

Пьезоэффект во фторографаноподобных 2D-супракристаллах

© Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: sov_and@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2013 г.
В окончательной редакции 19 марта 2013 г.)

Вычислены компоненты тензора пьезоэлектрических констант во фторографаноподобных 2D-супракристаллах. Показано, что они могут превышать их значения в ниобате лития. Полученные результаты могут быть использованы при разработке пьезопреобразователей для возбуждения и приема упругих волн терагерцевого диапазона в нанолентах и нанотрубках.

Работа поддержана ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (соглашения № 14.В37.21.1083, 14.В37.21.1285, 14.В37.21.1653) и грантом РФФИ (проект № 12-02-31054).

Инновационные разработки в области 2D-наномеханических систем [1], датчиков давления [2], генераторов электрического напряжения [3] и открытие индуцированного механическим напряжением псевдомагнитного эффекта [4] в графене, а также возможность управлять его электропроводностью путем механических деформаций [5] привели к потребности создания 2D-пьезоэлектрических материалов. Поскольку вследствие центросимметричности графен сам по себе не обладает пьезоэффектом, в первую очередь напрашивается способ создания в нем условий для возникновения электрической поляризации в поле однородных механических деформаций путем создания отверстий, форма которых нарушает центр симметрии [6,7]. Другим способом создания пьезоэффекта в графене является управляемая химическая сорбция на его поверхности атомов электроположительных (водород, щелочные металлы) и электроотрицательных (галогены) элементов [8]. В работе [8] приведены результаты вычислений методом, основанным на теории функционала плотности (DFT), пьезоэлектрических коэффициентов графена, допированного различным образом атомами H, Li, K, F и их комбинациями.

Наибольший интерес в качестве 2D-объектов для исследования пьезоэлектрических свойств представляют собой гидрид графена — графан, фторид графена — фторографен, а также их гибрид — фторографан. Первые два материала уже успешно синтезированы, а их структуры и физические свойства в значительной мере известны [9–11]. Структурные и энергетические характеристики фторографана исследованы в недавней публикации [12] методом молекулярной динамики.

Поскольку при соизмеримых размерах элементарной ячейки графена и одинаковых по типу 2D-супракристаллов приходящийся на нее дипольный момент должен быть выше при одновременном допировании атомами H и F, чем при допировании ими по отдельности (ввиду большей длины образующихся диполей), в настоящей работе мы ограничиваемся исследованием пьезоэффекта

именно во фторографане. Элементарные ячейки исследуемых структур изображены на рисунке. В случае нечетного числа атомов углерода в ячейках вложения (a, b) атомы фтора (маленькие светлые кружки) находятся под атомами углерода типа A (большие светлые кружки), а атомы водорода (маленькие темные кружки) — над атомами углерода типа B (большие темные кружки). В случае их четного числа (c, d) возможны две ситуации: упомянутая выше с однородным расположением атомов F и H относительно атомов C типов A и B (левые рисунки) и с чередующимся их расположением (правые рисунки).

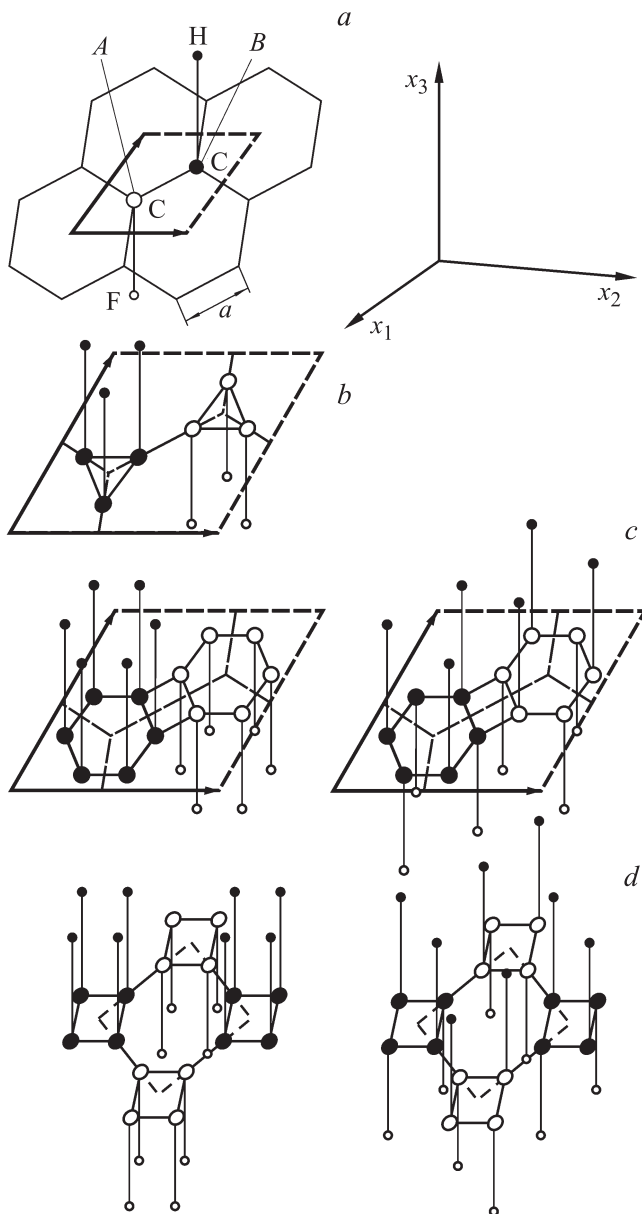
Структуры, изображенные на частях $a-c$ рисунка, описываются классом симметрии $3m$, а на части d — $mm2$ (слева) и $mm4$ (справа). Однако, если вектор поляризации будет направлен вдоль оси x_3 , отличными от нуля для всех перечисленных классов симметрии будут лишь следующие компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов: $e_{31}, e_{32} = e_{31}, e_{33}$ [13,14].

Поскольку фторирование, равно как и гидрирование, графена переводит его из sp^2 -наноаллотропа в sp^3 -наноаллотроп, характеризуемый большей длиной межатомных связей [10], длины связей $l_{C-C}, l_{C-F}, l_{C-H}$ для структур, изображенных на рисунке, будут, вообще говоря, несколько отличаться друг от друга. При этом даже в структурах одного типа, но с однородным или чередующимся расположением атомов F и H дипольные моменты, приходящиеся на элементарную ячейку, будут несколько различаться.

Все рассматриваемые структуры характеризуются отличной от нуля электрической поляризацией даже в отсутствие смещения подрешеток типа A относительно подрешеток типа B. Деформации вызывают лишь изменение вектора поляризации P_i по закону

$$\Delta P_i = e_{ijk} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}, \quad (1)$$

где e_{ijk} — тензор пьезоэлектрических коэффициентов, измеряемый для 2D-кристаллов в C/m, $\partial u_j / \partial x_k$ —



Элементарные ячейки фторографана (FG–GH)₆ (a) и фторографаноподобных 2D-супракристаллов: (FG–GH)₆₃₍₁₂₎ (b), (FG–GH)₆₆₄ (c), (FG–GH)₄₄ (d). Индексы располагаются в следующем порядке: первый индекс определяет вид супрачейки, следующие — вид ячейки вложения и количество сторон у окружающих ячеек (если они существуют). Числа в скобках указывают вид многоугольника в центре ячейки. Пояснение обозначений приведено в тексте.

тензор относительных деформаций, выраженный через производную от смещения по координате. Для отличных от нуля компонент e_{ijk} уравнение (1) принимает вид

$$\Delta P_3 = e_{333} \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \tag{2}$$

$$\Delta P_3 = e_{311} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}. \tag{3}$$

С другой стороны, величина ΔP_3 может быть записана как изменение дипольного момента единицы площади поверхности 2D-кристалла

$$\Delta P_3 = \frac{Ze(l_{C-H} + l_{C-F})}{S} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \tag{4}$$

для деформаций растяжения-сжатия вдоль оси x_3 и

$$\Delta P_3 = \frac{Zea\sqrt{3}}{2S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \tag{5}$$

$$\Delta P_3 = \frac{Zea\sqrt{2}}{2S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \tag{6}$$

для деформаций растяжения-сжатия вдоль оси x_1 для кристаллов классов $3m$ и $mm2$ соответственно. Здесь Z — число допируемых атомов F или H в элементарной ячейке, S — ее площадь, a — длина ребра соответствующей супрачейки.

В дальнейшем ограничимся только структурами, изображенными на рисунке слева, так как именно такие упругие деформации исследованы нами ранее в [15]. Приравнявая правые части выражений (2), (4) и (3), (5) или (6), можем получить для пьезоконстант, записанных в матричной форме, следующие формулы:

$$e_{33} = F_{33} \frac{l_{C-H} + l_{C-F}}{l_{C-C}^2} e, \tag{7}$$

$$e_{31} = F_{31} \frac{e}{l_{C-C}}, \tag{8}$$

где F_{33} и F_{31} — соответствующие формфакторы, e — элементарный заряд.

Оценочные расчеты величины пьезоэлектрического коэффициента e_{31} по формуле (8) и определяющих его параметров представлены в таблице. При этом сделано упрощающее предположение, что длина связи l_{C-C} при допировании графена увеличивается, как показано в [10,12], на величину $\sim 1\%$. Поэтому соответствующие значения l_{C-C} взяты из работы [15].

Значение пьезоэлектрического коэффициента e_{33} можно рассчитать пока только для фторографана (FG–GH)₆, для которого $l_{C-H} = 1.8 \text{ \AA}$, $l_{C-F} = 1.4 \text{ \AA}$ [12]. Для супракристаллических аналогов фторографана длины этих связей пока не известны. Расчет по формуле (7), где $F_{33} = 2\sqrt{3}/9 = 0.384$ дает для фторографана значение $e_{33} = 9.61 \cdot 10^{-10} \text{ C/m}$.

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что найденные нами значения пьезоэлектрического коэффициента e_{31} для фторографана на порядок выше, чем рассчитанное методом DFT в работе [8] для графена, допированного с противоположных сторон атомами F и H. Правда, нам неизвестно, какие значения l_{C-C} , l_{C-F} и l_{C-H} закладывались в расчет в этой работе.

Еще одну сравнительную оценку можно сделать, перейдя от найденного нами значения e_{33} к его 3D-интерпретации. Для этого нужно поделить наши результаты

Расчетные значения пьезоэлектрического коэффициента e_{31} для фторографаноподобных 2D-супракристаллов

Параметр	(FG–GH) ₆	(FG–GH) ₆₃₍₁₂₎	(FG–GH) ₆₆₄	(FG–GH) ₄₄
Z	1	3	6	4
$l, \text{Å}$	1.42	1.71	1.56	1.43
a	$\sqrt{3}l_{C-C}$	$\frac{(2+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l_{C-C}$	$\frac{(3+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l_{C-C}$	$(1+\sqrt{2})l_{C-C}$
S	$\frac{3\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(2+\sqrt{3})^2\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(3+\sqrt{3})^2\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$(1+\sqrt{2})^2l_{C-C}^2$
F_{31}	$\frac{1}{3} = 0.333$	$\frac{\sqrt{3}}{2+\sqrt{3}} = 0.464$	$\frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}} = 0.732$	$\frac{2\sqrt{3}}{1+\sqrt{3}} = 1.17$
$e_{31, 10^{-10}} \text{ C/m}$	3.75	4.34	7.51	13.09

на эффективную толщину листа фторографана, принимаемую за расстояние между графеновыми слоями в графите (3.35 Å) [8]. Соответствующий расчет дает для 3D-материала $e_{33} = 2.9 \text{ C/m}^2$. Аналогичный расчет для e_{31} во фторографане дает $e_{31} = 1.1 \text{ C/m}^2$. Для сравнения заметим, что в одном из лучших сегнетоэлектрических пьезоэлектриков из того же класса симметрии $3m$ — ниобате лития (LiNbO_3) — $e_{33} = 1.67 \text{ C/m}^2$, $e_{31} = 0.75 \text{ C/m}^2$ [16].

Из таблицы также видно, что во фторографаноподобных 2D-супракристаллах может наблюдаться более сильный пьезоэффект, чем в самом фторографане. Однако окончательные выводы могут быть сделаны лишь после более строгих *ab initio* расчетов геометрических параметров рассмотренных структур.

Результаты настоящей работы могут быть использованы наряду с результатами нашей предыдущей публикации [7] при проектировании и разработке пьезопреобразователей терагерцевого диапазона для возбуждения и приема упругих волн в нанолентах и нанотрубках.

Список литературы

[1] H.G. Craighead. *Science* **290**, 1532 (2000).
 [2] B. Morten, G. Decicco, M. Prudenziati. *Sens. Acuator A* **31**, 153 (1992).
 [3] R. Agrawal, H.D. Espinosa. *Nano Lett.* **11**, 786 (2011).
 [4] N. Levi, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H.C. Neto, M.F. Crommie. *Science* **324**, 544 (2010).
 [5] M.Z. Hossian. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 143 118 (2010)
 [6] S. Chandratre, P. Sharma. *Apple. Phys. Lett.* **100**, 023 114 (2012).
 [7] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. *ФТТ* **55**, 9, 1809 (2013).
 [8] M.T. Ong, E.J. Reed. *ACS Nano.* **6**, 2, 1387 (2012).
 [9] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Bakke, M.P. Haisall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science* **323**, 610 (2009).
 [10] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravetz, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.V. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Small* **6**, 24, 2877 (2010).

[11] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, J.L. Reinecke, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, E.S. Snow. *Nano Lett.* **10**, 8, 3001 (2010).
 [12] R. Paupitz, P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, S. Goverapet Srinirasan, A.C.T. van Duin, D.S. Galvão. *Nanotechnology* **24**, 035 706 (2013).
 [13] Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев, А.В. Залесский, С.А. Семилетов, Б.Н. Гречушников, И.Г. Чистяков, С.А. Пикин. *Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М. (1981). 495 с.*
 [14] Н.В. Переломова, М.М. Тагиева. *Задачник по кристаллофизике. М. (1972). 288 с.*
 [15] Р.А. Браже, А.А. Каренин, Р.М. Мефтахутдинов. *ФТТ* **53**, 7, 1406 (2011).
 [16] А.П. Королюк, Л.Я. Мацаков, В.В. Васильченко. *Кристаллография* **15**, 5, 1028 (1970).