МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. А. Браже

ФИЗИКА СУПРАКРИСТАЛЛОВ

Ульяновск УлГТУ 2012

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры радиофизики и электроникиУльяновского государственного университета Д. И. Семенцов;д-р техн. наук, директор Ульяновского филиала Института радиотехникии электроники им. В. А. Котельникова РАН В. А. Сергеев.

Научный редактор

д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Физика» Ульяновского государственного технического университета Р. А. Браже.

Браже, Р. А.

Б 87 Физика супракристаллов / Р. А. Браже. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – 162 с.

ISBN 978-5-9795-1046-0

Изложены основы физики супракристаллов – нового класса пространственно периодических структур, в узлах кристаллической решетки которых расположены не атомы или ионы, а их симметрично организованные комплексы. Представлены атомные модели 2D- и 3Dсупракристаллов, а также нанотрубок, получаемых путем свертывания двумерных супракристаллических листов. Методами теории функционала плотности и сильной связи численно рассчитаны геометрические, энергетические, электрические, упругие и акустические свойства супракристаллов. Исследованы вопросы химической и физической сорбции в них водорода. Построены и исследованы математические модели явлений переноса в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах. Рассмотрены возможности практического применения супракристаллов в наноэлектронике, включая наноакустоэлектронику и наноакустооптику, и в водородной энергетике.

Монография предназначена для исследователей, занимающихся проблемами наноиндустрии, а также аспирантов и студентов, специализирующихся в данной области.

Печатается в авторской редакции.

УДК 539.22:548.12 ББК 22.37

© Браже Р. А., 2012 © Оформление. УлГТУ, 2012

ISBN 978-5-9795-1046-0

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных обозначений	5
Предисловие	9
Введение	12
Глава 1. 2D-супракристаллы	20
1.1. Строение и симметрия	20
1.2. Энергетические характеристики и устойчивость	25
1.3. Упругие свойства	27
1.4. Электрические свойства	33
1.5. Супракристаллические наноленты	35
1.6. Возможности практического применения	39
Глава 2. Супракристаллические нанотрубки	44
2.1. Типы и симметрия супракристаллических нано-	
трубок	44
2.2. Энергетические и электрические характеристики	48
2.3. Сравнение с планарными структурами	54
2.4. Возможности практического применения	55
Глава 3. 3D-супракристаллы	58
3.1. Строение и симметрия	58
3.2. Энергетические характеристики и устойчивость	61
3.3. Упругие свойства	63
3.4. Электрические свойства	65
3.5. Возможности практического применения	67
Глава 4. Упругие волны в супракристаллах	69
4.1. Чистые моды упругих волн	69
4.2. 3D-волновые поверхности	77
4.3. Упругие волны в 2D-супракристаллах	89
4.4. Изгибные волны в 2D-супракристаллах	95
4.5. Упругиие волны в 3D-супракристаллах	105
4.6. Возможности практического применения	108

Глава 5. Супракристаллические сорбенты водорода	110
5.1. Химическая сорбция водорода в планарных и нано-	
тубулярных структурах супракристаллических	110
5.2. Физическая сорбция водорода в планарных и нано-	
тубулярных структурах супракристаллических	113
5.3. Физическая сорбция водорода в 3D-супра-	
кристаллах	117
Глава 6. Явления переноса в супракристаллах	121
6.1. Математическая модель явлений переноса в пла-	
нарных и нанотубулярных супракристаллических структурах	121
6.2. Диффузия	123
6.3. Теплопроводность	125
6.4. Электропроводность	135
Заключение	139
Приложение I. Ненулевые элементы матрицы [$\vec{c}'_{\alpha 1 \gamma 1}$]	141
Приложение II. Упругие и электромеханические свойства	
продольных нормалей	141
Предметный указатель	147
Библиографический список	149

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

А – амплитуда упругой волны;

а-ускорение;

a^{*} – расстояние между ближайшими атомами, колеблющимися в противофазе;

*a*_{*αi*} – направляющие косинусы произвольной декартовой системы координат относительно кристаллофизических координат;

*C*₂ – двумерная молярная теплоемкость;

*с*_{*V*} – удельная теплоемкость при постоянном объеме;

*c*_{*ij*} – компоненты матрицы модулей упругости;

*c*_{*ijkl*} – тензор модулей упругости;

 $\bar{c}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор эффективных модулей упругости;

D – диаметр нанотрубки;

*D*₂ – двумерный модуль изгиба, коэффициент двумерной диффузии;

*D*_ζ – вектор индукции электрического поля;

Е – энергия одного моля вещества;

(Е) – средняя энергия осциллятора;

*E*₂ – двумерный модуль Юнга;

*E*_{atom} – энергия, приходящаяся на один атом;

*E*_b – энергия связи;

*E*_{*g*} – ширина запрещенной зоны;

 E_{ε} – вектор напряженности электрического поля;

е – элементарный заряд;

 e_{xx}, e_{yy}, e_{xy} – элементы тензора деформаций;

e_{nkl} – тензор пьезоэлектрических констант;

 $h, \hbar = h/(2\pi)$ – постоянная Планка;

і – число степеней свободы частицы;

 j_{dif} – плотность диффузионного тока;

 j_{drift} – плотность тока дрейфа;

 j_Q – плотность теплового потока;

k – волновое число, постоянная Больцмана;

*k*_α – коэффициент электромеханической связи;

 L_0 – длина слоя;

*L*_b – длина баллистичности;

l – длина связи;

М – момент изгибающей силы;

*m*₀ – масса свободного электрона;

m^{*} – эффективная масса носителя заряда;

N-число осцилляторов;

N_A – число Авогадро;

 N_c , N_v – эффективные числа состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно;

n₂ – двумерная концентрация частиц;

n_n, *n_p*, *n_i* – концентрация электронов, дырок и собственных носителей заряда соответственно;

Q – количество теплоты;

R – радиус инерции;

 \vec{r} – радиус-вектор;

S – площадь оболочки (слоя);

 $S_{\gamma\delta}$ – тензор упругих деформаций;

*s*₂ – удельная поверхность;

*s*_{*ij*} – компоненты матрицы упругих податливостей;

Т-абсолютная температура;

t – время;

U_f – групповая скорость изгибной волны;

u' – внутреннее смещение частицы по оси *x*;

 u_{α} – компонента вектора смещения частицы;

 $\langle u \rangle$ – средняя скорость дрейфа;

 V_1 , V_2 – энергия металлизации и ковалентная энергия соответственно;

(v) – средняя арифметическая скорость частицы;

v' – внутреннее смещение частицы по оси *y*;

v_L, *v_T* – скорости распространения продольных и поперечных упругих волн соответственно;

v_f – фазовая скорость изгибной волны;

W– ширина слоя;

W_C – энергия центрального межатомного взаимодействия;

*W*_{NC} – энергия нецентрального межатомного взаимодействия;

*W*_e – энергия заряда в электрическом поле;

W_T – тепловая составляющая энергии заряда;

 x_1, x_2, x_3 – кристаллофизические координаты;

α – константа центрального взаимодействия;

β – константа нецентрального взаимодействия;

Δ – оператор Лапласа;

 $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера;

є_{тп} – тензор диэлектрических проницаемостей;

 η_{pl} – предельная сорбционная емкость планарной структуры;

 η_{tub} – предельная сорбционная емкость нанотубулярной структуры;

Θ – угол хиральности нанотрубки;

 Θ_E – температура Эйнштейна;

Θ_D − температура Дебая;

к – кривизна изгиба;

*κ*₂ – коэффициент двумерной теплопроводности;

 $\Lambda_{\alpha\beta}$ – тензор Грина – Кристоффеля;

 $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега;

μ – молярная масса;

 $\mu_{\rm c}$ – подвижность носителей заряда;

 μ_n , μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно;

ν – число молей вещества;

 ρ – плотность среды;

*ρ*₂ – двумерная плотность;

 $ho_{\rm H}$ – плотность жидкого водорода;

 $\rho_{\rm C}$ – плотность углеродной структуры;

 σ – коэффициент Пуассона;

*σ*₂ – коэффициент двумерной электропроводности;

 $\sigma_{\rm H}$ – поверхностная плотность жидкого водорода;

 $\sigma_{\rm C}$ – поверхностная плотность углеродной структуры;

 $\sigma_{\alpha\beta}$ – тензор упругих натяжений;

(т) – время свободного пробега носителей заряда;

 τ_s – время спонтанного испускания фононов;

ф – электрический потенциал;

Ψ₁ – физическая величина, переносимая одной частицей в кинетических явлениях;

;

ω – частота упругой волны, частота колебаний осциллятора;

 ω_{max} – максимальная частота колебаний осциллятора.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Общеизвестно, что кристаллы – это твердые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку. В свою очередь, кристаллическую решетку можно разбить на так называемые элементарные ячейки, трансляцией которых по базисным направлениям можно построить всю решетку. Как показал еще в 1848 г. один из основателей кристаллографии, французский физик О. Браве, в трехмерном пространстве можно построить всего лишь 14 типов элементарных ячеек минимального объема. Они получили наименование ячеек Браве. Их можно сгруппировать в 7 сходноугольных систем – сингоний. Еще раньше, в 1830 г., немецкий ученый И. Ф. Гессель, основываясь на эмпирически найденных законах, установил, что возможны только 32 класса точечной симметрии кристаллов, определяющих их форму и физические свойства. К сожалению, работа Гесселя оказалась незамеченной его современниками, и через 37 лет российский академик А. В. Гадолин независимо пришел к тем же результатам, исходя из общих принципов строения кристаллических многогранников. Наконец, в 1890 г. выдающийся русский кристаллограф Е. С. Федоров, а годом позже, в 1891 г. немецкий математик А. Шенфлис показали, что существует всего 230 пространственных групп симметрии кристаллов, определяющих все возможные закономерности внутреннего расположения в них атомов. Итак, независимо от того, природный ли это кристалл или он получен искусственно, находится ли он на Земле или на какой-либо другой планете, он обязательно должен принадлежать к одной из 230 групп пространственной симметрии, одному из 32 классов точечной симметрии, к одной из 14 ячеек Браве и одной из 7 сингоний.

Существование двумерных кристаллов долгое время ставилось под сомнение. В 30-х гг. прошлого века Л. Д. Ландау и Р. Пайерлс показали, что бесконечно протяженные плоские атомные сетки термодинамически неустойчивы. Силы межатомного взаимодействия непременно должны сминать их в гармошку или сворачивать в трубку. Поэтому развитие дву-

мерной кристаллографии и двумерной кристаллофизики ограничивалось рассмотрением симметрии плоских мозаик и чисто умозрительных двумерных кристаллических решеток. Ситуация в корне изменилась в начале XXI в., когда в 2004 г. К. С. Новоселов, А. К. Гейм и др. экспериментально получили достаточно протяженные по площади двумерные слои графитового типа. Новый материал – графен – практически сразу же стал находить массу практических применений, благодаря своим исключительно интересным физическим свойствам: высочайшей прочности наряду невероятно большой упругостью, огромными значениями коэффициентов теплопроводности и электропроводности, а также других механических, электрических и оптических характеристик. Не случайно за свои работы по графену А. К. Гейм и К. С. Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 г. Получение графена стимулировало теоретические и экспериментальные исследования возможностей существования и синтеза новых двумерных кристаллических материалов и структур: кремниевых, бор-азотных и др.

Казалось бы, с чисто теоретической точки зрения ни в области двумерной, ни в области трехмерной кристаллографии ничего нового уже сделать нельзя – симметрия периодических атомных структур уже полностью и исчерпывающим образом описана. Однако в 1968 г. группой румынских ученых во главе с А. Т. Балабаном была теоретически доказана возможность существования и более сложных, чем графен, двумерных углеродных сетей, образующих структуры, состоящие из трех- и двенадцатиугольников, а также из четырех-, шести- и двенадцатиугольников. Их можно рассматривать, как двумерные кристаллы, образованные квадратными или шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся не отдельные атомы или ионы, а правильные многоугольники из них. Эта идея была частично подтверждена на практике в 2000 г. испанскими физиками Э. Терронесом и др., получившими и исследовавшими так называемые хаекелитные структуры – двумерные углеродные и бор-азотные планарные монослои, состоящие из пяти- и семиугольников, из пяти-, шести- и семиугольников, пяти-, шести- и восьмиугольников либо из четырех- и восьмиугольников. Наконец, в 2009 г. нами (Р. А. Браже и А. А. Каренин) была показана возможность существования нового класса двумерных и трехмерных пространственно периодических атомных структур – супракристаллов, отличающихся от классических кристаллов тем, что в узлах их кристаллической решетки находятся не отдельные атомы, а их симметрично организованные комплексы. Название было дано по аналогии с супрамолекулярной химией – химией надмолекулярных соединений: приставка «супра» происходит от лат. supra – «над» и отражает тот факт, что в этих новых кристаллах роль атомов в элементарной ячейке (супраячейке) играют надатомные структуры. При этом следует иметь в виду, что данное название не вполне эквивалентно содержанию понятия «супрамолекулярная химия». В супрамолекулярных соединениях связи между надмолекулярными комплексами Ван-дер-Ваальсовы или координационные, в нашем же случае – это чисто химические связи между валентными электронами.

Исследованию строения, симметрии и физических свойств супракристаллов и посвящена настоящая книга. Она ориентирована на специалистов в области индустрии наносистем, в частности, занимающихся компьютерным материаловедением, а также аспирантов и студентов, специализирующихся в области математического моделирования конденсированных сред и физических явлений.

При написании книги мною использованы результаты совместных исследований и публикаций с рядом своих бывших и нынешних аспирантов: А. А. Каренина, А. И. Кочаева, П. А. Арефьевой, И. С. Оленина, В. С. Нефедова, за что я выражаю им свою искреннюю признательность и благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

В природе существует огромное количество различных кристаллических структур, обладающих самыми разными физическими свойствами. Трудно перечислить также все искусственно синтезированные кристаллы со специально подобранными свойствами, представляющими интерес для практического применения. Возникает вопрос: зачем понадобилось придумывать более сложные по сравнению с обычными кристаллами искусственные субкристаллические (надкристаллические) структуры, доказывать их устойчивость и заниматься моделированием ожидаемых у них физических свойств? Разве возможности известных кристаллических сред при их использовании в технических устройствах уже исчерпаны? Кроме того, работы по практическому получению предлагаемых новых материалов, безусловно, будут весьма затратными с финансовой точки зрения.

Что касается последнего замечания, то новые высокотехнологичные отрасли промышленности всегда требуют огромных финансовых вложений. Далеко не каждая страна в мире имеет возможность наладить у себя производство радиоактивных изотопов, создание систем космического базирования, внедрение геномных и биоинженерных технологий. В равной мере это относится и к индустрии наносистем, в рамках которой проводятся исследования по созданию новых наноразмерных материалов и структур. Теоретическое предсказание, а затем и экспериментальное получение фуллеренов, углеродных и неуглеродных нанотрубок, графена, графана, хаекелитных структур, суперкубана и других трехмерных кристаллических наноматериалов ознаменовало собой настоящий прорыв в наноэлектронике, водородной энергетике и биомедицинских технологиях начала XXI века. В попытках сократить время, материальные затраты и финансовые расходы на синтез новых наноматериалов родилось и новое научное направление – компьютерное материаловедение, основанное на методах математического моделирования и численного расчета уравнений квантовой механики с целью прогностического выяснения стабильности, механических, электрических, тепловых и других свойств таких материалов. При этом используются методы молекулярной динамики, различные полуэмпирические методы (например, метод сильной связи), а также так называемые первопринципные (ab inicio) методы расчета (в частности, теория функционала плотности), под которые создан целый ряд пакетов прикладных программ, получивших широкое распространение.

Физика супракристаллов является частью науки о наноматериалах. Ей и посвящена данная книга. Она состоит из шести глав, заключения и двух приложений.

Во введении обосновывается актуальность тематики и раскрывается краткое содержание книги.

В первой главе говорится о графеноподобных двумерных супракристаллах. Описываются их строение, атомные модели и симметрия. Показано, что существует только 7 классов точечной симметрии таких кристаллов, допускающих трансляционную совместимость супракристаллической элементарной ячейки и принадлежащих к тетрагональной и гексагональной сингониям. Предложена система обозначений 2Dсупракристаллов, основанная на форме и симметрии их супраячеек.

Далее приводятся результаты компьютерного моделирования геометрических и энергетических характеристик 2D-супракристаллов с использованием программного пакета Abinit-5.8.4. Приведены расчетные значения длины связи, энергии, приходящейся на один атом и энергии, приходящейся на одну связь для 2D-супракристаллов, состоящих из из атомов углерода, кремния, бора и азота, серы. Показано, что все рассмотренные 2D-супракристаллы могут существовать при комнатной температуре, так как энергия их связей значительно превышает тепловую энергию. Более того, некоторые из таких супракристаллов должны быть даже более устойчивы, чем графен. В целом, наиболее устойчивыми являются 2D-супракристаллы составленные из атомов серы, а наименее устойчивы кремниевые структуры. В случае одних и тех же атомов наиболее устойчивы ячейки вложения. Это связано, по-видимому, с их большей устойчивостью к различным деформациям. Затем исследуются упругие характеристики 2D-супракристаллов, в частности, рассчитываются компоненты тензоров модулей упругости, выраженные через константы центрального и нецентрального взаимодействия атомов. Для вычисления последних использована оригинальная методика, основанная на отыскании энергии образования металлических связей через полную энергию связи, приходящуюся на одну связь.

В этой же главе приводятся результаты численного расчета с использованием пакета Abinit ширины запрещенной зоны рассматриваемых 2D-супракристаллов. Показано, что среди них имеются материалы, электрические свойства которых варьируются в широких пределах: от металлических до диэлектрических. Рассмотрены возможности получения из двумерных супракристаллических листов нанолент различного химического состава, симметрии, ширины, формы границ и, как следствие, разной электропроводности.

Завершается глава обсуждением возможностей практического применения 2D-супракристаллов в наноэлектронике и нанофотонике, водородной энергетике, химических датчиках, суперконденсаторах и микрохирургии.

Вторая глава книги посвящена исследованию возможностей создания супракристаллических нанотрубок путем сворачивания соответствующих супракристаллических листов в нанотубулярные структуры различной хиральности. Представлены результаты численного расчета энергетических и электрических характеристик таких нанотрубок в зависимости от их химического состава, диаметра и хиральности. Все расчеты проводились методом функционала плотности в приближении Хартри – Фока – Боголюбова с использованием результатов, полученных ранее в ходе компьютерного моделирования исходных супракристаллических структур.

Показано, что с уменьшением диаметра нанотрубок их энергетическая устойчивость увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Это соответствует известным данным по исследованию графеноподобных хаекелитных нанотрубок, являющихся ближайшими аналогами наших супракристаллических нанотубулярных структур. Выявлено также, что энергетические характеристики супракристаллических нанотрубок существенно зависят от их хиральности. Хотя сравнивать нанотрубки различной хиральности затруднительно, так как они имеют разные диаметры, во в целом наблюдаемая тенденция такая: при близких значениях диаметра креслоподобные (n, n)-трубки энергетически несколько более устойчивы, чем зигзагоподобные (n, 0)-трубки.

Установлено, что при больших значениях диаметра супракристаллической нанотрубки значение ее ширины запрещенной зоны будет близко, а при очень больших – совпадет со значением для соответствующей двумерной структуры. При уменьшении диаметра трубки зона запрещенных значений энергии резко сужается, но в целом не сильно отступает от динамики зоны графеновых нанотрубок. Этот факт можно объяснить перекрытием волновых функций атомов противоположных сторон нанотрубки, в результате чего в запрещенной зоне образуются разрешенные уровни энергии.

Показано, что наиболее стабильными, по сравнению с планарными структурами, являются углеродные супракристаллические нанотрубки. За ними следуют кремниевые, затем бор-азотные наннотрубки. Наименее стабильны супракристаллические нанотрубки, состоящие из атомов серы.

В завершающей части главы рассмотрены возможности практического применения супракристаллических нанотрубок в наноэлектронике, химических технологиях и водородной энергетике.

В третьей главе книги исследуются атомные модели, строение, симметрия и физические свойства трехмерных супракристаллов. Показано, трансляционная симметрия допускает существование 5 типов пространственных супраячеек, принадлежащих к кубической сингонии и относящихся к классам точечной симметрии 432 и m3m. Приведены результаты численного расчета длины связи, энергии, приходящейся на один атом, энергии, приходящейся на одну связь. Расчеты проводились для атомов углерода, принимающего в своих соединениях валентность 4, атомов серы, образующей среди прочих 4-, 5-, и 6-валентные связи, и атомов 5-валентного фосфора. Результаты расчета показывают, что энергии, приходящиеся на один атом, в 3D-супракристаллах и 2D-супракристаллах сравнимы. Энергия связи между атомами в трехмерных структурах всегда выше, чем в двумерных структурах, образованных тем же типом атомов, а сами 3D-супракристаллы термически устойчивее 2D-супракристаллов. Это обусловлено более плотной упаковкой атомов.

Исследованы упругие характеристики 3D-супракристалслов. Рассчитаны константы центрального и нецентрального взаимодействия атомов и компоненты тензора модулей упругости углеродного супракристалла типа (С)_{СТО}. Показано, что их значения несколько меньше, чем у алмаза, в силу более слабого межатомного взаимодействия в этой структуре.

Анализ результатов компьютерного моделирования электрических параметров трехмерных супракристаллов показывает, что лишь структура С_{СТО} проявляет свойства полупроводника. Все остальные исследованные типы 3D-супракристаллов являются диэлектриками.

Глава завершается обсуждением возможностей применения 3Dсупракристаллов в водородной энергетике, наноэлектронике и наномедицине.

Четвертая глава содержит результаты исследования процессов распространения упругих волн в супракристаллах. В первых разделах этой главы описаны оригинальные методы отыскания направлений распространения и поляризации чисто продольных и чисто поперечных упругих волн в произвольной анизотропной среде, допускающей существование пьезоэффекта, и реализующих эти методы программных продуктов. Один из предложенных методов основан на диагонализации коэффициентов волнового уравнения. Он позволяет получить весьма точные значении углов, задающих направления распространения и поляризации чистых мод упругих волн, и скоростей их распространения в рассматриваемых анизотропных средах, однако лишен наглядности. Другой метод, основанный на построении волновых поверхностей упругих волн, обладает большей наглядностью, но меньшей точностью. В совокупности оба метода полностью описывают акустические свойства кристаллов, а разработанные компьютерные программы автоматизируют эту задачу.

Разработанные методы затем применены к исследованию особенностей распространения упругих волн в 2D- и 3D-супракристаллах. Рассчитаны характеристики чисто продольных и чисто поперечных упругих волн, а также изгибных волн в углеродных 2D-супракристаллах. Показачто распространения волн HO, скорости упругих В углеродных *sp*²-наноаллотропах соизмеримы по величине с их скоростями в графене. Что касается двумерных углеродных sp^3 -наноаллотропов, то в них скорости распространения упругих волн в несколько раз меньше, чем в *sp*²-наноаллотропах углерода, что связано с их гораздо худшими упругими характеристиками. Фазовая изгибных 2Dскорости волн В супракристаллах в несколько раз меньше фазовых скоростей продольных и поперечных упругих волн в этих же структурах.

Далее приводятся результаты расчета характеристик чисто продольных и чисто поперечных упругих волн в 3D-супракристаллах, в частности, в углеродном супракристалле (C)_{сто}. Оказывается, что что скорости распространения упругих волн в этом супракристалле даже выше, чем в алмазе. Это объясняется тем, что при соизмеримой по сравнению с алмазом жесткости кристаллического каркаса он имеет гораздо меньшую плотность, т. е. является более рыхлым.

Глава заканчивается обсуждением возможностей применения 3Dсупракристаллов в водородной энергетике, нанобиологии, наномедицине и наноэлектронике, в частности, в наноакустике и наноакустооптике.

Пятая глава посвящена исследованию сорбционных свойств супракристаллов. Изучены химическая и физическая сорбция водорода в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах. Показано, что удельная поверхность графеноподобных и графаноподобных 2Dсупракристаллов может в несколько раз превышать удельную поверхность графена и графана, что обусловливает их большую по сравнению с ними сорбционную емкость по водороду. Показано также, что в случае физической сорбции все планарные углеродные супракристаллические структуры имеют сорбционную емкость по молекулярному водороду не хуже, а в некоторых случаях даже значительно более высокую, чем графен. Это объясняется большей, чем у графена, величиной удельной поверхности таких структур. Супракристаллические нанотрубки в ряде случаев имеют сорбционную емкость, превышающую сорбционную емкость графена более чем в три раза. С уменьшением диаметра нанотрубки ее сорбционная емкость ухудшается.

2D-супракристаллические наноаллотропы углерода (как планарные структуры, так и нанотрубки) обладают соизмеримой с графеном термической устойчивостью и могут существовать при комнатной температуре. Следовательно, рассмотренные углеродные супракристаллические наноразмерные структуры могут найти применение в накопителях водорода, используемых в водородной энергетике.

Сложнее обстоит дело с 3D-супракристаллами. Рассмотрение сорбционных свойств трехмерных супракристаллов, составленных из атомов углерода, серы и фосфора, показало, что предельное массовое содержание накопленного в них молекулярного водорода соизмеримо по величине с аналогичной характеристикой цеолитов. В связи с этим использование 3D-супракристаллов в водородной энергетике вряд ли имеет перспективы.

В шестой главе книги исследуются кинетические явления в супракристаллах. Построена математическая модель явлений переноса в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах. Рассмотрены следующие частные случаи: диффузия, теплопроводность, электропроводность.

Рассчитаны температурные зависимости теплоемкости углеродных планарных и нанотубулярных супракристаллических структур моноатомной толщины на основе моделей Эйнштейна и Дебая. Показано, что соответствующие температуры температура Эйнштейна и Дебая в таких структурах заметно ниже, чем в графене, причем для *sp*³-наноаллотропов углерода они ниже существенно, что объясняется их худшими упругими характеристиками.

18

Полученные результаты по теплоемкости использованы при построении теории теплопроводности супракристаллических слоев моноатомной толщины. На основе численных расчетов показано, что рассмотренные углеродные супракристаллические структуры по своей теплопроводности сильно уступают графену, особенно структуры с *sp*³гибридизацией атомов углерода.

Выведены выражения для двумерной электропроводности планарных и нанотубулярных супракристаллических структур, обладающих металлическими и полупроводниковыми свойствами. В случае полупроводниковых супракристаллов моноатомной толщины для расчета электропроводности необходимо найти вначале для соответствующего направления дрейфа носителей заряда следующие величины: ширину запрещенной зоны, эффективные массы и подвижности электронов и дырок. Это возможно, если для исследуемой структуры известно строение энергетических зон. При этом следует иметь в виду, что в общем случае электропроводность, подвижность и эффективная масса носителей заряда являются тензорами.

В заключении приводятся основные результаты, содержащиеся в книге, и обсуждаются перспективы развития супракристаллической тематики в рамках создания индустрии наносистем.

В приложении I приведены явные выражения для ненулевых элементов матрицы эффективных модулей упругости с учетом дополнительного пьезоэлектрического ужесточения в произвольной анизотропной пьезодиэлектрической среде.

В приложении II приведены расчеты направлений распространения и смещений частиц для чисто продольных и чисто поперечных упругих волн, распространяющихся в непьезоэлектрическом кристалле сапфира и пьезоэлектрическом кристалле ниобата лития. Рассчитаны также скорости распространения таких волн и коэффициенты электромеханической связи (в случае ниобата лития).

Книга снабжена предметным указателем и обширным библиографическим списком.

Глава 1

2D-СУПРАКРИСТАЛЛЫ

1.1. Строение и симметрия

Возможность существования двумерных (2D) кристаллических пленок долгое время ставилась под сомнение, ссылаясь на авторитет Л. Д. Ландау и Р. Пайерлса, показавших в 30-х гг. прошлого века, что силы межатомного взаимодействия неизбежно должны свернуть их в трубку или смять в гармошку [1, 2]. Однако в 2004 г. К. С. Новоселов и др. сумели получить приемлемые для исследования и практического использования монослои графена (рис. 1.1) простым отшелушиванием от графита при помощи обыкновенного скотча [3]. Затем были предложены и другие способы получения графена: термическим разложением SiC, химическим расслоением графита, под действием серной или соляной кислот, в растворе аммиака [4-6]. Обладая, по сравнению с кремнием, высокой термической устойчивостью, большей подвижностью электронов, особенностями строения энергетических зон электронных и дырочных состояний, графен представляется весьма перспективным материалом для наноэлектроники и нанофотоники [7–11]. Не случайно за свои работы по графену А. К. Гейм и К. С. Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 г.



Рис. 1.1. Структура графена

Большой интерес представляют также так называемые хаекелитные структуры [12–13] – двумерные углеродные и бор-азотные планарные монослои, состоящие из пяти- и семиугольников, из пяти-, шести- и семиугольников, пяти-, шести- и восьмиугольников либо из четырех- и восьмиугольников (рис. 1.2). Среди них встречаются металлические, полупроводниковые и диэлектрические структуры.



Рис. 1.2. Различные типы хаекелитных структур

Теоретически доказана возможность существования и более сложных, чем графен, 2D-углеродных сетей из sp^2 -гибридизированных атомов углерода [14, 15], образующих структуры, состоящие из трех- и двенадцатиугольников, четырех-, шести- и двенадцатиугольников (рис. 1.3). Их можно рассматривать, как двумерные кристаллы, образованные квадратными или шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся не отдельные атомы или ионы, а правильные многоугольники из атомов (ионов). Мы назвали такие атомные сети 2D-супракристаллами [16–18].



Рис. 1.3. Планарные структуры из *sp*²-гибридизированных атомов углерода

С геометрической точки зрения, 2D-супракристаллы представляют собой сетки Кеплера [19] – плоские мозаики, составленные только из правильных многоугольников (рис. 1.4). В их обозначении использованы символы Шлефли. Цифры указывают тип и число правильных многоугольников, сходящихся в одном узле и чередующихся друг с другом, а показатели степени соответствуют количеству одинаковых многоугольников. Из 11 возможных типов сеток Кеплера только 5 (3636, 3464, 48², 46 12, 3 12²) могут быть реализованы в строении супракристаллов. Это следует из необходимости обеспечить получение всей двумерной кристаллической решетки путем трансляции супраячейки вдоль двух базовых направлений на плоскости. При этом все связи между атомами должны быть эквивалентными.



Рис. 1.4. Сетки Кеплера

Рис. 1.5 иллюстрирует возможные типы супракристаллических ячеек, образующих 2D-супракристаллы. В силу одинаковости всех связей, они должны быть образованны либо одинаковыми атомами, либо атомами двух разных видов. Во втором случае гомогенные связи, как энергетически менее выгодные по сравнению с гетерогенными [20], должны отсутствовать.

Легко видеть, что, наряду со структурами, представленными на рис. 1.3, в строении 2D-супракристаллов реализуются также сетки Кеплера 3636 и 3464, соответствующие *sp*³-гибридизации атомных орбиталей и четырехвалентным химическим связям.



Рис. 1.5. Супраячейки 2D-супракристаллов и их обозначения

В принятых здесь обозначениях супраячеек 2D-супракристаллов буквы X или Y, стоящие в скобках, определяют символ химического элемента. Индексы за скобками располагаются в следующем порядке: первый индекс определяет вид супраячейки, последующие индексы описывают вид ячеек вложения. Сначала указывается количество сторон узловой ячейки, затем – то же самое у окружающих ячеек (если они существуют). В супраячейках (X)₆₃₍₆₎ и (X)₆₃₍₁₂₎ числа в скобках указывают вид многоугольника в центре ячейки.

Из рис. 1.5 легко заметить, что все 2D-супракристаллы принадлежат к тетрагональной и гексагональной сингониям, причем (XY)₄₄ – к классу 4, (X)₄₄ – к классу 4mm, (XY)₆₆₄ – к классу 6, остальные – к классу 6mm.

1.2. Энергетические характеристики и устойчивость

Как следует из вышеизложенного, 2D-супракристаллы являются обобщением обычных двумерных кристаллов типа графена. Более того, некоторые их типы (см. рис. 1.3) были теоретически предсказаны ранее [14, 15], а для типа (ХҮ)₄₄, отвечающего сетке Кеплера 48² (см. рис. 1.2, 1.5), были рассчитаны основные физические характеристики применительно к бор-азотной хаекелитной структуре (BN)₄₈ [13, 21].

Расчеты равновесной геометрии, энергетических, фононных и электронных свойств атомных структур в настоящее время успешно проводятся на основе теории функционала плотности (англ. density functional theory, DFT) - наиболее широко используемого и универсального метода в квантовой физике и квантовой химии [22]. При этом обычно используется приближение обобщенного градиента в параметризации Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [23]. Ввиду чрезвычайной громоздкости вычислений по данному методу используются программные средства, например, пакет ABINIT [24]. В этой программе применяется некоторый базисный набор плоских волн, задаваемый параметром сокращения кинетической энергии (так называемой энергии обрезания), и подбираются подходящие псевдопотенцилы. Для описания электронов атомного остова используют псевдопотенциалы, разработанные Труллье и Мартинсом [25], Вандербильтом [26] и др. Оптимизация атомных координат и параметров элементарной ячейки проводится с использованием метода BFGS [27] и продолжается до тех пор, пока силы, действующие на атомы, и механические напряжения в ячейке не становятся меньше некоторых заданных значений. Например, в работах [13, 21] эти минимальные значения составляли $2,5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å и $3 \cdot 10^{-3}$ ГПа соответственно. При этом в процессе оптимизации использовалось от 4 до 18 *k*-точек в зоне Бриллюэна. Для их генерации использовался метод Монкхорста – Пака [28]. Как было показано в [13, 21], дальнейшее увеличение числа *k*-точек нецелесообразно, так как приводит к изменению расчетных значений полной энергии структуры менее, чем на 1 мэВ, но существенно увеличивает затраты времени на вычисления.

Ниже представлены результаты компьютерного моделирования структуры и энергетических характеристик 2D-супракристаллов с использованием программного пакета Abinit-5.8.4 [24] и указанных методов. В табл. 1.1 приведены результаты оптимизации параметров супраячеек из рис. 1.5 и расчетные значения длины связи l, энергии E, приходящейся на один атом, энергии E_b , приходящейся на одну связь.

Таблица 1.1

Структура	l,Å	Е, эВ/атом	<i>Е</i> _{<i>b</i>} , эВ
(C) ₄₄	1,43	- 12,9	- 4,9
(Si) ₄₄	1,82	- 6,3	- 1,7
(S) ₄₄	1,51	- 15,6	- 3,4
(BN) ₄₄	1,38	- 10,2	- 2,3
$(C)_{63(6)}$	1,86	- 14,2	- 2,9
(Si) ₆₃₍₆₎	2,07	- 7,3	- 2,2
$(S)_{63(6)}$	1,11	- 17,2	- 5,0
$(C)_{63(12)}$	1,62	- 12,3	- 4,3
(Si) ₆₃₍₁₂₎	2,18	- 9,3	- 3,7
$(S)_{63(12)}$	1,08	- 17,8	- 5,6
(C) ₆₆₄	1,56	- 11,3	- 1,2
(Si) ₆₆₄	2,27	- 8,7	- 3,5
$(S)_{664}$	1,14	- 14,4	- 5,2
(BN) ₆₆₄	1,44	- 9,1	- 2,3
$(C)_{634}$	2,17	- 13,3	- 2,6
(Si) ₆₃₄	2,03	- 9,8	- 4,2
$(S)_{634}$	1,01	- 16,3	- 4,1

Геометрические и энергетические характеристики 2D-супракристаллов

Из табл. 1.1 видно, что все рассмотренные 2D-супракристаллы могут существовать при комнатной температуре, так как энергия их связей значительно превышает тепловую энергию. Рассчитанное по этой же методике значение E для графена: -13,5 эВ/атом. Отсюда следует, что углеродная 2D-структура типа (C)₆₃₍₆₎ является более устойчивой по сравнению с графеном, а структуры типов (C)₄₄, (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄ и (C)₆₃₄ – менее устойчивыми. В целом, наиболее устойчивыми являются 2D-супракристаллы составленные из атомов серы, а наименее устойчивы кремниевые структуры. В случае одних и тех же атомов наиболее устойчивыми являются структуры, содержащие треугольные ячейки вложения. Это связано, повидимому, с их большей устойчивостью к различным деформациям.

1.3. Упругие свойства

Ввиду исключительно большой механической жесткости графена [29] представляет интерес исследование упругих характеристик и других углеродных 2D-структур. Ниже приведены результаты расчета силовых констант для углеродных 2D-супракристаллов [30]. Основы используемого здесь метода были заложены в работах С. Ю. Давыдова [31–34]. Его суть сводится к выражению констант центрального и нецентрального взаимодействий через энергию системы, приходящуюся на один атом. В свою очередь, последняя выражается через энергию металлизации и ковалентную энергию.

В обозначениях, принятых в [33], ковалентная энергия

$$V_2 = \eta_2 \frac{\hbar^2}{m_0 l^2},$$
 (1.1)

где $\eta_2 = -3,26$ для sp^2 -орбитали и -3,22 для sp^3 -орбитали, \hbar – приведенная постоянная Планка, m_0 – масса свободного электрона, l – длина связи.

Особенностью использованного здесь подхода является вычисление энергии металлизации V_1 не через энергии *s*- и *p*-состояний, как в [33], поскольку их нахождение затруднительно из-за сложного характера гибридизации атомных орбиталей в супракристаллах, а из выражения для энергии связи на один атом [33]:

$$E_{atom} = -\frac{n_2}{3} |V_2| \left[1 + \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \qquad (1.2)$$

где n_2 – число ближайших соседей в 2D-структурах. Зная V_2 и E_{atom} , можно найти V_1 из (2):

$$|V_1| = \sqrt{\frac{3}{10n_2}} [V_2] |(3|E_{atom}| - n_2|V_2|)|^{1/2}.$$
 (1.3)

Определив *l* и E_{atom} , и вычислив $|V_1|$, $|V_2|$ по выражениям (1.1), (1.3), можно было найти константы центрального (α) и нецентрального взаимодействий (β) по следующим выражениям [33]:

$$\alpha = \frac{2}{l^2} \left[1 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right],$$
 (1.4)

$$\beta = \frac{\lambda}{3}\alpha,\tag{1.5}$$

где коэффициент λ выражается через матричные элементы оператора ковалентной энергии между соответствующими атомными волновыми функциями *s*- и *p*-состояний [32, 33, 35]. Для 2D-структур типа графена в работах [32, 33] принято значение $\lambda = 0,66$. Применительно к углеродным 2D-супракристаллам нами использовалось значение $\lambda = 0,69$ из [35]. Результаты вычислений сведены в табл. 1.2. Данные для графена (C)₆ цитируются по [33].

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	$(C)_{634}$
Гибридизация	sp^2	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2	sp ³
n_2	3	3	4	3	3	4
l, Å	1,42	1,43	1,86	1,71	1,56	2,17
$ E_{\text{atom}} $, $\Im B$	13,5	12,9	14,2	14,7	11,3	13,3
V ₂ , эВ	12,32	12,1	7,1	8,5	10,2	5,2
<i>V</i> ₁ , эВ	2,08	1,70	2,75	3,98	1,83	2,73
α, Н/м	177	177	3,27	25,1	120	3,47
β , Н/м	38,9	40,8	0,75	5,80	27,6	0,80

Параметры и результаты расчета для графена и углеродных 2D-супракристаллов

Из приведенных в табл. 1.2 результатов следует, что силовые константы, характеризующие взаимодействие атомов В углеродных 2D-супракристаллах, существенно зависят от их структуры и могут различаться в десятки раз. Закономерно, что sp^3 -наноаллотропы углерода, в отличие от sp^2 -аллотропов, отличаются наименьшими значениями силовых констант, так как все их четыре валентных электрона связаны в плоскости 2D-супракристалла сильными *σ*-связями. Соответственно, при соизмеримых значениях энергии металлизации, ковалентная энергия В sp^{3} -наноаллотропах выше (меньше по модулю), и из формул (1.4), (1.5) следует, что константы α и β в них меньше, чем в sp^2 -аллотропах углерода.

Следует отметить, что полученные расчетные зависимости силовых констант 2D-супракристаллов являются оценочными. Для их уточнения требуются экспериментальные данные по параметрам решетки, длине связей, модулям упругости соответствующих структур, которые пока отсутствуют. Однако представляющая практический интерес возможность варьировать в широких пределах структурные, электрические и механические характеристики 2D-наноразмерных материалов, состоящих из одного и того же базового химического элемента, может стимулировать работы по их синтезу.

Используя константы α, β и руководствуясь основанной на модели Китинга [36] схемой, предложенной Давыдовым в работе [34], можно оп-

Таблица 1.2

ределить упругие постоянные представленных в табл. 1.2 2D-супракристаллов [37]. При этом необходимо предварительно получить отсутствующие в [34] выражения через α и β для модулей упругости 2D-супракристалла типа (X)₄₄, принадлежащего к классу симметрии 4mm.

Соответствующая структура представлена на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Установка структуры (X)₄₄ относительно кристаллофизических осей *x*, *y*

Помещая начало координат в «нулевом» атомном комплексе, можно найти энергию центрального $W_{\rm C}$ и нецентрального $W_{\rm NC}$ взаимодействий по формулам, приведенным в работе [34]:

$$W_{C} = \frac{\alpha}{d^{2}} \sum_{i=1}^{4} \left(\vec{R}_{0i}^{2}\right)^{2}$$
(1.6)
$$W_{NC} = \frac{\beta}{d^{2}} \sum_{i=1}^{4} \left(\vec{R}_{0i} \vec{R}_{0j} - \vec{r}_{0i} \vec{r}_{0j}\right)^{2}.$$

Здесь α и β – константы центрального и нецентрального взаимодействий соответственно, d – длина ребра супраячейки (выражается через длину

связи), где $\vec{R}_{0i} = \vec{r}_{0i} + \delta \vec{r}_{0i}$, $\delta \vec{r}_{0i} = u_{0i}\vec{i} + v_{0i}\vec{j}$ – смещение *i*-го атомного комплекса при деформации решетки.

Координаты конца вектора смещения u_{0i} и v_{0i} по осям x и y соответственно имеют вид

$$u_{01} = u' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$u_{02} = u' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$u_{03} = u' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$u_{04} = u' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$v_{01} = v' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$v_{02} = v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$v_{03} = v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy},$$

$$v_{04} = v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}.$$
(1.7)

где u' и v' – внутренние смещения, а e_{xx} , e_{yy} , e_{xy} – компоненты тензора деформации.

Разложим (1.6) с учетом (1.7) в ряд по u_{0i} и v_{0i} , ограничившись членами второго порядка, затем минимизируем полную упругую энергию $W = W_{\rm C} + W_{\rm NC}$ по внутренним смещениям, полагая $\partial W/\partial u' = \partial W/\partial v' = 0$. Это даст нам выражение для плотности упругой энергии w = W/S в функции α , β , e_{xx} , e_{yy} , e_{xy} , где $S = d^2$ – площадь, приходящаяся на одну супраячейку. Его можно сравнить с соответствующим выражением для двумерной структуры класса 4mm из [38]:

$$w = \frac{1}{2}\lambda_{xxxx} \left(e_{xx}^2 + e_{xy}^2 \right) + \lambda_{xxyy} e_{xx} e_{yy} + 2\lambda_{xyxy} e_{xy}^2.$$
(1.8)

Так как в (1.8) $\lambda_{xxxx} = c_{11}$, $\lambda_{xxyy} = c_{12}$, $\lambda_{xyxy} = c_{33}$ [38], получаем выражение для отличных от нуля компонентов тензора модулей упругости для 2D-супракристалла типа (X)₄₄ в виде

$$c_{11} = \frac{4(2\alpha + 3\beta)}{\left(1 + \sqrt{2}\right)^2}, \quad c_{12} = \frac{4(2\alpha - \beta)}{\left(1 + \sqrt{2}\right)^2}, \quad c_{33} = \frac{2\alpha + \beta}{\left(1 + \sqrt{2}\right)^2}.$$
 (1.9)

Применение данной схемы к 2D-супракристаллам с гексагональной супраячейкой приводит к таким же выражениям для независимых модулей упругости, что и для графеноподобных систем [33]:

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

$$c_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Big(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \Big).$$
(1.10)

Рассчитанные по формулам (1.9), (1.10) и данным табл. 1.2 значения компонентов тензора модулей упругости для рассматриваемых супракристаллов представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
<i>c</i> ₁₁ , Н/м	533	328	9,84	75,7	361	10,5
<i>с</i> ₁₂ , Н/м	331	215	6,15	47,1	226	6,52
<i>c</i> ₃₃ , Н/м	—	68	—	_	—	_

Упругие постоянные углеродных 2D-супракристаллов

Из нее следует, что из всех рассмотренных углеродных 2D-структур наивысшими значениями упругих констант обладает графен. Упругие свойства двумерных sp^2 -наноаллотропов углерода значительно хуже, а sp^3 -наноаллотропы уступают в упругости и графену, и sp^2 -аллотропам более чем на порядок.

1.4. Электрические свойства

Поскольку кристаллическая решетка 2D-супракристаллов, как и обычных кристаллов, является периодической, то в приближении слабой связи можно считать, что на квазисвободные валентные электроны действует периодическое возмущающее электрическое поле. Волновые свойства таких электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле, приводят к образованию разрешенных и запрещенных зон энергии. Согласно зонной теории твердых тел [40], в зависимости от ширины запрещенной зоны, разделяющей верхнюю разрешенную зону, в которой находятся валентные электроны (валентную зону), и следующую за ней разрешенную зону (зону проводимости), все вещества делятся на металлы, полупроводники и диэлектрики. В металлах валентная зона заполнена электронами частично либо запрещенная зона отсутствует за счет касания с зоной проводимости или перекрытия с ней. Между полупроводниками и диэлектриками различие довольно условное. Принято считать [40], что в полупроводниках ширина запрещенной зоны не превышает 2÷3 эВ и при низкой температуре все энергетические состояния в валентной зоне заняты электронами. У диэлектриков ширина запрещенной зоны превышает 2÷3 эВ при сохранении остальных условий.

Программа ABINIT [24] позволяет находить ширину запрещенной зоны кристаллической структуры в зависимости от направления приложения электрического поля. На рис. 1.7. показаны правила выбора кристаллофизических направлений (через индексы Миллера) в супраячейках 2D-супракристаллов.



Рис. 1.7. Правила выбора кристаллографических направлений в 2D-супракристаллах с квадратными и шестиугольными супраячейками

Направления [10] и [01] эквивалентны и могут быть обозначены как (10). Аналогично направления $[2\overline{11}]$, $[\overline{121}]$ и $[\overline{112}]$ могут быть обозначены общим символом (2 $\overline{11}$), а [01 $\overline{1}$], $[\overline{101}]$, $[1\overline{10}]$ как (01 $\overline{1}$). Символы X и Y обозначают оси кристаллофизической системы координат, а *a*, *b* и *u* – оси кристаллографической системы координат.

В табл. 1.4 представлены результаты расчета ширины запрещенной зоны E_g для характерных направлений в 2D-супракристаллах из табл. 1.1. Из нее видно, что по отношению к прохождению электрического тока все рассматриваемые углеродные, кремниевые и бор-азотные структуры, кроме (Si)₆₆₄, (BN)₆₆₄, обнаруживают свойства полупроводников. Сера всегда образует диэлектрические 2D-структуры.

Во избежание недоразумений отметим, что найденные нами значения ширины запрещенной зоны для отдельных характерных направлений не обязательно совпадают с абсолютной шириной запрещенной зоны данного твердого тела, определяемой как минимальное в пределах первой зоны Бриллюэна расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны. Указанный минимум может оказаться и вне выбранного направления. Здесь приведены лишь минимальные расстояния между зоной проводимости и валентной зоной для соответствующих их сечений в пространстве волновых чисел.

Структура	$E_g^{\langle 10 \rangle}$, $\Im B$	$E_g^{\langle 11 \rangle},$ $ m { 3B}$	$E_g^{\langle 2\overline{11} \rangle}$, $\Im \mathbf{B}$	$E_g^{\langle 01\overline{1} \rangle}$, эB
(C) ₄₄	0,06	0,09		
(Si) ₄₄	0,80	0,93		
(S) ₄₄	2,10	2,70		
(BN) ₄₄	0,70	1,20		
$(C)_{63(6)}$			1,37	1,45
(Si) ₆₃₍₆₎			0,50	0,90
$(S)_{63(6)}$			2,20	3,30
$(C)_{63(12)}$			0,69	1,91
(Si) ₆₂₍₁₂₎			1,00	1,30
$(S)_{63(12)}$			2,40	3,60
(C) ₆₆₄			1,72	2,21
(Si) ₆₆₄			2,20	2,50
(S) ₆₆₄			6,10	8,20
(BN) ₆₆₄			2,00	2,50
(C) ₆₃₄			1,12	1,41
(Si) ₆₃₄			1,30	1,60
$(S)_{634}$			2,90	3,70

Расчетные значения ширины запрещенной зоны в 2D-супракристаллах

1.5. Супракристаллические наноленты

Под нанолентами понимают двумерные наноструктуры в виде плоских полосок шириной 10-100 нм и длиной до 100 мкм и более. Интерес исследователей к таким структурам возник в начале 2000-х гг., когда удалось создать металлоксидные (ZnO, SnO И дp.) И металлосилицидные (Ni_xSi_y, Fe_xSi_y, Cr_xSi_y и др.) наноленты [41, 42]. Примерно в те же годы [43] на основе кремнийорганических соединений, содержащих различные фенильные группы (Ph): [Si₆HPh₂], были созданы кремнийоранические наноленты [44]. Одним из наиболее интересных свойств [Si₆HPh₂]-нанолент является их фотопроводимость, что позволяет использовать их в производстве солнечных батарей [45].

Таблица 1.4

Настоящий бум вокруг нанолент начался в 2004 г., когда А. Гейм и К. Новоселов впервые получили графеновые наноленты [3, 5]. Атомы углерода в графене находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый из них образует прочные ковалентные σ -связи с тремя соседними атомами. Валентные π -электроны делокализованны и их орбитали, перекрываясь, образуют дополнительную π -связь. Делокализация π -электронов придает графеновым листам свойства металла [46]. Однако, благодаря квантоворазмерному эффекту, графеновые наноленты с границей в виде «кресла» обладают запрещенной зоной (т. е. являются полупроводниками), ширина которой тем больше, чем уже лента.

Поскольку теплопроводность графена на порядок выше, чем у меди, а подвижность электронов в нем на два порядка выше, чем в кремнии, то он рассматривается как весьма перспективный материал для сильноточной и быстродействующей электроники. По прогнозам исследовательской компании Lux Research [47] к 2020 г. графен и другие углеродные наноматериалы начнут вытеснять из электроники традиционно используемые в ней кремний и германий.

Как показано в работе [48], на основе 2D-супракристаллов можно создавать и более сложные, чем графен, двумерные углеродные и неуглеродные сети (нанолисты) и наноленты. На рис. 1.8-1.12 показаны различные способы раскроя супракристаллических листов на наноленты. Из них видно, что антисимметричные относительно осевой линии (напротив выступа располагается впадина) могут быть наноленты свернуты в нанотрубки [49]. Если сворачивать наноленту вокруг оси, не совпадающей с осью ленты, то получаются нанотрубки с углом хиральности, отличным от 0° и 45° (в случае квадратных супраячеек) или 30° (в случае шестиугольных супраячеек). Разумеется, кроме представленных на этих рисунках, могут быть выкроены наноленты и с более сложными границами. Особенно это касается нанолент с произвольными углами наклона к базисным векторам супракристаллической сетки. Но такие наноленты не комплементарны относительно своей осевой линии и не могут быть свернуты в нанотрубки.

36


Рис. 1.8. Супракристаллические листы и возможные типы нанолент (X)₄₄. Буквами НТ помечены ленты, которые могут быть свернуты в нанотрубки



Рис. 1.9. То же для структуры (X)₆₃₍₆₎



Рис. 1.10. То же для структуры (X)₆₃₍₁₂₎



Рис. 1.11. То же для структуры (X)₆₆₄



Рис. 1.12. То же для структуры (X)₆₃₄

Ширина запрещенной зоны супракристаллических нанолент зависит от формы краев наноленты и ее размеров, и отличается от значений, представленных В табл. 1.4. Поэтому необходимо использовать имеющиеся аналитические [4, 50-52] или численные [53] методы для ее строгого расчета. Вместе с тем, очевидно, что широкая вариативность этой величины обеспечивается подбором типа супракристаллической структуры, вида наноленты, ее ширины и выбором химических элементов, образующих соответствующую структуру. Исходя из этих соображений, можно надеяться, что супракристаллические наноленты, при условии их успешного синтеза, найдут широкое применение в наноэлектронике.

1.6. Возможности практического применения

Получение графена с его исключительно высокими прочностью, упругостью, электро- и теплопроводностью, хорошими сорбционными характеристиками и совместимостью с биологическими тканями сразу же привлекло внимание исследователей к изучению возможностей практического применения как самого графена, так и других двумерных кристаллических материалов.

Наноэлектроника и нанофотоника. Бесконечно протяженный графеновый лист обладает металлическими свойствами. Точнее, чистый графен является полуметаллом: ширина его запрещенной зоны, как было впервые показано еще в 1947 г. Уоллесом [54], равна нулю. При этом подвижность электронов в нем может достигать 2,0 м²/(B·c) в случае графеновой пленки на подложке и даже 20 м²/(В·с) в случае «подвешенного» графена [55]. Это почти в 6000 раз больше, чем в меди и на два порядка больше. Теплопроводность чем В кремнии. графена достигает 5·10³ Вт/(м·К) [56], что на порядок больше, чем у меди или серебра. Такая высокая подвижность носителей заряда в сочетании с большой теплопроводностью делает графен весьма привлекательным материалом для высокоточной и сверхвысокочастотной наноэлектроники.

Одно из возможных применений графена в наноэлектронике – это создание на его основе полевых транзисторов. В полевом транзисторе для управления проводимостью канала используется поперечное электрическое поле. Наличие эффекта управляющего поля в графене было установлено еще в одной из первых работ Новоселова и Гейма [3]. При огромной, по сравнению с кремнием, подвижностью носителей заряда графен в этом случае мог бы послужить материалом для создания гораздо более быстродействующих полевых транзисторов, чем имеющиеся кремниевые транзисторы. Однако отсутствие в графене запрещенной зоны не позволяет получить существенной разности в сопротивлении затвора такого транзистора при приложении к нему напряжения противоположной полярности.

Для создания в графене запрещенной зоны можно использовать квантово-размерный эффект. Его суть состоит в том, что при ограничении свободы перемещения носителей заряда в каком-либо одном или нескольких направлениях (т. е. при создании одномерной или многомерной потенциальной ямы) возникают дискретные уровни квантования. Они приподнимают зону проводимости над валентной зоной, в результате чего возникает запрещенная зона, тем более широкая, чем уже полоска графена. Так, например, для создания запрещенной зоны шириной в 26 мэВ, достаточной для перевода графена в частично непроводящее состояние при комнатной температуре, нужно вырезать из него наноленту шириной около 20 нм. Первый полевой транзистор с затвором такого типа, при изготовлении которого была использована стандартная электронная литография, был создан в 2007 г. [57], однако из-за больших токов утечки качество подобных приборов получается низким.

Недостатком диэлектризации графена путем вырезания из него узких, шириной ~ 10 нм, нанолент является сложность контроля ширины запрещенной зоны, которая очень чувствительна как к ширине наноленты, так и к форме ее границ («зигзаг» или «кресло»). Существуют и другие способы увеличения запрещенной зоны в графене. Один из них состоит в насыщении границ графеновой наноленты водородом, т. е. фактически в использовании не самого графена, а графана – квазидвумерного углеродного материала, существование которого было предсказано в 2007 г. [58] и который был успешно синтезирован в 2009 г. [59]. В отличие от графена, графан является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 5 эВ. Дальнейшее увеличение ширины запрещенной зоны в графане при вырезаемых уменьшении ширины ИЗ него нанолент исследовано Л. А. Опеновым и А. И. Подливаевым [60].

Недавно был предложен еще один способ получения достаточно широкой запрещенной зоны в графене – создание в нем сетчатой структуры с достаточно плотно периодически расположенными отверстиями [61]. Как оказалось, транзисторы из наносеток позволяют получить токи в 100 раз большие, чем транзисторы из простых графеновых нанолент. Похожий способ увеличения ширины запрещенной зоны в графеновых, а также в супракристаллических нанолентах – создание нанокружев – был предложен независимо нами в работе [62].

Проблема запрещенной зоны в 2D-структурах решается автоматически при использовании описанных в данной главе 2D-супракристаллических структур. Подбирая химический состав, тип симметрии, ширину и ориентацию супракристаллических нанолент, можно реализовать практически любой тип электропроводности: от металла до диэлектрика. В связи с этим, применение супракристаллических планарных структур в наноэлектронике представляется весьма перспективным.

Варьируемая ширина запрещенной зоны полупроводника является важным параметром для нанофотоники, поскольку позволяет создавать светодиоды и фотодиоды с широким спектром рабочих длин волн излучения. Уже созданы первые светодиоды на основе графена [63]. Использование в этих целях 2D-супракристаллических нанолент и нанокружев также может оказаться перспективным. В частности, возможность изменять ширину запрещенной зоны путем перехода в достаточно широкой супракристаллической наноленте постоянной ширины к другому типу кружевной структуры представляет собой удобный путь создания гетероструктур и гетеролазеров.

Водородная энергетика. Углеродные наноматериалы, в том числе графен, ряд исследователей рассматривает как перспективные сорбенты водорода для водородной энергетики [64, 65]. Согласно экспериментальным данным [66], сорбционная емкость наноструктур возрастает с ростом удельной поверхности, обратной поверхностной плотности структуры. 2D-супракристаллы, как правило, являются гораздо более пористыми материалами по сравнению с графеном. Кроме того, имеется возможность влиять на их сорбционные свойства подбором химического состава супракристаллической решетки. В связи с этим, использование супракристаллических наноструктурных сорбентов водорода представляется перспективным [67, 68]. При этом может применяться как физическая, так и химическая сорбция.

Химические датчики. Различные молекулы, например, H₂O, NO₂, NH₃, CO и др. могут присоединяться к поверхности графена. При этом они выступают как доноры или акцепторы, изменяя его электрическое сопротивление [69, 70]. Разные молекулы изменяют электропроводность графена в различной степени. Это позволяет использовать данное явление для создания газовых химических датчиков. Размеры сенсорных элементов

таких датчиков могут быть микроскопическими. Использование 2Dсупракристаллов в качестве сенсорных элементов в такого рода химических датчиках расширяет возможности их создания и диапазон анализируемых химических веществ.

Суперконденсаторы. В суперконденсаторах огромная емкость (до нескольких тысяч фарад) достигается увеличением площади электродов путем применения высокопористых материалов: нанопаст, углеродных нанотрубок, графена и т. п. Суперконденсаторы обладают малым временем, требуемым на перезарядку и выдерживают большое количество циклов заряда-разряда, что выгодно отличает их от химических источников энергии. При этом суперконденсаторы на графене имеют удельную энергоемкость ~ 32 Вт·ч/кг, что близко к энергоемкости свинцово-кислотных аккумуляторов [71]. Двумерные супракристаллы, обладающие металлическими свойствами, также могут быть рекомендованы к использованию в качестве покрытий для обкладок суперконденсаторов. Диэлектрические супракристаллы могут быть использованы в качестве изолирующих прослоек между обкладками суперконденсаторов ионисторного типа, способных пропускать электролит.

Микрохирургия. Состоящие из углерода биологически совместимые с организмом графеновые и супракристаллические наноленты и наносетки могут быть использованы в микрохиругргии. Это могут быть как имплантанты мышечных тканей, так и материалы для микроэлектродов, гибких транзисторных матриц и различных датчиков для борьбы с рядом заболеваний сердца и головного мозга.

Глава 2

СУПРАКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОТРУБКИ

2.1. Типы и симметрия супракристаллических нанотрубок

Как было показано в разделе 1.5, антисимметричные супракристаллические наноленты могут быть свернуты в нанотрубки (НТ). На рис. 1.8–1.12 такие наноленты были обозначены буквами НТ. Если ось, вокруг которой сворачивается нанолента, не совпадает с осью самой наноленты, то супраячеки в такой нанотрубке будут располагаться по спирали. Такие спирально закрученные НТ называются хиральными НТ.

Хиральность НТ задается парой символов (*n*, *m*), указывающих координаты ячейки, которая при сворачивании планарной структуры совпадает с ячейкой, находящейся в начале координат. Иногда хиральность задают указанием угла θ между направлением сворачивания НТ и направлением, в котором соседние ячейки имеют общую сторону. На рис. 2.1 это проиллюстрировано на примере сворачивания графенового листа в углеродную НТ. Направление сворачивания задано вектором \vec{R} , а перпендикулярные ему пунктирные линии ограничивают наноленту, из которой сворачивается НТ.

Прямые (нехиральные или ахиральные) НТ характеризуются индексами (n, 0) или (0, n) и (n, n). В случае углеродных НТ графенового типа они имеют специальные названия, указывающие на форму поперечного сечения трубки. НТ хиральности (n, 0) или (0, n) называются «зигзаг» (англ. *zigzag*), а НТ хиральности (n, n) – «кресло» (англ. *armchair*). Такие трубки изображены на рис. 2.2. Легко видеть, что при зеркальном отражении хиральная (n, m) НТ переходит в (m, n) НТ. Прямые нанотрубки либо переходят в себя (НТ типа «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота (НТ типа «зигзаг»).



Рис. 2.1. Из наноленты, ограниченной пунктирными линиями, получается нанотрубка хиральности (*n*, *m*)



Рис. 2.2. Характерные типы углеродных нанотрубок: «кресло», «зигзаг», хиральная НТ

В табл. 2.1 представлены параметры супракристаллических HT, а на рис. 2.3 показано их строение для хиральностей (*n*, *n*) и (*n*, 0) [49, 72].

Таблица 2.1

Вид	Обозначение	Диаметр	Угол
супраячейки	структуры	HT	хиральности
	(X) ₄₄	$D = \frac{(1+\sqrt{2})l}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2}$	$\theta = \operatorname{arctg} \frac{m}{n}$
	(X) ₆₃₍₆₎	$D = \frac{2l}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + mn}$	$\theta = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$
	(X) ₆₃₍₁₂₎	$D = \frac{(2+\sqrt{3})l}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\theta = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$
	(X) ₆₆₄	$D = \frac{(3 + \sqrt{3})l}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + n}$	$\theta = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}m}{2m+n}$
	(X) ₆₃₄	$D = \frac{(1+\sqrt{3})}{\pi} l\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\theta = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$

Геометрические параметры супракристаллических нанотрубок



Рис. 2.3. Супракристаллические нанотрубки

2.2. Энергетические и электрические характеристики

В табл. 2.2. представлены результаты численного расчета [72] (с использованием программного пакета ABINIT) следующих параметров супракристаллических HT: разницы энергий между тубулярной структурой $E_{\rm HT}$ и ее планарной основой $E_{\rm 2D}$, приходящейся на один атом; числа супраячеек, укладывающихся на окружности HT; ширины запрещенной зоны E_g . Числа в фигурных скобках соответствуют ширине запрещенной зоны плоского супракристаллического листа для данной структуры в направлении сворачивания.

Все расчеты проводились методом функционала плотности В приближении Хартри – Фока – Боголюбова с использованием результатов, полученных в ходе компьютерного моделирования исходных супракристаллических структур. Исходная симметрия в ходе расчета сохранялась. Число супраячеек, укладывающихся на длине окружности, бралось равным 6, 8, 9 и 11. Чем больше диаметр НТ, тем больше ее параметры приближаются к параметрам супракристаллического листа, из она была получена, и тем которого меньше ее энергетическая стабильность. Так, при рассмотрении НТ с числом ячеек на окружности, большим пятидесяти, программа выдает результат, совпадающий с результатом планарного прототипа. При задании значения числа ячеек пяти программа не находит устойчивого меньше варианта такой структуры. К тому же, при таких малых значениях диаметра будет большого нарушаться симметрия структуры вследствие слишком взаимного влияния противостоящих по диаметру атомов HT.

Во избежание недоразумений напомним, что нами используется обозначение хиральности, принятое в большинстве публикаций по НТ. В некоторых работах [73] встречается иной подход: угол хиральности задается не по отношению к направлению сворачивания, а по отношению к оси НТ. В этом случае хиральность (n, 0) соответствует конфигурации «кресло».

48

Таблица 2.2

	1		15	
Структура	Тип атомов,	$/E_{\rm HT}$ - $E_{\rm 2D}/,$	Число	E_g ,
	хиральность	эВ/атом	элементарных	эB
			ячеек на длине	
			окружности	
		0,076	(6)	0
	С	0,065	(8)	0
	(n, n)	0,062	(9)	0,27
		0,041	(11)	0,36
				{0,6}
		0,112	(6)	0
	С	0,098	(8)	0
	(<i>n</i> , 0)	0,086	(9)	0
		0,077	(11)	0,06
				{0,1}
		0,068	(6)	0
	Si	0,059	(8)	0,11
	(n, n)	0,051	(9)	0,29
		0,031	(11)	0,59
				{0,8}
		0,101	(6)	0
	Si	0,091	(8)	0,49
	(n, 0)	0,089	(9)	0,62
		0,073	(11)	0,85
(X) ₄₄ ,				{0,9}
$(XY)_{44}$		0,063	(6)	0,11
	B-N	0,051	(8)	0,31
	(n, n)	0,045	(9)	0,42
		0,028	(11)	0,63
				$\{0,7\}$
		0,097	(6)	0,50
	B-N	0,087	(8)	0,70
	(<i>n</i> , 0)	0,076	(9)	0,82
		0,069	(11)	0,97
				{1,2}
		0,045	(6)	1,51
	S	0,037	(8)	1,79
	(n, n)	0,032	(9)	2,02
		0,011	(11)	2,16
				{2,1}
		0,067	(6)	2,10
	S	0,056	(8)	2,50
	(<i>n</i> , 0)	0,047	(9)	2,60
		0,032	(11)	2,70
				{2,7}

Физические параметры супракристаллических нанотрубок

Структура	Тип атомов	$/E_{\rm HT}-E_{\rm 2D}/$	Число	E
Cipykiypu	хиральность	$\mathcal{B}_{\mathrm{HI}} \mathcal{B}_{\mathrm{2D}},$	элементарных	$\mathbf{B}_{g}^{p},$
	Апральность	5D/ diom	диеек на плине	50
			окружности	
		0.035	(6)	0.50
	С	0,035	(0)	0,50
	(n, n)	0,031	(0)	0,70
	(n, n)	0,030	(9)	1,00
		0,020	(11)	1,23
		0.024	(()	{1,4}
	0	0,034	(0)	0,97
		0,024	(8)	1,00
	(n, 0)	0,021	(9)	1,20
		0,018	(11)	1,37
				{1,5}
		0,027	(6)	0,67
	Si	0,025	(8)	0,83
	(n, n)	0,024	(9)	1,17
		0,017	(11)	1,33
$(X)_{63(6)}$				{1,5}
		0,028	(6)	1,12
	Si	0,026	(8)	1,18
	(n, 0)	0,026	(9)	1,60
		0,015	(11)	1,76
				{1,9}
	S	0,059	(6)	1,96
	(n, n)	0,036	(8)	2,30
		0,031	(9)	2,17
		0,023	(11)	2,2
				{2,2}
	S	0,060	(6)	1,96
	(n, 0)	0,047	(8)	2,30
		0,040	(9)	2,17
		0,033	(11)	2,2
		,	× /	{3,3}

Структура	Тип атомов,	$/E_{\rm HT}$ - $E_{\rm 2D}/,$	Число	E_{g}
	хиральность	эВ/атом	элементарных	эÅ
			ячеек на длине	
			окружности	
		0,057	(6)	0
	С	0,042	(8)	0,27
	(n, n)	0,035	(9)	0,38
		0,027	(11)	0,59
				{0,7}
		0,037	(6)	0,11
	С	0,033	(8)	0,19
	(<i>n</i> , 0)	0,031	(9)	0,44
		0,022	(11)	0,67
				{0,9}
		0,043	(6)	0
	Si	0,032	(8)	0,27
	(n, n)	0,027	(9)	0,38
		0,021	(11)	0,59
$(X)_{63(12)}$				{1,0}
		0,029	(6)	0,12
	Si	0,024	(8)	0,32
	(<i>n</i> , 0)	0,025	(9)	0,75
		0,019	(11)	1,15
				{1.3}
	S	0,059	(6)	2,16
	(n, n)	0,036	(8)	2,42
		0,031	(9)	2,71
		0,023	(11)	3,17
				{3,6}
	S	0,035	(6)	2,20
	(n, 0)	0,023	(8)	2,36
		0,017	(9)	2,56
		0,015	(11)	3,00
				{3,6}

Структура	Тип атомов.	$ E_{\rm HT}-E_{\rm 2D} $	Число	E_{a}
	хиральность	эВ/атом	элементарных	\overline{B}
	P		ячеек на ллине	
			окружности	
		0,062	(6)	0,08
	С	0,047	(8)	0,86
	(n, n)	0,034	(9)	1,28
		0,032	(11)	1,57
				{1,7}
		0,061	(6)	0,20
	С	0,044	(8)	0,90
	(<i>n</i> , 0)	0,034	(9)	1,40
		0,031	(11)	1,92
				{2,2}
		0,050	(6)	1,25
	Si	0,032	(8)	1,57
	(n, n)	0,028	(9)	1,89
		0,025	(11)	2,07
				{2,2}
		0,050	(6)	1,70
	Si	0,037	(8)	1,90
	(<i>n</i> , 0)	0,027	(9)	2,14
		0,024	(11)	2,17
$(X)_{664},$				{2,4}
$(XY)_{664}$		0,044	(6)	0,45
	B-N	0,037	(8)	0,62
	(n, n)	0,025	(9)	1,05
		0,021	(11)	1,42
				{2,0}
		0,042	(6)	1,25
	B-N	0,031	(8)	1,92
	(n, 0)	0,025	(9)	2,05
		0,020	(11)	2,18
				{2,5}
		0,012	(6)	3,20
	S	0,009	(8)	3,72
	(n, n)	0,007	(9)	4,21
		0,006	(11)	5,35
				{6,1}
		0,010	(6)	4,20
	S	0,009	(8)	4,62
	(<i>n</i> , 0)	0,008	(9)	2,21
		0,004	(11)	6,35
				{8,2}

Структура	Тип атомов,	$/E_{\rm HT}$ - $E_{\rm 2D}/,$	Число	$E_{g},$
	хиральность	эВ/атом	элементарных	эB
	_		ячеек на длине	
			окружности	
		0,054	(6)	0
	С	0,045	(8)	0,23
	(n, n)	0,034	(9)	0,83
		0,026	(11)	1,06
				{1,1}
		0,052	(6)	0,12
	С	0,047	(8)	0,73
	(<i>n</i> , 0)	0,023	(9)	1,00
		0,037	(11)	1,28
				{1,4}
		0,045	(6)	0,34
	Si	0,034	(8)	0,47
	(n, n)	0,027	(9)	0,78
		0,021	(11)	0,98
$(X)_{634}$				{1,3}
		0,042	(6)	0,47
	Si	0,037	(8)	0,56
	(<i>n</i> , 0)	0,031	(9)	0,82
		0,027	(11)	1,23
				{1,6}
	S	0,017	(6)	1,47
	(n, n)	0,012	(8)	1,76
		0,009	(9)	2,04
		0,007	(11)	2,23
				{2,9}
	S	0,033	(6)	2,00
	(n, 0)	0,029	(8)	2,70
		0,023	(9)	2,84
		0,021	(11)	3,20
				{3,7}

2.3. Сравнение с планарными структурами

Как видно из табл. 2.2, с уменьшением диаметра HT их энергетическая устойчивость увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Это соответствует известным данным по исследованию графеноподобных хаекелитных HT, являющихся ближайшими аналогами супракристаллических HT [13].

Характеристики НТ существенно зависят от их хиральности. Сравнивать НТ различной хиральности несколько затруднительно, так как они имеют разные диаметры. Но в целом, как видно из табл. 2.2, тенденция здесь такая: при близких значениях диаметра креслоподобные (n, n)трубки энергетически несколько более устойчивы, чем зигзагоподобные (n, 0)-трубки.

Для проверки этой тенденции было произведено сравнение устойчивости графеновых (n, n)- и (n, 0)-нанотрубок, для которых известны экспериментальные данные. В табл. 2.3 приведены энергетические характеристики графеновых трубок различной хиральности, анализ которых подтверждает сделанные выводы: с уменьшением диаметра HT ее устойчивость повышается; (n, n)-трубки более устойчивы, чем (n, 0)трубки.

Таблица 2.3

Хиральность	$/E_{\rm HT}$ - $E_{\rm 2D}/$,	$/E_{\rm HT}$ - $E_{\rm 2D}/,$	Ширина	Ширина
	эВ/атом	эВ/атом	запрещенной	запрещенной
	(эксперимент)	(расчет)	зоны _, эВ	зоны, эВ
			(эксперимент)	(расчет)
(20,0)	0,001	0,0	0	0
(12,0)	0,034	0,041	0	0
(10,0)	0,067	0,065	0	0
(10,10)	0,112	0,102	0	0,01
(8,0)	0,087	0,082	0	0
(6,0)	0,095	0,087	0	0

Сравнение физических характеристик гафеновых нанотрубок различной хиральности

В табл. 2.3 приведены также результаты численного расчета тех же самых характеристик с использованием программного пакета ABINIT и алгоритма, описанного в п. 2.2. Близость расчетных данных к экспериментально полученным значениям свидетельствует об адекватности используемого метода расчета.

Как следует из табл. 2.3 и теоретических исследований [73], все графеновые НТ типа «зигзаг» обладают металлическими свойствами. В направлении оси трубки у них ширина запрещенной зоны равна нулю. Графеновые НТ типа «кресло» обладают свойствами узкозонного полупроводника. При этом ширина их запрещенной зоны с уменьшением диаметра уменьшается.

Подобное зависимость электрических свойств от хиральности и диаметра присуща также и всем супракристллическим НТ. При больших значениях диаметра НТ значение ее ширины запрещенной зоны будет близко, а при очень больших – совпадет со значением для соответствующей двумерной структуры. При уменьшении диаметра НТ зона запрещенных энергий сужается довольно резко, но в целом не сильно отступает от динамики зоны графеновых нанотрубок. Уменьшение ширины запрещенной зоны можно объяснить перекрытием волновых функций атомов противоположных сторон нанотрубки, в результате чего в запрещенной зоне образуются разрешенные уровни энергии.

Наиболее стабильными, по сравнению с планарными структурами являются углеродные НТ. За ними следуют кремниевые НТ, затем боразотные. Наименее стабильны серные НТ.

2.4. Возможности практического применения

Высокая удельная поверхность, малые размеры, механическая прочность, термическая устойчивость, возможность управлять электрическими свойствами позволяют рассматривать НТ в качестве перспективных материалов для самых разных областей техники и технологии.

Наноэлектроника и нанофотоника. Как показано в работе [74], внедрение в НТ дефектов позволяет изменить ее хиральность и, как следствие – электропроводность. Например, внедрение в качестве дефекта пары пятиугольник – семиугольник изменяет углеродную трубку типа в (8, 0) на трубку типа (7, 1). Первая является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, а вторая – полуметаллом с шириной запрещенной зоны, равной нулю. В результате такая НТ с дефектом представляет собой гетеропереход полупроводник – металл. Внедрением в НТ дефектов получены также гетеропереходы типа полупроводник – полупроводник [75]. Подбирая различные дефекты, можно создавать гетеропереходы с разными скачками ширины запрещенной зоны. Такие гетеропереходы с рекордно малыми размерами могут найти применение в наноэлектронике создании нанодиодов, нанотранзисторов, при наносветодиодов и других элементов электронных цепей.

Наблюдаемая экспериментально в НТ автоэлектронная и термоэлектронная эмиссия [76] открывает возможность создания на их основе высокоэффективных низковольтных эмиттеров и низкотемпературных термоэмиттеров электронов.

Применение инкапсулирующих свойств нанотрубок. Супракристаллические НТ могут использоваться как в качестве носителя заполняющего ее материала, так в качестве изолирующей оболочки, предохраняющей этот материал от воздействия окружающей среды.

Одним из примеров такого рода является применение углеродных НТ для хранения газообразного водорода [77-79]. Такие накопители водорода представляются перспективными для использования в водородной энергетике, а также при создании экологически чистого безопасного автомобильного транспорта, работающего на водородном топливе. Поскольку удельная поверхность супракристаллических НТ в ряде случаев может превышать таковую для углеродных НТ, то их применение в водородной энергетике является весьма перспективным.

Обсуждается возможность применения НТ для хранения радиоактивных отходов. Такой способ их утилизации обладает тем

56

преимуществом по сравнению с традиционными способами захоронения, что радиоактивные материалы не будут вымываться подземными водами из хранилища.

HT быть Диэлектрические супракристаллические могут использованы для создания изолированных нанопроводов путем их обладающего заполнения расплавом высокой металла, электропроводностью (золота, серебра, алюминия или меди). Использование таких нанопроводов в электронных устройствах позволит уменьшить их минимальные размеры на один-два порядка, что приведет к уменьшению тепловых потерь и повышению быстродействия.

Глава 3

ЗD-СУПРАКРИСТАЛЛЫ

3.1. Строение и симметрия

Как было впервые показано в работе [18], наряду с двумерными супракристаллами возможно существование и их трехмерных аналогов – 3D-супракристаллов, под которыми мы будем понимать бесконечные трехмерные периодические структуры, в узлах кристаллической решетки которых находятся не отдельные атомы или ионы, а их симметричные ассоциаты. При этом расстояния между соседними атомами должны быть одинаковыми. Атомные ассоциаты, стоящие в узлах кристаллической решетки таких структур, должны иметь форму правильных или полуправильных многогранников – соответственно тел Платона или Архимеда [80, 81]. Основой структуры 3D-супракристаллов должна служить элементарная кубическая ячейка. Элементы строения таких супракристаллов показаны на рис. 3.1.

По аналогии с двумерными супракристаллами (см. п. 1.1) в случае трехмерных супракристаллических структур может быть использована похожая система обозначений. Буквы Х или Ү определяют символ химического элемента. Первый индекс «С» за скобкой определят вид супраячейки (кубическая). Последующие буквенные индексы обозначают вид правильного или полуправильного многогранника, образующего узловой элемент:

O-octahedron (октаэдр);

TO – truncated octahedron (усеченный октаэдр);

CO – cuboctahedron (кубооктаэдр);

RCO – rhombicubooctahedron (ромбокубооктаэдр).





 $(X)_{CO}$



Рис. 3.1. Супраячейка 3D-супракристаллов (вверху слева) и возможные типы узловых элементов. Обращенные к наблюдателю связующие кубы у неоктаэдрических элементов не показаны

Как и в случае с двумерными структурами, некоторые из трехмерных супракристаллов могут быть образованы двумя типами атомов. Однако следует помнить, что ограничение, рассмотренное в первой главе, также актуально и здесь. Единственной структурой удовлетворяющей этому ограничению, является структура (ХҮ)_{сто}.

На рис. 3.2 показана атомная модель фрагмента 3D-супракристалла (X)_{СТО}, а на рис 3.3 изображены проекции этой кристаллической структуры на основные кристаллографические плоскости.



Рис. 3.2. Атомная модель 3D-супракристалла типа (X)_{СТО}



Рис. 3.3. Различные проекции структуры, изображенной на рис. 3.2

Все 3D-супракристаллы принадлежат к кубической сингонии, причем (XY)_{СТО} – к классу 432, а остальные – к классу m3m.

Обратим внимание, что 3D-супракристаллы могут быть получены путем кристаллизации 4-, 5-, или 6-валентных атомов, в то время как для получения 2D-супракристаллов требуются 3- или 4-валентные атомы. Причем лишь структура (X)_{CO} может быть получена из 4-валентных атомов, например, из атомов углерода. Все остальные 3D-супракристаллы должны быть образованы кристаллизацией атомов большей валентности. Ниже рассмотрены трехмерные супракристаллы, образованные из атомов С, S и P. Структура (XY)_{CCO} требует кристаллизации 5-ти валентных атомов и, в частности, не может быть образована связкой бор – азот.

3.2. Энергетические характеристики и устойчивость

В табл. 3.1 представлены результаты оптимизации параметров супраячеек, представленных на рис. 3.1, и расчетные значения длины связи l, энергии E, приходящейся на один атом, энергии E_b , приходящейся на одну связь. Алгоритм и метод расчета описаны в разделе 1.2. В отличие от описания трансляций в случае двумерных структур, где они описывались посредством редуцированных координат, вводимых сообразно симметрии несущей ячейки, в случае трехмерных структур целесообразно описывать вектора примитивных трансляций через декартову систему координат. Ортогональность примитивных векторов трансляций позволяет совместить центр декартовой системы координат с центром супраячейки.

Расчеты проводились для атомов углерода, принимающего в своих соединениях валентность 4, атомов серы, образующей среди прочих 4-, 5-, и 6-валентные связи, и атомов 5-валентного фосфора.

Таблица 3.1

Структура	l, Å	Е, эВ/атом	$E_b,$ $\Im \mathbf{B}$
(S) _{CO}	1,75	- 11,21	- 5,7
(P) _{CO}	1,95	- 9,21	- 4,2
(C) _{CTO}	1,69	- 13,01	- 7,5
(S) _{CTO}	1,85	- 10,02	- 5,6
(S) _{CCO}	1,82	- 10,03	- 5,9
(S) _{CRCO}	1,83	- 10,01	- 5,7
(P) _{CRCO}	1,97	- 9,62	- 4,1

Геометрические параметры 3D-супракристаллов

Сравнивая результаты из табл. 1.1 и табл. 3.1, видим, что энергии, приходящиеся на один атом, в 3D-супракристаллах и 2D-супракристаллах сравнимы. Энергия связи между атомами в трехмерных структурах всегда выше, чем в двумерных структурах, образованных тем же типом атомов, а сами 3D-супракристаллы термически устойчивее 2D-супракристаллов. Это обусловлено более плотной упаковкой атомов. Расстояния между атомами в двух- и трехмерных супракристаллах приблизительно одинаковы. Разницу в энергии связи можно объяснить тем, что атомы двумерной структуры находятся в двумерной потенциальной яме, тогда как атомы трехмерных супракристаллов находятся в трехмерной потенциальной яме. Следовательно, двухмерные структуры более восприимчивы к продольным колебаниям и, как следствие, менее термически устойчивы.

Среди трехмерных супракристаллов наибольшей устойчивостью обладает структура (C)_{СТО}, но она уступает по устойчивости алмазу, и сравнима с устойчивостью фуллерена C₆₀ ($E_{C60} = -14,2$ эВ/атом), но меньше по модулю, что говорит о меньшей вероятности самоорганизации атомов в такую структуру. По прочности связи структура (С)_{Сто} сильно превосходит фуллерит, где молекулы фуллерена связаны слабыми Ван-дерваальсовыми силами, и сопоставима с энергией связи между атомами углерода, образующими сам фуллерен С₆₀, энергия связи которого составляет -8,2 эВ.

Наименее устойчивы структуры, образованные атомами фосфора. По энергетическим параметрам они ближе всего к его самому термодинамически стабильному черному аллотропу, хотя их стабильность ниже.

3.3. Упругие свойства

Используем описанную в п. 1.3 методику расчета упругих характеристик 2D-супракристаллов на 3D-супракристаллы, рассмотрев для примера структуру (С)_{СТО}. Это единственный тип 3D-супракристалла, который может быть построен из атомов углерода.

В супракристалле (С)_{СТО} каждый атом углерода имеет четыре ближайших соседа (*sp*³-гибридизация), и его ковалентная энергия может быть вычислена по формуле [33, 82]

$$V_2 = -3.22 \frac{\hbar^2}{m_0 l^2},\tag{3.1}$$

где смысл обозначений раскрыт в пояснениях к формуле (1.1). Энергия металлизации [33, 82] находится как

$$|V_1| = \sqrt{\frac{1}{15}} [|V_2|(3|E_{atom}| - 4|V_2|)]^{1/2}, \qquad (3.2)$$

где *E_{atom}* – энергия на один атом, вычисленная для структуры (С)_{СТО} на основе теории функционала плотности и представлена выше в табл. 3.1.

Силовые константы для центрального и нецентрального взаимодействий атомов углерода соответственно могут быть найдены как в [33, 82]:

$$\alpha = \frac{2}{l^2} |V_2| \left[1 - \frac{15}{4} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \tag{3.3}$$

$$\beta = \frac{\lambda}{3}\alpha,\tag{3.4}$$

где параметр λ вычисляется через матричные элементы оператора ковалентной энергии между соответствующими атомными волновыми функкциями *s*- и *p*-состояний. Его вычисление для супракристаллических структур вызывает значительные трудности. Поэтому для углеродного кубического супракристалла (С)_{СТО} мы здесь воспользуемся отношением $\beta/\alpha = 0,66$ для алмаза [36].

Выражения для компонент тензора упругих жесткостей в случае кристаллов кубической сингонии имеют вид [36]

$$c_{11} = \frac{\alpha + 3\beta}{4a}, \qquad c_{12} = \frac{\alpha - \beta}{4a}, \quad c_{44} = \frac{\alpha\beta}{a(\alpha + \beta)},$$
(3.5)

где 4а – постоянная решетки.

В табл. 3.2 представлены расчетные значения параметров, определяемых выражениями (3.1) –(3.5), для супракристалла (C)_{СТО} в сравнении с алмазом (C). Из нее следует, что рассчитанные по нашей модели значения упругих жесткостей алмаза близки к своим экспериментально найденным значениям [83] и значениям, вычисленным Китингом [36] на основе констант α и β , определенныхКиттелем [84] из экспериментальных данных. Значения упругих жесткостей исследуемого супракристалла (C)_{СТО} несколько меньше в силу более слабого межатомного взаимодействия в этой структуре.

Таблица 3	.2
-----------	----

Параметр	С (алмаз)	(C) _{CTO}
l, Å	1,54 [33]	1,69 [18]
4 <i>a</i> , Å	3,57	2,90 [18]
<i>E_{atom}</i> , эВ	15,9 [33]	13,0 [18]
<i>V</i> ₂ , эВ	10,35 [33]	8,61
<i>V</i> ₁ , эВ	2,08 [33]	1,62
α, Н/м	119 [33]; 129 [36]	83,6
eta, Н/м	78,5; 85 [36]	55,2
<i>c</i> ₁₁ , 10 ¹¹ Па	9,93; 10,73 [36, 83]	8,59
<i>c</i> ₁₂ , 10 ¹¹ Па	1,13; 1,25 [36, 83]	0,98
$c_{44}, 10^{11} \Pi a$	5,30; 5,76 [36, 83]	4,59

Результаты расчета упругих характеристик (С)_{СТО} в сравнении с алмазом

3.4. Электрические свойства

В отличие от двумерных наноструктур, тип проводимости трехмерных структур не играет столь важной роли, однако, подобно клатратам [85] трехмерные супракристаллы могут сочетать в себе ряд физических свойств в сочетаниях, не встречающихся у обычных кристаллов. Например, они имеют подобно клатратам высокую электропроводность и крайне низкую теплопроводность. Следует учесть, что это возможно только при условии металлической проводимости структуры, однако было показано, что легирование металлом молекул фуллерена придает ему металлическую проводимость. Предположительно тем же методом можно придать металлические свойства супракристаллам.

В табл. 3.3 представлены результаты расчета ширины запрещенной зоны *E_g* для 3D-супракристаллов. На рис. 3.4 приведены правила выбора и обозначения кристаллографических направлений в трехмерных кристаллах с кубической супраячейкой.





Таблица 3.3

Структура	$E_g^{<100>}$, $\Im\mathrm{B}$	$E_{g}^{<\!\!010\!\!>}$, эВ	$E_g^{<111>}$, эВ
(S) _{CO}	6,6	6,8	7,3
(P) _{CO}	3,2	4,0	4,4
(C) _{CTO}	1,1	1,2	1,6
(S) _{CTO}	6,4	6,6	6,8
(S) _{CCO}	6,3	6,5	6,8
(P) _{CRCO}	1,9	2,6	3,8

Электрические параметры 3D-супракристалов

Анализируя результаты компьютерного моделирования электрических параметров трехмерных супракристаллов, можно заметить, что лишь структура С_{СТО} проявляет свойства полупроводника. Как и ожидалось, наибольшее значение ширины запрещенной зоны имеют структуры составленные из атомов серы, наименьшее – структура, образованная атомами углерода. Ни один из рассмотренных трехмерных супракристаллов не может проявлять металлические свойства. Супракристаллы фосфора, как видно из табл. 3.3, обладают сильной электрической анизотропией. Следует отметить, что все рассмотренные супракристаллы в той или иной степени обладают анизотропией электрических свойств, но у супракристаллов серы и углерода она выражена слабее.

3.5. Возможности практического применения

Имея сравнимые с фуллеренами межатомные расстояния, 3Dсупракристаллы имеют меньшее значение длины ребра ячейки трансляции, чем фуллериты. Это приводит к возникновению физических и электрических свойств материала, отличных от свойств фуллеренов и фуллеритов. Так, все фуллерены представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0,9 до 1,5, а супракристаллы, в основном, проявляют диэлектрические свойства либо свойства полупроводника с большим значением ширины запрещенной зоны (структура C_{CTO}). В отличие от фуллеренов, являющихся макромолекулами, супракристаллы – кристаллические структуры, но, в отличие от фуллеритов, связи между узлами образованы не Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, а ковалентными силами. Эти отличительные особенности 3D-супракристаллов позволяют наметить ряд направлений их практического применения.

Водородная энергетика. Так же как планарные, нанотубулярные, фуллереноподобные и фуллеритоподобные наноматериалы, 3Dсупракристаллы вполне пригодны для хранения водорода. По сравнению с обычными трехмерными кристаллическими структурами они должны быть более рыхлыми, что позволяет существенно увеличить сорбционную емкость. Более подробно данные вопросы рассматриваются в главе 5.

Наноэлектроника, включая наноакустоэлектронику и наноакустооптику. Говоря о неуглеродных 3D-супраккристаллах, в первую очередь образованных атомами серы, стоит отметить, что они проявляют ярко выраженные диэлектрические свойства, не типичные для уже известных и полученных наноструктур похожего типа. Это существенно расширяет перспективы практического применения супракристаллов. Поскольку затухание ультразвуковых и гиперзвуковых волн в диэлектриках существенно меньше, чем в металлах и полупроводниках, диэлектрические супракристаллы могут найти широкое применение в наноакустоэлектронике. Вопросы распространения акустических волн в супракристаллах подробно рассмотрены в главе 4. Так как свет также хорошо распрростаняется лишь в диэлектрических средах, то такие материалы могут быть использованы в том числе при создании устройств наноакустооптики. Интересным свойством фосфорных супракристаллов является сильная пространственная анизотропия электрических свойств, что также может найти применение в наноэлектронике.

Наномедицина. Обладающие биологической совместимостью с тканями живого организма легкие и прочные углеродные и фосфорные 3D-супракристаллы могут найти применение в качестве материалов для изготовления эндопротезов. Это могут быть различные фрагменты костей скелета и суставов, которые в настоящее время изготовляют из нержавеющей стали и титана, в той или иной степени подверженных коррозии и выделению вредных для организма продуктов реакции с биологическими жидкостями.

Глава 4

УПРУГИЕ ВОЛНЫ В СУПРАКРИСТАЛЛАХ

4.1. Чистые моды упругих волн

В произвольном направлении в анизотропной среде могут распространяться, в общем случае, три упругие волны: одна квазипродольная и две квазипоперечные [86]. Практический интерес представляют чистые моды упругих волн, поскольку в них направления волнового и лучевого векторов совпадают. Совокупность одной продольной и двух поперечных чистых мод, распространяющихся вдоль одной прямой, принято называть продольной нормалью. Поперечной нормалью является такое направление, вдоль которого распространяется одна поперечная волна, а две другие являются квазипродольной и квазипоперечной. Метод отыскания продольных нормалей был разработан Ф. Е. Боргнисом [87] в 1955 г., а впоследствии (в 1965 г.) усовершенствован К. Браггером [88]. Позднее, в 1968 г. З. Р. Чанг [89] представил метод отыскания поперечных нормалей в кристаллах некоторых классов симметрии. Данные методы позволяют правильно отыскивать направления продольных и поперечных нормалей лишь для непьезоэлектрических кристаллов. Поправки для случая пьезоэлектрических кристаллов были сделаны В. Н. Любимовым в 1969 г. [90].

Наконец, Р. А. Браже и др. [91] в 1975 г. предложили общий метод отыскания продольных и поперечных нормалей в кристаллах произвольной симметрии, в том числе пьезоэлектрических, основанный на диагонализации коэффициентов волнового уравнения. Получаемые при этом системы нелинейных уравнений оказались настолько сложны, что средства вычислительной техники того периода не позволили авторам реализовать свой метод в полной мере. Недавно этот пробел был восполнен [92, 93].

Будем рассматривать плоские упругие волны в неограниченной анизотропной непроводящей, в общем случае пьезоэлектрической, среде, используя адиабатическое приближение. Предполагаем, что магнитные эффекты отсутствуют, а электромеханические поля являются квазистатическими. Кристалл считается электрически разомкнутым.

В принятых допущениях уравнения состояния пьезоэлектрической среды в произвольной подвижной ортогональной системе координат (x'_1, x'_2, x'_3) можно записать в виде:

$$\sigma_{\alpha\beta}' = c_{ijkl} a_{\alpha i} a_{\beta j} a_{\gamma k} a_{\delta l} S_{\gamma\delta}' - e_{mij} a_{\alpha i} a_{\beta j} a_{\varepsilon m} E_{\varepsilon}' , \qquad (4.1)$$

$$D'_{\varsigma} = \varepsilon_{mn} a_{\varsigma n} a_{\varepsilon m} E'_{\varepsilon} + e_{nkl} a_{\varsigma n} a_{\gamma k} a_{\delta l} S'_{\gamma \delta}.$$
(4.2)

Здесь $\sigma'_{\alpha\beta}$ и $S'_{\gamma\delta}$ обозначают тензоры упругих натяжений и деформаций, а ε_{mn} , e_{nkl} и c_{ijkl} представляют собой тензоры диэлектрических проницаемостей, пьезоконстант и модулей упругости, E'_{ε} и D'_{ζ} являются векторами напряженности и индукции электрического поля соответственно. Символы «*a*» с двумя нижними индексами представляют собой направляющие косинусы подвижной системы координат относительно кристаллофизической системы координат (x_1, x_2, x_3), причем греческие индексы соответствуют подвижным осям, а латинские – кристаллофизические.

Исключая E'_{ζ} из системы уравнений (4.1), (4.2) и подставляя $\sigma'_{\alpha\beta}$ в уравнение упруго деформированной среды

$$\rho \frac{\partial^2 u'_{\alpha}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \sigma'_{\alpha\beta}}{\partial {x'_1}^2},\tag{4.3}$$

инвариантное относительно преобразований координат, при условиях $\nabla \vec{D} = 0$, $\nabla \times \vec{E} = 0$ для плоских упругих волн, распространяющихся в произвольном направлении x'_1 , получаем следующее волновое уравнение:

$$\rho \frac{\partial^2 u'_{\alpha}}{\partial t^2} = \left(c'_{\alpha 1\gamma 1} + \frac{e'_{1\gamma 1} e'_{1\alpha 1}}{\varepsilon'_{11}} \right) \frac{\partial^2 u'_{\gamma}}{\partial x'_{1}^2}.$$
(4.4)

Здесь компоненты вектора смещения частиц

$$u'_{\alpha} = a_{\alpha i} u_i, \, u'_{\gamma} = a_{\gamma k} u_k, \tag{4.5}$$

компоненты тензора модулей упругости

$$c'_{\alpha 1\gamma 1} = a_{\alpha i} a_{1j} a_{\gamma k} a_{1l} c_{ijkl}, \qquad (4.6)$$

а компоненты ранее введенных тензоров диэлектрических проницаемостей и пьезоконстант

$$\varepsilon_{11}' = a_{1m} a_{1n} \varepsilon_{mn}, \tag{4.7}$$

$$e'_{1\gamma 1} = a_{1n}a_{\gamma k}a_{1l}e_{nkl}, \ e'_{1\alpha 1} = a_{1m}a_{\alpha i}a_{1l}e_{mij}.$$
(4.8)

Стоящие в круглых скобках коэффициенты уравнения (4.4) образуют действительную симметричную матрицу эффективных модулей упругости, в общем случае «ужесточенных» за счет пьезоэффекта. Эта матрица может быть приведена к диагональному или неполному диагональному виду с помощью преобразования подобия с действительной ортогональной преобразующей матрицей, элементами которой являются направляющие косинусы преобразования координат. Обозначив эффективные модули упругости как

$$\overline{c}'_{\alpha 1\gamma 1} = c'_{\alpha 1\gamma 1} + \frac{e'_{1\gamma 1}e'_{1\alpha 1}}{\varepsilon'_{11}},$$
(4.9)

представим соответствующую матрицу в виде

$$\begin{bmatrix} \vec{c}_{\alpha 1 \gamma 1} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{c}_{1111} & \vec{c}_{1121} & \vec{c}_{1131} \\ \vec{c}_{2111} & \vec{c}_{2121} & \vec{c}_{2131} \\ \vec{c}_{3111} & \vec{c}_{3121} & \vec{c}_{3131} \end{pmatrix}.$$
 (4.10)

Элементы матрицы (4.10) выражаются по формуле, аналогичной (4.6) через ужесточенные модули упругости \overline{c}_{ijkl} и девять направляющих косинусов: a_{11} , a_{12} , a_{13} , a_{21} , a_{22} , a_{23} , a_{31} , a_{32} , a_{33} , которые связаны между собой соотношениями ортогональности

$$a_{\alpha i}a_{\beta i} = \delta_{\alpha\beta},\tag{4.11}$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ является символом Кронекера. Так как матрица (4.10) симметричная, то независимых элементов в ней только шесть. Ввиду их громоздкости, они представлены в прил. I.

Продольные нормали. В случае продольных нормалей ось x'_1 совмещается с направлением распространения и поляризации чисто продольной волны, а оси x'_2 и x'_3 совпадают с направлениями поляризации двух чисто поперечных волн, распространяющихся в том же направлении, что и продольная волна. При этом все недиагональные элементы матрицы (4.10) обращаются в нуль:

$$\vec{c}_{1121}' = \vec{c}_{2111}' = 0,
\vec{c}_{1131}' = \vec{c}_{3111}' = 0,
\vec{c}_{2131}' = \vec{c}_{3121}' = 0.$$
(4.12)

Направление распространения всех трех волн определяется направляющими косинусами a_{11} , a_{12} , a_{13} . Направления поляризации двух чисто поперечных волн определяются направляющими косинусами a_{21} , a_{22} , a_{23} и a_{31} , a_{32} , a_{33} . Для отыскания a_{11} , a_{12} , a_{13} используем первое уравнения
системы (4.12), взяв его подробную запись из прил. I, и соотношение ортогональности (4.11) для $\alpha = 1, \beta = 2$:

$$\begin{cases} Aa_{21} + Ba_{22} + Ca_{23} = 0, \\ a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23} = 0. \end{cases}$$
(4.13)

Здесь через A, B и C, зависящие только от a_{11} , a_{12} , a_{13} , обозначены выражения, стоящие в квадратных скобках, в записи \vec{c}'_{1121} из прил. I. Приравнивая нулю определители из коэффициентов при неизвестных a_{21} , a_{22} , a_{23} системы (4.13)

$$\begin{vmatrix} A & B \\ a_{11} & a_{12} \end{vmatrix} = 0, \ \begin{vmatrix} B & C \\ a_{12} & a_{13} \end{vmatrix} = 0, \ \begin{vmatrix} A & C \\ a_{11} & a_{13} \end{vmatrix} = 0,$$

получим три уравнения, решение которых дает искомые a_{11} , a_{12} , a_{13} :

$$\begin{aligned} &-a_{11}a_{12}[a_{11}^{2}(\overline{c}_{14}+2\overline{c}_{56})+a_{12}^{2}\overline{c}_{24}+a_{13}^{2}(3\overline{c}_{34}-2\overline{c}_{14}-4\overline{c}_{56})]+\\ &+a_{11}a_{13}[a_{11}^{2}(\overline{c}_{11}-\overline{c}_{13}-2\overline{c}_{55})+a_{12}^{2}(\overline{c}_{12}+\overline{c}_{23}-2\overline{c}_{44}+2\overline{c}_{66})+\\ &+a_{13}^{2}(\overline{c}_{13}-\overline{c}_{33}+2\overline{c}_{55})]+a_{12}a_{13}[a_{11}^{2}(3\overline{c}_{16}-2\overline{c}_{36}-4\overline{c}_{45})+a_{12}^{2}\overline{c}_{26}+\\ &+a_{13}^{2}(\overline{c}_{36}+2\overline{c}_{45})]-a_{12}^{2}(\overline{c}_{25}+2\overline{c}_{46})(a_{11}^{2}-a_{13}^{2})-a_{13}^{2}(3a_{11}^{2}-a_{13}^{2})\overline{c}_{35}+\\ &+a_{11}^{2}(3a_{13}^{2}-a_{11}^{2})\overline{c}_{15}=0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{11}a_{12}[a_{11}^{2}\overline{c}_{15} + a_{12}^{2}(\overline{c}_{25} + 2\overline{c}_{46}) + a_{13}^{2}(3\overline{c}_{35} - 2\overline{c}_{25} - 4\overline{c}_{46})] - \\ -a_{11}a_{13}[a_{11}^{2}\overline{c}_{16} + a_{12}^{2}(3\overline{c}_{26} - 4\overline{c}_{45} - 2\overline{c}_{36}) + a_{13}^{2}(\overline{c}_{36} + 2\overline{c}_{45})] - \\ -a_{12}a_{13}[a_{11}^{2}(\overline{c}_{12} - \overline{c}_{13} - 2\overline{c}_{55} + 2\overline{c}_{66}) + a_{12}^{2}(\overline{c}_{22} - \overline{c}_{23} - 2\overline{c}_{44}) - \\ -a_{13}^{2}(\overline{c}_{33} - \overline{c}_{23} - 2\overline{c}_{44})] + a_{11}^{2}(\overline{c}_{14} + 2\overline{c}_{56})(a_{12}^{2} - a_{13}^{2}) - \\ -a_{12}^{2}(a_{12}^{2} - 3a_{13}^{2})\overline{c}_{24} + a_{13}^{2}(3a_{12}^{2} - a_{13}^{2})\overline{c}_{34} = 0, \end{aligned}$$

$$(4.15)$$

$$\begin{aligned} a_{11}a_{12}[a_{11}^{2}(\overline{c}_{12}+2\overline{c}_{66}-\overline{c}_{11})+a_{12}^{2}(\overline{c}_{22}-\overline{c}_{12}-2\overline{c}_{66})+\\ &+a_{13}^{2}(\overline{c}_{32}+2\overline{c}_{44}-\overline{c}_{31}-2\overline{c}_{55})]+a_{11}a_{13}[a_{11}^{2}(\overline{c}_{14}+2\overline{c}_{56})+\\ &+a_{12}^{2}(3\overline{c}_{24}-2\overline{c}_{14}-4\overline{c}_{56})+a_{13}^{2}\overline{c}_{34}]-a_{12}a_{13}[a_{11}^{2}(3\overline{c}_{15}-4\overline{c}_{46}-2\overline{c}_{25})+\\ &+a_{12}^{2}(\overline{c}_{25}+2\overline{c}_{46})+a_{13}^{2}\overline{c}_{35}]+a_{11}^{2}(a_{11}^{2}-3a_{12}^{2})\overline{c}_{16}+\\ &+a_{12}^{2}(3a_{11}^{2}-a_{12}^{2})\overline{c}_{26}+a_{13}^{2}(a_{11}^{2}-a_{12}^{2})(\overline{c}_{36}+2\overline{c}_{45})=0. \end{aligned}$$

Заметим, что использование второго уравнения системы (4.12) в подробной записи из прил. І и соотношения ортогональности (4.11) для $\alpha = 1, \beta = 3$ приводит к такому же результату, так как при этом получаются такие же коэффициенты, что и в случае системы (4.13), но при неизвестных a_{31}, a_{32}, a_{33} .

Такие же уравнения, что и (4.14)–(4.16), были получены в [88], но для неужесточенных за счет пьезоэффекта модулей упругости c_{ijkl} . Для учета пьезоэффекта нужно расписать все \overline{c}_{ijkl} в (4.14)–(4.16) по формуле

$$\overline{c}_{ijkl} = c_{ijkl} + \frac{a_{1n}a_{1m}e_{mij}e_{nkl}}{a_{1r}a_{1s}\varepsilon_{rs}}.$$
(4.17)

Для отыскания направлений поляризации x'_2 и x'_3 распространяющихся наряду с чисто продольной волной двух чисто поперечных волн нужно использовать третье уравнение системы (4.12) и соотношения ортогональности (4.11) для $\alpha, \beta = 2$; $\alpha, \beta = 3$; $\alpha = 2, \beta = 1$; $\alpha = 3, \beta = 1$; $\alpha = 2, \beta = 3$:

$$\begin{cases} \vec{c}_{2131} = 0, \\ a_{21}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2 = 1, \\ a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 = 1, \\ a_{21}a_{11} + a_{22}a_{12} + a_{23}a_{13} = 0, \\ a_{31}a_{11} + a_{32}a_{12} + a_{33}a_{13} = 0, \\ a_{21}a_{31} + a_{22}a_{32} + a_{23}a_{33} = 0, \end{cases}$$

$$(4.18)$$

74

где выражение для \vec{c}_{2131} берется из прил. І. Решение системы (4.18) из шести уравнений дает направляющие косинусы направлений поляризации поперечных волн: a_{21} , a_{22} , a_{23} и a_{31} , a_{32} , a_{33} .

Скорости распространения всех чистых мод упругих волн, распространяющихся вдоль продольных нормалей, легко получить подстановкой найденных направляющих косинусов в диагональные элементы матрицы (4.10), расписав их по соответствующим формулам из прил. I с использованием (4.17), и вычисляя по формуле

$$v_{\alpha} = \left(\frac{\overline{c}_{\alpha 1 \alpha 1}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
(4.19)

Здесь $\alpha = 1$ для чисто продольной волны и $\alpha = 2$, 3 для сонаправленных с ней двух чисто поперечных волн.

Упругие волны, сопровождаемые продольными пьезоэлектрическими полями, называются пьезоактивными. Из рассмотренных выше чистых мод упругих волн пьезоактивными будут те, для которых эффективный модуль упругости ужесточается. Величина этого ужесточения определяется коэффициентом электромеханической связи

$$k_{\alpha} = \left(1 - \frac{c_{\alpha 1 \alpha 1}}{\vec{c}_{\alpha 1 \alpha 1}}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (4.20)$$

где $c_{\alpha 1 \alpha 1}$ есть соответствующий неужесточенный модуль упругости, для получения которого следует в $\vec{c}_{\alpha 1 \alpha 1}$ положить все пьезоэлектрические константы равными нулю.

Поперечные нормали. Для отыскания поперечных нормалей следует заметить, что найденные выше направления поляризации x'_2 , x'_3 двух чисто поперечных волн, распространяющихся вдоль продольных нормалей, были обозначены нами так условно. С равным успехом мы могли бы поменять эти обозначения местами. Поэтому, взяв за основу одно из них, например, x'_3 , мы можем найти перпендикулярную этой оси плоскость, в которой лежат направления распространения всех чисто поперечных волн, имеющих поляризацию x'_3 . И лишь в некоторых направлениях в этой плоскости, совпадающих с продольными нормалями, все три упругие волны будут образовывать чистые моды. Перебирая все найденные в предыдущем разделе направления поляризации чисто поперечных мод, определяемые направляющими косинусами a_{31} , a_{32} , a_{33} , мы можем найти их направления распространения, определяемые направляющими косинусами a_{11} , a_{12} , a_{13} из соотношений ортогональности (4.11) для α , $\beta = 1$; $\alpha = 3$, $\beta = 1$:

$$\begin{cases} a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1, \\ a_{31}a_{11} + a_{32}a_{12} + a_{33}a_{13} = 0. \end{cases}$$
(4.21)

Отметим, что, определив направление поляризации чисто поперечной волны как x'_2 , мы получили бы те же самые a_{11} , a_{12} , a_{13} из соотношений ортогональности для α , $\beta = 1$; $\alpha = 2$, $\beta = 1$.

Использование программных средств для поиска чистых мод упругих волн. С вычислительной точки зрения задача отыскания направляющих косинусов продольных и поперечных нормалей в кристалле затруднена решением системы нелинейных уравнений (4.14)–(4.16). Поэтому была разработана компьютерная программа, использующая пакет Maple 9.5 в операционной системе Windows XP, решающая весь круг перечисленных выше вопросов [94]. Для получения исчерпывающих сведений об особенностях распространения упругих волн в конкретном пьезоэлектрическом кристалле пользователю нужно лишь ввести табличные значения плотности среды и компонентов тензоров модулей упругости, пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей.

В прил. II приведены примеры использования разработанной программы для отыскания чисто продольных мод в непьезоэлектрическом кристалле сапфира (α -Al₂O₃), принадлежащего к классу симметрии $\overline{3}m$ тригональной сингонии (табл. II.1) и в пьезоэлектрическом кристалле ниобата лития (LiNbO₃) из класса симметрии 3*m* той же сингонии (табл. II.2). Все необходимые константы взяты из [95]. Параллельно для той же цели был использован метод Браггера. Как и следовало ожидать, для непьезоэлектрического кристалла сапфира результаты обоих методов совпали. Игнорирование пьезоэффекта в случае пьезоэлектрического кристалла ниобата лития в методе Браггера дало не только другие значении скоростей трех упругих волн, но и совершенно другое количество продольных нормалей (табл. II.3). Применение ужесточающих поправок к модулям упругости для простых (осевых) направлений продольных нормалей можно произвести, руководствуясь соображениями, изложенными в работе [90]. Однако разработанная нами программа делает это автоматически для чистых мод упругих волн любого, в том числе, и не осевого направления распространения.

4.2. 3D-волновые поверхности

В предыдущем разделе был предложен общий метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах с учетом дополнительной жесткости, обусловленной пьезоэффектом, основанный на диагонализации коэффициентов волнового уравнения. Там же была описана компьютерная программа, позволяющая отыскивать направления распространения и поляризации чисто продольных и чисто поперечных волн, если заданы класс симметрии, компоненты тензоров упругих постоянных, пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей кристалла. Этот метод обладает точностью, определяемой точностью задания соответствующих констант, но не обладает наглядностью.

Известно также [96], что направления продольных и поперечных нормалей перпендикулярны поверхностям фазовых скоростей упругих волн, как, например, в оптике векторы групповой скорости, определяющие направление переноса энергии, перпендикулярны волновым поверхностям [97]. Методы построения 3D-поверхностей волновых скоростей также известны [98-100], однако они не учитывают дополнительной жесткости кристалла, вызванной пьезоэффектом (в тех случаях, когда он присутствует). Между тем, наличие пьезоэффекта, как показано выше, может существенно исказить результат.

Здесь мы восполняем этот пробел. Разработанная компьютерная программа позволяет строить 3D-волновые поверхности упругих волн с учетом пьезоэффекта и указывать на них направления распространения чисто продольных и чисто поперечных упругих волн. Метод обладает большой наглядностью.

Поправки к уравнению Грина – Кристоффеля. Сначала рассмотрим плоские упругие волны в неограниченной анизотропной непроводящей непьезоэлектрической среде. Уравнение Грина – Кристоффеля [86] имеет вид

$$\rho v^2 u_{\alpha} = \Lambda_{\alpha \gamma} u_{\gamma}, \qquad (4.22)$$
$$\Lambda_{\alpha \gamma} = \overline{c}_{\alpha \beta \gamma \delta} a_{1\beta} a_{1\delta}.$$

где \vec{u} и \vec{a} – направления поляризации и распространения, $\Lambda_{\alpha\gamma} = \overline{c}_{\alpha\beta\gamma\delta}a_{1\beta}a_{1\delta}$ представляет собой тензор Грина – Кристоффеля, ρ и ν – плотность кристалла и скорость распространения волны. Вектор смещения плоской волны \vec{u} является собственным вектором, а произведение плотности и квадрата фазовой скорости $\rho\nu^2$ – собственным значением тензора $\overline{c}_{\alpha\beta\gamma\delta}a_{1\beta}a_{1\delta}$. Поэтому $\rho\nu^2$ есть корень характеристического уравнения

$$\left|\Lambda_{\alpha\gamma} - \rho v^2\right| = 0 \tag{4.23}$$

или в развернутом виде

$$\begin{vmatrix} \Lambda_{11} - \rho v^2 & \Lambda_{12} & \Lambda_{13} \\ \Lambda_{21} & \Lambda_{22} - \rho v^2 & \Lambda_{23} \\ \Lambda_{31} & \Lambda_{32} & \Lambda_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0.$$
(4.24)

Компоненты тензора Грина – Кристоффеля расписываются по следующему правилу:

$$\begin{split} \Lambda_{11} &= a_{11}^2 c_{11} + a_{12}^2 c_{66} + a_{13}^2 c_{55} + 2a_{12} a_{13} c_{56} + 2a_{11} a_{13} c_{15} + 2a_{11} a_{12} c_{16}, \\ \Lambda_{12} &= a_{11}^2 c_{16} + a_{12}^2 c_{26} + a_{13}^2 c_{45} + a_{12} a_{13} (c_{46} + c_{25}) + a_{11} a_{13} (c_{56} + c_{14}) + a_{11} a_{12} (c_{12} + c_{66}), \\ \Lambda_{13} &= a_{11}^2 c_{15} + a_{12}^2 c_{46} + a_{13}^2 c_{35} + a_{12} a_{13} (c_{45} + c_{36}) + a_{11} a_{13} (c_{13} + c_{55}) + a_{11} a_{12} (c_{56} + c_{14}), \\ \Lambda_{21} &= \Lambda_{12}, \\ \Lambda_{22} &= a_{11}^2 c_{66} + a_{12}^2 c_{22} + a_{13}^2 c_{44} + 2a_{12} a_{13} c_{24} + 2a_{11} a_{13} c_{46} + 2a_{11} a_{12} c_{26}, \\ \Lambda_{23} &= a_{11}^2 c_{56} + a_{12}^2 c_{24} + a_{13}^2 c_{34} + a_{12} a_{13} (c_{23} + c_{44}) + a_{11} a_{13} (c_{45} + c_{36}) + a_{11} a_{12} (c_{46} + c_{25}), \\ \Lambda_{31} &= \Lambda_{13}, \\ \Lambda_{32} &= \Lambda_{23}, \\ \Lambda_{33} &= a_{11}^2 c_{55} + a_{12}^2 c_{44} + a_{13}^2 c_{33} + 2a_{12} a_{13} c_{34} + 2a_{11} a_{13} c_{35} + 2a_{11} a_{12} c_{45}. \end{split}$$

Уравнение (4.24) – кубическое относительно ρv^2 и имеет, в общем случае, три независимых решения, каждое из которых определяет фазовую скорость изонормальной волны. Фазовая скорость зависит, таким образом, от постоянных величин – модулей упругости и плотности кристалла, и от переменных – направлений распространения. Для определения величины скорости волны в произвольном направлении удобно построить трехмерную поверхность. Она образована концом вектора фазовой скорости, проведенного из начала кристаллофизической системы координат. На такой поверхности легко увидеть направления, для которых скорость волны имеет экстремальные значения, что важно для целей практического применения. В работах [99, 100] построение 3D моделей было проведено описанным выше способом. Данные компьютерные программы не позволяют получить правильного результата при исследовании акустических свойств пьезоэлектрических кристаллов.

Поправки для случая пьезоэлектрической среды были сделаны в [90-93]. За счет электромеханической связи в пьезоэлектрике при распространении упругой волны возникают электрические поля, действие которых проявляется в увеличении эффективного модуля упругости. Поэтому ко всем неужесточенным модулям упругости в (4.22)–(4.25) следует приплюсовать добавочную жесткость, зависящую от направляющих косинусов, пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей в соответствии с формулой (4.17).

Программная реализация метода. Как и в предыдущем разделе, будем рассматривать плоские упругие волны в неограниченной анизотропной непроводящей, в общем случае пьезоэлектрической, среде, используя адиабатическое приближение. Предполагаем, что магнитные эффекты отсутствуют, а электромеханические поля являются квазистатическими. Кристалл считается электрически разомкнутым.

С учетом поправки (4.17) уравнение Грина – Кристоффеля (4.22) принимает вид

$$\rho v^2 u_{\alpha} = \left(c_{ijkl} + \frac{a_{1n} a_{1m} e_{mij} e_{nkl}}{a_{1r} a_{1s} \varepsilon_{rs}} \right) u_{\gamma}, \qquad (4.26)$$

а соответствующее характеристическое уравнение

$$\left| \left(c_{ijkl} + \frac{a_{1n}a_{1m}e_{mij}e_{nkl}}{a_{1r}a_{1s}\varepsilon_{rs}} \right) - \rho v^2 \right| = 0.$$
 (4.27)

Кубическое уравнение (4.27) успешно решается с использованием программного пакета Maple 11 в операционной системе Windows XP. Его решением являются три явно установленные функциональные зависимости (f_1 , f_2 , f_3) скорости волны v от модулей упругости, пьезоконстант, диэлектрических проницаемостей, плотности кристалла и трех направляющих косинусов направлений распространения a_{11} , a_{12} , a_{13} :

$$v_{1} = f_{1}(c_{ijkl}, e_{nkl}, \varepsilon_{rs}, \rho, a_{11}, a_{12}, a_{13}),$$

$$v_{2} = f_{2}(c_{ijkl}, e_{nkl}, \varepsilon_{rs}, \rho, a_{11}, a_{12}, a_{13}),$$

$$v_{3} = f_{3}(c_{ijkl}, e_{nkl}, \varepsilon_{rs}, \rho, a_{11}, a_{12}, a_{13}).$$
(4.28)

Значения постоянных величин для каждого кристалла можно взять из [95].

Расширенный пакет plots (в Maple 11) предоставляет возможность построения трехмерной поверхности в сферических коо рдинатах. Для этого необходимо задание двух изменяющихся углов – широты $\varphi \in [0, 2\pi]$ и долготы $\theta \in [0, \pi]$ (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Ориентация направления распространения упругой волны в кристаллофизической системе координат

Соответствие между направляющими косинусами направления распространения и углами φ и θ в сферической системе координат задается в виде

$$\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{12} \\ a_{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}.$$
 (4.29)

Выражая в уравнениях (4.27) направляющие косинусы через соответствующие углы с помощью (4.29), получим приемлемое для построения в Maple 11 выражение для скорости волны, в котором углы φ и θ

пробегают значения в указанных промежутках. Приведем пример этого выражения: plot3d(f, phi = 0..2*Pi, theta = 0..Pi, coords = spherical).

Программа позволяет также строить сечения трехмерной волновой поверхности различными плоскостями, в том числе координатными, и указывать направления продольных и поперечных нормалей. Для нахождения данных направлений необходимо приравнять нулю производную функции *f* по двум координатам – углам φ и θ :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial \theta} = 0. \tag{4.30}$$

В качестве примера рассмотрим непьезоэлектрический кристалл сапфира (α -Al₂O₃), принадлежащего к классу симметрии $\overline{3}m$ тригональной сингонии и пьезоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO₃) из класса симметрии 3m той же сингонии. Все необходимые константы взяты из [95]. На рис. 4.2–4.7 приведены примеры построения трехмерных поверхностей фазовых скоростей квазипродольной и двух квазипоперечных упругих волн в этих кристаллах, а также сечения этих поверхностей координатными плоскостями, где стрелками указаны направления распространения чистых мод упругих волн. Числа при осях указывают скорость распространения волны.

Отметим корреляцию в результатах отыскания чисто продольных и чисто поперечных упругих волн в исследованных материалах между предложенным здесь методом и методом диагонализации коэффициентов волнового уравнения, описанным в предыдущем разделе.

Отличительным свойством метода отыскания чистых мод упругих волн из 3D-поверхностей фазовых скоростей является предусмотренная нашей программой возможность вращения в режиме *multimedia* указанных поверхностей с целью лучшего обозрения интересующих нас продольных и поперечных нормалей. При этом мы легко можем оценить величину скорости распространения интересующей нас волны.





Рис. 4.2. Поверхность фазовых скоростей продольной волны в сапфире (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*б*), (010) (*в*) и (001) (*г*)





Рис. 4.3. Поверхность фазовых скоростей первой поперечной волны в сапфире (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*б*), (010) (*в*) и (001) (*г*)





Рис. 4.4. Поверхность фазовых скоростей второй поперечной волны в сапфире (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*б*), (010) (*в*) и (001) (*г*)





Рис. 4.5. Поверхность фазовых скоростей продольной волны в ниобате лития (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*б*), 010 (*в*) и 001 (*г*)



а



Рис. 4.6. Поверхность фазовых скоростей первой поперечной волны в ниобате лития (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*б*), 010 (*в*) и 001 (*г*)



а



Рис. 4.7. Поверхность фазовых скоростей второй поперечной волны в ниобате лития (*a*) и сечения этой поверхности плоскостями (100) (*b*), (010) (*b*) и (001) (*c*)

Недостатком данного метода является невозможность в ряде случаев определить поляризацию чисто поперечных волн. В то же время модель, основанная на методе диагонализации коэффициентов волнового уравнения, позволяет более точно определить направления распространения и поляризации чистых мод упругих волн, но лишена наглядности.

В совокупности оба метода полностью описывают акустические свойства кристаллов, а разработанные компьютерные программы автоматизируют эту задачу.

4.3. Упругие волны в 2D-супракристаллах

Воспользуемся представленными в данной главе результатами для исследования характеристик упругих волн в 2D-супракристаллах, описанных в главе 1. Рассматриваемые структуры изображены для наглядности на рис. 4.8.



Рис. 4.8. 2D-супракристаллические структуры и вид соответствующей супракристаллической ячейки

Интересующие нас матрицы модулей упругости для указанных в п. 1.1 классов симметрии двумерных кристаллов могут быть получены путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [39]. Они имеют вид класс 4 класс 4*mm* классы 6, 6*mm*

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & -c_{13} \\ c_{13} & -c_{13} & c_{33} \end{pmatrix}_{(4)} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$$
(4.31)

В скобках внизу указано количество независимых модулей упругости для каждого класса симметрии. Приняты следующие правила перехода от тензорных обозначений к матричным: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, 12, $21 \rightarrow 3$. Элементы матриц с индексами 4, 5 в двумерных кристаллах отсутствуют, индекс 6 заменяется на 3.

При переходе к двумерным кристаллам матрица направляющих косинусов подвижной системы координат (x_1', x_2', x_3') относительно неподвижной (x_1, x_2, x_3) принимает вид (рис. 4.9)

$$\begin{bmatrix} a_{\alpha\gamma} \end{bmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
 (4.32)



Рис. 4.9. Расположение координатных осей для двумерных кристаллов

Для класса 4 система уравнений (4.14)–(4.18), определяющая направления продольных нормалей, при подстановке в нее (4.31), (4.32) дает выражение

$$tg\theta = \frac{4c_{13}}{c_{11} - c_{12} - 2c_{33}},$$
(4.33)

откуда

$$\theta = \frac{1}{4} \arctan g \frac{4c_{13}}{c_{11} - c_{12} - 2c_{33}} + n\frac{\pi}{4}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, 7.$$
(4.34)

Для класса 4mm указанная подстановка приводит к уравнению

$$\sin 4\theta = 0, \tag{4.35}$$

откуда

$$\theta = n\frac{\pi}{4}, \quad n = 0, 1, 2, ..., 7.$$
 (4.36)

Для классов 6, 6*mm* система (4.14)–(4.18) допускает любые решения, т. е. кристаллы этих классов акустически изотропны [101].

Значения компонентов тензора $\vec{c}_{\alpha 1 \alpha 1}$ приведены в прил. II и для двумерных кристаллов рассматриваемых классов симметрии принимают указанный ниже вид

Для класса 4

$$c'_{1111} = \cos\theta [\cos^{3}\theta c_{11} - \sin^{3}\theta c_{13} + 3\cos^{2}\theta \sin\theta c_{13} + + \sin^{2}\theta \cos\theta (c_{12} + 2c_{33})] + + \sin\theta [\cos^{3}\theta c_{13} + \sin^{3}\theta c_{11} + \cos^{2}\theta \sin\theta (c_{12} + 2c_{33}) - -3\sin^{2}\theta \cos\theta c_{13}], c'_{2121} = \sin^{2}\theta [\cos^{2}\theta c_{11} + \sin^{2}\theta c_{33} + 2\cos\theta \sin\theta c_{13}] + + \cos^{2}\theta [\cos^{2}\theta c_{33} + \sin^{2}\theta c_{11} - 2\cos\theta \sin\theta c_{13}] - -2\sin\theta \cos\theta [\cos^{2}\theta c_{13} - \sin^{2}\theta c_{13} + \cos\theta \sin\theta (c_{12} + c_{33})].$$
(4.38)

Для класса 4тт

$$c'_{1111} = (\sin^4\theta + \cos^4\theta)c_{11} + 2\sin^2\theta\cos^2\theta(c_{12} + 2c_{33}), \qquad (4.39)$$

$$c'_{2121} = (\cos^4\theta + \sin^4\theta)c_{33} + 2\sin^2\theta\cos^2\theta(c_{11} - c_{12} - c_{33}).$$
(4.40)

Для классов 6, 6тт

$$c_{1111}' = c_{11}, \tag{4.41}$$

$$c_{2121}' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \tag{4.42}$$

Модификация второго метода поиска чистых мод упругих волн (см. п. 4.2) применительно к 2D-супракристаллам заключается в представлении направляющих косинусов согласно (4.32). Понятно, что в данном случае речь может идти только о линиях фазовых скоростей упругих волн в двумерных супракристаллах, но не о поверхностях. Скорости квазипродольной и квазипоперечной волны являются корнями соответствующего характеристического уравнения и зависят от двумерных модулей упругости 2D-супракристалла, его двумерной плотности и направляющих косинусов. Направления распространения чисто продольных и чисто поперечных упругих волн все также соответствуют экстремальным значениям соответствующих фазовых скоростей и перпендикулярны касательным к линиям скоростей в точках экстремумов.

Продольные и поперечные нормали в углеродных 2D-супракристаллах. Для отыскания скоростей распространяющихся вдоль определяемых вышеуказанными условиями продольных нормалей чистых мод упругих волн следует воспользоваться формулами

$$v_L = \sqrt{c'_{1111}s_2}, \quad v_T = \sqrt{c'_{2121}s_2},$$
 (4.43)

где $s_2 = \rho_2^{-1}$ – удельная поверхность кристалла. Ее значение для углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном (C)₆ представлены в табл. 4.1. В соответствующих формулах N_A – число Авогадро, $\mu = 0,012$ кг/моль – молярная масса (углерода), l – длина связи [37].

Структу	/pa	Удельная поверхность			
вид ячейки	обозначение	формула	<i>s</i> 2, 10 ⁶ м ² /кг		
\bigcirc	(C) ₆	$s_2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,63		
	(C) ₄₄	$s_2 = \frac{1}{2} 1 + \sqrt{2}^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,99		
	(C) ₆₃₍₆₎	$s_2 = \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{N_A}{\mu} l^2$	4,01		
	(C) ₆₃₍₁₂₎	$s_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} 2 + \sqrt{3}^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,79		
	(C) ₆₆₄	$s_2 = \frac{\sqrt{3}}{12} \ 3 + \sqrt{3}^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	3,94		
	(C) ₆₃₄	$s_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} 1 + \sqrt{3}^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,09		

Удельные поверхности углеродных 2D-структур

В табл. 4.2 представлены результаты вычислений скоростей распространения продольной и поперечной упругих волн в соответствующих углеродных 2D-структурах по формулам (4.39)–(4.43). Значения упругих постоянных c_{11} , c_{12} , c_{33} взяты из табл. 1.3. Края диапазона значений скорости соответствуют чисто продольным и чисто поперечным волнам, распространяющихся под углами $\varphi_1 = 0$ и $\varphi_2 = 45^\circ$ к оси x_1 .

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
v_L , 10^3 m/c	37,4	31,3–31,9	6,30	20,9	37,7	7,30
v_T , 10^3 m/c	29,5	13,0–14,3	5,00	16,5	29,8	5,80

Характеристики упругих волн в углеродных 2D-структурах

Из анализа результатов, представленных в табл. 4.2, следует, что скорости распространения упругих волн в графене почти вдвое превышают их значения для объемных волн в алмазе [102]. Близки к ним значения скоростей упругих волн и в 2D-супракристаллах (C)₄₄, (C)₆₆₄. Правда, за счет малой величины c_{33} по сравнению с c_{11} и c_{12} скорость чисто поперечной волны в структуре (С)44 существенно меньше, чем в графене и в структуре (С)₆₆₄. Несколько меньшими значениями характеризуются скорости распространения упругих волн в структуре $(C)_{63(12)}$. Что касается двумерных углеродных sp³-наноаллотропов, то в них скорости распространения упругих несколько волн В раз меньше, чем *sp*²-наноаллотропах углерода, что связано с их гораздо худшими упругими характеристиками.

На рис. 4.10 показаны линии фазовых скоростей упругих волн в 2D-супракристалле (C)₄₄ и в графене, построенные с использованием второй компьютерной программы. Из него видно, что в структуре (C)₄₄, принадлежащей к классу симметрии 4*mm*, существуют четыре направления (через каждые 45°), в которых могут распространяться чистые моды упругих волн. Графен, как и остальные 2D-супракристаллы, принадлежащие к классу симметрии 6mm, является акустически изотропной двумерной средой.



Рис. 4.10. Линии фазовых скоростей продольных (1) и поперечных (2) упругих волн в 2D-супракристаллах (С)₄₄ (*a*) и в графене (б)

Отметим, что в двумерных кристаллах не встречаются случаи, когда поперечные нормали не совпадают с продольными нормалями.

4.4. Изгибные волны в 2D-супракристаллах

Выше были рассчитаны упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с их частным случаем – графеном и исследованы особенности распространения в них продольных и поперечных (сдвиговых) упругих волн. Однако в графеноподобных планарных наноразмерных структурах наряду с деформациями растяжения/сжатия и деформациями сдвига возможны также упругие деформации изгиба, обусловливающие существование изгибных волн. Такие деформации необходимо учитывать при разработке устройств гибкой наноэлектроники, а сами изгибные волны могут найти применение в устройствах наноакустоэлектроники.

Волновое уравнение, описывающее изгибные волны в оболочке одноатомной толщины, можно получить из уравнения равновесии такой оболочки, изгибаемой действующей на нее внешней силой [103]:

$$D_2 \Delta^2 u = F/S, \qquad (4.44)$$

где D_2 – двумерный модуль изгиба, Δ – оператор Лапласа по координатам x_1 и x_2 (в плоскости оболочки), u – смещение частиц, F/S – сила, действующая на единицу площади оболочки. Уравнение (4.44) аналогично соответствующему уравнению равновесия пластинки конечной толщины, изгибаемой внешней силой [104]. Заменяя в (4.44) -*F/S* произведением двумерной плотности ρ_2 на ускорение \ddot{u} , получаем искомое волновое уравнение:

$$\rho_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + D_2 \Delta^2 u = 0. \tag{4.45}$$

Будем искать решение (4.45) в виде монохроматической изгибной волны с прямолинейным фронтом:

$$u = A \exp[i(\omega t - k\vec{r})], \qquad (4.46)$$

где волновой вектор $\vec{k} = \vec{i}k_{x_1} + \vec{j}k_{x_2}$, т. е. $k = \sqrt{k_{x_1}^2 + k_{x_2}^2}$. Подстановка (4.46) в (4.45) приводит к следующему дисперсионному уравнению для изгибных волн в оболочках одноатомной толщины:

$$\omega = k^2 \left(\frac{D_2}{\rho_2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (4.47)

Из (4.47) легко найти фазовую v_f и групповую U_f скорости распространения изгибных (flexural–англ.) волн:

$$v_f = \left(\frac{D_2}{\rho_2}\right)^{\frac{1}{4}} \omega^{\frac{1}{2}},$$
 (4.48)

$$U_{f} = 2 \left(\frac{D_{2}}{\rho_{2}}\right)^{\frac{1}{2}} k.$$
 (4.49)

Отсюда видно, что изгибные волны в планарных супракристаллических структурах, в отличие от продольных и поперечных упругих волн [106], обладают дисперсией: их скорость распространения зависит от частоты (волнового числа).

Двумерный модуль изгиба D_2 , так же, как и для пластин конечной толщины [104, 106, 107], можно определить как производную момента M изгибающей силы F, действующей на единицу поперечной длины W изгибаемого слоя по кривизне κ изгиба:

$$D_2 = \frac{dM}{d\kappa}.$$
(4.50)

Так как dM = FdR/W, а $\kappa = 1/R$, где R – радиус инерции оболочки относительно оси, перпендикулярной плоскости изгиба (рис. 4.11), то (4.50) можно переписать в виде

$$D_{2} = \frac{FR^{2}}{W} = E_{2} \frac{\Delta l}{l} R^{2}, \qquad (4.51)$$

где E_2 – двумерный модуль Юнга, а $\Delta l/l = \Delta R/R$ – относительное удлинение оболочки, вызванное ее деформацией растяжения/сжатия, обусловленной изгибом.

Пусть изгибная волна распространяется вдоль произвольной оси x_1' в плоскости (x_1 , x_2), соответствующей оболочке, с фазовой скоростью v_f . Тогда, переходя в подвижную систему отсчета, связанную с фронтом волны, замечаем, что частицы оболочки вращаются по окружностям радиуса R, равного амплитуде волны A (рис. 4.11). Абсолютная величина изменения радиуса

$$\Delta R = \int_{0}^{R} dr = R, \qquad (4.52)$$

и, таким образом, для изгибных волн в однослойных оболочках

$$D_2 = E_2 R^2 = E_2 A^2. (4.53)$$



Рис. 4.11. Деформация оболочки одноатомной толщины в изгибной волне

С учетом (4.53) выражения (4.48), (4.49) для фазовой и групповой скоростей принимают вид

$$v_f = \sqrt[4]{E_2 s_2} \sqrt{2\pi f A}, \tag{4.54}$$

$$U_f = 2\sqrt{E_2 s_2} kA, \tag{4.55}$$

Здесь $s_2 = 1/\rho_2$ – удельная поверхность оболочки, f – частота волны.

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для 2D-супракристаллов. Чтобы воспользоваться формулами (4.54), (4.55), нам понадобится определить двумерный модуль Юнга E_2 . В связи с этим отметим, что объемные представления о деформациях растяжения/сжатия в двумерных и однослойных нанотубулярных структурах не корректны [108–117]. Поэтому мы введем в рассмотрение двумерный модуль Юнга и соответствующий коэффициент Пуассона, определяемые по известным правилам кристаллографии через двумерные упругие податливости или жесткости [118].

Форма матриц упругих податливостей (s_{ij}) для двумерных кристаллов (i, j = 1, 2) может быть легко получена путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [119, 120]. Для структур, изображенных на рис. 4.8, они имеют следующий вид:

класс 4тт

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & s_{33} \end{pmatrix}_{(3)}$$
(4.56)

класс 6*тт*

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$$
(4.57)

Здесь, как и в (4.31), использованы матричные представления тензоров четвертого ранга *s*_{*ijkl*} путем свертки по парам симметричных индексов. Связь упругих податливостей и упругих жесткостей задается формулой [120]:

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}}{\Delta^c}, \qquad (4.58)$$

где Δ^c – оператор из коэффициентов упругих жесткостей, а Δc_{ij} – минор, получающийся из этого определителя зачеркиванием *i*-й строки и *j*-го столбца.

Двумерный модуль Юнга для деформации растяжения/сжатия в произвольном направлении x₁' [120]

$$E_2 = 1/s_{1111}', \tag{4.59}$$

где $s'_{1111} = a_{1i}a_{1j}a_{1k}a_{1l}s_{ijkl}$, причем s_{ijkl} – компоненты тензора упругих податливостей в кристаллофизической системе координат, а (a_{1n}) – матрица направляющих косинусов новой системы осей x_1', x_2' относительно кристаллофизических осей x_1, x_2 .

Коэффициент Пуассона как мера бокового сжатия вдоль *h*, сопровождаемого растяжением вдоль *k*, [120]

$$\sigma = \sigma^{hk} = \frac{s_{hk}}{s_{kk}}.$$
(4.60)

Применение формулы (4.58) приводит к следующим выражениям:

класс 4*тт*

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{12} = -\frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}; \quad (4.61)$$

класс 6тт

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{12} = -\frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{33} = \frac{1}{c_{33}}.$$
 (4.62)

2D-супракристаллы класса 6*mm*, как и графен, обладают упругой изотропией [105]. Для них подстановка s_{11} , s_{12} из (4.61) в формулы (4.59), (4.60) приводят к следующим выражениям для двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона:

$$E_2 = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \sigma = -\frac{c_{12}}{c_{11}}.$$
(4.63)

2D-супракристаллы типа (С)₄₄ принадлежат к классу симметрии 4*mm* и отличаются упругой анизотропией [105]. Их установка относительно кристаллофизических осей показана на рис. 4.12.

Для характерных кристаллографических направлений <10> и <11> подстановка s_{11} , s_{12} , s_{33} из (4.62) в формулы (4.59) и (4.60) в этом случае приводит к следующим выражениям:

$$E_2^{<10>} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \sigma^{<10>} = -\frac{c_{12}}{c_{11}}.$$
 (4.64)



Рис. 4.12. Порядок установки 2D-супракристалла типа (С)₄₄ относительно кристаллографических и кристаллофизических осей. Направления [10], [10], [01], [01] эквивалентны и могут быть обозначены как <10>. Аналогично эквивалентные направления [11], [11], [11], [11] могут быть обозначены как <11>

Знак «минус» в выражениях для коэффициента Пуассона выражает тот физический факт, что продольные растяжения структуры вызывают ее поперечное сжатие.

Результаты расчета E_2 и σ для углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном (С)₆ представлены в табл. 4.3. Для структуры (С)₄₄ левые значения соответствуют направлению <11>, а правые – направлению <10>. Значения упругих жесткостей c_{11} , c_{12} , c_{13} взяты из табл. 1.3. Обратим внимание, что для 2D-структуры модуль Юнга, как и упругие жесткости, имеет размерность силы, деленной на длину в первой степени.

Для верификации полученных результатов имеет смысл сопоставить их с известными экспериментальными данными для графена. В работе [121] приведено значение трехмерного модуля Юнга для графеновой наноленты, равное 1ТРа при коэффициенте жесткости 342 Н/м. Если за характерную толщину графенового слоя принять расстояние между слоями в графите (0,34 нм), то, поделив найденное нами значение $E_2 = 327$ Н/м на эту толщину, получаем 0,96 ТПа, что близко к экспериментально найденному результату.

Таблица 4.3

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
<i>E</i> ₂ , Н/м	327	187; 63,0	6,00	46,4	220	6,45
σ	0,17	0,66; 0,88	0,63	0,62	0,63	0,62

Значения двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона для углеродных 2D-структур

Из приведенной табл. 4.3 также видно, что углеродные 2D-супракристаллы значительно уступают по своим упругим характеристикам графену, в особенности структуры $(C)_{63(6)}$ и $(C)_{634}$ с sp^3 -гибридизацией атомов углерода. Причины этого обсуждались ранее.

Что касается нанотубулярных супракристаллических структур, то вычисленные для соответствующих планарных структур значения двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона пригодны и для однослойных нанотрубок сравнительно больших диаметра (D >> 0,17 нм) и длины ($L_0 \ge 10$ нм). В этом случае атомы на противоположных по диаметру сторонах нанотрубки не будут влиять друг на друга, а продольные деформации растяжения/сжатия будут происходить в пределах упругости.

Численные расчеты скоростей распространения изгибных волн в 2D-супракристаллах. Значения $v_f / \sqrt{2\pi f A}$ приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

X	Сарактеристики	изгибных во	олн в графене и	и углеродных	2D-супракристаллах
	1 1				

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
$v_f / \sqrt{2\pi f A}$, $M^{\frac{1}{2}} \cdot c^{\frac{1}{2}}$	171	152; 117	69,8	155	172	75,5

Примечание: для структуры (С)₄₄ левые значения соответствуют направлению <11>, а правые – направлению <10>.

Как следует из табл. 4.4, близкие значения скорости распространения имеют изгибные волны в sp^2 - и в sp^3 -наноаллотропах. В sp^3 наноаллотропах, к которым принадлежат структуры (C)₆₃₍₆₎ и (C)₆₃₄, эти скорости более чем в два раза меньше, чем в sp^2 -наноаллотропах. На рис. 4.13 представлены результаты расчета по формуле (4.54) фазовой скорости изгибной волны в графене как функции частоты и амплитуды. В целом, фазовая скорость изгибных волн в 2D-супракристаллах в несколько раз меньше фазовой скорости продольных и поперечных упругих волн в этих же структурах.



Рис. 4.13. Зависимость фазовой скорости изгибной волны в графене от ее частоты и амплитуды

Предлагаемый здесь подход к описанию изгибных волн в графеноподобных структурах на основе выражения модуля изгиба через двумерный модуль Юнга представляется нам более перспективным, чем попытки введения с этой целью «эффективной толщины» пластины [122]. Во-первых, он более корректен с физической точки зрения. Во-вторых, он последователен, так как сводит задачу нахождения модуля изгиба к вычислению компонентов двумерного тензора упругих жесткостей, методика отыскания которых была предложена и описана выше. Наконец, в-третьих, такой подход позволяет решать обратную задачу: по измеренным значениям фазовой скорости изгибной волны находить двумерные модули Юнга планарных структур одноатомной толщины.

Отметим в заключение, что разработанную методику можно использовать и для исследования волн «вздутия» в одностенных нанотубулярных структурах достаточно большого диаметра, когда взаимодействием атомов, расположенных на противоположных (по диаметру) сторонах нанотрубки можно пренебречь.

Графеноподобные супракристаллы с гексагональными супраячейками (C)₆₃₍₆₎, (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄ и (C)₆₃₄ являются, как отмечалось выше, акустически изотропными в отношении продольных и поперечных упругих волн. То же самое можно сказать и в отношении распространяющихся в них изгибных волн. Действительно, упругие свойства гексагональных супракристаллов не зависят от направления, в них направления фазовой и групповой скоростей всюду совпадают. Величина же групповой скорости в два раза превышает величину фазовой.

Что касается супракристалла (C)₄₄, имеющего квадратную супраячейку, то его упругие свойства, выражаемые через двумерный модуль Юнга, зависят от направления. Рассчитанные выше значения модуля Юнга свидетельствуют о том, что в направлении <10> будут распространяться изгибные волны, величина фазовой скорости которых превышает соответствующую величину в направлении <11>.

На рис. 4.14 показана линия фазовых скоростей изгибных волн, распространяющихся в супракристалле (C)₄₄. Экстремальные значения фазовых скоростей, как и ранее, соответствуют направлениям чистых мод упругих волн. Из рис. 4.14 видно, что такими направлениями являются направления, отсчитываемые от оси x через каждые 45°. Не случайно, что похожая картина наблюдалась для чисто продольных и чисто поперечных упругих волн, что связано, очевидно, с квадратной структурой супраячейки (C)₄₄.



Рис. 4.14. Линия фазовых скоростей изгибных волн в супракристалле (С)₄₄

4.5. Упругие волны в 3D-супракристаллах

В п. 3.3 нами были исследованы упругие характеристики 3Dсупракритсалла типа (С)_{СТО}. Поэтому рассмотрение процессов распространения упругих волн в трехмерных супракристаллах проведем на примере именно этого супракристалла. Являясь кристаллом наивысшей кубической сингонии, он имеет в качестве независимых только три компонента тензора модулей упругости. В силу этого обстоятельства система (4.14)– (4.16) существенно упрощается:

$$a_{11}a_{13}(a_{11}^2(c_{11}-c_{12}-2c_{44})+a_{13}^2(c_{12}-c_{11}+2c_{44}))=0.$$
(4.66)

$$-a_{12}a_{13}(a_{12}^{2}(c_{11}-c_{12}-2c_{44})-a_{13}^{2}(c_{11}-c_{12}-2c_{44}))=0.$$
(4.67)

$$a_{11}a_{12}(a_{11}^2(c_{12}-c_{11}+2c_{44})+a_{12}^2(c_{12}-c_{11}-2c_{44}))=0.$$
(4.68)

Система уравнений (4.66)–(4.68) может быть применена для отыскания продольных нормалей любого кубического кристалла. После отыскания направлений распространения чисто продольных волн можно найти направления поляризации двух распространяющихся в тех же направлениях поперечных волн и, наконец, при их подстановке в условия (4.21), найти все поперечные нормали. Продольные и поперечные нормали в углеродном супракристалле (С)_{СТО}. Чисто продольные и чисто поперечные моды отвечают направлениям, проходящим через точки экстремумов уравнений изображенных ниже поверхностей (рис. 4.15) согласно методике описанной в п. 4.2.





Рис. 4.15. Поверхности фазовых скоростей для квазипродольной (*a*) и квазипоперечных (*б*, *в*) упругих волн в супракристалле (C)_{СТО}

Это кристаллофизические направления <001> (α -мода), <011> (γ -мода) и <111> (β -мода). Значения соответствующих скоростей чисто продольных и чисто поперечных волн можно вычислить численно по

методике, предложенной нами в п. 4.1. Соответствующие результаты приведены в табл. 4.5. Значение плотности 3,51·10³ кг/см³ для алмаза взято из [83], а для супракристалла (С)_{СТО} 2,48·10³ кг/см³ – из [67].

Как следует из рис. 4.15 поверхности фазовых скоростей всех трех упругих волн имеют форму, близкую к сферической. Значит, супракристалл (С)_{сто} по своим акустическим свойствам близок к изотропной среде.

Таблица 4.5

	-					-
Мода	Тип	C	$c_{_{9}\phi\phi}$, 10 ¹¹ Па		<i>v</i> , 10 ³ м/с	
	волны	νэφφ	С	(C) _{CTO}	С	(C) _{CTO}
ß	L	$(c_{11}+2c_{12}+4c_{44})/3$	12,10	9,64	18,6	19,7
ρ	T_2, T_3	$(c_{11}+c_{44}-c_{12})/3$	5,09	4,07	12,0	12,8
γ	L	$(c_{11}+c_{12}+2c_{44})/2$	11,77	9,38	18,3	19,4
	T_2	$(c_{11}-c_{12})/2$	4,76	3,81	11,6	12,3
	T_3	C ₄₄	5,76	4,59	12,8	13,6
α	L	<i>c</i> ₁₁	10,76	8,59	17,5	18,6
	T_2, T_3	C44	5,76	4,59	12,8	13,6

Скорости распространения чистых мод упругих волн в супракристалле (С)_{СТО} в сравнении с алмазом

То обстоятельство, что скорости распространения упругих волн в супракристалле (C)_{Сто} оказываются даже выше, чем в алмазе, не должно вызывать удивления. Дело в том, что при соизмеримой по сравнению с алмазом жесткости кристаллического каркаса он имеет гораздо меньшую плотность (является более рыхлым).

В табл. 4.6 представлены результаты применения метода диагонализации коэффициентов волнового уравнения к супракристаллу (С)_{Сто} с целью исследования упругих характеристик его поперечных нормалей. Чисто поперечные волны могут распространяться в двух плоскостях: кристаллографической плоскости (001) и в плоскости, включающей в себя *γ*-моду. Скорость распространения упругой волны в первом случае фиксирована, во втором – зависит от направления.

Мода	Направление распространения	Поляризация	${\cal C}_{ m o \varphi \varphi}$	<i>v</i> , 10 ³ м/с
N_z	$(\cos \theta, \sin \theta, 0)$	(0, 0, 1)	C ₄₄	13,6
N _a	$ \begin{array}{r} \sqrt{-\frac{1}{2}k^{2} + \frac{1}{2}}; \\ \sqrt{-\frac{1}{2}k^{2} + \frac{1}{2}}; \\ k \end{array} $	0,707; 0,707; 0	$\frac{c_{11} - c_{12} + k^2 c_{44}}{2 + k^2}$	$\sqrt{rac{c_{ m solpha}}{ ho}}$

Упругие характеристики поперечных нормалей в супракристалле (С)СТО

Примечание: θ и *k* произвольные.

Отметим, что найденные значения характеристик упругих волн в супракристалле (С)_{СТО} являются оценочными и приведены здесь для того, чтобы стимулировать интерес исследователей к синтезу этого перспективного материала.

4.6. Возможности практического применения

В разделах 1.6, 2.4, 3.5 отмечались возможные области применения планарных, нанотубулярных и трехмерных супракристаллов в областях, уже достаточно хорошо освоенных нанотехнологами: наноэлектронике, нанобиологии и наномедицине, водородной энергетике и др. Наноакустика – новая область радиоэлектроники, в которой упомянутые наноматериалы и структуры могут стать перспективными средами для распространения упругих волн исключительно малой длины, соответствующей терагерцевому диапазону частот. Это даст возможность создавать на их основе терагерцевые линии задержки, акустооптические модуляторы, дефлекторы и сканеры, другие акустоэлектронные устройства, в том числе устройства гибкой наноакустоэлектроники. Перспективным представляется также использование изгибных упругих волн в планарных супракристаллах и волн вздутия в супракристаллических нанотрубках.
Для реализации указанных возможностей необходимо дополнительно решить следующие задачи:

 теоретически и экспериментально исследовать вопросы затухания упругих волн различного типа в планарных, нанотубулярных и трехмерных супракристаллических структурах;

– научиться возбуждать и принимать упругие волны в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах, в том числе изгибные волны в 2D-супракристаллах и волны вздутия в супракристаллических нанотрубках. Определенные надежды в этом отношении возлагаются на пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические акустоэлектрические преобразователи из графеноподобных планарных и нанотубулярных супракристаллических материалов. Уверенность в возможной реализации этих замыслов придает недавнее открытие пьезоэлектрического эффекта в графене при создании в нем дефектов в виде отверстий [123] или селективной адсорбции примесных атомов [124].

СУПРАКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ВОДОРОДА

5.1. Химическая сорбция водорода в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах

В связи с истощением углеводородных источников энергии и загрязнением окружающей среды при их использовании, а также принимая во внимание потенциальную опасность атомной энергетики, многие специалисты склоняются к мнению, что будущее за водородной энергетикой. Водород является высокоэффективным, экологически чистым, широко распространенным в природе энергоносителем. Однако препятствием для его использования, особенно в транспортных средствах, является отсутствие в настоящее время эффективных и надежных способов хранения и обратимой сорбции при разумных давления и температурах. Международное энергетическое агентство (International Energy Agency) считает, что в мобильных системах хранения массовое содержание водорода должно быть не менее 5 масс.%, а температура дегидрирования не выше 373 К, плюс циклическая устойчивость [64, 125].

Ряд исследователей [64-66] считает, что удобными сорбентами водорода, при соответствующей доработке, могут стать углеродные нановолокна и нанотрубки. Физическая сорбция в этих структурах возможна при комнатной температуре, но требует больших давлений (~10 МПа). Тем не менее, имеются сообщения о поглощении водорода одностенными углеродными нанотрубками в количестве 0,5–7,0 масс.% при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа [126]. Получение графена [3, 4], а затем графана [127] обратило взоры исследователей на эти материалы как перспективные накопители водорода.

Дальнейшим шагом в поиске высокоэффективных накопителей водорода для использования в водородной энергетике может стать переход от классических двумерных кристаллов типа графена и графана к предложенным нами 2D-супракристаллам [67, 68]. В отличие от обычных кристаллов, в супракристаллах атомы в узлах кристаллической решетки замещены на их симметричные комплексы, в результате чего увеличивается удельная поверхность материала и, следовательно, его сорбционная емкость.

На рис. 5.1 показаны фрагменты возможных пяти типов 2D-супракристаллического углерода в сравнении с графеном (С)₆. Смысл обозначений раскрыт в п. 1.1.



Рис. 5.1. Графен и углеродные 2D-супракристаллы (фрагменты)

В табл. 5.1 [68] представлены результаты расчета предельного значения удельной поверхности углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном. Учитывались обе стороны листа. Расчеты равновесных значений длины связи l и энергии E, приходящейся на один атом (определяет устойчивость структуры) проводились на основе теории функционала плотности с использованием программного пакета ABINIT – 5.8.4 (см. п. 1.2). Значения удельной поверхности s_2 брались из табл. 4.1.

Структура	<i>l</i> , нм	Е, эВ/атом	s_2 , M^2/Γ
(C) ₆	0,142	-14,1	2630
(C) ₄₄	0,135	-13,1	2630
$(C)_{63(6)}$	0,220	-13,2	7100
$(C)_{63(12)}$	0,171	-14,7	5790
(C) ₆₆₄	0,156	-11,3	3950
(C) ₆₃₄	0,110	-12,3	1320

Структурные, энергетические и сорбционные характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном

Из табл. 5.1 видно, что структура (C)₆₃₍₁₂₎ имеет наибольшую глубину потенциальной ямы, в которой находятся атомы и теоретически должна быть даже более устойчивой, чем графен. Другие структуры имеют несколько меньшую термическую устойчивость, но также должны существовать при комнатной температуре. Удельная поверхность ряда 2D-супракристаллических наноаллотропов углерода превышает удельную поверхность графена: (C)₆₃₍₆₎ – в 2,7 раза, (C)₆₃₍₁₂₎ – в 2,2 раза, (C)₆₆₄ – в 1,5 раза.

Полученные из рассмотренных супракристаллических листов наноленты [48] могут быть свернуты в нанотрубки [49], также обладающие большей удельной поверхностью по сравнению с углеродными нанотрубками и большей сорбционной емкостью.

Графан получается из графена путем гидрирования, т. е. химического присоединения к атомам углерода атомов водорода (рис. 5.2). Аналогично ведут себя и 2Dсупракристаллы, в которых в атомы углерода находятся состоянии sp^2 -гибридизации (имеют один свободный электрон), и в супраячейке находятся многоугольники лишь с четным числом сторон. Это структуры (С)₄₄ и (С)₆₆₄. Данные структуры были исследованы на устойчивость в плоскости путем минимизации их энергии с помощью программного пакета GROMACS [68]. Они так же, как и графен, способны сорбировать (путем хемосорбции) до 7,7 масс.% водорода при насыщении им всех связей углерода и имеют большую удельную поверхность по сравнению с графеном.



Рис. 5.2. Графан и графаноподобные углеродные 2D-супракристаллы (фрагменты)

Таким образом, удельная поверхность графеноподобных и графаноподобных 2D-супракристаллов может превышать удельную поверхность графена и графана, что обусловливает их большую по сравнению с ними сорбционную емкость по водороду. 2D-супракристаллические наноаллотропы углерода (как планарные структуры, так и нанотрубки) обладают соизмеримой с графеном термической устойчивостью и могут существовать при комнатной температуре. Предложенные супракристаллические материалы могут быть применены в накопителях водорода и топливных элементах, используемых в водородной энергетике.

5.2. Физическая сорбция водорода в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах

Рассмотрим теперь возможности физической сорбции молекулярного водорода в планарных (рис. 5.1) и нанотубулярных (рис. 2.3) супракристаллических структурах. В качестве конкретного примера возьмем углеродные слои и нанотрубки. Будем предполагать, что молекулы водорода удерживаются с обеих сторон поверхности сорбента Ван-дерВаальсовыми силами. Энергия такого взаимодействия не превышает нескольких десятых долей электронвольта на молекулу, что намного меньше энергии связи атомов углерода в наноструктуре и энергии диссоциации молекул водорода.

Максимально достижимое значение поверхностной плотности водорода $\sigma_{\rm H}$ принимается равным соответствующему значению для жидкого водорода в виде мономолекулярного слоя, покрывающего поверхность углеродной наноструктуры ($\sigma_{\rm H} \approx 2,56 \cdot 10^{-8}$ кг/м²) [65]. Тогда для планарных углеродных наноструктур предельная сорбционная емкость

$$\eta_{pl} = \frac{\sigma_{\rm H}}{\sigma_{\rm C} + \sigma_{\rm H}},\tag{5.1}$$

где $\sigma_{\rm C}$ – поверхностная плотность соответствующей планарной углеродной структуры. Результаты расчета в сравнении с графеном представлены в табл. 5.2. При этом принималось во внимание, что $\sigma_{\rm C} = 1/s_2$, где s_2 – удельная поверхность наноструктуры из табл. 5.1.

Таблица 5.2

Структура	Удельная поверхность <i>s</i> ₂ , 10 ⁶ м ² /кг	Поверхностная плотность $\sigma_{\rm C}$, 10 ⁻⁷ кг/м ²	Массовое содержание H_2 η_{pl} , масс.%
(C) ₆	2,63	3,8	6,3
(C) ₄₄	2,99	3,3	7,1
$(C)_{63(6)}$	4,01	2,5	9,3
$(C)_{63(12)}$	5,30	1,9	11,9
(C) ₆₆₄	3,95	2,5	9,2
(C) ₆₃₄	5,09	2,0	11,5

Предельное массовое содержание водорода в планарных углеродных супракристаллических структурах в сравнении с графеном

Для оценки степени объемного заполнения нанотубулярных супракристаллических структур использовалась формула

$$\eta_{tub} = \frac{\rho_{\rm H}}{\rho_{\rm C} + \rho_{\rm H}}.$$
(5.2)

Здесь $\rho_{\rm H} \approx 70~{\rm \kappa r/m^3}$ – плотность жидкого водорода, а $\rho_{\rm C}$ – плотность углеродной структуры, выражаемая соотношением

$$\rho_C = \frac{4\sigma_C}{D},\tag{5.3}$$

где D – диаметр нанотрубки. Результаты расчета удельной сорбционной емкости η_{tub} представлены в табл. 5.3. Рассматривались одностенные нехиральные супракристаллические нанотрубки: зигзагоподобные – (n, 0) и кресельноподобные – (n, n), диаметр которых превышает газокинетический размер молекул H₂ (0,29 нм).

Из табл. 5.2 видно, что все планарные углеродные супракристаллические структуры имеют сорбционную емкость по молекулярному водороду не хуже, а в некоторых случаях даже значительно более высокую, чем графен. Это объясняется большей, чем у графена, величиной удельной поверхности таких структур.

Супракристаллические нанотрубки (см. табл. 5.3) в ряде случаев имеют сорбционную емкость, превышающую сорбционную емкость графена более чем в три раза. С уменьшением диаметра нанотрубки ее сорбционная емкость ухудшается. Это связано с увеличением плотности углеродной структуры нанотрубки (5.3) при постоянной величине второго слагаемого – плотности водорода в знаменателе выражения (5.2).

Рассмотренные углеродные супракристаллические наноразмерные структуры могут найти применение в накопителях водорода, используемых в водородной энергетике.

Вид	Индексы	Диаметр НТ	Объемная	Массовое
супра-	хирально-	D, нм	плотность	содержание H ₂
ячейки	сти		$ ho_{ m C}$, 10^3 кг/м 3	η_{tub} , macc.%
1	2	3	4	5
	(6,6)	0,93	1,43	4,7
	(8,8)	1,24	1,08	6,1
	(9,9)	1,40	0,96	6,8
(C) ₄₄	(11,11)	1,71	0,78	8,2
	(6,0)	0,66	2,03	3,3
	(8,0)	0,88	1,52	4,4
	(9,0)	0,99	1,35	4,9
	(11,0)	1,21	1,11	6,0
	(6,6)	1,23	0,81	8,0
	(8,8)	1,64	0,61	10,3
	(9,9)	1,85	0,54	11,5
$(C)_{63(6)}$	(11,11)	2,26	0,44	13,7
	(6,0)	0,71	1,40	4,8
	(8,0)	0,95	1,05	6,2
	(9,0)	1,07	0,94	7,0
	(11,0)	1,30	0,77	8,4
	(6,6)	2,00	0,38	15,6
	(8,8)	2,67	0,28	19,8
	(9,9)	3,00	0,25	21,8
$(C)_{63(12)}$	(11,11)	3,67	0,21	25,4
	(6,0)	1,16	0,65	9,7
	(8,0)	1,54	0,49	12,5
	(9,0)	1,73	0,44	13,8
	(11,0)	2,12	0,36	16,4

Предельное массовое содержание водорода в углеродных супракристаллических нанотрубках

1	2	3	4	5
	(6,6)	2,44	0,42	14,4
	(8,8)	3,26	0,31	18,4
	(9,9)	3,66	0,28	20,2
(C) ₆₆₄	(11,11)	4,48	0,23	23,6
	(6,0)	1,41	0,72	8,9
	(8,0)	1,88	0,54	11,5
	(9,0)	2,12	0,48	12,8
	(11,0)	2,59	0,39	15,2
	(6,6)	1,96	0,40	14,9
	(8,8)	2,62	0,30	18,9
	(9,9)	2,94	0,27	20,8
(C) ₆₃₄	(11,11)	3,60	0,22	24,3
	(6,0)	1,13	0,69	9,2
	(8,0)	1,51	0,52	11,9
	(9,0)	1,70	0,46	13,2
	(11,0)	2,08	0,38	15,6
1				1

5.2. Физическая сорбция водорода в 3D-супракристаллах

Перейдем теперь к оценке сорбционных возможностей 3Dсупракристаллов, рассмотренных в главе 3. Для расчета предельного массового содержания водорода в таких объемных средах может быть использована формула, аналогичная (5.2):

$$\eta_{\rm 3D} = \frac{\rho_{\rm H}}{\rho + \rho_{\rm H}},\tag{5.4}$$

где плотность ρ структуры теперь должна находиться не по формуле (5.3), а вычисляться, исходя из знания ее химического состава и строения супракристаллической решетки. На рис. 5.3 изображены атомные модели четырех видов 3Dсупракристаллов, рассматриваемых здесь в качестве примера (по одному представителю из каждого класса симметрии), а в табл. 5.4 приведены формулы для расчета их плотности, ее численные значения и предельная сорбционная емкость по молекулярному водороду.



 $(P)_{CO}$

(C)_{CTO}



Рис. 5.3. Атомные модели исследуемых 3D-супракристаллов

Вид	Длина	Плотн	Массовое	
супра-	связи	формула	<i>ρ</i> ,10 ³ кг/м ³	содержание H ₂
кристалла	l, Å			η , масс.%
(P) _{CO}	1,95	$\rho = \frac{8}{\left(1 + \sqrt{2}\right)^3} \frac{\mu}{N_A l^3}$	3,97	0,027
(C) _{CTO}	1,69	$\rho = \frac{16}{\left(1 + 2\sqrt{2}\right)^3} \frac{\mu}{N_A l^3}$	1,19	0,056
(S) _{CCO}	1,82	$\rho = \frac{12}{\left(1 + \sqrt{2}\right)^3} \frac{\mu}{N_A l^3}$	7,56	0,009
(P) _{CRCO}	1,97	$\rho = \frac{24}{\left(1 + 2\sqrt{2}\right)^3} \frac{\mu}{N_A l^3}$	2,90	0,024

Расчетная плотность 3D-супракристаллов

Как следует из табл. 5.4, плотность рассмотренных 3Dсупракристаллов, кроме (S)_{CCO}, соизмерима по величине с плотностью цеолитов, составляющей по литературным данным $(1,7-2,8) \cdot 10^3$ кг/м³. Цеолиты – это природные или искусственно полученные алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрами [Si0₄]⁴⁻ и [Al0₄]⁵⁻, объединенными общими вершинами в трехмерный пористый каркас. В порах могут находиться молекулы воды, катионы металлов, а также других химических элементов. На рис. 5.4 в качестве примера показана структура цеолита ZSM-5. Как видно, она своей пористостью весьма похожа на структуру 3D-супракристалла типа (X)_{СТО} (см. рис. 3.2).

Что касается супракристалла (S)_{ССО}, то рассчитанное значение его плотности вызывает сомнение: вряд ли плотность такого кристалла может быть близка к плотности стали. Скорее всего, длина связи между атомами серы в этой структуре несколько больше, чем 1,82Å. Сорбционные свойства остальных 3D-супракристаллов полезно сравнить с аналогичными свойствами цеолитов.



Рис. 5.4. Структура цеолита ZSM-5

Согласно данным из работы [125] массовое содержание H_2 в цеолите ZSM-5 при давлении 0,1 МПа (т. е. близком к нормальному атмосферному давлению) и температуре 77 К (т. е. при температуре жидкого азота) составляет 0,7 масс.%. Это более, чем на порядок, превышает аналогичные показатели для 3D-супракристаллов, приведенные в табл. 5.4. Температура кипения водорода при нормальном давлении равна 20,4 К. Следовательно, предельная сорбционная емкость цеолитов, соответствующая плотности жидкого водорода, должна быть еще выше, и рассмотренные 3D-супракристаллы в качестве накопителей водорода им сильно уступают. Поскольку, как уже отмечалось в начале настоящей главы, в мобильных системах хранения массовое содержание водорода должно быть не менее 5 масс.%, а температура дегидрирования не выше 373 К, то и цеолиты, и 3D-супракристаллы для этих целей, скорее всего, непригодны.

Глава 6

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В СУПРАКРИСТАЛЛАХ

6.1. Математическая модель явлений переноса в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах

Теория явлений переноса в трехмерных супракристаллах пригодна и для описания кинетических процессов в 3D-супракристаллах. Поэтому в настоящей главе мы сосредоточим внимание лишь на супракристаллических структурах меньшей размерности.

Несмотря на то, что исследованию равновесных физических свойств планарных и нанотубулярных материалов посвящено большое число работ, явления переноса в них изучены еще недостаточно. Более того, моделирование таких явлений, как, например, теплопроводность и электропроводность, различными математическими методами приводит к значениям кинетических коэффициентов, различающимся в десятки и сотни раз [55, 128].

Причина этих расхождений, как уже указывалось в п. 4.4 при обсуждении упругих свойств таких материалов, состоит в том, что понятие «толщина» в условиях моноатомного слоя становится неопределенным. В связи с этим, при описании явлений переноса в планарных и нанотубулярных структурах одноатомной толщины представляется более корректным перейти от потоков термодинамических величин на единицу площади поперечного сечения структуры (что обычно делается) к их потокам на единицу длины поперечной границы структуры. При этом потребуется ввести в рассмотрение коэффициенты двумерной диффузии, двумерной электропроводности, двумерной теплопроводности и т. п. Заметим попутно, что в главе 4 мы уже отказались от некорректных представлений о деформациях растяжения/сжатия в планарных и нанотубулярных супракристаллических структурах, введя в рассмотрение двумерный модуль Юнга и соответствующий ему коэффициент Пуассона. Пусть Ψ_1 – физическая величина, переносимая каждой отдельной частицей (электроном, дыркой, фононом и т. п.) за счет столкновений с другими частицами. Перенос величины Ψ всеми сталкивающимися частицами на длине свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ за время *dt* через границу длины *W*, перпендикулярную направлению переноса *x* (рис. 6.1), в сторону убывания Ψ_1 и возрастания *x* ($d\Psi_1/dx < 0$)



Рис. 6.1. К выводу обобщенного уравнения явлений переноса в монослойной среде

$$d\Psi_{\uparrow} = \frac{1}{4} n_2 W \langle v \rangle dt \left(\Psi_1 - \langle \lambda \rangle \frac{d\Psi_1}{dx} \right)$$

А в направлении возрастания Ψ_1 и убывания x

$$d\Psi_{\downarrow} = \frac{1}{4} n_2 W \langle v \rangle dt \left(\Psi_1 + \langle \lambda \rangle \frac{d\Psi_1}{dx} \right).$$

Здесь n_2 – концентрация (на единицу площади) частиц, а $\langle v \rangle$ – их средняя арифметическая скорость движения. Учтено, что в однонаправленном

процессе вдоль одной из независимых координат участвует лишь 1/4 часть всех частиц из площади $W\langle v \rangle dt$ (поровну в положительном и отрицательном направлениях оси).

Результирующий перенос величины Ѱ составляет

$$d\Psi = d\Psi_{\uparrow} - d\Psi_{\downarrow} = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle n_2 \frac{d\Psi_1}{dx} W dt.$$

Плотность двумерного потока величины Ψ пропорциональна одномерному градиенту величины Ψ_1 :

$$\frac{d\Psi}{Wdt} = -\alpha \frac{d\Psi_1}{dx},\tag{6.1}$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle n_2. \tag{6.2}$$

Уравнение (6.1) представляет собой обобщенное уравнение явлений переноса в монослойной оболочке. Перейдем теперь к рассмотрению частных случаев, к которым сводится построенная модель.

6.2. Диффузия

В случае диффузии свободных носителей заряда в монослойных электропроводящих планарных или нанотубулярных структурах в условиях градиента их концентрации переносимой величиной является электрический заряд ($\Psi = q$), причем каждый носитель заряда переносит один элементарный заряд ($\Psi_1 = e$). В этом случае уравнение (6.1) с учетом (6.2) принимает вид

$$j_{diff} = \frac{dq}{Wdt} = -D_2 \frac{d\rho_2}{dx},\tag{6.3}$$

где j_{diff} – плотность диффузионного тока (на единицу длины поперечной границы), $\rho_2 = n_2 e$ – поверхностная плотность заряда, а

$$D_2 = \frac{1}{2} \langle \nu \rangle \langle \lambda \rangle \tag{6.4}$$

коэффициент поверхностной диффузии свободных носителей заряда.

Среднюю длину свободного пробега носителей заряда $\langle \lambda \rangle$ в (6.4) можно заменить на расстояние их баллистического пролета (длину баллистичности) L_b . Ее легко найти из закона сохранения энергии, приравнивая кинетическую энергию носителя заряда и энергию фонона, испускаемого атомом при столкновении с ним носителя:

$$L_b = \tau_s \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{m^*}},\tag{6.5}$$

где τ_s – время спонтанного испускания фононов, \hbar – приведенная постоянная Планка, ω – частота фонона, m^* – эффективная масса носителя заряда.

Вблизи термодинамического равновесия средняя энергия фотонов совпадает с их тепловой энергией: $\hbar \omega = kT$, а

$$\tau_s = \frac{\langle u \rangle}{a} = \frac{\langle u \rangle m^*}{eE} = \frac{\mu_c m^*}{e},$$

где $\langle u \rangle$ – средняя скорость дрейфа носителей заряда в электрическом поле напряженности *E*, *a* – ускорение, μ_c – подвижность носителей. Тогда, подставляя в (6.4) выражение $\langle v \rangle = \sqrt{\pi kT/(2m^*)}$ для средней арифметической скорости носителей заряда в двумерной среде и используя условие термодинамического равновесия, легко получить известное соотношение Эйнштейна [129] для коэффициента диффузии:

$$D_2 \frac{\mu_c kT}{e}.$$
 (6.6)

Естественно, что в монослойных структурах, обладающих полупроводниковыми свойствами, коэффициенты диффузии и подвижности электронов и дырок могут отличаться друг от друга.

6.3. Теплопроводность

Это перенос тепла ($\Psi = Q$), причем каждая частица переносит количество теплоты, равное ее средней энергии, т. е. $\Psi_1 = (i/2)kT$, где *i* – число степеней свободы частицы. Тогда (6.1) сводится к виду

$$j_Q = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle n_2 \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx}, \qquad (6.7)$$

где $j_Q = dQ/(Wdt)$ – плотность потока тепла (на единицу длины поперечной границы). Поскольку $n_2 = N/S$, а общее число частиц N на площади S может быть выражено через число молей v и число Авогадро: $n_2 = vN_A/S$, то

$$n_2 \frac{i}{2}k = \frac{i}{2} \frac{\nu k N_A}{S} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \frac{M}{S} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \rho_2 = c_V \rho_2.$$

В последнем выражении R – универсальная газовая постоянная, μ – молярная масса, ρ_2 – двумерная плотность, c_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Ввиду того, что при не слишком низких температурах вклад в теплоемкость свободных носителей заряда по сравнению с квантами колебаний кристаллической решетки – фононами очень мал, будем в этом разделе понимать под n_2 поверхностную плотность атомов – осцилляторов, а под μ – атомную массу. С учетом сделанных выкладок и замечаний уравнение теплопроводности (6.7) можно записать в виде

$$j_Q = -\kappa_2 \frac{dT}{dx},\tag{6.8}$$

где *к* – коэффициент двумерной теплопроводности, который легко привести к виду

$$\kappa_2 = \rho_2 \nu c_V L_0. \tag{6.9}$$

В выражении (6.9) мы заменили $\langle v \rangle$ на скорость движения фононов (скорость распространения упругих волн вдоль монослоя), а $\langle \lambda \rangle$ на длину L_0 слоя, имея в виду, что $L_0 \leq L_b$. Коэффициентом 1/2 мы здесь пренебрегаем. Обратим внимание, что $[\kappa_2] = 1$ Вт/К. Формула (6.9) аналогична по своей структуре выражению для объемной теплопроводности из работы [128], где фигурирует объемная плотность. Она может быть представлена в следующем виде:

$$\kappa_2 = \frac{L_0 C_2}{s_2 \mu} \left(\frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2} \right)^{-1/2}, \tag{6.10}$$

где C_2 – молярная двумерная теплоемкость, s_2 , v_L , v_T – соответственно удельная поверхность и скорости распространения продольных и поперечных упругих волн, определенных ранее в п. 4.3 для графена и углеродных 2D-супракристаллических листов. Таким образом, для вычисления коэффициента теплопроводности двумерных кристаллов необходимо вначале научиться находить их теплоемкость.

Теплоемкость моноатомных супракристаллических слоев. Модифицированная модель Эйнштейна теплоемкости супракристаллических планарных и нанотубулярных структур предложена в работе [130]. В рамках этой модели твердое тело представляет собой совокупность гармонических осцилляторов, которые колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой ω , а энергия осцилляторов квантована по Планку [131]. В случае двумерной кристаллической решетки задача сводится к тому, чтобы вычислить среднюю энергию колебаний атома по одному из взаимно перпендикулярных направлений. Умножив результат на число атомов и на число степеней свободы, равное 2, получаем полную тепловую энергию. Средняя энергия осциллятора

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{\mathrm{e}^{\hbar \omega/(kT)} - 1}.$$
 (6.11)

В одном моле твердого тела содержится число атомов, равное числу Авогадро *N_A*. Следовательно, полная тепловая энергия одного моля двумерного слоя, определяемая колебаниями решетки, равна

$$E = 2N_A \langle E \rangle = 2N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}.$$
(6.12)

Двумерная теплоемкость при постоянном объеме $C_2 = dE/dT$ будет определяться выражением

$$C_2 = \frac{2N_A k}{(\mathrm{e}^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \mathrm{e}^{\hbar\omega/(kT)}.$$
(6.13)

В случае высоких температур ($kT \gg \hbar \omega$) выражение (6.13) принимает вид

$$C_2 = 2N_A k = 2R, (6.14)$$

где *R* – универсальная газовая постоянная.

При низких температурах ($kT \ll \hbar \omega$) оно выглядит следующим образом:

$$C_2 = 2R \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$
(6.15)

127

Температура, при которой начинается быстрый спад теплоемкости, называется характеристической температурой Эйнштейна и обозначается как Θ_E . Она находится из следующего выражения: $\hbar\omega_m = k\Theta_E$, где $\omega_m -$ максимальная частота колебаний осцилляторов, которую для двумерного случая можно записать в виде

$$\omega_m = \frac{\pi}{a^*} v_L, \tag{6.16}$$

где v_L – скорость распространения продольной упругой волны, a^* – расстояние между двумя ближайшими атомами, совершающими колебания в противоположных направлениях.

В табл. 6.1 представлены в качестве примера расчетные параметры углеродных планарных и нанотубулярных супракристаллических структур, изображених соответственно на рис. 6.2 и 6.3. Данные для a^* и v_L взяты из работ [30, 37]. Заметим, что для нанотрубок упругие характеристики планарных супракристаллических листов корректно применять лишь в случае трубок достаточно большого диаметра ($D \gg 0,17$ нм), когда атомы, находящиеся на противоположных по диаметру сторонах трубки, не взаимодействуют между собой.

Таблица 6.1

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
а*, нм	0,246	0,343	0,372	0,638	0,738	0,593
$v_L, 10^3 \text{m/c}$	37,4	31,9	6,3	20,9	37,7	7,3
$\omega_m, 10^{13} \mathrm{c}^{-1}$	47,7	29,2	5,3	10,3	16,0	3,9
Θ_E, \mathbf{K}	3625	2219	403	783	1216	296

Расчетные параметры углеродных планарных и нанотубулярных супракристаллических структур в модели теплоемкости Эйнштейна

Как видно из табл. 6.1, температура Эйнштейна в углеродных 2Dсупракристаллических структурах заметно ниже, чем в графене, причем для *sp*³-наноаллотропов углерода она ниже существенно, что объясняется их худшими упругими характеристиками.



Рис. 6.2. Исследуемые планарные супракристаллические углеродные структуры



Рис. 6.3. Исследуемые нанотубулярные супракристаллические структуры

Зависимости двумерной теплоемкости графеновых и супракристаллических 2D-листов и нанотрубок от температуры показаны на рис. 6.4. При этом считается, что $\omega = \omega_m$.



Рис. 6.4. Температурная зависимость молярной теплоемкости супракристаллических 2D-листов и нанотрубок в сравнении с графеном согласно модели Эйнштейна: 1 – (C)₆, 2 – (C)₄₄, 3 – (C)₆₃₍₆₎, 4 – (C)₆₃₍₁₂₎, 5 – (C)₆₆₄, 6 – (C)₆₃₄

Недостатком модели теплоемкости Эйнштейна является то, что в ней не учитываются дисперсионных характеристики осцилляторов. При mатомах на супраячейку в плоской кристаллической решетке имеются две акустические ветви колебаний (соответствующие продольным и поперечным упругим волнам) и 2(m - 1) оптических ветвей. Оптические фононы, частота которых слабо зависит от волнового числа, дают заметный вклад в теплоемкость лишь при низких температурах. Для температур, близких к комнатным, целесообразно пользоваться моделью теплоемкости Дебая, принципиальной особенностью которой является учет дисперсионных свойств акустических фононов. Задача построения квантовой теории теплоемкости двумерных кристаллов, основанная на модели Дебая, решена в [132] и приводит к следующей зависимости C₂ от температуры:

$$C_{2} = 4R \left[3 \left(\frac{T}{\Theta_{D}} \right)^{2} \int_{0}^{\Theta_{D}/T} \frac{x^{2} dx}{e^{x} - 1} - \frac{\Theta_{D}/T}{e^{\Theta_{D}/T} - 1} \right] \approx \begin{cases} 2R, & T >> \Theta_{D}, \\ 28.9RT^{2}/\Theta_{D}^{2}, & T << \Theta_{D}. \end{cases}$$
(6.17)

Здесь $\Theta_D = \hbar \omega_m / k$ – температура Дебая, а ω_m – как и прежде, максимальная частота фононов. Последняя может быть получена [132] путем приравнивания полного числа осцилляторов на площади *S* структуры числу их степеней свободы, равному 2*N*, где *N* – общее число осцилляторов (атомов). В случае *m* атомов на супраячейку

$$\omega_m = \sqrt{8\pi \frac{N}{mS(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}}.$$
(6.18)

С учетом (6.18) температура Дебая

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \sqrt{8\pi \frac{n_2}{m(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}},$$
(6.19)

где n_2 – введенная выше поверхностная плотность атомов, которая может быть найдена как

$$n_2 = \frac{\rho_2 N_A}{\mu} = \frac{N_A}{s_2 \mu}.$$
 (6.20)

Значения s_2 можно взять из табл. 4.1, а v_L и v_T – из табл. 4.2. На рис. 6.5 показаны температурные зависимости двумерной молярной теплоемкости супракристаллических углеродных планарных и нанотубулярных струк-

тур в сравнении с графеном. Используемые в расчетах данные представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
m	2	4	3	6	12	6
<i>n</i> ₂ , 10 ¹⁹ м ⁻²	1,91	1,68	1,25	0,87	1,27	0,99
$\omega_m, 10^{13} \mathrm{c}^{-1}$	35,97	12,91	4,01	7,82	12,04	2,93
Θ_D, K	2750	986	306	597	920	224
<i>L</i> _b , нм	28,8	17,3	9,6	13,4	16,7	8,2

Расчетные параметры углеродных планарных и нанотубулярных супракристаллических структур в модели теплоемкости Дебая

Примечание: Эффективная масса носителей заряда считается равной массе свободного электрона.



Рис. 6.5. Температурная зависимость молярной теплоемкости супракристаллических 2D-листов и нанотрубок в сравнении с графеном согласно модели Дебая: 1 – (С)₆, 2 – (С)₄₄, 3 – (С)₆₃₍₆₎, 4 – (С)₆₃₍₁₂₎, 5 – (С)₆₆₄, 6 – (С)₆₃₄

Сравнивая рис. 6.4 и 6.5, видим, что в области температур, близких к комнатным температурам, модель Дебая дает более высокие значения теплоемкости, чем модель Эйнштейна.

Теплопроводность супракристаллических слоев моноатомной толщины. Результаты численного расчета по формулам (6.10), (6.17) температурных зависимостей поверхностной теплопроводности рассматриваемых планарных и нанотубулярных углеродных супракристаллических структур моноатомной толщины представлены на рис. 6.6.



Рис. 6.6. Температурные зависимости двумерной теплопроводности на единицу длины углеродных супракристаллических планарных и нанотубулярных структур в сравнении с графеновыми нанотрубками: 1 – (C)₆, 2 – (C)₄₄, 3 – (C)₆₃₍₆₎, 4 – (C)₆₃₍₁₂₎, 5 – (C)₆₆₄, 6 – (C)₆₃₄

Как следует из формулы (6.10), рис. 6.5 и табл. 6.2, величина теплопроводности рассматриваемых структур при их фиксированной длине определяется значениями трех параметров: теплоемкости, удельной поверхности и скорости распространения упругих волн. При $T \ge \Theta_D$ теплоемкость структуры уже не влияет на ее теплопроводность. Если протяженность структуры превышает ее баллистическую длину ($L_0 \ge L_b$), то теплопроводность перестает возрастать и с увеличением длины.

Из рис. 6.6. следует, что рассмотренные углеродные супракристаллические структуры по своей теплопроводности сильно уступают графену, особенно структуры (С)₆₃₍₆₎ и (С)₆₃₄ с sp^3 -гибридизацией атомов углерода. Это связано с их более низкими по сравнению с другими супракристаллами упругими свойствами и, следовательно, меньшими значениями скоростей распространения упругих волн.

Для графеновых нанотрубок длиной $L_0 \sim 30$ нм при T = 300 К из рис. 6.6 получается $\kappa_2 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ Вт/К. Если в качестве условной толщины таких нанотрубок принять расстояние между соседними слоями в графите (0,34 нм), то эквивалентная объемная теплопроводность получается равной 176 Вт/(м•К). В работе [133] приводится экспериментально измеренное значение теплопроводности стопки однослойных нанотрубок длиной 30 нм при T = 300 K, равное 200 Вт/(м·K), и отмечается, что это близко к теплопроводности графита вдоль базисной плоскости. Данный результат можно было бы считать подтверждением достоверности построенной нами модели теплопроводности, если бы в экспериментальных данных по теплопроводности графена и графеновых нанотрубок не было столь больших расхождений. Например, в одной из последних работ [134] для теплопроводности «подвешенного» графена с использованием рамановской спектроскопии при комнатной температуре получено значение 1800 Вт/(м · К). Таким образом, для окончательного решения вопроса о теплопроводности графена и углеродных нанотрубок нужны надежные результаты по экспериментальному исследованияю именно поверхностной теплопроводности.

6.4. Электропроводность

В данном явлении, как и в случае диффузии, переносится электрический заряд $\Psi = q$, однако каждый свободный носитель заряда (электрон или дырка) переносит от столкновения к столкновению с фононом лишь ту долю своего заряда, которая связана с дрейфом в электрическом поле. Тогда

$$\Psi_1 = e \frac{W_e}{W_T} = e \frac{e \, \varphi/2}{kT} = \frac{e \, \varphi^2}{2kT}.$$

Здесь W_e – энергия, приобретаемая зарядом при его движении в электрическом поле с текущим значением потенциала φ , $W_T = kT$ – энергия хаотического теплового движения заряда. Подставляя полученные соотношения в (6.1), получаем для плотности поверхностного тока дрейфа следующее выражение:

$$j_{drift} = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle n_2 \frac{e^2}{2kT} \frac{d\varphi}{dx}.$$

Так как при двумерном движении каждый носитель заряда обладает двумя степенями свободы, то его средняя энергия

$$kT = \frac{m^* \langle v^2 \rangle}{2}.$$

Следовательно,

$$\frac{1}{2}n_2\langle v\rangle\langle \lambda\rangle\frac{e^2}{2kT} = \frac{n_2e^2\langle \lambda\rangle}{2m^*\langle v\rangle} = \sigma_2, \qquad (6.21)$$

где σ_2 – коэффициент поверхностной электропроводности.

Заметим, что при выводе выражения (6.21) мы допустили некоторую неточность, приравняв $\langle v^2 \rangle$ и $\langle v \rangle^2$. В данном случае это не является грубой ошибкой, так как величина σ_2 , полученная из построенной здесь классической теории двумерной электропроводности, все равно не дает точного значения удельной электропроводности, подтверждаемого экспериментально. Строгая теория электропроводности должна строиться на основе квантовых представлений. Однако в контексте единой теории явлений переноса в электропроводящих монослойных оболочках мы ограничимся здесь классическим приближением, в котором уравнение электропроводности принимает вид хорошо известного закона Ома в дифференциальной форме [135]:

$$j_{drift} = -\sigma_2 \frac{d\varphi}{dx} = \sigma_2 E.$$
(6.22)

Выражение (6.21) для коэффициента поверхностной теплопроводности σ_2 по своему виду совпадает с соответствующим выражением для коэффициента объемной электропроводности с той разницей, что вместо объемной концентрации носителей заряда здесь присутствует их поверхностная концентрация. Следовательно, единица измерения коэффициента поверхностной электропроводности [σ_2] = 1 Ом⁻¹.

Понятно, что в полупроводниковых монослоях электропроводность складывается из электронной и дырочной составляющей (в случае собственных полупроводников). Пренебрегая в (6.21) двойкой в знаменателе и снова используя связь длины баллистичности с подвижностью, легко получить известную в физике полупроводников [129] формулу:

$$\sigma_2 = e \big(n_{2n} \mu_n + n_{2p} \mu_p \big), \tag{6.23}$$

распространив ее тем самым на монослойные полупроводниковые структуры. Здесь «*n*» относится к электронам, а «*p*» – к дыркам. Как было показано в п. 1.4, супракристаллические планарные (а также нанотубулярные) структуры в ряде случаев являются собственными полупроводниками. Тогда $n_{2n} = n_{2p} = n_{2i}$, и формула (6.23) принимает вид [136]

$$\sigma_2 = e n_{2i} (\mu_n + \mu_p), \qquad (6.24)$$

где двумерная концентрация собственных носителей заряда n_{2i} может быть представлена в виде [40]

$$n_{2i} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right].$$
(6.25)

В выражении (6.25) N_c и N_v – соответственно эффективные числа состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, E_g – ширина запрещенной зоны. В свою очередь,

$$N_c = \frac{4\pi m_n^* kT}{h^2}, \quad N_v = \frac{4\pi m_p^* kT}{h^2}, \quad (6.26)$$

где m_n^* и m_p^* – соответственно эффективные массы электронов и дырок, а h – постоянная Планка.

Подвижности электронов и дырок могут быть выражены через среднее время свободного пробега носителей заряда $\langle \tau \rangle$ [40]:

$$\mu_n = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau \rangle, \quad \mu_p = \frac{e}{m_p^*} \langle \tau \rangle. \tag{6.27}$$

Поскольку при столкновениях электронов и дырок с атомами рождаются фононы, то за $\langle \tau \rangle$ можно принять время спонтанного испускания фононов (~ $10^{-12} \dots 10^{-13}$ с для оптических фононов и ~ 10^{-13} с для акустических фононов [137]).

Таким образом, для расчета двумерной электропроводности планарных и нанотубулярных структур необходимо кроме ширины запрещенной зоны E_g найти вначале для соответствующего направления дрейфа носителей заряда следующие величины: $m_n^*, m_p^*, \mu_n, \mu_p^*$. Это возможно, если для исследуемой структуры известно строение энергетических зон.

Следует иметь в виду, что в общем случае электропроводность, подвижность и эффективная масса носителей заряда являются тензорами. В частности, тензор обратной эффективной массы имеет вид [40]

$$(m^*)^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial p_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y^2} \end{bmatrix},$$
(6.28)

где p_x , p_y – компоненты вектора импульса соответствующего носителя заряда (электрона или дырки) в кристаллофизической системе координат, причем $p = \hbar k$, k – волновое число.

Для графена и углеродных нанотрубок энергетический спектр электронов и дырок известен [55], что позволяет рассчитать их электропроводность в зависимости от направления и температуры по формулам (6.24)–(6.28). Для супракристаллических планарных и нанотубулярных структур строение энергетических зон еще предстоит исследовать.

Обратим внимание, что для графена ширина запрещенной зоны равна нулю [55]. Эффективная масса электрона также равна нулю (он становится безмассовым двумерным дираковским фермионом), и вычисление электропроводности по формуле (6.24) приводит к значению $\sigma_2 = 0$. Более сложная, квантовая теория электропроводности показывает, однако, что и в этом случае электропроводность не опускается ниже минимальной величины – кванта электропроводности $2e^2/h$ [55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Супракристаллы в используемом в данной книге смысле – это более общие по сравнению с обычными твердыми телами структуры, характеризуемые пространственно периодическим расположением атомов. Только, в отличие от обычных кристаллов, в узлах супракристаллической решетки располагаются не отдельные атомы или ионы, а их симметрично организованные комплексы. Следует отметить, что в зарубежной научной литературе супракристаллами иногда называют коллоидные кристаллы, возникающие в ходе самосборки коллоидных частиц. В обоих случаях в основе названия лежит один и тот же общий признак: узловыми элементами кристаллической решетки являются более сложные структуры, чем атомы. Отсюда и приставка супра- (от лат. *supra* – над), т. е. имеются в виду надатомные кристаллы. Есть, однако, существенное отличие между нашими супракристаллами и коллоидными кристаллами. В нашем случае все связи между атомами чисто химические, т. е. обусловлены взаимодействием валентных электронов соседних атомов, в то время как в коллоидных кристаллах это ван-дер-ваальсовы, координационные, электростатические или иные силы. Поскольку энергия валентных связей значительно превышает энергию взаимодействия коллоидных частиц, то супракристаллы, рассматриваемые нами, термически более устойчивы по сравнению с коллоидными кристаллами, что позволяет надеяться на их гораздо большую область практического применения.

Представленные в книге результаты исследования атомных моделей планарных, нанотубулярных и трехмерных супракристаллических структур, математического моделирования и численного расчета их энергетических, электрических и упругих характеристик представляют собой лишь первый шаг в направлении изучения строения и свойств таких надкристаллических структур.

Между тем, перспективы, связанные с их получением и использованием в различных областях техники, уже просматриваются. В частности, благодаря возможности создания планарных и нанотубулярных супракристаллических структур с разнообразными электрическими характеристиками (от металлических до диэлектрических) они могут найти широкое использование в наноэлектронике. Обладая высокой сорбционной емкостью по водороду, в ряде случаев превышающей таковую у графена и углеродных нанотрубок, эти материалы могут рассматриваться как перспективные накопители водорода для водородной энергетики. Уникальные упругие свойства двумерных супракристаллических листов и нанотрубок будут востребованы в наноакустоэлектронике и наноакустооптике.

Ясны и направления дальнейших исследований. В первую очередь необходимо расширить список атомов, которые могут быть использованы для создания супракристаллов, исследовав с этой целью все химические элементы с подходящей валентностью. Понятно также, что компьютерное материаловедение новых перспективных структур не может развиваться неограниченно долго. Нужно активизировать работы по синтезу наиболее интересных для практического использования супракристаллов. Очень важно провести экспериментальные исследования упругих, тепловых и электрических свойств планарных, нанотубурярных и трехмерных синтезированных супракристаллических структур с целью проверки достоверности построенных математических моделей явлений, обнаруживающих эти свойства. Для того, чтобы использовать упругие волны в устройствах наноакустоэлектроники, нужно исследовать процессы их затухания в упомянутых супракристаллических структурах, научиться возбуждать и принимать такие волны.

Перечисленные вопросы составят предмет дальнейших исследований автора и его сотрудников, направленных на развитие супракристаллической тематики.

Приложение I

Ненулевые элементы матрицы $[\vec{c}'_{\alpha 1 \gamma 1}]$

$$\begin{split} \vec{c}_{1111} &= \\ &= a_{11}[a_{11}^{3}\vec{c}_{11} + a_{12}^{3}\vec{c}_{23} + a_{13}^{3}\vec{c}_{35} + 3a_{11}^{2}a_{12}\vec{c}_{16} + 3a_{11}^{2}a_{13}\vec{c}_{15} + a_{12}^{2}a_{11}(\vec{c}_{12} + 2\vec{c}_{66}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\vec{c}_{56} + 2\vec{c}_{14}) + a_{13}^{2}a_{11}(\vec{c}_{31} + 2\vec{c}_{55}) + a_{12}^{2}a_{13}(\vec{c}_{25} + 2\vec{c}_{46}) \\ &+ a_{13}^{2}a_{12}(\vec{c}_{36} + 2\vec{c}_{45})] \\ &+ a_{12}[a_{11}^{3}\vec{c}_{16} + a_{12}^{3}\vec{c}_{22} + a_{13}^{3}\vec{c}_{34} + a_{11}^{2}a_{12}(\vec{c}_{12} + 2\vec{c}_{66}) + a_{11}^{2}a_{13}(\vec{c}_{14} + 2\vec{c}_{56}) + 3a_{12}^{2}a_{11}\vec{c}_{26}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\vec{c}_{46} + 2\vec{c}_{25}) + a_{13}^{2}a_{11}(\vec{c}_{36} + 2\vec{c}_{45}) + 3a_{12}^{2}a_{13}\vec{c}_{24} + a_{13}^{2}a_{12}(\vec{c}_{32} + 2\vec{c}_{44})] \\ &+ a_{13}[a_{11}^{3}\vec{c}_{15} + a_{12}^{3}\vec{c}_{24} + a_{13}^{3}\vec{c}_{33} + a_{11}^{2}a_{12}(\vec{c}_{14} + 2\vec{c}_{56}) + a_{11}^{2}a_{13}(\vec{c}_{13} + 2\vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}^{2}a_{11}(\vec{c}_{25} + 2\vec{c}_{46}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\vec{c}_{45} + 2\vec{c}_{36}) + 3a_{13}^{2}a_{11}\vec{c}_{35} + a_{12}^{2}a_{13}(\vec{c}_{23} + 2\vec{c}_{44}) + 3a_{13}^{2}a_{12}\vec{c}_{34}], \end{split}$$

$$\begin{split} \overrightarrow{c}_{1121} &= \overrightarrow{c}_{2111} = \\ &= a_{21}[a_{11}^{3}\overrightarrow{c}_{11} + a_{12}^{3}\overrightarrow{c}_{23} + a_{13}^{3}\overrightarrow{c}_{35} + 3a_{11}^{2}a_{12}\overrightarrow{c}_{16} + 3a_{11}^{2}a_{13}\overrightarrow{c}_{15} + a_{12}^{2}a_{11}(\overrightarrow{c}_{12} + 2\overrightarrow{c}_{66}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\overrightarrow{c}_{56} + 2\overrightarrow{c}_{14}) + a_{13}^{2}a_{11}(\overrightarrow{c}_{31} + 2\overrightarrow{c}_{55}) + a_{12}^{2}a_{13}(\overrightarrow{c}_{25} + 2\overrightarrow{c}_{46}) \\ &+ a_{13}^{2}a_{12}(\overrightarrow{c}_{36} + 2\overrightarrow{c}_{45})] \\ &+ a_{22}[a_{11}^{3}\overrightarrow{c}_{16} + a_{12}^{3}\overrightarrow{c}_{22} + a_{13}^{3}\overrightarrow{c}_{34} + a_{11}^{2}a_{12}(\overrightarrow{c}_{12} + 2\overrightarrow{c}_{66}) + a_{11}^{2}a_{13}(\overrightarrow{c}_{14} + 2\overrightarrow{c}_{56}) \\ &+ 3a_{12}^{2}a_{11}\overrightarrow{c}_{26}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\overrightarrow{c}_{46} + 2\overrightarrow{c}_{25}) + a_{13}^{2}a_{11}(\overrightarrow{c}_{36} + 2\overrightarrow{c}_{45}) + 3a_{12}^{2}a_{13}\overrightarrow{c}_{24} + a_{13}^{2}a_{12}(\overrightarrow{c}_{32} + 2\overrightarrow{c}_{44})] \\ &+ a_{23}[a_{11}^{3}\overrightarrow{c}_{15} + a_{12}^{3}\overrightarrow{c}_{24} + a_{13}^{3}\overrightarrow{c}_{33} + a_{11}^{2}a_{12}(\overrightarrow{c}_{14} + 2\overrightarrow{c}_{56}) + a_{11}^{2}a_{13}(\overrightarrow{c}_{13} + 2\overrightarrow{c}_{55}) \\ &+ a_{12}^{2}a_{11}(\overrightarrow{c}_{25} + 2\overrightarrow{c}_{46}) \\ &+ a_{11}a_{12}a_{13}(4\overrightarrow{c}_{45} + 2\overrightarrow{c}_{36}) + 3a_{13}^{2}a_{11}\overrightarrow{c}_{35} + a_{12}^{2}a_{13}(\overrightarrow{c}_{23} + 2\overrightarrow{c}_{44}) + 3a_{13}^{2}a_{12}\overrightarrow{c}_{34}], \end{split}$$

$$\begin{split} \vec{c}_{1131} &= \vec{c}_{3111} = \\ &= a_{31}[a_{11}^{3} \vec{c}_{11} + a_{12}^{3} \vec{c}_{23} + a_{13}^{3} \vec{c}_{35} + 3a_{11}^{2} a_{12} \vec{c}_{16} + 3a_{11}^{2} a_{13} \vec{c}_{15} + a_{12}^{2} a_{11} (\vec{c}_{12} + 2\vec{c}_{66}) \\ &+ a_{11} a_{12} a_{13} (4\vec{c}_{56} + 2\vec{c}_{14}) + a_{13}^{2} a_{11} (\vec{c}_{31} + 2\vec{c}_{55}) + a_{12}^{2} a_{13} (\vec{c}_{25} + 2\vec{c}_{46}) \\ &+ a_{13}^{2} a_{12} (\vec{c}_{36} + 2\vec{c}_{45})] \\ &+ a_{32}[a_{11}^{3} \vec{c}_{16} + a_{12}^{3} \vec{c}_{22} + a_{13}^{3} \vec{c}_{34} + a_{11}^{2} a_{12} (\vec{c}_{12} + 2\vec{c}_{66}) + a_{11}^{2} a_{13} (\vec{c}_{14} + 2\vec{c}_{56}) \\ &+ 3a_{12}^{2} a_{11} \vec{c}_{26}) \\ &+ a_{11} a_{12} a_{13} (4\vec{c}_{46} + 2\vec{c}_{25}) + a_{13}^{2} a_{11} (\vec{c}_{36} + 2\vec{c}_{45}) + 3a_{12}^{2} a_{13} \vec{c}_{24} + a_{13}^{2} a_{12} (\vec{c}_{32} + 2\vec{c}_{44})] \\ &+ a_{33}[a_{11}^{3} \vec{c}_{15} + a_{12}^{3} \vec{c}_{24} + a_{13}^{3} \vec{c}_{33} + a_{11}^{2} a_{12} (\vec{c}_{14} + 2\vec{c}_{56}) + a_{11}^{2} a_{13} (\vec{c}_{13} + 2\vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}^{2} a_{11} (\vec{c}_{25} + 2\vec{c}_{46}) \\ &+ a_{11} a_{12} a_{13} (4\vec{c}_{45} + 2\vec{c}_{36}) + 3a_{13}^{2} a_{11} \vec{c}_{35} + a_{12}^{2} a_{13} (\vec{c}_{23} + 2\vec{c}_{44}) + 3a_{13}^{2} a_{12} \vec{c}_{34}], \end{split}$$

$$\begin{split} \vec{c}_{2121} &= \\ &= a_{21}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{11} + a_{12}^2 \vec{c}_{66} + a_{13}^2 \vec{c}_{55} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{16} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{15} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{56}] \\ &+ a_{22}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{66} + a_{12}^2 \vec{c}_{22} + a_{13}^2 \vec{c}_{44} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{26} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{46} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{24}] \\ &+ a_{23}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{55} + a_{12}^2 \vec{c}_{44} + a_{13}^2 \vec{c}_{33} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{45} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{35} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{34}] \\ &+ 2a_{21}a_{22} [a_{11}^2 \vec{c}_{16} + a_{12}^2 \vec{c}_{26} + a_{13}^2 \vec{c}_{45} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{12} + \vec{c}_{66}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46})] \\ &+ 2a_{21}a_{23} [a_{11}^2 \vec{c}_{15} + a_{12}^2 \vec{c}_{46} + a_{13}^2 \vec{c}_{35} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{13} + \vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45})] \\ &+ 2a_{22}a_{23} [a_{11}^2 \vec{c}_{56} + a_{12}^2 \vec{c}_{24} + a_{13}^2 \vec{c}_{34} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{23} + \vec{c}_{44})], \end{split}$$

$$\begin{split} \vec{c}_{2131} &= \vec{c}_{3121} = \\ &= a_{21}a_{31}[a_{11}^2\vec{c}_{11} + a_{12}^2\vec{c}_{66} + a_{13}^2\vec{c}_{55} + 2a_{11}a_{12}\vec{c}_{16} + 2a_{11}a_{13}\vec{c}_{15} + 2a_{12}a_{13}\vec{c}_{56}] \\ &+ a_{21}a_{32}[a_{11}^2\vec{c}_{16} + a_{12}^2\vec{c}_{26} + a_{13}^2\vec{c}_{45} \\ &+ a_{11}a_{12}(\vec{c}_{12} + \vec{c}_{66}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) + a_{12}a_{13}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46})] \\ &+ a_{21}a_{33}[a_{11}^2\vec{c}_{15} + a_{12}^2\vec{c}_{46} + a_{13}^2\vec{c}_{35} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{13} + \vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45})] \\ &+ a_{22}a_{31}[a_{11}^2\vec{c}_{16} + a_{12}^2\vec{c}_{26} + a_{13}^2\vec{c}_{45} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{12} + \vec{c}_{66}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46})] \\ &+ a_{22}a_{32}[a_{11}^2\vec{c}_{56} + a_{12}^2\vec{c}_{22} + a_{13}^2\vec{c}_{34} + 2a_{11}a_{12}\vec{c}_{25} + 2a_{11}a_{13}\vec{c}_{46} + 2a_{12}a_{13}\vec{c}_{24}] \\ &+ a_{22}a_{33}[a_{11}^2\vec{c}_{56} + a_{12}^2\vec{c}_{24} + a_{13}^2\vec{c}_{35} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{13} + \vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{23} + \vec{c}_{44})] \\ &+ a_{23}a_{31}[a_{11}^2\vec{c}_{15} + a_{12}^2\vec{c}_{24} + a_{13}^2\vec{c}_{35} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{13} + \vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45})] \\ &+ a_{23}a_{32}[a_{11}^2\vec{c}_{56} + a_{12}^2\vec{c}_{24} + a_{13}^2\vec{c}_{34} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45})] \\ &+ a_{23}a_{32}[a_{11}^2\vec{c}_{56} + a_{12}^2\vec{c}_{24} + a_{13}^2\vec{c}_{33} + a_{11}a_{12}(\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13}(\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45}) \\ &+ a_{12}a_{13}(\vec{c}_{23} + \vec{c}_{44})] \\ &+ a_{23}a_{33}[a_{11}^2\vec{c}_{55} + a_{12}^2\vec{c}_{44} + a_{13}^2\vec{c}_{33} + 2a_{11}a_{12}\vec{c}_{45} + 2a_{11}a_{13}\vec{c}_{55} + 2a_{12}a_{13}\vec{c}_{34} + a_{13}a_{12}\vec{c}_{45} + 2a_{11}a_{13}\vec{c}_{35} + 2a_{12}a_{13}\vec{c}_{34} + a_{13}\vec{c}_{33} + 2a_{11}a_{12}\vec{c}_{45} + 2a_{11}a_{13}\vec{c}_{35} + 2a_{12}a_{13}\vec{c}_{34} + a_{13}\vec{c}_{35} + 2a_{12}a_{13}$$

$$\begin{split} \vec{c}_{3131} &= \\ &= a_{31}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{11} + a_{12}^2 \vec{c}_{66} + a_{13}^2 \vec{c}_{55} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{16} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{15} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{56}] \\ &+ a_{32}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{66} + a_{12}^2 \vec{c}_{22} + a_{13}^2 \vec{c}_{44} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{26} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{46} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{24}] \\ &+ a_{33}^2 [a_{11}^2 \vec{c}_{55} + a_{12}^2 \vec{c}_{44} + a_{13}^2 \vec{c}_{33} + 2a_{11}a_{12} \vec{c}_{45} + 2a_{11}a_{13} \vec{c}_{35} + 2a_{12}a_{13} \vec{c}_{34}] \\ &+ 2a_{31}a_{32} [a_{11}^2 \vec{c}_{16} + a_{12}^2 \vec{c}_{26} + a_{13}^2 \vec{c}_{45} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{12} + \vec{c}_{66}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46})] \\ &+ 2a_{31}a_{33} [a_{11}^2 \vec{c}_{15} + a_{12}^2 \vec{c}_{46} + a_{13}^2 \vec{c}_{35} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{14} + \vec{c}_{56}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{13} + \vec{c}_{55}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45})] \\ &+ 2a_{32}a_{33} [a_{11}^2 \vec{c}_{56} + a_{12}^2 \vec{c}_{24} + a_{13}^2 \vec{c}_{34} + a_{11}a_{12} (\vec{c}_{25} + \vec{c}_{46}) + a_{11}a_{13} (\vec{c}_{36} + \vec{c}_{45}) \\ &+ a_{12}a_{13} (\vec{c}_{23} + \vec{c}_{44})]. \end{split}$$

Приложение II

Упругие и электромеханические свойства продольных нормалей

Таблица II.1

Сапфир (α-Al₂O₃). Вычисления, выполненные с помощью разработанной программы и метода Браггера

Срез Направление распространения			Тип	Скорость
		Смещение частиц	волны	<i>v</i> , 10 ³ м/с
		(0; 0; 1)	L	11,19
<i>x</i> ₃	(0; 0; 1)	(1; 0; 0)	T_2	6,09
		(0; 1; 0)	T_3	6,09
		(1; 0; 0)	L	11,17
x_1	(1; 0; 0)	(0; 0,831; -0,558)	T_2	5,91
		(0; 0,558; 0,831)	T_3	6,63
	(0; 0,064; 0,998)	(0; 0,064; 0,998)	L	11,29
$x_2 + 86^{\circ}$		(0; -0,998; 0,064)	T_2	6,08
		(1; 0; 0)	T_3	6,25
		(0; 0,922; 0,386)	L	10,33
<i>x</i> ₂ +23°	(0; 0,922; 0,386)	(0; 0,386, -0,922)	T_2	7,11
		(1; 0; 0)	T_3	6,70
		(0; 0,789; -0,614)	L	10,88
$x_2 - 38^{\circ}$	(0; 0,789; -0,614)	(0; 0,614; 0,789)	T_2	6,98
		(1; 0; 0)	T_3	5,75
		(0,500; 0,866; 0)	L	11,19
$x_1 + 30^{\circ}$	(0,500; 0,866; 0)	(-0,514; 0,297; -0,805)	T_2	5,91
		(-0,697; 0,402; 0,593)	T_3	6,64
Ниобат лития (LiNbo ₃). Вычисления, выполненные с помощью разработ	ганной			
--	--------			
программы (с учетом пьезоэффекта)				

					Коэффи-
Срез					циент
	Направление	Смещение	Тип	Скорость	электро-
	распространения	частиц	волны	<i>v</i> , 10 ³ м/с	механиче-
					ской связи
					k_{lpha}
<i>x</i> ₃		(0; 0; 1)	L	7,32	0,16
	(0; 0; 1)	(1; 0; 0)	T_2	3,58	—
		(0; 1; 0)	T_3	3,58	—
		(1; 0; 0)	L	6,57	—
x_1	(1; 0; 0)	(0; 0,755; 0,656)	T_2	4,08	0,10
		(0; -0,656; 0,755)	T_3	4,80	0,68
<i>x</i> ₂ +22°		(0; 0,923; 0,386)	L	6,70	0,10
	(0; 0,923; 0,386)	(0; -0,386; 0,923)	T_2	3,85	0,09
		(1; 0; 0)	T_3	4,52	0,57

Ниобат лития (LiNbo₃). Вычисления, выполненные с помощью метода Браггера (без учета пьезоэффекта)

Срез	Направление распространения	Смещение частиц		Скорость v, 10 ³ м/с	Коэф-
			Тип волны		фици-
					ент
					элек-
					троме-
					ханиче-
					ской
					СВЯЗИ
					k_{lpha}
<i>x</i> ₃	(0; 0; 1)	(0; 0; 1)	L	7,16	—
		(1; 0; 0)	T_2	3,58	—
		(0; 1; 0)	T_3	3,58	_
<i>x</i> ₁	(1; 0; 0)	(1; 0; 0)	L	6,56	—
		(0; 0,425; -0,905)	T_2	3,49	_
		(0; 0,905; 0,425)	T_3	4,04	—
<i>x</i> ₂ –62°	(0; 0,467; -0,884)	(0; 0,467; -0,884)	L	6,90	—
		(0; 0,884; 0,467)	T_2	3,98	—
		(1; 0; 0)	T_3	3.49	—
<i>x</i> ₁ +30°	(0,500; 0,866; 0)	(0,500; 0,866; 0)	L	6,56	_
		(-0,719; 0,415; 0,558)	T_2	3,64	—
		(0,483; -0,279; 0,830)	T_3	3,90	—

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Бриллюэна зона 26,34

Водородная энергетика 42, 67 Волны – изгибные 95 - квазипоперечные 69 - квазипродольные 69 – упругие 69, 89, 105 - чисто поперечные 74, 75 - чисто продольные 74, 75 Время - спонтанного пробега 137 - спонтанного испускания фононов 124 Графан 112, 113 Графен 20, 29, 111 Длина – баллистичности 124 - свободного пробега 124 Диффузия 123 Емкость сорбционная 114, 115 Квант электропроводности 138 Кеплера сетки 22, 23 Константа - нецентрального взаимодействия 27, 30 - центрального взаимодействия 27, 30 Концентрация - дырок 136 - частиц 122, 125 - собственных носителей заряда 137 - электронов 136 Косинусы направляющие 70, 72 Коэффициент – диффузии 124 - Пуассона 98, 100, 102 - теплопроводности 126 - электромеханической связи 75 - электропроводности 135

Линии фазовых скоростей 94, 95, 108 Масса эффективная – дырок 137 - носителей заряда 124 – электронов 137 Микрохирургия 43 Миллера индексы 33, 34 Модуль - изгиба двумерный 96, 97 – Юнга двумерный 97–99, 102 Наноленты 35 Наномедицина 68 Нанотрубки 36,44, 47 Нанофотоника 40, 56 Наноэлектроника 40, 56, 67 Нормали - поперечные 69, 75, 92, 106, 108 - продольные 69, 75, 92, 106, 108 Поверхности - волновые 77 - фазовых скоростей 82, 83-88, 106 Подвижности - носителей заряда 124 – дырок 137 – электронов 137 Скорость - групповая 96, 98 - дрейфа 124 - упругих волн 75. 94, 107 – фазовая 96, 98, 102, 103 Сорбция - физическая 113, 117 - химическая 110 Супракристаллы - 2D-супракристаллы 20, 111

- 3D-супракристаллы 58, 118
- Супраячейка

– 2D-супраячейка 21, 29, 46, 89, 93
– 3D-супраячейка 59
Суперконденсаторы 43

Температура – Дебая 131 – Эйнштейна 128 Тензор – Грина – Кристоффеля 79 – деформаций 70 – диэлектрических проницаемостей 70, 71 – модулей упругости 32, 64. 70 – пьезоконстант 70, 71 – упругих натяжений 70 Теория функционала плотности 25 Теплоемкость – молярная 126 – удельная 125 Теплопроводность 125

Уравнение – Грина – Кристоффеля 78, 80

– равновесия оболочки 95

- равновесия пластины 96

Хаекелитные структуры 21, 25 Химические датчики 42 Хиральность 44, 54

Цеолиты 119, 120

Ширина запрещенной зоны 33, 35, 54 Шлефли символы 22

Электропроводность 135 Энергия – ковалентная 27, 63 – металлизации 27, 63 – нецентрального взаимодействия 30 – осциллятора 127 – центрального взаимодействия Эффективное число состояний – в валентной зоне 137 – в зоне проводимости 137

Явления переноса 121

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
- Peierls, R. E. Remarks on transition temperatures / R. E. Peierls // Helv. Phys. Acta. – 1934. – V. 7. – Sapple. 2 – P. 81-83.
- Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon film / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // Science. – 2004. – V. 306. – P. 666-669.
- Novoselov, K. S. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2005. – V. 102. – P. 10451-10453.
- Novoselov, K. S. Observation at Landau levels of Dirac fermions in graphite / K. S. Novoselov, A. K. Greim, S. V. Morozov [et al.] // Nature. – 2005. – V. 438. – P. 197-201.
- Rolling, E. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate / E. Roling, G. H. Gweow, S. Y. Zhou [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – V. 67. – P. 2172.
- Hill, E. W. Graphene spin valve dences / E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov [et al.] // IEEE Trans. Magnet. – 2006. – V. 42. – P. 2694.
- Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimension / M. I. Katsnelson // Mater. Today. – 2006. – V. 10. – P. 20-27.
- Owens, F. J. Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons / F. J. Owens // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 128. – P. 194701.
- Goerbig, M. O. Electron interactions in graphene in a strong magnetic field / M. O. Goerbig, R. Moessner, B. Doucot // Phys. Rev. B. - 2006. - V. 74. - P. 61407.
- Avoutis, P. Nanotubes for electronics / P. Avoutis, Z. H. Chen, V. Perebeinos // Nature nanotech. – 2007. – V. 59. – P. 8271.

- Terrones, H. New metallic allotropes of planar and tubular carbon / H. Terrones, E. Hernandez [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1716.
- Лисенков, С. В. Геометрическая структура и электронные свойства ВN планарных и нанотрубных структур типа «хаекелит» / С. В. Лисенков, Т. А. Виноградов, Т. Ю. Астахова [и др.] // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 179-184.
- Balaban, A. T. Annuline, benzo-, hetero-, homo-derivatives and their valence isomers / A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu // Rev. Roum. Chim. – 1968. – V. 13. – P. 231-243.
- Balaban, A. T. Annuline, benzo-, hetero-, homo-derivatives and their valence isomers / A. T. Balaban // Comput. Matt. Applic. – 1989. – V. 17. – P. 397.
- 16. Браже, Р. А. Симметрия и физические свойства 2Dсупракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Формирование учебных умений и навыков в процессе реализации стандартов образования: мат. Всерос. научно-практ. конф. (Ульяновск, 17-18 апр. 2009 г.). – Ульяновск, 2009. – С. 59-62.
- 17. Браже, Р. А. Математические модели двумерных супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Математическое моделирование физических, экономических, технических, социальных систем и процессов: тр. Седьмой Межд. конф. (Ульяновск, 2-5 фев. 2009 г.). – Ульяновск, 2009. – С. 51-52.
- Браже, Р. А. Компьютерное моделирование физических свойств супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. – 2011. – № 2(18). – С. 105-112.
- Урусов, В. С. Теоретическая кристаллохимия: учеб. пособие / В. С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. – 275 с.
- Browser, J. R. Computational studies of new materials / J. R. Browser, D. A. Jelski, T. F. George // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31. – No 2. – P. 154-163.

- Дисенков, С. В. Неспиральные ВN-нанотрубки типа «хаекелит»
 / С. В. Лисенков, Т. А. Виноградов, Т. Ю. Астахова [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 81. – Вып. 7. – С. 431-436.
- Hohenderg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg,
 W. Kohn // Phys. Rev. 1964. V. 136. No 3B.– P. B 864-B 871.
- Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – No 18. – P. 3865-3868.
- 24. Программный пакет ABINIT / [Электронный ресурс]. Режим доступа: http:// www.abinit.org.
- 25. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations
 / N. Troullier, J. I. Martins // Phys. Rev. 1991. V. B43. No 3. –
 P. 1993.
- Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. – 1990. – V. B41. – P. 7892-7895.
- Schlegel, H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures / H. B. Schlegel // J. Compt. Chem. – 1982. – V. 3. – No 2. – P. 214-218.
- 28. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. 1976. V. B13(12). P. 5188.
- Bunch, J. S. Electromechanical resonators from graphene / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. Mceuen // Science. – 2007. – V. 315. – P. 490-493.
- Браже, Р.А. Упругие характеристики углеродных 2Dсупракристаллов в сравнении с графеном / Р. А. Браже, А. А. Каренин, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // ФТТ. – 2011. Т. 53. – Вып. 7. – С. 1406-1408.
- 31. Давыдов, С. Ю. К построению модели термодеструкции карбида кремния с целью получения графитовых слоев /

С. Ю. Давыдов, А. А. Лебедев, Н. Ю. Смирнова // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 452-454.

- 32. Давыдов, С.Ю. Оценки упругих характеристик графенов /
 С. Ю. Давыдов // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 2041-2042.
- 33. Давыдов, С.Ю. Об упругих свойствах графена и силицена / С. Ю. Давыдов // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 1. С. 172-174.
- З4. Давыдов, С.Ю. Упругие свойства графена: модель Китинга / С. Ю. Давыдов // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 4. С. 756-758.
- 35. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел.
 Т. 1 / У. Харрисон. М.: Мир, 1983. 381 с.
- Keating, P. N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure / P. N. Keating // Phys. Rev. 1966. V.145. P. 637-645.
- 37. Браже, Р. А. Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1614-1617.
- Ландау, Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.
 М.: Наука, 1987. 248 с.
- Най, Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. М.: Мир, 1967. – 386 с.
- 40. Орешкин, П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П. Т. Орешкин. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
- Zheng, W. P. Nanobelts of semiconducting oxides / W. P. Zheng,
 R. D. Zu, L. W. Zhong // Science. 2001. V. 291. P. 1947-1949.
- 42. Zhang, H.-L. The facile synthesis of nickel silicide nanobelts and nanosheets and their application in electrochemical energy storage / H.-L. Zhang, Ch. Liu and H.-M. Cheng. // Nanotechnology. 2008. No 19. P. 165606.
- 43. Bescher, E. Hybrid organic-inorganic sensors / E. Bescher,
 J. D. Mackenzie // Mat. Sci. Eng. C. 1998. V.6. P. 145-154.

- Sanchez, C. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville // J. Mater. Chem. - 2005. - V. 15. - P. 3559-3592.
- 45. Wang, F. Наноструктуры, нанотехнологии, наноэлектроника / F. Wang [et al.] // Перст. 2010. Т. 17. Вып. 10. С. 2.
- 46. Беленков, Е. А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное моделирование / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 169 с.
- 47. Growth Potential Looms Large for Graphene Nanomaterials [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.luxresearchinc.com.
- Арефьева, П. А. Супракристаллические наноленты / П. А. Арефьева, Р. А. Браже, А. А. Каренин // Радиоэлектронная техника: межвуз. сб. науч. тр. – Ульяновск, 2010. – С. 141-147.
- 49. Браже, Р. А Супракристаллические нанотрубки / Р. А. Браже,
 А. А. Каренин // Радиоэлектронная техника: межвуз. сб. науч. тр. Ульяновск, 2010. – С.
- Sitenko, Yu. A. Electronic properties of graphene with a topological defect / Yu. A. Sitenko, N. D. Vlasii // Nucl. Phys. 2007. V. 787. P. 241.
- 51. Ando, T. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes / T. Ando // J. Phys. Soc. Jpn. 2005. V. 74. P. 777.
- Gusynin , V. P. AC conductivity of graphene: from tight-binding model to 2+1-dimensional quantum electrodynamics / V. P. Gusynin [et al.] // Int. J. Mod. Phys. 2007. V. 21. P. 4611.
- Burke, K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. / K. Burke, Werschnik J., Gross E. // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. – P. 062206.
- 54. Wallace, P. R. The band theory of graphite / P. R. Wallace // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622-634.
- 55. Dubois, S. M.-M. Electronic properties and quantum transport in grapheme-based nanostructures / S. M.-M.Dubois, Z. Zanolli,

X. Declerck, J.-C. Charlier // Eur. Phys. J. B. – 2009. – DOI: 10.1140/epjb/e2009-00327-8.

- 56. Balandin, A. A. Extremely high thermal conductivity of grapheme: experimental study / A. A Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // Cond. Matt. – 2008. – arXiv: 0802.1367v1.
- Lemme, M. C. Graphene field-effect device / M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, H. Kurz // IEEE Electron Dev. Lett. – 2007. – V. 28. – P. 283-284.
- Sofo, J. O. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon / J. O. Sofo,
 A. S. Chaudhari, G. D. Barber // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. –
 I. 15. P. 153401.
- Elias, D. S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D. S. Elias, R. R. Nair, T. M. C. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov // Science. – 2009. – V. 323 (5914). – P. 610-613.
- Опенов, Л. А. Диэлектрическая щель в нанолентах из графана / Л. А. Опенов, А. И. Подливаев // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 644-646.
- 61. Bai, J. Graphene nanomesh / J. Bai, X. Zhong, Sh. Jiang, Yu Huang, X. Duan // Nature Nanotech. 2010. V. 5. P. 190-194.
- 62. Арефьева, П. А. Нанокружева / П. А. Арефьева, Р. А. Браже // Тез. докл 45-й НТК УлГТУ «Вузовская наука в современных условиях» (24-29 января 2011 г.). – Ульяновск, 2011. – С. 210.
- Maliba, P. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices / P. Maliba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhovalla, L. Edman, N. D. Robinson // Am. Chem. Soc. 2010. V. 4. I. 2. P. 637-642.
- 64. Тарасов, Б. П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер // ISJAEE. 2002. № 3. С. 20-39.

- 65. Нечаев, Ю. С. О природе и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами / Ю. С. Нечаев // УФН. – 2006. – Т. 176. – №. 6. – С. 582-610.
- Gallego, N. C. Carbon materials for hydrogen storage / N. C. Gallego, T. D. Burchell, A. M. Clarck // "Carbon – 2004": Proc. Intern. Conf. American Carbon Sos. (Providence, USA, July 11-16, 2004). – Providence, 2004. – P. 1-18.
- 67. Браже, Р. А. Супракристаллические сорбенты водорода / Р. А. Браже, А. А. Каренин, И. С. Оленин // Радиоэлектронная техника: Браже, Р. А. Графеноподобные и графаноподобные супракристаллы – перспективные материалы для водородной энергетики / Р. А. Браже, И. С. Оленин // Изв. высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2011. – № 11-12. – С. 165-169.
- Hwang, E. H. Transport in chemically doped graphene in the presence of absorbed molecules / E. H. Hwang, S. Adam // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195421.
- Wehling, T. O. Molecular doping of graphene / T. O. Wehling,
 K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson,
 A. K. Geim, A. I. Lichtenstein // Nano Lett. 2008. V. 8. No 1. –
 P.173-177.
- Vivekchand, S. R. C. Graphene-based electrochemical supercapacitors / S. R. C. Vivekchand, Chandra Sekhar Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // J. Chem. Sci. – 2008. – V. 120. – No 1. – P. 9-13.
- 71. Браже, Р. А. Компьютерное моделирование электрических свойств супракристаллических нанотрубок / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2011. № 3(19). С. 131-139.
- Елесин, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // УФН. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945-972.
- 73. Золотухин, И. В. Углеродные нанотрубки / И. В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111-115.

- Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века / П. Н. Дьячков // Природа. 2000. № 11. С. 23-30.
- Tang, H. Compression of field and thermionic emissions from carbon nanotubes / H. Tang, Shi-Dong Liang, S. Z. Deng, N. S. Xu // J. Phys. D. – 2006. – V. 39. – No 24. – P. 5280.
- Тарасов, Б. П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – № 3. – С. 20-39.
- 77. Ажажа, В. М. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / В. М. Ажажа и др. // Вопросы атомной науки. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1. – С. 145-152.
- Нечаев, Ю. С. О природе и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами / Ю. С. Нечаев // УФН. – 2006. – Т. 176. – №. 6. – С. 582-610.
- Люстерник, Л. А. Выпуклые фигуры и многогранники / Л. А. Люстерник. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956. – 212 с.
- Веннинджер, М. Модели многогранников / М. Веннинджер. М.: Мир, 1974. – 236 с.
- 81. Браже, Р. А. Упругие и акустические характеристики углеродного 3D-супракристалла (С)_{СТО} / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 7. – С. 1384-1386.
- McSkimin, H. J. Elastic moduli of diamond / H. J. McSkimin, W. L. Bond // Phys. Rev. – 1957. – V. 105. – P. 116.
- Kittel, C. Introduction to solid state physics / C. Kittel. N.Y.: John Wiley & Sons. – 1956. – 408 p.
- Кара-Мурза, С. Г. Клатраты: молекулы в гостях у кристаллов /
 С. Г. Кара-Мурза // Химия и жизнь. 1966. № 12. С. 44-47.

- Christoffel, E. B. Ueber die Fortpflanzung von Stoessen durch elastische feste Koerper / E. B. Christoffel // Ann. Di matematica pura ed applicata (2). 1877. V. 8. P. 193-243.
- Borgnis, F. E. Specific direction of longitudinal wave propagation in anisotropic media / F. E. Borgnis // Phys. Rev. – 1955. – V. 98. – P. 1000-1005.
- Brugger, K, Pure modes for elastic waves in crystals / K. Brugger // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – Part 1. – P. 759-768.
- Chang, Z. P. Pure transverse modes for elastic waves in crystals / Z. P. Chang // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – No 12. – P. 5669-5681.
- 89. Любимов, В. Н. Учет пьезоэффекта в теории упругих волн для кристаллов различной симметрии / В. Н. Любимов // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 186. - № 5. – С. 1055-1058.
- 90. Браже, Р. А. Эффективность дифракции света на чистых модах упругих волн / Р. А. Браже, М. А. Григорьев, В. И. Наянов // ФТТ. – 1975. – Т. 17. - № 3. – С. 886-895.
- 91. Браже, Р. А. Общий метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – Т. 15. - № 3. – С. 115-125.
- 92. Kochaev, A. I. Pure modes for elastic waves in crystals: mathematical modeling and search / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. – 2011. – V. 220. – No 1-4. – P. 199-207.
- 93. Кочаев, А. И. Программа поиска направлений и скоростей распространения чистых мод упругих волн в кристаллах, в общем случае, обладающих пьезоэффектом / А. И. Кочаев // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2011614305 от 31 мая 2011 г.
- 94. Блистанов, А. А. Акустические кристаллы / А. А. Блистанов,
 В. С. Бондаренко, Н. В Переломова и др. М.: Наука. 1982 с.

- Ting, T. C. T. Longitudinal and transverse waves in anisotropic elastic materials / T. C. T. Ting // Acta Mechanica/ - 2006. – V. 185. – P. 147-164.
- 96. Калитеевский, Н. Н. Волновая оптика / Н. Н. Калитеевский. М.: Высш. шк., 1978. 383 с.
- 97. Peláez, K. P. Calculation of phase and group angels, slowness surface and ray tracing in transversely isotropic media / K. P. Peláez // Ciencia, technologia y future. – 2006. V. 3. – P. 41-56.
- Duarte, M. Slowness surface calculation for different media using the symbolic mathematics language Maple / M. Duarte // Earth sciences research journal. – 2004. – V. 8(1). – P. 63-67.
- 99. Laboratory for scientific visual analysis [Электронный ресурс]. –
 Режим доступа: // www.sv.vt.edu.
- 100. Браже, Р. А. Чистые моды упругих волн в двумерных кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Радиоэлектронная техника: межвузовский сб. науч. тр.; под ред. В. А. Сергеева. – Ульяновск, 2010. – С. 40-45.
- Flannery, M. Acoustic wave properties of CVD diamond / M. Flannery, M. D. Whitfield, R. B. Jackman // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – V. 18. – No 3. – S86-S95.
- 102. Браже, Р. А. Изгибные волны в графене и 2Dсупракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 8. – С. 1512-1514.
- Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: учебн. пособие. В 10 т.
 Т. VII. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. 4-е изд., исправл. и дополн. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
- 104. Kochaev, A. I. 2D supracrystals as a promising materials for planar nanoacoustoelectronics / A. I. Kochaev [et al] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012. – V. 345, - No 1. – P. 012007.
- 105. Жилин, П. А. Прикладная механика. Основы теории оболочек / П. А. Жилин. СПб : Изд-во политехн. ун-та, 2006. 167 с.

- 106. Lu, Q. Elastic bending modulus of monolayer graphene / Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang // J. Phys. D : Appl. Phys. – V. 42. – No 10. – P. 102002.
- Hernández, E. Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes / E. Hernández [et al] // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – No 20. – P. 4502-4505.
- 108. Xin, Z. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory / Z. Xin, Z. Jianjun, O.-Y. Zhong-can // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – No 20. – P. 13692-13696.
- 109. Lu, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes / J. P. Lu // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. No 7. P. 1297-1300.
- 110. Kudin, K. N. C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations / K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. No 23. P. 235406.
- 111. Lier, G. V. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. / G. V. Lier [et al] // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 326. No 1-2. P. 181-185.
- 112. Faccio, R. Mechanical properties of graphene nanoribbons / R. Faccio [et al] // J. Phys. : Cond. Matter. – 2009. – V. 21. – No 28. – P.285304.
- Cornwell, C. F. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression / C. F. Cornwell, L. T. Wille // Solid State Commun. – 1997. – V. 101. – No 8. – P. 555-558.
- 114. Yakobson, B. I. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response / B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc // Phys. Rev. Lett. – 1966. – V. 76. – No 14. – P. 2511-2514.
- 115. Глухова, О. Е. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок типа zigzag и armchair от геометрических параметров / О. Е. Глухова, О. А. Терентьев // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1329-1335.

- 116. Глухова, О. Е. Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент / О. Е. Глухова, А. С. Колеснкова // ФТТ. 2011. Т. 53. № 9. С. 1856-1860.
- 117. Браже, Р. А. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона планарных и нанотубулярных супракристаллических структур / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 7. – С. 1347-1349.
- 118. Шувалов, Л. А. Современная кристаллография. В 4 т. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Л. А. Шувалов [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 496 с.
- 119. Переломова, Н. В. Задачник по кристаллофизике / Н. В. Переломова, М. М. Тагиева. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1982. 285 с.
- 120. Lee, C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee [et al] // Science. 2008. V. 321. No 5887. P. 385-388.
- 121. Kim, S. Y. On effective plate thickness of monolayer graphene from flexural wave propagation / S. Y. Kim, H. S. Park // J. Appl. Phys. - 2011. - V. 110. - No 5. - P. 054324.
- 122. Графен может стать электромеханическим пьезоэлектриком будущего [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.visttelecom.ru /tem/40/84664.
- 123. Ong, M. T. Engineered piezoelectricity in graphene / M. T. Ong,
 E. J. Reed // ACS Nano. 2012. No 6(2). P. 1387-1394.
- 124. Ажажа, В. М. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / В. М. Ажажа [и др.] // Вопросы атомной науки. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1. – С. 145–152.

- 125. Dilon, A. C. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future / A. C. Dilon, M. J. Heben // Appl. Phys. A. – 2001. – V. 72. – No 2. – P. 133-142.
- Elias, D. C. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsal, A. C. Ferrary, D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov // Science. – 2009. – V. – 323. – P. 610-613.
- Lukes, J. R. Thermal conductivity of individual single-wall carbon nanotubes // J. R. Lukes, H. Zhong // J. Heat Transfer. – 2007. – V. 129. – P. 705-716.
- 128. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
- 129. Браже, Р. А. Модифицированная модель Эйнштейна теплоемкости супракристаллических планарных и нанотубулярных структур / Р. А. Браже, В. С. Нефедов // Вестник УлГТУ. – 2012. – Т. 57. – № 1. – С. 61-68.
- 130. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов,
 А. Ф. Хохлов. М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
- 131. Иродов, И. Е. Сборник задач по атомной и ядерной физике / И. Е. Иродов. М.: Атомиздат, 1976. 232 с.
- Hone, J. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films /J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fisher, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, R. E. Smalley // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 666-669.
- Lee, J. U. Thermal conductivity of suspended pristine grapheme measured by raman spectroscopy / J. U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee, H. Cheong // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 081419.
- 134. Савельев, И. В. Курс общей физики. В 3-хт. Т. 2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. / И. В. Савельев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 496 с.

- 135. Браже, Р. А. Математическая модель электропроводности супракристаллических планарных и нанотубулярных структур / Р. А. Браже, В. С. Нефеедов // Вестник УлГТУ. 2012. № 2(58). С. 21-23.
- 136. Гантмахер. В. Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках / В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон. – М.: Наука, 1984. – 352 с.

Научное издание

БРАЖЕ Рудольф Александрович

ФИЗИКА СУПРАКРИСТАЛЛОВ

Технический редактор М. В. Теленкова

Усл. печ. л. 9,53. Объем данных 6,56 Мб. ЭИ № 21.

Печатное издание

ЛР № 020640 от 22.10.97 Подписано в печать 17.12.2012. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 9,53. Тираж 100 экз. (1-й з-д 1–50 экз.). Заказ 23.

Типография УлГТУ, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32.

Ульяновский государственный технический университет 432027, г. Ульяновск, ул. Сев. Венец, 32. Тел.: (8422) 778-113. E-mail: <u>venec@ulstu.ru</u> <u>http://www.venec.ulstu.ru</u>