεγαλύτερος γίνει ο τ_{mr} τόσο μικρότερη γίνεται η απορροφητικότητα του γραφενίου στην περιοχή $\hbar\omega \approx$ $2|\mu|$ (Pauli block regime), σχ. 4.10 (c).

Έχοντας επομένως μελετήσει τις περιπτώσεις όπου η διάταξη μας αποτελέιται από N=4,5,6 μπορούμε να εξάγουμε στα εξής:

(A) Στην περίπτωση N=6 δεν επιτύχαμε την συνθήκη κρίσιμης σύζευξης ούτε στην τιμή $\tau_{mr} = 200 fs$ όπου χρησιμοποιούμε σε αυτή την εργασία αλλά και ούτε σε μεγαλύτερες τιμές προσπαθώντας να αυξήσουμε την απορρόφηση του γραφενίου.

(B) Για N=5 και στην περίπτωση όπου ικανοποιήθηκε η συνθήκη κρίσιμης σύζευξης, η τιμή της συνολικής απορρόφησης $A_{max} = \alpha_{SLG} + \alpha_{n-Si} = 50\%$ και της απορρόφησης του γραφενίου $\alpha_{SLG} = 39.8\%$ για $E_F = 0.535 eV$ σε μήκος κύματος συντονισμού $\lambda_0 = 1550.04 nm$. Η απόκλιση της α_{SLG} από την τιμή της A_{max} είναι της τάξης του 20%, δηλαδή το πλακίδιο n-Si απορροφά το 10.2% της συνολικής ακτινοβολίας (όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη εννότητα).

(Γ) Για N=4 και στην περίπτωση όπου ικανοποιήθηκε η συνθήκη κρίσιμης σύζευξης, η τιμή της συνολικής απορρόφησης $A_{max} = 50\%$ και της απορρόφησης του γραφενίου $\alpha_{SLG} = 48.2\%$ για $E_F = 0.465 eV$ σε μήκος κύματος συντονισμού $\lambda_0 = 1551.64 nm$. Η απόκλιση της α_{SLG} από την τιμή της A_{max} είναι της τάξης του 3.5%.

Σύμφωνα με τα παραπάνω καταλήξαμε στο γεγονός ότι η διάταξή μας θα αποτελείται από σύστημα με N=4, η περίπτωση δηλαδή όπου η συνολική απορρόφηση ταυτίζεται με την απορρόφηση του γραφενίου $A_{max} \approx \alpha_{SLG}$. Καταφέραμε δηλαδή να κατασκευάσουμε μία συσκευή η οποία ενισχύει όλα τα μηγραμμικά φαινόμενα και φαινόμενα κόρεσης αποροφφητικότητας μετατρέποντας την οπτική απόκριση του γραφενίου εξαιρετικά ευαίσθητη σε οποιαδήποτε αλλαγή των ιδιότήτων του.

4.4 Διαμόρφωση παλμού σε σύστημα ανάκλασης-διέλευσης (Pulse shaping in Double-port system)



Σχήμα 4.11: Η απορρόφηση (μπλε γραμμή) και η κανονικοποιημένη αποροφητικότητα του γραφενίου (κόκκινη) συναρτήση της E_F στο μήκος κύματος συντονισμού της κοιλότητας $\lambda_0 = 1551.64nm$.

Από το σχ. 4.11, (όπως και στο σχ. 4.8(a)) παρατηρούμε ότι η απορρόφηση αποκτά τη μέγιστη τιμή $\alpha_{SLG_{max}} = 48.2\%$ για $E_F = 0.465 eV$. Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό της διάταξης είναι η τιμή της απορροφητικότητας του γραφενίου όταν η απορρόφηση είναι μέγιστη $\alpha_{0_{crit}} = 0.09 \cdot \alpha_0 = 0.21$ η οποία καλείται κρίσιμη τιμή της αποροφητικότητας.

Για την μελέτη των μη-γραμμικών φαινομένων υποθέτουμε Γκαουσιανό παλμό πλάτους $t_{ps} = 2ps$. Μπορούμε έτσι να προσεγγίσουμε το πρόβλημα μέσω της SVEA και λύνουμε τις εξισώσεις του κεφαλαίου 2.5 με τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης.

Στην αρχή υποθέτουμε $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$, $E_F = 0.465 eV$, $\tau_{e-e} = 20 fs$, $\tau_{mr} = 200 fs$ και αποσυντονισμένο μήκος κύματος $\lambda_{detune} = 1551.15 nm$. Πράγματι από το σχ. 4.12 βλέπουμε ότι για λ_{detune} δεν ικανοποιείται η συνθήκη κρίσιμης σύζευξης ($\gamma_{\alpha} > \gamma_d$). Η ιδέα πίσω από αυτή τη τεχνική είναι το σύστημα να έρθει σε συνθήκη κρίσιμης σύζευξης λόγω ακτινοβόλησης, δηλαδή λόγω της μεταβολής της δυναμικής των φορέων. Παρατηρείται ότι αυτό επιτυγχάνεται στο κέντρο του παλμού $t_{ps} = 4ps$ για μήκος κύματος $\lambda_{detune} = 1551.15 nm$.



Σχήμα 4.12: Η χρονική μεταβολή της απορρόφησης του γραφενίου για το μήκος κύματος συντονισμού $(\lambda = 1551.65nm, \mu \alpha \dot{\nu} \rho \eta)$ διακεκομμένη) και για αποσυντονισμένο μήκος κύματος $(\lambda_{detune} = 1551.15nm, κόκκινη γραμμή).$

Στο σχ. 4.13 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή των T_e , α_0 για της περιπτώσεις δημιουργίας φωτοδιεγερμένων φορέων $\delta n \neq 0$ ($\tau_{e-e} = 20 fs$) και μη δημιουργίας $\delta n = 0$ ($\tau_{e-e} = 0$). Είναι προφανές ότι η κρίσιμη σύζευξη επιτυγχάνεται λόγω φωτοδιέγερσης. Στα πρώτα στάδια της ακτινοβόλησης (1-2.5 ps) η αύξηση της T_e οδηγεί σε αύξηση της απορροφητικότητας καθώς όμως αυξά-νεται η ένταση της ακτινοβολίας (2.5-4 ps) η δυναμική των φωτοδιεγερμένων φορέων κυριαρχεί και παρατηρείται μείωση της απορροφητικότητας διαπερνώντας την κρίσιμη τιμή $\alpha_0 < \alpha_{critical}$, δηλαδή μείωση του ρυθμού απορρόφησης της κοιλότητας γ_{α} [78, 79], οδηγώντας το σύστημα σε κρίσιμη σύζευξη.

Στο σχ. 4.14 παρουσιάζονται η κανονικοποιημένη ισχύς ανάκλασης και ο συντελεστής ανάκλασης (a) καθως και η κανονικοποιημένη ισχύς διέλευσης και ο συντελεστής διέλευσης (b) για τις περιπτώσεις δημιουργίας ($\tau_{e-e} = 20 fs$) και μη δημιουργίας ($\tau_{e-e} = 0$) φωτοδιεγερμένων φορέων. Η μείωση και στη συνέχεια αύξησης της απορροφητικότητας πέραν την κρίσιμης τιμής σχ.4.13 οδηγεί σε δραματικές αλλαγές στη συμπεριφορά των ισχύων εξόδου τόσο στο σχήμα όσο και στην έντασή τους. Στην περίπτωση της ανάκλασης, η αυξομείωση της απορροφητικότητας α_0 γύρω από την κρίσιμη τιμή α_{crit} μεταφράζεται σε δημιουργία διπλής κορυφής(4.14(a) σύγκριση μαύρης συμπαγής με διακεκομμένη). Στην περίπτωση της διέλευσης η συμπεριφορά τως απορροφητικότητας μεταφράζεται σε δραματική αύξηση του συντελεστή διέλευσης καθώς και σε ένα μικρό στένεμα του παλμού εξόδου σε σχέση με τον προσπίπτων. Αυτή η συμπεριφορά των παλμών εξόδου που προκύπτει από τη διαδικασία που μόλις αναλύσαμε ονομάζεται διαμόρφωση πικοσέκοντ παλμού (Picosecond Pulse Shaping).



Σχήμα 4.13: Χρονική μεταβολλή της Θερμοκρασίας των ηλεκτρονίων T_e (κόκκινη γραμμή) και της απορροφητικότητας του γραφενίου α_0 (μπλε γραμμή). Οι συμπαγείς γραμμές είναι για την περίπτωση όπου $\tau_{e-e} = 20 fs$ ενώ για τις διακεκομμένες $\tau_{e-e} = 0 \Rightarrow \delta n = 0$.



4.5 Λειτουργία ανάκλασης (Reflectance Mode)

Όπως είδαμε πρηγουμένως η ακτινοβόληση υπό Γκαουσιανό παλμό και μέσω του μηχανισμού κορεσμένης απορρόφησης δημιουργήσαμε έναν παλμό ανάκλασης με δύο κορυφές. Στη συνέχεια θα ερευνήσουμε τις περιπτώσεις για μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους του γραφενίου.

Ο καταλληλότερος τρόπος να παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα είναι μέσω των χρωματικών χαρτών σε μορφή $f(x, z) = f(t, P_{out}/P_{0_{neak}})$.

4.5.1 Pulse shaping με την εισερχόμενη ένταση ακτινοβολίας



Σχήμα 4.15: Χρωματικός χάρτης χρονικής εξέλιξης της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης για διάφορες τιμές της μέγιστης ισχύος εισόδου (a). Χρονική εξέλιξη της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης εξόδου ανάκλασης για $P_{in} = 1.8MW/cm^2$ (δύο κορυφές ίσης έντασης - κίτρινη καμπύλη), $P_{in} = 4.0MW/cm^2$ (τρεις κορυφές ίσης έντασης- μωβ καμπλύλη) και $P_{in} = 9.0MW/cm^2$ (τρεις κορυφές ίσης έντασης- μωβ καμπλύλη) και $P_{in} = 9.0MW/cm^2$ (τρεις κορυφές όχι όμως ίσης έντασης - πράσινη καμπύλη) (b). Χρονική εξέλιξη της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου διέλευσης για τις ίδιες τιμές της P_{in} (c).

Ξεκινώντας μελετούμε τη συμπεριφορά του παλμού εξόδου συναρτήσει της εισερχόμενης έντασης P_{in} . Στο σχ.4.15(a) παρουσιάζεται ο χρωματικός χάρτης για εισερχόμενες εντάσεις σε εύρος $P_{in} = 0.1MW/cm^2$ εώς $P_{in} = 10MW/cm^2$, $E_F = 0.465 eV$, $\lambda = 1551.15nm$, $\tau_{e-e} = 20 fs$ και $\tau_{mr} = 200 fs$. Με κόκκινο χρώμα βλέπουμε την κανονικοποιημένη μέγιστη ένταση εξόδου ανάκλασης και είναι εμφανής η αλλαγή στη συμπεριφορά του εξερχόμενου παλμού. Στο σχ.4.15(b) παραθέτουμε της περιπτώσεις όπου στον εξερχόμενο παλμό ανάκλασης εμφανίζονται δύο και τρεις κορυφές. Στο σχ.4.15(c) φαίνεται η συμπεριφορά του εξερχόμενου παλμού διέλευσης για της ίδιες εντάσεις. Συγκρίνοντας τις περιπτώσεις της ανάκλασης και της διέλευσης μπορούμε να συμπεράνουμε πως η δημιουργία περισσότερων κορυφών στον εξερχόμενο παλμό εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση της ανάκλασης, ενώ στην περίπτωση της διέλευσης παρατηρείται στένεμα του εξερχόμενου παλμού. Αυτό μπορεί να το καταλάβει κανείς απο το σχ. 4.14 όπου ο συντελεστής ανάκλασης παρουσιάζει σημαντική μείωση και αυτός της διέλευσης σημαντική αύξηση, όπου είναι απόρροια της συμεριφοράς της απορουσιάζει σημαντική μείωση και αυτός της διέλευσης σημαντική αύξηση, όπου είναι απόρροια της συμεριφοράς της αποροφητικότητας.

Για το λόγο αυτό η παρουσίαση χρωματικών χαρτών θα περιοριστεί μόνο στην περίπτωση της ανάκλασης, ενώ η περίπτωση της διέλευσης θα μελετηθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Για τις επόμενες μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε τις παραμέτρους $E_F = 0.465 eV$, $\lambda = 1551.15 nm$, $\tau_{e-e} = 20 fs$ και $\tau_{mr} = 200 fs$ εκτός από τις περιπτώσεις όπου μία εξ'αυτών είναι το μελετούμενο μέγεθος και αυτές τις δύο εισερχόμενες εντάσεις, δηλαδή τις $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ και $P_{in} = 4.0 MW/cm^2$ όπου και παρατηρούνται οι δύο και τρεις κορυφές αντίστοιχα.

4.5.2 Pulse shaping για εφαρμογές

Από το σχ. 4.15(a) παρατηρούμε ότι η εναλλαγή μεταξύ δύο και τριων εξερχόμενων κορυφών γίνεται σε ένα σχετικά μικρό εύρος εισερχόμενης έντασης. Συστήματα με τέτοια ευαισθησία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές που απαιτούν pulse shaping, όπως επεξεργασία υλικών [81, 82], ηλεκτρονικά όργανα που βασίζονται στην έγχυση φωτός [83] και κβαντική οπτική [84]. Άλλες εξωγενείς παράμετροι που μπορούν να εναλλάξουν την συμπεριφορά του εξερχόμενου ανακλώμενου παλμού ανάμεσα σε μία, δύο και τρέις κορυφές είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και η E_F του γραφενίου.

• Pulse Shaping with E_F

Η E_F είναι ίσως η πιο ενδιαφέρουσα παράμετρος καθώς μπορεί να μεταβηθέι με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, όπως αναλύσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο σχ. 4.16 παρουσιάζονται οι περιπτώσεις όπου παρατηρούμε pulse shaping.

 \bullet Pulse Shaping with λ

Μία άλλη περίπτωση που μπορεί να αναφερθεί είναι το pulse shaping συναρτήσει του μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Στο σχ. 4.17 παρουσιάζονται οι περιπτώσεις όπου παρατηρούμε pulse shaping.



Σχήμα 4.16: Χρωματικός χάρτης χρονικής εξέλιξης της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης για διάφορες τιμές της E_F και η χρονική εξέλιξη του ανακλώμενου παλμού για τρεις τιμές της E_F , για $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ (a) και για $P_{in} = 4.0 MW/cm^2$ (b).



Σχήμα 4.17: Χρωματικός χάρτης χρονικής εξέλιξης της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης για διάφορες του λ και οι χρονική εξέλιξη του ανακλώμενου παλμού για τρεις τιμές της E_F , για $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ (a) και για $P_{in} = 4.0 MW/cm^2$ (b).

4.5.3 Pulse shaping για θεμελιώδεις μελέτες

Εκτός από την πρακτική της εφαρμογή, η συσκευή που αναπτύσσουμε μπορεί να χρησημοποιηθεί για την μελέτη των υπερταχείων (~ fs) φαινομένων του γραφενίου. Συγκεκριμένα αλλαγές σε παραμέτρους όπως τ_{e-e} , τ_{mr} και α_0 μπορούν επίσης να εναλλάξουν την συμπεριφορά του εξερχόμενου ανακλώμενου παλμού ανάμεσα σε μία, δύο και τρέις κορυφές. Επομένως μπορεί κανείς μετρώνας την ένταση του ανακλώμενου παλμού να υπολογίσει τις ενδογενείς παραμέτρους του γραφενίου χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση παλμικού LASER της τάξης των ~ fs ή της φασματοσκοπιας pump-probe.

• Pulse Shaping with τ_{e-e}

Στο σχ.4.18 παρουσιάζονται οι μονές, διπλές και τριπλές κορυφές του ανακλώμενου παλμου συναρτήσει του $\tau_{e-e}.$

• Pulse Shaping with τ_{mr}

Στο σχ.4.19 παρουσιάζονται οι μονές, διπλές και τριπλές κορυφές του ανακλώμενου παλμου συναρτήσει του τ_{mr} .

Αξίζει να σημειωθέι πως αν ενδιαφερόμαστε να παρατηρήσουμε την συμπεριφορά της ανάκλασης ενός συστήματος Pulse shaping, ο πιο ακριβής και αποδοτικότερος τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί σύστημα Single port (μηδενικη διέλευση). Παρ'όλ'αυτά το σύστημα που αναπτύσσουμε μπορεί να λειτουργήσει και σε transmission mode παρέχοντας περισσότερες επιλογές στην μέτρηση και καταγραφή των εξερχόμενων παλμών.



Σχήμα 4.18: Χρωματικός χάρτης χρονικής εξέλιξης της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης για διάφορες του τ_{e-e} και οι χρονική εξέλιξη του ανακλώμενου παλμού για τρεις τιμές της E_F , για $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ (a) και για $P_{in} = 4.0 MW/cm^2$ (b).



Σχήμα 4.19: Χρωματικός χάρτης χρονικής εξέλιξης της κανονικοποιημένης ισχύς εξόδου ανάκλασης για διάφορες του τ_{mr} και οι χρονική εξέλιξη του ανακλώμενου παλμού για τρεις τιμές της E_F , για $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ (a) και για $P_{in} = 4.0 MW/cm^2$ (b).
4.6 Λειτουργία διέλευσης (Transmittance mode)

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο η συμπεριφορά του παλμού διέλευσης δεν παρουσιάζει πολλαπλές κορυφές, πράγμα που οφέιλεται στην μονοσημαντότητα της διέλευσης. Παρουσιάζει όμως ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό: το στένεμα του εξερχόμενου παλμου το οποίο μπορεί να θεωρηθεί επίσης pulse shaping. Όπως και στην περίπτωση Single port έτσι και εδώ μπορούμε να χρησημοποιήσουμε το Pulse shaping είτε για την μελέτη των υπερταχείων φαινομένων του γραφενίου είτε για την ανάπτυξη εφαρμογών.

Για τις μετρήσεις που ακολουθούν έχουμε θέσει τις εξής αρχικές παραμέτρους, (εκτος απο τις περιπτώσεις όπου αυτές μεταβάλλονται, $E_F = 0.465 eV$, $\lambda = 1551.15 nm$, $\tau_{e-e} = 20 fs$ και $\tau_{mr} = 200 fs$ για εντάσεις $P_{in} = 1.8 MW/cm^2$ και $P_{in} = 4 MW/cm^2$. Επιλέξαμε τις εντάσεις στις οποίες παρατηρούνται οι διπλές και τριπλές κορυφές του ανακλώμενου παλμού ετσι ωστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα της ανάκλασης και διέλευσης.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν προσθέσαμε και ένα μετρήσιμο -από πειραματικής σκοπιάςμέγεθος, αυτό της πυκνότητας ενέργειας του εξερχόμενου παλμού κανονικοποιημένο ως προς τη μέγιστη τιμή του εισερχόμενου παλμού. Η αναλυτική λύση της πυκνότητας ενέργειας, είναι:

$$F = \frac{f_{out}}{f_{in}} = \frac{\int P_{out}(t)dt}{\int P_{in}(t)dt}$$
(4.11)

όπου

$$\int P(t)dt = \int P_0 e^{-\frac{(t-t_0)^2}{t_{ps}^2}} dt = t_{ps} \quad P_0$$
(4.12)

από τις 4.11, 4.12:

$$F = \frac{t_{ps_{out}} \quad P_{peak_{out}}}{t_{ps_{in}} \quad P_{peak_{in}}} \Rightarrow F = \frac{FWHMP_{peak_{out}}}{t_{ps} \quad P_{peak_{in}}}$$
(4.13)

και όπου P_{out} εννοούμε την ισχύ εξόδου διέλευσης. Δηλαδή $P_{out} = TP_{in} \Rightarrow T = P_{out}/P_{in}$, άρα η 4.13 γίνεται

$$F = \frac{FWHM}{t_{ps}} \quad T \tag{4.14}$$

Στο σχ. 4.20 παρουσιάζεται το χρονικό πλάτος (FWHM) του εξερχόμενου παλμού, μέγιστη τιμή του συντελεστή διέλευσης (T_{max}) και η κανονικοποιημένη πυκνότητα εξερχόμενης ενέργειας συναρτήσει την μέγιστης ισχύς εισόδου. Είναι φανερό το χαρακτηριστικό στένεμα του παλμού.



Σχήμα 4.20: Χρονικό πλάτος FWHM (μαύρη γραμμή) και η κανονικοποιημένη πυκνότητα ενέργειας του εξερχόμενου παλμού Fluence (μωβ γραμμή) καθώς και ο μέγιστος συντελεστής διέλευσης $T_{max}(\mu\pi\lambda\epsilon)$ γραμμή) συναρτήσει της μέγιστης έντασης του εισερχόμενου παλμού.

• Pulse shaping with E_F και μήκος κύματος ακτινοβολίας

Για λόγους ακρίβειας και επαλήθευσης της πυκνότητας ενέργειας θα πρέπει να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που παίρνου απο την αναλυτική 4.14 και αριθμητική μέθοδο. Από την 4.11 και με τη βοήθεια κάποιου προγράμματος (Python, origin) υπολογίζουμε το εμβαδό κάτω από τις καμπύλες εισερχόμενου και εξερχόμενου παλμού. Στα διαγράμματα που ακολουθούν η αριθμητική λύση για την πυκνότητα ενέργειας αναπαριστάται με μωβ συμπαγής γραμμή ενώ η αναλυτική λύση με μωβ διακεκομμένη. Παρατηρούμε σχεδόν απολύτη τάυτιση των δύο, πράγμα που καθιστά τους υπολογισμούς μας επιτυχείς.



Σχήμα 4.21: Χρονικό πλάτος FWHM (μαύρη γραμμή) και η κανονικοποιημένη πυκνότητα ενέργειας του εξερχόμενου παλμού Fluence (αριθμητική μέθοδος - συμπαγής μωβ γραμμή) (αναλυτική μέθοδος - διακεκομμένη μωβ γραμμή) καθώς και ο μέγιστος συντελεστής διέλευσης $T_{max}(\mu\pi\lambda\epsilon$ γραμμή) συναρτήσει της $E_F(a,b)$ και του μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας $\lambda(c,d)$ για εισερχόμενο παλμό έντασης $P_{in} = 1.8MW/cm^2$ (a,c) και $P_{in} = 4.0MW/cm^2$ (c,d).

• pulse shaping with $\tau_{e-e} \kappa \alpha \tau_{mr}$



Σχήμα 4.22: Χρονικό πλάτος FWHM (μαύρη γραμμή) και η κανονικοποιημένη πυκνότητα ενέργειας του εξερχόμενου παλμού Fluence (αριθμητική μέθοδος - συμπαγής μωβ γραμμή) (αναλυτική μέθοδος - διακεκομμένη μωβ γραμμή) καθώς και ο μέγιστος συντελεστής διέλευσης $T_{max}(\mu\pi\lambda\epsilon$ γραμμή) συναρτήσει του $\tau_{e-e}(a,b)$ και του $\tau_{opt}(c,d)$ για εισερχόμενο παλμό έντασης $P_{in} = 1.8MW/cm^2$ (a,c) και $P_{in} = 4.0MW/cm^2$ (c,d).

Παρατηρούμε ότι αλλαγές σε παραμέτρους όπως E_F , τ_{e-e} , τ_{mr} και α_0 αλλάζουν την συμπεριφορά του εξερχόμενου διερχόμενου παλμού, συγκεκριμένα στενεύοντας το χρονικό του πλάτος. Από τα σχ.4.21, 4.22 μπορούμε να δούμε τη συσχέτιση του χρονικού πλάτους FWHM με την μέγιστη ανάκλαση T_{max} και με την πυκνότητα ενέργειας Fluence. Έτσι μπορεί κανείς μετρώνας την ένταση ή/και την πυκνότητα ενέργειας του διερχόμενου παλμού να υπολογίσει τις ενδογενείς παραμέτρους του γραφενίου όπως ακριβώς και στην περίπτωση του reflection mode.

4.7 Συμπεράσματα

Συνήθως η μοντελοποίηση του γραφενίου δεν λαμβάνει υπόψη την συνολική δυναμική των φορέων. Αδυνατεί να συνεκτιμήσει τις αλληλεπιδράσεις των οπτικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων, αγνοεί τη δυναμική μεταβολή των ρυθμών σκέδασης ηλεκτρονίων- φωνονίων (e-ph) και δεν λαμβάνει υπόψη τη σύνδεση των φαινομένων κορεσμένης απορρόφησης με πειραματικά προσβάσιμες παραμέτρους (όπως π.χ. κινητικότητα των ηλεκτρονίων και κρυσταλλική ποιότητα). Οι state-of-the-art μέθοδοι για τη διαμόρφωση παλμών μέσω ηλεκτρο-οπτικών διαμορφωτών περιορίζεται στη χρονική κλίμακα $\sim 100 ps$ [85, 86]. Από την άλλη, στην περιοχή $\sim fs$, το pulse shaping επιγχάνετε εύκολα μέσω φασματικών εξαρτημάτων ή χρησιμοποιώντας μετασχηματισμούς Fourier [87], όμως στην περίπτωση των μερικών $\sim ps$ υπάρχουν δυσκολίες λόγω του στενού συχνοτικού εύρους [83] και η διαμόρφωσή τους παραμένει πρόκληση.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένα αυτοσυνεπές πλαίσιο προσομοίωσης για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση οπτοηλεκτρονικών διατάξεων με βάση το γραφένιο. Οι μέθοδοι και τα εργαλεία που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας αντιπαρατέθηκαν προσεκτικά με την πληθώρα προηγούμενων αναφορών σχετικά με διατάξεις με βάση το γραφένιο και επικυρώνονται πειραματικά. Κατά συνέπεια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα για το σχεδιασμό, τη θεωρητική περιγραφή και τη βελτιστοποίηση της οπτοηλεκτρονικής με βάση το γραφένιο. Αξιοποιώντας το προαναφερθέν πλαίσιο προσομοίωσης, η χρήση του γραφενίου, παράλληλα με την ήδη ανεπτυγμένη τεχνολογία πυριτίου, διερευνήθηκε για την διαμόρφωση ενός παλμού φωτός στοχεύοντας στο NIR τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ίδια μέθοδος θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί και για άλλες διατάξεις ελέυθερου χώρου, όπως π.χ προσομοίωσεις φασματοσκοπίας Pump-Probe [88].

Επιπλέον, οι μέθοδοι και τα εργαλεία που αναπτύχθηκαν εδώ δεν αφορούν συγκεκριμένο υλικό, αλλά μπορούν να επεκταθούν για την προσομοίωση της απόκρισης του γραφενίου μαζί με άλλες ετεροδομές δισδιάστατων υλικών. Τα περισσότερα από 100 2D υλικά που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα [38, 89] μπορούν να οδηγήσουν σε ατελείωτους συνδυασμούς για τη στοίβαξη ετεροδομών Van der Waals [90, 91], κάθε μία με διαφορετική και μοναδική οπτοηλεκτρονική απόκριση. Ο συνδυασμός του γραφενίου με άλλα 2D υλικά μπορεί να ενισχύσει την μοναδικές ιδιότητες [92].

Παρόλο που, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, εστιάσαμε σε διατάξη ελεύθερου χώρου (freespace configuration), οι μέθοδοι και τα εργαλεία που αναπτύχθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιόπιστη προσομοίωση ολοκληρωμένων συστημάτων (waveguide-integrated), όπου θα περιλαμβάνουν με ακρίβεια την οπτοηλεκτρονική απόκριση του γραφενίου. Η φωτονική ολοκληρωμένων συστημάτων κατέχει τη δυνατότητα να οδηγήσει σε συσκευές υψηλών επιδόσεων. Από αυτή την άποψη, η ακριβής προσομοίωση του γραφενίου που είναι ενσωματωμένο σε τέτοιες διατάξεις αποτελεί ένα αρκετά ενδιαφέρον πεδίο έρευνας.

Βιβλιογραφία

- [1] Edward L Wolf. Graphene: a new paradigm in condensed matter and device physics, 2014.
- G Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, and Riichiro Saito. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [3] PR Wallace. The band structure of graphite. Phys. Rev, 71(9):622-634, 1947.
- [4] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [5] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei Vladimirovich Morozov, Dingde Jiang, Michail I Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and andAA Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [6] Lev Davidovich Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545):26–35, 1937.
- [7] Gordon W Semenoff. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, 53(26):2449, 1984.
- [8] DP DiVincenzo and EJ Mele. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 29(4):1685, 1984.
- [9] Konstantin S Novoselov, AK Geim, et al. The rise of graphene. Nat. Mater, 6(3):183-191, 2007.
- [10] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *nature*, 438(7065):201–204, 2005.
- [11] Andrea F Young and Philip Kim. Quantum interference and klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, 5(3):222–226, 2009.
- [12] Kirill I Bolotin, K J□ Sikes, Zhifang Jiang, M Klima, G Fudenberg, James Hone, Phaly Kim, and HL Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 146(9-10):351–355, 2008.
- [13] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.
- [14] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [15] Daniel R Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, et al. Experimental review of graphene. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 2012.

- [16] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [17] S Das Sarma, Shaffique Adam, EH Hwang, and Enrico Rossi. Electronic transport in twodimensional graphene. *Reviews of modern physics*, 83(2):407, 2011.
- [18] Neil W Ashcroft. Nd mermin solid state physics. Saunders College, Philadelphia, 120, 1976.
- [19] Dmitri K Efetov and Philip Kim. Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities. *Physical review letters*, 105(25):256805, 2010.
- [20] Chi-Fan Chen, Cheol-Hwan Park, Bryan W Boudouris, Jason Horng, Baisong Geng, Caglar Girit, Alex Zettl, Michael F Crommie, Rachel A Segalman, Steven G Louie, et al. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature*, 471(7340):617–620, 2011.
- [21] Isabella Gierz, Matteo Mitrano, Jesse C Petersen, Cephise Cacho, IC Edmond Turcu, Emma Springate, Alexander Stöhr, Axel Köhler, Ulrich Starke, and Andrea Cavalleri. Population inversion in monolayer and bilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(16):164204, 2015.
- [22] Giancarlo Soavi, Gang Wang, Habib Rostami, David G Purdie, Domenico De Fazio, Teng Ma, Birong Luo, Junjia Wang, Anna K Ott, Duhee Yoon, et al. Broadband, electrically tunable thirdharmonic generation in graphene. *Nature nanotechnology*, 13(7):583–588, 2018.
- [23] Tony Low and Phaedon Avouris. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications. *ACS nano*, 8(2):1086–1101, 2014.
- [24] George W Hanson. Dyadic green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene. *Journal of Applied Physics*, 103(6):064302, 2008.
- [25] Safa Kasap and Peter Capper. *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Springer, 2017.
- [26] Eduardo JC Dias, Renwen Yu, and F Javier Garcia de Abajo. Thermal manipulation of plasmons in atomically thin films. *Light: Science & Applications*, 9(1):1–11, 2020.
- [27] Sebastián Castilla, Ioannis Vangelidis, Varun-Varma Pusapati, Jordan Goldstein, Tetiana Slipchenko, Khannan Rajendran, Seyoon Kim, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Luis Martín-Moreno, et al. Plasmonic antenna coupling to hyperbolic phonon-polaritons for sensitive and fast mid-infrared photodetection with graphene. *Nature communications*, 11(1):1–7, 2020.
- [28] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [29] TJ Echtermeyer, S Milana, U Sassi, A Eiden, M Wu, E Lidorikis, and AC Ferrari. Surface plasmon polariton graphene photodetectors. *Nano Letters*, 16(1):8–20, 2016.
- [30] S Doukas, P Mensz, N Myoung, AC Ferrari, I Goykhman, and E Lidorikis. Thermionic graphene/silicon schottky infrared photodetectors. *Physical Review B*, 105(11):115417, 2022.
- [31] Elefterios Lidorikis and Andrea C Ferrari. Photonics with multiwall carbon nanotube arrays. ACS nano, 3(5):1238–1248, 2009.
- [32] Cinzia Casiraghi, Achim Hartschuh, Elefterios Lidorikis, Huihong Qian, Hayk Harutyunyan, Tobias Gokus, Kostya Sergeevich Novoselov, and AC Ferrari. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano letters*, 7(9):2711–2717, 2007.

- [33] Andrea Tomadin, Sam M Hornett, Hai I Wang, Evgeny M Alexeev, Andrea Candini, Camilla Coletti, Dmitry Turchinovich, Mathias Kläui, Mischa Bonn, Frank HL Koppens, et al. The ultrafast dynamics and conductivity of photoexcited graphene at different fermi energies. *Science advances*, 4(5):eaar5313, 2018.
- [34] Andrea Tomadin, Daniele Brida, Giulio Cerullo, Andrea C Ferrari, and Marco Polini. Nonequilibrium dynamics of photoexcited electrons in graphene: Collinear scattering, auger processes, and the impact of screening. *Physical Review B*, 88(3):035430, 2013.
- [35] Justin CW Song, Michael Y Reizer, and Leonid S Levitov. Disorder-assisted electron-phonon scattering and cooling pathways in graphene. *Physical review letters*, 109(10):106602, 2012.
- [36] Klaas-Jan Tielrooij, JCW Song, Soren A Jensen, A Centeno, A Pesquera, A Zurutuza Elorza, Mischa Bonn, LS Levitov, and FHL Koppens. Photoexcitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene. *Nature Physics*, 9(4):248–252, 2013.
- [37] Alexander Block, Matz Liebel, Renwen Yu, Marat Spector, Yonatan Sivan, FJ García de Abajo, and Niek F van Hulst. Tracking ultrafast hot-electron diffusion in space and time by ultrafast thermomodulation microscopy. *Science advances*, 5(5):eaav8965, 2019.
- [38] Teng Tan, Xiantao Jiang, Cong Wang, Baicheng Yao, and Han Zhang. 2d material optoelectronics for information functional device applications: status and challenges. Advanced Science, 7(11):2000058, 2020.
- [39] Zhipei Sun, Amos Martinez, and Feng Wang. Optical modulators with 2d layered materials. *Nature Photonics*, 10(4):227–238, 2016.
- [40] Amos Martinez and Zhipei Sun. Nanotube and graphene saturable absorbers for fibre lasers. *Nature Photonics*, 7(11):842–845, 2013.
- [41] FT Vasko. Saturation of interband absorption in graphene. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 82(24):245422, 2010.
- [42] A Marini, JD Cox, and FJ García De Abajo. Theory of graphene saturable absorption. *Physical Review B*, 95(12):125408, 2017.
- [43] Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Fengqiu Wang, Francesco Bonaccorso, Ping Heng Tan, Aleksey G Rozhin, and Andrea C Ferrari. Nanotube–polymer composites for ultrafast photonics. *Advanced materials*, 21(38-39):3874–3899, 2009.
- [44] Chucai Guo, Jianfa Zhang, Wei Xu, Ken Liu, Xiaodong Yuan, Shiqiao Qin, and Zhihong Zhu. Graphene-based perfect absorption structures in the visible to terahertz band and their optoelectronics applications. *Nanomaterials*, 8(12):1033, 2018.
- [45] Daniele Brida, Andrea Tomadin, Cristian Manzoni, Yong Jin Kim, Antonio Lombardo, Silvia Milana, Rahul Raveendran Nair, Konstantin S Novoselov, Andrea C Ferrari, Giulio Cerullo, et al. Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene. *Nature communications*, 4(1):1–9, 2013.
- [46] G Soavi, G Wang, H Rostami, D Purdie, D De Fazio, T Ma, B Luo, J Wang, AK Ott, D Yoon, et al. Graphene electrically tuneable third harmonic generation. In 2018 Conference on Lasers and *Electro-Optics (CLEO)*, pages 1–2. IEEE, 2018.
- [47] Torben Winzer, Andreas Knorr, and Ermin Malic. Carrier multiplication in graphene. *Nano letters*, 10(12):4839–4843, 2010.

- [48] D Popa, Z Sun, F Torrisi, T Hasan, F Wang, and AC Ferrari. Sub 200 fs pulse generation from a graphene mode-locked fiber laser. *Applied Physics Letters*, 97(20), 2010.
- [49] Zhipei Sun, Daniel Popa, Tawfique Hasan, Felice Torrisi, Fengqiu Wang, Edmund JR Kelleher, John C Travers, Valeria Nicolosi, and Andrea C Ferrari. A stable, wideband tunable, near transformlimited, graphene-mode-locked, ultrafast laser. *Nano Research*, 3:653–660, 2010.
- [50] Daniel Popa, Zicai Sun, Tawfique Hasan, Felice Torrisi, Fengqiu Wang, and Andrea Carlo Ferrari. Graphene q-switched, tunable fiber laser. *Applied Physics Letters*, 98(7), 2011.
- [51] Mathieu Massicotte, Giancarlo Soavi, Alessandro Principi, and Klaas-Jan Tielrooij. Hot carriers in graphene–fundamentals and applications. *Nanoscale*, 13(18):8376–8411, 2021.
- [52] S Piscanec, M Lazzeri, Francesco Mauri, AC Ferrari, and J Robertson. Kohn anomalies and electronphonon interactions in graphite. *Physical review letters*, 93(18):185503, 2004.
- [53] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2):47–57, 2007.
- [54] Andrea C Ferrari, Jannik C Meyer, Vittorio Scardaci, Cinzia Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, Stefano Piscanec, Dingde Jiang, Konstantin Sergeevich Novoselov, Siegmar Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18):187401, 2006.
- [55] Momchil T Mihnev, Faris Kadi, Charles J Divin, Torben Winzer, Seunghyun Lee, Che-Hung Liu, Zhaohui Zhong, Claire Berger, Walt A De Heer, Ermin Malic, et al. Microscopic origins of the terahertz carrier relaxation and cooling dynamics in graphene. *Nature communications*, 7(1):1–11, 2016.
- [56] Matt W Graham, Su-Fei Shi, Daniel C Ralph, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. Photocurrent measurements of supercollision cooling in graphene. *Nature Physics*, 9(2):103–108, 2013.
- [57] Eva AA Pogna, Xiaoyu Jia, Alessandro Principi, Alexander Block, Luca Banszerus, Jincan Zhang, Xiaoting Liu, Thibault Sohier, Stiven Forti, Karuppasamy Soundarapandian, et al. Hot-carrier cooling in high-quality graphene is intrinsically limited by optical phonons. ACS nano, 15(7):11285– 11295, 2021.
- [58] R Bistritzer and Allan H MacDonald. Electronic cooling in graphene. *Physical Review Letters*, 102(20):206410, 2009.
- [59] AC Betz, Sung Ho Jhang, Emiliano Pallecchi, Robson Ferreira, Gwendal Fève, Jean-Marc Berroir, and Bernard Plaçais. Supercollision cooling in undoped graphene. *Nature Physics*, 9(2):109–112, 2013.
- [60] Mathieu Massicotte, Peter Schmidt, Fabien Vialla, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Klaas-Jan Tielrooij, and Frank HL Koppens. Photo-thermionic effect in vertical graphene heterostructures. *Nature communications*, 7(1):1–7, 2016.
- [61] Eric Pop, Vikas Varshney, and Ajit K Roy. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin*, 37(12):1273–1281, 2012.
- [62] Spyros Doukas, Alma Chatzilari, Alva Dagkli, Andreas Papagiannopoulos, and Elefterios Lidorikis. Deep and fast free-space electro-absorption modulation in a mobility-independent graphene-loaded bragg resonator. *Applied Physics Letters*, 113(1), 2018.
- [63] Wang-Kong Tse and S Das Sarma. Energy relaxation of hot dirac fermions in graphene. *Physical Review B*, 79(23):235406, 2009.

- [64] JK Viljas and TT Heikkilä. Electron-phonon heat transfer in monolayer and bilayer graphene. *Physical Review B*, 81(24):245404, 2010.
- [65] Tony Low, Vasili Perebeinos, Raseong Kim, Marcus Freitag, and Phaedon Avouris. Cooling of photoexcited carriers in graphene by internal and substrate phonons. *Physical Review B*, 86(4):045413, 2012.
- [66] EH Hwang and S Das Sarma. Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in twodimensional extrinsic graphene. *Physical Review B*, 77(11):115449, 2008.
- [67] Kirill I Bolotin, Kenneth J Sikes, J Hone, HL Stormer, and Ph Kim. Temperature-dependent transport in suspended graphene. *Physical review letters*, 101(9):096802, 2008.
- [68] BY Sun and MW Wu. Microscopic theory of ultrafast dynamics of carriers photoexcited by thz and near-infrared linearly polarized laser pulses in graphene. *New Journal of Physics*, 15(8):083038, 2013.
- [69] Thibault Sohier, Matteo Calandra, Cheol-Hwan Park, Nicola Bonini, Nicola Marzari, and Francesco Mauri. Phonon-limited resistivity of graphene by first-principles calculations: Electron-phonon interactions, strain-induced gauge field, and boltzmann equation. *Physical Review B*, 90(12):125414, 2014.
- [70] Augustus Matthiessen and August Christoph Carl Vogt. Iv. on the influence of temperature on the electric conducting-power of alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (154):167–200, 1864.
- [71] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [72] Pochi Yeh and Michael Hendry. Optical waves in layered media, 1990.
- [73] Dimitris V Bellas, Dimosthenis Toliopoulos, Nikolaos Kalfagiannis, Anastasios Siozios, Petros Nikolaou, Pantelis C Kelires, Demosthenes C Koutsogeorgis, P Patsalas, and Elefterios Lidorikis. Simulating the opto-thermal processes involved in laser induced self-assembly of surface and subsurface plasmonic nano-structuring. *Thin Solid Films*, 630:7–24, 2017.
- [74] Olivier Deparis. Poynting vector in transfer-matrix formalism for the calculation of light absorption profile in stratified isotropic optical media. *Optics letters*, 36(20):3960–3962, 2011.
- [75] Josef Stoer, Roland Bulirsch, R Bartels, Walter Gautschi, and Christoph Witzgall. *Introduction to numerical analysis*, volume 1993. Springer, 1980.
- [76] Uri M Ascher and Linda R Petzold. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations. SIAM, 1998.
- [77] Renwen Yu, Valerio Pruneri, and F Javier García de Abajo. Resonant visible light modulation with graphene. ACS Photonics, 2(4):550–558, 2015.
- [78] Jessica R Piper and Shanhui Fan. Total absorption in a graphene monolayer in the optical regime by critical coupling with a photonic crystal guided resonance. *Acs Photonics*, 1(4):347–353, 2014.
- [79] Abedin Nematpour, Maria Luisa Grilli, Laura Lancellotti, and Nicola Lisi. Towards perfect absorption of single layer cvd graphene in an optical resonant cavity: challenges and experimental achievements. *Materials*, 15(1):352, 2022.
- [80] Feng Wang, Yuanbo Zhang, Chuanshan Tian, Caglar Girit, Alex Zettl, Michael Crommie, and Y Ron Shen. Gate-variable optical transitions in graphene. *science*, 320(5873):206–209, 2008.

- [81] R Stoian, M Boyle, A Thoss, A Rosenfeld, G Korn, and IV Hertel. Dynamic temporal pulse shaping in advanced ultrafast laser material processing. *Applied Physics A*, 77:265–269, 2003.
- [82] R Le Harzic, D Breitling, S Sommer, C Föhl, K König, F Dausinger, and E Audouard. Processing of metals by double pulses with short laser pulses. *Applied Physics A*, 81:1121–1125, 2005.
- [83] Randy Lemons, Nicole Neveu, Joseph Duris, Agostino Marinelli, Charles Durfee, and Sergio Carbajo. Temporal shaping of narrow-band picosecond pulses via noncolinear sum-frequency mixing of dispersion-controlled pulses. *Physical Review Accelerators and Beams*, 25(1):013401, 2022.
- [84] Warren S Warren, Herschel Rabitz, and Mohammed Dahleh. Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive. *Science*, 259(5101):1581–1589, 1993.
- [85] Ke Liu, Chen Ran Ye, Sikandar Khan, and Volker J Sorger. Review and perspective on ultrafast wavelength-size electro-optic modulators. *Laser & Photonics Reviews*, 9(2):172–194, 2015.
- [86] Georgios Sinatkas, Thomas Christopoulos, Odysseas Tsilipakos, and Emmanouil E Kriezis. Electrooptic modulation in integrated photonics. *Journal of Applied Physics*, 130(1), 2021.
- [87] Andrew M Weiner. Ultrafast optical pulse shaping: A tutorial review. *Optics Communications*, 284(15):3669–3692, 2011.
- [88] Anastasios D Koulouklidis, Anna C Tasolamprou, Spyros Doukas, Eudokia Kyriakou, M Said Ergoktas, Christina Daskalaki, Eleftherios N Economou, Coskun Kocabas, Elefterios Lidorikis, Maria Kafesaki, et al. Ultrafast terahertz self-induced absorption and phase modulation on a graphenebased thin film absorber. ACS Photonics, 9(9):3075–3082, 2022.
- [89] Andreas Bablich, Satender Kataria, and Max C Lemme. Graphene and two-dimensional materials for optoelectronic applications. *Electronics*, 5(1):13, 2016.
- [90] Wugang Liao, Yanting Huang, Huide Wang, and Han Zhang. Van der waals heterostructures for optoelectronics: Progress and prospects. *Applied Materials Today*, 16:435–455, 2019.
- [91] K S□ Novoselov, Artem Mishchenko, Alexandra Carvalho, and AH Castro Neto. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, 2016.
- [92] Andrey V Kretinin, Yuan Cao, Jhih-Sian Tu, GL Yu, Rashid Jalil, Konstantin S Novoselov, Sarah J Haigh, Ali Gholinia, Artem Mishchenko, Marcelo Lozada, et al. Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals. *Nano letters*, 14(6):3270–3276, 2014.