

Компьютерное моделирование и исследование нанокompозитов на основе графена и полимерных сегнетоэлектриков

Быстров В.С.^{1,3}, Бдикин И.К.^{2,3}, Силибин М.В.³, Карпинский Д.В.^{4,3}, Мэнг К.Я.⁵, Лин Т.⁵,
Тиан Б.Б.⁵, Ванг Я.Л.⁵, Быстрова А.В.¹, Парамонова Е.В.¹

¹ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пуццино, Россия

²TEMA-NRD, Отдел машиностроения и Институт нанотехнологий Авейру (AIN),
Университет Авейру, Португалия

³Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ»,
Москва, Россия

⁴Научно-практический научно-исследовательский центр материалов НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

⁵Национальная лаборатория Инфракрасной физики, Шанхайский институт технической
физики, Китайская Академия наук, Шанхай, Китай

vsbys@mail.ru

В этой обзорной лекции представлены последние достижения в области компьютерного моделирования, а также сравнение с экспериментальными исследованиями новых нанокompозитных материалов на основе полимерных сегнетоэлектриков и графена / оксида графена. Основные результаты компьютерного молекулярного моделирования различных наноструктур, его физические свойства, такие как поляризационные изменения и поляризационное переключение, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства таких нанокompозитов, построенных из тонких пленок поливинилиденфторида (PVDF) / поливинилиденфторида-трифторэтилен (P(VDF-TrFE)) и графен / графеновый оксид (G/GO) были рассчитаны и проанализированы по сравнению с различными известными экспериментальными данными в наномасштабе, в частности, с данными силовой микроскопии атомной силы и пьезореактивности (AFM/PFM).

Ключевые слова: моделирование, графен, полимер, сегнетоэлектрик, композит, пьезосвойства.

Computer modeling and studies of the polymer ferroelectrics / graphene nano-composites

Bystrov V.S.^{1,3}, Bdikin I.K.^{2,3}, Silibin M.V.³, Karpinsky D.V.^{4,3}, Meng X.J.⁵, Lin T.⁵,

Tian B.B.⁵, Wang J.L.⁵, Bystrova A.V.¹, Paramonova E.V.¹

¹IMPB RAS – Branch of KIAM RAS, Pushchino, Moscow region, Russia

²TEMA-NRD, Mechanical Engineering Department and Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN),
University of Aveiro, Aveiro, Portugal

³National Research University of Electronic Technology “MIET”, Moscow, Russia

⁴Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

⁵National Lab. Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai, China

The recent achievements in the field of computer modelling as well comparison with the experimental studies of new nano-composite materials based on the polymer ferroelectrics and graphene / oxide graphene are presented in this review lecture. The main results of the computer molecular modelling of the various nanostructures, its physical properties, such as, the polarization changes and polarization switching, piezoelectric and pyroelectric properties of such nanocomposites constructed from thin films of polyvinylidene fluoride (PVDF) / poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) and graphene / graphene oxide (G/GO) were calculated and analyzed in comparison with various known experimental data at the nanoscale, in particular, with the data of atomic force and piezo-response force microscopy (AFM/ PFM).

Key words: modeling, polymer, graphene, composite, ferroelectrics, piezoelectricity.

1. Нано-композиты на основе полимерных сегнетоэлектриков и графеновых структур

Результаты компьютерного молекулярного моделирования ряда наноструктур, построенных на основе поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимеров с трифторэтиленом (P(VDF-TrFE)) в сочетании с графеном/оксидом графена (G/GO), представлены в данной работе. Проведены расчеты их физических свойств, таких как поляризация и ее переключение, пьезо- и пьезоэлектрические свойства данных новых нанокомпозитов. Особенности этих наноструктур и их физические свойства были рассчитаны и проанализированы по сравнению с различными известными экспериментальными данными, в частности, с данными атомной силовой микроскопии и пьезо-ответной (piezo-response) силовой микроскопии (AFM/PFM). Как известно сами полимерные сегнетоэлектрические тонкие и сверхтонкие двумерные высокоупорядоченные пленки были созданы впервые методом Лангмюра–Блоджетта (LB) в ИК РАН [1]. Эти пленки хороший объект и для компьютерного моделирования [2].

1.1. Поляризация и ее переключение

Исследование величины поляризации, ее изменение и переключение направления ее вектора в тонких пленках PVDF/P(VDF-TrFE) Лангмюра–Блоджетт (LB) проводилось методом молекулярной динамики (MD) с квантовомеханическими (QM) расчетами на каждом этапе MD прогона [3]. Для этой цели использовалась полуэмпирическая параметризация PM3 из программного пакета HyperChem в приближении ограниченного Хартри-Фока (RHF). Моделирование показало, что переключение поляризации для ультратонких пленок протекало в соответствии с собственным однородным механизмом переключения согласно с теорией Ландау–Гинзбурга–Девоншира (LGD) [3]. Полученные значения коэрцитивного поля находятся в пределах 0.5–2.5 ГВ/м, что согласуется с экспериментальными данными. При высоких значениях приложенного электрического поля и для толстых образцов LB переключение поляризации соответствует уже доменному механизму Колмогорова–Аврами–Ишибаши [3]. Критическая толщина, когда изменяется механизм переключения, начинается с толщин пленок порядка 3–6 нм. Это близко к наблюдаемой экспериментальной величине ~ 10 нм. Эти данные описывают переключение поляризации для перехода от однородной к неоднородной области для ультратонких полимерных сегнетоэлектриков. Анализ показывает, что для ультратонкой пленки PVDF диэлектрическая проницаемость должна иметь $\varepsilon \sim 2.4$, а для объемной $\varepsilon \sim 5-10$. Таким образом, ε уменьшается, когда толщина пленки

PVDF уменьшается до 1–2 монослоев полимерной пленки.

Чтобы прояснить возможный механизм формирования домена в области перехода, мы провели также вычисления методом теории функционала плотности в приближении локальной плотности LDA в кодах AIMPRO с использованием орторомбической элементарной ячейки для модели PVDF [3]. Вычисленные данные показывают, что плотность состояний имеет энергетическую щель $E_g \sim 6.3$ эВ, что находится в хорошем сравнении с известными данными по ширине запрещенной зоны.

1.2. Пьезоэлектрические свойства

Компьютерное моделирование тонких пленок PVDF/P(VDF-TrFE) и композитных наноструктур на основе полимера PVDF и графена G/GO проводилось изучалось различными методами с использованием программного пакета HyperChem: молекулярной механики (MM) (например, BIOCHARM, OPLS), квантовой механики (QM) с использованием полуэмпирического подхода PM3 и т. д. [4]. Расчет пьезоэлектрических коэффициентов для всех исследованных структур проводился с использованием специального собственного разработанного алгоритма [4]. Экспериментально исследовали пьезоэлектрический отклик, диэлектрическую проницаемость и механические свойства пленок и обнаружили, что они зависят от наличия и содержания G/GO, и варьируются в зависимости от концентрации. Экспериментальные результаты качественно коррелировали с результатами, полученными в расчетах. Рассчитанные данные пьезоэлектрических коэффициентов $d_{33} \sim 12-30$ пм/В для различных моделей PVDF-G/GO и соответствуют данным по их наблюдаемому экспериментальному поведению и их изменению при вариации концентрации (состава) компонентов G/GO [4].

1.3. Пьезоэлектрические свойства

Пьезоэлектрические коэффициенты для структур PVDF и PVDF-графена были рассчитаны с использованием метода молекулярной динамики (MD) и с применением квантового метода PM3 [5]. Расчеты значений поляризации при изменении температуры проводились с помощью MD прогона при каждой температуре (см. рис. 1 и рис. 2), и была построена зависимость $P(T)$. Было обнаружено, что полученная зависимость $P(T)$, находится в хорошем соответствии с теоретической зависимостью, определяемой согласно теории LGD. На основе полученной связи $P(T)$ и их изменений были рассчитаны пьезоэлектрические коэффициенты p , которые оказались близки к известным значениям: в случае чистого PVDF значение $p \sim 40$ мкКл/(м²·К). Для композитных моделей с графеном оказалось, что в случае однослойной модели графена и PVDF пьезокоэффициент p увеличивается в 3–4 раза, а для

двухслойной модели (“сэндвич”) его значение уменьшается в 2–3 раза по сравнению с чистым полимерным сегнетоэлектриком [5] (таблица 1). Чтобы проверить и правильно оценить эти результаты, необходимо синтезировать тонкую пленку PVDF/G (GO) такого композита с использованием метода Лангмюра–Блоджетта (LB), нанося слои PVDF на подложку из слоев графена / (оксида графена). Такая работа сейчас продолжается. Другой возможный путь основан на изготовлении “spin”-пленок (получаемых методом вращения) и прямых измерениях их пьезоэлектрических коэффициентов.

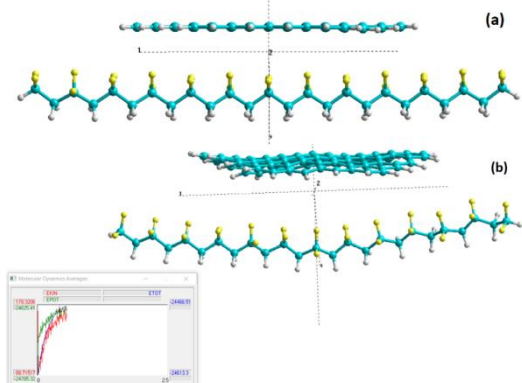


Рис. 1. MD прогон модели PVDF12 + Gr96H: (а) исходно: $T = 0$ К; (б) после MD при $T = 293$ К.

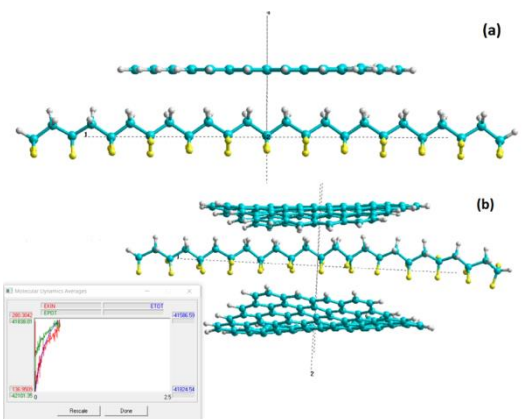


Рис. 2. MD прогон модели PVDF12 + 2Gr96H: (а) исходно: $T = 0$ К; (б) после MD при $T = 293$ К.

Таблица 1. Пьезоэлектрические коэффициенты MD

Модель	MD прогон	p (PVDF), $\mu\text{C}/(\text{m}^2\text{K})$ и для PVDF компоненты	p (composite), $\mu\text{C}/(\text{m}^2\text{K})$ для общей композитной системы
PVDF12	Разные средние	34.1–40.8	–
PVDF12 + Gr96H	1	117.7	111.13
	2	158.5	160.5
PVDF12 + 2Gr96H	1	86.4	17.5
	2	89.8	18.8

2. Заключение

Полученные результаты дают новую информацию о переключения поляризации, механизмов пьезоэлектричества и пьезоэлектричества в новых сегнетоэлектрических нанокompозитах, открывают перспективы для их дальнейшего создания, разработки и применения как многофункциональных наноматериалов.

Разработанные модели и методы MD позволили рассчитать температурную зависимость поляризации и вычислить значения пьезоэлектрических коэффициентов как для чистого PVDF, так и для композитов PVDF с графеновыми слоями. Значения пьезоэлектрических коэффициента, полученные для чистого PVDF, соответствуют известным данным. Новые данные, рассчитанные для композиционных материалов, являются важными и предсказывают сложное нелинейное поведение при изменении содержания Графена. Было показано, что в предлагаемых системах значение пьезоэлектрического коэффициента может быть выше, чем в исходной матрице чистых материалов PVDF.

3. Благодарности

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант РСФ № 16-19-10112) за основную финансовую поддержку. Парамонова Е.В. и Быстрова А.В. благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-51-53917).

4. Список литературы

1. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., et al. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*. 1998. V. 391. P. 874–877.
2. Bystrov V.S., Bystrova N.K., Paramonova E.V., et al. First principle calculations of molecular polarization switching in P(VDF-TrFE) ferroelectric thin Langmuir–Blodgett films. *J. Phys: Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 456210.
3. Paramonova E.V., Filippov S.V., Gevorkyan V.E., et al. Polarization switching in ultrathin polyvinylidene fluoride homopolymer ferroelectric films. *Ferroelectrics*. 2017. V. 509. P. 143–157. doi: [10.1080/00150193.2017.1296317](https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1296317).
4. Bystrov V.S., Bdikin I.K., Silibin M., et al. Molecular modeling of the piezoelectric properties in the Graphene / Graphene oxide and polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer ferroelectric composites. *J. Mol. Mod.* 2017. V. 23. P. 128–141. doi: [10.1007/s00894-017-3291-2](https://doi.org/10.1007/s00894-017-3291-2).
5. Bystrov V.S., Bdikin I.K., Silibin M.V., et al. Ferroelectric PVDF Films and Graphene-based Composites. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1053. P. 012043. doi: [10.1088/1742-6596/1053/1/012043](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1053/1/012043).