

10,18

Фотоупругие свойства графенов

© Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов [✉]

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

[✉] E-mail: mrm@ulstu.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2016 г.
В окончательной редакции 6 июля 2016 г.)

Вычислены компоненты тензора упругооптических коэффициентов в графенах с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей для видимой и ближней ИК-области спектра электромагнитных волн. Показано, что эти коэффициенты соизмеримы по величине с упругооптическими коэффициентами в ниобате лития.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ 2014/232 (проект № 1742) и при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-32-60041 мол_а_дк).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44058.211

Наметившийся в последние годы интерес исследователей к фотоупругим свойствам графена [1] обусловлен перспективами создания оптических, механических и электрооптических устройств наномасштабных размеров. Известно [2,3], что оптической прозрачностью графена в направлении, перпендикулярном к его плоскости, можно управлять, нарушая равенство концентраций электронов и дырок, т.е. сдвигая уровень Ферми относительно точки Дирака, путем амбиполярного допирования графена. Это достигается двумя способами: путем его эпитаксиального выращивания на подложке из карбида кремния [4,5], либо созданием МДП-структуры (с графеном с качестве металлического слоя) и применением затворного напряжения [6–8]. Создание в графеновом листе механических напряжений, как показано в [1], в сущности, приводит к тому же результату — сдвигу уровня Ферми. Это позволяет управлять прозрачностью графена в пределах упругих деформаций.

Не меньший практический интерес, на наш взгляд, представляет исследование возможностей управления оптическими свойствами графена и графеноподобных материалов в плоскости самого листа под воздействием его упругих деформаций типа растяжения–сжатия или сдвига. Для этого необходимо знать соответствующие компоненты тензора упругооптических коэффициентов. Их вычислению и посвящена настоящая работа.

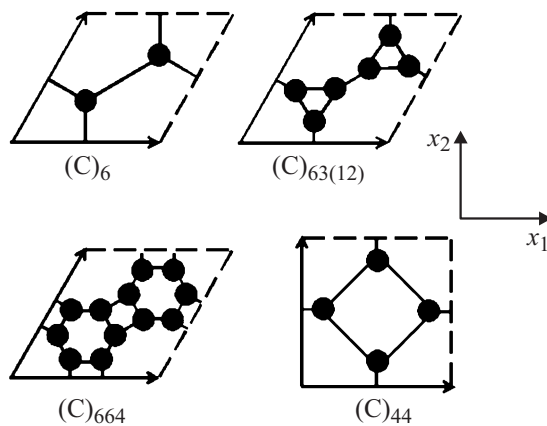
Исследовались следующие графены с sp^2 -гибридизацией: $(C)_6$ — собственно графен, $(C)_{63(12)}$ — додекатриграфен, $(C)_{664}$ — додекагексатетраграфен и $(C)_{44}$ — октатетраграфен (октаграфен), в которых ранее нами было изучено изменение оптических свойств, в частности гигантского эффекта Фарадея в перпендикулярном листу направлении под воздействием затворного напряжения [9]. Соответствующие элементарные ячейки показаны на рисунке.

Все рассматриваемые 2D-кристаллы принадлежат к классу симметрии $6/mmm$, за исключением октаграфена, относящегося к классу симметрии $4/mmm$. Матрицы

упругих жесткостей (C_{ij}) и упругооптических коэффициентов (p_{ij}) для этих классов, полученные путем редукции соответствующих матриц для 3D-кристаллов [10], имеют вид

Класс $6/mmm$	Класс $4/mmm$
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)},$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)},$
$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{12} & p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(p_{11}-p_{12}) \end{pmatrix}_{(2)},$	$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{12} & p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix}_{(3)},$

Матричные представления тензоров c_{ijkl} и p_{ijkl} соответствуют сверткам по парам симметричных индексов (i, j) , (k, l) следующего вида: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $12, 21 \rightarrow 3$. Внизу справа в круглых скобках указано число независимых компонент соответствующего тензора.



Элементарные ячейки исследуемых графиков.

Все графены изотропны в плоскости своего листа, поэтому уравнение оптической индикатрисы в отсутствие механических деформаций имеет вид [10]

$$a_1^0(x_1^2 + x_2^2) = 1, \quad (1)$$

где $a_1^0 = 1/n_0^2$, а n_0 — показатель преломления невозмущенного графена для данной длины световой волны.

Уравнение измененной в результате механических деформаций оптической индикатрисы записывается в виде [10]

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + 2a_{12}x_1x_2 = 1, \quad (2)$$

где $a_{11} = a_1^0 + \Delta a_{11}$, $a_{22} = a_1^0 + \Delta a_{22}$, $a_{12} = \Delta a_{12}$, а изменения поляризационных констант под воздействием деформаций описывается уравнением [10]

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl}r_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2) \quad (3)$$

или в матричном виде

$$\Delta a_m = p_{nm}r_n \quad (m, n = 1, 2, 3), \quad (4)$$

где r_{kl} — симметричный тензор деформаций.

Проводя в (3), (4) суммирование по повторяющимся индексам, можем переписать (2) в виде

$$[a_1^0 + (p_{11} - p_{12})r_1]x_1^2 + [a_1^0 - (p_{11} - p_{12})r_1]x_2^2 + 4p_{33}r_3x_1x_2 = 1. \quad (5)$$

Для класса симметрии $6/mmm$ уравнение (5) принимает вид

$$[a_1^0 + (p_{11} - p_{12})r_1]x_1^2 + [a_1^0 - (p_{11} - p_{12})r_1]x_2^2 + 2(p_{11} - p_{12})r_3x_1x_2 = 1. \quad (6)$$

Для анализа полученных уравнений рассмотрим два случая: когда присутствуют только деформации вида растяжение–сжатие в отсутствие сдвиговых деформаций, и наоборот, когда есть только сдвиговые деформации, а растяжения и сжатия отсутствуют.

1. Если сдвиговые деформации отсутствуют ($r_3 = 0$), уравнение оптической индикатрисы (5), (6) приводится к каноническому виду в кристаллофизических координатах x_1, x_2

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} = 1, \quad (7)$$

где

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 + (p_{11} - p_{12})r_1}}; \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 - (p_{11} - p_{12})r_1}}.$$

При малых деформациях индикатрисы (в пределах фотоупругости), когда $(p_{11} - p_{12})r_1 \ll a_1^0$,

$$\frac{1}{\sqrt{a_1^0 \pm (p_{11} - p_{12})r_1}} \approx n_0 \left[1 \mp \frac{1}{2} n_0^2 (p_{11} - p_{12})r_1 \right],$$

и величина созданного деформацией растяжения по оси x_1 и одновременно сжатия по оси x_2 изменения показателя преломления в плоскости графенового листа

$$\Delta n = n_2 - n_1 = n_0^3(p_{11} - p_{12})r_1. \quad (8)$$

2. Если, наоборот, присутствуют только сдвиговые деформации, то (6) приводится к каноническому виду

$$\frac{x_1'^2}{n_1^2} + \frac{x_2'^2}{n_2^2} = 1, \quad (9)$$

где

$$n_{1,2} = \frac{n_0}{\sqrt{1 \mp 2n_0^2 p_{33} r_3}} \approx n_0(1 \pm n_0^2 p_{33} r_3).$$

Таким образом, изменение показателя преломления, обусловленное сдвиговой деформацией в плоскости графенового листа,

$$\Delta n = 2n_0^3 p_{33} r_3. \quad (10)$$

При этом индикатриса повернута в плоскости (x_1, x_2) на угол θ , определяемый выражением

$$\text{tg } 2\theta = \frac{4p_{33}r_3}{1/n_0^2 - 2p_{33}r_3}. \quad (11)$$

Уравнения (8), (10) позволяют вычислить упруго-оптические коэффициенты графена, если известен его показатель преломления n_0 для данной длины волны излучения, а величина Δn выражена через компоненты тензора деформаций.

Из теории дисперсии света известно, что

$$n_0^2 = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}, \quad (12)$$

причем периодическая поляризованность среды P в электрическом поле E световой волны в данном случае изменяется за счет изменения площади элементарной ячейки: $\Delta P/P = \Delta S/S$. Дифференцируя (12), получаем

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \frac{\Delta S}{S}. \quad (13)$$

В случае 1: $\Delta S/S = \Delta a/a + \Delta h/h$, где a и h — соответственно размеры элементарной ячейки графена вдоль осей x_1 и x_2 . Применяя закон Гука, выразим $\Delta a/a$, $\Delta h/h$ и $\Delta S/S$ через соответствующие компоненты тензора напряжений t_{11} и t_{22} , модуль Юнга E_{11} и коэффициент Пуассона σ_{12}

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{t_{11}}{E_{11}}; \quad \frac{\Delta h}{h} = \frac{t_{22}}{E_{11}} = \frac{\sigma_{12}t_{11}}{E_{11}} = \sigma_{12} \frac{\Delta}{a};$$

$$\frac{\Delta S}{S} = (1 + \sigma_{12}) \frac{t_{11}}{E_{11}}. \quad (14)$$

Используя стандартные методы кристаллофизики [10], находим для рассматриваемых классов симметрии

$$t_{11} = (c_{11} - c_{12})r_1; \quad E_{11} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}; \quad \sigma_{12} = -\frac{c_{12}}{c_{11}}.$$

Таблица 1. Используемые для расчетов значения упругих жесткостей и показателей преломления графенов

Параметр	(C) ₆₆	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₄₄
$c_{11}, \text{N/m}$	533	75.7	361	328
$c_{12}, \text{N/m}$	331	47.1	226	218
$c_{33}, \text{N/m}$				68
$n_0 (\lambda = 405 \text{ nm})$	1.6	~ 1	~ 1	~ 1
$n_0 (\lambda = 520 \text{ nm})$	1.7	–	~ 1	2.0
$n_0 (\lambda = 690 \text{ nm})$	2.0	–	~ 1	~ 1
$n_0 (\lambda = 1060 \text{ nm})$	2.5	2.5	2.0	–

Примечание. Показатели преломления n_0 находились из графиков, представленных в [12], для краев видимого диапазона длин волн, его средней части и ближней части ИК-диапазона. Свет распространяется по касательной к листу. Прочерк означает, что в данной части спектра материал непрозрачен.

Таблица 2. Результаты вычисления упругооптических коэффициентов sp^2 -гибридизированных графенов

λ, nm	$(p)_{ij}$	(C) ₆₆	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₄₄
405	p_{11}	0.073	~ 0	~ 0	~ 0
	p_{12}		~ 0	~ 0	~ 0
	p_{33}	0.045			~ 0
520	p_{11}	0.070	–	~ 0	0.057
	p_{12}	0.043	–	~ 0	0.038
	p_{33}				0.023
690	p_{11}	0.058	–	~ 0	~ 0
	p_{12}	0.036	–	~ 0	~ 0
	p_{33}				~ 0
1060	p_{11}	0.041	0.041	0.055	–
	p_{12}	0.025	0.025	0.040	–
	p_{33}				–

Далее подставляя эти выражения в (13), (14), получаем

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \left(\frac{c_{11}}{c_{11} + c_{12}} - \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \right) r_1. \quad (15)$$

Сравнивая (8) и (15), видим, что первое слагаемое в (15) обуславливает величину p_{11} , а второе — p_{12}

$$p_{11} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^4} \frac{1}{1 + c_{12}/c_{11}}; \quad (16)$$

$$p_{12} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^4} \frac{c_{12}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}}, \quad (17)$$

т.е. в $2D$ -кристаллах из классов симметрии $4/mmm$ и $6/mmm$ $p_{12} = (c_{12}/c_{11})p_{11}$.

В случае 2: $\Delta S/S = \gamma$, где γ — угол сдвига. Согласно закону Гука для сдвиговых деформаций, $\gamma = t_{12}/G_{12}$, где сдвиговое напряжение $t_{12} = 2c_{33}r_3$, а модуль сдвига

$$G_{12} = \frac{E_{11}}{2(1 + \sigma_{12})} = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}).$$

Тогда (13) принимает вид

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{n_0} \frac{c_{13}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}} r_3. \quad (18)$$

Сравнивая (10) и (18), находим

$$p_{33} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^4} \frac{c_{13}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}}. \quad (19)$$

Для более симметричного класса $6/mmm$ $p_{33} = 1/2(p_{11} - p_{12})$, $c_{33} = 1/2(c_{11} - c_{12})$, и (18) сводится к (15), а (19) — к паре (16), (17).

Таким образом, для вычисления упругооптических коэффициентов указанных выше графенов нужно знать их упругие жесткости и показатели преломления. Они были взяты из наших предыдущих работ [11,12] и представлены в табл. 1. Результаты вычислений показаны в табл. 2.

Анализируя полученные результаты, видим, что из всех рассмотренных графенов лишь (C)₆ может быть использован в качестве фотоупругого материала одноатомной толщины с распространением электромагнитных волн оптического диапазона вдоль кристаллического листа. При этом его упругооптические коэффициенты близки по своей величине к значениям соответствующих коэффициентов такого широко распространенного $3D$ -кристалла, как ниобат лития (LiNbO_3) [13]. В средней части оптического диапазона может быть использован (C)₄₄, а в ближней ИК-области спектра — другие графены.

Оптические спектры высших графенов содержат зоны непрозрачности и участки, где показатель преломления близок к 1 [12]. В последнем случае свет распространяется вдоль графенового листа без преломления. Это означает, что такие участки находятся вдали от областей резонансного поглощения света, и показатель его преломления независимо от приложенных механических напряжений остается постоянным.

Результаты работы могут быть использованы при создании планарных наноакустических устройств, в которых используется взаимодействие лазерного излучения с упругими волнами.

Список литературы

- [1] V.M. Pereira, R.M. Ribeiro, N.M.R. Peres, A.H. Castro Neto. Europhys. Lett. **92**, 67 001 (2011).
- [2] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, J.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim. Science **320**, 1308 (2008).

- [3] K.F. Mak, M.Y. Steir, Y. Wu, C.H. Lui, J.A. Misewich, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 196405 (2008).
- [4] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **45**, 1102 (2011).
- [5] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [8] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- [9] Р.А. Браже, М.В. Литвиненко. *ЖТФ* **85**, 118 (2015).
- [10] Н.В. Переломова, М.М. Тагиева. *Задачник по кристаллофизике*. М. (1972). 288 с.
- [11] Р.А. Браже, А.И. Кочасв, Р.М. Мефтахутдинов. *ФТТ* **53**, 1614 (2011).
- [12] Р.А. Браже, Р.М. Мефтахутдинов. *ЖТФ* **86**, 112 (2016).
- [13] *Акустические кристаллы. Справочник* / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.