



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΥΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Θεοφάνης Πανάρετος

**ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ
ΣΤΟ ΜΕΣΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟ
ΣΤΟ ΦΩΤΟΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (PTE)**

Επιβλέπων Καθηγητής: Λοιδωρικής Ελευθέριος
Καθηγητής του Τμήματος Μ.Ε.Υ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ιωάννινα, 2024

” Poets say science takes away from
the beauty of the stars - mere globs of
gas atoms. I, too, can see the stars on
a desert night, and feel them. But do I
see less or more? ”

Ricarhd P. Feynman

” The thing that doesn’t fit is the thing
that’s the most interesting: the part
that doesn’t go according to what you
expected ”

Ricarhd P. Feynman

” ἐν οἶδα ὅτι οὐδὲν οἶδα ”

Socrates

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην ειδικότητα:

” Φυσική και Υπολογιστική Επιστήμη Προηγμένων Υλικών ”

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την Τετάρτη 16 Σεπτεμβρίου από την εξεταστική επιτροπή:

1. **Λοιδωρίκης Ελευθέριος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
2. **Παναγιωτόπουλος Ιωάννης**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. **Καλφαγιάννης Νικόλαος**, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

”Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή.”

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών στα πλαίσια απόκτησης Μεταπτυχιακού Διπλώματος. Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας μου.

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ελευθέριο Λοιδωρίκη τόσο για την υπόδειξη του θέματος και τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση που μου πρόσφερε, όσο για την κατανόηση και υπομονή που έδειξε προς το πρόσωπό μου, για το δύσκολο του χαρακτήρα μου σε όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά όλα τα άτομα του εργαστηρίου υπολογιστικής Φυσικής του τμήματος Μ.Ε.Υ. Τους διδάκτορες Δημήτρη Μπελά και Άλβα Δαγκλή για την βοήθεια που μου πρόσφεραν όταν τη χρειάστηκα, τον Δρ. Σπύρο Δούκα για τις συζητήσεις μας εντός και εκτός εργαστηρίου και την συνεχή του υποστήριξη του και τον Δρ. Ιωάννη Βαγγελίδη για την καθοδήγησή του και την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ακόμη να ευχαριστήσω θερμά τους υποψήφιους διδάκτορες Ελευθερία Λαμπαδαρίου, Κακλαμάνη Κωνσταντίνο και Αναστάσιο Πολυμεράκη για τις ατελείωτες ώρες βοήθειας σε επιστημονικό επίπεδο και για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε μέσα αλλά και έξω από το εργαστήριο. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον πολύ καλό μου φίλο και συνεργάτη εντός του εργαστηρίου Ηλία Βασιλείου, για όσα περάσαμε όλα αυτά τα χρόνια της κοινής φοίτησής μας και στον εξαιρετικό φίλο Δρ. Παρασκευά Γιαννείο που με στήριξε σε κάθε δυσκολία της φοιτητικής μου ζωής και ταυτόχρονα με βοήθησε να αλλάξω ως άνθρωπος.

Τέλος θα ήθελα να αφιερώσω την διπλωματική μου εργασία στους ανθρώπους εκείνους που χωρίς την αγάπη και την υποστήριξη τους, οικονομική και συναισθηματική, δε θα μπορούσα να τα έχω καταφέρει, την οικογένεια μου. Στους γονείς μου Παναγιώτη και Χάρά καθώς και στον αδερφό μου Νίκο που πάντα πίστευαν σε μένα και με βοηθούσαν ανιδιοτελώς σε κάθε δυσκολία, από το πρώτο έτος στο τμήμα Φυσικής μέχρι και σήμερα.

Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract	iv
Σύνοψη	v
1 Εισαγωγή	1
1.1 Φωτοανιχνευτές	1
1.1.1 Βασικά χαρακτηριστικά των φωτοανιχνευτών	1
1.1.2 Ανιχνευτική επίδοση	1
1.1.3 Φωτοανιχνευτές με βάση το γραφένιο	3
1.1.4 Φυσικοί μηχανισμοί φωτοανίχνευσης στο γραφένιο	4
1.2 Το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο (PTE)	5
1.3 Η τεχνολογία των φωτοανιχνευτών γραφενίου στο μέσο υπέρυθρο σήμερα	6
2 Εισαγωγή στο γραφένιο	8
2.1 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του	8
2.2 Ιστορική αναδρομή του γραφενίου	9
2.3 Κρυσταλλική - ατομική δομή γραφενίου	10
2.4 Οι ιδιότητες του γραφενίου	13
2.4.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες	13
2.4.2 Χημικές Ιδιότητες	13
2.4.3 Θερμικές Ιδιότητες	14
2.4.4 Μηχανικές Ιδιότητες	14
2.4.5 Οπτικές Ιδιότητες	14
2.4.6 Η οπτική απορρόφηση του γραφενίου	14
2.5 Η οικοδόμηση της θεωρίας των φορέων αγωγιμότητας	16
2.5.1 Το μοντέλο του Drude για τα μέταλλα	16
2.5.2 Η θεωρία Sommerfeld για τα μέταλλα	17
2.5.3 Η φόρμουλα του Kubo	18
2.6 Ηλεκτρική (DC) αγωγιμότητα του γραφενίου	19
2.7 Οπτική (AC) αγωγιμότητα του γραφενίου	20
2.8 Οι θερμικές παράμετροι του γραφενίου	23
2.9 Εμπλουτισμός του γραφενίου με εφαρμογή τάσης (Doping by gating)	23
2.9.1 Το χημικό δυναμικό	24

3	Ηλεκτρομαγνητική Θεωρία	26
3.1	Οι εξισώσεις Maxwell σε υλικό μέσο	26
3.2	Επίπεδα κύματα	27
3.3	Κύματα σε διεπιφάνεια-Συνοριακές συνθήκες	29
3.4	Πλασμόνια στην διεπιφάνεια μετάλλου διηλεκτρικού	30
3.4.1	Πλασμόνια στο γραφένιο	33
3.5	Υπολογιστική ηλεκτροδυναμική: από τη θεωρία στη προσομοίωση	35
3.5.1	Η μέθοδος πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου (FDTD)	35
3.5.2	Μοντελοποίηση του γραφενίου με τη μέθοδο FDTD	37
4	Ερευνητική διαδικασία και υπολογιστικές μετρήσεις	39
4.1	Σχεδιασμός του φωτοανιχνευτή	39
4.1.1	Οπτικές μετρήσεις	40
4.1.2	Ηλεκτροστατικές μετρήσεις	43
4.2	Μελέτη του φωτοανιχνευτή και αποτελέσματα	44
4.2.1	Διερεύνηση της απορρόφησης μέσω πλασμονίων	45
4.2.2	Εισαγωγή της απορρόφησης στον κώδικα	48
4.2.3	Ηλεκτρικά αποτελέσματα και εξαγωγή της απόκρισης του ανιχνευτή	49
4.3	Figure of Merits (FoM) για οπτικά και ηλεκτρικά αποτελέσματα	53
4.4	Συμπεράσματα	56
	Βιβλιογραφία	58
	Παράρτημα Α	61
	Παράρτημα Β	64

Περίληψη

Το γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υποψήφιο υλικό για φωτοανίχνευση από το υπεριώδες ως και το THz φάσμα ακτινοβολίας, καθώς απορροφά σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Πρόκειται για ένα μονοατομικού πάχους κυψελοειδές πλέγμα άνθρακα, το οποίο παρουσιάζει μια καθολική γραμμική οπτική απορρόφηση $\alpha = 2.3\%$ που εκτείνεται από το ορατό στο μακρινό υπέρυθρο. Το εμπόδιο της χαμηλής απορρόφησης του μπορεί να ξεπεραστεί με τον εμπλουτισμό του, είτε χημικά όπως στους συνήθεις ημιαγωγούς, είτε απλά εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο γραφένιο και έναν άλλον αγωγό. Αποτέλεσμα του εμπλουτισμού και της ενεργειακής διασποράς του γραφενίου είναι η εμφάνιση πλασμονίων επιφανείας (SPPs), στα οποία λόγω της μεγάλης ευκινησίας των φορέων και της δισδιάστατης φύσης του υλικού, προσδίδονται πολύ καλύτερες ιδιότητες από τα αντίστοιχα των μετάλλων. Κατασκευάζοντας διατάξεις με βάση το γραφένιο μας δίνεται η δυνατότητα να ελέγξουμε τις συχνότητες στις οποίες θα εμφανιστούν τα πλασμόνια, τόσο μέσω των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της διάταξης όσο και μέσω του εμπλουτισμού του γραφενίου.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετήσουμε μία φωτοανιχνευτική διάταξη με βάση το γραφένιο. Η διάταξη μας αποτελείται από ένα φύλλο γραφενίου ανάμεσα από δύο στρώματα hBN (hexagonal Boron Nitride) τοποθετημένα πάνω από ένα υπόστρωμα CaF_2 που στην κορυφή του υπάρχουν πύλες (gratings) από χρυσό (Au). Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση του φωτοθερμοηλεκτρικού φαινομένου στην απόκριση του ανιχνευτή μετά από ενίσχυση της απορρόφησης μέσω των πλασμονίων του γραφενίου. Συγκεκριμένα θα διερευνηθεί η συμπεριφορά της απόκρισης σε σχέση με κάποιων παραμέτρων της διάταξης, όπως για παράδειγμα το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην περιοχή $\lambda \in [5, 22] \mu m$, το επίπεδο Fermi (εμπλουτισμό) του γραφενίου, τις θέσεις των gratings του χρυσού κ.ά. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τη συσκευή μας θα μελετηθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου (FDTD) και μέσω των αλγορίθμων μας θα καθορίσουμε την τοπική αύξηση των φορέων αγωγιμότητας, η οποία οδηγεί σε ένα εξερχόμενο ηλεκτρικό σήμα σύμφωνα με το φαινόμενο Seebeck.

Τελικώς, επειδή τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από μια κατανομή απορρόφησης δεν είναι πολλά, μέσω μίας convolution μεθόδου θα μελετηθεί η δυνατότητα μέσα από το παραγόμενο φωτορεύμα να μπορέσουμε να αναγνωρίσουμε πως συνεισφέρει κάθε περιοχή του γραφενίου στην απορρόφηση που οδήγησε στο ρεύμα που πήραμε, έχοντας σα δεδομένο την κατανομή της απορρόφησης από οπτικές μετρήσεις.

Abstract

Graphene is a promising candidate material for ultraviolet to THz light detection, as it absorbs in a wide range of frequencies. It is a single atom layer honeycomb structure of carbon, which has a universal linear optical absorption of $\alpha=2.3\%$ spanning visible to far infrared light. The barrier of its low absorption can be overcome due to its doping, either by chemical doping, as in common semiconductors or doping by gating, with the application of a potential difference between graphene and a backgate. Due to the transfer of carriers in the conduction band and graphene's unique energy dispersion, surface plasmon polaritons (SPPs) arise, in which because of graphene's large mobility combined with the 2D nature of this material, can lead to surface plasmons with much better features than those in metallic nanostructures. In devices based on graphene, we are allowed to control the frequencies of plasmonic resonance occurrence, both by selecting the device's geometrical features and by controlling graphene's doping level.

In this dissertation we will study a graphene based photodetection device. Our device consists of a layer of graphene, sandwiched by two layers of hexagonal Boron Nitride (hBN), placed over a substrate of CaF_2 which in its top are placed gratings of gold (Au). Our goal is to investigate the influence of the photothermoelectric (PTE) effect in the photodetector's responsivity, after absorption enhancement through plasmonic resonance in the graphene channel. Specifically, we will investigate the behavior of the responsivity in relation to some parameters of the device, such as the wavelength of the incident radiation in the region $\lambda \in [5, 22] \mu\text{m}$, the Fermi level within the graphene channel after doping, the position of the Au gratings, etc. The interaction of radiation with our device will be studied using the finite difference time domain method (FDTD) and through our algorithms we shall determine the charge carriers' local increase in temperature, which leads to an output electrical signal according to the Seebeck effect.

Finally, because the results we can extract from an absorption distribution are few, through a convolution method will be studied the potentiality through the output photocurrent, to recognise the spatial contribution in the absorption along the graphene channel, which lead to the output photocurrent, having as data the absorption distribution from optical measurements.

Σύνοψη

Στο 1^ο κεφάλαιο περιέχεται μια επισκόπηση του αντικειμένου μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ύστερα από μία συνοπτική εισαγωγή για τα βασικά χαρακτηριστικά και τον ρόλο των φωτοανιχνευτών γίνεται αναφορά στους φωτοανιχνευτές γραφένιου και στους φυσικούς μηχανισμούς φωτοανίχνευσης στο γραφένιο. Στη συνέχεια γίνεται μια περιγραφή του φωτοθερμοηλεκτρικού (PTE) φαινομένου και παρουσιάζονται δύο δημοσιεύσεις που αντικατοπτρίζουν την τεχνολογία των φωτοανιχνευτών γραφένιου στο μέσο υπέρυθρο σήμερα.

Το 2^ο κεφάλαιο περιέχει μια γενική εισαγωγή στο γραφένιο. Αρχικά, γίνεται μια σύντομη αναφορά σχετικά με τις πρώτες θεωρητικές μελέτες που έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '40 και την απομόνωση του αρκετά αργότερα και μελετάται η κρυσταλλική του δομή. Στην συνέχεια γίνεται ανασκόπηση των μοναδικών ιδιοτήτων του ως υλικό και αποδεικνύεται η μαθηματική σχέση που περιγράφει την οπτική απορρόφηση του γραφένιου. Έπειτα αναφέρονται τα κυριότερα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τη συμπεριφορά των φορέων αγωγιμότητας στα μέταλλα. Γίνεται μία παρουσίαση το πώς εξελίχθηκε η θεωρία των μετάλλων ξεκινώντας από τις αρχές του 1900 μέχρι και την δημιουργία της κβαντικής θεωρίας τη δεκαετία του '20 και στη συνέχεια μέσω της θεωρίας του Sommerfeld εξάγονται οι ηλεκτρικές και θερμικές παράμετροι του γραφένιου. Το κεφάλαιο κλείνει με αναφορά στη μέθοδο εμπλουτισμού του γραφένιου μέσω εφαρμογής τάσης (doping by gating) και στο χημικό δυναμικό.

Στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση της ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας και τις εξισώσεις Maxwell σε υλικό μέσο καθώς και τους τρόπους και τις συνθήκες στις οποίες δημιουργούνται πλασμόνια επιφανείας στο γραφένιο (GSPP's). Το κεφάλαιο συνεχίζει και τελειώνει με τη περιγραφή της μεθόδου πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου (FDTD) και τον τρόπο που μπορεί να μοντελοποιηθεί το γραφένιο με τη μέθοδο αυτή.

Το 4^ο και τελευταίο κεφάλαιο ξεκινά με τη περιγραφή του σχεδιασμού της διάταξης του φωτοανιχνευτή που θα μελετήσουμε, καθώς και μία αναφορά στα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις οπτικές και ηλεκτροστατικές μετρήσεις μας. Έπειτα γίνεται εκτενής ανάλυση με σκοπό την βελτιστοποίησή της απορρόφησης μεταβάλλοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης, τον εμπλουτισμό του γραφένιου αλλά και άλλων ποσοτήτων και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την απόκριση του φωτοανιχνευτή. Το κεφάλαιο τελειώνει παραθέτοντας τα αποτελέσματα μιας convolution μεθόδου που ακολουθήσαμε για τα Figure of Merits (FoM) των οπτικών και ηλεκτρικών αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε τις ποσότητες με τις οποίες κρίνεται η επίδοση ενός φωτοανιχνευτή. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά των μηχανισμών φωτοανίχνευσης σε ανιχνευτές με βάση το γραφένιο και του φωτοθερμοληκτρικού (PTE) φαινομένου και τελικώς για την τεχνολογία των φωτοανιχνευτών σήμερα.

1.1 Φωτοανιχνευτές

1.1.1 Βασικά χαρακτηριστικά των φωτοανιχνευτών

Οι φωτοανιχνευτές (PDs) είναι συσκευές που μετρούν την ροή των εισερχόμενων σε αυτούς φωτονίων, μετατρέποντας την απορροφούμενη ενέργεια σε ηλεκτρικό σήμα [44]. Πρόκειται για έναν αρκετά διαδεδομένο τύπο τεχνολογίας που χρησιμοποιείται ευρέως στο εμπόριο, τη βιομηχανία, τη βιο-ιατρική, τη ψυχαγωγία και την έρευνα. Βρίσκονται στις απλές συσκευές που μπορούμε να συναντήσουμε στην καθημερινότητα μας όπως το τηλεκοντρόλ της τηλεόρασης, σε ανιχνευτές κίνησης στις εισόδους των σπιτιών μας, σε κάμερες ασφαλείας αλλά και σε συσκευές που χρησιμοποιούνται από τους αστρονόμους για ανίχνευση ακτινοβολίας στην άλλη μεριά του σύμπαντος.

Το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανίας των φωτοανιχνευτών εξυπηρετείται σήμερα από φωτοανιχνευτές πυριτίου λόγω της υψηλής απόδοσης, του χαμηλού κόστους και του υψηλού επιπέδου συμβατότητας με τα ηλεκτρονικά. Οι εφαρμογές που απαιτούν φωτοανίχνευση στο υπέρυθρο και στα μικροκύματα, δηλαδή πέρα από το ενεργειακό φάσμα του πυριτίου, βασίζονται σε εξωτικούς ημιαγωγούς, όπως για παράδειγμα InGaAs ή HgCdTe, που μπορούν να καλύψουν ένα φάσμα πέραν των 10 μm . Τέτοιες τεχνολογίες, παρότι προσφέρουν ανίχνευση μεγάλης απόδοσης, έχουν το τεράστιο μειονέκτημα του υψηλού κόστους κατασκευής και πρόβλημα με την συμβατότητα. Το γραφένιο, ως ένα 2D υλικό, και λόγω της συμβατότητας του με άλλα υλικά και την CMOS τεχνολογία, είναι ένα υποψήφιο υλικό που μπορεί να ξεπεράσει αυτές τις δυσκολίες, συνδυάζοντας το με άλλα 2D υλικά για την κατασκευή Van der Waals ετεροδομών, ιδανικά για φωτοανίχνευση.

1.1.2 Ανιχνευτική επίδοση

Υπάρχουν τρεις ποσότητες που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να αξιολογήσουμε την ποιότητα του φωτοανιχνευτή μας. Η απόκριση του (Responsivity), το ελάχιστο επίπεδο θορύβου NEP

(Noise Equivalent Power) και η ανιχνευτικότητα (Detectivity). Η απόκριση έχει δύο τρόπους με τους οποίους μπορεί να εκφραστεί. Είτε ως ο λόγος της έντασης του παραγόμενου φωτορεύματος προς την προσπίπτουσα ισχύ δηλαδή:

$$R_{curr} = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \quad (1.1)$$

είτε ως ο λόγος της συνολικής παραγόμενης φωτοτάσης προς την προσπίπτουσα ισχύ:

$$R_{volt} = \frac{V_{ph}}{P_{in}} \quad (1.2)$$

Οι δύο αυτές εκφράσεις της απόκρισης περιγράφουν την εξωτερική απόκριση του φωτοανιχνευτή (external responsivity). Αν αντικαταστήσουμε την προσπίπτουσα ισχύ P_{in} με την απορροφούμενη ισχύ P_{abs} , τότε θα πάρουμε την εσωτερική απόκριση του φωτοανιχνευτή μας (internal responsivity). [44]. Το ελάχιστο επίπεδο θορύβου (NEP) είναι μια συνάρτηση του θορύβου και της απόκρισης του ανιχνευτή και ορίζεται ως την ελάχιστη ακτινοβολούμενη ισχύ που απαιτείται έτσι ώστε να έχουμε αναλογία σήματος προς θόρυβο SNR (*Signal to Noise Ratio*) ίση με 1 και μετριέται σε μονάδες $W/\sqrt{Hz}$.

Στην παρούσα εργασία έχουμε να αντιμετωπίσουμε τον θερμικό θόρυβο *Johnson – Nyquist*, όπου η ύπαρξη του οφείλεται στην δόνηση των φορέων μέσα στον αγωγό και είναι απευθείας ανάλογος της θερμοκρασίας [47], ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη τάση. Το NEP ισούται με:

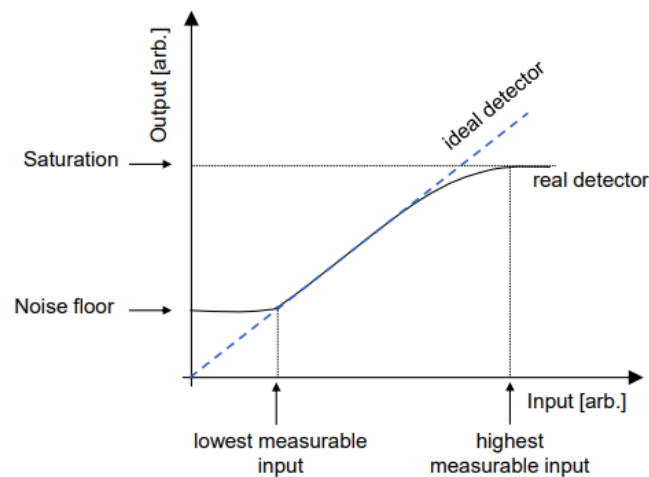
$$NEP = \frac{\sqrt{\frac{4k_B T}{R}}}{R_{cur}} \quad (1.3)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, R η συνολική αντίσταση του φωτοανιχνευτή και T η θερμοκρασία λειτουργίας του. Τέλος η ανιχνευτικότητα εξαρτάται από την επιφάνεια του ανιχνευτή A_d και ισούται με:

$$D = \frac{\sqrt{A_d}}{NEP} \quad (1.4)$$

όπου A_d η επιφάνεια του φωτοανιχνευτή. Το D μετριέται σε $cm \sqrt{Hz}/W$ και ταυτόχρονα αναφέρεται και ως 1 Jones.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω κατανοούμε πως απουσία εισερχόμενης ισχύος υπάρχει ένα ελάχιστο παραγόμενο φωτορεύμα εξαιτίας του θορύβου της συσκευής. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει μια ελάχιστη τιμή εισερχόμενου σήματος κάτω από την οποία δεν έχουμε αλλαγή στο παραγόμενο φωτορεύμα. Αντίστοιχα, σε κάθε φωτοανιχνευτή υπάρχει μια μέγιστη τιμή εισερχόμενου σήματος πάνω από το οποίο δεν έχουμε περαιτέρω αύξηση του παραγόμενου φωτορεύματος. Ο λόγος του μέγιστου προς το ελάχιστο σήμα ονομάζεται δυναμικό εύρος και μετράται σε dB (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Απεικόνιση του δυναμικού εύρους σε έναν τυπικό φωτοανιχνευτή. Ως ιδανικός χαρακτηρίζεται ο φωτοανιχνευτής στον οποίο υπάρχει απόλυτη γραμμικότητα μεταξύ εισερχόμενου και εξερχόμενου σήματος.

1.1.3 Φωτοανιχνευτές με βάση το γραφένιο

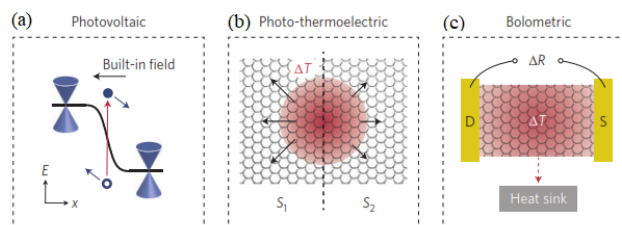
Οι μοναδικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου περιλαμβάνουν την υψηλή κινητικότητα των φορέων του σε τιμές που μπορούν να φτάσουν τα $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ για suspended γραφένιο, την ίδια στιγμή που αντίστοιχα υποστρώματα όπως το SiO_2/Si πετυχαίνουν κινητικότητες φορέων $\sim 5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Το επίπεδο Fermi του, δηλαδή ο εμπλουτισμός του, μπορεί να ρυθμιστεί με μη καταστρεπτικό τρόπο, ηλεκτροστατικά με τη μέθοδο του επίπεδου πυκνωτή ενώ ταυτόχρονα το μεγάλο φάσμα απορρόφησης του, λόγω του ότι αποτελεί έναν μηδενικού χάσματος ημιαγωγό, επεκτείνεται από το ορατό στο κοντινό υπέρυθρο μέσω των διαζωνικών μεταβάσεων και μέχρι τη περιοχή των THz μέσω των ενδοζωνικών μεταβάσεων. Δεδομένης της δισδιάστατης φύσης του, το γραφένιο είναι ιδανικό για διέγερση πλασμονίων (συλλογικές ταλαντώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων), με μεγάλη τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου και μικρές απώλειες και επιπροσθέτως η πολύ γρήγορη θέρμανση των φορέων του σε συνδυασμό με την αργή ψύξη τους το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές που βασίζονται στους θερμούς φορείς όπως είναι η φωτοανίχνευση. Μερικοί φωτοανιχνευτές με βάση το γραφένιο, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία [48] είναι:

1. Φωτοανιχνευτές Μετάλλου-Γραφενίου-Μετάλλου (MGM)
2. Φωτοανιχνευτές ενισχυμένης ευαισθησίας από κοιλότητες, κυματοδηγούς και πλασμονικά
3. Φωτοανιχνευτές ετεροεπαφής γραφενίου-ημιαγωγού
4. Βολόμετρα με βάση το γραφένιο
5. Υβριδικά φωτοτρανζίστορ
6. Φωτοανιχνευτές στην περιοχή των Terahertz

1.1.4 Φυσικοί μηχανισμοί φωτοανίχνευσης στο γραφένιο

Η μετατροπή των απορροφημένων φωτονίων σε ηλεκτρικό σήμα είναι η φυσική αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η φωτοανίχνευση. Παρακάτω αναφέρονται, εν συντομία, κάποιοι φυσικοί μηχανισμοί με τους οποίους μπορούμε να επιτύχουμε φωτοανίχνευση στο γραφένιο.

1. **Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.** Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι ο μηχανισμός εκείνος κατά τον οποίο η παραγωγή φωτορεύματος βασίζεται στον διαχωρισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ($e-h$), από την επίδραση εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στη διεπαφή μεταξύ αρνητικών (n type) και θετικών (p type) περιοχών του γραφενίου.
2. **Φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο.** Κατά το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο τα φωτόνια που εισέρχονται στο γραφένιο προκαλούν διέγερση των φορέων, η οποία με την σειρά της οδηγεί σε αύξηση της τοπικής θερμοκρασίας στο γραφένιο και στην άμεση παραγωγή φωτοτάσης μέσω του φαινομένου Seebeck.
3. **Βολομετρικό φαινόμενο.** Το βολομετρικό φαινόμενο βασίζεται στην αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του γραφενίου και κατ'επέκταση στη μείωση της ευκινησίας των φορέων του. Η παραγωγή του φωτορεύματος οφείλεται στη διαφορά ρεύματος που προκύπτει όταν εφαρμόζεται τάση στα άκρα του, λόγω της διαφοράς στην ευκινησία των φορέων του γραφενίου.
4. **Φαινόμενο φωτοαγωγιμότητας.** Οι φωτοανιχνευτές που βασίζονται στο φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας χρησιμοποιούν την αύξηση της αγωγιμότητας του υλικού λόγω αύξησης της πυκνότητας των φορέων ενός αγωγού. Ένα ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση στα άκρα των δύο επαφών, χρησιμοποιείται για να συλλέξουμε το ρεύμα αυτό που προήλθε από την αύξηση της αγωγιμότητας.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση φυσικών μηχανισμών παραγωγής φωτορεύματος στο γραφένιο. (α)φωτοβολταϊκό, (β)φωτοθερμοηλεκτρικό, (γ)βολομετρικό [48].

Εδώ είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι φωτοανιχνευτές γραφενίου παράγουν ρεύμα (ακόμα και όταν δεν υπάρχει φως) όταν εφαρμόζεται στα άκρα τους διαφορά δυναμικού, το οποίο ονομάζεται ρεύμα σκότους (dark current) και αποτελεί πηγή θορύβου για τη συσκευή. Αυτό σημαίνει ότι στα φωτοαγωγιμα φαινόμενα (bolometric και photoconductive) που απαιτούν και την επίδραση εξωτερικής τάσης για την εφαρμογή τους, οι πηγές θορύβου αυξάνονται. Αντίθετα στο φωτοθερμοηλεκτρικό και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο όπου δεν χρειάζεται εφαρμογή εξωτερικής τάσης εφόσον η φωτοτάση παράγεται από θερμικούς φορείς που απορροφούν φως, εκτός από μηδαμινό ρεύμα σκότους έχει το πλεονέκτημα και της χαμηλότερης κατανάλωσης ενέργειας, όπου πάντα είναι και ένα από τα ζητούμενα. Οι PDs με βάση το φωτοθερμοηλεκτρικό έχουν ένα μεγάλο εύρος ανίχνευσης που ξεκινάει από

το μέσο υπέρυθρο(MIR) μέχρι (THz) [50, 51] ενώ ταυτόχρονα έχουν responsivities $\sim 100 \text{ mA/W}$, NEP μόλις μερικά $pW/\sqrt{Hz}$ και detectivity της τάξης $10^6 - 10^7 \text{ cm } \sqrt{Hz}/W$.

1.2 Το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο (PTE)

Το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο εξελίσσεται ως εξής: Η απορρόφηση των προσπίπτοντων φωτονίων από το γραφένιο αρχικά δημιουργεί ζευγάρια διεργεμένων ηλεκτρονίων-οπών. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των φορέων έχει ως αποτέλεσμα την γρήγορη θέρμανση τους $\sim 10 - 50 \text{ fs}$ και κατά συνέπεια την αύξηση της θερμικής τους ενέργειας [49]. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια παραμένουν σε μία θερμοκρασία (T_e) μεγαλύτερη από του πλέγματος (T_l) και στη συνέχεια έρχονται σε ισορροπία με το πλέγμα σε χρόνους $\sim 1 - 3 \text{ ps}$ μέσω σκεδάσεων με τα φωνόνια του πλέγματος. Η θερμοκρασία του κρυστάλλου παραμένει προσεγγιστικά σταθερή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του συγκριτικά με αυτή των ηλεκτρονίων. Η τοπική θέρμανση των ηλεκτρονίων προκαλεί διάχυση των θερμών ηλεκτρονίων από τις θερμές προς τις ψυχρές περιοχές. Η διαφορά θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο περιοχών προκαλεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα τους σύμφωνα με το φαινόμενο Seebeck, η οποία στην απλή της μορφή περιγράφεται από την σχέση:

$$\Delta V = -S\Delta T \quad (1.5)$$

όπου $S[V/K]$ ο συντελεστής Seebeck. Η διάχυση της θερμότητας στο γραφένιο περιγράφεται από την εξίσωση [51]:

$$-\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T_e) = \vec{\nabla} \Pi \cdot \vec{j}_q - \tau_{e-ph}^{-1} c_e \Delta T + \alpha P_{dens} \quad (1.6)$$

όπου $\kappa[W/(m K)]$ η θερμική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων, $c_e[K]$ η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, $\Pi = ST_e$ ο συντελεστής Peltier (όπου S ο συντελεστής Seebeck), $\vec{j}_q = -\sigma S \nabla T_e[A]$ το τοπικό θερμοηλεκτρικό ρεύμα, $\sigma[\Omega^{-1}]$ η ηλεκτρική αγωγιμότητα, $\tau_{e-ph}[s]$ ο μέσος χρόνος χαλάρωσης των θερμών ηλεκτρονίων μετά τη σκέδαση τους με το πλέγμα, $c_e [J/m^2 K]$, η θερμοχωρητικότητα των ηλεκτρονίων, $\Delta T = T_e - T_l$ όπου T_l η θερμοκρασία του πλέγματος, α η απορρόφηση του γραφενίου και $P_{dens} [W/m^2]$ η πυκνότητα ισχύος της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Οι παράμετροι του γραφενίου $\sigma, S, c_e, \kappa, \alpha$ είναι συναρτήσεις της θέσης και εξαρτώνται από το τοπικό επίπεδο Fermi και την τοπική θερμοκρασία των ηλεκτρονίων T_e , καθιστώντας την επίλυση της εξίσωσης 1.6 ένα μη γραμμικό πρόβλημα [51]. Η αυτοσυνεπής λύση της 1.6 δίνει ως αποτέλεσμα την κατανομή της θερμοκρασίας T_e από την οποία μπορεί να υπολογιστεί το θερμοηλεκτρικό δυναμικό [51]:

$$V_{PTE} = W^{-1} \int_0^W \int_0^L S \nabla T_e dx dy \quad (1.7)$$

όπου L η απόσταση μεταξύ των επαφών και W το πλάτος του γραφενικού καναλιού. Από τον νόμο του $\Omega h m$ το παραγόμενο φωτορεύμα θα ισούται με:

$$I_{PTE} = \frac{V_{PTE}}{R_D} \quad (1.8)$$

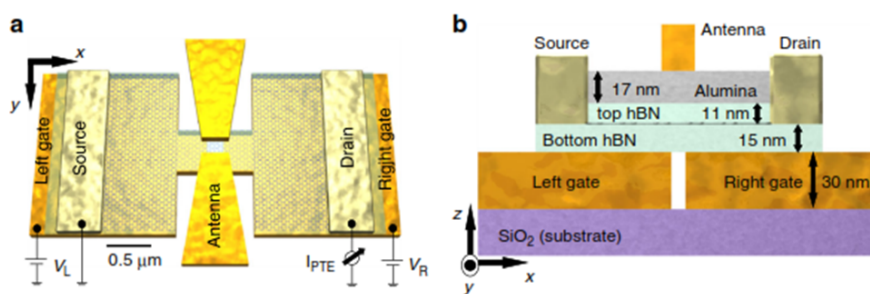
όπου $R_D = R_G + 2R_C$ η συνολική αντίσταση της συσκευής με $R_G = \int_0^L \sigma^{-1}(x) dx$, $\sigma(x) = \int_0^W \sigma(x, y) dy$ και R_C η αντίσταση της επαφής στα άκρα της συσκευής.

1.3 Η τεχνολογία των φωτοανιχνευτών γραφενίου στο μέσο υπέρυθρο σήμερα

Από τη απομόνωση του γραφενίου το 2004 από τους Geim και Novoselov και έπειτα, το ενδιαφέρον για τις εφαρμογές του γραφενίου έχει εκτοξευθεί ραγδαία με αποτέλεσμα να έχουν δημοσιευθεί περισσότερα από 200,000 επιστημονικά άρθρα, με τη πλειοψηφία αυτών να έχουν δημοσιευθεί από το 2015 και μετά.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί στη μελέτη φωτοανιχνευτών γραφενίου με κύριο μηχανισμό ανίχνευσης το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα επιφανειακά πλασμονία (SPP's) ως μηχανισμός ενίσχυσης της απορρόφησης με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά και την παραγωγή φωτορεύματος μέσω του φαινομένου Seebeck, είναι αντικείμενο μελέτης αρκετά τα τελευταία χρόνια καθώς θεωρείται ότι αποτελούν μια μέθοδο για να ξεπεραστούν πολλές δυσκολίες που προκύπτουν στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Στις παρακάτω δημοσιεύσεις [50, 51] μπορούμε να δούμε διατάξεις στις οποίες εκμεταλλεύονται το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο μέσω πλασματικών συντονισμών για τη παραγωγή φωτορεύματος.

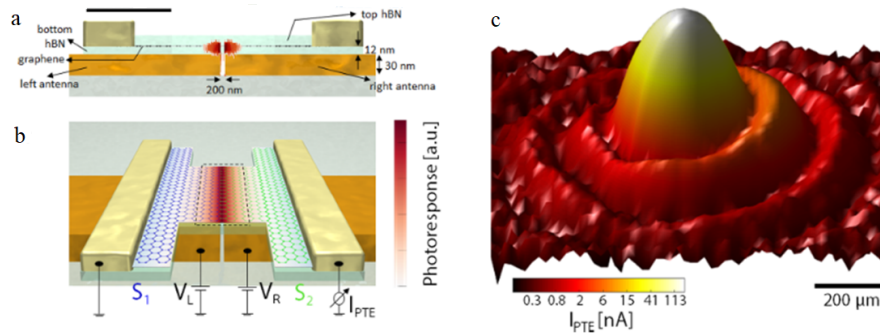
Στην Εικόνα 1.3 μπορούμε να δούμε τη διάταξη του άρθρου S.Castilla et al [51]. Ένα στρώμα γραφενίου βρίσκεται ανάμεσα από δύο στρώματα hBN, τοποθετημένα πάνω από δύο πύλες χρυσού (gratings). Πάνω από το hBN τοποθετείται αλούμινα (Alumina) και ως υπόστρωμα κάτω από τις πύλες, SiO_2 . Η ενίσχυσης της απορρόφησης στο γραφενικό κανάλι γίνεται μέσω μιας κεραίας, βελτιστοποιημένη ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, που βρίσκεται στη κορυφή της διάταξης ενώ οι τοπικές πύλες χρησιμεύουν για να δημιουργήσουν μια ρη επαφή στο κεντρικό τμήμα του γραφενικού καναλιού (εφαρμόζοντας κατάλληλες τάσεις V_L και V_R) στο οποίο βρίσκονται το κενό της κεραίας και το κενό της πύλης. Τα αποτελέσματα της έρευνας δείχνουν ότι με συντονισμό επιφανειακών πλασμονίων επιτεύχθηκε ενίσχυση των πεδίων μέσω της κεραίας στο γραφενικό κανάλι και επομένως την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας στο σημείο εκείνο. Η διάταξη αυτή αποδίδει αξιοσημείωτη απόδοση λειτουργίας με απόκριση ρεύματος στα 17 mA/W, $\text{NEP} \sim 82 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ και χρόνο απόκρισης στα 17 ns.



Εικόνα 1.3: α)Κάτοψη και β)πρόσοψη της διάταξης του άρθρου [51].Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν παρθεί από [51].

Στη δεύτερη δημοσίευση [50] βλέπουμε πάλι μια διάταξη στην οποία κυριαρχεί το PTE φαινόμενο ως μηχανισμός παραγωγής φωτορεύματος, στην περιοχή των THz, ενώ ταυτόχρονα δουλεύει και σε θερμοκρασία δωματίου. Η διάταξη έχει παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά με την [51], δηλαδή γραφένιο έχει τοποθετηθεί ανάμεσα από δύο στρώματα hBN και από κάτω τους βρίσκονται δύο πύλες χρυσού που έχουν ως σκοπό τον κατάλληλο εμπλουτισμό του γραφενίου με εφαρμογή τάσης ώστε να

δημιουργηθεί μια pn επαφή, έχοντας κενό 200 nm ανάμεσά τους. Η διάταξη φαίνεται καλύτερα στην Εικόνα 1.4a,b.



Εικόνα 1.4: a),b) Point of views της διάταξης του άρθρου [50] και c) κατανομή του παραγόμενου φωτορεύματος. Όλες οι εικόνες έχουν παρθεί από την [50]

Ο φωτοανιχνευτής που παρουσιάζεται στην [50] έχει εξαιρετική ευαισθησία, $NEP \sim 80 \text{ pW} / \sqrt{\text{Hz}}$, χρόνο απόκρισης κάτω από 30 ns, υψηλό δυναμικό εύρος (γραμμική εξάρτηση της εισερχόμενης ισχύς για πάνω από τρεις τάξεις μεγέθους) καθώς και ευρυζωνική λειτουργία (1.8 - 4.2 THz), συνδυάζοντας θετικά χαρακτηριστικά που λείπουν από τους φωτοανιχνευτές τελευταίας τεχνολογίας.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα προσομοιώσουμε και θα μελετήσουμε έναν φωτοανιχνευτή λειτουργίας στην μέση υπέρυθρη περιοχή, με ενίσχυσης της απορρόφησης μέσω πλασματικών συντονισμών και θα εξάγουμε την απόκριση του χρησιμοποιώντας το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο.

Κεφάλαιο 2

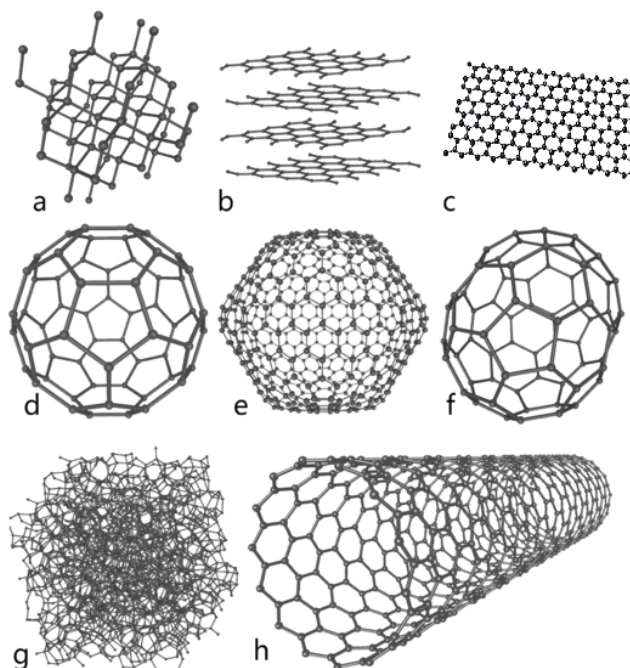
Εισαγωγή στο γραφένιο

2.1 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του

Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και βρίσκεται στην κορυφή της IV_A ομάδας. Συμβολίζεται με το γράμμα C και το πιο άφθονο ισότοπο του, ο $^{12}_6C$, έχει 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια στον ατομικό του πυρήνα. Κάθε άτομο περιβάλλεται από 6 ηλεκτρόνια και η βασική του ηλεκτρονιακή διάταξη είναι η $1s^2 2s^2 2p^2$. Τα δύο ηλεκτρόνια στο $1s$ τροχιακό είναι ισχυρά συνδεδεμένα στον πυρήνα ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα στα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά.

Προκειμένου να σχηματίσει δεσμούς με άλλα άτομα, είναι προτιμότερο ενεργειακά τα 4 ηλεκτρόνια του άνθρακα να κατανεμηθούν στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά. Οι κυματοσυναρτήσεις τους μπορούν εύκολα να αναμιχθούν αλλάζοντας την κατανομή των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών καθώς και την ενέργεια σύνδεσης με γειτονικά άτομα. Η ανάμειξη αυτή ονομάζεται υβριδισμός και συγκεκριμένα η μείξη ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n = 1, 2, 3, 2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός. Ο άνθρακας σχηματίζοντας μόρια μπορεί να εμφανίζει sp υβριδισμό, ο οποίος σχηματίζει δομές αλυσίδας, sp^2 υβριδισμό, ο οποίος σχηματίζει επίπεδες δομές και τέλος, sp^3 υβριδισμό, ο οποίος σχηματίζει τετραεδρικές δομές [1], [2].

Ο άνθρακας μπορεί να ενωθεί σε εκατομμύρια γνωστούς συνδυασμούς, εξαιτίας των διαφορετικών δεσμών που μπορεί να σχηματίσει. Τα άτομα του άνθρακα μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους με διαφορετικούς τρόπους, με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς, δημιουργώντας την κατηγορία υλικών που ονομάζουμε αλλότροπα του άνθρακα. Μερικά από αυτά φαίνονται στην Εικόνα 2.1. Η πιο γνωστή κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι το διαμάντι, στο οποίο κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται τετραεδρικά (sp^3 υβριδισμός) με κάθε άλλο άτομο άνθρακα [4].

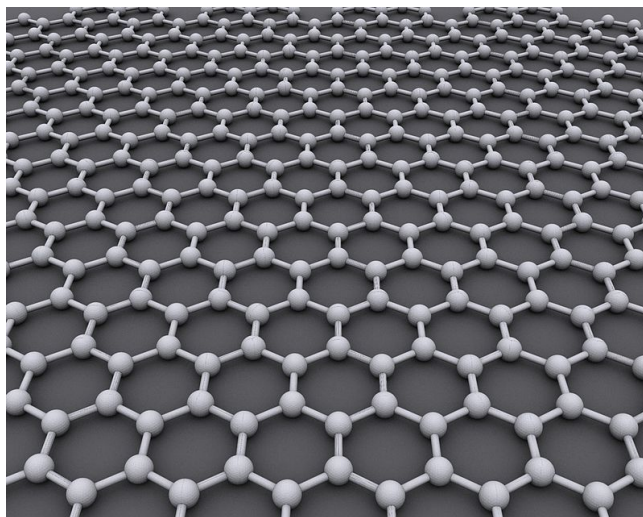


Εικόνα 2.1: Κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: a) Διαμάντι, b) Γραφίτης, c) Γραφένιο, d-f) Φουλερένια (C60),(C540),(C70) , g) Άμορφος άνθρακας h) Νανοσωλήνας άνθρακα. (Scarcelli et al, J. Phys.:Condens. Matter 24,2012)

Ο άνθρακας συνδεδεμένος με sp^2 υβριδισμό σε μια πολυστρωματική δομή σχηματίζει τον γραφίτη [5]. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν απομονωθεί και μελετηθεί και άλλες κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα [4] και το γραφένιο [6] το οποίο και θα μελετηθεί εκτενώς στα πλαίσια της εργασίας αυτής.

2.2 Ιστορική αναδρομή του γραφενίου

Το γραφένιο (Εικόνα 2.2) αποτελεί ουσιαστικά ένα μονοατομικού πάχους φύλλο γραφίτη. Η πρώτη μελέτη πάνω στο γραφένιο έγινε από τον Wallace το 1947 [7]. Η εργασία του Wallace ήταν φυσικά εστιασμένη πάνω στον γραφίτη και για τον λόγο αυτό εξέτασε το γραφένιο σαν κύριο δομικό συστατικό και όχι σαν απομονωμένο υλικό. Έτσι και αλλιώς οι δισδιάστατοι μονοατομικοί κρύσταλλοι θεωρούνταν εκείνη την εποχή θερμοδυναμικά ασταθείς και αδύνατο να απομονωθούν.



Εικόνα 2.2: Η ατομική κρυσταλλική δομή του γραφενίου (Wikipedia)

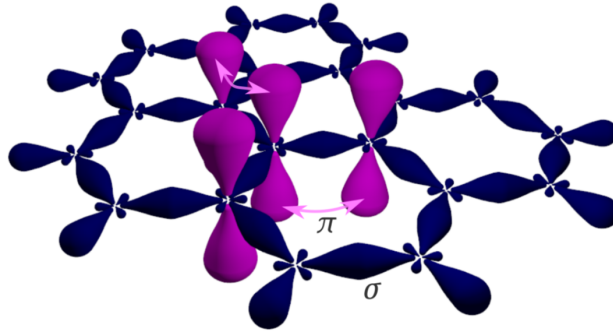
Ήδη από το 1984 είχεδειχθεί ότι η κίνηση των φορέων αγωγιμότητας στο γραφένιο περιγράφεται από την εξίσωση Dirac [8, 9]. Ο Semenoff μάλιστα τόνισε την εμφάνιση του ηλεκτρονιακού επιπέδου Landau παρουσία μαγνητικού πεδίου ακριβώς στο σημείο Dirac του γραφενίου [8]. Αυτό το επίπεδο είναι υπεύθυνο για το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο γραφένιο [10]. Όμως οι εργασίες αυτές παρέμειναν στο επίπεδο μιας θεωρητικής ανάλυσης καθώς λίγα χρόνια νωρίτερα ο Mermin είχε ξανατονίσει την θερμοδυναμική αστάθεια των δισδιάστατων κρυστάλλων [11]. Παράλληλα, οι προσπάθειες για την απομόνωση του μονοατομικού πάχους γραφενίου δεν είχαν επιτυχία [12].

Το 2004 οι Konstantin Novoselov και Andre Geim από το Πανεπιστήμιο του Manchester, σε συνεργασία με ερευνητές από τον Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τεχνολογίας στην Chernogolovka της Ρωσίας, κατάφεραν να απομονώσουν το γραφένιο με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης [6]. Εκτός από την επιτυχή παραγωγή μονοατομικού πάχους γραφενίου, στην εργασία τους οι Ρώσοι ερευνητές ξεκίνησαν να ανακαλύπτουν τις μοναδικές ιδιότητες του υλικού ενώ μόλις έναν χρόνο αργότερα έδειξαν ότι όντως οι φορείς αγωγιμότητας πάνω στο υλικό που κατασκεύασαν κινούνται βαλλιστικά ακολουθώντας την εξίσωση Dirac [13].

Το 2010 οι Novoselov και Geim βραβεύτηκαν με το Νόμπελ Φυσικής για την εργασία τους πάνω στην απομόνωση και τη μελέτη του γραφενίου.

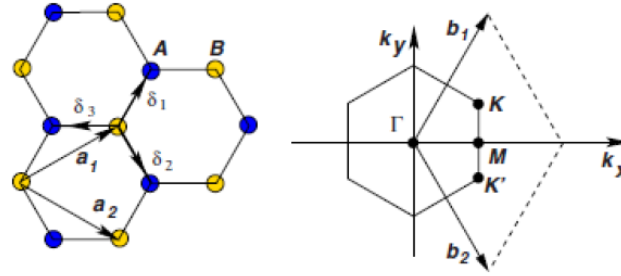
2.3 Κρυσταλλική - ατομική δομή γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει τέσσερα ηλεκτρόνια με τα οποία μπορεί να κάνει δεσμούς, όπου τα τρία εξ αυτών έχουν sp^2 υβριδισμένα τροχιακά, σχηματίζοντας σ δεσμούς με τους τρεις κοντινότερους γείτονές του. Οι σ δεσμοί αυτοί έχουν μήκος $1.42 \text{ \AA}$ [14] είναι υπεύθυνοι για τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου, ενώ το εναπομένον ηλεκτρόνιο σθένους καταλαμβάνει ένα p_z τροχιακό κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν τα υπόλοιπα τρία. Οι εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου προκύπτουν από τον υβριδισμό των p_z τροχιακών σχηματίζοντας π δεσμούς (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Απεικόνιση των σ και π δεσμών στο γραφένιο

Στην Εικόνα 2.4 απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του γραφενίου, η οποία αποτελείται από δύο αλληλεπικαλυπτόμενα τριγωνικά πλέγματα [17].



Εικόνα 2.4: Αριστερά: Η εξαγωνική διάταξη των ατόμων άνθρακα στο γραφένιο, αποτελούμενη από δύο αλληλεπικαλυπτόμενα τριγωνικά πλέγματα. Δεξιά: Η αντίστοιχη ζώνη Brillouin [17].

Στην Εικόνα 2.4 φαίνονται η κρυσταλλική δομή του γραφενίου και τα θεμελιώδη διανύσματα $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ του κρυσταλλικού πλέγματος ενώ τα $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2, \vec{\delta}_3$ είναι τα διανύσματα που ενώνουν ένα άτομο με τους κοντινότερους γείτονες του. Δεδομένου ότι η εσωτερική γωνία του κανονικού εξαγώνου είναι 120° , προκύπτει ότι:

$$\vec{a}_1 = \frac{\alpha}{2} (3, \sqrt{3}) \text{ και } \vec{a}_2 = \frac{\alpha}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

Αντίστοιχα για τα $\vec{\delta}_{1,2,3}$ έχουμε:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{\alpha}{2} (1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{\alpha}{2} (1, -\sqrt{3}) \text{ και } \vec{\delta}_3 = -\alpha (1, 0) \quad (2.2)$$

Τα μοναδιαία διανύσματα του αντίστροφου χώρου δίνονται από:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})} \text{ και } \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})}$$

όπου κάνοντας τις απλές πράξεις καταλήγει σε:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3\alpha} (1, \sqrt{3}) \text{ και } \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3\alpha} (1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

Η 1η ζώνη Brillouin του γραφενίου φαίνεται δεξιά στην Εικόνα 2.4 .

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, κάθε άτομο άνθρακα του γραφενίου σχηματίζει τρεις σ δεσμοί με τα γειτονικά άτομα άνθρακα του ίδιου επιπέδου και έναν π δεσμό κάθετα του επιπέδου. Οι π δεσμοί κυριαρχούν σε δομές χαμηλών ενεργειακών ζωνών ($< 1 \text{ eV}$). Αυτό αποδεικνύεται και από την βιβλιογραφία, όπου χρησιμοποιείται η προσέγγιση του ισχυρού δεσμού (tight binding) για την ανάλυση της ηλεκτρονιακής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου [16, 17] και παραλείπονται οι καταστάσεις σ που σχηματίζουν ζώνες με μεγάλη ενέργεια διαχωρισμού ($> 12 \text{ eV}$ στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας του γραφενίου συναντιούνται στα σημεία K και K' της 1ης ζώνης Brillouin, όπου μηδενίζεται η πυκνότητα των καταστάσεων και το επίπεδο Fermi ορίζεται μηδέν [17]. Έτσι, αποδεικνύεται και η γραμμικότητα της ενεργειακής διασποράς στα σημεία αυτά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.5.

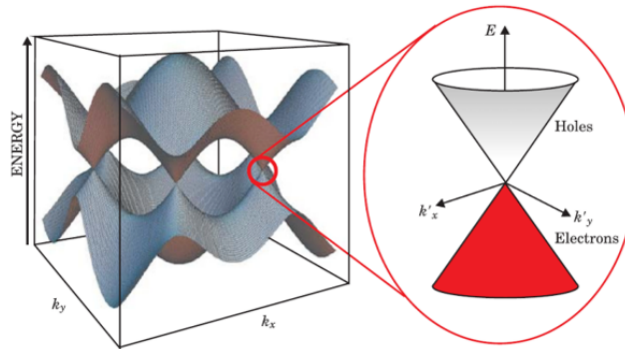
Η εξίσωση που περιγράφει την γραμμική εξάρτηση της ενέργειας των φορέων αγωγιμότητας με την ορμή είναι:

$$E = \hbar |k| v_f = \vec{p} \cdot \vec{v}_f \quad (2.4)$$

ενώ η ταχύτητα Fermi δίνεται από:

$$v_f = \frac{3 t_1 \alpha}{2 \hbar} \quad (2.5)$$

Αν χρησιμοποιήσουμε τις τιμές $t_1 = 2.8 \text{ eV}$ και $\alpha = 1.42 \text{ \AA}$ στην (2.5) υπολογίζουμε το μέτρο της ταχύτητας Fermi $V_f \approx 0.9 \times 10^6 \text{ m/s}$, τιμή μόλις 300 φορές μικρότερη από την ταχύτητα του φωτός.



Εικόνα 2.5: Ενεργειακή διασπορά του γραφενίου.

Αυτή η γραμμική διασπορά που έχει το γραφένιο το κάνει μοναδικό, σε αντίθεση με άλλους ημιαγωγούς που περιγράφονται από παραβολικές σχέσεις διασποράς. Η πυκνότητα των καταστάσεων, που είναι ανάλογη της ενέργειας θα είναι [41]:

$$g(\epsilon) = \frac{g_s g_v}{2\pi \hbar^2 V_f^2} |\epsilon| \quad (2.6)$$

όπου $g_s = g_v = 2$ ο εκφυλισμός λόγω σπιν και κρυσταλλικής δομής του γραφενίου. Η πυκνότητα φορτίου στο επίπεδο Fermi για $T_e \rightarrow 0$ υπολογίζεται ολοκληρώνοντας την (2.6):

$$n(\epsilon) = \int_0^\epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\epsilon^2}{\pi \hbar^2 V_f^2} \quad (2.7)$$

και έτσι να συνδέσουμε την ενέργεια Fermi με την πυκνότητα φορτίου ως:

$$E_F = n(\epsilon)\hbar V_f \sqrt{\pi|n|} \quad (2.8)$$

όπου $n(\epsilon) > 0$ για ηλεκτρόνια και $n(\epsilon) < 0$ για οπές.

2.4 Οι ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα υλικό εξαιρετικά ισχυρό και ταυτόχρονα πολύ ελαφρύ το οποίο διαθέτει φανταστικές ιδιότητες όσον αφορά την ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα, τη μηχανική αντοχή του και την οπτική του διαφάνεια. Για αυτό τον λόγο είναι αντικείμενο ευρείας μελέτης τα τελευταία χρόνια στον κλάδο της νανοτεχνολογίας και όχι μόνο, ενώ χρησιμοποιείται σε οπτικό-ηλεκτρονικές εφαρμογές σε ένα μεγάλο φάσμα συχνοτήτων.

2.4.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Ένας από τους σημαντικότερους, αν όχι ο σημαντικότερος λόγος, για το μεγάλο ενδιαφέρον που έχει δημιουργηθεί γύρω από το γραφένιο, πέρα από τις πολλές άλλες καταπληκτικές ιδιότητες του, είναι η μοναδική φύση των φορέων του. Αν και στις περισσότερες εφαρμογές της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης η εξίσωση Schrodinger είναι αρκετή για μια πλήρη περιγραφή των ιδιοτήτων ενός υλικού, το γραφένιο αποτελεί εξαίρεση. 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 σωματίδια τα οποία σε χαμηλές ενέργειες περιγράφονται καλύτερα από την εξίσωση Dirac (2.4) χρησιμοποιώντας την ταχύτητα Fermi v_f (2.5) στην θέση της ταχύτητας του φωτός. Αυτά τα σωματίδια συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρόνια τα οποία έχουν απολέσει τη μάζα ηρεμίας τους και ονομάζονται άμαζα φερμιόνια Dirac. Για τον λόγο 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 τον κβαντικό φαινόμενο Hall και το παράδοξο Klein, μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου.

Μία ακόμα σημαντική δυνατότητα που προσφέρει το γραφένιο είναι ο έλεγχος της πυκνότητας και του τύπου των φορέων αγωγιμότητας (εμπλουτισμός), είτε με χημικό εμπλουτισμό όπως γίνεται στους περισσότερους ημιαγωγούς, είτε ηλεκτροστατικά απλά με την εφαρμογή μιας τάσης.

Τέλος, το γραφένιο παρουσιάζει πολύ υψηλή συγκέντρωση και ευκινησία φορέων. Η συγκέντρωση φτάνει τιμές στα $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ με κινητικότητες που ξεπερνούν τα $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η παρατηρούμενη ευκινησία είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας ακόμα και πάνω από τους 300 K, πράγμα το οποίο υποδεικνύει ότι μπορεί να περιορίζεται από σκέδαση σε ατέλειες και μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο.

2.4.2 Χημικές Ιδιότητες

Όπως ο γραφίτης έτσι και το γραφένιο είναι ικανό να προσροφήσει και να εκροφήσει διάφορα άτομα ή μόρια, πράγμα που το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές αισθητήρων. Οι συνημμένες ουσίες μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ή ως αποδέκτες φορέων αγωγιμότητας επιφέροντας αλλαγές στον εμπλουτισμό του γραφενίου. Επιπρόσθετα τα άκρα ενός φύλλου γραφενίου είναι ιδιαίτερα δραστικά, πράγμα που συνιστά ένα ακόμα πλεονέκτημα καθώς έχει το μεγαλύτερο λόγο ακριανών ατόμων σε

σχέση με τις υπόλοιπες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα ενώ οι ατέλειες που υπάρχουν μέσα στο γραφενικό φύλλο αυξάνουν περαιτέρω την αντιδραστικότητα [22].

2.4.3 Θερμικές Ιδιότητες

Το γραφένιο έχει επίσης πολύ ελκυστικές θερμικές ιδιότητες. Η θερμική του αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού και των νανοσωλήνων άνθρακα, με τιμές που υπερβαίνουν τα $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισοτροπική ενώ σημαντικό ρόλο παίζει η ισοτοπική σύνθεση, αφού το γραφένιο που σχηματίζεται αποκλειστικά από άνθρακα ^{12}C εμφανίζει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα ακόμα και σε σχέση με γραφένιο όπου οι αναλογίες ισοτόπων ^{12}C και ^{13}C είναι 99 προς 1. Η αυξημένη θερμική αγωγιμότητα μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πλεονέκτημα σε εφαρμογές που βασίζονται στο γραφένιο.

2.4.4 Μηχανικές Ιδιότητες

Το γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό που έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα. Η αντοχή του λόγω εφελκυστικής τάσης είναι 130 GPa δηλαδή 200 φορές μεγαλύτερο από ένα αντίστοιχο λεπτό υμένιο χάλυβα ενώ το μέτρο ελαστικότητας του έχει μετρηθεί στα 0.5 TPa [22]. Ταυτόχρονα είναι εξαιρετικά ελαφρύ και ελαστικό, ζυγίζοντας μόλις 0.77 mg/m^2 ενώ έχει την ικανότητα να τεντωθεί μέχρι και 20% του αρχικού μήκους του. Όπως αναφέραμε και νωρίτερα οι μηχανικές αυτές ιδιότητες οφείλονται στους σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα πράγμα που το καθιστούν ιδανικό για την παραγωγή νέων ισχυρών σύνθετων υλικών.

2.4.5 Οπτικές Ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου είναι πολύ ξεχωριστές. Η απορρόφηση του μη εμπλουτισμένου γραφενίου είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, από το ορατό έως το μακρινό υπέρυθρο. Η απορρόφηση του στον αέρα είναι ανάλογη της σταθεράς λεπτής υφής [21]:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (SI) \quad (2.9)$$

Πιο συγκεκριμένα, απορροφά ποσοστό $A = \pi\alpha = 2.3\%$, το οποίο είναι μεγάλο αν αναλογιστούμε το μονοατομικό του πάχος.

Για την περιγραφή των οπτικών ιδιοτήτων (απορρόφηση, ανακλαστικότητα, διαπερατότητα) λεπτών υμενίων, χρησιμοποιείται συνήθως η οπτική αγωγιμότητα. Γενικότερα για την περιγραφή 2D συστημάτων Dirac με γραμμική ενεργειακή διασπορά όπως περιγράφεται από την (2.4), η οπτική αγωγιμότητα συγκλίνει σε μία σταθερή τιμή στην περιοχή του ορατού-κοντινού υπέρυθρου [40]:

$$G = \frac{e^2}{4\hbar} \quad (2.10)$$

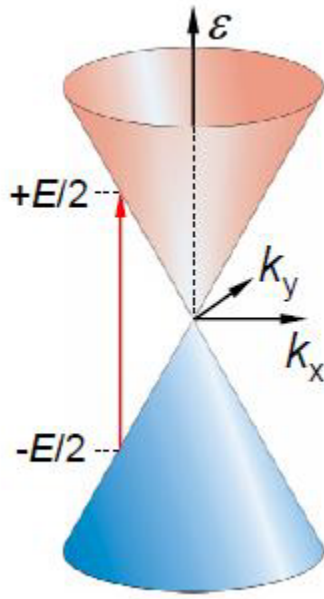
2.4.6 Η οπτική απορρόφηση του γραφενίου

Στη προηγούμενη ενότητα αναφερθήκαμε για τη σταθερή απορρόφηση που παρουσιάζει το γραφένιο σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Μπορούμε να αποδείξουμε την μαθηματική σχέση που περιγράφει αυτή τη καθολική απορρόφηση ένα ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E}$, συχνότητας ω , το οποίο προσπίπτει

κάθετα σε ένα φύλλο γραφενίου. Η ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα δίνεται από το διάνυσμα Poynting:

$$W_i = c\epsilon_0 E^2 \quad (2.11)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή διατήρησης της ορμής καθώς και την απαγορευτική αρχή του Pauli, οι μόνες επιτρεπτές διεγέρσεις που συνεισφέρουν στην απορρόφηση ακτινοβολίας είναι οι διαζωνικές μεταβάσεις και είναι σαν αυτές που απεικονίζονται στην Εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση της διαδικασίας απορρόφησης φωτός από το γραφένιο. Ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας ενέργεια $\hbar\omega$, διατηρώντας την ορμή τους. Στο μη εμπλουτισμένο γραφένιο, όλες οι μεταβάσεις είναι υποχρεωτικά διαζωνικές.

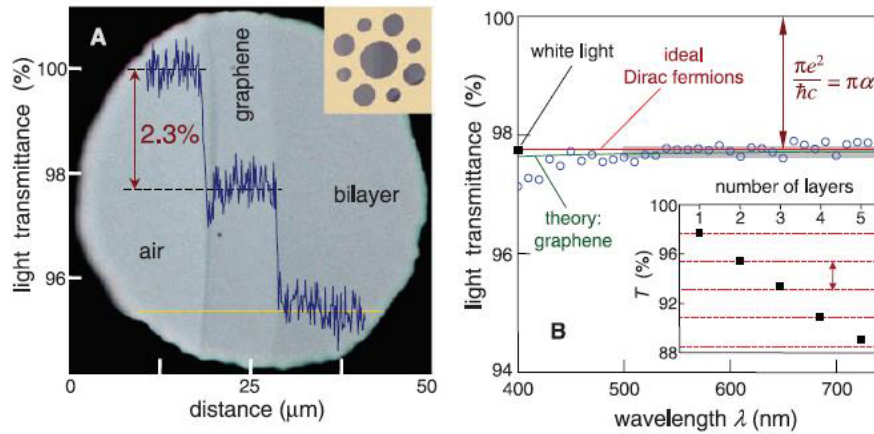
Το ηλεκτρικό πεδίο του κύματος θα ωθήσει σε κίνηση τους φορείς του γραφενίου δημιουργώντας μια πυκνότητα ρεύματος σύμφωνα με τον νόμο του Ohm: $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. Η ισχύς που θα απορροφήσει το γραφένιο ανά μονάδα επιφάνειας δίνεται από τη σχέση [23]:

$$W_a = \vec{E} \cdot \vec{J}^* = \sigma |\vec{E}|^2 \quad (2.12)$$

όπου σ η οπτική αγωγιμότητα του γραφενίου και J^* το μιγαδικό συζυγές της πυκνότητας ρεύματος. Συνδυάζοντας τις (2.10), (2.11) και (2.12), η συνολική απορρόφηση δίνεται από:

$$A = \frac{W_a}{W_i} = \frac{\sigma}{c\epsilon_0} = \frac{e^2}{4\hbar} \frac{1}{c\epsilon_0} = \pi \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \right] = \pi\alpha \quad (2.13)$$

Προσθέτοντας επιπλέον φύλλα γραφενίου, η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά ως $A = N\pi\alpha$, όπου N ο αριθμός των φύλλων γραφενίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7: A: Η διέλευση T για τρεις περιπτώσεις: χωρίς γραφένιο, ένα στρώμα γραφενίου και διστρωματικό γραφένιο. B: Η διέλευση T μονοστρωματικού γραφενίου συναρτήσει του μήκους κύματος, στο ορατό φάσμα. Στο ένθετο φαίνεται και η μείωση της διαπερατότητας όσο προστίθενται φύλλα γραφενίου.

2.5 Η οικοδόμηση της θεωρίας των φορέων αγωγιμότητας

Στην ενότητα αυτή θα γίνει μία ανασκόπηση της θεωρίας των ηλεκτρονίων στα μέταλλα, πρώτα όπως περιγράφηκε κλασικά στις αρχές του 20ου αιώνα από τον Drude και στη συνέχεια από τον Sommerfeld με τη στατιστική Fermi-Dirac έπειτα από τη δημιουργία της κβαντικής θεωρίας, ενώ θα γίνει και μία μικρή αναφορά πάνω στη φόρμουλα του Kubo που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της DC και AC αγωγιμότητας.

2.5.1 Το μοντέλο του Drude για τα μέταλλα

Γύρω στο 1900, ο Drude κατασκεύασε ένα κλασικό μοντέλο για την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των μετάλλων, χρησιμοποιώντας την κινητική θεωρία των αερίων σε ένα μέταλλο, θεωρώντας το ως αέριο ηλεκτρονίων [41], δηλαδή τα ηλεκτρόνια να κινούνται τυχαία προς κάθε κατεύθυνση μέσα στο πλέγμα. Ένα τέτοιο κλασικό μοντέλο κατάφερε να επιβιώσει μέχρι να εμφανιστεί η κβαντική μηχανική την δεκαετία του 1920 και να καταλήξουμε στο συμπέρασμα πως η διάδοση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας μέσα σε ένα μέταλλο είναι ένα κβαντικό και όχι κλασικό φαινόμενο, όπως θεώρησε ο Drude.

Οι υποθέσεις του μοντέλου του Drude στηρίζονταν στα εξής [41]: Οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ηλεκτρονίου-ιόντος θεωρούνται αμελητέες (προσέγγιση ανεξάρτητου και ελευθέρου ηλεκτρονίου αντίστοιχα), θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια συγκρούονται μόνο με τους συμπαγείς και ακίνητους πυρήνες και οι συγκρούσεις αυτές θεωρούνται γεγονότα στιγμιαία που μεταβάλλουν απότομα την ταχύτητα του ηλεκτρονίου. Ύστερα από κάθε κρούση η ταχύτητα του ηλεκτρονίου δεν έχει σχέση με την ταχύτητα του πριν την κρούση (δεν υπάρχει μνήμη), ενώ έχει προσανατολισμό τυχαίο και το μέτρο της είναι ανάλογο της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, όπου έλαβε χώρα η κρούση.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Drude η αγωγιμότητα ενός μετάλλου υπό την επίδραση ενός συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου είναι ίση με:

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu_e \quad (2.14)$$

ενώ υπό την επίδραση ενός εναλλασσόμενου πεδίου είναι:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.15)$$

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, τ ο μέσος χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων (χρόνος χαλάρωσης), $\mu_e = \frac{e\tau}{m_e}$ η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και ω η κυκλική συχνότητα του πεδίου. Συνήθως στη βιβλιογραφία, οι ποσότητες παραπάνω αναφέρονται ως DC και AC αγωγιμότητα αντίστοιχα.

Η σχέση (2.14) σε συνδυασμό με τις παρατηρούμενες, πειραματικά, ειδικές αντιστάσεις δίνει τη δυνατότητα εκτίμησης του χρόνου χαλάρωσης τ . Ο Drude λαμβάνοντας υπόψη την κλασσική σχέση ενός ιδανικού αερίου, υπολόγισε το μέτρο της μέσης ταχύτητας και βρήκε ότι είναι της τάξης των 10^5 m/s, με αποτέλεσμα η μέση ελεύθερη διαδρομή l να είναι της τάξης των $10 \text{ \AA}$, δηλαδή τουλάχιστον 10 φορές μικρότερη από τις σωστές τιμές για τα μέταλλα σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 100 \text{ \AA}$). Η υπόθεση του Drude λοιπόν πως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται έτσι απλά με τα ιόντα θεωρώντας τα ως κλασσικά σωματίδια, αδυνατούσε να εξηγήσει γιατί τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σε ένα μέταλλο μπορούσαν να καλύψουν "μεγάλες" αποστάσεις (σε σχέση με τις διαστάσεις των ατόμων) χωρίς να σκεδάζονται [41].

Η πιο εντυπωσιακή επιτυχία του μοντέλου του Drude ήταν η ερμηνεία του εμπειρικού νόμου των Wiedemann-Franz, σύμφωνα με τον οποίο ο λόγος της θερμικής προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ένα μέταλλο είναι ανάλογος της θερμοκρασίας με μια σταθερά αναλογίας που έχει περίπου την ίδια τιμή για κάθε μέταλλο. Μαθηματικά αυτό εκφράζεται ως:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L_0 T \quad (2.16)$$

όπου $L_0 \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ (πειραματική τιμή) η σταθερά αναλογίας, γνωστή και ως αριθμός Lorentz. Ο Drude υπολόγισε τον αριθμό Lorentz υποθέτοντας λανθασμένα πως η συνεισφορά των ηλεκτρονίων στη συνολική θερμοχωρητικότητα υπακούει τους κλασσικούς νόμους των ιδανικών αερίων και ισούται με $\frac{3}{2}nk_B$. Με αυτή την υπόθεση μπορεί κανείς να καταλήξει σε μια τιμή για τον αριθμό Lorentz ίση με $1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Ο Drude κατέληξε στην σωστή πειραματική τιμή του L_0 εξαιτίας μαθηματικού λάθους [41]. Η ασυμφωνία αυτή εξαλείφθηκε τελείως στο μοντέλου του Sommerfeld που θα περιγράψουμε στην επόμενη ενότητα.

2.5.2 Η θεωρία Sommerfeld για τα μέταλλα

Την εποχή που ο Drude παρουσίασε το μοντέλο του για τα κίνηση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας κανείς δε μπορούσε να το αμφισβητήσει μιας που η υπόθεση της ταύτισης της κατανομής ταχυτήτων του αερίου των ηλεκτρονίων με εκείνη των μορίων ενός κλασσικού αερίου πυκνότητας $n = N/V$ έδινε προσεγγιστικά καλά αποτελέσματα. Ταυτόχρονα όμως αδυνατούσε να περιγράψει τις θερμικές ιδιότητες ενός μετάλλου στις χαμηλές θερμοκρασίες μέσω της στατιστικής Maxwell-Boltzmann. Στην ενότητα 2.5.1 είδαμε ότι η συνεισφορά του ηλεκτρονίου στην θερμοχωρητικότητα του μετάλλου είναι $\frac{3}{2}k_B$, κάτι που όμως δεν έχει παρατηρηθεί.

Αυτό το παράδοξο εξαλείφθηκε με την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας και την αναγνώριση πως για τα ηλεκτρόνια (και κάθε φερμιόνιο) η απαγορευτική αρχή του Pauli απαιτεί την αντικατάσταση της κατανομής Maxwell-Boltzmann με την κατανομή Fermi-Dirac [41]:

$$f_{FD}(\epsilon; \mu, T) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (2.17)$$

όπου ϵ η ενέργεια των ηλεκτρονίων και μ το χημικό δυναμικό.

Λίγο καιρό αφού ο Pauli παρουσίασε την απαγορευτική αρχή, επανανοηματοδοτήθηκε το πως τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στις δέσμιες καταστάσεις των ατόμων. Απόρροια αυτού ήταν ο Sommerfeld να προτείνει ένα διαφορετικό μοντέλο για την περιγραφή της κίνησης των ηλεκτρονίων στα μέταλλα, αυτό ενός αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με τον Sommerfeld ένα μέταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων κλεισμένο σε κυβικό κουτί με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Έτσι, η κατανομή Fermi-Dirac ορίζει τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων στο σύστημα να είναι ίσος με:

$$N = g_s \sum_k f_{FD}(\epsilon; \mu, T) = g_s \frac{1}{V_k} \int f_{FD}(\epsilon; \mu, T) d\vec{k} \quad (2.18)$$

όπου $g_s = 2$ ο εκφυλισμός λόγω σπιν και V_k ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε k σημείο στον χώρο των ορμών. Η συνθήκη περιοδικότητας επιβάλλει την εξής κβάντωση στις τιμές του k :

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi n_{x,y,z}}{L_{x,y,z}} \quad (2.19)$$

το οποίο σημαίνει πως $V_k = (2\pi/L)^3$ για ένα 3D μέταλλο.

Το μοντέλο του Sommerfeld εξηγεί πως μόνο τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κοντά στην επιφάνεια Fermi (τα οποία κινούνται με την ταχύτητα Fermi, v_F) μπορούν να συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η σχέση που υπολογίζει την DC αγωγιμότητα ενός μετάλλου στο μοντέλου του Sommerfeld είναι πανομοιότυπη με αυτή του Drude (Σχέση (2.14)) με τη διαφορά πως η κινητικότητα στο κβαντικό μοντέλο αναφέρεται μόνο σε αυτή των ηλεκτρονίων με ενέργεια Fermi [39]:

$$\sigma_{qm} = ne\mu_{e(Fermi)} \quad (2.20)$$

Ο Sommerfeld διόρθωσε τον λανθασμένο υπολογισμό Drude για τον αριθμό Lorentz στη σχέση (2.16) περιγράφοντας τη θερμοχωρητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων με τη στατιστική Fermi-Dirac ως:

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B \quad (2.21)$$

2.5.3 Η φόρμουλα του Kubo

Το 1957, ο Ryogo Kubo διατύπωσε πώς η γραμμική απόκριση σε μια μικρή διαταραχή ενός συστήματος σε ισορροπία μπορεί να εκφραστεί ως προς τις διακυμάνσεις των δυναμικών μεταβλητών του μη διαταραγμένου συστήματος. Η θεωρία γραμμικής απόκρισης που παρουσίασε, η οποία επέκτεινε και ενοποίησε σημαντικό μέρος της στατιστικής περιγραφής ιδιοτήτων μεταφοράς, έχει γίνει από τότε ένα σημαντικό εργαλείο σε πεδία όπως η φυσική της συμπτυκνωμένης ύλης.

Η θεμελιώδης ιδέα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι πως παρατηρείται μια πυκνότητα ρεύματος J , όταν ένα εξωτερικό πεδίο E εφαρμόζεται στο σύστημα. Η κατάσταση του συστήματος παρεκκλίνει της θερμικής ισορροπίας παρουσία αυτού του ηλεκτρικού πεδίου και εισέρχεται σε κατάσταση μη ισορροπίας. Θεωρητικά είναι πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστεί άμεσα μια τέτοια κατάσταση. Ωστόσο, στο εύρος της γραμμικής απόκρισης όπου το ηλεκτρικό πεδίο είναι γραμμικά ανάλογο με την απόκριση (την πυκνότητα του ρεύματος), η απόκλιση της κατάστασης του συστήματος από τη θερμική ισορροπία είναι ισοδύναμη με τη θερμική διακύμανση στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Με βάση αυτή την έννοια, ο τύπος του Kubo είναι ένας γενικός τύπος της στατιστικής μηχανικής όπου η ακριβής φυσική ποσότητα μπορεί να υπολογιστεί από τη μακροσκοπική Χαμιλτονιανή.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της φόρμουλας του Kubo είναι πως μπορεί να περιγράψει συστήματα όπου οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας είναι ισχυρές και η μέση ελεύθερη διαδρομή τους γίνεται συγκρίσιμη με τις ατομικές διαστάσεις, σε αντίθεση με την εξίσωση μεταφοράς του Boltzmann που περιγράφει την κατανομή των ηλεκτρονίων σε καταστάσεις ισορροπίας, υπό την παρουσία εξωτερικού πεδίου [42].

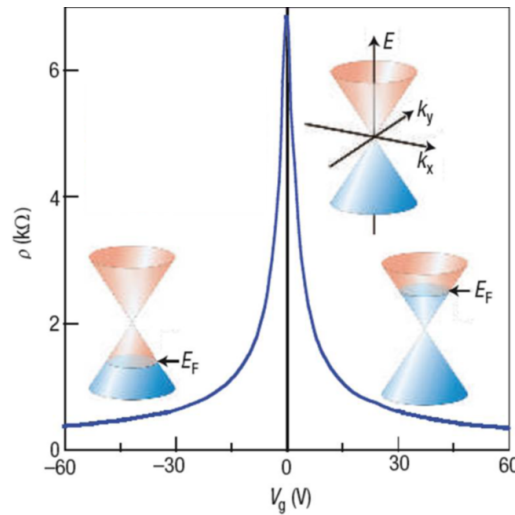
2.6 Ηλεκτρική (DC) αγωγιμότητα του γραφενίου

Η ηλεκτρική (DC) αγωγιμότητα του γραφενίου μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση (2.20) για θερμοκρασία $T=0$ K, ενώ για θερμοκρασίες όπου $T>0$ K στη σωστή διατύπωση της αγωγιμότητας πρέπει να συμπεριλάβουμε και τη συνεισφορά των οπών. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάντα κάποιες τοπικές συγκεντρώσεις φορέων (net charge fluctuations) $n^*(\epsilon)$ (της τάξης των $10^{12}/m^2$) λόγω ατελειών του κρυστάλλου, παραμορφώσεων ή αλληλεπιδράσεων με το υπόστρωμα, οι οποίες πρέπει να συμπεριληφθούν και αυτές. Τελικά, σε πεπερασμένη θερμοκρασία φορέων η αγωγιμότητα του γραφενίου θα δίνεται από:

$$\sigma(\mu, T_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\epsilon) \frac{\partial f_{FD}(\epsilon; \mu, T)}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (2.22)$$

όπου $\sigma(\epsilon) = q[\mu_q n(\epsilon) + \bar{\mu} n^*(\epsilon)]$, $\mu_q = \mu_e(\mu_h)$ όταν $\epsilon > 0$ ($\epsilon < 0$) και $\bar{\mu} = (\mu_e + \mu_h)/2$. Ο αριθμητής της σχέσης (2.22) μας δείχνει πως στην DC αγωγιμότητα συνεισφέρουν μόνο οι ενδοζωνικές μεταβάσεις (Εικόνα 2.9) και κατά συνέπεια η αγωγιμότητα του μη εμπλουτισμένου γραφενίου θα πρέπει να είναι μηδενική. Στην πραγματικότητα όμως θα υπάρχει πάντα μια στοιχειώδη αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στις τοπικές συγκεντρώσεις φορέων $n^*(\epsilon)$ που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

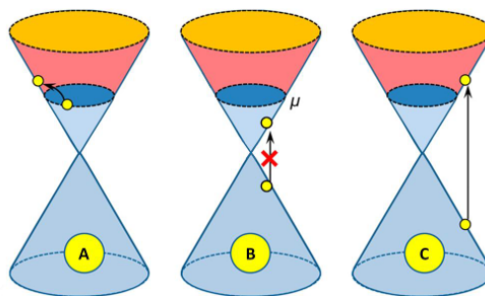
Όπως είναι αναμενόμενο η ειδική αντίσταση ενός υλικού είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αγωγιμότητα του και αντιστρόφως ανάλογη όπως φαίνεται και από τη σχέση $\rho(\mu, T_e) = 1/\sigma(\mu, T_e)$. Στην ενότητα 2.9 θα αναφέρουμε έναν τρόπο εμπλουτισμού του γραφενίου μέσω ενός ηλεκτροστατικού πεδίου, μεταβάλλοντας τη αγωγιμότητα του και κατ' επέκταση την αντίστασή του, μέθοδος που θα ακολουθήσουμε και στη παρούσα εργασία. Η συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης ρ συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης φαίνεται στην Εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.8: Η επίδραση της εφαρμοζόμενης τάσης στην ειδική αντίσταση του γραφενίου. Η απότομη μείωση του ρ καθώς αρχίζουν να αυξάνονται οι φορείς αγωγιμότητας οφείλεται στην υψηλή κινητικότητα των φορέων. [12]

2.7 Οπτική (AC) αγωγιμότητα του γραφενίου

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, λόγω της δομής των ενεργειακών ζωνών, στο μη εμπλουτισμένο γραφένιο, δυνατές είναι μόνο οι διαζωνικές μεταβάσεις, δηλαδή οι μεταβάσεις από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Στο εμπλουτισμένο γραφένιο ωστόσο είναι δυνατές και οι ενδοζωνικές μεταβάσεις, δηλαδή οι μεταβάσεις μέσα στην ίδια ενεργειακή ζώνη. Συγκεκριμένα αν θεωρήσουμε το χημικό δυναμικό ίσο με μ , οι διαζωνικές μεταβάσεις για $\hbar\omega < 2\mu$ δεν είναι δυνατό να συμβούν λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, αφού οι καταστάσεις με ενέργεια μικρότερη του μ είναι κατειλημμένες και για να υπάρξει μετάβαση από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας θα πρέπει η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι μεγαλύτερη από 2μ . Στην περίπτωση που η ενέργεια είναι μικρότερη από 2μ μπορούμε να έχουμε διαζωνικές μεταβάσεις, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση των μεταβάσεων των φορέων στο γραφένιο. A: Ενδοζωνική μετάβαση, B: Απαγορευτική αρχή του Pauli, C: Διαζωνική μετάβαση.

Για την περιγραφή των παραπάνω μεταβάσεων, καθώς και για να δούμε τις επιπτώσεις που έχουν στις οπτικές ιδιότητες χρειάζεται να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα στο γραφένιο. Η αγωγιμότητα

στο γραφένιο υπολογίζεται από την σχέση του Kubo [24, 41]:

$$\sigma(\omega, \mu, \tau, T) = -\frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{1}{(\omega + i\tau^{-1})} \left[\int_0^\infty \varepsilon \left(\frac{\partial f_d(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f_d(-\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon - \int_0^\infty \frac{f_d(-\varepsilon) - f_d(\varepsilon)}{(\omega + i\tau^{-1})^2 - 4(e/\hbar)^2} d\varepsilon \right] \quad (2.23)$$

όπου $f_d(\varepsilon)$ η κατανομή Fermi-Dirac:

$$f_d = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}} \quad (2.24)$$

Όπως βλέπουμε η αγωγιμότητα είναι συνάρτηση της συχνότητας ω , της θερμοκρασίας T , του χημικού δυναμικού μ και του χρόνου χαλάρωσης των ηλεκτρονίων τ . Στην εξίσωση (2.23) το πρώτο ολοκλήρωμα περιγράφει τις ενδοζωνικές μεταβάσεις ενώ το δεύτερο τις διαζωνικές, επομένως μπορούμε να γράψουμε:

$$\sigma = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} \quad (2.25)$$

όπου

$$\sigma_{intra} = -\frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{1}{(\omega + i\tau^{-1})} \int_0^\infty \varepsilon \left(\frac{\partial f_d(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f_d(-\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (2.26)$$

και

$$\sigma_{inter} = \frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{1}{(\omega + i\tau^{-1})} \int_0^\infty \frac{f_d(-\varepsilon) - f_d(\varepsilon)}{(\omega + i\tau^{-1})^2 - 4(e/\hbar)^2} d\varepsilon \quad (2.27)$$

Υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα της (2.26), θα καταλήξουμε σε μία σχέση για την αγωγιμότητα των ενδοζωνικών μεταβάσεων:

$$\sigma_{intra} = \frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{k_B T}{\omega + i\tau^{-1}} \left[\frac{\mu}{k_B T} + 2 \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu}{k_B T}} \right) \right] \quad (2.28)$$

Αν το χημικό δυναμικό είναι αρκετά μεγαλύτερο από την θερμική ενέργεια, δηλαδή $\mu \gg k_B T$, η (2.28) γίνεται:

$$\sigma_{intra} = \frac{ie^2}{\pi\hbar} \frac{k_B T}{\omega + i\tau^{-1}} \quad (2.29)$$

Η σχέση (2.29) περιγράφει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στις ενδοζωνικές μεταβάσεις στο γραφένιο και η μορφή της είναι ίδια με αυτή των ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία περιγράφονται από το μοντέλο του Drude. Ο χρόνος χαλάρωσης τ συνδέεται με την ευκινησία των ηλεκτρονίων στο γραφένιο μέσω της σχέσης:

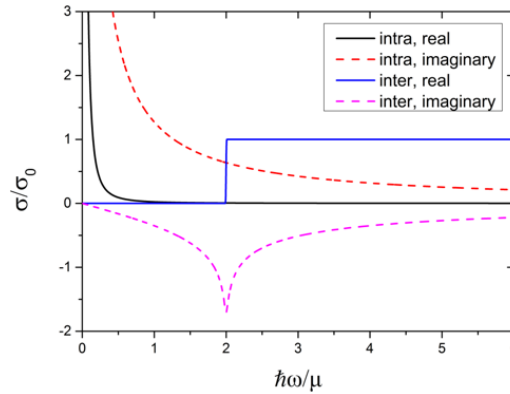
$$\tau = \frac{\mu_m \mu}{e V_f^2} \quad (2.30)$$

όπου μ_m η ευκινησία των ηλεκτρονίων. Εύκολα καταλαβαίνουμε ότι όσο λιγότερες ατέλειες έχει ένα φύλλο γραφενίου, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο χρόνος αυτός. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας φαινομενολογικός χρόνος χαλάρωσης, με τιμές ανάμεσα $200 \text{ fs} < \tau < 500 \text{ fs}$, τουλάχιστον στις περιπτώσεις όπου η ενέργεια είναι μικρότερη από 0.2 eV .

Λύνοντας αντίστοιχα την (2.27) και θεωρώντας πάλι ότι $\mu \gg k_B T$, η σχέση που περιγράφει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων για τις διαζωνικές μεταβάσεις μπορεί να προσεγγιστεί από την σχέση [25,26]:

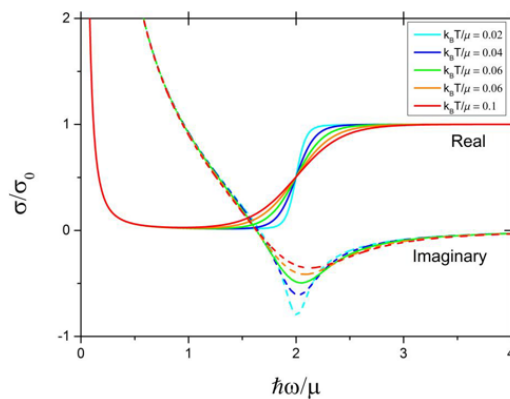
$$\sigma_{inter} = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\hbar\omega - 2|\mu|) + \frac{i}{\pi} \ln \left(\left| \frac{\hbar\omega - 2|\mu|}{\hbar\omega + 2|\mu|} \right| \right) \right] \quad (2.31)$$

δΑπό τις (2.29) και (2.31) παρατηρούμε ότι ο ενδοζωνικές μεταβάσεις κυριαρχούν στις χαμηλές ενέργειες, όπου $\hbar\omega < 2\mu$, ενώ οι διαζωνικές παίζουν κυρίαρχο ρόλο για $\hbar\omega > 2\mu$ (Εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10: Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας λόγω ενδοζωνικών και διαζωνικών μεταβάσεων. Όλες οι ποσότητες είναι κανονικοποιημένες ως προς την δυναμική αγωγιμότητα σ_0 που παρουσιάζει το μη εμπλουτισμένο γραφένιο.

Στην Εικόνα 2.10 όλες οι ποσότητες υπολογίζονται στο όριο όπου $T \rightarrow 0$. Για να δούμε την επίδραση της πεπερασμένης θερμοκρασίας στην συναρτησιακή μορφή της αγωγιμότητας, υπολογίζουμε αριθμητικά το ολοκλήρωμα της (2.23). Στην Εικόνα 2.11 απεικονίζεται το γράφημα του πραγματικού μέρους της συνολικής αγωγιμότητας, κανονικοποιημένης ως προς την αγωγιμότητα σ_0 του μη εμπλουτισμένου γραφενίου, για διάφορες τιμές του λόγου $k_B T / \mu$.



Εικόνα 2.11: Το πραγματικό (συνεχές) και το φανταστικό (διακεκομμένη) μέρος της συνολικής αγωγιμότητας του γραφενίου για διάφορες τιμές του λόγου $k_B T / \mu$.

Όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί έχουν γίνει για χημικό δυναμικό $\mu = 0.3 \text{ eV}$ και χρόνο χαλάρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων $\tau = 200 \text{ fs}$.

2.8 Οι θερμικές παράμετροι του γραφενίου

Οι σχέσεις (2.41) και (2.42) περιγράφουν τις πυκνότητες ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα. Αν θεωρήσουμε πως σε καθένα από αυτούς τους φορείς υπάρχει αποθηκευμένη ενέργεια $|\epsilon|$ τότε η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των οπών θα δίνεται από τη σχέση:

$$E = \int_0^\infty g(\epsilon)|\epsilon|f_{FD}(\epsilon; \mu, T)d\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon)|\epsilon|f_{FD}(\epsilon; -\mu, T)d\epsilon \quad (2.32)$$

Επομένως, η θερμοχωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$c_e = \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_0^\infty g(\epsilon)|\epsilon|f_{FD}(\epsilon; \mu, T)d\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon)|\epsilon|f_{FD}(\epsilon; -\mu, T)d\epsilon \right] \quad (2.33)$$

Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου περιγράφεται με καλή ακρίβεια από το νόμο των Wiedemann-Franz:

$$\kappa(\mu, T_e) = L_0 \sigma(\mu, T_e) T_e \quad (2.34)$$

όπου $L_0 \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{ V/K}^2$ η σταθερά του Lorentz.

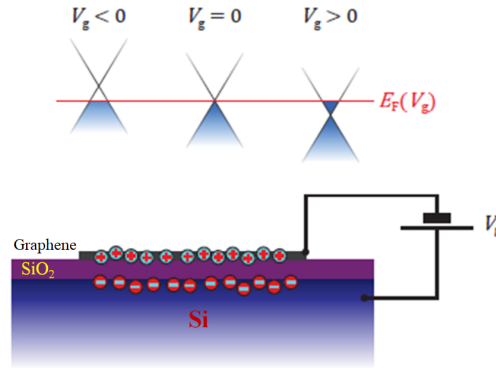
Στην ενότητα 1.2 έγινε αναφορά στον συντελεστή Seebeck που περιγράφει την σχέση μεταξύ της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα σε δύο περιοχές ενός υλικού και της διαφοράς δυναμικού που δημιουργείται εξαιτίας της θερμοκρασιακής διαφοράς αυτής. ο συντελεστής Seebeck των θερμών ηλεκτρονίων υπολογίζεται μέσω της φόρμουλας του Mott [51]:

$$S(\mu, T_e) = -\frac{1}{|e|T_e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)\sigma(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon; \mu, T_e)}{\partial \epsilon} d\epsilon}{\sigma(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon; \mu, T_e)}{\partial \epsilon} d\epsilon} \quad (2.35)$$

2.9 Εμπλουτισμός του γραφενίου με εφαρμογή τάσης (Doping by gating)

Σε εφαρμογές που σχετίζονται με αισθητήρες και φωτοανιχνευτές, δύο από τα βασικά ζητούμενα είναι η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το υλικό του ανιχνευτή/αισθητήρα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη απόκριση αλλά και η δυνατότητα προσαρμογής της αλληλεπίδρασης αυτής στις επιθυμητές συχνότητες. Στο γραφένιο η τελευταία απαίτηση μπορούν να επιτευχθούν με τον εμπλουτισμό του. Ο εμπλουτισμός, μέσω της εφαρμογής εξωτερικής τάσης (doping by gating), προσφέρει έναν εύκολο και αξιόπιστο τρόπο να ελέγξουμε την συγκέντρωση των φορέων και κατά συνέπεια την αλληλεπίδραση του με το φως.

Ο εμπλουτισμός του γραφενίου και κατ'επέκταση της αλλαγής του επιπέδου Fermi των φορέων του, επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού V_g ανάμεσα στο γραφένιο και ένα άλλο αγώγιμο υλικό (συνήθως πυρίτιο Si), μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα διηλεκτρικό (συνήθως διοξείδιο του πυριτίου SiO_2), όπως φαίνεται στην Εικόνα (2.12).



Εικόνα 2.12: Κάτω: Τυπική διάταξη εμπλουτισμού γραφενίου με εφαρμογή τάσης V_g μεταξύ του γραφενίου και του πυριτίου (doping by gating). Πάνω: Σχηματική απεικόνιση της αλλαγής του επιπέδου Fermi στο γραφένιο για εμπλουτισμό τόσο με οπές όσο και με ηλεκτρόνια.

Αν θεωρήσουμε την διάταξη της Εικόνας (2.12) σαν έναν επίπεδο πυκνωτή, το συνολικό φορτίο Q θα είναι:

$$Q = C_g \cdot V_g \quad (2.36)$$

και κατ' επέκταση η πυκνότητα των φορέων αγωγιμότητας θα είναι:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{ed} \cdot V_g \quad (2.37)$$

όπου V_g η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο γραφένιο και το πυρίτιο και C_g η χωρητικότητα του πυκνωτή.

Συνδυάζοντας κατάλληλα τις (2.8) και (2.37) προκύπτει η σχέση που συνδέει την ενέργεια Fermi με την εφαρμοζόμενη τάση:

$$E_f = \hbar V_f \sqrt{\frac{\pi \epsilon_r \epsilon_0 V_g}{ed}} \quad (2.38)$$

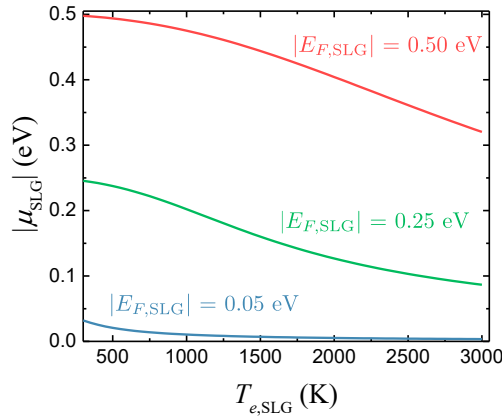
που όπως φαίνεται είναι $E_f \propto \sqrt{V_g}$.

Λόγω της συμμετρίας των ενεργειακών ζωνών και της απουσίας ενεργειακού χάσματος του γραφενίου ο εμπλουτισμός μπορεί να γίνει τόσο με ηλεκτρόνια όσο και με οπές, ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, απλά αλλάζοντας την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης, όπως φαίνεται και στο πάνω μέρος της Εικόνας (2.12).

2.9.1 Το χημικό δυναμικό

Η ενέργεια Fermi είναι αυτή που καθορίζει την πυκνότητα φορτίου (net charge density) του γραφενίου όταν οι φορείς βρίσκονται σε μηδενική θερμοκρασία ($T_{e,SLG} = 0$). Αν υποθέσουμε ότι έχουμε εμπλουτίσει το γραφένιο με ηλεκτρόνια σε $T_{e,SLG} = 0$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα θα είναι:

$$n_e(E_F, 0) = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 V_F^2}, \quad n_h(E_F, 0) = 0 \quad (2.39)$$



Εικόνα 2.13: Χημικό δυναμικό σε ισορροπία $|\mu|$ όπως υπολογίστηκε από τις (2.40),(2.41) και (2.42) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας των φορέων $T_e = 0$ για ενέργειες $|E_F| = 0.5 \text{ eV}$ (κόκκινη καμπύλη), 0.25 eV (πράσινη καμπύλη) και 0.05 eV (μπλε καμπύλη). Θετικές (αρνητικές) τιμές της E_F και του μ αντιστοιχούν σε n-doped(p-doped) γραφένιο .

Σε θερμοκρασία $T_e > 0$ και θερμοδυναμική ισορροπία, δηλαδή ίδια θερμοκρασία T_e για τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και τις οπές στη ζώνη σθένους, οι επιμέρους συγκεντρώσεις της πυκνότητας φορτίου αυξάνονται, λόγω των θερμικών διεγέρσεων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αλλά το net charge παραμένει σταθερό,ήτοι:

$$n_e(\mu, T_e) - n_h(\mu, T_e) = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 V_F^2} \quad (2.40)$$

όπου μ το χημικό δυναμικό σε θερμοδυναμική ισορροπία ($\mu > 0$ για n-doping και $\mu < 0$ για p-doping).

Με τη πυκνότητα των φορέων να δίνεται από :

$$n_e(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f_d(\epsilon; \mu, T_e) d\epsilon \quad (2.41)$$

$$n_h(\mu, T_e) = \int_0^\infty g(\epsilon) f_d(\epsilon; -\mu, T_e) d\epsilon \quad (2.42)$$

όπου $f_d(\epsilon; \mu, T_e) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T_e}} + 1}$ η κατανομή Fermi-Dirac και $g(\epsilon)$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων, όπως δίνεται από την (2.6). Το χημικό δυναμικό υπολογίζεται με αυτοσυνεπή τρόπο εισάγοντας τις (2.41) και (2.42) στην (2.40). Όπως είναι φανερό θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το μηδέν οδηγούν σε μικρότερο χημικό δυναμικό από την ενέργεια Fermi, όπως επιβάλλει η διατήρηση του φορτίου.

Κεφάλαιο 3

Ηλεκτρομαγνητική Θεωρία

3.1 Οι εξισώσεις Maxwell σε υλικό μέσο

Για να περιγράψουμε την διάδοση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην ύλη αρκεί να περιγράψουμε την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου με τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και τους θετικά φορτισμένους πυρήνες. Για μήκη κύματος της ακτινοβολίας πολύ μεγαλύτερα σε σχέση με τις διαστάσεις των ατόμων (μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο υπεριώδες και μεγαλύτερα από αυτά) μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις μακροσκοπικές εξισώσεις του Maxwell για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης του φωτός με το υλικό. Δηλαδή θεωρούμε ότι τα πεδία μέσα στο υλικό περιγράφονται ως ένας μέσος όρος των πραγματικών πεδίων γύρω από ένα άτομο, χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη τη διακύμανση των πεδίων σε ατομική κλίμακα. Οι εξισώσεις του Maxwell μέσα στην ύλη γράφονται:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho_{ext} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.4)$$

όπου $\vec{D}$ το πεδίο μετατόπισης και συνδέεται με το ηλεκτρικό πεδίο και την πόλωση μέσω της:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.5)$$

Στην περίπτωση γραμμικών και ισοτροπικών υλικών η πόλωση $\vec{P}$ ισούται με:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (3.6)$$

και η ηλεκτρική διαπερατότητα με $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$. Έτσι λοιπόν μπορούμε να γράψουμε την (3.6) πιο κομψά ως:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.7)$$

Αντίστοιχα μπορούμε να εξάγουμε τη σχέση που συνδέει το μαγνητικό πεδίο $\vec{H}$ με τη πυκνότητα μαγνητικής ροής $\vec{B}$, δηλαδή:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (3.8)$$

με τη μαγνήτιση $\vec{M}$ να ισούται με $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ όπου ισχύει για τα διαμαγνητικά και παραμαγνητικά υλικά. Αντίστοιχα η μαγνητική διαπερατότητα ορίζεται ως $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$ και τελικά η σχέση (3.8) να γράφεται:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} \quad (3.9)$$

3.2 Επίπεδα κύματα

Από τις εξισώσεις (3.4) και (3.3) βλέπουμε ότι το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο δημιουργούν μια αυτο-συντηρούμενη αλληλουχία, στην οποία η μεταβολή του ενός οδηγεί στην δημιουργία του άλλου. Περιμένουμε λοιπόν τα πεδία αυτά να περιγράφονται από μια κυματική εξίσωση. Απουσία ρευμάτων και φορτίων ($\rho_{\text{ext}} = \vec{J}_{\text{ext}} = 0$), οι (3.3) και (3.4) μπορούν να γραφούν με την βοήθεια της (3.5):

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times (\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (3.10)$$

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (3.11)$$

όπου $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ η ταχύτητα διάδοσης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στο κενό.

Οι (3.10) και (3.11) αποτελούν δύο ισοδύναμες κυματικές εξισώσεις, μία για το ηλεκτρικό και μια για το μαγνητικό. Για ισοτροπικά υλικά η διηλεκτρική συνάρτηση δεν μεταβάλλεται στον χώρο και η (3.10) μπορεί να γραφεί, χρησιμοποιώντας την διανυσματική ταυτότητα $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (3.12)$$

Μια ακριβώς αντίστοιχη κυματική εξίσωση προκύπτει και για το μαγνητικό πεδίο.

Λύσεις της (3.12) είναι τα επίπεδα κύματα, τα οποία περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\vec{E} = \hat{e}_1 E_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (3.13)$$

$$\vec{B} = \hat{e}_1 B_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (3.14)$$

με E_0 και B_0 τα πλάτη της ταλάντωσης. Η γωνιακή συχνότητα ω συνδέεται με την κυκλική συχνότητα f μέσω της σχέσης:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.15)$$

Μία ακόμα σημαντική σχέση είναι η σχέση διασποράς του κενού, η οποία συνδέει το κυματάνυσμα με τη συχνότητα:

$$k^2 = \epsilon\mu \frac{\omega^2}{c^2} = n^2 \frac{\omega^2}{c^2} \quad (3.16)$$

Όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης:

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \simeq \sqrt{\epsilon} \quad (3.17)$$

Αντικαθιστώντας τώρα τις λύσεις (3.13) και (3.14) στις (3.1) και (3.2) παρατηρούμε ότι:

$$\hat{e}_1 \cdot \vec{k} = 0 \quad (3.18)$$

και

$$\hat{e}_2 \cdot \vec{k} = 0 \quad (3.19)$$

Οι παραπάνω σχέσεις δηλώνουν ότι τα κύματα αυτά είναι εγκάρσια, δηλαδή το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο είναι πάντα κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης. Επιπλέον με αντικατάσταση των λύσεων (3.13) και (3.14) στην (3.3) βρίσκουμε ότι:

$$(\vec{k} \times \hat{e}_1 E_0 = \frac{\omega}{c} \hat{e}_2 B_0) \quad (3.20)$$

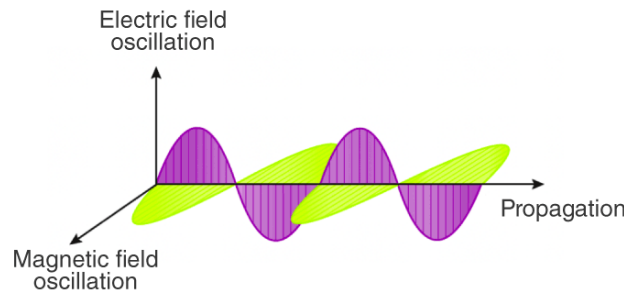
Μέσω της (3.20) οδηγούμαστε στις σχέσεις:

$$\hat{e}_2 = \vec{k} \times \hat{e}_1 \quad (3.21)$$

και

$$B_0 = nE_0 \quad (3.22)$$

οι οποίες δηλώνουν ότι το ηλεκτρικό πεδίο, το μαγνητικό πεδίο και η διεύθυνση διάδοσης αποτελούν ένα δεξιόστροφο ορθοκανονικό σύστημα (Εικόνα 3.1). Επίσης παρατηρούμε ότι το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο στα επίπεδα κύματα είναι σε φάση και έχουν σταθερό πηλίκο.



Εικόνα 3.1: Αναπαράσταση της διεύθυνσης ταλάντωσης του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου ενός επίπεδου ηλεκτρομαγνητικού κύματος καθώς και της διεύθυνσης διάδοσης του.

3.3 Κύματα σε διεπιφάνεια-Συνοριακές συνθήκες

Όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα προσπίπτει στην διεπιφάνεια δύο υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης, το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο ικανοποιούν συνθήκες συνέχειας ή ασυνέχειας, ανάλογα με τα επιφανειακά ελεύθερα φορτία ή ρεύματα που υπάρχουν στη επιφάνεια αυτή. Οι συνθήκες αυτές προκύπτουν με την βοήθεια των εξισώσεων Maxwell στην ολοκληρωτική τους μορφή οι οποίες γράφονται:

$$\oint_S d\vec{S} \cdot \vec{D} = Q_{ext} \quad (3.23)$$

$$\oint_S d\vec{S} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.24)$$

$$\oint_C d\vec{r} \cdot \vec{E} = -\frac{d}{dt} \int d\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (3.25)$$

$$\oint_S d\vec{r} \cdot \vec{H} = \int d\vec{S} \cdot \vec{J}_{ext} + \frac{d}{dt} \int d\vec{S} \cdot \vec{E} \quad (3.26)$$

Εφαρμόζοντας την (3.26) για τον κύλινδρο της Εικόνας 3.2, επιφάνειας A και ύψους $h \rightarrow 0$ παίρνουμε:

$$(A\hat{n}) \cdot \vec{D}_2 + (A(-\hat{n})) \cdot \vec{D}_1 + 0 \cdot h = Q \Rightarrow D_2^\perp - D_1^\perp = \frac{Q_{ext}}{A} = \sigma_{ext} \quad (3.27)$$

όπου $\hat{n}$ το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα με διεύθυνση από το μέσον 1 στο μέσον 2. Εφαρμόζοντας για τον ίδιο κύλινδρο (3.24) προκύπτει:

$$(A\hat{n}) \cdot \vec{B}_2 + (A(-\hat{n})) \cdot \vec{B}_1 + 0 \cdot h = 0 \Rightarrow B_2^\perp = B_1^\perp \quad (3.28)$$

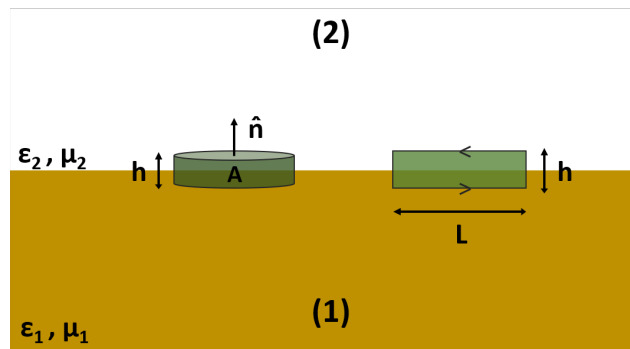
Για τον κλειστό βρόγχο της Εικόνας 3.2 στο όριο όπου $h \rightarrow 0$, η (3.25) γίνεται:

$$\vec{L} \cdot \vec{E}_2 + (\vec{L}) \cdot \vec{E}_1 + 0 \cdot h = 0 \Rightarrow E_2^\parallel = E_1^\parallel \quad (3.29)$$

ενώ για τον ίδιο βρόγχο, η (3.26) μας δίνει:

$$\vec{L} \cdot \vec{H}_2 + (\vec{L}) \cdot \vec{H}_1 + 0 \cdot h = 0 \Rightarrow H_2^\parallel - H_1^\parallel = K \quad (3.30)$$

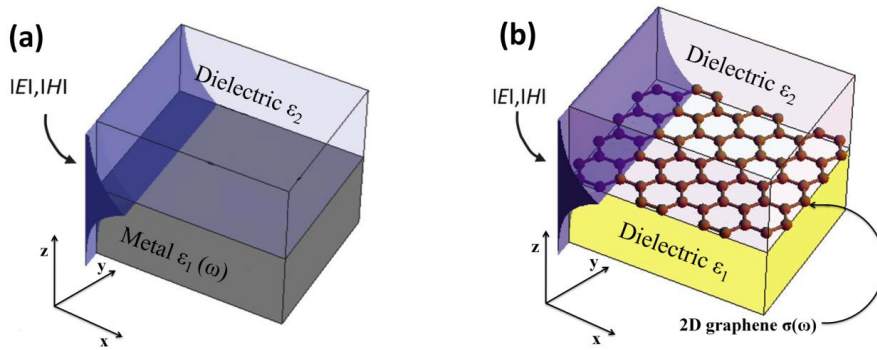
όπου σ και K οι επιφανειακές πυκνότητες φορτίων και ρευμάτων αντίστοιχα.



Εικόνα 3.2: Συνοριακές συνθήκες στην διεπιφάνεια δύο υλικών.

3.4 Πλασμόνια στην διεπιφάνεια μετάλλου διηλεκτρικού

Όλα τα υλικά που έχουν μεταλλική συμπεριφορά μπορούν να εμφανίσουν μια ενδιαφέρουσα αλληλεπίδραση μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων τους και του φωτός. Πρόκειται για το πλασμόνιο, μία δέσμια κατάσταση μεταξύ φωτονίων - ηλεκτρονίων (πλάσματος). Υπάρχουν διαφόρων ειδών πλασμόνια που μπορούν να δημιουργηθούν αλλά στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα ασχοληθούμε με τα πλασμόνια επιφανείας (SPP). Τα πλασμόνια επιφανείας είναι δέσμια κύματα στην διεπιφάνεια μετάλλου - διηλεκτρικού, με τα πεδία να φθίνουν εκθετικά μακριά από αυτή (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση επιφανειακού πλασμονίου: *a*: Στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού, *b*: στο γραφένιο

Υπάρχουν δύο δυνατές πολώσεις για μια τέτοια διάταξη. Μία στην οποία οι μόνες μη μηδενικές συνιστώσες των πεδίων είναι οι E_x , E_z , H_y (*TransverseMagnetic – TM or p modes*) και μία στην οποία οι μη μηδενικές συνιστώσες των πεδίων είναι οι H_z , H_x , E_y (*TransverseElectric – TE or s mode*). Κυματικές λύσεις για επιφανειακά πλασμόνια προκύπτουν μόνο για πόλωση *TM* [43].

Στη πιο απλή περίπτωση επιφανειακού πλασμονίου θεωρούμε την επίπεδη επιφάνεια ανάμεσα σε ένα διηλεκτρικό με θετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_2 στην περιοχή $z > 0$, (Εικόνα 3.3a), και ένα μέταλλο (αγωγό) στην περιοχή $z < 0$, με διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon_1(\omega)$, όπου ο μεταλλικός χαρακτήρας υποδηλώνει ότι $\text{Re}[\epsilon_1] < 0$. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο έχουν την μορφή:

$$\vec{E}_1(\omega) = \vec{E}_{01}(\omega)e^{ik_{sp}x}e^{a_1z}, \quad \vec{H}_2(\omega) = \vec{H}_{01}(\omega)e^{ik_{sp}x}e^{a_1z} \quad \text{για } z < 0 \quad (3.31)$$

και

$$\vec{E}_2(\omega) = \vec{E}_{02}(\omega)e^{ik_{sp}x}e^{-a_2z}, \quad \vec{H}_1(\omega) = \vec{H}_{02}(\omega)e^{ik_{sp}x}e^{-a_2z} \quad \text{για } z > 0 \quad (3.32)$$

όπου k_{sp} το κυματάνυσμα στην διεύθυνση x και a_1 , a_2 οι συντελεστές απόσβεσης του κύματος στην διεύθυνση z για $z < 0$ και $z > 0$ αντίστοιχα. Εισάγοντας τις (3.31) και (3.32) στην εξίσωση κύματος (3.12) προκύπτει για την περιοχή $z < 0$:

$$a_1 = \sqrt{k_{sp}^2 - \epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (3.33)$$

και για $z > 0$:

$$a_2 = \sqrt{k_{sp}^2 - \varepsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (3.34)$$

Προφανώς στη διεπιφάνεια των δύο υλικών ισχύουν οι συνοριακές συνθήκες (3.27)-(3.30) έτσι ώστε:

$$\begin{aligned} E_x^{(1)} &= E_x^{(2)} \\ H_y^{(1)} &= H_y^{(2)} \\ \varepsilon_1 E_z^{(1)} &= \varepsilon_2 E_z^{(2)} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Από τον νόμο του Ampere (3.26), απουσία ρευμάτων και φορτίων και λόγω συνέχειας των πεδίων στην διεπιφάνεια προκύπτει:

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = -\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial E_x}{\partial t} \quad (3.36)$$

και

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial E_z}{\partial t} \quad (3.37)$$

και στη συνέχεια για $z > 0$ παίρνουμε:

$$-a_2 H_y^{(2)} = i\omega \varepsilon_2 \varepsilon_0 E_x^{(2)} \quad (3.38)$$

και για $z < 0$:

$$a_1 H_y^{(1)} = i\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0 E_x^{(1)} \quad (3.39)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (3.38) και (3.39), και με τη βοήθεια της (3.35) βρίσκουμε:

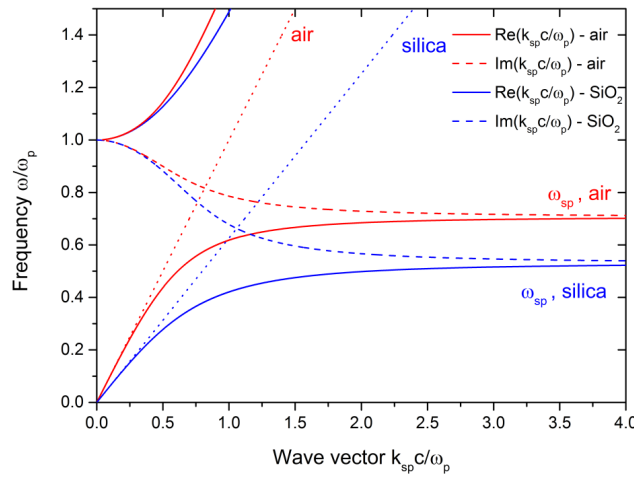
$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + \frac{a_2}{a_1} = 0 \quad (3.40)$$

Εισάγοντας τις (3.33) και (3.34) στην (3.40) καταλήγουμε στην σχέση διασποράς:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (3.41)$$

Από την (3.40) επιβάλλεται $\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0$. Εφόσον για το διηλεκτρικό ισχύει $\varepsilon_2 > 0$, θα πρέπει αναγκαστικά $\text{Re}[\varepsilon_1] < 0$, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ταυτόχρονα από την (3.41) θα πρέπει να ισχύει $\varepsilon_1(\omega) < -\varepsilon_2$. Όλα τα παραπάνω αποτελούν απαραίτητες συνθήκες για την ύπαρξη πλασμονίου στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού.

Στην Εικόνα 3.4 φαίνεται η σχέση διασποράς (3.41) για ένα μέταλλο το οποίο περιγράφεται από το μοντέλο Drude και εμφανίζει αμελητέες απώλειες (δηλαδή $\tau \rightarrow \infty$). Τα γραφήματα αφορούν την διεπιφάνεια αέρα - μετάλλου ($\varepsilon_2 = 1$) και υάλου (SiO_2) - μετάλλου ($\varepsilon_2 = 2.13$). Οι άξονες είναι κανονικοποιημένοι ως προς τη συχνότητα πλάσματος ω_p .



Εικόνα 3.4: Σχέση διασποράς για πλασμόνιο στην διεπιφάνεια μετάλλου - αέρα (κόκκινο) και μετάλλου - σίλικας (μπλε). Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στο πραγματικό μέρος του k_{sp} ενώ οι διακεκομμένες με παύλα στο φανταστικό μέρος του. Οι διακεκομμένες γραμμές με τελεία αντιστοιχούν στη γραμμή φωτός για τα διηλεκτρικά.

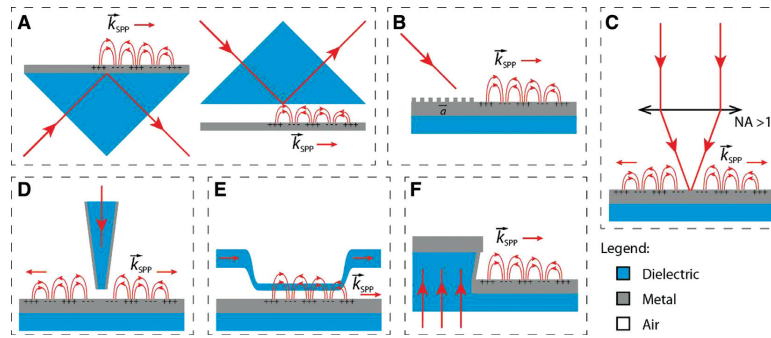
Παρατηρούμε ότι για μικρές τιμές του k_{sp} η σχέση διασποράς συμπίπτει με αυτή του επίπεδου κύματος. Καθώς η τιμή του κυματανύσματος αυξάνεται, η συχνότητα συγκλίνει στην οριακή τιμή για το πλασμόνιο επιφανείας:

$$\omega_{pl-cutoff} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}} \quad (3.42)$$

Μεταξύ αυτής της οριακής τιμής και της συχνότητας πλάσματος δεν υπάρχουν επιτρεπτές λύσεις, ενώ για τις συχνότητες μεγαλύτερες της ω_p υπάρχουν και πάλι λύσεις, οι οποίες όμως δεν αντιστοιχούν σε πλασμόνιο επιφανείας.

Τα επιφανειακά πλασμόνια περιγράφονται από λύσεις δεξιά της γραμμής του φωτός. Σαν αποτέλεσμα η διέγερση τους δεν μπορεί να γίνει απευθείας από ένα επίπεδο κύμα για λόγους διατήρησης της ορμής. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να δώσουμε το επιπλέον ποσό ορμής στο προσπίπτον κύμα, ώστε να μπορεί να διεγείρει τα επιφανειακά πλασμόνια. Στην Εικόνα 3.5 φαίνονται σχηματικά κάποιες από τις συνήθεις διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον λόγο αυτό.

Η διέγερση και διάδοση των πλασμονίων εξαρτάται με έντονο τρόπο από το διηλεκτρικό περιβάλλον της εκάστοτε διάταξης, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε εφαρμογές χημικών και βιολογικών αισθητήρων.



Εικόνα 3.5: Διατάξεις διέγερσης πλασμονίων. Α) Με πρίσμα, διάταξη Kretschmann στα αριστερά και Otto στα δεξιά, Β) με grating coupling, C) με υψηλά εστιασμένη δέσμη, D) με χρήση ακίδας, Ε) με End-fire coupling F) με step-gap leakage coupling.

Από τις σχέσεις διασποράς της Εικόνας 3.4 βλέπουμε ότι το μήκος κύματος του πλασμονίου είναι μικρότερο από αυτό για διάδοση στον κενό χώρο, στην ίδια συχνότητα. Το πόσο συρρικνωμένο είναι το μήκος κύματος ενός πλασμονίου μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της ποσότητας $\frac{\lambda_0}{\lambda_{sp}}$ η οποία ονομάζεται εντοπισμός κύματος (wave localization). Η ποσότητα αυτή μας δείχνει ουσιαστικά πόσα μήκη κύματος του πλασμονίου χωράνε στο μήκος κύματος διάδοσης στον ελεύθερο χώρο για την ίδια συχνότητα.

3.4.1 Πλασμονία στο γραφένιο

Υπάρχουν δύο κατηγορίες πλασμονίων στο γραφένιο που μπορούμε να τα διαχωρίσουμε. Τα εσωτερικά (intrinsic) και τα εξωτερικά (extrinsic) πλασμόνια. Τα πρώτα μπορούν να εμφανιστούν ανεξάρτητα από τον εμπλουτισμό του γραφενίου και διαχωρίζονται με την σειρά τους σε σ και π πλασμόνια. Τα δεύτερα, τα οποία ονομάζονται και πλασμόνια Dirac, εμφανίζονται μόνο στο εμπλουτισμένο γραφένιο και εξαρτώνται άμεσα από το επίπεδο εμπλουτισμού (Fermi level). Τα σ πλασμόνια του γραφενίου εμφανίζονται σε υψηλές ενέργειες ($E > 4.5$ eV) ενώ τα πλασμόνια Dirac εμφανίζονται σε ενέργειες μικρότερες από 2 eV και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη εφαρμογών στο μέσο υπέρυθρο και σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

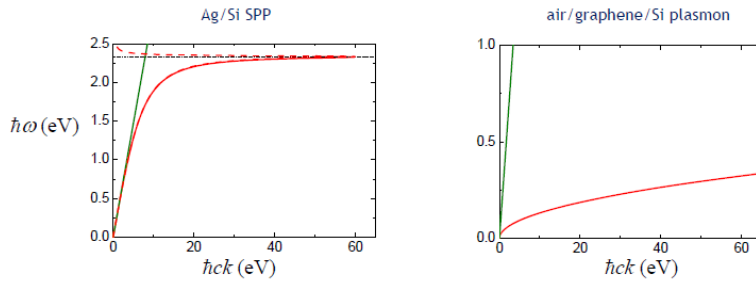
Τα πλασμόνια Dirac του γραφενίου έχουν εξετασθεί τόσο θεωρητικά [27, 28] όσο και πειραματικά [29–33]. Το έντονο ενδιαφέρον για τα πλασμόνια του γραφενίου οφείλεται στις μοναδικές τους ιδιότητες:

- **Δυνατότητα ελέγχου μέσω του επιπέδου Fermi:** Όπως είδαμε σε προηγούμενη ενότητα είναι πολύ εύκολο να ελέγξουμε την συγκέντρωση των φορέων στο γραφένιο και κατά συνέπεια την οπτική απόκριση στην επιθυμητή συχνότητα. Το επίπεδο Fermi μπορεί να φτάσει σε τιμές μέχρι 1 eV με συγκέντρωση φορέων της τάξης του 10^{14} cm^{-2} [34].
- **Κρυσταλλικότητα:** Η ισχύς των δεσμών άνθρακα δημιουργεί κρυστάλλους οι οποίοι μπορούν να μην εμφανίζονται ατέλειες για αρκετά μήκη κύματος του πλασμονίου [35]. Αυτό αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με τα μέταλλα στα οποία οι κρυσταλλικές ατέλειες στέκονται εμπόδιο στην ανάπτυξη πλασμονικών εφαρμογών.
- **Εντονος περιορισμός:** Το μήκος κύματος των γραφενικών πλασμονίων λ_p είναι από μία έως τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μήκος κύματος στο κενό λ_0 . Σαν αποτέλεσμα, ο περιορισμός των πλασμονίων μπορεί να γίνει σε όγκο ο οποίος είναι τάξεις μεγέθους μικρότερος από

τον αντίστοιχο στα μεταλλικά πλάσμονια, που έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε πολύ μεγάλη ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου κοντά στο γραφένιο [28].

- *Μικρές απώλειες:* Η μεγάλη αγωγιμότητα του γραφενίου μεταφράζεται σε μεγάλους χρόνους χαλάρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Ο χρόνος αυτός μπορεί να φτάσει τους εκατοντάδες οπτικούς κύκλους. Υπάρχουν βέβαια περιοχές όπου μηχανισμοί, όπως η αλληλεπίδραση με τα φωνόνια του γραφενίου, μπορούν να ελαττώσουν αυτόν τον χρόνο μέχρι και μία τάξη μεγέθους [32].

Στην Εικόνα 3.6 φαίνεται η σχέση διασποράς για πλάσμονια στην διεπιφάνεια Ag/Si(αριστερά) και πλάσμονια σε γραφένιο το οποίο βρίσκεται ανάμεσα από πυρίτιο και αέρα (δεξιά).



Εικόνα 3.6: Αριστερά: Σχέση διασποράς για πλάσμονια στην διεπιφάνεια αργύρου-πυριτίου. Δεξιά: Σχέση διασποράς για πλάσμονια σε γραφένιο ανάμεσα από πυρίτιο και αέρα.

Όσον αφορά την θεωρητική περιγραφή των γραφενικών πλάσμονίων, αν θεωρήσουμε ένα στρώμα γραφενίου ανάμεσα από δύο διηλεκτρικά (Εικόνα 3.3), το μόνο που αλλάζει σε σχέση με την ανάλυση που έγινε στην προηγούμενη ενότητα είναι οι συνοριακές συνθήκες. Αν σε αυτές λάβουμε υπόψη την αγωγιμότητα Drude του γραφενίου (2.29), την οποία λαμβάνουμε ακριβώς στο $z=0$, η (3.35) γίνεται:

$$\begin{aligned} E_x^{(1)} &= E_x^{(2)} \\ H_y^{(2)} - H_y^{(1)} &= \sigma(\omega) E_x \\ \varepsilon_1 E_z^{(1)} &= \varepsilon_2 E_z^{(2)} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία με την προηγούμενη ενότητα, καταλήγουμε στην σχέση αντίστοιχη της (3.40).

$$\frac{\varepsilon_1}{\alpha_1} + \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2} = \frac{-i\sigma_\omega}{\varepsilon_0\omega} \quad (3.44)$$

Δεδομένου ότι η ανάλυση στην παρούσα εργασία αφορά τις χαμηλές ενέργειες όπου $k_{sp} \gg \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}$, μπορούμε από τις (3.33) και (3.34) να θεωρήσουμε ότι $\alpha_1, \alpha_2 \approx k_{sp}$, συνεπώς η (3.44) γίνεται:

$$k_{sp} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{i\omega}{\sigma(\omega)} \quad (3.45)$$

όπου $\varepsilon_r = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

Τέλος αντικαθιστώντας την σχέση της αγωγιμότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων (2.29) η σχέση διασποράς θα δίνεται από:

$$k_{sp} = \frac{\pi \hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{e^2 E_f} \omega^2 \left(1 + \frac{i}{\tau \omega} \right) \quad (3.46)$$

3.5 Υπολογιστική ηλεκτροδυναμική: από τη θεωρία στη προσομοίωση

Η υπολογιστική ηλεκτροδυναμική είναι ένα πεδίο μελέτης που επικεντρώνεται στη χρήση προσομοιώσεων από υπολογιστή (εικονικά πειράματα) για την επίλυση προβλημάτων στην ηλεκτρομαγνητική θεωρία. Αυτό περιλαμβάνει την ανάπτυξη αριθμητικών μεθόδων και αλγορίθμων για την επίλυση των εξισώσεων Maxwell, οι οποίες διέπουν τη συμπεριφορά των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Η υπολογιστική ηλεκτροδυναμική έχει εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως είναι ο σχεδιασμός κεραιών για εφαρμογές σε συστήματα επικοινωνίας, ραντάρ και δορυφορικά συστήματα, η ηλεκτρομαγνητική συμβατότητα (EMC) όπου διασφαλίζεται ότι συσκευές και συστήματα λειτουργούν σωστά και δεν παρεμβαίνουν μεταξύ τους, σε μεταϋλικά για σχεδιασμό και βελτιστοποίηση δομών για εφαρμογές σε υπερφικούς και σχεδιασμό κεραιών, καθώς και στη φωτονική για προσομοίωση της συμπεριφοράς του φωτός σε διάφορες φωτονικές συσκευές όπως κυματοδηγούς, οπτικές ίνες και φωτονικούς κρυστάλλους.

3.5.1 Η μέθοδος πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου (FDTD)

Ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία της υπολογιστικής ηλεκτροδυναμικής είναι η μέθοδος FDTD. Όντας μια μέθοδος χρονικής εξέλιξης έχει την δυνατότητα να εξετάσει μία διάταξη για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, με μία μόνο προσομοίωση. Επίσης μπορεί να προσομοιάσει με επιτυχία οποιαδήποτε γεωμετρία τριών διαστάσεων και να μοντελοποιήσει οποιαδήποτε υλικά που εμπεριέχονται σε αυτή, αρκεί να γνωρίζουμε την διηλεκτρική τους συνάρτηση.

Το 1966 ο Kane Yee πρότεινε έναν αλγόριθμο ο οποίος επιλύει τις συζευγμένες εξισώσεις του Maxwell χρησιμοποιώντας την μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. [18] Η επιτυχή επίλυση των διαφορικών εξισώσεων μέσω της παραπάνω μεθόδου, καθώς και η σταθερότητα της μεθόδου, οφείλονται στον έξυπνο τρόπο που πρότεινε ο Yee για την διακριτοποίηση του χώρου και του χρόνου [19,20].

Κάθε σημείο του χώρου αναπαρίσταται ως ένα grid στο οποίο οι συνιστώσες του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου τοποθετούνται όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7. Η τοποθέτηση των συνιστωσών των πεδίων κατά αυτόν τον τρόπο έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

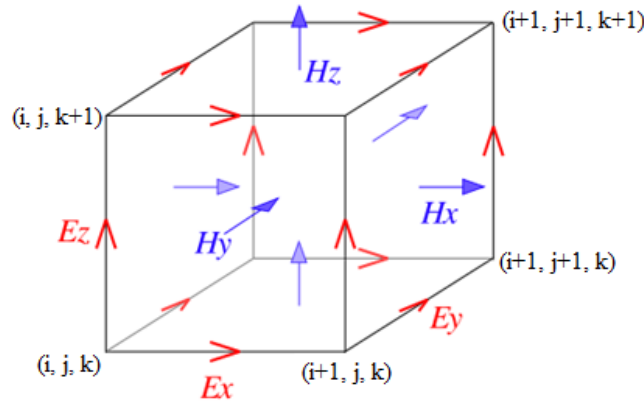
- 1) Οι νόμοι του Gauss για τα πεδία $\mathbf{E}$ και $\mathbf{H}$ ικανοποιούνται αυτόματα καθώς

$$\frac{\partial}{\partial t} \oint_{Yee \text{ cell}} \vec{D} \cdot d\hat{S} = 0 \quad (3.47)$$

και

$$\frac{\partial}{\partial t} \oint_{Yee \text{ cell}} \vec{B} \cdot d\hat{S} = 0 \quad (3.48)$$

- 2) Λόγω της τοποθεσίας των συνιστωσών ικανοποιούνται επίσης αυτόματα οι συζευγμένες εξισώσεις του Maxwell (απουσία εξωτερικών ρευμάτων και φορτίων) (3.25) και (3.26). Επιπλέον οι διαφορικές αυτές εξισώσεις μπορούν να επιλυθούν πλέον χρησιμοποιώντας πεπερασμένες κεντρικές διαφορές.
- 3) Η ικανοποίηση των εξισώσεων του Maxwell στην ολοκληρωτική τους μορφή δίνει την ιδιότητα στην μέθοδο FDTD να εξομοιώνει ενδογενώς τις συνοριακές συνθήκες στην διεπιφάνεια δύο υλικών.



Εικόνα 3.7: Απεικόνιση ενός τρισδιάστατου κελιού Yee με την κατανομή των συνιστωσών του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου.

Οι συζευγμένες εξισώσεις του Maxwell μπορούν να γραφούν στην διαφορική τους μορφή ως:

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \partial_t \vec{H} \quad (3.49)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \partial_t \vec{E} + \partial_t \vec{P}_0 + \sum_{j_N=1}^N \partial_t \vec{P}_{j_N} \quad (3.50)$$

όπου η πόλωση του εκάστοτε υλικού λαμβάνεται υπόψη μέσω της πόλωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων P_0 , σύμφωνα με το μοντέλο Drude, και μέσω του αθροίσματος των N πολώσεων P_{j_N} των δέσμιων ηλεκτρονίων, σύμφωνα με το μοντέλο του Lorentz. Κάθε μία από τις δύο αυτές συνεισφορές περιγράφεται με μία διαφορική εξίσωση:

$$\partial_t^2 \vec{P}_0 + \gamma \partial_t \vec{P}_0 = \omega_p^2 \epsilon_0 \vec{E} \quad (3.51)$$

$$\partial_t^2 \vec{P}_{j_N} + \Gamma_{j_N} \partial_t \vec{P}_{j_N} + \Omega_{j_N}^2 \vec{P}_{j_N} = \Delta \epsilon_{j_N} \Omega_{j_N}^2 \epsilon_0 \vec{E} \quad (3.52)$$

Οι (3.51) και (3.52) αποτελούν ένα μοντέλο Drude - Lorentz, μέσω του οποίου μπορούμε να εισάγουμε στην μέθοδο την απόκριση ενός υλικού στην H/M ακτινοβολία.

Οι χρόνο-εξαρτώμενες εξισώσεις Maxwell (σε μερική διαφορική μορφή) διακριτοποιούνται χρησιμοποιώντας προσεγγίσεις κεντρικών διαφορών στις μερικές παραγώγους του χώρου και του χρόνου. Οι εξισώσεις πεπερασμένων διαφορών που προκύπτουν (εξισώσεις ανανέωσης) επιλύονται σε

λογισμικό μέσω μιας leapfrog διαδικασίας: οι συνιστώσες του διανύσματος ηλεκτρικού πεδίου επιλύονται για μια δεδομένη χρονική στιγμή, ενώ οι συνιστώσες του μαγνητικού πεδίου επιλύονται στον ίδιο χωρικό όγκο την επόμενη χρονική στιγμή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ξανά και ξανά μέχρι να εξελιχθεί πλήρως η συμπεριφορά του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η πλήρης μαθηματική ανάλυση της μεθόδου FDTD περιλαμβάνεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Φυσικά κάθε υπολογιστικό κελί είναι πεπερασμένο σε μέγεθος. Επομένως, τα εικονικά κύματα θα φτάσουν κάποια στιγμή στο τέλος του κελιού. Σε αυτό το σημείο οι εξισώσεις ανανέωσης δεν μπορούν να πάρουν κάποια τιμή για μια συνιστώσα πεδίου η οποία βρίσκεται εκτός του υπολογιστικού κελιού. Θα μπορούσε σε αυτό το σημείο να θέσουμε όλες τις συνιστώσες και των δύο πεδίων ίσες με μηδέν, όπως ακριβώς σε έναν τέλειο αγωγό. Αυτό ωστόσο θα οδηγούσε στην ανάκλαση των πεδίων, πράγμα το οποίο δεν θέλουμε στην περίπτωση που προσομοιώνουμε μία περιοδική διάταξη. Είναι επομένως απαραίτητο να δημιουργήσουμε ένα στρώμα το οποίο θα απορροφάει όλη την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες υλοποίησης ενός τέτοιου απορροφητικού στρώματος [36,37]. Η δυσκολία έγκειται στην κατασκευή ενός λεπτού στρώματος το οποίο θα απορροφά σε όλες τις συχνότητες και για όλες τις γωνίες πρόσπτωσης. Πολλά τέτοια στρώματα έχουν προταθεί (Absorbing Boundary Conditions - ABC's) αλλά είχαν πρόβλημα στο να χειριστούν μεγάλες γωνίες πρόσπτωσης.

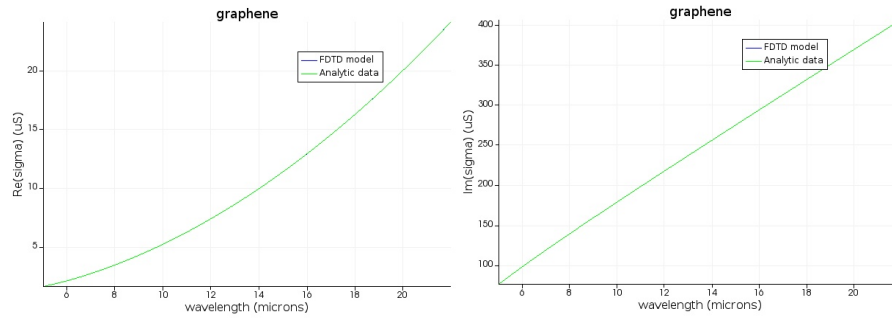
Το 1994 ο Berenger [38] αντιμετώπισε το πρόβλημα χωρίζοντας κάθε συνιστώσα των πεδίων στις εξισώσεις Maxwell σε δύο μέρη ορθογώνια μεταξύ τους. Στην συνέχεια, διαλέγοντας διαφορετική τιμή για την αγωγιμότητα σε κάθε κατεύθυνση, κατέληξε σε ένα σύστημα 12 συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων. Διαλέγοντας κατάλληλες τιμές για την αγωγιμότητα, δημιούργησε ένα απορροφητικό στρώμα το οποίο δεν ανακλά την ακτινοβολία. Η μέθοδος αυτή (Perfectly Matched Layer - PML) χρησιμοποιείται πλέον ευρέως στην υλοποίηση ενός λογισμικού FDTD.

3.5.2 Μοντελοποίηση του γραφενίου με τη μέθοδο FDTD

Το γραφένιο διαφέρει από τα περισσότερα οπτικά υλικά, διότι αποτελεί ένα πολύ λεπτό στρώμα υλικού με πάχος τόσο μικρό όσο ένα άτομο. Κατά συνέπεια, συνήθως χαρακτηρίζεται χρησιμοποιώντας την επιφανειακή του αγωγιμότητα και όχι την διαπερατότητα, που είναι ιδιότητα των 3D υλικών.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας χρησιμοποιήσαμε το περιβάλλον FDTD solver του Lumerical software για να προσομοιώσουμε την αλληλεπίδραση του γραφενίου με το φως. Το μοντέλο του γραφενίου που περιλαμβάνει ο FDTD solver επιτρέπει στο γραφένιο να προσομοιώνεται με ακρίβεια ως υλικό 2D χωρίς την ανάγκη για εξαιρετικά μικρό πλέγμα (mesh), με αποτέλεσμα πολύ ταχύτερες προσομοιώσεις.

Όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η επιφανειακή αγωγιμότητα του γραφενίου δίνεται από τη σχέση του Kubo. Το μοντέλο υλικού επιφανειακής αγωγιμότητας που καθορίζεται από την ισχύει μόνο για ένα στρώμα γραφενίου. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτό το μοντέλο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αναπαράσταση πολλαπλών στρωμάτων, πολλαπλασιάζοντας απλά τη συνολική αγωγιμότητα με τον αριθμό των στρωμάτων. Το Lumerical δίνει τη δυνατότητα να επιλέξουμε αυτόν τον παράγοντα (scaling factor), αλλά και να ορίσουμε εμείς το χημικό δυναμικό του γραφενίου μ , την θερμοκρασία περιβάλλοντος της προσομοίωσης T και τον ρυθμό σκέδασης $\Gamma = \frac{\hbar}{2\tau}$, όπου τ ο χρόνος χαλάρωσης των ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό ο FDTD solver δημιουργεί μια αναλυτική λύση για την αγωγιμότητα του γραφενίου χρησιμοποιώντας τη φόρμουλα του Kubo και προσαρμόζει σε αυτήν τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν για τη μέθοδο FDTD (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8: Πραγματικό (αριστερά) και φανταστικό (δεξιά) μέρος της επιφανειακής αγωγιμότητας του γραφενίου για $\mu = 0.3 \text{ eV}$, $\Gamma = 1.64553 \text{ meV}$ ($\tau = 200 \text{ fs}$) και $T = 300 \text{ K}$

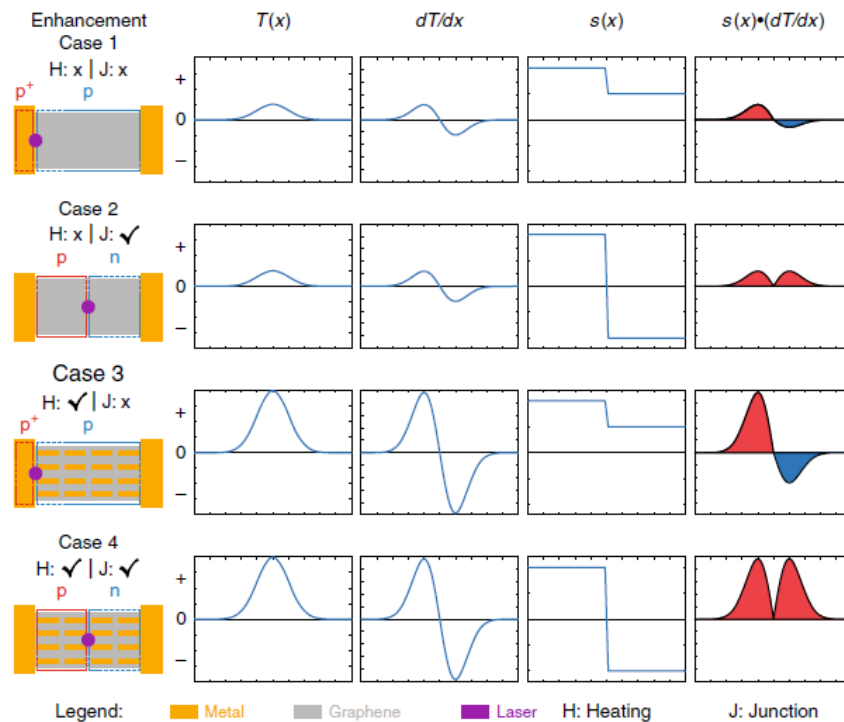
Προκειμένου η Lumerical να παράξει την επιφανειακή αγωγιμότητα του γραφενίου, υπολογίζει αναλυτικά τον όρο για την ενδοζωνική αγωγιμότητα και προσεγγίζει αριθμητικά τον όρο για την διαζωνική αγωγιμότητα.

Κεφάλαιο 4

Ερευνητική διαδικασία και υπολογιστικές μετρήσεις

4.1 Σχεδιασμός του φωτοανιχνευτή

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα η χρήση γραφενίου σε φωτοανιχνευτικές διατάξεις είναι μια έξυπνη ιδέα, λόγω των φανταστικών του ιδιοτήτων όπως είναι η ανίχνευση σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων και η εξαιρετικά γρήγορη ταχύτητα απόκρισης. Ωστόσο λόγω της χαμηλής οπτικής απορρόφησης από ένα φύλλο γραφενίου, εμποδίζεται η ανάπτυξη πρακτικά χρήσιμων συσκευών. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα έχουν γίνει μέχρι στιγμής πολλές προσπάθειες ενίσχυσης της αλληλεπίδρασης γραφενίου-φωτός χρησιμοποιώντας πλασμονικές δομές.



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση διατάξεων για παραγωγή φωτοθερμοηλεκτρικού ρεύματος στο γραφένιο. [54].

Τα μοναδικά χαρακτηριστικά των πλασμονίων του γραφενίου τα καθιστούν ιδανικά για εφαρμογές όπως είναι φωτοανιχνευτές. Η μεγάλη ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου σε μία πολύ μικρή περιοχή του χώρου γύρω από το γραφένιο καθώς και η δυνατότητα εμφάνισης των πλασμονικών συντονισμών στην επιθυμητή συχνότητα, απλώς εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού, μπορούν να δημιουργήσουν ανιχνευτές σε συχνότητες που το πυρίτιο δεν έχει τη δυνατότητα και άλλα εξωτικά υλικά είναι αρκετά ακριβά και δουλεύουν σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου, αυξάνοντας περαιτέρω το κόστος λειτουργίας τους.

Στο γραφένιο ο κύριος μηχανισμός (μεταξύ άλλων) παραγωγής φορέων αγωγιμότητας είναι το φωτοθερμοηλεκτρικό (PTE) φαινόμενο. Συνεπώς η διαδικασία φωτοανίχνευσης περιλαμβάνει δύο μηχανισμούς μετατροπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ανιχνεύσιμο παλμό. Τη μετατροπή του φωτός σε θερμότητα και στη συνέχεια την θερμότητα σε ηλεκτρικό ρεύμα.

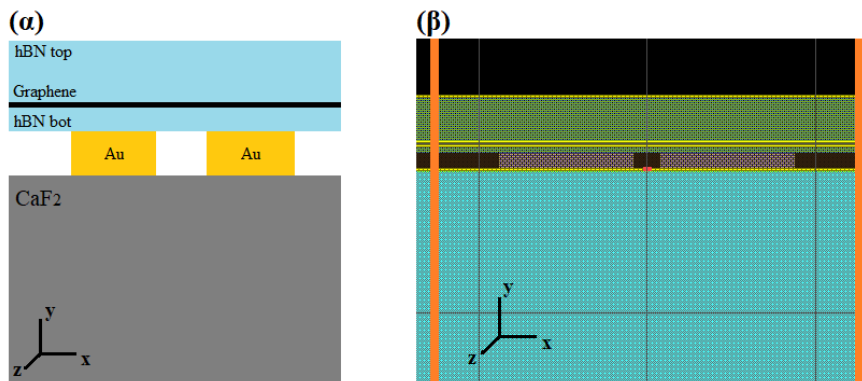
Η βάση του φωτοθερμοηλεκτρικού φαινομένου βασίζεται σε μία επαφή pn. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.1 (case 1,3) σε ένα συμμετρικό σύστημα το φωτορεύμα που παράγεται από την περιοχή (p) είναι σχεδόν ίσο και αντίθετης κατεύθυνσης από το φωτορεύμα της περιοχής (p^+) συνεπώς το τελικό παραγόμενο φωτορεύμα θα είναι απειροελάχιστο αν όχι μηδέν (4η στήλη). Αυτό συμβαίνει διότι οι περιοχές είναι εμπλουτισμένες με τους ίδιους φορείς (ομοιόμορφη κατανομή Fermi) συνεπώς ο συντελεστής Seebeck (3η στήλη) είναι θετικός και στις δύο περιοχές. Στόχος λοιπόν είναι να σπάσουμε αυτή τη συμμετρία έτσι ώστε τα φωτορεύματα που θα προκύψουν από τις δύο περιοχές να δράσουν ενισχυτικά και όχι καταστρεπτικά. Ο τρόπος για να γίνει αυτό είναι στις δύο περιοχές του γραφενίου τη μία να την εμπλουτίσουμε με οπές (p) και την άλλη με ηλεκτρόνια (n). Ταυτόχρονα για να προκύψει ισχυρότερο φωτορεύμα θα χρησιμοποιήσουμε τις πύλες του χρυσού ως μεταλλικούς σκελετούς για την παραγωγή επιφανειακών πλασμονίων στο γραφένιο, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την οπτική απορρόφηση και κατά συνέπεια την θερμοκρασία των φορέων αγωγιμότητας, οδηγώντας τελικά στον επιθυμητό ανιχνεύσιμο παλμό (case 4). Επιπλέον βελτίωση μπορεί να επιτευχθεί και με την επιλογή της κατάλληλης ενέργειας Fermi στις δύο περιοχές τους γραφενίου, ώστε ο συντελεστής Seebeck να έχει την μεγαλύτερη απόλυτη τιμή μιας και εξαρτάται άμεσα από την ενέργεια Fermi (εξίσωση 2.35).

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω η διάταξη του φωτοανιχνευτή που καλούμαστε να μελετήσουμε αποτελείται από ένα στρώμα CaF_2 πάχους 0.5 μm . Πάνω στο στρώμα του CaF_2 έχουν τοποθετηθεί δυο πύλες (grating) χρυσού (Au) πάχους 10 nm, ο οποίος βρίσκεται κάτω από μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου το οποίο βρίσκεται ανάμεσα από δύο στρώματα hBN (hexagonal Boron Nitride). Το πάνω στρώμα του hBN έχει πάχος 28 nm ενώ το κάτω 5 nm. Η μελέτη του ανιχνευτή μας θα πραγματοποιηθεί στις 2 διαστάσεις, δηλαδή η διάταξη του κατά τον άξονα z εκτείνεται στο άπειρο. Μία εικόνα της διάταξης μας φαίνεται στην Εικόνα 4.2(α).

Στόχος μας σε αυτή την ενότητα είναι να μελετήσουμε τη διάταξη που αναφέραμε προηγουμένως, με σκοπό να βρούμε τη βέλτιστη εκείνη διάταξη ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά αλλά και τα ενδογενή χαρακτηριστικά (ενέργεια Fermi, χρόνο χαλάρωσης) που θα μας δώσει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στο γραφένιο και να εξάγουμε την απόκριση της συσκευής μας.

4.1.1 Οπτικές μετρήσεις

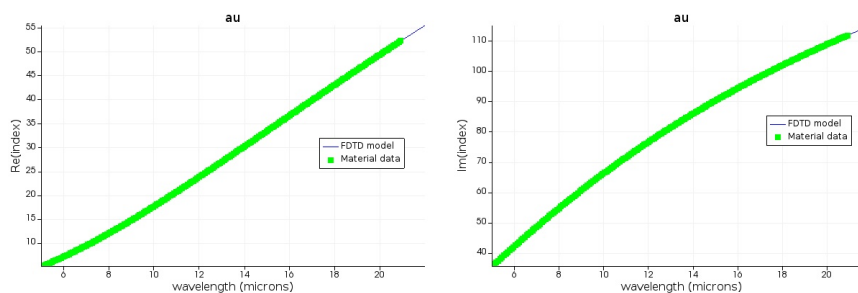
Προκειμένου να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του φωτοανιχνευτή μας με τη προσπίπτουσα ακτινοβολία χρησιμοποιήσαμε τον FDTD solver του Lumerical software. Προσομοιώσαμε τη διάταξη μας στο περιβάλλον της Lumerical και στην Εικόνα 4.2(β) μπορούμε να δούμε πως αυτή απεικονίζεται όπως δόθηκε από το λογισμικό.



Εικόνα 4.2: (α) Σχηματική απεικόνιση και (β) απεικόνιση στο περιβάλλον της Lumerical της πειραματικής διάταξης του φωτοανιχνευτή.

Η πηγή που χρησιμοποιήσαμε είναι ένα επίπεδο κύμα (plane wave) το οποίο τοποθετήθηκε 5.2 μm πάνω από τη διάταξη μας, με κατεύθυνση προς την αρνητική διεύθυνση του άξονα z. Ο λόγος που τοποθετήθηκε τόσο "μακριά" από τη διάταξη μας είναι ότι κατά την εκπομπή της H/M ακτινοβολίας πρέπει να υπάρχει μια ελάχιστη απόσταση μεταξύ πηγής και διάταξης, ήτοι τουλάχιστον $\lambda/2$, για να μπορέσουν τα πεδία να φθίνουν ομαλά μέσα στα PML. Στην οριζόντια (x) διεύθυνση εφαρμόστηκαν περιοδικές συνθήκες και στη κάθετη διεύθυνση συνθήκες PML (πορτοκαλί γραμμές στην Εικόνα 4.2(β)). Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.4 ο μόνος τρόπος για να έχουμε δημιουργία πλασμονίων επιφανείας είναι να έχουμε εγκάρσια μαγνητική πόλωση (TM) δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο να είναι παράλληλο προς το επίπεδο πρόσπτωσης (άξονας x στην περίπτωση μας).

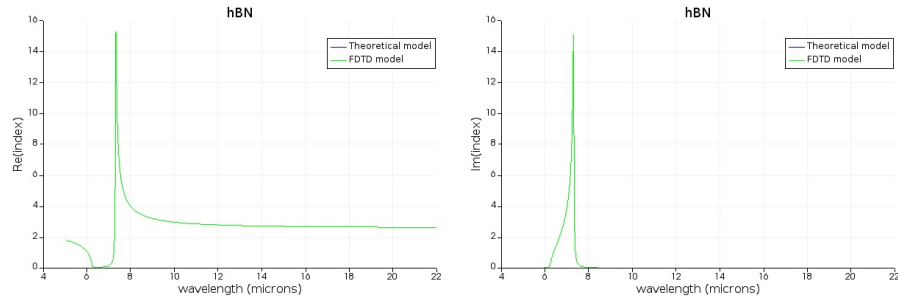
Η επιλογή του CaF_2 ως υπόστρωμα, αντί του κοινού SiO_2/Si έγινε γιατί το CaF_2 έχει 90% διαπερατότητα πάνω από τα 9.5 μm . Ως αποτέλεσμα αποφεύγουμε απορρόφηση από τα φωνόνια της σίλικα στην μέση υπέρυθρη περιοχή που μας ενδιαφέρει, η οποία αντενεργεί στις ιδιότητες των πλασμονίων του γραφενίου και κατ'επέκταση στο φωτορεύμα που θα παραχθεί. Παράλληλα ο δείκτης διάθλασης του CaF_2 έχει σημαντικές διακυμάνσεις πάνω από τα 20 μm , οπότε η τιμή του ορίστηκε σταθερή και ίση με $n = 1.3$.



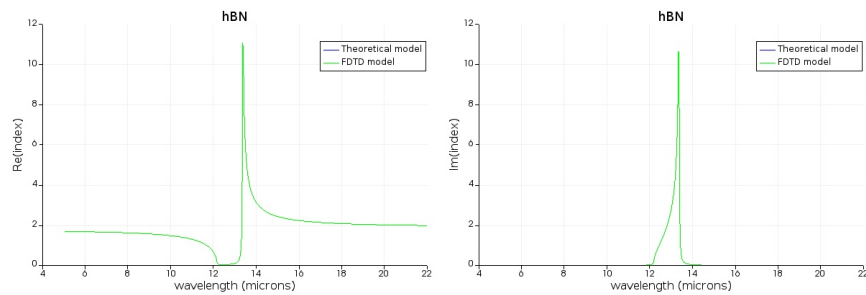
Εικόνα 4.3: Πραγματικό (αριστερά) και φανταστικό (δεξιά) μέρος του δείκτη διάθλασης του χρυσού Au στην περιοχή 5-22 μm .

Από την άλλη η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το χρυσό και το hBN παρουσιάζει μεγαλύτερη εξάρτηση από το μήκος κύματος κι επομένως, προκειμένου να τα προσομοιώσουμε εισάγαμε στη βιβλιοθήκη των υλικών του λογισμικού της Lumerical την συμπεριφορά του δείκτη διάθλασης

του καθενός υλικού (Εικόνες 4.3,4.4 και 4.5) από κάποιες βάσεις δεδομένων [52, 53]. Μάλιστα το hBN είναι και ανισοτροπικό και έχει διαφορετική συμπεριφορά στον άξονα y από ότι στον x .

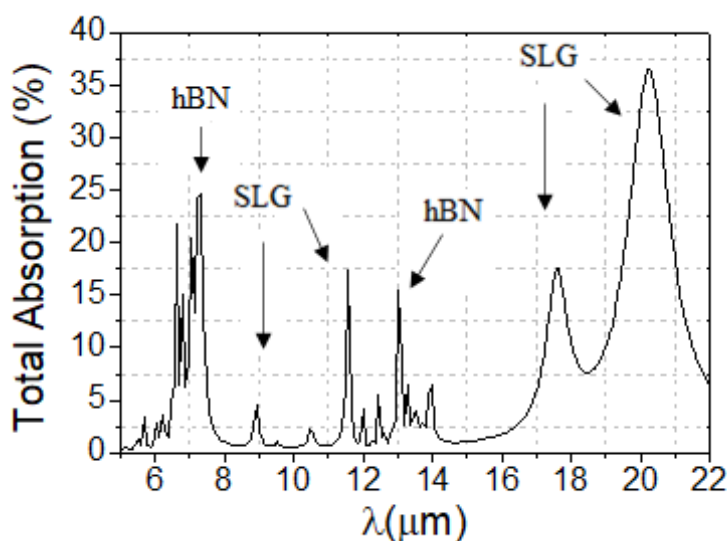


Εικόνα 4.4: Πραγματικό (αριστερά) και φανταστικό (δεξιά) μέρος του δείκτη διάθλασης στη διεύθυνση x του hBN στην περιοχή 5-22 μm .



Εικόνα 4.5: Πραγματικό (αριστερά) και φανταστικό (δεξιά) μέρος του δείκτη διάθλασης στη διεύθυνση y του hBN στην περιοχή 5-22 μm .

Αφού έγιναν οι πρώτες προσομοιώσεις για να μπορέσουμε να σταθεροποιήσουμε τη διάταξη μας (αρκετός χρόνος της προσομοίωσης ώστε να προλάβουν να φθίνουν τα πεδία μέσα στα PML, απόσταση πηγής από διάταξη, ικανοποιητική διακριτική ικανότητα ανάλογα τις διαστάσεις του υλικού), ξεκινήσαμε τις μετρήσεις μας. Το λογισμικό της Lumerical μας δίνει την δυνατότητα, μετά το πέρας της προσομοίωσης, να γνωρίζουμε την ποσότητα που έχει απορροφήσει το κάθε υλικό, σε κάθε υπολογιστικό κουτί (grid), για κάθε συχνότητα, ανάλογα την διακριτική ικανότητα (mesh) που του έχουμε ορίσει. Στην περίπτωση μας κρίναμε πως μία διακριτική ικανότητα 1 nm/grid ήταν αρκετή ώστε να μην χάνουμε πληροφορία κατά την προσομοίωση και ταυτόχρονα να μην χρειάζεται μεγάλο υπολογιστικό χρόνο και να έχουν μικρή χωρητικότητα τα αρχεία μας. Στην Εικόνα 4.6 φαίνεται η συνολική απορρόφηση της διάταξης μας για την περίπτωση όπου το γραφένιο έχει χημικό δυναμικό $\mu = 0.3 \text{ eV}$. Η απορρόφηση, όπως δίνεται από το λογισμικό Lumerical, είναι κανονικοποιημένη ως προς την ισχύ της πηγής.

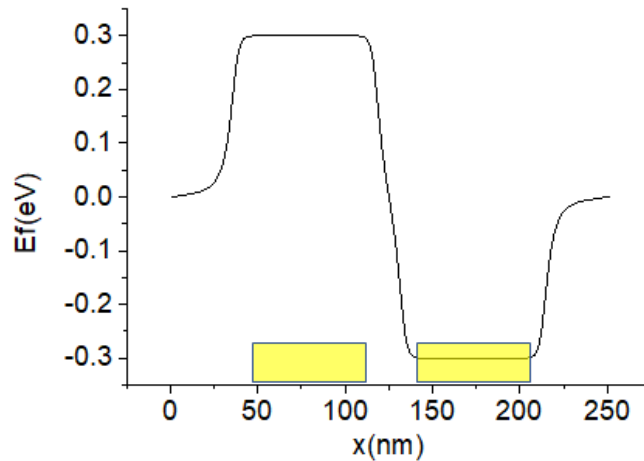


Εικόνα 4.6: Συνολική απορρόφηση της διάταξης μας, όπως δόθηκε από το λογισμό της Lumerical, κανονικοποιημένη ως προς τη πηγή.

4.1.2 Ηλεκτροστατικές μετρήσεις

Αφού πραγματοποιήσουμε τις οπτικές μας μετρήσεις για τη μελέτη του φωτοανιχνευτή μας, η Lumerical θα μας δώσει την απορρόφηση του γραφενίου για κάθε υπολογιστικό κελί (grid) κατά μήκος του γραφενικού καναλιού. Στη συνέχεια, όπως αναφέραμε και νωρίτερα, θα μεταφέρουμε την απορρόφηση στο κώδικά μας κατάλληλα ως input (θα αναφέρουμε σε επόμενη ενότητα αναλυτικά το πώς, ενότητα (4.2.2)), έτσι ώστε ο κώδικάς να λύσει την εξίσωση (1.6) και να εξάγουμε τελικά τη φωτοτάση.

Ένα ακόμα στοιχείο που πρέπει να δώσουμε στον κώδικά μας ως input, είναι η κατανομή της ενέργειας Fermi που θα έχει το γραφένιο. Ο κώδικας έχει τη δυνατότητα να πάρει το προφίλ της ενέργειας Fermi και να το μετατρέψει στις πραγματικές τιμές της, με μέγιστη τιμή την τιμή που θα έχουμε ορίσει. Όπως είδαμε και στην ενότητα (2.9) η εφαρμογή τάσης αποτελεί έναν εύχρηστο τρόπο εμπλουτισμού του γραφενίου. Για να το κάνουμε αυτό υπολογιστικά χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό COMSOL. Το λογισμικό COMSOL λύνει την εξίσωση Poisson $\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ για ηλεκτροστατικές συνθήκες και μας δίνει το δυναμικό που προκύπτει. Προσομοιώσαμε τη διάταξη μας όπως αυτή απεικονίζεται στην Εικόνα 4.2 και το προφίλ που πήραμε φαίνεται στην Εικόνα 4.7.



Εικόνα 4.7: Η κατανομή της ενέργειας Fermi όπως δίνεται από το λογισμικό COMSOL. Οι μέγιστες τιμές της ενέργειας Fermi ($E_F = 0.3 \text{ eV}$) βρίσκονται πάνω από το χρυσό όπως ήταν αναμενόμενο.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.7 χρησιμοποιήσαμε αντίθετη πόλωση στις πύλες του χρυσού για τον εμπλουτισμό του γραφενίου. Έτσι τη μία περιοχή την εμπλουτίσαμε με οπές (περιοχή p) και την άλλη περιοχή με ηλεκτρόνια (περιοχή n), κατά συνέπεια δημιουργείται μια pn επαφή πάνω στο γραφενικό κανάλι ώστε σύμφωνα με το φαινόμενο Seebeck και το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο να υπολογίσουμε την παραγώμενη τάση χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1.7).

Η κατανομή της ενέργειας Fermi που βλέπουμε στην Εικόνα 4.7 θα είναι μόλις ένα από τα προφίλ που θα εισάγουμε στον κώδικα για την ανάλυση. Εκτός λοιπόν από αυτή, θα χρησιμοποιήσουμε και ένα προφίλ με step function κατανομή και μια με γραμμική σχέση ανάμεσα από τα gratings του χρυσού.

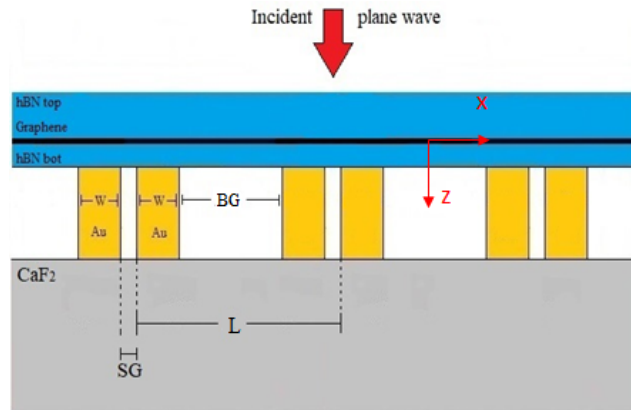
4.2 Μελέτη του φωτοανιχνευτή και αποτελέσματα

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί εκτενώς η επίδραση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της διάταξης καθώς και των ενδογενών χαρακτηριστικών του γραφενίου στην απορρόφηση του φωτοανιχνευτή και θα εξάγουμε την απόκριση, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα 4.1. Ταυτόχρονα μέσα από το φωτορεύμα θα προσπαθήσουμε να αναγνωρίσουμε από ποιο σημείο κατά μήκος του γραφενικού καναλιού έρχεται η συνεισφορά στην απορρόφηση.

Συνοπτικά η διαδικασία που θα ακολουθήσουμε για να συλλέξουμε τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας για τη φωτοθερμοηλεκτρική απόκριση του φωτοανιχνευτή μας είναι η εξής: Αρχικά, πραγματοποιήσαμε τις FDTD προσομοιώσεις έχοντας ομοιόμορφο εμπλουτισμό στο γραφένιο στη διάταξη που δείξαμε προηγουμένως. Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε τις κατανομές της απορρόφησης κατά μήκος τους γραφενικού καναλιού για κάθε συχνότητα ξεχωριστά, εισάγοντας τες στην εξίσωση διάχυσης της θερμότητας (1.6), της οποίας η αυτοσυνεπής λύση οδηγεί στον υπολογισμό της θερμοκρασίας των διεγερμένων φορέων, είτε είναι οπές είτε ηλεκτρόνια. Η παραγώμενη φωτοθερμοηλεκτρική τάση υπολογίστηκε μέσω της (1.7) και η αποκρίση τάσης μέσω της (1.2).

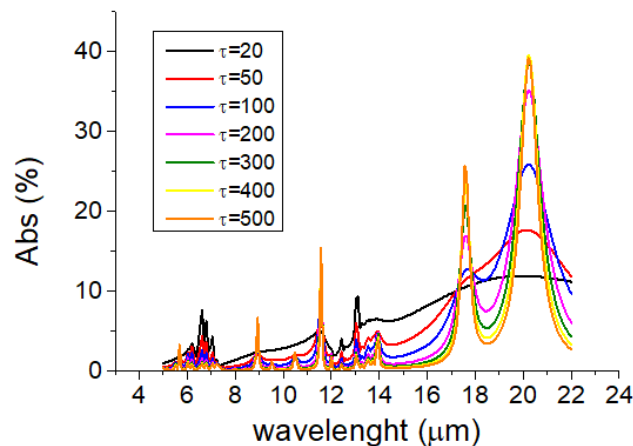
4.2.1 Διερεύνηση της απορρόφησης μέσω πλασμονίων

Όπως αναφέραμε νωρίτερα ο εμπλουτισμός στο γραφένιο κατά τις οπτικές μετρήσεις θα είναι ομοιόμορφος. Πραγματοποιήσαμε τις FDTD μετρήσεις μας χρησιμοποιώντας επίπεδα κύματα με TM πόλωση σε ένα εύρος συχνοτήτων 5-22 μm . Λόγω του ότι είναι μεγάλο το εύρος των συχνοτήτων που καλούμαστε να κάνουμε την διερεύνηση, επιλέξαμε η Lumerical να χρησιμοποιήσει 200 συχνότητες για τους υπολογισμούς της απορρόφησης. Αυτό προφανώς μεταφράζεται σε μεγαλύτερους υπολογιστικούς χρόνους για κάθε μια προσομοίωση που διενεργείται.



Εικόνα 4.8: Η διάταξη που προσομοιώσαμε με τα αντίστοιχα μήκη που μεταβάλαμε.

Αρχικά θέλουμε να δούμε τι επίδραση έχει ο χρόνος χαλάρωσης τ στην απορρόφηση του γραφένιου. Θέτοντας την περιодικότητα $L=250$ nm και τις αποστάσεις $SG=16$ nm, $BG=74$ nm και $W=80$ nm, για διάφορες τιμές του ρυθμού σκέδασης $\Gamma = \frac{1}{2\tau}$ προέκυψε η γραφική παράσταση που φαίνεται στην Εικόνα 4.9.



Εικόνα 4.9: Γραφική παράσταση της της απορρόφησης σε συνάρτηση του μήκους κύματος για διάφορες τιμές του χρόνου χαλάρωσης τ .

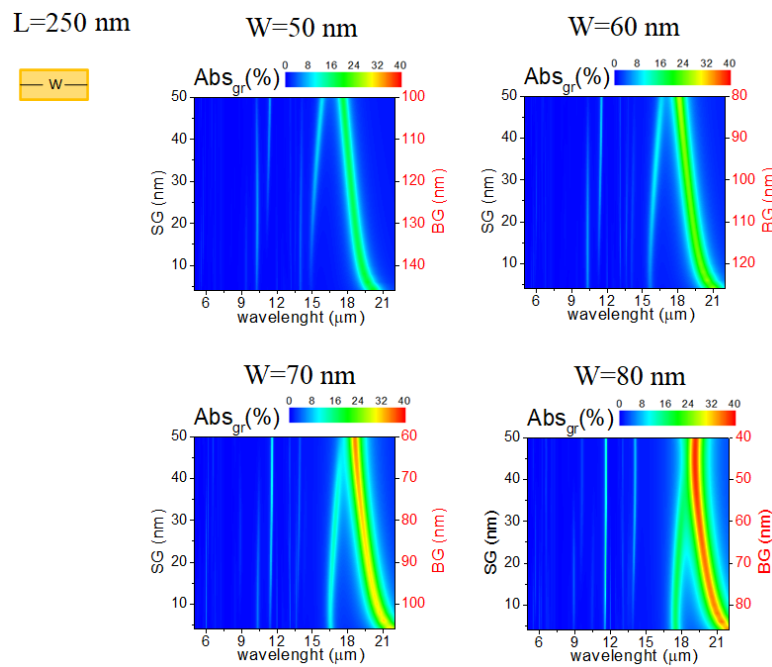
Παρατηρούμε πως όσο μεγαλώνει ο χρόνος χαλάρωσης (λιγότερες σκεδάσεις ανά μονάδα χρόνου) οι κορυφές της απορρόφησης γίνονται όλο και πιο στενές. Αυτό σημαίνει ότι τα πλασμόνια είναι πιο

εντοπισμένα στην συχνότητα συντονισμού έχοντας σαν αποτέλεσμα και την επιμέρους αύξηση της απορρόφησης.

Ένα ακόμα που μπορούμε να πετύχουμε τροποποιώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης, μεταβάλλοντας δηλαδή τις θέσεις των πυλών του χρυσού, είναι να δημιουργήσουμε δύο επαφές ρη στη διάταξη. Αυτό που θα συμβεί είναι να υπάρξει απορρόφηση σε διαφορετικά σημεία κατά μήκος του γραφενικού καναλιού σε διαφορετικά μήκη κύματος κάθε φορά. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτής μας της διεργασίας θα είναι να μπορούμε να κάνουμε tune όχι μόνο στις επιθυμητές συχνότητες αλλά και χωρικά.

Για να δούμε τι επίδραση θα έχουν τα πλασμόνια του γραφενίου από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης με τον τρόπο που αναφέραμε από πάνω, πραγματοποιήσαμε μερικά σετ μετρήσεων μεταβάλλοντας το πλάτος (W) και τη θέση των πυλών (gates) του χρυσού καθώς και το μήκος (L) της περιοδικής μας διάταξης. Στην Εικόνα 4.8 μπορούμε να δούμε την μικρή (Small Gap) και την μεγάλη (Big Gap) απόσταση μεταξύ των πυλών του χρυσού καθώς και τα W κι L . Οι απορροφήσεις για διάφορες τιμές των W, SG, BG φαίνονται στις Εικόνες (4.10) και (4.11) για $L=250$ nm και $L=300$ nm αντίστοιχα. Προφανώς όσο μεταβάλλονται οι ποσότητες SG και BG η διάταξη μας θα τείνει να γίνει συμμετρική.

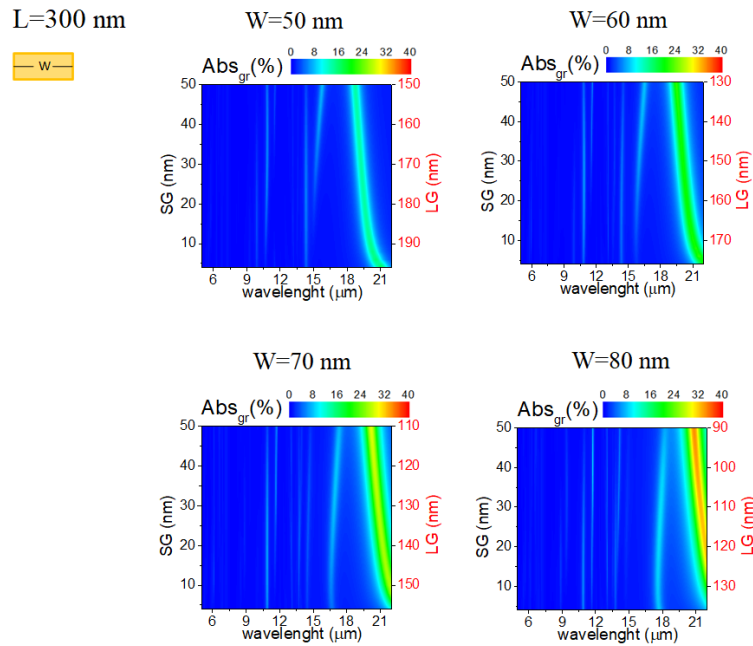
Το γραφένιο προσομοιώθηκε όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.5.2 και τα χαρακτηριστικά του ορίστηκαν ως εξής: χρόνος χαλάρωσης $\tau = 200$ fs που αντιστοιχεί σε ρυθμός σκέδασης $\Gamma = 1.64553$ meV και θερμοκρασία περιβάλλοντος $T = 300$ K.



Εικόνα 4.10: Χρωματικοί χάρτες της απορρόφησης του γραφενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και των SG, BG για μήκος διάταξης $L=250$ nm.

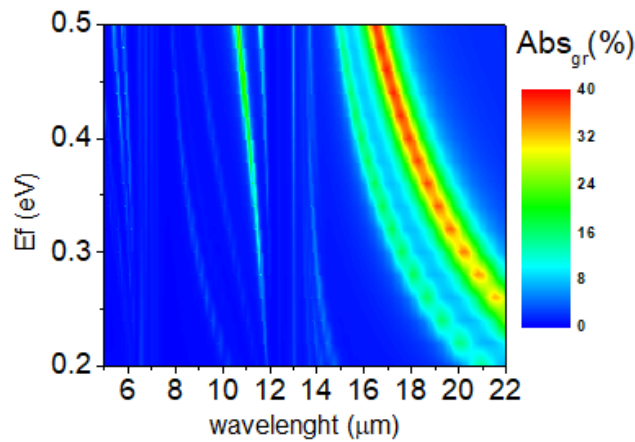
Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στις Εικόνες 4.10 και 4.11 υπάρχει μία αύξηση στην απορρόφηση του γραφενίου όσο αυξάνεται το πλάτος W των πυλών του χρυσού ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και το πλάτος των συχνοτήτων των πλασμονικών συντονισμών. Ένα ακόμα που παρατηρούμε είναι πως οι πλασμονικοί συντονισμοί δύο κορυφών τείνουν να ενωθούν σε μια κορυφή όταν η διάταξη

μας τείνει αντίστοιχα να γίνει πλήρως συμμετρική ως προς τις αποστάσεις SG και BG μεταξύ των χρυσών.



Εικόνα 4.11: Χρωματικοί χάρτες της απορρόφησης του γραφένιου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και των SG,BG για μήκος διάταξης $L=300$ nm.

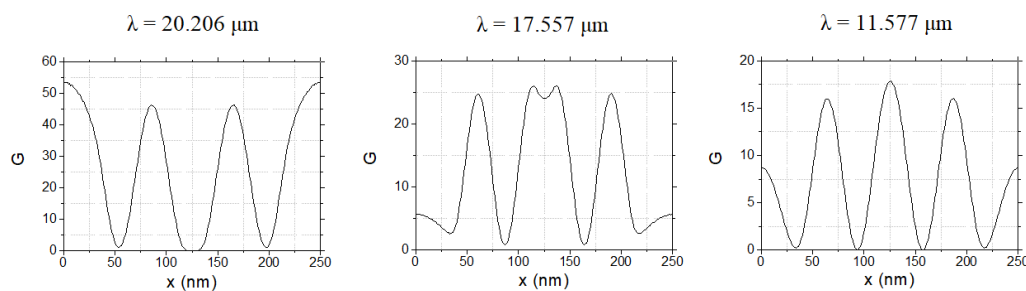
Αφού κάναμε την διερεύνηση για να δούμε πως μεταβάλλεται η απορρόφηση στο γραφένιο σε σχέση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης μας, στη συνέχεια θα δούμε πως μεταβάλλεται η απορρόφηση σε σχέση με τον εμπλουτισμό του γραφένιου, δηλαδή την ενέργεια Fermi. Κρατώντας σταθερή τη περίοδο $L=250$ nm και για απόσταση μεταξύ των gates του χρυσού $SG=16$ nm, μεταβάλλαμε την ενέργεια Fermi και προέκυψε ο χρωματικός χάρτης που φαίνεται στην Εικόνα 4.12.



Εικόνα 4.12: Χρωματικός χάρτης της απορρόφησης του γραφένιου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και της ενέργειας Fermi.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε με την αύξηση της ενέργειας Fermi έχουμε και αύξηση της απορρόφησης αλλά από ένα σημείο και μετά η αύξηση αυτή σταματάει ενώ ταυτόχρονα έχουμε και μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερα μήκη κύματος όπως περιμέναμε με βάση τη θεωρία.

Αυτό που θέλουμε τώρα να δούμε είναι από ποια σημεία κατά μήκος του γραφενικού καναλιού συνεισφέρουν στην απορρόφηση και σε τι βαθμό γιατί αυτό σημαίνει περισσότεροι θερμικοί φορείς, μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας σε εκείνο το σημείο και κατ'επέκταση μεγαλύτερο φωτορεύμα. Συνεπώς η Lumerical θα μας δώσει την κατανομή της απορροφούμενης ισχύος, εκτός των άλλων ποσοτήτων, για τις συχνότητες των τριών μεγαλύτερων κορυφών στην απορρόφηση της Εικόνας 4.6. Θα χρησιμοποιήσουμε την περίπτωση κατά την οποία η περιοδικότητα είναι $L=250$ nm, $W=80$ nm και $SG=16$ nm με $E_f = 0.3$ eV, μιας και είναι μια περίπτωση με μεγάλη απορρόφηση όπως είδαμε και από τους χρωματικούς χάρτες προηγουμένως, ενώ ταυτόχρονα έχει δύο κορυφές. Η κατανομή της απορρόφησης του γραφενίου για τις τρεις κορυφές φαίνεται στην Εικόνα 4.13.



Εικόνα 4.13: Κατανομή της απορρόφησης κατά μήκος του γραφενίου σε συνάρτηση της ενίσχυσης G για (a) $\lambda=20.206$ nm, (b) $\lambda=17.557$ nm και (c) $\lambda=11.577$ nm.

Ο παράγοντας G που φαίνεται στα γραφήματα της Εικόνας 4.13 είναι η ενίσχυση της απορρόφησης του γραφενίου και εξηγείται αναλυτικά τι είναι στην επόμενη υποενότητα 4.2.2. Όπως φαίνεται στα γραφήματα της Εικόνας 4.13 η απορρόφηση κατά μήκος του γραφενίου έρχεται στα σημεία πάνω από τον χρυσό αλλά και στα σημεία ανάμεσα τους. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι πλάσμονικοί συντονισμοί εντοπίζονται στις αιχμές των πυλών του χρυσού καθώς και στα κενά ανάμεσα από τα gratings. [51].

Εδώ οφείλουμε να αναφέρουμε πως τα συστήματα αυτά είναι αρκετά ευαίσθητα και μια μικρή αλλαγή σε χαρακτηριστικά όπως ο εμπλουτισμός του γραφενίου θα έκανε μεγάλη διαφορά στην απορρόφηση και κατά συνέπεια στο παραγόμενο φωτορεύμα, συνεπώς δε θα μπορούσαμε εύκολα να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα. Η μελέτη και η ανάλυση μιας τέτοιας διάταξης θα έκανε την κατάσταση αρκετά πιο περίπλοκη κάτι το οποίο δεν είναι αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε ομοιόμορφο εμπλουτισμό κατά μήκος του γραφενικού καναλιού. Παρότι λοιπόν χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη μας ομοιόμορφο εμπλουτισμό στο γραφένιο για τις οπτικές μετρήσεις, έχουμε και ένα σετ μετρήσεων με μη-ομοιόμορφο εμπλουτισμό, όπως δόθηκε από το πρόγραμμα COMSOL. Τα αποτελέσματα και η σύγκριση των δύο περιπτώσεων φαίνονται στο Παράρτημα Β.

4.2.2 Εισαγωγή της απορρόφησης στον κώδικα

Προκειμένου να περιγράψουμε σωστά το φωτοθερμοηλεκτρικό φαινόμενο και να εξάγουμε τη φωτοτάση και στη συνέχεια την απόκριση του ανιχνευτή μας είναι σημαντικό η απορρόφηση που θα

δώσουμε στον κώδικα μας από τα οπτικά αποτελέσματα να εισαχθεί σωστά. Σε αυτή την ενότητα θα περιγράψουμε πως έγινε αυτό.

case 1: Έστω ότι έχουμε ένα φύλλο γραφενίου επιφάνειας A , στον αέρα χωρίς κάποιο υλικό γύρω του, αντοπάριστο (suspended) και ρίχνουμε πάνω του φως με ισχύ P_1 . Σύμφωνα με την (2.9) η πυκνότητα της απορροφούμενης ισχύος θα είναι:

$$P_{dens}^{abs1} = absorptivity(E_F = 0) \cdot \frac{P_1}{A^2 \cdot t_{SLG}} \quad (4.1)$$

όπου $absorptivity(E_F = 0) = 2.3 \%$ η απορροφητικότητα του γραφενίου στον αέρα.

case 2: Έστω τώρα ότι έχουμε ένα φύλλο γραφενίου επιφάνειας A , ντοπαρισμένο αυτή τη φορά και πέφτει πάνω του φως με ισχύ P_1 . Η πυκνότητα της απορροφούμενης ισχύος θα είναι:

$$P_{dens}^{abs2} = \Gamma \cdot \frac{P_1}{A^2 \cdot t_{SLG}} \quad (4.2)$$

όπου Γ το ποσοστό που απορροφήθηκε και $t_{SLG} = 0.335 \text{ nm}$ το μονοατομικό πάχος του γραφενίου. Αν πάρουμε τον λόγο (4.2)/(4.1) αυτό που θα μας δώσει είναι η ενίσχυση της απορρόφησης G και θα ισούται με:

$$G = \frac{P_{dens}^{abs2}}{P_{dens}^{abs1}} = \frac{\Gamma}{absorptivity(E_F = 0)} \quad (4.3)$$

Αν τώρα έχουμε αυτές τις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα στον κώδικά μας και ρίξουμε μία ισχύ $P^{heat} = P_{in}$ σε μία επιφάνεια DLS (Diffraction Limit Spot) τότε ο λόγος της πυκνότητας της απορροφούμενης ισχύος των δύο περιπτώσεων θα είναι :

$$\frac{P_{dens}^{heat2}}{P_{dens}^{heat1}} = \frac{P_{dens}^{abs2}}{P_{dens}^{abs1}} = G \quad (4.4)$$

και τελικά η πυκνότητα απορροφούμενης ισχύος για την περίπτωση μας να είναι:

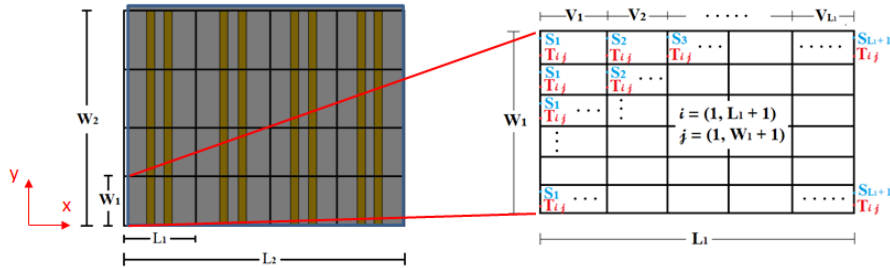
$$P_{dens}^{heat2} = G \cdot absorptivity(E_F = 0) \cdot \frac{P_{in}}{DLS \cdot t_{SLG}} \quad (4.5)$$

Συνεπώς εμείς θα εισάγουμε την απορρόφηση από τα οπτικά μας αποτελέσματα και ο κώδικας μας θα κάνει τους κατάλληλους υπολογισμούς για να υπολογίσει την πυκνότητα απορροφούμενης ισχύος για κάθε περίπτωση.

4.2.3 Ηλεκτρικά αποτελέσματα και εξαγωγή της απόκρισης του ανιχνευτή

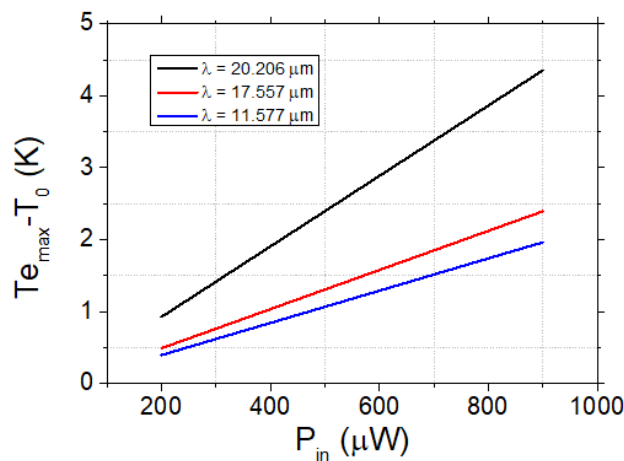
Σε αυτή την ενότητα θα υπολογίσουμε το φωτορεύμα που θα προκύψει για τον ανιχνευτή μας για κάθε μια περίπτωση και στη συνέχεια θα εξάγουμε την απόκριση του. Όπως και σε μετρήσεις που κάναμε προηγουμένως, θα χρησιμοποιήσουμε την περίπτωση όπου $L = 250 \text{ nm}$ και $W = 80 \text{ nm}$, ενώ η μέγιστη τιμή στο προφίλ της ενέργειας Fermi έχει οριστεί στα 0.3 eV . Η εισερχόμενη ισχύς είναι $P_{in} = 200 \mu W$ σε μία επιφάνεια $DLS = L_2 \cdot W_2 = 400 \mu m^2$ (Εικόνα 4.14) και θα είναι σταθερή για όλες τις μετρήσεις μας. Η σχέση που συνδέει την εισερχόμενη ισχύ P_{in} με την αύξηση της θερμοκρασίας των φορέων T_e είναι γραμμική όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.15. Εδώ να αναφέρουμε πως ο κώδικας μας δε θα λύνει την εξίσωση διάχυσης της θερμότητας για όλη την επιφάνεια DLS, διότι αυτό θα απαιτούσε τεράστιο υπολογιστικό χρόνο, αλλά θα κάνει τους υπολογισμούς για ένα unit cell δηλαδή

μία επιφάνεια $L = L_1 \cdot W_1$ (Εικόνα 4.14) και στη συνέχεια εφαρμόζοντας περιοδικές συνθήκες και στις δύο διαστάσεις θα υπολογίζει τη συνολική φωτοτάση, αντίσταση κλπ.



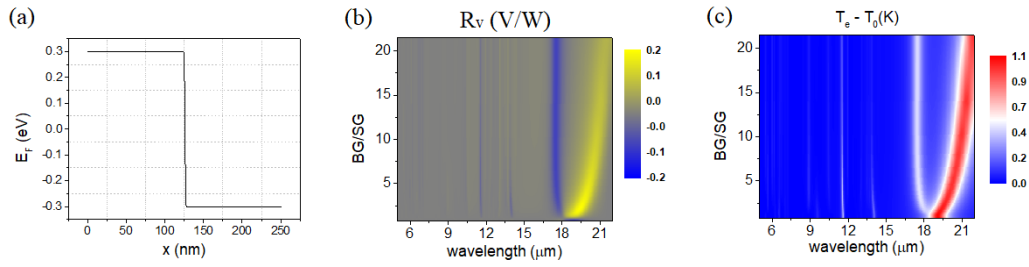
Εικόνα 4.14: Κάτοψη της επιφάνειας DLS που πέφτει το φως και του μοναδιαίου κελιού (unit cell).

Η εισερχόμενη πυκνότητα ισχύος είναι αρκετά χαμηλή, ώστε να μην είναι ικανή να αυξήσει σημαντικά την θερμοκρασία των φορέων ($< 2\text{ K}$), ενώ η θερμοκρασία του πλέγματος του γραφενίου είναι $T_0 = T_l = 300\text{ K}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θερμοχωρητικότητα, η θερμική αγωγιμότητα και ο συντελεστής Seebeck του γραφενίου να εξαρτώνται πρακτικά εξ' ολοκλήρου από την ενέργεια Fermi. Επομένως για την ανάλυση που θα ακολουθήσει η συμπεριφορά αυτών των μεγεθών κατά μήκος του άξονα x , για κάθε προφίλ της ενέργειας Fermi, θα παραμένει σταθερή.



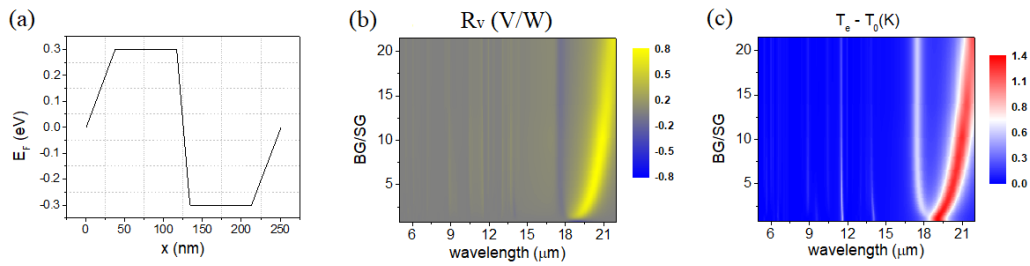
Εικόνα 4.15: Γραφική παράσταση της εισερχόμενης ισχύος P_{in} σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας T_e των διεγερμένων φορέων για τρία διαφορετικά μήκη κύματος.

Η κατανομή της θερμοκρασίας καθώς και της εξωτερικής απόκρισης τάσης που προέκυψαν σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και του λόγου των κενών BG/SG φαίνονται στους χρωματικούς χάρτες της Εικόνας 4.16. Το προφίλ της ενέργειας Fermi που χρησιμοποιήσαμε για αυτές τις μετρήσεις είναι μία step function.

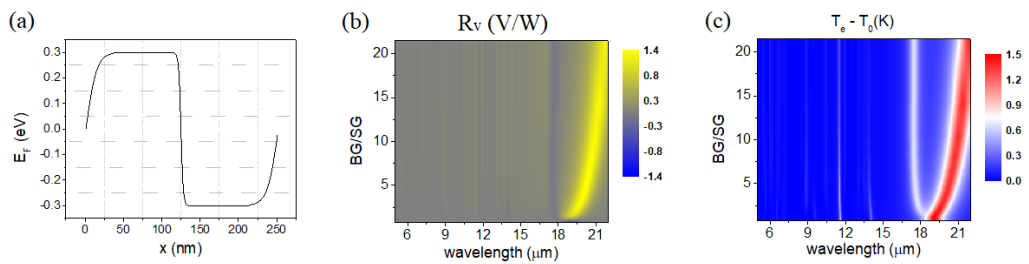


Εικόνα 4.16: Χρωματικοί χάρτες α) της κατανομής ενέργειας Fermi στο κανάλι του γραφενίου, b) της εξωτερικής απόκρισης τάσης, και c) της κατανομής της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις έγιναν για step function προφίλ ενέργειας Fermi.

Για να έχουμε μία καλύτερη εικόνα το πώς εξαρτάται η εξωτερική απόκριση του ανιχνευτή μας από την κατανομή της ενέργειας Fermi, πραγματοποιήσαμε άλλα δύο σετ μετρήσεων όπως και προηγουμένως χρησιμοποιώντας το προφίλ γραμμικής σχέσης στα σημεία ανάμεσα από τα gratings του χρυσού και το προφίλ όπως δόθηκε από το πρόγραμμα COMSOL. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις Εικόνες 4.17 και 4.18.



Εικόνα 4.17: Χρωματικοί χάρτες α) της κατανομής ενέργειας Fermi στο κανάλι του γραφενίου, b) της εξωτερικής απόκρισης τάσης, και c) της κατανομής της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις έγιναν για γραμμική εξάρτηση του προφίλ ενέργειας Fermi.

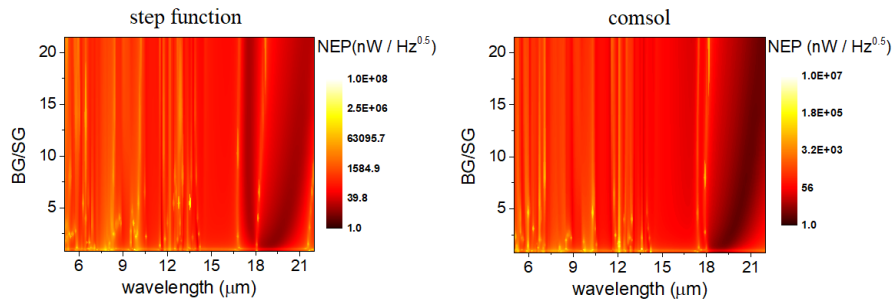


Εικόνα 4.18: Χρωματικοί χάρτες α) της κατανομής ενέργειας Fermi στο κανάλι του γραφενίου, b) της εξωτερικής απόκρισης τάσης, και c) της κατανομής της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις έγιναν για προφίλ ενέργειας Fermi όπως δίνεται από το λογισμικό COMSOL.

Όπως μπορούμε να δούμε από τα αποτελέσματα μας, οι μέγιστες τιμές της εξωτερικής απόκρισης για τις τρεις περιπτώσεις προφίλ της ενέργειας Fermi, βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους (ίδια

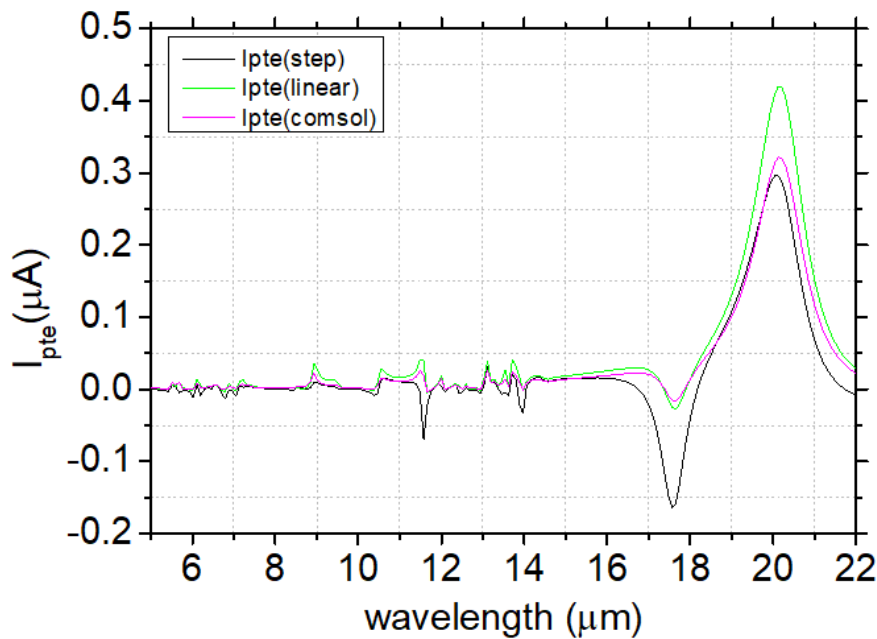
τάξη μεγέθους) και διαφέρουν ελαφρώς αριθμητικά. Είναι επίσης ξεκάθαρο πως η αύξηση της θερμοκρασίας των φορέων έρχεται, κατά κύριο λόγο, από τις δύο κορυφές της απορρόφησης μέσω των πλασματικών συντονισμών, ενώ ταυτόχρονα η συνεισφορά τους στην τάση έχουν αντίθετη πολικότητα.

Όπως είναι αναμενόμενο αντίστοιχη συμπεριφορά με τις αποκρίσεις θα έχουν και τα επίπεδα θορύβου (NEP) στη διάταξη μας. Στους παρακάτω χρωματικούς χάρτες φαίνονται τα NEP και D σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και του λόγου των κενών ανάμεσα από τα gratings του χρυσού BG/SG.



Εικόνα 4.19: Τα επίπεδα θορύβου NEP του ανιχνευτή μας για προφίλ ενέργειας Fermi (a)step. (b)comsol.

Προκειμένου να έχουμε μία καλύτερη εικόνα για τα αποτελέσματα που εξάγαμε ανάλογα το προφίλ της ενέργειας Fermi, πήραμε την περίπτωση όπου BG/SG=4.625 και προέκυψε η παρακάτω γραφική παράσταση για τα ρεύματα των τριών περιπτώσεων.



Εικόνα 4.20: Τα φωτορεύματα όπως προέκυψαν για τα τρία διαφορετικά προφίλ της ενέργειας Fermi (step function, linear, comsol).

4.3 Figure of Merits (FoM) για οπτικά και ηλεκτρικά αποτελέσματα

Για να εξηγήσουμε τώρα το νόημα αυτής της ενότητας θα κάνουμε την εξής παραδοχή. Στην προηγούμενη ενότητα θεωρήσαμε πως έχουμε έναν ομοιόμορφο εμπλουτισμό στο γραφένιο, ενώ στη πραγματικότητα αυτό δεν είναι εφικτό με τη μέθοδο doping by gating. Αυτό μας έδωσε μία κατανομή απορρόφησης αρκετά ξεκάθαρη, έτσι ώστε να μπορέσουμε να κάνουμε την μελέτη του φωτοανιχνευτή και να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα. Έστω τώρα ότι έχουμε τη κατανομή μιας απορρόφησης που έχει προκύψει από οπτικά αποτελέσματα σε μία συσκευή με γραφένιο. Τα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε από την κατανομή αυτή δεν είναι πολλά μιας και δεν μπορούμε να ξέρουμε σε ποια συχνότητα συνεισφέρει τι και από ποιο σημείο κατά μήκος του γραφενίου προέρχεται η συνεισφορά αυτή. Έτσι λοιπόν θα προσπαθήσουμε να δημιουργήσουμε μια μέθοδο που θα δίνει τη δυνατότητα μέσα από το φωτορεύμα να αναγνωρίσουμε από ποια περιοχή κατά μήκος του γραφενίου, θερμικά πλέον και όχι οπτικά, έχουμε τη μέγιστη απορρόφηση η οποία είναι η αιτία του φωτορεύματος που πήραμε. Θα τονίσουμε λοιπόν την απορρόφηση είτε έρχεται από διάφορα σημεία, είτε μόνο από τα κενά (SG, BG) με δύο συναρτήσεις οι οποίες ο τρόπος που θα τις κατασκευάσουμε θα περιέχουν μέσα και την πολικότητα. Τελικά συγκρίνοντας τις δύο κατανομές απορρόφησης που θα κατασκευάσουμε με τα αποτελέσματα από την προηγούμενη ανάλυση θα εξάγουμε τα συμπεράσματα μας.

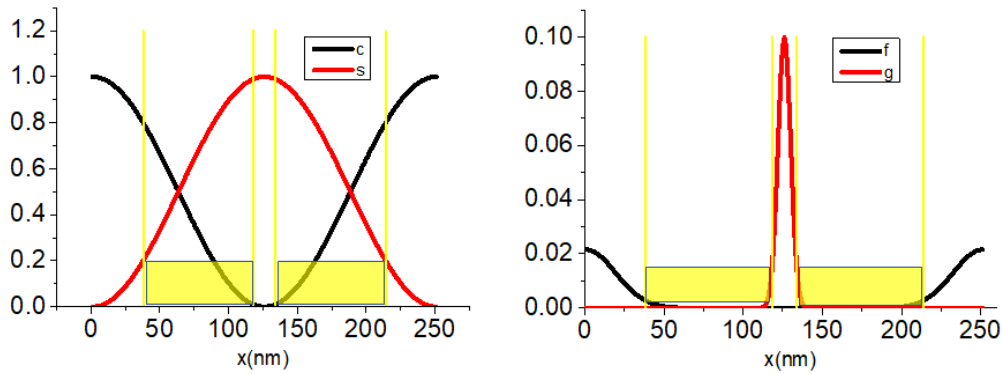
Για να το κάνουμε αυτό αρχικά θα θεωρήσουμε μία κατανομή απορρόφησης ημιτονοειδούς μορφής και περιοδικότητας $L=250$ nm όπως και προηγουμένως, όπου στη μία περίπτωση το μέγιστο της καμπύλης της συνάρτησης θα βρίσκεται στο μικρό κενό (SG) ανάμεσα από τα gratings του χρυσού και στην άλλη περίπτωση το μέγιστο θα βρίσκεται στο μεγάλο κενό (BG), όπως αυτά αντίστοιχα ορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Παράλληλα με αυτή θα θεωρήσουμε και μία κατανομή απορρόφησης γκαουσιανής μορφής για να δούμε και πως λειτουργεί μία κατανομή απορρόφησης η οποία προέρχεται αποκλειστικά μέσα από τα κενά αντίθετα από τις ημιτονοειδής μορφές που παίρνουν συνεισφορά και από την περιοχή πάνω από τις πύλες του χρυσού. Μια σχηματική αναπαράσταση των καμπυλών αυτών φαίνεται στην Εικόνα 4.21. Οι δύο συναρτήσεις $s(x)$ και $c(x)$ θα ορίζονται ως εξής:

$$s(x) = \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad c(x) = \cos^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad (4.6)$$

ενώ οι συναρτήσεις $f(x)$ και $g(x)$ αντίστοιχα ορίζονται ως:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_1^2}} \quad g(x) = \frac{1}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_2^2}} \quad (4.7)$$

όπου $\sigma_1 = BG/4$ και $\sigma_2 = SG/4$ η τυπικές αποκλίσεις των f και g αντίστοιχα. Προφανώς όσο οι τιμές των BG και SG θα μεταβάλλονται όπως προηγουμένως, θα αλλάζουν αντίστοιχα και οι τιμές των σ_1 και σ_2 .



Εικόνα 4.21: Σχηματική αναπαράσταση των συναρτήσεων $s(x)$, $c(x)$, $f(x)$ και $g(x)$ σε σχέση με τα gratings των χρυσών.

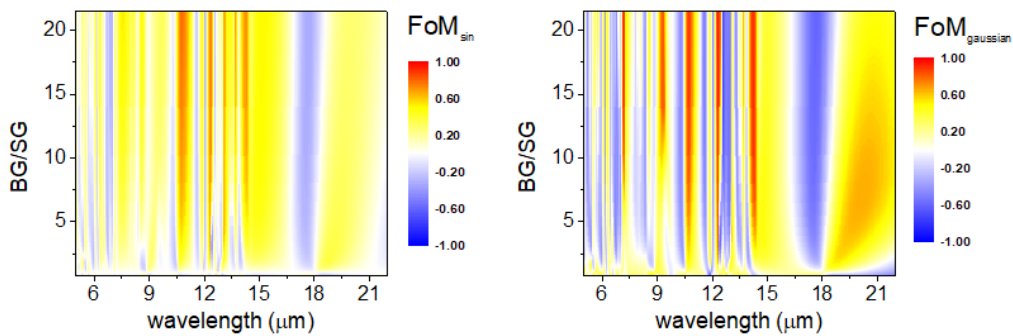
Η κατανομή της απορρόφησης είναι μία συνάρτηση $A(x)$ που εξαρτάται από τη θέση x και έτσι θα την πολλαπλασιάσουμε με τις $s(x), c(x), f(x), g(x)$ και θα αθροίσουμε το γινόμενο για κάθε συχνότητα δηλαδή:

$$S(\lambda) = \int_0^L A(x, \lambda) s(x) \quad C(\lambda) = \int_0^L A(x, \lambda) c(x) \quad (4.8)$$

και

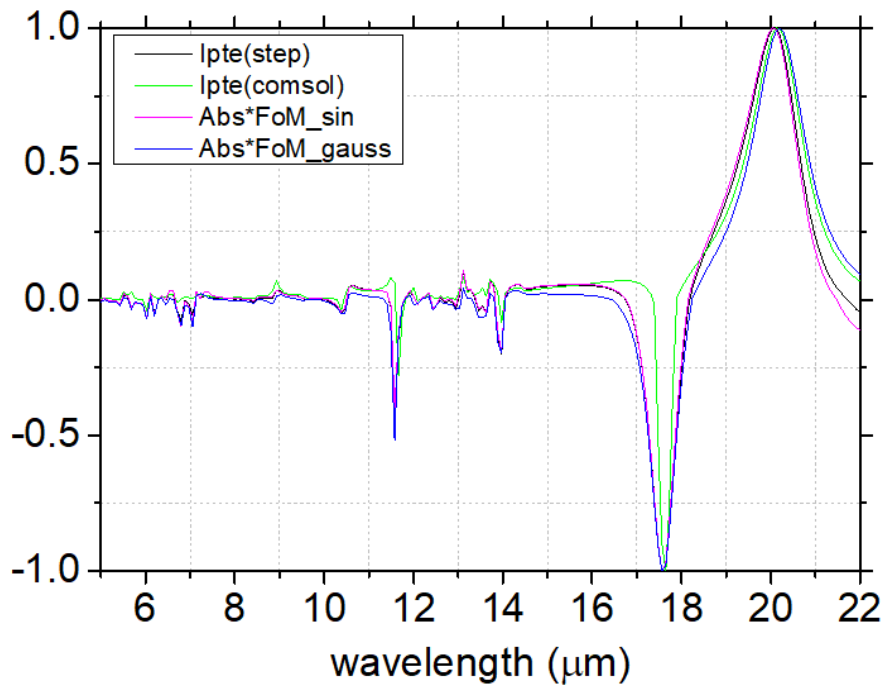
$$F(\lambda) = \int_0^L A(x, \lambda) f(x) \quad G(\lambda) = \int_0^L A(x, \lambda) g(x) \quad (4.9)$$

Τελικά θα ορίσουμε τις ποσότητες $FoM_{sin} = \frac{C-S}{C+S}$ και $FoM_{gaussian} = \frac{F-G}{F+G}$ η οποίες θα μας δείξουν ποιο σημείο κατά μήκος της διάταξης μας συνεισφέρει στο παραγόμενο φωτορέυμα και προς ποια κατεύθυνση για κάθε συχνότητα, έτσι ώστε να μπορέσουμε να συγκρίνουμε με τα αποτελέσματα της ενότητας 4.2.3 . Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της κατανομής απορρόφησης του γραφενίου από τη Lumerical για κάθε συχνότητα, αντίστοιχα των κατανομών της Εικόνας 4.13, εξάγαμε τους παρακάτω χρωματικούς χάρτες για τα FoM σαν συνάρτηση του μήκους κύματος καθώς και της θέσης των gratings του χρυσού.



Εικόνα 4.22: Χρωματικοί χάρτες του FoM_{sin} και του $FoM_{gaussian}$.

Με μια πρώτη ματιά παρατηρούμε πως και οι δύο περιπτώσεις ακολουθούν μία κατανομή αντίστοιχη των ρευμάτων και των αποκρίσεων που εξάγαμε στις προηγούμενη ενότητα. Για να μπορέσουμε όμως να καταλάβουμε κατά πόσο κοντά είναι στα αποτελέσματα μας θα πάρουμε μια περίπτωση κατά την οποία $BG/SG = 4.625$ και θα συγκρίνουμε τα FoM πολλαπλασιασμένα με την απορρόφηση (Abs), με τις αντίστοιχες τιμές του ρεύματος. Επειδή όμως οι τιμές των ρευμάτων και των FoM δεν είναι ίδιας τάξης μεγέθους, για να μπορέσουμε να τα συγκρίνουμε θα τα κανονικοποιήσουμε στη μονάδα. Η επιλογή του ρεύματος για σύγκριση με τα FoM είναι αυτή με προφίλ Fermi από το COMSOL και με step function. Μετά από επεξεργασία των δεδομένων μας λοιπόν προέκυψε η παρακάτω γραφική παράσταση.



Εικόνα 4.23: Γραφική παράσταση για σύγκριση του φωτορεύματος I_{pte} με τα FoM_{sin} και $FoM_{gaussian}$

Χωρίς να έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα μας, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως τα δύο FoM μπορούν να προβλέψουν σε πολύ καλό βαθμό τη ποιοτική συμπεριφορά του ρεύματος που θα προκύψει με μικρές αποκλίσεις.

4.4 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν αρχικά τα επιφανειακά πλασμόνια (SPPs) που αναπτύσσονται πάνω σε μονοστρωματικό γραφένιο, για χρήση της διάταξης ως φωτοανιχνευτή στο μέσο υπέρυθρο (MIR).

Σκοπός μας ήταν να μελετήσουμε την συμπεριφορά της απορρόφησης μέσω των πλασμονικών συντονισμών που παρουσιάζει η συσκευή με την αλλαγή διάφορων βασικών παραμέτρων (χημικό δυναμικό, γεωμετρικά χαρακτηριστικά, κ.ά), εξάγοντας τελικά την απόκριση της συσκευής αλλά και να μπορέσουμε να εξάγουμε πληροφορία για την ένταση, την πολικότητα και τη χωρική προέλευση της απορρόφησης κατά μήκος του γραφενίου, δεδομένης της κατανομής της απορρόφησης από οπτικές μετρήσεις.

Η διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν να μεταβάλλουμε μία μία τις υπό εξέταση παραμέτρους της διάταξης, κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες, έτσι ώστε να δούμε τη συμπεριφορά των πλασμονίων με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απορρόφησης. Αρχικά εξετάσαμε την επίδραση στην απορρόφηση που έχουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης όπως είναι το πλάτος (W) και η θέση των πυλών του χρυσού κάτω από το γραφένιο καθώς και η περιοδικότητα (L), κρατώντας σταθερό τον εμπλουτισμό του γραφενίου. Επιλέγοντας γεωμετρικά χαρακτηριστικά από μια περίπτωση που μας ικανοποιεί ($L=250$ nm, $W=80$ nm), συνεχίσαμε την ανάλυση μας μεταβάλλοντας τον εμπλουτισμό του γραφενίου, δηλαδή το χημικό δυναμικό. Παρατηρήσαμε πως από μία τιμή και πάνω, με την αύξηση του χημικού δυναμικού δεν υπάρχει σημαντική αύξηση στην απορρόφηση, συνεπώς καταλήξαμε σε χημικό δυναμικό 0.3 eV για τη συνέχεια της ανάλυσης μας.

Η προσομοίωση της αλληλεπίδρασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τον φωτοανιχνευτή μας επιτεύχθηκε επιστρατεύοντας τη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών χρονικού πεδίου FDTD. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο περιβάλλον του FDTD solver της Lumerical. Το γραφένιο μοντελοποιήθηκε σύμφωνα με τη σχέση του Kubo που περιγράφει την επιφανειακή αγωγιμότητα του γραφενίου. Η μοντελοποίηση των gratings του χρυσού και του hBN επιτεύχθηκε εισάγοντας δεδομένα για τους δείκτες διάθλασης των υλικών αυτών στη βιβλιοθήκη της Lumerical. Ο εμπλουτισμός του γραφενίου για τις οπτικές μετρήσεις ήταν ομοιόμορφος κατά μήκος του γραφενίου ενώ η προσομοίωση του εμπλουτισμού για τις θερμικές προσομοιώσεις έγινε με τη χρήση του λογισμικού COMSOL και για τρία συνολικά διαφορετικά προφίλ της ενέργειας Fermi.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μας, δείχνουν πως ο ανιχνευτής που μελετήσαμε παρουσιάζει μέγιστη δυνατή απόκριση $R_{volt} \sim 1.4$ V/W (αντίστοιχα $R_{curr} \sim 1.62$ mA/W) έχοντας COMSOL προφίλ της ενέργειας Fermi, με το ελάχιστο επίπεδο θορύβου να βρίσκεται να είναι $NEP \sim 2.7$ nW/ $\sqrt{Hz}$.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα μας όσον αφορά τα FoM για τα οπτικά και ηλεκτρικά αποτελέσματα. Η convolution μέθοδος που ακολουθήσαμε, δεδομένης της κατανομής της απορρόφησης από οπτικές μετρήσεις, μας έδωσε τον τρόπο μέσα από το φωτορεύμα να πάρουμε πληροφορία από που προέρχεται χωρικά η απορρόφηση κατά μήκος του γραφενίου. Συγκεκριμένα συγκρίνοντας το φωτορεύμα που υπολογίσαμε εμείς στην συσκευή μας, με τις ποσότητες $Abs \cdot FoM_{sin}$ και $Abs \cdot FoM_{gauss}$ είδαμε πως βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία στο μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων όπως απεικονίζονται και ξεκάθαρα στη γραφική παράσταση της Εικόνας 4.23.

Η παρούσα διπλωματική εργασία συνιστά ένα χρήσιμο εγχειρίδιο, που προσφέρει στον αναγνώστη μία βαθιά κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φωτορεύματος σε έναν φωτοανιχνευτή του μέσου υπέρυθρου καθώς και τη συνεισφορά των πλασμονίων επιφανείας στο τελικό αποτέλεσμα. Η σπουδαιότητα ενός τέτοιου ανιχνευτή έγκειται στο γεγονός πως απλά αλλάζοντας τον εμπλουτισμό του γραφενίου ή τη θέση των gratings του χρυσού καλύπτουμε ένα μεγάλο εύρος συχνο-

τήτων που μπορούμε να ανιχνεύσουμε, ενώ ταυτόχρονα μπορούμε να κάνουμε συντονισμό όχι μόνο στην επιθυμητή συχνότητα αλλά και στο επιθυμητό σημείο πάνω στο γραφένιο.

Βιβλιογραφία

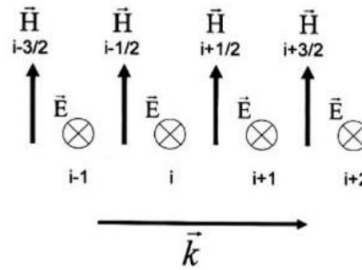
- [1] E.L.Wolf, Graphene: An new Paradigm in Condensed Matter and Device Physics, Oxford University Press (2014).
- [2] R. Saito, G Dresselhaus & M.S. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes, Imperial College Press (1998)
- [3] Σ. Λιοδάκης, Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις Παρισιανός, Αθήνα, 2005
- [4] Κ.Κορδάτος, Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: ΉΦουλερένια-Νανοςωλήνες Άνθρακα', ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [5] D.D.L Chug, Review graphite, Journal of materials science 37, (2002).
- [6] K.S. Novoselof et al, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306 (2004).
- [7] P.R.Wallace, The band theory of graphite, Phys.Rev. 71(1947).
- [8] G.W.Semenoff, Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly,PRL 53(1984).
- [9] D.P.Di Vincenzo et al,Self-Consistent Effective-Mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds PRB 29 (1984).
- [10] Y.Zhang et al, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, Nature 438 (2005).
- [11] N.D.Mermin, Crystalline order in two dimensions, Phys.Rev. 176, (1986).
- [12] A.K.Geim et al, The rise of graphene, Nat.Mater. 6, (2007).
- [13] K.S. Novoselof et al, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature 438 (2005).
- [14] D.S.L Abergel et al, Properties og graphene: a theoretical perspective, Advances in Physics 59, 2010.
- [15] A.Jorio et al, Raman Spectroscopy in Graphene and Related Systems, WILEY-VCH.
- [16] Torres F, Roche S. and Charlier J.C. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic structure to Quantum Transport. Cambrigde University Press (2014).

- [17] Castro Neto A.H, Guinea F, Peres N.M.R, Novoselov K.S and Geim A.K, The electronic properties of graphene, *Rev.Mod.Phys.* 81, 109-162 (2009).
- [18] D.R.Dreyer et al, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society reviews* 39, 2010.
- [19] P.A.Denis et al, Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 2013.
- [20] Changuu Lee et al, *Science* 321 2008.
- [21] Nair et al, *Science* 320, (2008).
- [22] Tarun M Radadiya, A Properties of Graphene. Vadodara, Gujarat India: *European Journal of Material Science*, Vol.2, No.1, pp.6-18, 2015.
- [23] Griffiths, David J., *Introduction to Electromagnetics*. Cambridge University Press, 4th ed., 2017.
- [24] V.P.Gusynin et al, Magneto-optical properties of graphene, *J.Phys.: Condensed Matter* 19 (2007).
- [25] G.W.Hanson, Dyadic Green's function and guided surface waves for a conductivity model of graphene, *Journal of Applied Physics* 103, (2008).
- [26] L.A.Falskovsky et al, Space-time dispersion of graphene conductivity, *Eur.Phys.J.B* 56, 2007
- [27] M.Jablan et al, Plasmonics in graphene at infrared frequencies, *PRB* 80, 2009.
- [28] F.H.L Koppens et al, Graphene Plasmonics: A platform for strong light matter interactions, *NanoLetters* 11, 2011
- [29] L.Ju et al, Transformation optics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotech.* 6 2011.
- [30] J.Chen et al, Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons, *Nature* 487 2012.
- [31] Z.Fei et al, Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature* 487 2012.
- [32] H. Yan et al, Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures, *Nature Photon.* 7 2013.
- [33] Z.Fang et al, Gated tunability and hybridization of localized plasmons in nanostructured graphene, *ACS Nano* 7, 2013.
- [34] C.F.Chen et al, Controlling Inelastic Light Scattering Quantum Pathways in Graphene, *Nature* 471, 2011.
- [35] K.S.Novoselof et al, Two-Dimensional Atomic Crystals, *Proc.Natl.Acad.Sci.* 102, 2005.
- [36] A.Taflove, S.Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (3rd Edition), Boston, MA: Artech House (2005).
- [37] Kane Yee, Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3) (1996) 302-307.

- [38] J.P.Berenger. A perfectly matched layer for absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*,114 (1994).
- [39] Suzuki Masatsugu and Suzuki Itsuko, Understanding of physics on electrical resistivity in metals, Drude -Sommerfeld -Kubo, Jan 2020
- [40] R. Nair and P.Blake and A. Grigorenko and K. Novoselov and T.Booth and T. Stauber and N.Peres and Andre K. Geim, 'Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene', *Science*, vol.320, 2008.
- [41] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Philadelphia, 1976
- [42] Uichiro Mizutani,Introduction to the electron theory of metals, Cambridge University Press (Virtual Publishing) 2003
- [43] S.A.Maier, *Plasmonics:Fundamentals and Applications*, 2007.
- [44] Andrea C. Ferrari et al.,Review Article, Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 7, no. 11, 4598-4810.
- [45] Ming Ye, Jiajia Zha, Chaoliang Tan and Kenneth B. Crozier, *Applied Physics Reviews* Graphene-based mid-infrared photodetectors using metamaterials and related concepts.
- [46] B.E.A. Saleh, M.C.Teich and B.E.Saleh :*Fundamentals of photonics*, Wiley, New York, 2007 .
- [47] Noura AlHinai, *Introduction to biomedical signal processing and artificial intelligence*.
- [48] F.H.L Koppens, T.Mueller, Ph.Avouris, A.C.Ferrari, M.S. Vitiello and M.Polini. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, October 2014.
- [49] Song, J. C. W., Rudner, M. S., Marcus, C. M., and Levitov, L. S. (2011). Hot carrier transport and photocurrent response in graphene. *Nano Letters*, 11(11), 4688–4692.
- [50] S.Castilla et al. Fast and sensitive terahertz detection using an antenna-integrated graphene pn junction. *Nano letters*, 19(5):2765-2773,2019
- [51] S. Castilla et al. Plasmonic antenna coupling to hyperbolic phonon-polaritons for sensitive and fast mid-infrared photodetection with graphene, *Nature Communications*, vol. 11, 2020.
- [52] E.Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York: Academic Press, 1997.
- [53] P. Johnson and R.Christy, 'Optical Constants of the Noble Metals,' *Physical Review B*, vol. 6, 4370-4379, 1972
- [54] Di Wang, Andres E. Llacsahuanga Allcca, Ting-Fung Chung, Alexander V. Kildishev, Yong P. Chen, Alexandra Boltasseva and Vladimir M. Shalaev. Enhancing the graphene photocurrent using surface plasmons and a p-n junction

Παράρτημα Α

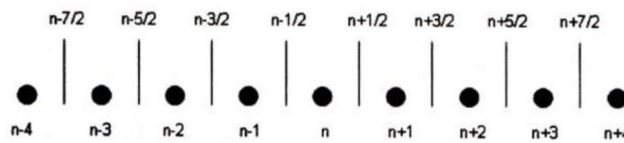
Για την κατανόηση του πυρήνα της μεθόδου FDTD εξετάζουμε πρώτα την απλή περίπτωση ενός μονοδιάστατου συστήματος. Σε αυτήν την περίπτωση οι συνιστώσες των πεδίων τοποθετούνται όπως φαίνεται στην Εικόνα 24:



Εικόνα 24: Διακριτοποίηση των πεδίων στον χώρο σε ένα μονοδιάστατο πλέγμα Yee.

Στα σημεία ..., $i-1$, i , $i+1$, ... τοποθετούμε το ηλεκτρικό πεδίο και στα σημεία ..., $i-1/2$, i , $i+1/2$, ... το μαγνητικό πεδίο.

Η ίδια λογική ακολουθείται και για την διακριτοποίηση του χρόνου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 25:



Εικόνα 25: Διακριτοποίηση των πεδίων στον χρόνο σε ένα μονοδιάστατο πλέγμα Yee.

Υποθέτουμε ότι η πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου είναι κατά την διεύθυνση z και του μαγνητικού πεδίου κατά την διεύθυνση y , έτσι ώστε η κύμανση να διαδίδεται προς την διεύθυνση x . Οι (3.49) και (3.50) τότε γίνονται:

$$(\nabla \times E)_y = -\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} \Rightarrow \quad (10)$$

και

$$(\nabla \times H)_z = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E_z}{\partial t} + \sum_{j_N=0}^N \frac{\partial P_{j_N}}{\partial t} + \frac{\partial P_0}{\partial t} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E_z}{\partial t} + \sum_{j_N=0}^N \frac{\partial P_{j_N}}{\partial t} + \frac{\partial P_0}{\partial t} \quad (11)$$

Γνωρίζοντας το ηλεκτρικό πεδίο σε όλα τα σημεία στον χώρο για μια δεδομένη χρονική στιγμή (n), το μαγνητικό πεδίο την χρονική στιγμή $n - 1/2$ και την πόλωση τις χρονικές στιγμές n και $n - 1$, μέσω της (3.51) υπολογίζουμε την πόλωση για την χρονική στιγμή $n + 1$ χρησιμοποιώντας κεντρικές διαφορές:

$$\begin{aligned} \frac{P_i^{n+1} - 2P_i^n + P_i^{n-1}}{\Delta t^2} + \gamma \frac{P_i^{n+1} - P_i^{n-1}}{2\Delta t} + \omega_p^2 P_i^n &= \omega_p^2 \varepsilon_0 E_i^n \\ P_i^{n+1} &= \frac{4P_i^n + 2P_i^{n-1} + \Delta t \gamma P_i^{n-1} + 2\Delta t^2 (\varepsilon_0 \omega_p^2 E_i^n - \omega_0^2 P_i^n)}{2 + \gamma \Delta t} \end{aligned} \quad (12)$$

Την ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε για τις υπόλοιπες N πολώσεις της (3.52), οι οποίες αντιστοιχούν στους N ταλαντωτές Lorentz του εκάστοτε υλικού μας.

Στην συνέχεια μπορούμε να βρούμε το ηλεκτρικό πεδίο την χρονική στιγμή $n + 1$ μέσω της (11):

$$E_i^{n+1} = E_i^n - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \sum_{j_N=0}^N (P_{ij_N}^{n+1} - P_{ij_N}^n) - \frac{\Delta t}{\Delta x} \varepsilon_0 \varepsilon_\infty (H_{i+1/2}^{n+1/2} - H_{i-1/2}^{n+1/2}) \quad (13)$$

και με το ίδιο τρόπο το μαγνητικό πεδίο την χρονική στιγμή $n+3/2$ μέσω της (10):

$$H_{i+1/2}^{n+3/2} = H_{i+1/2}^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\mu \Delta x} (E_{i+1}^{n+1} - E_i^{n+1}) \quad (14)$$

Ο αλγόριθμος προχωράει στον χρόνο με τον τρόπο αυτό, βρίσκοντας το ηλεκτρικό πεδίο από το μαγνητικό, και το μαγνητικό από το ηλεκτρικό (leap-frog). Για τον λόγο αυτό οι και ονομάζονται και εξισώσεις ανανέωσης.

Στην τρισδιάστατη περίπτωση οι εξισώσεις αυτές για την πόλωση γίνονται:

$$P_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^{n+1} = \frac{4P_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^n + 2P_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^{n-1} + \Delta t \gamma P_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^{n-1} + 2\Delta t^2 (\varepsilon_0 \omega_p^2 E_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^n - \omega_0^2 P_{x,y,z} \big|_{i,j,k}^n)}{2 + \gamma \Delta t} \quad (15)$$

οι συνιστώσες του ηλεκτρικού:

$$\begin{aligned} \vec{E}_x \big|_{i,j,k}^{n+1} &= \vec{E}_x \big|_{i,j,k}^n - \frac{1}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \sum_{j=0}^N \left(\vec{P}_{jx} \big|_{i,j,k}^{n+1} - \vec{P}_{jx} \big|_{i,j,k}^{n-1} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{H}_z \big|_{i,j+1/2,k}^{n+1/2} - \vec{H}_z \big|_{i,j-1/2,k}^{n+1/2}}{\Delta y} - \frac{\vec{H}_z \big|_{i,j,k+1/2}^{n+1/2} - \vec{H}_z \big|_{i,j,k-1/2}^{n+1/2}}{\Delta z} \right) \\ \vec{E}_y \big|_{i,j,k}^{n+1} &= \vec{E}_y \big|_{i,j,k}^n - \frac{1}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \sum_{j=0}^N \left(\vec{P}_{jy} \big|_{i,j,k}^{n+1} - \vec{P}_{jy} \big|_{i,j,k}^{n-1} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{H}_x \big|_{i,j,k+1/2}^{n+1/2} - \vec{H}_x \big|_{i,j,k-1/2}^{n+1/2}}{\Delta z} - \frac{\vec{H}_x \big|_{i+1/2,j,k}^{n+1/2} - \vec{H}_x \big|_{i-1/2,j,k}^{n+1/2}}{\Delta x} \right) \\ \vec{E}_z \big|_{i,j,k}^{n+1} &= \vec{E}_z \big|_{i,j,k}^n - \frac{1}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \sum_{j=0}^N \left(\vec{P}_{jz} \big|_{i,j,k}^{n+1} - \vec{P}_{jz} \big|_{i,j,k}^{n-1} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_\infty \varepsilon_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{H}_y \big|_{i+1/2,j,k}^{n+1/2} - \vec{H}_y \big|_{i-1/2,j,k}^{n+1/2}}{\Delta x} - \frac{\vec{H}_y \big|_{i,j+1/2,k}^{n+1/2} - \vec{H}_y \big|_{i,j-1/2,k}^{n+1/2}}{\Delta y} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Αντίστοιχα οι εξισώσεις για το μαγνητικό πεδίο είναι:

$$\begin{aligned}
 \vec{H}_x \Big|_{i,j,k}^{n+3/2} &= \vec{H}_x \Big|_{i,j,k}^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{E}_y \Big|_{i,j,k+1/2}^{n+1} - \vec{E}_y \Big|_{i,j,k-1/2}^{n+1}}{\Delta z} - \frac{\vec{E}_z \Big|_{i,j+1/2,k}^{n+1} - \vec{E}_z \Big|_{i,j-1/2,k}^{n+1}}{\Delta y} \right) \\
 \vec{H}_y \Big|_{i,j,k}^{n+3/2} &= \vec{H}_y \Big|_{i,j,k}^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{E}_z \Big|_{i+1/2,j,k}^{n+1} - \vec{E}_z \Big|_{i-1/2,j,k}^{n+1}}{\Delta x} - \frac{\vec{E}_x \Big|_{i,j,k+1/2}^{n+1} - \vec{E}_x \Big|_{i,j,k-1/2}^{n+1}}{\Delta z} \right) \\
 \vec{H}_z \Big|_{i,j,k}^{n+3/2} &= \vec{H}_z \Big|_{i,j,k}^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_{i,j,k}} \left(\frac{\vec{E}_x \Big|_{i,j+1/2,k}^{n+1} - \vec{E}_x \Big|_{i,j-1/2,k}^{n+1}}{\Delta x} - \frac{\vec{E}_y \Big|_{i+1/2,j,k}^{n+1} - \vec{E}_y \Big|_{i-1/2,j,k}^{n+1}}{\Delta z} \right) \quad (17)
 \end{aligned}$$

Αφού υπολογίσουμε τα παραπάνω στο πεδίο του χρόνου μέχρι το σύστημα μας να φτάσει σε μία σταθερή κατάσταση, εφαρμόζουμε μετασχηματισμούς Fourier για κάθε σημείο του υπολογιστικού κελιού μας, καταλήγοντας στις σχέσεις που συνδέουν τα πεδία και την πόλωση σαν συνάρτηση της συχνότητας:

$$\vec{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \vec{E}(t) dt \quad (18)$$

$$\vec{H}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \vec{H}(t) dt \quad (19)$$

$$\vec{P}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \vec{P}(t) dt \quad (20)$$

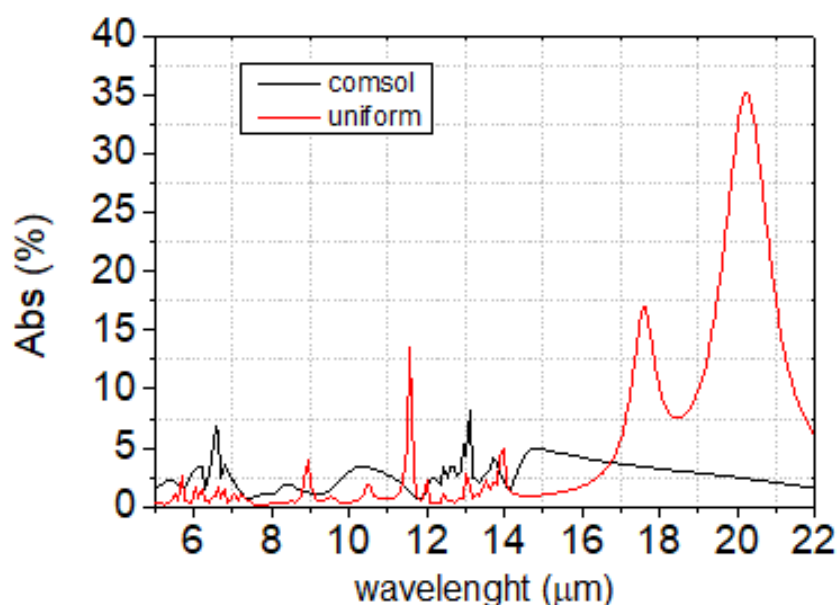
Η ροή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας βρίσκεται ολοκληρώνοντας το διάνυσμα Poynting ($\vec{S}$) μέσα από μία ορισμένη επιφάνεια A :

$$F = \int \vec{S} d\vec{A} = \int \frac{c}{8\pi} \left(\vec{E}(\omega) \times \vec{H}^*(\omega) \right) d\vec{A} \quad (21)$$

Με τη βοήθεια της τελευταίας μπορούμε να υπολογίσουμε την ανακλαστικότητα R , την διέλευση T και την απορρόφηση A μέσα από μία δοσμένη επιφάνεια της διάταξης μας για κάθε συχνότητα.

Παράρτημα Β

Όπως αναφέρθηκε στο κυρίως κείμενο, για τις οπτικές μετρήσεις και τη διερεύνηση της συνεισφοράς των πλασμονίων στην απορρόφηση χρησιμοποιήσαμε ομοιόμορφο εμπλουτισμό. Ο λόγος που έγινε αυτό ήταν ότι το σύστημα γίνεται αρκετά περίπλοκο καθιστώντας δύσκολη την ανάλυση της συσκευής μας, ξεφεύγοντας από το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Παρ' όλα αυτά όπως φαίνονται και στην Εικόνα 26 παρουσιάζονται συντονισμοί διαφορετικής έντασης και συχνότητας. Στο παράρτημα αυτό θα δείξουμε τα αποτελέσματα της απορρόφησης όπως προέκυψαν από το λογισμικό της Lumerical χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά μια ρεαλιστική κατανομή Fermi όπως προέκυψε από το λογισμικό COMSOL και θα το συγκρίνουμε με αυτό που έχει ομοιόμορφη κατανομή.

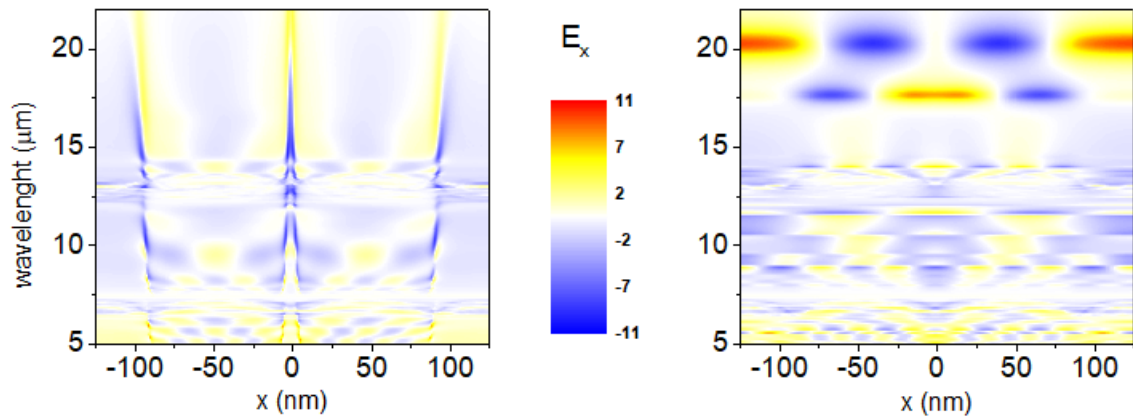


Εικόνα 26: Απορρόφηση του γραφενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος για τις δύο περιπτώσεις προφίλ ενέργειας Fermi .

Όπως μπορούμε να δούμε η απορρόφηση που έχει προκύψει από το προφίλ με ενέργεια Fermi COMSOL είναι αρκετά μικρή σε σχέση με την ομοιόμορφη κατανομή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να το φωτορεύμα που θα πάρουμε σε αυτή τη περίπτωση θα είναι αρκετά μικρό, όπως μπορούμε να σκεφτούμε σύμφωνα με όσα προκύπτουν από την Εικόνα 4.1.

Αυτό μπορεί να φανεί ακόμα καλύτερα από την Εικόνα 27 που δείχνει πως κατανέμεται το πεδίο

κατά μήκος του γραφενικού καναλιού.



Εικόνα 27: Χρωματικός χάρτης της συνιστώσας x του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του γραφενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος.