

10,12,18

Поперечные пьезо- и пирозлектрический эффекты в 2D-наноаллотропах нитрида бора, обусловленные риплообразованием

© Р.А. Браже, Д.А. Долгов

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: brazhe@ulstu.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2020 г.

В окончательной редакции 5 марта 2020 г.

Принята к публикации 17 марта 2020 г.

Показано, что образование риппов (ряби) в структуре 2D-наноаллотропов нитрида бора приводит к возникновению в них поперечных пьезо- и пирозлектрического эффектов с зависящими от температуры коэффициентами. Рассчитана величина этих коэффициентов для различных 2D-наноаллотропов нитрида бора. Показано, что вследствие малой высоты риппов поперечный пьезоэффект в рассматриваемых наноаллотропах на три порядка слабее продольного, в то время как пирозлектрический эффект вполне сравним с аналогичным эффектом во фторографанах и может найти практическое применение.

Ключевые слова: нитрид бора, 2D-наноаллотропы, пьезо- и пирозлектрический эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49612.046

1. Введение

Большой интерес для использования в наноэлектронике и наноэлектромеханических системах управления информацией представляют планарные и нанотубулярные кристаллические структуры, обладающие пьезоэлектрическими и пирозлектрическими свойствами. Они могут быть созданы на основе графена путем нарушения его centrosymmetry перфорированием или допированием электроположительными и электроотрицательными атомами [1–5]. Однако, в связи с технологическими трудностями серийного изготовления таких структур и большими экономическими затратами, более перспективным представляется использование в указанных целях наноаллотропов нитрида бора (BN) и других 2D-соединений типа $A^{III}B^V$, обладающих естественным пьезоэффектом [6–8]. Большой практический интерес представляет также использование пирозлектрических свойств гексагонального нитрида бора в составе нанокомпозитов [9].

В работе [7] были рассчитаны независимые компоненты тензора пьезомодулей, описывающих продольный пьезоэффект (в плоскости 2D-структуры) в различных 2D-наноаллотропах BN. Возникновение продольного пирозлектрического эффекта в таких наноструктурах возможно лишь при наличии градиентов температуры, что при их наномасштабных размерах практически нереализуемо.

Вместе с тем, как было показано в [5], нагревание 2D-кристаллических структур приводит к их гофрированию с образованием риппов (от англ. ripple — рябь). Изменение температуры вызывает изменение высоты риппов и изменение длины диполей, образованных частичной поляризованностью связей между атомами В и N.

Это, в свою очередь, вызывает изменение поляризованности структуры в направлении, перпендикулярном к ее поверхности, т.е. приводит к поперечному пирозлектрическому эффекту.

Целью данной работы является оценка численных значений компонент тензоров пьезоэлектрических и пирозлектрических коэффициентов, описывающие соответствующие явления вследствие риплообразования в различных 2D-наноаллотропах нитрида бора.

2. Исследуемые структуры, рипплы и методы расчета

Исследуемые структуры показаны на рис. 1, а строение возникающих при их нагревании риппов на рис. 2. Поляризованность структуры P_3 при некотором конечном значении температуры T

$$P_3(t) = \frac{Zeh}{S} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = c_{333} \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \quad (1)$$

где Z — число диполей в элементарной ячейке, S — ее площадь, e — элементарный заряд, h — высота риппов, u_3 — смещение частиц среды вдоль координаты x_3 (перпендикулярно поверхности структуры), c_{333} — соответствующая компонента тензора пьезоэлектрических коэффициентов (в матричных обозначениях e_{33}).

При изменении температуры относительная деформация структуры вдоль оси x_3 :

$$\frac{\partial u_3}{\partial x_3} = \alpha_{33} \Delta T, \quad (2)$$

где α_{33} — компонента тензора теплового расширения в данном направлении (в векторных обозначениях α_3).

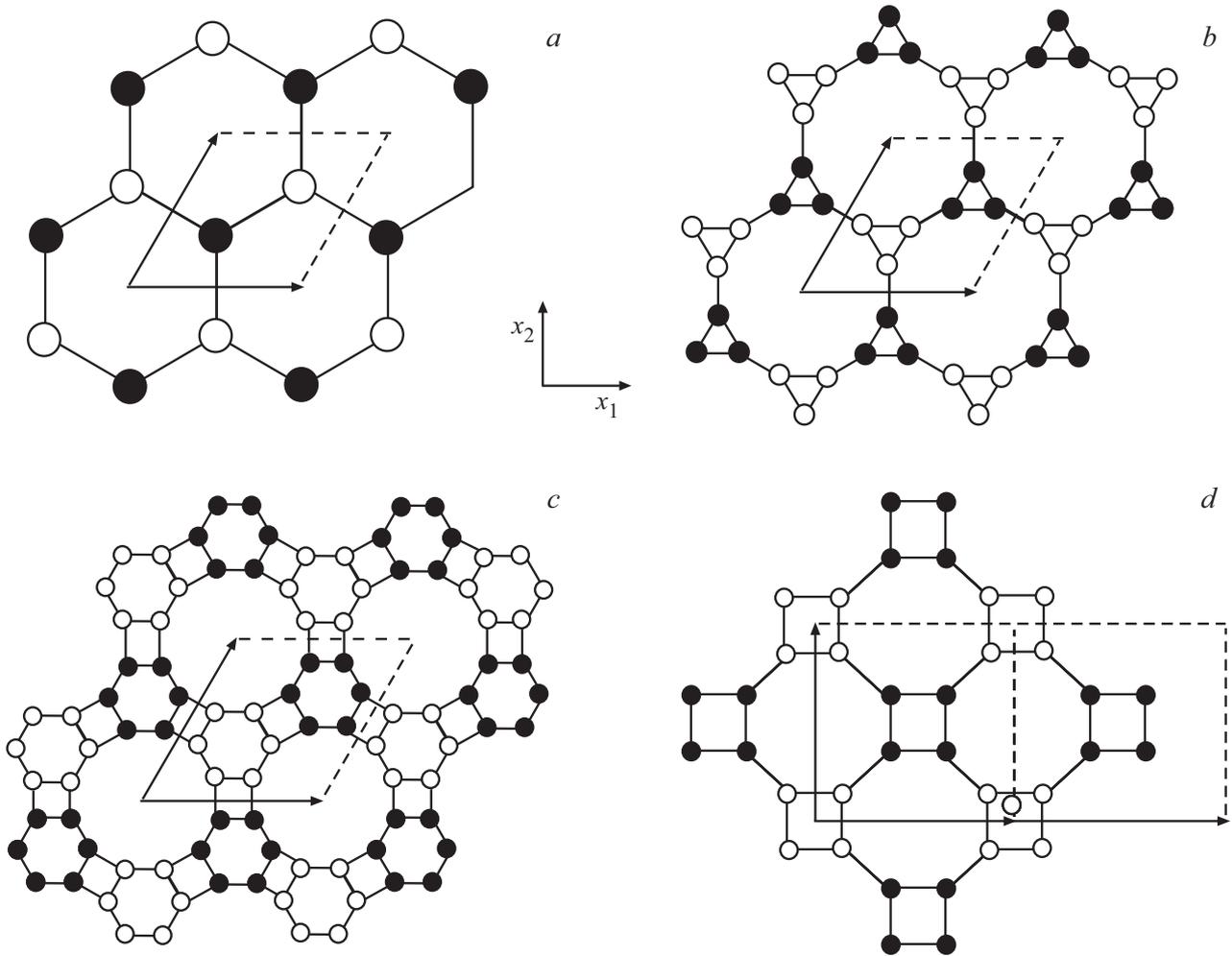


Рис. 1. Атомная структура с выделенной в ней элементарной ячейкой исследуемых 2D-наноаллотропов нитрида бора: *a* — $(\text{BN})_6$, *b* — $(\text{BN})_{63(12)}$, *c* — $(\text{BN})_{664}$, *d* — $(\text{BN})_{44}$.

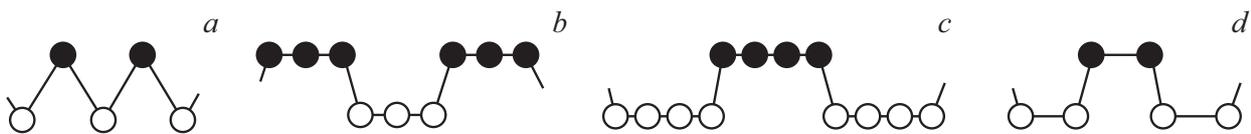


Рис. 2. Строение образующихся рипплов в 2D-наноаллотропах, изображенных на рис. 1. (Вид вдоль структуры): *a* — $(\text{BN})_6$, *b* — $(\text{BN})_{63(12)}$, *c* — $(\text{BN})_{664}$, *d* — $(\text{BN})_{44}$.

Уравнение поперечного пьезоэлектрического эффекта имеет вид

$$\Delta P_3 = \gamma_3 \Delta T, \tag{3}$$

где γ_3 — пьезоэлектрический коэффициент. С учетом (1), (2) уравнение (3) можно переписать в виде

$$\Delta P_3 = e_{33} \alpha_3 \Delta T. \tag{4}$$

Высоту рипплов h можно выразить через деформацию Δx_1 в плоскости атомной структуры, а саму величину Δx_1 через коэффициент теплового расширения (сжатия) α_1 в плоскости этой структуры (см. рис. 3). Поскольку

$\Delta x_1 \ll f_0$, где f_0 — характерный период структуры при температуре T_0 , когда рипплов еще нет, то

$$h \approx \sqrt{2f_0 \Delta x_1}.$$

С другой стороны,

$$\Delta x_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} f_0 = |\alpha_1| T f_0.$$

Тогда

$$h = f_0 \sqrt{2|\alpha_1| T}. \tag{5}$$

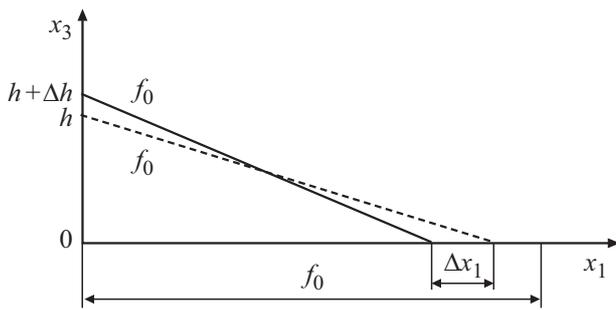


Рис. 3. Связь высоты рипплов с продольными деформациями структуры.

Отметим, что α_3 и α_1 имеют разные знаки, так как „вздутие“ 2D-структуры в направлении x_3 вызывается ее сжатием в продольном направлении x_1 .

Изменение высоты рипплов с температурой

$$\Delta h = \frac{\partial u_3}{\partial x_3} h = \alpha_3 \Delta T h.$$

С другой стороны

$$\Delta h = \frac{\alpha_1 f_0 \Delta T}{\sqrt{2|\alpha_1|T}}.$$

Откуда

$$\alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{2}T} \tag{6}$$

и не зависит от вида структуры.

Тогда, согласно (1)–(6),

$$e_{33}(T) = \frac{Ze}{S} f_0 \sqrt{2|\alpha_1|T}, \tag{7}$$

$$\gamma_3(T) = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{e_{33}(T)}{T}. \tag{8}$$

Входящая в выражения (7), (8) величина α_1 может быть найдена по методике, изложенной в работе [5]. При температурах выше и ниже температуры Дебая θ_D (см. Приложение)

$$\alpha_1(T \gg \theta_D) = \frac{Nk_B}{\alpha a_{BN}^2} \gamma;$$

$$\alpha_1(T \ll \theta_D) = 14.5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)_1^2 (T \gg \theta_D), \tag{9}$$

где N — число атомов в элементарной ячейке, k_B — постоянная Больцмана, α — константа центрального взаимодействия атомов, определяемая выражением [10,11]

$$\alpha = \frac{2}{a_{BN}^2} V_2 \left[1 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \tag{10}$$

a_{BN} — межатомное расстояние, V_2 и V_1 — соответственно ковалентная энергия σ -связи в sp^2 -наноаллотропах

$$V_2 = 3.26 \frac{h^2}{ma_{BN}^2}, \tag{11}$$

а V_1 — энергия металлизации, которую в данном случае удобно вычислить, найдя V_2 по формуле (11) и используя затем выражение (10), куда подставим α , вычисленные для рассматриваемых 2D-наноаллотропов в работе [12]. Заметим, что в выражении (10) мы для простоты пренебрегаем коэффициентом полярности σ -связи [11], что оправдано, как показано нами в [7,12], для квазиизотермических условий.

Входящая в (9) величины γ является усредненным по фононному спектру параметром Грюнайсена, который можно найти как [5,13]:

$$\gamma = \frac{2V_2}{\alpha a_{BN}^2} \left[2 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right]. \tag{12}$$

Подставляя (12) в (9) и используя выражения (7), (8), находим зависящие от температуры значения пьезоэлектрических и пирозлектрических констант для исследуемых 2D-наноаллотропов нитрида бора.

3. Обсуждение результаты и выводы

В табл. 1 представлены необходимые для расчетов геометрические параметры исследуемых 2D-наноаллотропов нитрида бора, а в табл. 2 результаты вычислений по формулам (7)–(12). Сравнивая их с результатами вычислений пьезоэлектрического коэффициента e_{33} и пирозлектрического коэффициента γ_3 , приведенными в работе [5] для фторографаноподобных 2D-наноаллотропов такой же симметрии: (FG–GH)₆, (FG–GH)₆₃₍₁₂₎, (FG–GH)₆₆₄, (FG–GH)₄₄, можно заметить, что обусловленная рипплообразованием и характеризующая поперечный пьезоэффект пьезоконстанта e_{33} в наноаллотропах (BN)₆, (BN)₆₃₍₁₂₎, (BN)₆₆₄, и (BN)₄₄ в целом на три порядка меньше. Это связано, в первую очередь, с очень малой высотой рипплов по сравнению с длиной диполей во фторографанах.

В то же время пирозлектрические коэффициенты γ_3 для 2D-наноаллотропов нитрида бора близки по вели-

Таблица 1. Геометрические параметры исследуемых 2D-наноаллотропов нитрида бора

Параметр	(BN) ₆	(BN) ₆₃₍₁₂₎	(BN) ₆₆₄	(BN) ₄₄
Z	1	3	6	4
a_{BN} , Å	1.45	1.6	1.44	1.38
f_0	$\frac{\sqrt{3}}{2} a_{BN}$	$\sqrt{3} a_{BN}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} a_{BN}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} a_{BN}$
S	$\frac{3\sqrt{3}}{2} a_{BN}^2$	$\frac{(2+\sqrt{3})^2}{2} a_{BN}^2$	$\frac{(3+\sqrt{3})^2}{2} a_{BN}^2$	$(1+\sqrt{2})^2 a_{BN}^2$

Таблица 2. Расчетные значения пьезоэлектрических и пирозэлектрических коэффициентов 2D-наноаллотропов нитрида бора при $T = 300$ К

Параметр	(BN) ₆	(BN) ₆₃₍₁₂₎	(BN) ₆₆₄	(BN) ₄₄
α , N/m	142	20.1	96.0	142
V_2 , eV	11.7	6.9	11.8	12.9
V_1 , eV	2.9	3.3	4.4	4.2
γ	2.3	5.2	2.9	2.5
$\alpha_1(T \gg \theta_D)$, 10^{-4} , K ⁻¹	0.21	8.4	2.4	1.0
$\alpha_1(T = 300$ К), 10^{-4} , K ⁻¹	0.16	129	15.6	3.77
$e_{33}(T = 300$ К), 10^{-13} C/m	1.19	69.6	17.4	17.7
$\gamma_3(T = 300$ К), 10^{-15} C/m · К	0.28	16.5	4.11	4.18

Константы центрального взаимодействия α взяты из работы [10].

чине к пирозэлектрическим коэффициентам соответствующих фторографанов. Это обусловлено тем, что, согласно (7), (8), e_{33} прямо пропорционально квадратному корню из температуры, а γ_3 обратно пропорционально ему же. Комнатная температура мала, чтобы создать такие же по величине дипольные моменты в элементарных ячейках 2D-нитридов бора, что и в ячейках фторографанов, но достаточна, чтобы привести к соизмеримому по величине пьезоэлектрическому эффекту в обоих классах наноаллотропов.

Заметим также, что для продольного пьезоэффекта в рассматриваемых наноструктурах величина пьезоэлектрического коэффициента $e_{22} = d_{22}c_{11}$, где d_{22} — соответствующая компонента тензора пьезомодулей в матричной форме, а c_{11} — компонента тензора упругих жесткостей, на три порядка выше, чем e_{33} . Например, для (BN)₆: $e_{22} = 0.56 \cdot 10^{-12}$ C/N · 405 N/m = $2.27 \cdot 10^{-10}$ C/m [7].

Что касается продольного пирозэлектрического эффекта, то, как отмечалось в п. 1, в рассматриваемых 2D-наноаллотропах нитрида бора он возможен лишь при наличии градиентов температуры в плоскости структуры.

Таким образом, для практического использования в различного рода датчиках для нанозлектромеханических систем управления у исследованных 2D-наноаллотропов нитрида бора могут представлять интерес их пирозэлектрические свойства. При этом следует принимать во внимание их зависимость от температуры.

В заключении отметим, что приведенные в табл. 2 результаты для пьезоэлектрических коэффициентов e_{33} носят оценочный характер, так как получены в предположении $T \ll \theta_D$, хотя в действительности имеет место случай $T \approx \theta_D$. При строгом подходе к задаче нужно учитывать также сложный характер элементарных ячеек рассматриваемых 2D-наноаллотропов, содержащих $N = 2Z$ атомов. В результате их фононный спектр будет содержать $2N$ ветвей, из которых 2 будут акустическими, а остальные $2(N - 1)$ — оптическими. Детальный расчет температурной зависимости теплоемкостей таких 2D-наноаллотропов, представляет самостоятельный

интерес. Возникающие при этом сложности не оправдывают включение подобных расчетов в данную работу, так как не повлияют существенным образом на порядок величины полученных результатов.

Приложение

Температура Дебая 2D-наноаллотропов может быть вычислена по формуле [14]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{8\pi \frac{n_2}{N \left(\frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2} \right)}}, \quad (\text{П1})$$

где $n_2 = N/S$ — поверхностная плотность атомов, которая может быть найдена как

$$n_2 = 2 \frac{\rho_2 N_A}{\mu_B + \mu_N}, \quad (\text{П2})$$

где ρ_2 — двумерная плотность материала наноаллотропа, N_A — число Авогадро, μ_B , μ_N — соответственно молярные массы бора и азота, а N — общее число атомов в элементарной ячейке. Скорости продольных и поперечных упругих волн v_L и v_T соответственно для исследуемых наноаллотропов находятся из следующих выражений [15]:

$$v_L = \sqrt{c_{11}/\rho_2}, \quad v_T = \sqrt{(c_{11} - c_{12})/(2\rho_2)} \quad (\text{П3})$$

для (BN)₆, (BN)₆₃₍₁₂₎, (BN)₆₆₄ и

$$v_L = \sqrt{c_{11}/\rho_2}, \quad v_{T \max} = \sqrt{(c_{33})/(\rho_2)} \quad (\text{П4})$$

для (BN)₄₄.

Подставляя (П2–П4) в (П1), получаем для температуры Дебая в соответствующих наноаллотропов следующие выражения:

$$\theta_D = \frac{4\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{\pi N_A}{N(\mu_B + \mu_N)} \frac{c_{11}(c_{11} - c_{12})}{3c_{11} - c_{12}}}, \quad (\text{П5})$$

$$\theta_D = \frac{4\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{\pi N_A}{N(\mu_B + \mu_N)} \frac{c_{11}c_{33}}{c_{11} + c_{33}}}. \quad (\text{П6})$$

Таблица 3. Значения температуры Дебая для 2D-наноаллотропов нитрида бора

Параметр	(BN) ₆	(BN) ₆₃₍₁₂₎	(BN) ₆₆₄	(BN) ₄₄
c_{11} , N/m	405	58.0	277	250
c_{12} , N/m	280	39.3	188	177
c_{33} , N/m	–	–	–	53.4
θ_D , К	1300	291	447	589

Значения c_{11} , c_{12} , c_{33} взяты из работы [10].

Используя значение упругих жесткостей для исследуемых наноаллотропов из работы [12] и выражения (П5), (П6) можно рассчитать соответствующие для этих наноаллотропов значения температуры Дебая (см. табл. 3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chandratre, P. Sharma, Appl. Phys. Lett. **100**, 023114 (2012).
- [2] M.T. Ong, E.J. Reed. FCS Nano **6**, 1387 (2012).
- [3] Р.А. Браже, А.И. Кочасев, А.А. Советкин. ФТТ **55**, 1809 (2013).
- [4] Р.А. Браже, А.И. Кочасев, А.А. Советкин. ФТТ **55**, 1979 (2013).
- [5] Р.А. Браже, Д.Е. Дулов. ФТТ **56**, 2490 (2014).
- [6] M. Droth, G. Burkard, V.M. Pereira. Phys. Rev. B **94**, 075404 (2016).
- [7] Р.А. Браже, Д.А. Долгов. ФТТ **61**, (2019).
- [8] P. Ares, T. Cea, M. Holwill, Y.B. Wang, R. Roldan, F. Guinea, D.V. Andreeva, L. Fumagalli, K.S. Novoselov, C. Woods. Adv. Matter. **32**, (2020).
- [9] Q. Wang, C.R. Bowen, R. Lewis, J. Chen, W. Lei, H. Zhang, M.-Y. Li, S. Jiang. Nano Energy **60**, (2019).
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, (2010).
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, (2013).
- [12] Р.А. Браже, Д.А. Долгов. Изв. вузов. Электроника **25**, (2020).
- [13] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **37**, (2011).
- [14] Р.А. Браже, В.С. Нефедов. ФТТ **54**, (2012).
- [15] Р.А. Браже, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, (2011).

Редактор К.В. Емцев