

10,18

Пьезоэлектрические свойства 2D наноаллотропов нитрида бора

© Р.А. Браже, Д.А. Долгов

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: brazhe@ulstu.ru

Поступила в Редакцию 10 июня 2019 г.

В окончательной редакции 10 июня 2019 г.

Принята к публикации 8 июля 2019 г.

Вычислены независимые компоненты тензора пьезомодулей для различных 2D наноаллотропов нитрида бора. Суть предложенного приближенного метода расчета состояла в том, что эффективный дипольный момент элементарной ячейки 2D структуры, приведенный к единице площади, выражался через тензор упругих жесткостей и относительные деформации ячейки. Показано, что, помимо хорошо известного графеноподобного нитрида бора h-BN, практический интерес могут представлять и другие его гексагональные и тетрагональные наноаллотропы, обладающие более высокими, по сравнению с h-BN, пьезоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: нитрид бора, 2D наноаллотропы, тензор пьезомодулей, независимые компоненты.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48427.512

1. Введение

Несмотря на неугасающий интерес к исследованию уникальных упругих свойств графена [1–8] в последние несколько лет взоры многих исследователей обратились к не менее интересному 2D материалу — монослойному нитриду бора в его гексагональной модификации (h-BN) [9–14]. Имея такую же, что и графен (Gr), кристаллическую структуру с почти таким же расстоянием между атомами (1.42 Å у Gr и 1.45 Å у h-BN), последний, тем не менее, резко отличается от него по своим физическим свойствам.

Это различие связано с тем обстоятельством, что в структуре h-BN атомы трехвалентного бора, чередуясь с атомами пентавалентного азота, образуют не чисто ковалентные σ -связи, а частично ионные связи из-за смещения электронной плотности к более электроотрицательным атомам азота. Это приводит к разделению свободных и занятых энергетических состояний электронов, в результате чего возникает запрещенная зона шириной ~ 6 eV [14], и монослойный h-BN, в отличие от Gr, является не полуметаллом, а диэлектриком. Кроме того, при каждом атоме возникают три расположенных под углом 120° дипольных момента. При этом результирующая поляризация 2D структуры равна нулю, но при ее механических деформациях равновесие нарушается и возникает отличная от нуля поляризация. Таких образом, монослойный h-BN, как и другие 2D соединения типа $A^{III}B^V$ (BP, AlN, AlP, AlAs, GaN, GaP, GaAs и др.) должны быть пьезоэлектриками, что открывает широкие возможности их применения в нанoeлектронике и нанoeлектромеханических системах управления информацией. Использование естественных 2D пьезоэлектриков типа h-BN на практике значительно проще, чем искусственное придание пьезоэлектрических

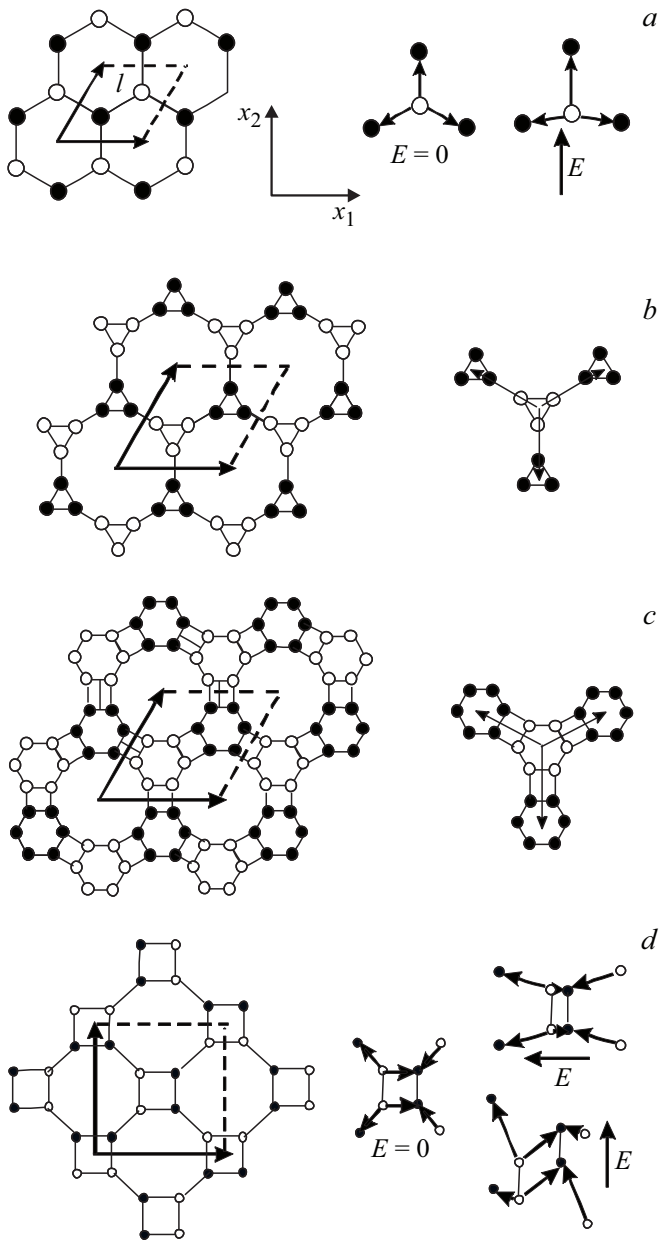
свойств графену путем нарушения центросимметричности его структуры перфорированием или допированием [15–18].

Целью настоящей работы является оценка численных значений независимых компонент тензора пьезомодулей для 2D наноаллотропов BN. К ним относится не только структурный аналог классического h-BN, но и аналоги теоретически предсказанных [19–21] додекатриграфена (C)₆₃₍₁₂₎, додекагексатетраграфена (C)₆₆₄ и октатетраграфена (октаграфена) (C)₄₄.

2. Исследуемые структуры и методы расчета

Все исследуемые структуры представлены на рисунке. В частности, для структуры (BN)₆ показано, что приложение внешнего электрического поля напряженности E в направлении оси x_2 приводит к деформации растяжения ячеек за счет смещения подрешеток бора и азота в противоположные стороны вдоль той же оси (прямой пьезоэффект). Наоборот, такая деформация приводит к отличному от нуля суммарному дипольному моменту в этом же направлении (обратный пьезоэффект). Аналогично, в случае структуры (BN)₄₄ внешнее электрическое поле, приложенное в направлении оси x_1 , вызывает такой же эффект, а поле, приложенное вдоль оси x_2 приводит к деформации сдвига в плоскости (x_1, x_2).

Величина соответствующего пьезомодуля d_{22} , описывающего рассмотренный эффект, была оценена в работе [14] путем DFT-вычислений и дала результат $d_{22} = 0.55 \cdot 10^{-12}$ C/N. Следует отметить, что недостатком метода DFT при его применении к новым структурам является невозможность адекватного зада-



Атомная структура, элементарная ячейка и схема дипольных моментов 2D наноаллотропов нитрида бора: классический гексагональный нитрид бора (BN)₆ или h-BN (a), додека-тринитрид бора (BN)₆₃₍₁₂₎ (b), додекагексатетранитрид бора BN₆₆₄ (c), и октагетранитрид бора BN₄₄ (d). Атомы бора и азота показаны темными и светлыми точками соответственно. Оси x_1, x_2 , кристаллофизической системы координат соответствуют выбранной ориентации структуры.

ния эффективного потенциала, в котором двигаются взаимодействующие валентные электроны, рассматриваемые как свободные (формализм Кона–Шэма). Поэтому невозможно оценить погрешность расчета без сравнения его с результатами, полученными на основе других методов или экспериментальным путем. Здесь мы предлагаем аналитический метод нахождения компонент тензора пьезомодулей d_{ijk} , основанный на выражении

вектора поляризации P_i через тензор механических напряжений t_{jk}

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

который, в свою очередь, в пределах закона Гука пропорционален относительной деформации

$$t_{jk} = \frac{1}{2} c_{jklm} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right), \quad (2)$$

где u_l, u_m — смещения по координатам x_m, x_l соответственно ($j, k, l, m = 1, 2$).

Закон Гука допускает возможность, лишь малых статических, либо гармонических деформаций элементарной ячейки в кристаллической структуре, когда c_{jklm} являются упругими жесткостями второго порядка (в матричном представлении). В случае статических деформаций мы имеем изотермические значения c_{jklm} , а в случае гармонических деформаций — адиабатические значения c_{jklm} , которые обычно превышают изотермические значения. Превышение будет тем более заметным, если колебания становятся ангармоническими, когда следует учитывать упругие жесткости третьего порядка и уравнение (2) переходит в нелинейное. Для многих практических приложений пьезоэффекта вполне достаточно знания упругих и пьезоэлектрических констант, измеренных в статическом режиме.

Наноаллотропы (BN)₆, (BN)₆₃₍₁₂₎, (BN)₆₆₄ принадлежат к классу симметрии $3m$, а (BN)₄₄ — к классу m . Матрицы упругих жесткостей (c_{ij}) и пьезомодулей (d_{ij}) для них имеет вид [17]:

класс $3m$	класс m
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -2d_{22} \\ -2d_{22} & d_{22} & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & d_{23} \end{pmatrix}_{(2)}$

Матричные обозначения тензоров c_{jklm} и d_{ijk} получены путем свертки по парам симметричных индексов в следующем виде: $11 \rightarrow 1; 22 \rightarrow 2; 12, 21 \rightarrow 3$. В круглых скобках справа от матриц указано число независимых компонент соответствующего тензора.

Производя в (1), (2) суммирование по повторяющимся индексам с учетом вида матриц c_{ij} и d_{ij} , получаем для класса $3m$

$$P_2 = 2d_{22}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad (3)$$

для класса m

$$P_1 = 2d_{11}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (4)$$

$$P_2 = 2d_{23}c_{33} \frac{\partial u_1}{\partial x_2}. \quad (5)$$

Таблица 1. Геометрические параметры, определяющие значения пьезомодулей 2D нанолотропов нитрида бора

Параметр	Z	l	S
$(\text{BN})_6$	1/3	a_{BN}	$\frac{3\sqrt{3}}{2} a_{\text{BN}}^2$
$(\text{BN})_{63(12)}$	1	$(1 + \frac{2\sqrt{3}}{3}) a_{\text{BN}}$	$\frac{3\sqrt{3}}{2} (1 + \frac{2\sqrt{3}}{2}) a_{\text{BN}}^2$
$(\text{BN})_{664}$	2	$(1 + \sqrt{3}) a_{\text{BN}}$	$\frac{3\sqrt{3}}{2} (1 + \sqrt{3}) a_{\text{BN}}^2$
$(\text{BN})_{44}$	2	a_{BN}	$(2 + \sqrt{2})^2 a_{\text{BN}}^2$

С другой стороны, полный дипольный момент, связанный с деформацией элементарной ячейки 2D кристаллической структуры, приходящийся на единицу площади, в случае нанолотропов класса $3m$,

$$P_2 = \frac{Zel}{S} \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad (6)$$

где Z — доля заряда одного знака, приходящегося на элементарную ячейку и участвующего в создании одного дипольного момента, e — элементарный заряд, l — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов (длина диполя), S — площадь элементарной ячейки. Для нанолотропов класса m имеем

$$P_1 = \frac{Zel}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (7)$$

$$P_2 = \frac{Zel}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_2}. \quad (8)$$

Приравнивая правые части выражений (3)–(5) и (6)–(8) для соответствующих классов симметрии, получаем для класса $3m$

$$d_{22} = \frac{1}{2} \frac{Zel}{S(c_{11} - c_{12})}, \quad (9)$$

а для класса m

$$d_{11} = \frac{1}{2} \frac{Zel}{S(c_{11} - c_{12})}, \quad (10)$$

$$d_{23} = \frac{1}{2} \frac{Zel}{S c_{33}}. \quad (11)$$

Выражения для параметров Z , l , S исследуемых нанолотропов нитрида бора представлены в табл. 1. Здесь a_{BN} — расстояние между атомами бора и азота.

Наиболее сложным моментом в расчете пьезомодулей исследуемых структур, в особенности, если они еще не получены экспериментально, является правильный выбор метода отыскания значений соответствующих компонент тензоров упругих жесткостей c_{ij} для их подстановки в формулы (9)–(11). Выше мы уже отмечали, что здесь нас, в первую очередь, интересуют статиче-

ские значения упругих констант, поскольку расчет их динамических значений требует учета многочисленных поправок, выбор которых довольно субъективен.

В связи с этим в данной работе мы ограничиваемся методом связывающих орбиталей Харрисона, модифицированным Давыдовым [22–24] для 2D структур, в том числе двухатомных с ковалентно-полярной связью. Этим методом мы находим константы центрального и нецентрального взаимодействия, которые затем используем в модели Китинга [25] по схеме, приложенной в [2], для нахождения упругих жесткостей второго порядка по формулам [2,26]

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right),$$

$$c_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right) \quad (12)$$

для класса симметрии $3m$ и

$$c_{11} = \frac{4(2\alpha + 3\beta)}{(1 + \sqrt{2})^2}, \quad c_{12} = \frac{4(2\alpha - \beta)}{(1 + \sqrt{2})^2},$$

$$c_{11} = \frac{2\alpha + \beta}{(1 + \sqrt{2})^2} \quad (13)$$

для класса симметрии m . Здесь α и β — константы центрального и нецентрального взаимодействия, которые мы приравняли соответственно k_0 и k_1 из работ Давыдова [27,28]. В работе [28] также введены относительные (по отношению к графену) константы соответствующих взаимодействий $K_0 = k_0(\text{AB})/k_0(\text{Gr})$ и $K_1 = k_1(\text{AB})/k_1(\text{Gr})$ для двухатомных 2D структур типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для BN $k_0 = 0.80$, $k_1 = 0.65$. Используя эти значения для графенов $(\text{C})_{63(12)}$, $(\text{C})_{664}$ и $(\text{C})_{44}$, для которых нами ранее были вычислены α и β [29], мы можем найти силовые константы также для 2D нанолотропов нитрида бора $(\text{BN})_{63(12)}$, $(\text{BN})_{664}$, $(\text{BN})_{44}$ и завершить задачу.

В табл. 2 представлены результаты оценочных расчетов силовых констант, независимых компонент матриц упругих жесткостей и пьезомодулей исследуемых 2D нанолотропов нитрида бора.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Анализируя полученные результаты, обратим внимание на то, что вычисленное нами из простых физических соображений значение пьезомодуля d_{22} для h-BN , или $(\text{BN})_6$ в наших обозначениях, практически совпадает с результатом, полученным в работе [14]. Это говорит, во-первых, о достоверности результатов и, во-вторых, о пригодности предложенного метода для оценки пьезоэлектрических свойств других, в том числе еще не синтезированных, а „нарисованных“ 2D нанолотропов других $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ соединений.

Таблица 2. Оценочные значения упругих и пьезоэлектрических характеристик 2D наноаллотропов нитрида бора

Параметр	(BN) ₆	(BN) ₆₃₍₁₂₎	(BN) ₆₆₄	(BN) ₄₄
a_{BN}	1.45	1.6	1.44	1.38
α , N/m	141	20.1	96.0	142
β , N/m	25.3	3.77	17.9	26.5
c_{11} , N/m	405	100	277	250
c_{12} , N/m	279	39.3	188	141
c_{33} , N/m	–	–	–	62.6
d_{22} , 10 ⁻¹² C/N	0.56	0.68	0.321	–
d_{11} , 10 ⁻¹² C/N	–	–	–	0.92
d_{23} , 10 ⁻¹² C/N	–	–	–	1.60

Примечание. Значения длины межатомной связи a_{NB} для (BN)₆₆₄ и (BN)₄₄ взяты из работы [30], а для (BN)₆₃₍₁₂₎ принято ориентировочные значения 1.6 Å, исходя из факта, что для 2D наноаллотропов углерода и нитрида бора $a_{\text{CC}} \approx a_{\text{BN}}$ с точностью до второй значащей цифры.

Для оценки статических, а так же квазигармонических значений пьезоэлектрических коэффициентов 2D наноаллотропов целесообразно использовать значения упругих жесткостей, вычисленные без вызывающих дополнительную жесткость поправок на энергию отталкивания, приходящуюся на одну связь, образованную орбиталями соседних атомов [24], при расчете силовых констант ковалентных связей и ангармонические эффекты.

Как видно из табл. 2, из рассмотренных 2D наноаллотропов нитрида бора несколько большими значениями пьезомодулей по сравнению с классическим монослойным h-BN должны обладать бор–азотные аналоги додекатриграфена (BN)₆₃₍₁₂₎ и октаграфена (BN)₄₄. В частности, у последнего материала пьезомодуль d_{22} превышает пьезомодуль d_{22} h-BN в 1.6 раза, а пьезомодуль d_{23} — в 2.9 раза. Кроме того, пьезомодуль d_{23} соответствует сдвиговым деформациям в плоскости (x_1, x_2) при приложении электрического поля вдоль оси x_2 . Это обстоятельство позволяет использовать монослойный (BN)₄₄ для изготовления пьезоэлектрических преобразователей в наноакустоэлектронных линиях задержки на сдвиговых упругих волнах. В связи с изложенным, целесообразно активизировать усилия по синтезу данного материала и его практическому использованию в наноэлектронике, пьезоэлектрических датчиках и наноэлектромеханических системах.

4. Заключение

Основным результатом работы является предложенный авторами аналитический подход к оценочным расчетам независимых компонент тензора пьезомодулей 2D наноаллотропов бинарных соединений типа A^{III}B^V

различной симметрии, в частности, нитрида бора. Данная методика позволяет без больших затрат машинного времени на *ab initio* расчеты получить адекватные значения пьезоэлектрических констант для двумерных кристаллических решеток, образованных химическими соединениями указанного типа, даже если они еще не получены экспериментально, а сконструированы пока лишь теоретически. Это дает возможность осуществлять целенаправленный синтез наиболее перспективных с точки зрения практических приложений 2D наноаллотропов определенной симметрии. Из монослойных наноаллотропов нитрида бора таковым в ближайшем будущем может стать бор–азотный аналог октаграфена (BN)₄₄, обладающий по нашим оценкам более сильным пьезоэффектом, чем классический монослойный h-BN. Более того, в нем возможны как продольный, так и поперечный пьезоэффекты.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, E. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 756 (2010).
- [3] V.M. Pereira, R.M. Ribeiro, N.M.R. Peres, A.H. Castro Neto. *Europhys. Lett.* **92**, 67001 (2011).
- [4] J.U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S.W. Lee, H. Cheong. *Phys. Rev. B* **83**, 081419 (2011).
- [5] Р.А. Браже, В.С. Нефедов. *ФТТ* **56**, 602 (2014).
- [6] Р.А. Браже, Д.Е. Дулов. *ФТТ* **56**, 2490 (2014).
- [7] Р.А. Браже, М.В. Литвиненко. *ЖТФ* **85**, 118 (2015).
- [8] Р.А. Браже, Р.М. Мефтахутдинов. *ЖТФ* **86**, 112 (2016).
- [9] Q. Peng, J. Wei, S. De. *Comput. Mater. Sci.* **56**, 11 (2012).
- [10] X. Zhao, L. Li, M. Zhao. *J. Phys.: Condens. Matter.* **26**, 095002 (2014).
- [11] T. Han, Y. Luo, C. Wang. *J. Phys.D.* **47**, 025303 (2014).
- [12] X. Li, J. Zhou, W. Gao. *Nanotechnology* **25**, 105701 (2014).
- [13] M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, H. Chacham. *Nanotechnology* **25**, 165705 (2014).
- [14] M. Droth, G. Burkard, V.M. Pereira. *Phys. Rev. B* **94**, 075404 (2016).
- [15] S. Chandratre, P. Sharma. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 023114 (2012).
- [16] M.T. Ong, E.J. Reed. *FCS Nano* **6**, 1387 (2012).
- [17] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. *ФТТ* **55**, 1809 (2013).
- [18] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. *ФТТ* **55**, 1979 (2013).
- [19] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B* **8**, 1879 (2011).
- [20] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 8, 1640 (2013).
- [21] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов, *ФТТ* **55**, 2464 (2013).
- [22] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. *ФТТ* **51**, 452 (2009).

- [23] С.Ю. Давыдов. ФТТ **51**, 2041 (2009).
- [24] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **57**, (2015).
- [25] P.N. Keating. Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
- [26] Р.А. Браже, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 1614 (2011).
- [27] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 172 (2010).
- [28] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, 392 (2016).
- [29] Р.А. Браже, А.А. Коренин, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 1406 (2011).
- [30] Р.А. Браже, А.А. Каренин. Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки **18**, 105 (2011).

Редактор К.В. Емцев