

10,18

Пьезоэффект в графеноподобных 2D-супракристаллах с нарушающей центросимметричность периодической перфорацией

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

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: sov_and@mail.ru

(Поступила в Редакцию 31 января 2013 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2013 г.)

Вычислены компоненты тензора пьезомодулей в графеноподобных углеродных 2D-супракристаллах с периодической перфорацией, нарушающей центросимметричность структуры. Показано, что в супракристаллах с sp^2 -гибридизацией пьезомодули на порядок меньше, а в супракристаллах с sp^3 -гибридизацией — в несколько раз больше, чем в ниобате лития.

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).

Среди множества работ, посвященных исследованию перспективных для практического применения свойств графена и графеноподобных 2D-супракристаллов [1,2], важное место занимают труды, в которых изучаются их упругие и акустические характеристики. Обширный перечень публикаций по этой тематике с указанием используемых методов исследования содержится в работе [3]. С помощью метода силовых констант, описывающих центральное и нецентральное межатомные взаимодействия, и теории упругих волн в кристаллах в работе [4] получены численные оценки компонент тензора упругих жесткостей и скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн в указанных материалах.

В зависимости от симметрии углеродных 2D-супракристаллов скорости распространения продольных упругих волн в них принимают значения в интервале $(6.30–37.7) \cdot 10^3$ м/с, а поперечных — в интервале $(5.00–29.8) \cdot 10^3$ м/с. Это означает, что для упругих волн, длина которых на порядок больше, чем длина межатомной связи ($1.42–2.17$ Å) [1,5], частота может достигать нескольких десятков терагерц. Однако для успешного использования таких упругих волн в устройствах наноакустоэлектроники необходимо научиться их возбуждать и принимать. Для этого могут быть рекомендованы хорошо показавшие себя в гиперзвуковой технике пьезоэлектрические преобразователи [6–10]. При этом для наилучшего акустического согласования со звукопроводом, что очень важно на таких высоких частотах, в качестве материалов для пьезопреобразователей было бы весьма заманчиво использовать сами графеноподобные структуры.

Проблема, однако, состоит в том, что в чистом виде и графен, и предложенные нами 2D-супракристаллы [1,2] не обладают пьезоэффектом, так как являются центросимметричными кристаллами. Вследствие этого в них

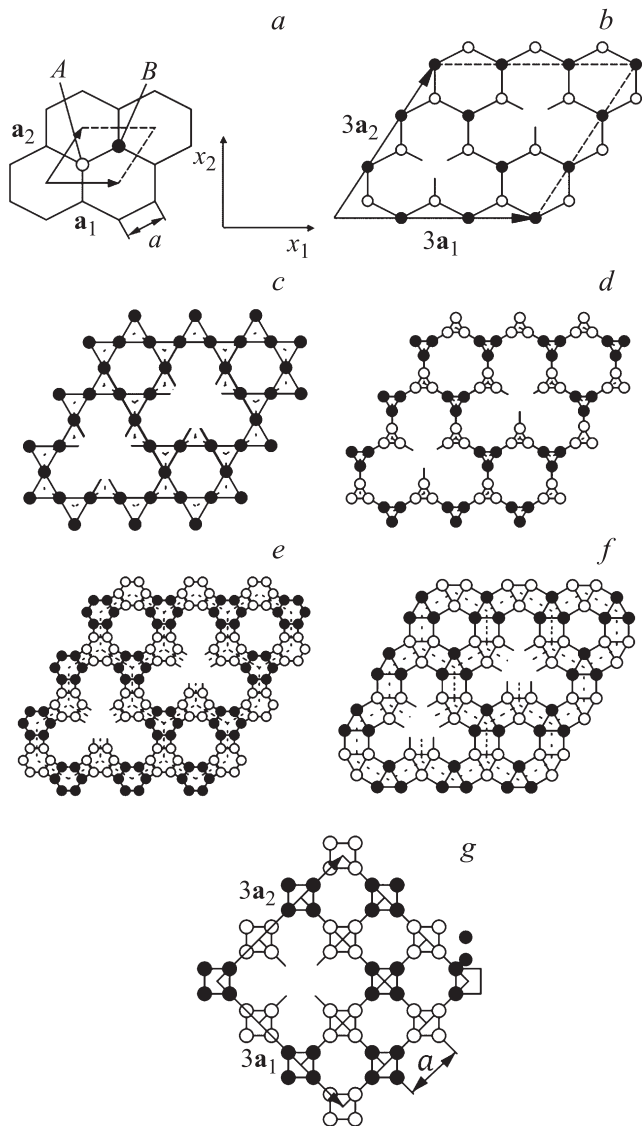
отсутствуют полярные оси симметрии, вдоль которых могла бы происходить электрическая поляризация при взаимном смещении кристаллических подрешеток в результате механических деформаций. Недавно появилась работа [11], в которой предлагается обойти эту проблему путем создания в графене отверстий треугольной формы, нарушающей его центросимметричность. На основе квантово-механических расчетов для перфорированного таким образом графена авторы указанной работы получили значение пьезоэлектрического коэффициента, равное 0.124 С/м².

В связи с этим возникает ряд вопросов. Во-первых, приведенная величина связывает дипольный момент единицы объема материала и относительную деформацию, в то время как толщина графенового листа является понятием неопределенным. Во-вторых, результат получен для единичного отверстия в графеновой наноленте. Следовательно, по мере удаления от отверстия пьезоэлектрические свойства будут ослабевать. Наконец, распределение деформации вокруг треугольного отверстия является довольно сложным, что приводит к необходимости учитывать зависимость вектора поляризации от градиента деформации — так называемый изгибно-упругий пьезоэффект.

Наша принципиальная позиция состоит в том, что такие физические характеристики графеноподобных двумерных кристаллов, как упругие жесткости, модуль Юнга, модуль изгиба, коэффициенты теплопроводности, электропроводности и др., должны определяться иначе, чем для трехмерных кристаллов [4,12–14]. В частности, уравнение пьезоэффекта в поле однородных механических деформаций должно записываться в виде

$$P_i = d_{ijkl} t_{jk}, \quad (1)$$

где P_i — вектор электрической поляризации, определяемый как дипольный момент, приходящийся на единицу



Элементарные ячейки графена (а), перфорированного графена (b) и углеродных 2D-супракристаллов (C)₆₃₍₆₎ (c), (C)₆₃₍₁₂₎ (d), (C)₆₆₄ (e), (C)₆₃₄ (f), (C)₄₄ (g). Атомы, образующие подрешетки типов А и В, показаны светлыми и темными кружками соответственно.

площади двумерного кристалла, измеряемый в С/м; t_{jk} — тензор механических напряжений, определяемый как сила на единицу длины в направлении, перпендикулярном силе, и измеряемый в N/м; d_{ijk} — тензор пьезомодулей, измеряемый, как и для трехмерных кристаллов, в С/Н. Заметим, что тензор пьезоэлектрических коэффициентов, связывающий вектор поляризации и тензор деформации r_{jk} ,

$$P_i = e_{ijk} r_{jk} \tag{2}$$

для двумерных и трехмерных кристаллов при таком подходе измеряется в разных единицах (С/м в двумерных и С/м² в трехмерных). Используя связь тензоров напряжений и деформаций, а также выражая последний

через производные от смещений u_i по координатам x_m , выражение (1) можно переписать в виде

$$P_i = \frac{1}{2} d_{ijk} c_{jklm} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right), \tag{3}$$

где c_{jklm} — тензор упругих жесткостей, измеряемый в N/м [4]. В двумерных кристаллах все индексы принимают значения 1, 2.

Из (1)–(3) видно, что при одном и том же механическом взаимодействии пьезоэффект будет тем заметнее, чем меньше площадь элементарной ячейки смещаемой подрешетки 2D-кристалла. Исходя из этих соображений мы предлагаем создавать „атомные дырки“ минимального размера, располагая их периодически таким образом, чтобы нарушить общую centrosymmetrichnostь кристалла. Элементарные ячейки исследуемых перфорированных графеноподобных структур показаны на рисунке.

Предложенная система „атомных дырок“ понижает симметрию графена и 2D-супракристаллов (C)₆₃₍₆₎, (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄, (C)₆₃₄ с класса 6/*m*3*m*2 гексагональной сингонии до класса 3*m* тригональной сингонии, а супракристалла (C)₄₄ с класса 4/*m*3*m*2 тетрагональной сингонии до класса *m* моноклинной сингонии.¹ При этом получается частный случай моноклинной сингонии, когда обе стороны элементарной ячейки имеют одинаковую длину.

Матрицы упругих жесткостей (c_{ij}) и пьезомодулей (d_{ij}) найденных классов точечной симметрии двумерных кристаллов легко получаются путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [15,16] и имеют вид

класс 3 <i>m</i>	класс <i>m</i> ($a_1 = a_2$)
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & d_{23} \end{pmatrix}_{(2)}$

Здесь использованы матричные представления тензоров c_{jklm} и d_{ijk} путем свертки по парам симметричных индексов в следующем виде: 11 → 1; 22 → 2; 12, 21 → 3. Внизу справа в круглых скобках указано число независимых компонент соответствующего тензора.

Из приведенных матриц пьезомодулей видно, что в перфорированных графеноподобных 2D-супракристаллах класса 3*m* приложение электрического поля вдоль направления x_1 вызывает сдвиговые деформации в

¹ Отметим, что в наших работах [1–5] исходные 2D-супракристаллы отнесены к классам 6/*m*3*m*2 и 4/*m*3*m*2, так как плоскость двумерного кристалла заведомо является плоскостью симметрии. При описании упругих свойств это ничего не изменяет. При создании полярных осей симметрии, перпендикулярных плоскости кристалла, появляющееся различие существенно. Однако в настоящей работе такие оси не рассматриваются.

Таблица 1. Параметры, определяющие значения компонент вектора поляризации

Параметр	Z	a	S	F
(C) ₆	6	l	$\frac{27\sqrt{3}}{2} l^2$	$\frac{4\sqrt{3}}{27}$
(C) ₆₃₍₆₎	12	$\frac{2\sqrt{3}}{3} l$	$18\sqrt{3} l^2$	$\frac{4}{9}$
(C) ₆₃₍₁₂₎	6	$\frac{(2+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3} l$	$\frac{9\sqrt{3}(2+\sqrt{3})^2}{2} l^2$	$\frac{4}{9(2+\sqrt{3})}$
(C) ₆₆₄	12	$\frac{(3+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3} l$	$\frac{9\sqrt{3}(3+\sqrt{3})^2}{2} l^2$	$\frac{8}{9(3+\sqrt{3})}$
(C) ₆₃₄	12	$\frac{(1+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3} l$	$\frac{9\sqrt{3}(1+\sqrt{3})^2}{2} l^2$	$\frac{8}{9(1+\sqrt{3})}$
(C) ₄₄	4	$(1 + \sqrt{2})l$	$9(1 + \sqrt{2})^2 l^2$	$\frac{4\sqrt{2}}{9(1+\sqrt{2})}$

Примечание. l — длина связи.

плоскости (x₁, x₂). Электрическое поле, приложенное вдоль направления x₂, вызывает деформации растяжения вдоль x₁ и сжатия вдоль x₂, а при смене полярности поля — наоборот. В перфорированном 2D-супракристалле класса m электрическое поле, приложенное вдоль оси x₁, вызывает продольные и поперечные деформации расширения/сжатия, а поле, приложенное в направлении x₂, — деформации сдвига в плоскости (x₁, x₂).

С учетом вида матриц (d_{ij}) и того, что для указанных классов симметрии ∂u₁/∂x₁ = -∂u₂/∂x₂, ∂u₁/∂x₂ = ∂u₂/∂x₁, уравнение пьезоэффекта (3) распадается на следующие уравнения:

$$P_2 = d_{22}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (4)$$

для класса 3m и

$$P_1 = d_{11}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (5)$$

$$P_2 = d_{23}c_{33} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \quad (6)$$

для класса m.

Значения независимых компонент вектора поляризации в выражениях (4)–(6) могут быть найдены соответственно как

$$P_2 = \frac{Zea}{S} \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad (7)$$

$$P_1 = \frac{Zea\sqrt{2}}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (8)$$

$$P_2 = \frac{Zea\sqrt{2}}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad (9)$$

где Z — число „оборванных“ электронных связей в элементарной ячейке, e — величина элементарного заряда, a — длина ребра супрарячейки, S — площадь элементарной ячейки. Выражения для этих параметров

приведены в табл. 1. Используя эти параметры и приравняв правые части выражений (4)–(6) и (7)–(9), получаем для независимых компонент матриц пьезомодулей следующие формулы:

$$d_{22} = F \frac{e}{l(c_{11} - c_{12})} \quad (10)$$

для класса 3m и

$$d_{11} = f \frac{e}{l(c_{11} - c_{12})}, \quad (11)$$

$$d_{23} = F \frac{e}{lc_{33}} \quad (12)$$

класса m. Здесь F — формфактор, определяемый параметрами структуры и приведенный в табл. 1. Вычисленные по формулам (10)–(12) значения пьезомодулей перфорированных графеноподобных 2D-супракристаллов представлены в табл. 2. Значения длины связи l и упругих жесткостей c₁₁, c₁₂, c₃₃ взяты из работ [5] и [4] соответственно.

Обсудим полученные результаты.

Использование в расчетах по формулам (10)–(12) упругих жесткостей, найденных для неперфорированных 2D-супракристаллов [4], строго говоря, неверно. Однако, поскольку при перфорации из девяти атомов (атомных комплексов), приходящихся на элементарную ячейку, удаляется только один, упругие свойства структуры в целом не должны сильно измениться. Тем не менее по этой причине в расчетных значениях пьезомодулей мы ограничились двумя значащими цифрами. Конечно, в дальнейшем необходимо будет найти упругие характеристики для перфорированных структур, используя строгие численные методы расчета. Но уже на этом этапе можно сделать некоторые сравнительные оценки величины пьезоэффекта в рассматриваемых графеноподобных 2D-супракристаллах с нарушающей центросимметричность периодической перфорацией.

Как видно из табл. 2, значения пьезомодуля d₂₂ в перфорированных графене (C)₆ и 2D-супракристаллах (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄ с sp²-гибридизацией на порядок меньше, чем в одном из лучших пьезоэлектриков — ниобате

Таблица 2. Расчетные значения независимых компонент матриц пьезомодулей графеноподобных перфорированных 2D-супракристаллов

Параметр	(C) ₆	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄	(C) ₄₄
l, Å	1.42	1.86	1.71	1.56	2.17	1.43
c ₁₁ , N/m	533	9.84	75.7	361	10.5	328
c ₁₂ , N/m	331	6.15	47.1	226	6.52	218
c ₃₃ , N/m						68
F	0.256	0.444	0.119	0.188	0.326	0.260
d ₂₂ , 10 ⁻¹¹ C/N	0.14	10	0.39	0.14	6.0	
d ₁₁ , 10 ⁻¹¹ C/N						0.26
d ₂₃ , 10 ⁻¹¹ C/N						0.43

лития (LiNbO_3), принадлежащем к тому же классу симметрии $3m$: $d_{22} = 2.07 \cdot 10^{-11}$ C/N [17]. В то же время в супракристаллах $(\text{C})_{63(6)}$ и $(\text{C})_{634}$ с sp^3 -гибридизацией этот пьезомодуль может превышать в несколько раз его значение для ниобата лития. Последнее обстоятельство объясняется меньшими значениями упругих жесткостей sp^3 -наноаллотропов по сравнению с sp^2 -наноаллотропами. Дело в том, что в sp^3 -наноаллотропах все четыре валентных электрона атома углерода связаны σ -связями в отличие от sp^2 -аллотропов, где таких связей только три. При соизмеримых значениях энергии металлизации ковалентная энергия в sp^3 -аллотропах выше (меньше по модулю). Это приводит к тому, что силовые константы, описывающие межатомное взаимодействие в sp^3 -аллотропах углерода, и их упругие жесткости меньше, чем в sp^2 -аллотропах [4]. В сочетании с более высоким формфактором (табл. 2), согласно формулам (10)–(12), это приводит к более высоким значениям пьезомодулей.

Следует также отметить, что 2D-супракристаллы с sp^2 -гибридизацией, как и графен, являются полуметаллами, поэтому для наблюдения в них пьезоэффекта нужно создать предварительно запрещенную зону. Ее можно создать, вырезая из 2D-листа наноленты определенной ширины и насыщая их границы водородом [18]. „Атомные дырки“ нужного профиля рекомендуется создавать при помощи пучка электронов высокой энергии [11].

Результаты работы могут быть использованы при проектировании и разработке пьезоэлектрических преобразователей для возбуждения и приема упругих волн в 2D-супракристаллах, а также наноразмерных датчиков давления [18], генераторов электрического напряжения [20] и других устройств нанoeлектроники.

Список литературы

- [1] Р.А. Браже, А.А. Каренин. Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки **18**, 2, 105 (2011).
- [2] Р.А. Браже. Физика супракристаллов. УлГТУ, Ульяновск (2012). 162 с.
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТТ **55**, 4, 813 (2013).
- [4] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 8, 1614 (2011).
- [5] Р.А. Браже, А.А. Каренин, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 7, 1406 (2011).
- [6] H. Jaffe, D.A. Berlincourt. Proc. IEEE **53**, 1372 (1965).
- [7] T.M. Reeder, D.K. Winslow. IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **17**, 11, 927 (1969).
- [8] Ю.А. Зюрюкин, В.И. Наянов, В.А. Полотнягин. РЭ **15**, 4, 797 (1970).
- [9] Ю.А. Зюрюкин, В.И. Наянов, В.А. Полотнягин. РЭ **15**, 5, 1059 (1970).
- [10] Р.А. Браже, М.А. Григорьев, В.И. Наянов, Г.И. Пылаева. Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника **6**, 35 (1973).
- [11] S. Chandratre, P. Sharma. Appl. Phys. Lett. **100**, 023114 (2012).
- [12] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, В.С. Нефедов. ФТТ **54**, 7, 1347 (2012).
- [13] Р.А. Браже, В.С. Нефедов. ФТТ **54**, 7, 1435 (2012).
- [14] Р.А. Браже, А.И. Кочаев. ФТТ **54**, 8, 1512 (2012).
- [15] 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.
- [16] Н.В. Переломова, М.М. Тагиева. Задачник по кристаллофизике. М. (1972). 288 с.
- [17] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [18] Л.А. Опеннов, А.И. Подливаев. ФТП **45**, 5, 644 (2011).
- [19] V. Morten, G. Decicco, M. Prudenziati. Sens. Actuators A **31**, 153 (1992).
- [20] R. Agrawal, H.D. Espinosa. Nano Lett. **11**, 2, 786 (2011).