

18,10

Пироэлектрические свойства фторографаноподобных супракристаллов

© Р.А. Браже, Д.Е. Дулов

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: brazhe@ulstu.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2014 г.
В окончательной редакции 2 июля 2014 г.)

Получено выражение, связывающее пироэлектрические коэффициенты фторографаноподобных квазидвумерных супракристаллов с компонентами тензоров пьезоэлектрических констант и теплового расширения. С использованием закона Грюнайзена, модифицированного на случай двумерных кристаллов, оценены значения коэффициентов теплового расширения указанных супракристаллов и их пироэлектрических коэффициентов. Показано, что некоторые фторографаноподобные супракристаллы должны быть более эффективными пироэлектриками, чем триглицинсульфат. Результаты работы могут быть использованы при создании пироэлектрических датчиков наномасштабных размеров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 2014/232.

1. Введение

В работе [1] были исследованы пьезоэлектрические свойства фторографана [2] и ему подобных квазидвумерных супракристаллов. Поскольку такие структуры образуются при допировании 2D-супракристалла атомами водорода с одной стороны и атомами фтора с другой его стороны, то они обладают отличной от нуля спонтанной поляризацией в направлении, перпендикулярном к плоскости супракристаллического листа. При изменении температуры эта поляризация изменяется, т.е. рассматриваемые структуры являются пироэлектриками. Представляет интерес оценить величину пироэлектрического эффекта как в самом фторографане, так и в ему подобных фторгидридах 2D-супракристаллов.

В данной работе нами исследуются пироэлектрические свойства фторгидридов sp^2 -наноаллотропов углерода, атомные модели которых изображены на рис. 1. Их нагревание приводит к гофрированию 2D листа с образованием рипплов (от англ. ripple — рябь), структура которых показана на рис. 2. Изменение температуры приводит к изменению периода структуры рипплов и изменению длины диполей, образованных атомами водорода и фтора. Соответственно претерпевает изменение и поляризованность кристалла. Наша задача состоит в том, чтобы связать его пироэлектрические коэффициенты с коэффициентами пьезоэффекта и теплового расширения.

2. Связь коэффициентов

Используя кристаллофизическую систему координат, в которой ось x_3 ориентирована по нормали к структуре, а оси x_1 и x_2 выбраны в плоскости листа супракристалла, уравнение пироэлектрического эффекта можно

записать в виде

$$\Delta P_3^S = \gamma_3 \Delta T, \quad (1)$$

где P_3^S — поляризованность, γ_3 — соответствующий компонент тензора пироэлектрических коэффициентов ($\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ вследствие осевой симметрии структуры), T — абсолютная температура.

В то же время величина ΔP_3^S может быть записана как изменение дипольного момента единицы площади поверхности 2D-кристалла [1]:

$$\Delta P_3^S = \frac{Ze(l_{C-H} + l_{C-F})}{S} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = e_{333} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \quad (2)$$

для деформаций растяжения–сжатия вдоль оси x_3 . Здесь Z — число допируемых атомов Н или F в элементарной ячейке, S — ее площадь, l_{C-H} и l_{C-F} — длины связей между соответствующими атомами, u — смещение частиц среды, e_{333} — соответствующий компонент тензора (третьего ранга) пьезоэлектрических констант (в матричных обозначениях $e_{333} = e_{22}$).

При изменении температуры тензор деформации записывается как [3]

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (3)$$

где α_{ij} — тензор (второго ранга) коэффициентов теплового расширения. Подставляя (3) в (2), получаем

$$\Delta P_3^S = e_{33} \alpha_3 \Delta T. \quad (4)$$

Сравнивая (1) и (4), видим, что единственный отличный от нуля пироэлектрический коэффициент γ_3 рассматриваемых кристаллов может быть вычислен как произведение соответствующей пьезоэлектрической константы и коэффициента теплового расширения в направлении полярной оси:

$$\gamma_3 = e_{33} \alpha_3. \quad (5)$$

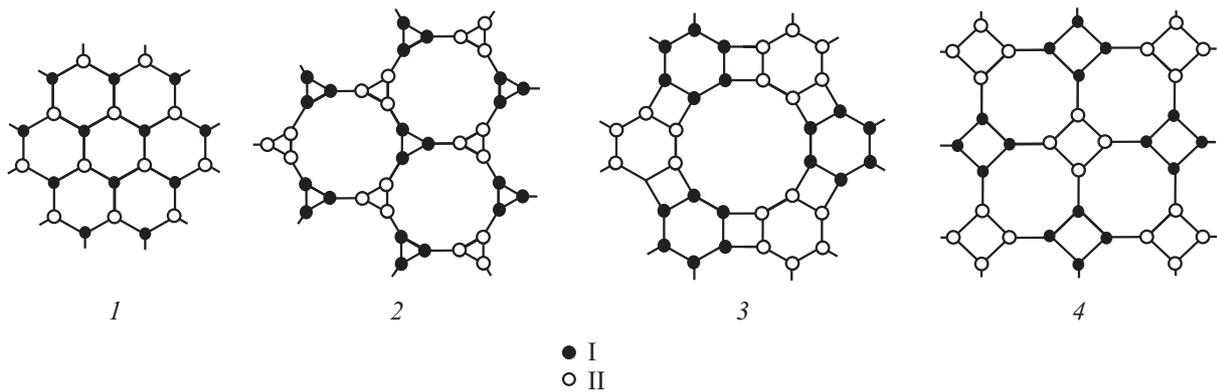


Рис. 1. Атомные модели исследуемых фторографаноподобных супракристаллов: 1 — (FG-GH)₆, 2 — (FG-GH)₆₃₍₁₂₎, 3 — (FG-GH)₆₆₄, 4 — (FG-GH)₄₄. I — атомы водорода, II — атомы фтора. Атомы углерода не показаны. Вид со стороны атомов водорода.

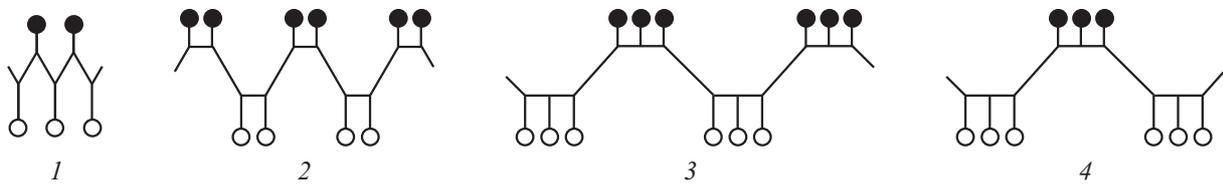


Рис. 2. Структура рипплов, возникающих при изменении температуры супракристаллов, изображенных на рис. 1. Атомы углерода не показаны.

Нормальные к плоскости листа деформации рипплов Δx_3 можно выразить через их деформации в плоскости листа Δx_1 (см. рис. 3)

$$\Delta x_3 = -\frac{f}{b} \Delta x_1, \tag{6}$$

где f и b — соответственно характерные размеры риппла в плоскости структуры и нормально к ней.

Выражая абсолютные деформации этих размеров Δx_1 и Δx_3 через относительные $du_1/\partial x_1$ и $du_3/\partial x_3$, с использованием (3), (6) получаем

$$\gamma_3 = -\left(\frac{f}{b}\right)^2 e_{33}\alpha_1. \tag{7}$$

Необходимые для расчета γ_3 параметры, часть из которых взята из [1], приведены в табл. 1. Кроме того, сюда добавлены длины связей l_{C-H} и l_{C-F} , рассчитанные на основе метода DFT с использованием пакета базисных функций 6-31GG в программе GAUSSIAN.

Для графена экспериментально измеренное значение коэффициента теплового расширения в плоскости листа при температуре $T = 300$ К известно: $\alpha_1 = -7.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]. Тогда с использованием (7) и табл. 1 получаем значение пироэлектрического коэффициента графена при комнатной температуре $\gamma_3 = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. В пересчете на 3D-кристалл это дает $\gamma_3^{(3)} = \gamma_3/(l_{C-H} + l_{C-F})$

Таблица 1. Расчетные значения отношения пироэлектрического коэффициента к коэффициенту теплового расширения для фторографаноподобных 2D-супракристаллов

Параметр	(FG-GH) ₆	(FG-GH) ₆₃₍₁₂₎	(FG-GH) ₆₆₄	(FG-GH) ₄₄
Z	1	3	6	4
$l_{C-C}, \text{ \AA}$	1.53	1.56	1.60	1.58
$l_{C-H}, \text{ \AA}$	1.11	1.10	1.11	1.11
$l_{C-F}, \text{ \AA}$	1.43	1.40	1.41	1.39
S	$\frac{3\sqrt{3}}{2} l_{C-C}^2$	$\frac{(2+\sqrt{3})^2}{2} l_{C-C}^2$	$\frac{(3+\sqrt{3})^2}{2} l_{C-C}^2$	$(1 + \sqrt{2})^2 l_{C-C}^2$
f	$\frac{\sqrt{3}}{2} l_{C-C}$	$\sqrt{3} l_{C-C}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} l_{C-C}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} l_{C-C}$
b	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$
$e_{33}, 10^{-10} \text{ C/m}$	6.7	7.1	8.5	11.0
$-\gamma_3/\alpha_1, 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{K}/\text{m}$	1.8	8.3	2.6	2.2

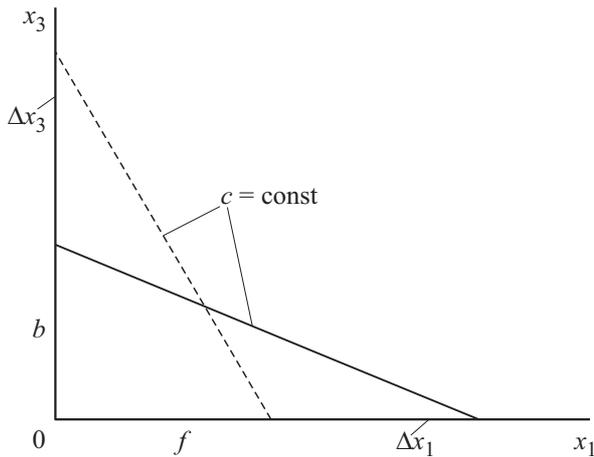


Рис. 3. Связь продольных и поперечных деформаций в рипплах.

$= 0.51 \cdot 10^{-5} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Для сравнения: в широко известном пирозлектрике триглицинсульфате коэффициент теплового расширения равен $9.5 \cdot 10^{-5} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, т.е. более чем на порядок выше.

Экспериментальных данных по тепловому расширению фторографаноподобных супракристаллов нет. Поэтому для оценки их пирозлектрических свойств нужно сначала попытаться рассчитать для них коэффициенты теплового расширения и при этом учесть их существенную зависимость от температуры.

3. Тепловое расширение 2D-супракристаллов

Исходя из термодинамических соображений, в рамках квазигармонического приближения относительно нормальных колебаний кристаллической решетки, по аналогии с теорией теплового расширения трехмерных твердых тел [5,6] можно вывести формулу, связывающую коэффициент линейного теплового расширения α_1 с удельной (на единицу площади) теплоемкостью $c^{(2)}$ и модулем двумерного всестороннего сжатия $B^{(2)}$ 2D-кристалла

$$\alpha_1 = \gamma \frac{c^{(2)}}{2B^{(2)}}. \quad (8)$$

Здесь γ — параметр Грюнайзена (предполагается, что зависимость частот всех фононных мод от площади одинакова). От хорошо известного закона Грюнайзена для объемных твердых тел выражение (8) отличается коэффициентом 2 вместо 3 в знаменателе.

Модуль всестороннего сжатия слабо зависит от температуры и находится по формуле $B^{(2)} = \alpha l_{C-C}^2/S$, где α — константа центрального взаимодействия, l_{C-C} — равновесное расстояние между ближайшими соседями в плоскости 2D-супракристалла, S — площадь элементар-

ной ячейки. Тогда

$$\frac{c^{(2)}}{2B^{(2)}} = \frac{c^{(2)}S}{2\alpha l_{C-C}^2} = \frac{\nu C_{\text{mol}}^{(2)}}{2\alpha l_{C-C}^2},$$

где ν — число молей в элементарной ячейке, $C_{\text{mol}}^{(2)}$ — двумерная молярная теплоемкость 2D-супракристалла, температурная зависимость которой приведена в [7]:

$$C_{\text{mol}}^{(2)} \approx \begin{cases} 2R, & T \gg \theta_D, \\ 28.9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2, & T \ll \theta_D. \end{cases} \quad (9)$$

При температурах выше температуры Дебая $\theta_D \nu C_{\text{mol}}^{(2)} = 2N_{\text{cell}}k_B$, где N_{cell} — число атомов в элементарной ячейке, k_B — постоянная Больцмана, и

$$\alpha_1 = \frac{N_{\text{cell}}k_B}{\alpha l_{C-C}^2} \gamma. \quad (10)$$

В работе [8] в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона получено следующее аналитическое выражение для коэффициента линейного теплового расширения графена при высоких температурах

$$\alpha_m = \frac{3mk_B}{n_m \bar{C}_0^m} \gamma,$$

где $m = 2$ — размерность структуры, $n_m = 3$ — число ближайших соседей, \bar{C}_0^m — энергетический параметр центрального взаимодействия в расчете на одну связь (в наших обозначениях $\bar{C}_0^m = \alpha l_{C-C}^2$), γ — усредненное по фононному спектру значение параметра Грюнайзена. В случае графена ($N_{\text{cell}} = 2$) выражение (10) с учетом обозначений приводит к такому же результату.

В области низких температур ($T \ll \theta_D$) коэффициент теплового расширения убывает не только за счет уменьшения теплоемкости кристалла согласно выражению (9), но и за счет уменьшения параметра Грюнайзена. Он не только убывает с уменьшением температуры, но может даже принимать отрицательные значения. По этой причине, как показано в ряде работ [4,9-11], в графене при низких температурах $\alpha_1 < 0$.

Численный расчет температурной зависимости параметра Грюнайзена возможен, если известен подробный фононный спектр конкретного кристалла. Получение аналитического выражения, адекватно описывающего величину коэффициента теплового расширения 2D-кристаллов в области низких температур, проблематично. Однако для известных твердых тел $\lim_{T \gg \theta_D} \gamma = \text{const} = C_1$, $\lim_{T \rightarrow 0} \gamma = \text{const} = C_2$ и $C_1 > |C_2|$, так что выражение (10) определяет максимально возможное значение для коэффициента теплового расширения графеноподобных 2D-кристаллов.

Нами использовалось усредненное по фононному спектру значение параметра Грюнайзена, вычисленное

Таблица 2. Максимальные значения коэффициента теплового расширения и пироэлектрического коэффициента для фторографаноподобных 2D-супракристаллов

Параметр	(FG–GH) ₆	(FG–GH) ₆₃₍₁₂₎	(FG–GH) ₆₆₄	(FG–GH) ₄₄
N_{cell}	2	6	12	4
α , N/m	177	25.1	120	177
$ V_1 $, eV	2.08	3.98	1.83	1.70
$ V_2 $, eV	12.32	8.5	10.2	12.9
$\bar{\gamma}$	1.81	5.86	2.01	1.81
$ \alpha_1 _{\text{max}}$, 10^{-5} , K^{-1}	1.21	25.5	1.81	1.13
$ \gamma_3 _{\text{max}}$, 10^{-15} , $\text{C}/(\text{m} \cdot \text{K})$	8.11	181	15.4	12.4
$ \gamma_3^{(3)} _{\text{max}}$, 10^{-5} , $\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	3.19	72.4	6.11	4.96

по формуле из работы [8] (с точностью до обозначений)

$$\gamma = \frac{2|V_2|}{\alpha l_{\text{C-C}}^2} \left[2 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (14)$$

где V_1 и V_2 — соответственно энергия металлизации и ковалентная энергия. Несмотря на свою простоту, данная формула дает для графена значение $\gamma = 1.81$, что близко по величине значениям параметра Грюнайзена, полученным из фоновых спектров графена ($\gamma \approx 1.88-1.99$) другими авторами [12,13]. Кроме того, в ней задействованы величины V_1 и V_2 , рассчитанные нами ранее [14] для исследуемых здесь супракристаллов.

В табл. 2 приведены результаты расчета максимальных значений коэффициента теплового расширения и пироэлектрического коэффициента с использованием формул (10), (11) и результатов из табл. 1. Значения α , V_1 , V_2 взяты из работы [14].

4. Обсуждение результатов и выводы

Сравнивая предельно достижимые значения пироэлектрических коэффициентов во фторографаноподобных 2D-супракристаллах, видим, что во всех рассмотренных структурах, за исключением (FG–GH)₆₃₍₁₂₎, они несколько ниже, чем в триглицинсульфате. Лишь в этой, отдельно взятой, структуре пироэлектрический коэффициент почти на порядок превышает его значение в триглицинсульфате. Поскольку значения пьезоэлектрических коэффициентов всех этих структур соизмеримы по величине, то, в соответствии с формулами (5), (7), указанное различие обусловлено большими значениями коэффициентов теплового расширения α_1 , α_3 супракристалла (FG–GH)₆₃₍₁₂₎. В свою очередь, сильное тепловое расширение фторографаноподобного супракристалла (FG–GH)₆₃₍₁₂₎ связано с малой константой центрального взаимодействия атомов углерода в его плоскости и большой величиной параметра Грюнайзена по сравнению с аналогичными параметрами других исследованных структур. Как видно из рис. 2, формулы (6) и табл. 1, плоскость листа супракристалла (FG–GH)₆₃₍₁₂₎ подвержена образованию более высоких рипплов и,

следовательно, большим тепловым деформациям, чем у других фторографаноподобных супракристаллов.

Усредненный параметр Грюнайзена (11) может быть выражен через усредненное по фоновому спектру значение квадрата частоты $\langle \omega_m^2 \rangle$ [8]

$$\gamma = -\frac{l}{2m\langle \omega_m^2 \rangle} \left(\frac{\partial \langle \omega_m^2 \rangle}{\partial l} \right)_l, \quad m = 2.$$

Величина $\langle \omega_m^2 \rangle$ тем меньше, а параметр Грюнайзена тем больше, чем меньше максимальная частота фононов ω_{max} и, стало быть, меньше температура Дебая θ_D и больше теплоемкость кристаллической решетки $c^{(2)}$. Как показано в работе [14] для соответствующих недопированных супракристаллических структур, именно структура (C)₆₂₍₁₂₎, являющаяся основой для (FG–GH)₆₃₍₁₂₎, отличается этими особенностями. В соответствии с законом Грюнайзена (8) большая, по сравнению с другими фторографаноподобными супракристаллами, величина коэффициента теплового расширения супракристалла (FG–GH)₆₃₍₁₂₎ обусловлена его большими значениями параметра Грюнайзена и теплоемкости и меньшим значением модуля всестороннего сжатия (из-за малой величины константы центрального взаимодействия α).

Полученные результаты позволяют рекомендовать фторографаноподобные супракристаллы для изготовления на их основе сверхминиатюрных наномасштабных пироэлектрических датчиков.

В заключение авторы выражают благодарность А.И. Кочаеву за предоставление новых данных по DFT расчетам длин межатомных связей во фторографаноподобных супракристаллах.

Список литературы

- [1] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. ФТТ **55**, 10, 1979 (2013).
- [2] R. Paupitz, P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, S. Goverapet Srinirasan, A.C.T. van Duin, D.S. Galvao. Nanotechnology **24**, 035 706 (2013).
- [3] Н.В. Переломова, М.М. Тагиева. Задачник по кристаллофизике. М. (1972). 288 с.

- [4] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Yang, C. Dames, C.N. Lau. *Nature Nanotechnology* **4**, 9, 562 (2009).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. 3-е изд. Наука, М. (1979). Ч. 1. 528 с.
- [6] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела* / Пер. с англ. Мир, М. (1979). Т. 1, 2. 486 с.
- [7] Р.А. Браже, В.С. Нефедов. *ФТТ* **54**, 7, 1435 (2012).
- [8] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **37**, 24, 42 (2011).
- [9] K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 4, 046 808 (2009).
- [10] N. Mounet, N. Marzari. *Phys. Rev. B* **71**, 20, 205 214 (2005).
- [11] P.K. Schelling, P. Keblinsky. *Phys. Rev. B* **68**, 3, 035 425 (2003).
- [12] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari. *Phys. Rev. B* **79**, 205 433 (2009).
- [13] Y.C. Cheng, Z.Y. Zhu, G.S. Huang, U. Schwingenschlogl. *Phys. Rev. B* **83**, 115 449 (2011).
- [14] Р.А. Браже, А.А. Каренин, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. *ФТТ* **53**, 7, 1406 (2011).