Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 4, с. 269 – 273 © 2016 г. 25 февраля

Спонтанное нарушение симметрии при переключении состояния напряженной графеновой мембраны

О. В. Седельникова[+*1)], Л. Г. Булушева[+*], А. В. Окотруб[+*], Ю. В. Першин[+×]

[+]Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[*]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[×]University of South Carolina, SC 29208 Columbia, USA

Поступила в редакцию 9 декабря 2015 г.

В работе изучается переключение состояния напряженной графеновой мембраны для приложений в устройствах памяти. В рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием гибридного метода B3LYP/6-31G проведено исследование структуры изогнутой графеновой полоски с зигзагообразным краем при приложении силы в центральной области. Начальное состояние напряженного графена соответствовало геометрии сегмента половины углеродной нанотрубки (20,0) длиной 5 гексагонов. Силовое воздействие моделировалось последовательным смещением центральных атомов полоски в направлении закрепленного основания структуры. Найдены зависимости энергии деформации и внутренних сил от величины прогиба центра графеновой полоски. Обнаружено спонтанное нарушение симметрии мембраны, приводящее к снижению энергетического порога переключения состояний.

DOI: 10.7868/S0370274X16040068

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям и разработке электронных устройств с памятью, а также физических механизмов, лежащих в основе создания таких устройств [1–3]. Интерес к ним связан как с возможными применениями подобных систем в качестве энергонезависимой памяти, так и с потенциальной возможностью выполнения вычислений цепями из этих элементов [3]. Появляется возможность создания вычислительной памяти, реализующей функции хранения и обработки информации [4–6], а также нейронных сетей [7–9] и нетрадиционных массивно-параллельных архитектур [10, 11] на базе наноэлементов.

Конденсатор с памятью (мемконденсатор) [2] на основе электромеханической структуры был предложен в работе [12]. Основная идея здесь заключается в использовании сжатой упругой мембраны как пластины плоского конденсатора (рис. 1). Приложенное механическое напряжение создает высокую (1) и низкую (0) конфигурации емкости без каких-либо промежуточных состояний. В результате такие мембранные микроэлектромеханические структуры (MEMS) позволяют хранить двоичную информацию. Теоретически было предположено, что переключение между этими состояниями может быть выполнено с использованием соответствующих импульсов напряжения и что цепи таких устройств с небольшим количеством элементов могут реализовывать логические операции над двоичными числами [6]. При этом, одна и та же цепь может реализовать различные операции в зависимости от амплитуд приложенных импульсов. Таким образом, она обладает свойством полиморфизма [6].

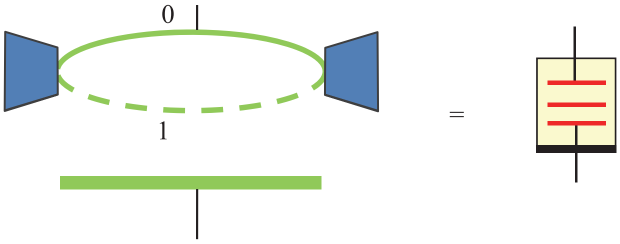

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема мемконденсатора на основе сжатой упругой мембраны [12]. Символ мемконденсатора [2] показан справа

Благодаря высокой гибкости графен является одним из наилучших кандидатов для создания MEMS-устройств. Ранее было показано, что напряженный графен обладает уникальными электронными и оптическими свойствами [13–15]. В данной работе изучаются физические основы создания мемконденсатора, изображенного на рис. 1, с использованием графеновой мембраны [16] в качестве верхней сжатой пластины. В частности, проведены исследова-

1)e-mail: o.sedelnikova@gmail.com

ния энергетического барьера между состояниями 0 и 1 по результатам вычислений энергии равновесного состояния как функции степени прогиба мембраны. Приведенные ниже данные показывают, что симметричная форма мембраны не является оптимальной при больших степенях прогиба. Происходит спонтанное нарушение симметрии мембраны, при котором она переходит в более выгодное энергетическое состояние.

Сведения по электронным, оптическим и механическим свойствам графена и его модификаций можно найти по ссылкам на основополагающие работы [17–19]. В частности, напряжение сжатой или растянутой графеновой мембраны σ^{2D} хорошо описывается в модели нелинейной теории упругости как [20]

$$\sigma^{2D} = E^{2D}\varepsilon + D^{2D}\varepsilon^2, \quad (1)$$

где ε – относительная деформация, $E^{2D} = 342$ Н/м – модуль Юнга и $D^{2D} = -690$ Н/м – упругая постоянная третьего порядка. При этом для перехода к $3D$-значениям коэффициентов достаточно поделить их $2D$-версии на межслоевое расстояние графита $h_{gr} = 0.335$ нм.

Мы использовали выражение (1) для грубой оценки энергии деформации и силы, необходимой для переключения графеновой мембраны из состояния 1 в состояние 0 (рис. 1). Было предположено, что в промежуточном состоянии, соответствующем уровню основания, мембрана является плоской. Энергия линейной деформации графеновой полоски размером $L_x \times L_y$ может быть записана как

$$U^{\rm def} = \frac{1}{2}\frac{L_y}{L_x}E^{2D}\Delta L_x^2 + \frac{1}{3}\frac{L_y}{L_x^2}D^{2D}\Delta L_x^3, \quad (2)$$

где ΔL_x – изменение длины полоски вдоль оси x при линейной деформации. Для графеновой полоски, изображенной на рис. 2a, $L_x = 24.6$ Å, $L_y = 11.4$ Å и $\Delta L_x = -9.1$ Å. Используя уравнение (2), легко найти, что $U^{\rm def} \approx 620$ эВ и $F \sim \Delta U/h_1 = 126$ нН, где h_1 – высота центра мембраны над линией основания (см. рис. 2). Отметим, что эта оценка выполнена для полной силы (не на атом) и мы пренебрегли энергией выгнутой мембраны (в состоянии 0) по сравнению с энергией сжатой мембраны. Таким образом, данная оценка является оценкой “сверху”. Как будет продемонстрировано ниже, в действительности переключение состояния мембраны происходит через искривленное состояние, требующее меньших энергетических затрат.

Для нахождения более точного решения задачи прогиба графеновой мембраны использовался пакет

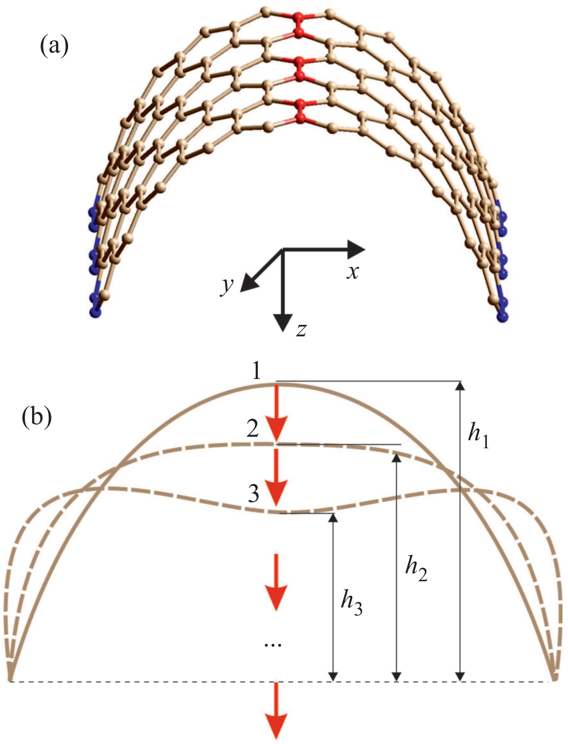

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Равновесная структура напряженной графеновой полоски (модель 1). Граничные атомы углерода терминированы атомами водорода (не показаны). Положения атомов основания (выделены синим цветом) оставались неизменными. Положения центральных атомов углерода (выделены красным цветом) смещались по оси z для создания деформации полоски и фиксировались при оптимизации геометрии. (b) – Принцип задания начальной геометрии деформированных моделей. Уровень основания показан пунктирной линией

квантовохимических программ Jaguar [21]. Расчеты были выполнены методом функционала электронной плотности с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [22] и корреляционного функционала Ли, Янга и Пара [23] (метод B3LYP) с базисным набором 6-31G для атомных орбиталей. В качестве начальной геометрии напряженной мембраны была выбрана половина сегмента зигзагообразной углеродной нанотрубки с конфигурацией (20,0), имеющая 5 гексагонов в длину (рис. 2a). Оборванные связи на границе кластера терминированы атомами водорода. Положения атомов углерода на креслообразных краях основания сегмента (выделены синим цветом на рис. 2a) оставались неизменными на всех этапах вычислений.

Для построения моделей деформированной графеновой полоски центральная цепочка атомов (выделена красным цветом на рис. 2a) смещалась к основанию (рис. 2b) и фиксировалась при оптимизации геометрии модели. Оптимизация структуры проводилась аналитическим методом до величины градиента 10^{-4} ат.ед. для смещения положения атомов. Соответствие структуры минимуму на поверхности потенциальной энергии определялось по отсутствию мнимых значений для матрицы вторых производных. Изгиб мембраны проводился пошагово, т.е. для построения каждой последующей модификации использовалась геометрия мембраны, полученной на предыдущем шаге деформации. Рис. 2b иллюстрирует формирование моделей (конфигураций) 2 и 3 из моделей 1 и 2 соответственно. Здесь h_1, h_2 и h_3 – высота центральных атомов над уровнем основания. Когда центральные атомы смещаются под линию основания, h становится отрицательной.

В начальной конфигурации графеновой полоски (модель 1) высота центральных атомов относительно уровня основания составляет $h_1 = 8.2$ Å. На рис. 3a показана трансформация геометрии полоски при ее последовательном прогибе в центре. При прогибе до уровня основания (модель 9) на каждое смещение мембраны на 1.0 Å требуется в среднем около 3.0 эВ (рис. 3b). При дальнейшей деформации (модели 10–14), несмотря на заметные искажения углеродных гексагонов, энергия деформации E^{def} выходит на плато. Переход от 14-й к 15-й модели приводит к резкому уменьшению энергии деформации до 8.0 эВ (рис. 3b). Прежде симметричная относительно центра искривленная поверхность графена скачком изменяет свою форму, трансформируясь в асимметричную поверхность, напоминающую период синусоиды (см. рис. 3a). Это один из основных результатов данной работы. Такое нарушение симметрии происходит спонтанным образом и может осуществляться как в одну, так и в другую сторону. В абсолютно симметричной системе вероятность реализации таких промежуточных асимметричных состояний одинакова и равна 1/2.

На рис. 4 представлены компоненты суммарной силы, действующей на центр мембраны при прогибе полоски графена. Значения силы рассчитывались в рамках использованного программного пакета после окончания процесса оптимизации геометрии модели. Некоторые флуктуации компонент силы обусловлены заданным при вычислении пределом смещения атомов (10^{-4} ат.ед.). Увеличение точности расчета должно привести к более плавной кривой. Однако время, необходимое для подобных вычислений, оказывается значительно большим. Таким образом, рис. 4 позволяет качественно оценить изменение напряжения в мембране, возникающего в результате

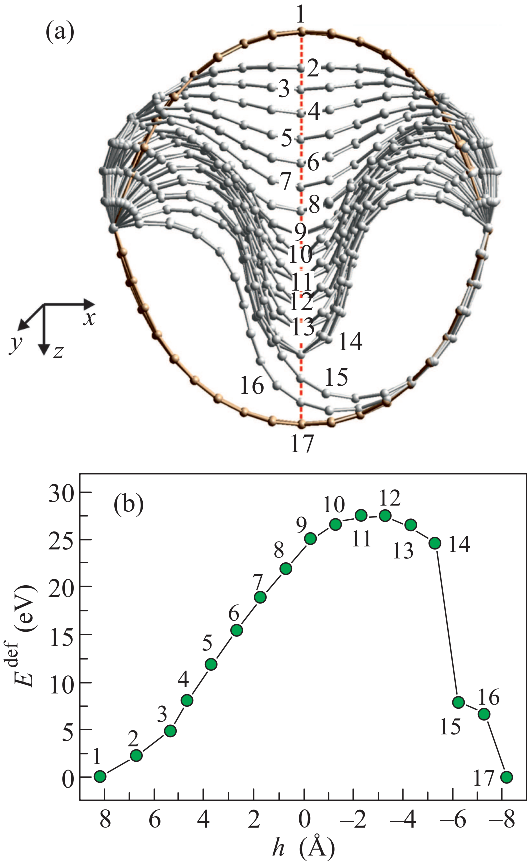

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Геометрии оптимизированных моделей 1–17 полосок графена, полученных при последовательном смещении центральных атомов вдоль оси z. (b) – Зависимость энергии деформации E^{def} моделей 1–17 от величины прогиба в центре. Модель 1 соответствует напряженному равновесному графену

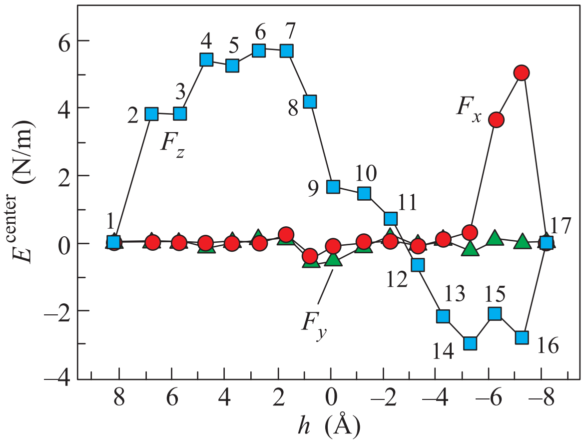

Рис. 4. (Цветной онлайн) Компоненты суммарной внутренней силы, действующей на центральную цепочку атомов моделей 1–17 полоски графена

силового воздействия на центр. Основной является компонента силы F_z, направленная вдоль оси z. При этом максимальная сила составляет ~ 6 нН. Начиная с модели 12, F_z становится отрицательной, указывая на стремление мембраны перейти в положение, зеркально-симметричное модели 1 относительно линии основания. Действительно, если для данных степеней деформации провести повторную оптимизацию геометрии при незакрепленном центре, мембрана выгнется в положение вниз. Для моделей 15 и 16 (асимметричные конфигурации) появляется заметная сила, действующая вдоль зигзаг-края полоски графена в направлении $-x$, которая служит проявлением асимметричного состояния мембраны.

При деформации полоски графена происходит значительное изменение локального окружения атомов структуры за счет: 1) изменения углов между атомами (изгиб), 2) изменения длин связей λ. При небольшой нагрузке ($h = 7$–4 Å, модели 2–5) длины связей между атомами изменяются не более чем на 0.005 Å. Дальнейшая деформация структуры приводит к заметному увеличению длин связей между центральными атомами углерода и ближайшими соседями (например, для модели 12 $\Delta\lambda = 0.081$ Å). Общая тенденция изменения длин связей свидетельствует о растяжении модели: наблюдаются увеличение λ не более чем на 0.01 Å вблизи искривленных участков моделей (центр и область между основанием и центром) и уменьшение λ не более чем на 0.009 Å на менее искривленных областях. Таким образом, прогиб полоски графена может быть представлен комбинацией изгиба и растяжения, описание которой требует привлечения нелинейной модели.

Из зависимости для энергии E^{def}, представленной на рис. 3b, следует, что результаты квантовохимических расчетов могут быть аппроксимированы уравнением, схожим с уравнением (1). Рис. 5 демонстрирует результат аппроксимации эффективного напряжения σ^{eff} связанного с изгибом полоски графена, полиномом второго порядка по относительной деформации прогиба ξ: $\sigma^{\mathrm{eff}} = A\xi + B\xi^2$, где $\sigma^{\mathrm{eff}} = E^{\mathrm{def}}/L_y(h_1 - h_i)$, $\xi = h_i/h_1 - 1$, $A = 3.8$ Н/м, $B = -7.2$ Н/м. Отметим, что коэффициенты A и B заметно отличаются от коэффициентов E^{2D} и D^{2D} в уравнении (1) для графена [20]. Это связано с разными типами деформаций, описываемых этими коэффициентами: A и B характеризуют изгиб графена, тогда как E^{2D} и D^{2D} определяют его растяжение/сжатие.

Переключение состояния мембраны из 0 в 1 в геометрии рис. 1 происходит за счет сил электростатического притяжения между обкладками конденсатора.

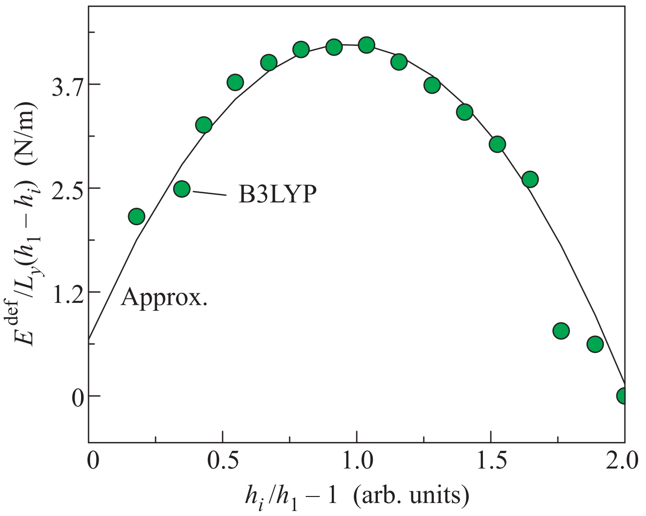

Рис. 5. (Цветной онлайн) Аппроксимация эффективного напряжения σ^{eff} в деформированных полосках графена с помощью метода B3LYP в рамках нелинейной теории упругости

Поэтому интересно оценить величину напряжения V, требующегося для такого переключения. Для оценки V предположим, что заряд на нижней пластине конденсатора создает однородное электрическое поле, действующее на заряд на верхней пластине. Тогда можно записать

$$|F| = \frac{q^2}{2\varepsilon_0 A}, \tag{3}$$

где F – сила, действующая на гибкую мембрану в сторону нижней пластины, q – заряд, ε_0 – электрическая постоянная, A – площадь пластины. Поскольку $q = VC$ и $C = \varepsilon_0 A/d$, где d – эффективное расстояние порядка расстояния между пластинами, зависимость напряжения от силы представляется как

$$V = \frac{d}{\sqrt{A}}\left[\frac{2\,|F|}{\varepsilon_0}\right]^{1/2}. \tag{4}$$

Используя величину барьера потенциальной энергии (рис. 3b), можно оценить силу, необходимую для преодоления этого барьера, $F \sim \left(\Delta E^{\mathrm{def}}\right)_{\max}/h_1 = 5.3$ нН. Следует отметить, что эта сила сопоставима с силами, представленными на рис. 4, и примерно в 20 раз меньше силы, полученной с помощью более грубой модели (уравнения (1) и (2)). Выбрав $d/\sqrt{A} = 1$ в уравнении (4), находим $V = 34.6$ В. Это значение может быть снижено за счет использования более короткой полоски при сохранении расстояния между закрепленными основаниями (уменьшение h_1), что также позволяет уменьшить d в уравнении (4). Кроме того, температурные флуктуации могут вызвать спонтанное нарушение симметрии мембраны раньше, чем это показано на рис. 3, и тем самым снизить силу, требующуюся для переключения, еще в несколько раз.

Авторы благодарны С. Н. Шевченко за полезные обсуждения. Работа поддержана грантом РНФ # 15-13-20021.

---

1. L. O. Chua and S. M. Kang, Proc. IEEE **64**, 209 (1976).
2. M. Di Ventra, Y. V. Pershin, and L. O. Chua, Proc. IEEE **97**, 1717 (2009).
3. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, Adv. Phys. **60**, 145 (2011).
4. J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, Nature **464**, 873 (2010).
5. F. L. Traversa, F. Bonani, Y. V. Pershin, and M. Di Ventra, Nanotechnology **25**, 285201 (2014).
6. Y. V. Pershin, F. L. Traversa, and M. D. Ventra, Nanotechnology **26**, 225201 (2015).
7. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, Neural Networks **23**, 881 (2010).
8. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, El. Lett. **50**, 141 (2014).
9. M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B. Hoskins, G. Adam, K. K. Likharev, and D. B. Strukov, Nature **521**, 61 (2015).
10. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, Phys. Rev. E **84**, 046703 (2011).
11. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, Phys. Rev. E **88**, 013305 (2013).
12. J. Martinez-Rincon and Y. V. Pershin, IEEE Trans. El. Dev. **58**, 1809 (2011).
13. O. Sedelnikova, L. Bulusheva, and A. Okotrub, Synth. Met. **160**, 1848 (2010).
14. O. V. Sedelnikova, L. G. Bulusheva, and A. V. Okotrub, J. Chem. Phys. **134**, 244707 (2011).
15. O. V. Sedelnikova, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, I. V. Yushina, and A. V. Okotrub, Appl. Phys. Lett. **104**, 161905 (2014).
16. I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, J. Vac. Sc. Techn. B **25**, 2558 (2007).
17. K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).
18. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Nature **438**, 201 (2005).
19. A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mat. **6**, 183 (2007).
20. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science **321**, 385 (2008).
21. *Jaguar*, version 7.9, Schrödinger LLC, N.Y. (2012).
22. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
23. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).