

### Óptica no lineal en grafeno

Óscar Zurrón Cifuentes Área de Física Aplicada Departamento de Física Aplicada ozurronci@usal.es



Fábrica de Juzbado

LF

Aplicaciones del Láser y Fotónica







#### Fábrica de Juzbado











#### Fábrica de Juzbado





<sup>-</sup>ábrica de Juzbado

# <page-header><page-header><page-header><page-header><page-header><page-header><page-header><page-header><page-header>

#### ¿Por qué el grafeno?



- Posee una estructura de bandas singular que le confiere propiedades no observadas en otros materiales.
- En el entorno de ciertos puntos de la Zona de Brillouin (conocidos como puntos de Dirac), los electrones se comportan como fermiones *"sin masa"* que se mueven a velocidades del orden de c/300.
- Es extremadamente duro (T<sub>R</sub>  $\simeq$  42 N/m) y ligero ( $\sigma_m \simeq 0.77 \text{ mg/m}^2$ ). Tiene además una alta conductividad térmica  $\lambda \simeq 5000 \text{ W/m K}$ .
- Presenta una fuerte respuesta óptica, tanto lineal (T ≤ 98% SLG), como no lineal.
- En definitiva, se trata de un material con grandes posibilidades de desarrollo tecnológico y que ya se está utilizando en aplicaciones de muy diversa índole: almacenamiento de datos, baterías, materiales de construcción, blindajes ...



#### Bandas en la aproximación *Tight-binding*



La estructura cristalina consta de dos subredes





$$\Psi(\vec{k})\rangle = C_A |\Phi_A(\vec{k})\rangle + C_B |\Phi_B(\vec{k})\rangle$$

La base de vectores de Bloch está formada por

$$\begin{split} |\Phi_{A}(\vec{k})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\overrightarrow{R_{A}}} e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{R_{A}}} |\varphi_{2p}(\vec{r}-\overrightarrow{R_{A}})\rangle \\ |\Phi_{B}(\vec{k})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\overrightarrow{R_{B}}} e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{R_{B}}} |\varphi_{2p}(\vec{r}-\overrightarrow{R_{B}})\rangle \end{split}$$

#### Bandas en la aproximación *Tight-binding*



En la aproximación *tight-binding* cada átomo sólo interacciona con sus vecinos más próximos



$$\langle \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{A'}}) | \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{A}}) \rangle = \delta_{AA'}$$

$$\langle \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{B'}}) | \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{B}}) \rangle = \delta_{BB'}$$

$$\langle \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{A}}) | \varphi_{2p}(\vec{r} - \overrightarrow{R_{B}}) \rangle = s_{0}$$

Con lo que la base de Bloch verifica:

 $\langle \Phi_{A'}(\vec{k}') | \Phi_A(\vec{k}) \rangle = \delta_{AA'} \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right) \qquad \langle \Phi_{B'}(\vec{k}') | \Phi_B(\vec{k}) \rangle = \delta_{BB'} \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right)$   $\langle \Phi_A(\vec{k}') | \Phi_B(\vec{k}) \rangle = s_0 f(\vec{k}) \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right)$ 

 $f(\vec{k}) = |f(\vec{k})|e^{i\varphi_k} = e^{-i\frac{ak_x}{\sqrt{3}}} \left[1 + 2e^{i\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)\right]$ 

#### Bandas en la aproximación *Tight-binding*

Calculemos la interacción con la red del grafeno

$$\langle \Phi_{A'}(\vec{k}') | H_0 | \Phi_A(\vec{k}) \rangle = \varepsilon_{2p} \, \delta_{AA'} \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right) \qquad \langle \Phi_{B'}(\vec{k}') | H_0 | \Phi_B(\vec{k}) \rangle = \varepsilon_{2p} \, \delta_{BB'} \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right)$$

$$\langle \Phi_A(\vec{k}') | H_0 | \Phi_B(\vec{k}) \rangle = \gamma_0 f(\vec{k}) \delta\left(\vec{k} - \vec{k'}\right)$$

$$\gamma_0 = \langle \varphi_{2p}(\vec{r} - \vec{R_A}) | H_0 | \varphi_{2p}(\vec{r} - \vec{R_B}) \rangle = 2.97 \, eV$$

Calculemos entonces las bandas de energía

$$H_{0}|\Psi(\vec{k})\rangle = \varepsilon(\vec{k})|\Psi(\vec{k})\rangle \Longrightarrow \begin{cases} C_{A}[\varepsilon_{2p} - \varepsilon(\vec{k})] + C_{B}[\gamma_{0} - \varepsilon(\vec{k}) s_{0}]f(\vec{k}) = 0\\ C_{A}[\gamma_{0} - \varepsilon(\vec{k}) s_{0}]f^{*}(\vec{k}) + C_{B}[\varepsilon_{2p} - \varepsilon(\vec{k})] = 0 \end{cases}$$

Que tiene solución no trivial si

 $\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 |f(\vec{k})|}{1 \pm s_0 |f(\vec{k})|} \xrightarrow{s_0 = 0; \ \varepsilon_{2p} = 0} \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm \gamma_0 |f(\vec{k})| \quad \text{P. R. Wallace, Phys. Rev. (1947)}$  $|\psi_{\pm}(\vec{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm 1\\ e^{-i\varphi_k} \end{pmatrix} \quad H_0 = \gamma_0 |f(\vec{k})| \begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi_k}\\ e^{-i\varphi_k} & 0 \end{pmatrix} \quad H_0 |\psi_{\pm}(\vec{k})\rangle = \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) |\psi_{\pm}(\vec{k})\rangle$ 

# Bandas en la aproximación Tight-binding $\int_{0}^{d} \int_{0}^{d} \int_$

Estructura de bandas del grafeno



(kx (u.a.)

# Interacción del grafeno con campo $\vec{E}(t)$

$$\Psi(\vec{r},t) = \int \left[ c_+(\vec{k'},t)e^{i\vec{k'}\cdot\vec{r}}\psi_+(\vec{k'}) + c_-(\vec{k'},t)e^{i\vec{k'}\cdot\vec{r}}\psi_-(\vec{k'}) \right] d\vec{k'}$$

La interacción con un campo  $\vec{E}(t)$  viene dada por  $V_{int} = -q_e \vec{E} \cdot \vec{r}$ , con lo que la ecuación de Schrödinger queda:

$$i\hbar\partial_t |\Psi(\vec{r},t)\rangle = \left[H_0 - q_e \vec{E}(t)\cdot\vec{r}\right] |\Psi(\vec{r},t)\rangle$$

Que conduce al sistema de ecuaciones:

$$i\hbar\partial_{t}c_{+}(\vec{k},t) = [\varepsilon_{+}(\vec{k}) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k})]c_{+}(\vec{k},t) - iq\vec{E}(t)\nabla_{\vec{k}}c_{+}(\vec{k},t) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k})c_{-}(\vec{k},t)$$
$$i\hbar\partial_{t}c_{-}(\vec{k},t) = [\varepsilon_{-}(\vec{k}) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k})]c_{-}(\vec{k},t) - iq\vec{E}(t)\nabla_{\vec{k}}c_{-}(\vec{k},t) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k})c_{+}(\vec{k},t)$$

 $\vec{D}(\vec{k}) \equiv \frac{q_e}{2} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \vec{k}}$ 

**NO SE COMPORTA** como un sistema a dos niveles:  $i\hbar\partial_t c_+(\vec{k},t) = \varepsilon_+(\vec{k})c_+(\vec{k},t) - \vec{E}(t)\cdot\vec{D}(\vec{k})c_-(\vec{k},t)$  $i\hbar\partial_t c_-(\vec{k},t) = \varepsilon_-(\vec{k})c_-(\vec{k},t) - \vec{E}(t)\cdot\vec{D}(\vec{k})c_+(\vec{k},t)$ 

# Interacción del grafeno con campo $\vec{E}(t)$

Introduciendo (Transformación de Volkov):

$$\vec{k'} \equiv \vec{k} - \vec{\kappa}(t)$$
  

$$\vec{\kappa}(t) \equiv -\frac{q_e}{\hbar} \int_{0}^{t} \vec{E}(\tau) d\tau = \frac{q_e}{\hbar c} \vec{A}(t)$$
  
G. Vampa, Phys. Rev. Lett. (2014)  
K. L. Ishikawa, Phys. Rev. B (2010)

El sistema de ecuaciones se escribe:

$$i\hbar \frac{d}{dt}c_{+}(\vec{k}',t) = [\varepsilon_{+}(\vec{k}') - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')]c_{+}(\vec{k}',t) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')c_{-}(\vec{k}',t)$$
$$i\hbar \frac{d}{dt}c_{-}(\vec{k}',t) = [\varepsilon_{-}(\vec{k}') - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')]c_{-}(\vec{k}',t) - \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')c_{+}(\vec{k}',t)$$

¡**SE COMPORTA** como **un oscilador** paramétrico!



# Interacción del grafeno con campo $\vec{E}(t)$

Introduciendo (Transformación de Volkov):

 $\vec{k'} \equiv \vec{k} - \vec{\kappa}(t)$   $\vec{\kappa}(t) \equiv -\frac{q_e}{\hbar} \int_{0}^{t} \vec{E}(\tau) d\tau = \frac{q_e}{\hbar c} \vec{A}(t)$ G. Vampa, Phys. Rev. Lett. (2014) K. L. Ishikawa, Phys. Rev. B (2010)

El sistema de ecuaciones se escribe:

- $i\hbar \frac{d}{dt}c_{+}(\vec{k}',t) = [\varepsilon_{+}(\vec{k}') \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')]c_{+}(\vec{k}',t) \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')c_{-}(\vec{k}',t)$  $i\hbar \frac{d}{dt}c_{-}(\vec{k}',t) = [\varepsilon_{-}(\vec{k}') \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')]c_{-}(\vec{k}',t) \vec{E}(t) \cdot \vec{D}(\vec{k}')c_{+}(\vec{k}',t)$
- El elemento de matriz  $\vec{D}(\vec{k}')$ diverge en el entorno de K y K'
- Atravesar los puntos de Dirac introduce un comportamiento altamente no lineal

# Interacción del grafeno con campo $\vec{E}(t)$

La singularidad se elimina del sistema redefiniendo las variables:

$$\tilde{C}^{P}(\vec{k}',t) = e^{-i\varphi_{k}'}[c_{+}(\vec{k}',t) + c_{-}(\vec{k}',t)]$$

$$C^{M}\left(\vec{k}',t\right) = c_{+}\left(\vec{k}',t\right) - c_{-}\left(\vec{k}',t\right)$$

Lo que conduce a:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\tilde{C}^{P}(\vec{k'},t) = \frac{\varepsilon_{+}(\vec{k'}) + \varepsilon_{-}(\vec{k'})}{2}\tilde{C}^{P}(\vec{k'},t) + \frac{\varepsilon_{+}(\vec{k'}) - \varepsilon_{-}(\vec{k'})}{2}e^{-i\varphi_{k'}}C^{M}(\vec{k'},t)$$
$$i\hbar\frac{d}{dt}C^{M}(\vec{k'},t) = \frac{\varepsilon_{+}(\vec{k'}) + \varepsilon_{-}(\vec{k'})}{2}C^{M}(\vec{k'},t) + \frac{\varepsilon_{+}(\vec{k'}) - \varepsilon_{-}(\vec{k'})}{2}e^{+i\varphi_{k'}}\tilde{C}^{P}(\vec{k'},t)$$





Interacción del grafeno con campo  $ec{E}(oldsymbol{t})$ 



#### Generación de armónicos



Respuesta óptica del grafeno



#### Generación de armónicos



# Respuesta óptica del grafeno

#### Generación de armónicos



#### Sólidos cristalinos

#### Generación de armónicos

La expresión de la radiación total de una carga acelerada no relativista viene dada por la fórmula de Larmor:

$$S(t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2\ddot{d}^2}{3c^3}$$

Siendo el dipolo de emisión  $\vec{d}(t) = \langle \Psi(\vec{r}, t) | q_e \vec{r} | \Psi(\vec{r}, t) \rangle$ 

$$\vec{d}(t) = +\frac{iq_e}{2} \int \left[ \tilde{C}^{P*}(\vec{k}',t) \nabla_{\vec{k}}, \tilde{C}^P(\vec{k}',t) + C^{M*}(\vec{k}',t) \nabla_{\vec{k}}, C^M(\vec{k}',t) \right]$$

Por lo que el espectro de frecuencias es

$$S(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2}{3c^3} \left| \ddot{\boldsymbol{D}}(\omega) \right|^2$$
$$\ddot{\boldsymbol{D}}(\omega) \equiv \mathcal{F}[\ddot{\boldsymbol{d}}(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \ddot{\boldsymbol{d}}(t) e^{-i\omega t} dt$$

qħω

Respuesta óptica del grafeno



## Generación de armónicos $\lambda$ = 800 nm -





aħω

- Emergencia de un plateau espectral conforme aumenta la intensidad
- Saturación de la frecuencia de cut-off

#### Generación de armónicos: Escalado del *cut-off*



 A diferencia de otros sistemas físicos, el escalado del cut-off con la intensidad no se describe mediante una ley sencilla

qħω

 Teniendo en cuenta los umbrales de daño al material (área coloreada), la producción de armónicos con pulsos cortos es más favorable en el régimen IR-medio

qħω

#### Mecanismo de excitación

Partiendo de la forma integral de las ecuaciones dinámicas:

$$C_{+}(\boldsymbol{\kappa}_{t},t) = e^{\frac{i}{\hbar}S_{+}(\mathbf{k},t,0)}C_{+}(\boldsymbol{k},0) + \frac{i}{\hbar}\int_{0}^{t} e^{\frac{i}{\hbar}S_{+}(\mathbf{k},t,\tau)}F(\tau)D_{y}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau})C_{-}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau},\tau)d\tau$$
$$C_{-}(\boldsymbol{\kappa}_{t},t) = e^{\frac{i}{\hbar}S_{-}(\mathbf{k},t,0)}C_{-}(\boldsymbol{k},0) + \frac{i}{\hbar}\int_{0}^{t} e^{\frac{i}{\hbar}S_{-}(\mathbf{k},t,\tau)}F(\tau)D_{y}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau})C_{+}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau},\tau)d\tau$$
$$S_{\pm}(\mathbf{k},t,t_{0}) = -\int_{t_{0}}^{t} \left[E_{\pm}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau}) - F(\tau)D_{y}(\boldsymbol{\kappa}_{\tau})\right]d\tau$$

Recordemos que  $D_y(\kappa_t)$  diverge en el entorno del punto de Dirac  $\mathbf{k}_{\mathbf{D}}$ , por lo que podemos representarlo como  $D_y(\kappa_t) = \mathcal{D}_0 \delta(\kappa_t - \mathbf{k}_{\mathbf{D}})$ .

Considerando la dinámica de un electrón que inicialmente se encuentra en el punto k de la banda de valencia y sigue la trayectoria  $\kappa_t = \mathbf{k} - q_e \mathbf{A}(t)/\hbar c$ :

$$C_{+}(\boldsymbol{\kappa}_{t},t) = \frac{i\mathcal{D}_{0}}{q_{e}}e^{\frac{i}{\hbar}S_{+}(\mathbf{k},t,t_{D,\mathbf{k}})}C_{-}(\mathbf{k}_{\mathbf{D}},t_{D,\mathbf{k}})$$
$$C_{-}(\boldsymbol{\kappa}_{t},t) = e^{\frac{i}{\hbar}S_{-}(\mathbf{k},t,0)}$$





#### Mecanismo de generación de armónicos

En este formalismo, la amplitud compleja del dipolo interbanda se escribe:

$$\tilde{d}_{y,\uparrow}(\boldsymbol{\kappa}_t, t) = \frac{i\mathcal{D}_0}{q_e} e^{\frac{i}{\hbar}S_g(\mathbf{k}, t, t_{D, \mathbf{k}})} D_y(\boldsymbol{\kappa}_t)$$

aħa

aha

 $S_g(\mathbf{k}, t, t_{D, \mathbf{k}}) = -\int_{t_{D, \mathbf{k}}} \left[ E_+(\boldsymbol{\kappa}_\tau) - E_-(\boldsymbol{\kappa}_\tau) \right] d\tau$ siendo

Con lo que la amplitud del armónico q-ésimo es:

$$\tilde{d}_{y,\uparrow}(q\omega_0) = i \frac{\mathcal{D}_0}{q_e} \int_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} [S_g(\mathbf{k},t,t_{D,\mathbf{k}}) + q\hbar\omega_0 t]} D_y(\boldsymbol{\kappa}_t) d\mathbf{k} dt$$

La contribución principal de  $\tilde{d}_{u,\uparrow}(q\omega_0)$  proviene de los puntos estacionarios de la fase del integrando (saddle point approximation method)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ S_g(\mathbf{k}, t, t_{D, \mathbf{k}}) + q\hbar\omega_0 t \right] = 0 \quad \rightarrow \quad E_+(\boldsymbol{\kappa}_t) - E_-(\boldsymbol{\kappa}_t) = q\hbar\omega_0$$
$$\nabla_{\mathbf{k}} S_g(\mathbf{k}, t, t_{D, \mathbf{k}}) = 0 \quad \rightarrow \quad \int_{t_{D, \mathbf{k}}}^t \mathbf{v}_+(\boldsymbol{\kappa}_\tau) d\tau = \int_{t_{D, \mathbf{k}}}^t \mathbf{v}_-(\boldsymbol{\kappa}_\tau) d\tau$$
$$\mathbf{v}_{\pm}(\boldsymbol{\kappa}_t) = (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{k}} E_{\pm}(\boldsymbol{\kappa}_\tau)$$

#### Mecanismo de generación de armónicos

 $E_+(m{\kappa}_t)-E_-(m{\kappa}_t)=q\hbar\omega_0$  Fotón resonante con el gap entre bandas



El electrón se recombina con el hueco y emite un fotón resonante







Respuesta óptica del grafeno

#### Conclusiones

- gha
- 1. La nueva forma de las ecuaciones dinámicas permite soslayar el problema de las singularidades en los puntos de Dirac.
- A diferencia de otros sistemas, el primer paso de la generación de armónicos no está conectado con el efecto túnel, sino con la excitación resonante a través de los puntos de Dirac.
- A diferencia de otros sistemas, la frecuencia de cut-off satura con la intensidad de la radiación incidente. Ello indica que el mecanismo de generación de armónicos es también diferente: (1) excitación resonante, (2) oscilación en la banda de conducción (electrón) y valencia (hueco), y (3) recombinación del electrón y el hueco cuando sus trayectorias coinciden.