

Piezoelektrizität in zweidimensionalen Materialien

Tom Wu* und Hua Zhang*

Dünne Filme · Piezoelektrizität · Übergangsmetallchalcogenide · Zweidimensionale Materialien

Zweidimensionale (2D) Materialien wie Graphen und Übergangsmetallchalcogenide (TMDs) haben faszinierende Eigenschaften, die sich aus ihrer ultradünnen Schichtdicke ergeben. Sie weisen ein breites Anwendungspotential auf, unter anderem in der Elektronik und Optoelektronik, der Katalyse, zur sauberen Energieerzeugung, in chemischen Sensoren und Biosensoren, in der medizinischen Bildgebung und der Gewässersanierung.^[1,2]

2D-Materialien fehlt die übliche Symmetrie der massiven, dreidimensionalen (3D) Festkörper. Von den 32 3D-Kristallklassen sind 21 nicht-zentrosymmetrisch. Anders ausgedrückt können wir in diesen Kristallklassen kein Punkt auf finden, an dem eine Spiegelung die Struktur unverändert ließe. Hingegen gibt es nur vier 2D-Kristallklassen, nämlich schiefwinklig, rechteckig, kubisch und hexagonal. Ferner ist wichtig, dass bei ein und derselben Materialzusammensetzung die 3D-Form spiegelsymmetrisch sein kann, die 2D-Form aber nicht.^[3]

Seit mehr als einem Jahrhundert ist bekannt, dass die meisten nicht-zentrosymmetrischen Materialien einen piezoelektrischen Effekt zeigen, d.h., bei Einwirkung eines äußeren mechanischen Drucks entstehen elektrische Ladungen und eine Spannung (Abbildung 1).^[4,5] Tatsächlich ist Piezoelektrizität ein häufiges Phänomen, das bei einer Vielzahl von natürlichen und synthetischen Materialien auftritt, z.B. in Quarzkristallen, ferroelektrischen Keramiken, Polyvinylidenfluorid und sogar Seide und Knochen. Piezoelektrische Sensoren und Aktuatoren lassen sich in vielerlei Anwendungen finden, von Ultraschalldüsen, Zigarettenanzündern und Mikrowaagen bis hin zu Rastersondenmikroskopen.

Ein wichtiger Meilenstein war die Vorhersage von Ferroelektrizität in TMD-Monoschichten mittels Dichtfunktionalrechnungen durch Reed et al.^[3] In einer jüngsten Studie lieferten Wang, Hone und Mitarbeiter^[6] nun die experimentelle Bestätigung, indem sie durch Streckung von 2D-MoS₂-Flocken mit ungerader Schichtzahl einen piezoelektrischen Strom erzeugten (Abbildung 2). Ein einlagiges MoS₂-Ele-

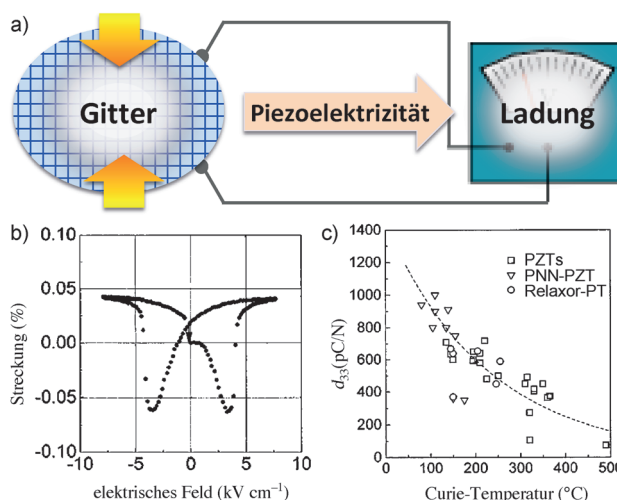


Abbildung 1. a) Der piezoelektrische Effekt: Durch Verzerrung eines Kristallgitters werden Ladungen und Spannung erzeugt. b) Abhängigkeit der Streckung vom elektrischen Feld für einen Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Kristall. c) Der piezoelektrische Koeffizient als Funktion der Übergangstemperatur ausgewählter piezoelektrischer Keramiken. PZT = Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [5].

ment liefert unter einer Streckung von 0.53 % eine Spannung von 15 mV und einen Strom von 20 pA, was angesichts der einatomigen Schichtdicke der 2D-Flocken signifikante Werte sind.

Es ist keineswegs das erste Mal, dass Piezoelektrizität in niederdimensionalen Materialien beobachtet wurde. Wang und Song berichteten 2006 über die Konstruktion piezoelektrischer Nanogeneratoren basierend auf Anordnungen von 1D-ZnO-Nanodrähten.^[7] In den nachfolgenden Jahren wurden große Anstrengungen auf die Herstellung makroskaliger selbstangetriebener Energiesysteme gerichtet, die Schwingungskräfte z.B. aus Körperbewegungen nutzen oder registrieren sollen.^[8] McAlpine und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von makroskopischem, flexiblem und biokompatiblen Gummi aus ultradünnen piezoelektrischen Bändern aus Bleizirconattitanat (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, PZT).^[9] Die genannte Studie^[6] erweiterte nun das Konzept der Piezoelektronik auf 2D-Materialien und demonstrierte, wie man basierend auf diesem Ansatz leicht zu verbesserten Materialien für die Energieumwandlung gelangen kann.

Man ist sich einig darin, dass die Auswahl des metallischen Materials und eine maßgeschneiderte Prozedur zur Herstel-

[*] Prof. Dr. T. Wu
Materials Science and Engineering
King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)
Thuwal, 23955-6900 (Saudi-Arabien)
E-Mail: tao.wu@kaust.edu.sa
Prof. Dr. H. Zhang
School of Materials Science and Engineering
Nanyang Technological University (Singapur)
E-Mail: HZhang@ntu.edu.sg

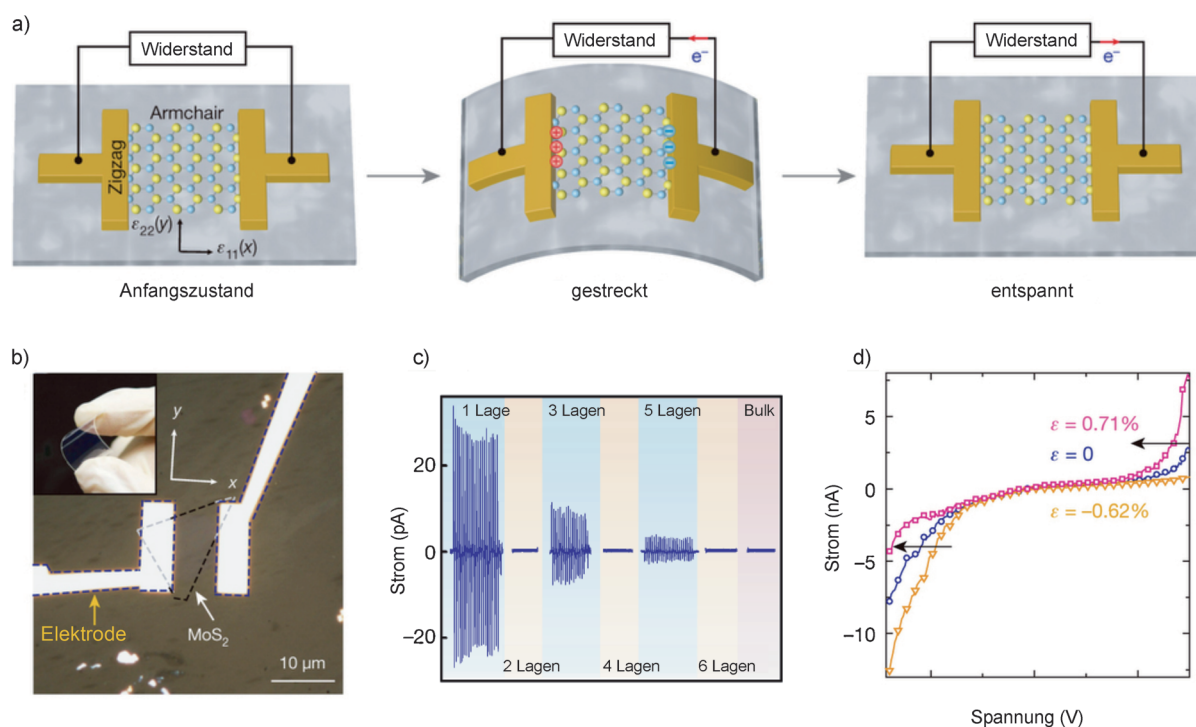


Abbildung 2. a) Funktionsprinzip eines piezoelektrischen einlagigen MoS₂-Elements; Streckung und Ladungen sind an den zickzackförmigen Kanten der MoS₂-Flocke gekoppelt. b) Struktur und Photographie des flexiblen einlagigen MoS₂-Elements. c) Piezoelektrische Signale eines einlagigen MoS₂-Elements als Funktion der Zahl atomarer Schichten in den MoS₂-Flocken. d) Asymmetrische Modulation des Ladungsträgertransports durch Streckung eines einlagigen MoS₂-Elements mit dem erwarteten piezoelektrischen Effekt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [6].

lung der elektrischen Kontakte von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung von hochleistungsfähigen Bauelementen auf der Basis von 2D-Materialien sind. Enthält das Bauelement einen Heteroübergang, spiegeln die Messungen nicht nur die intrinsischen Eigenschaften des 2D-Materials wider, sondern auch die extrinsischen Eigenschaften der Halbleiter-Metall-Grenzfläche. In der Arbeit von Wu et al. wurde Palladium als Elektrodenmaterial für zweipolige MoS₂-basierte piezoelektrische Baueinheiten eingesetzt,^[6] was die Frage nach der Korrelation zwischen Ferroelektrizität und den Eigenschaften der Schottky-Barriere aufwirft. Für die Zukunft müssten elektrodenlose Experimente durchgeführt werden – z.B. mittels Piezokraftmikroskopie, die üblicherweise eingesetzt wird, um Piezoelektrizität und elektro-mechanische Energieumwandlung auf der Nanoskala zu untersuchen.

Die sorgfältige Aufklärung der Eigenschaften von 2D-Materialien bildet in vielerlei Hinsicht eine neue, anspruchsvolle Aufgabe für Materialwissenschaftler. In 3D-Piezoelektrika ist der piezoelektrische Koeffizient direkt proportional zur Polarisation, dem elektrostriktiven Koeffizienten und der Dielektrizitätskonstanten. Für 2D-Materialien sind diese fundamentalen Parameter oft nicht bekannt oder erfordern aufgrund der niedrigeren Dimensionalität eine neue Definition. Ferner sollten piezoelektrische Materialien auch den umgekehrten piezoelektrischen Effekt zeigen, also beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung eingehen. Sollten 2D-MoS₂-Flocken diese Eigenschaft

haben, werden sie sicher das Material der Wahl für die Herstellung des bis dahin dünnsten Aktuators in nanoelektromechanischen Systemen (NEMS) sein.

Es ergeben sich derzeit exzellente Perspektiven für die Integration von 2D-Materialien in funktionelle Bauelemente. Eine wichtige Aufgabe wird sein, die Eigenschaften verfügbarer 2D-Materialien, wie die kürzlich entdeckte Piezoelektrizität,^[6] mit denen konventioneller Materialien zu vergleichen und zu bewerten. Für die MoS₂-Elemente liegt momentan die Umwandlungseffizienz von mechanischer in elektrische Energie nur bei 5 %, das ist eine Größenordnung niedriger als bei PZT-Kraftsensoren. Im Vergleich zu MoS₂ könnten andere 2D-Materialien wie MoTe₂ und WTe₂ in der Lage sein, einen größeren piezoelektrischen Effekt zu erzeugen.^[3] Ebenfalls als große Herausforderungen verbleiben die Optimierung der Gerätearchitektur, die gezielte Einstellung der Grenzflächeneigenschaften und die Verbesserung der Betriebssicherheit.

Die Entdeckung der Piezoelektrizität in 2D-Materialien ist ein weiterer Meilenstein bei der Nutzung niederdimensionaler Materialien zur Entwicklung bahnbrechender Technologien. Mechanische Bewegungen wie Biegen, Strecken und Verdrehen sind überall in unserem Alltag anzutreffen. Piezoelektrische 2D-Materialien bestehend aus atomar dünnen Flocken als Bestandteil miniaturisierter Bauelemente könnten es ermöglichen, diese Bewegungen zu registrieren und die darin enthaltene Energie zu nutzen. Das MoS₂-Element zeichnet sich durch sehr hohe Dehnungsfaktoren sowie

eine höhere Leistungsfähigkeit als kommerzielle Dehnungssensoren aus. Wir sind optimistisch, dass die Erforschung von 2D-Materialien neue Eigenschaften offenbaren wird, die an den dreidimensionalen Gegenständen nicht beobachtet werden, und den Weg zu neuartigen Technologien ebnet.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4432–4434
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4508–4510

-
- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
[2] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712.
[3] K.-A. N. Duerloo, M. T. Ong, E. J. Reed, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2871–2876.

- [4] B. Jatte, W. R. Cook, H. Jatte, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, **1971**.
[5] S. E. Park, T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1804–1811.
[6] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone, Z. L. Wang, *Nature* **2014**, *514*, 470–474.
[7] Z. L. Wang, J. H. Song, *Science* **2006**, *312*, 242–246.
[8] M. Lee, C. Y. Chen, S. Wang, S. N. Cha, Y. J. Park, J. M. Kim, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1759–1764.
[9] Y. Qi, N. T. Jafferis, K. Lyons, Jr., C. M. Lee, H. Ahmad, M. C. McAlpine, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 524–528.

Eingegangen am 22. November 2014
Online veröffentlicht am 25. Februar 2015