

Моделирование молекулярной динамики филаментов и мезоскопического кондактанса в нейроморфном ансамбле наночастиц

Ю.О. Василевская,* А.И. Савицкий, Р.Т. Сибатов†

«Научно-производственный комплекс «Технологический центр»
Россия, 124498, Зеленоград, Москва, пл. Шокина, д. 1, стр. 7

(Поступила в редакцию 31.05.2023; подписана в печать 23.10.2023)

С недавнего времени самоорганизующиеся сети наночастиц и нанопроволок представляются перспективными в качестве систем для нейроморфных резервуарных вычислений. Преимуществами таких систем являются высокая энергоэффективность, отсутствие необходимости в соединениях между элементами внутри сеток, масштабируемость, доступность технологий синтеза и др. В данной работе рассчитывается кондактанс туннельных контактов между наночастицами и изучается молекулярная динамика разрушения филаментарных соединений. Представлены экспериментальные исследования перколяционной мемристивной сети наночастиц серебра. С помощью циклической вольтамперометрии продемонстрировано переключение между емкостным и мемристивным состояниями сети, и рассмотрены его особенности.

PACS: 73.63.-b; 31.15.xv.

УДК: 538.93.

Ключевые слова: электронный транспорт, филамент, серебряные наночастицы, кондактанс, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Мемристивные устройства в последнее время демонстрируют перспективные возможности для хранения и обработки данных, обладая такими преимуществами, как высокая масштабируемость, высокая скорость работы и совместимость с технологией металл-оксид-полупроводник (КМОП), как с точки зрения материалов, так и процессов [1, 2]. Систему мемристоров можно схематично представить как систему нелинейных двухполюсных электрических компонентов, которые способны изменять свое сопротивление в зависимости от предыстории приложенного напряжения [3]. Было подтверждено, что самоорганизующиеся сети наночастиц и нанопроволок обладают мемристивными свойствами и демонстрируют безмасштабную (самоподобную) временную динамику, долговременные корреляции и «синаптическую пластичность» [4]. Также отмечалось, что перколяционные сети наночастиц способны поддерживать нейроморфные вычисления более естественным образом, чем стандартные (высокоорганизованные) архитектуры микросхем [5].

Мемристивные системы на основе наночастиц или нанопроволок демонстрируют эффекты квантования проводимости, связанные с баллистическим переносом электронов через мезоскопические соединения [6]. Эти соединения зачастую представляют собой узкие проводящие нити (филаменты). Проводимость G в этом случае квантуется в терминах фундаментальной единицы проводимости G_0 (квант кондактанса) и зависит от подаваемого напряжения [7]. Причем квантование в статистическом смысле наблюдается и при комнатных температурах: гистограммы проводимости имеют

максимумы вблизи целых значений кванта кондактанса [6]. Несмотря на достижения в понимании физико-химических механизмов и реализации мемристивных вычислительных архитектур, полное понимание квантовых явлений в мемристивных устройствах остается проблемой. Также не изучен потенциал квантовых эффектов в таких устройствах [8, 9].

В данной работе представлено моделирование методом молекулярной динамики эволюции деградации атомарной нанопроволоки из атомов серебра. Исследованы электрофизические характеристики системы с перколяционным мемристивным ансамблем наночастиц серебра, продемонстрировано переключение системы в мемристивное состояние.

1. КВАНТОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СИСТЕМЫ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЭЛЕКТРОДОВ

С помощью вычислительного пакета QuantumATK выполнено моделирование электронной проводимости между серебряными нанозэлектродами (рис. 1). Мы использовали PseudoDojo псевдопотенциал с линейной комбинацией атомных орбиталей (LCAO). Обменно-корреляционный потенциал описывался обобщенным градиентным приближением (GGA) с функционалом Пердью–Берка–Эрнцерхофа (PBE). Использовалась сетка отсечения плотности 105 На (1 На = 27.21 эВ). Метод Монкхорста–Пака был использован для генерации k точек в зоне Бриллюэна. При расчетах молекулярной динамики использовался потенциал взаимодействия из работы [10], рассчитанный методом погруженного атома.

Для моделируемой системы были заданы периодические граничные условия в поперечном направлении; два внешних слоя были фиксированы. Расстояние между граничными атомами в зазоре между наночастица-

* fedorovau@mail.ru

† ren_sib@bk.ru

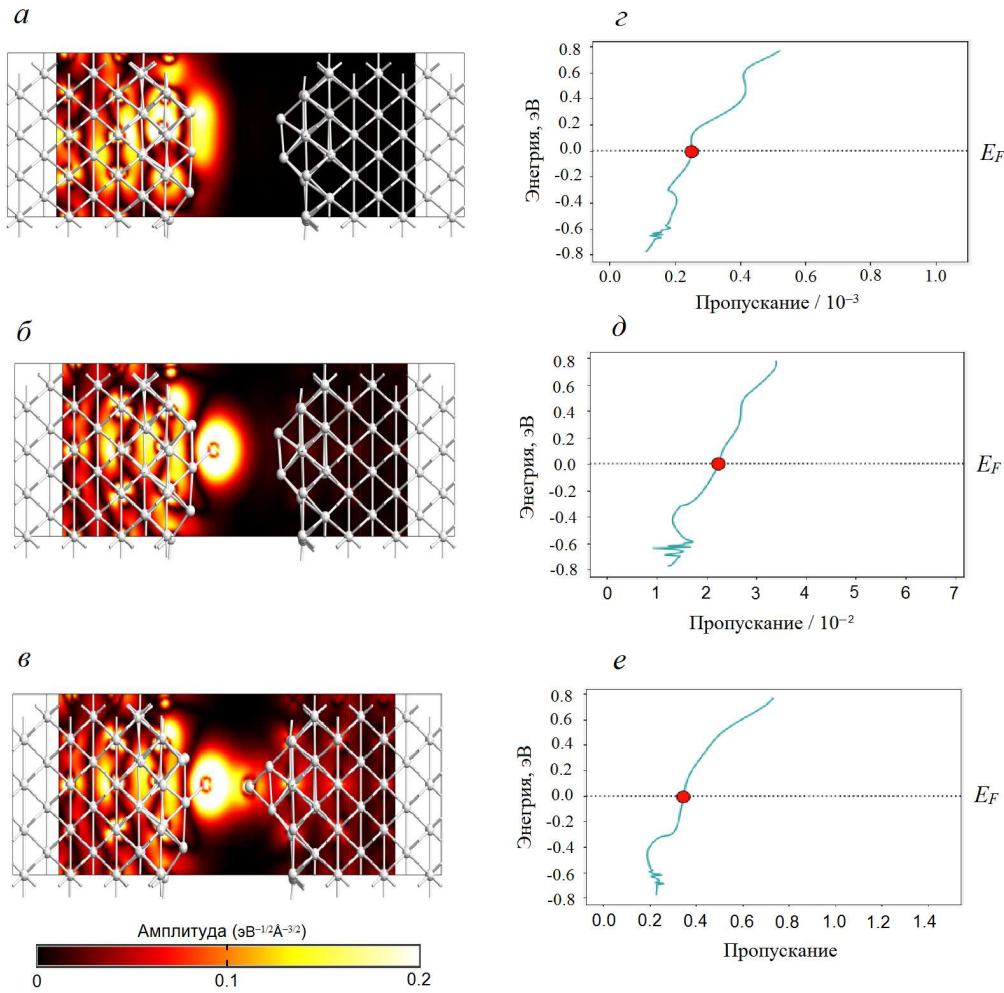


Рис. 1. Слева: тепловая диаграмма собственных состояний, соответствующих коэффициентам пропускания на уровне Ферми (E_F) туннельного зазора 9.17 Å между серебряными проводниками (а), при добавлении атома с одной (б) и с двух сторон (в); Справа: спектры пропускания $T(E)$ для трех конфигураций туннельного контакта

ми составляло 9.17 Å (рис. 1, а). По мере добавления атома с одной (рис. 1, б) и с другой стороны (рис. 1, в) наблюдалось существенное изменение кондактанса системы.

Для расчёта коэффициента пропускания и кондактанса межсоединения применялся метод неравновесных функций Грина (NEGF) в сочетании с DFT (LCAO), реализованный в QuantumATK. Система, имитирующая устройство, разделена на три области (левый электрод, центральная часть и правый электрод). В QuantumATK матрица передачи рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{nm}(E, \mathbf{k}) = \sum_l t_{nl}(E, \mathbf{k}) t_{lm}^\dagger(E, \mathbf{k}),$$

где t_{nk} — амплитуда перехода из состояния Блоха ψ_n в левом электроде в состояние Блоха ψ_k в правом электроде. Матрица t^\dagger является эрмитово сопряженной. Коэффициент пропускания определяется как след

матрицы передачи:

$$T(E, \mathbf{k}) = \sum_n T_{nn}(E, \mathbf{k}).$$

Пусть λ_α — собственные значения матрицы передачи T_{nm} . Из инвариантности следа матрицы:

$$T(E, \mathbf{k}) = \sum_\alpha \lambda_\alpha(E, \mathbf{k}),$$

где $\lambda_\alpha \in [0, 1]$ — собственные значения передачи для каждого спинового канала.

Собственные состояния передачи вычисляются путем диагонализации линейной комбинации состояний Блоха, $\sum_n e_{\alpha,n} \psi_n$, где $e_{\alpha,n}$ — векторы базиса, диагонализующие матрицу передачи:

$$\sum_m T_{nm} e_{\alpha,m} = \lambda_\alpha e_{\alpha,n}.$$

Кондактанс получается домножением коэффициента пропускания T на величину кванта кондактанса $G_0 = 2e^2/h$:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E \rightarrow E_F).$$

В точке E_F (рис. 1) значения коэффициента пропускания T составили соответственно $T = 0.000253$ (рис. 1, *а*), $T = 0.0225$ (рис. 1, *б*), $T = 0.347$ (рис. 1, *в*). Полученные значения указывают на большой разброс кондактанса (а, следовательно, и сопротивления) туннельных контактов наночастиц. Тепловые диаграммы собственных состояний служат хорошей визуализацией эффективности процесса электронного переноса между контактами. Связан указанный разброс, по-видимому, с экспоненциальной зависимостью вероятности туннелирования от наименьшего расстояния между контактами. Ввиду обобщенной предельной теоремы Леви из теории вероятностей, в применении к перколяционной системе наночастиц можно предположить, что и кондактанс ансамбля наночастиц имеет широкое степенное распределение, которое, в свою очередь, может быть связано с безмасштабной и самоподобной временной динамикой, долговременными корреляциями, наблюдаемыми в самоорганизованных ансамблях наночастиц (см., например, [4, 5]).

2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА РАЗРУШЕНИЯ ФИЛАМЕНТОВ

С помощью метода молекулярной динамики, реализованного в QuantumATK, выполнено моделирование поведения филамента различной толщины между серебряными наноэлектродами. Для моделируемой системы задавались периодические граничные условия в поперечном направлении; два внешних слоя были фиксированы. Постоянная температура реализована с помощью термостата Ноэ-Гувера.

Исходная конфигурация филамента представляла собой кристаллическую серебряную нанопроволоку. В первом случае — длина нанопроволоки ≈ 26 Å, ширина ≈ 4 Å; во втором — длина нанопроволоки ≈ 26 Å, ширина ≈ 7.2 Å. Необходимо понять отличия динамики филаментов различной толщины и оценить время разрыва.

На рис. 2 и 3 представлены кадры смоделированной динамики разрыва серебряной нанопроволоки при 300 К для указанных двух случаев нанопроволок различной толщины. Эволюция филамента в двух случаях аналогична и представлена следующими стадиями:

1. на начальном этапе происходит изменение формы нанопроволоки за счет тепловых колебаний системы;
2. нанопроволока теряет кристалличность, а атомы на поверхности нанопроволоки, совершая беспорядочное блуждание, могут переходить в наночастицы;

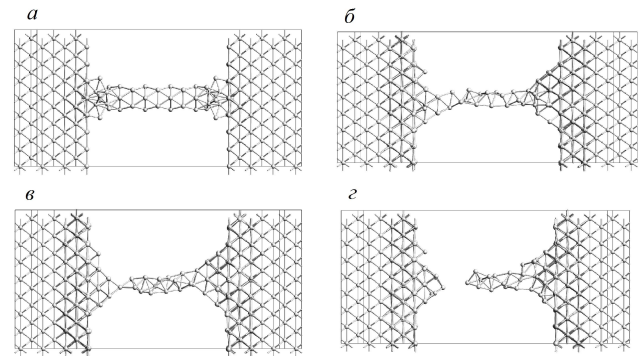


Рис. 2. Кадры смоделированной динамики разрыва серебряной нанопроволоки при 300 К (длина нанопроволоки ≈ 26 Å, ширина ≈ 4 Å): исходный вид (*а*), через 100 пс (*б*), через 170 пс (*в*), через 175 пс (*г*)

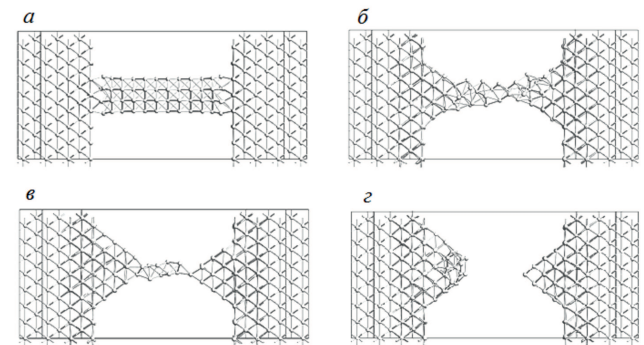


Рис. 3. Кадры смоделированной динамики разрыва серебряной нанопроволоки при 300 К (длина нанопроволоки ≈ 26 Å, ширина ≈ 7.2 Å): исходный вид (*а*), через 1.2 нс (*б*), через 12.5 нс (*в*), через 12.6 нс (*г*)

рядочное блуждание, могут переходить в наночастицы;

3. в основаниях филамента образуются расширенные выступы, облегчающие перенос атомов в наночастицы;
4. когда филамент становится достаточно узким (преимущественно, в середине исходной нанопроволоки), происходит резкий разрыв, и затем выступы диффузионным образом расплываются по поверхности наночастиц.

Таким образом, утолщение нанопроволоки в ≈ 1.5 раза приводит к увеличению времени разрыва на 2 порядка (175 пс для узкой нанопроволоки и 12.6 нс — для широкой). Конечно, чтобы придать обсуждаемым значениям статистически достоверный смысл, необходимо провести серию численных экспериментов для статистического ансамбля рассматриваемых систем. Но, даже на основании проведённых вычислений картина становится качественно понятной.

Самопроизвольное разрушение атомарного контакта между нанoeлектродами будет наблюдаться, если стабильность системы не будет поддерживаться дополнительной энергией извне, поскольку устойчивое состояние филамента оказывается энергетически не выгодным — система стремится уменьшить величину поверхности для снижения свободной энергии. Моделирование альтернативных конфигураций (не представлены в статье) также воспроизводило описанную эволюцию разрушения с отличием лишь в значениях времени разрыва и скорости диффузии атомов к электродам.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ СВОЙСТВ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

В данном параграфе приводятся результаты экспериментального исследования перколяционной сети наночастиц серебра (рис. 4).

Технологический процесс подготовки структуры осуществлялся следующим образом: в качестве платформы для формирования сети серебряных элементов использовалась планарная структура на основе термически окисленной кремниевой подложки с окислом толщиной ~ 100 нм, на которой с помощью электронно-лучевого испарения и фотолитографии были сформированы два золотых электрода (рис. 4, а) с прямоугольной геометрией с зазором между электродами в 2 мкм. Затем методом вакуум-термического испарения через жесткую металлическую маску с отверстием в области межэлектродного зазора (частично захватывающим приграничные к зазору области электродов) проводилось осаждение серебра. При этом толщина серебряного слоя находилась в диапазоне до перколяционного порога (~ 7 нм). После осаждения серебра проводился отжиг в вакууме при температуре 230°C в течение 15 мин. Остаточное давление для всех вакуумных процессов не превышало 1×10^{-5} мм рт. ст. В результате отжига исходного серебряного конденсата происходило формирование массива отдельно стоящих серебряных наночастиц. Размер частиц и плотность распределения наночастиц напрямую зависят от массы испаряемого вещества (толщины слоя).

Измерения полученных структур проводились при комнатной температуре на зондовой станции Cascade Summit 1200 с использованием прецизионного источника-измерителя Keysight B2912. Зонды размещались на золотых электродах структуры. Для образования первичной филаментарной сети проводилась формовка структуры путем подачи на электроды разности потенциалов ~ 30 В и выдерживания в течение 1 мин. После формовки, порог переключения между состояниями составлял ~ 10 В. Для предотвращения электрического пробоя в структуре ток ограничивался 20 нА. Исследование структур с ансамблями наночастицами осуществлялось с использованием

электронно-ионного растрового микроскопа FEI Helios NanoLab 650i DualBeam и растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6010 PLUS/LA.

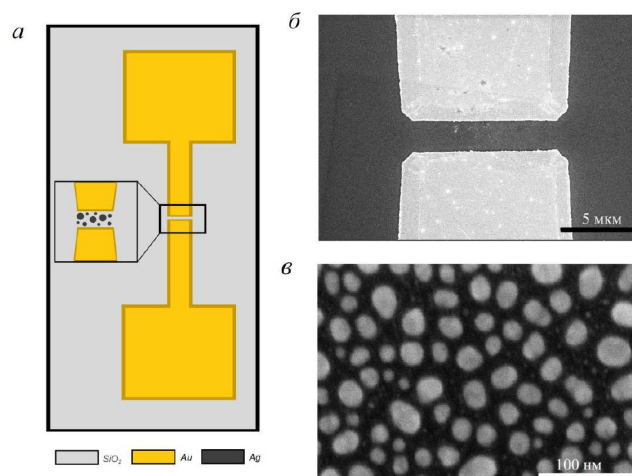


Рис. 4. Схематичное изображение конфигурации золотых электродов (а), СЭМ изображение геометрии зазора (б) и СЭМ изображение наночастиц серебра в зазоре (в)

Ниже порога перколяции сети состоят из групп частиц, разделенных туннельными промежутками; приложенное напряжение вызывает образование филаментов атомарного масштаба в промежутках, и лавина происходящих событий переключения подобна потенциации в биологических нейронных системах.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы в случае пилообразного сигнала напряжения с различными амплитудами ΔU : 15 В и 25 В. Длительность цикла $\Delta t = 30$ с. В поведении системы наблюдались мемристивные и емкостные состояния ансамблей наночастиц и переключения между ними. Мемристивное состояние имеет характерную форму на вольтамперной кривой — наблюдается замкнутая петля гистерезиса. Кривая (рис. 5, б) демонстрирует эффект обратимого резистивного переключения (между высокоомным и низкоомным состояниями), заключающийся в увеличении на порядок проводимости системы. Переключение в низкоомное состояние происходит при напряжении > 15 В. Следует отметить, что переход этот растянут во времени и связан с ростом контактного сопротивления между наночастицами и образованием новых проводящих каналов в перколяционной системе.

Емкостное состояние объясняется тем, что наночастицы в системе находятся на некотором расстоянии друг от друга, и сеть представляет собой совокупность наноконденсаторов. При подаче достаточной разности потенциалов происходит электромиграция атомов серебра, в результате чего происходит образование множества локальных контактов между наночастицами и, после некоторого времени, формирование перколяционного кластера между электродами.

Емкостное состояние на вольтамперограмме на рис. 5, а соответствует емкости 25 пФ. Также на встав-

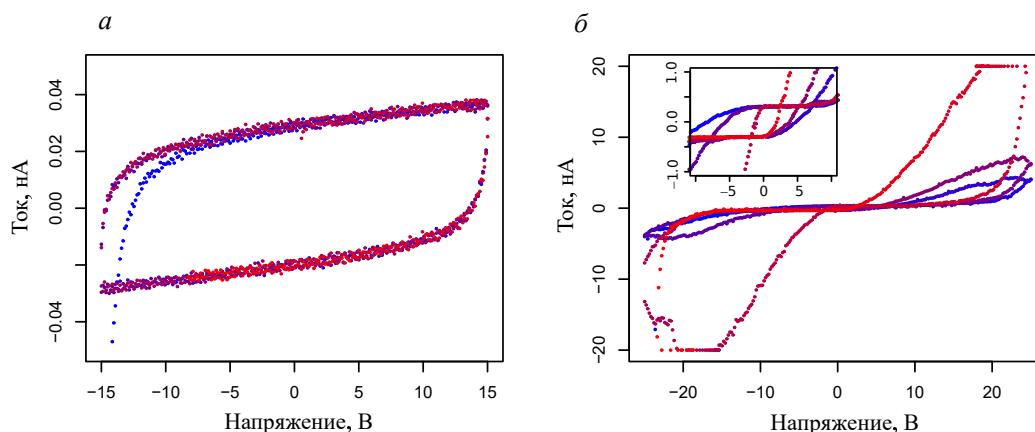


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы: отклики тока на пилообразный сигнал напряжения с амплитудой 15 В (а), 25 В (б). Изображены три первых цикла: синие точки соответствуют первому циклу, фиолетовые — второму, красные — третьему

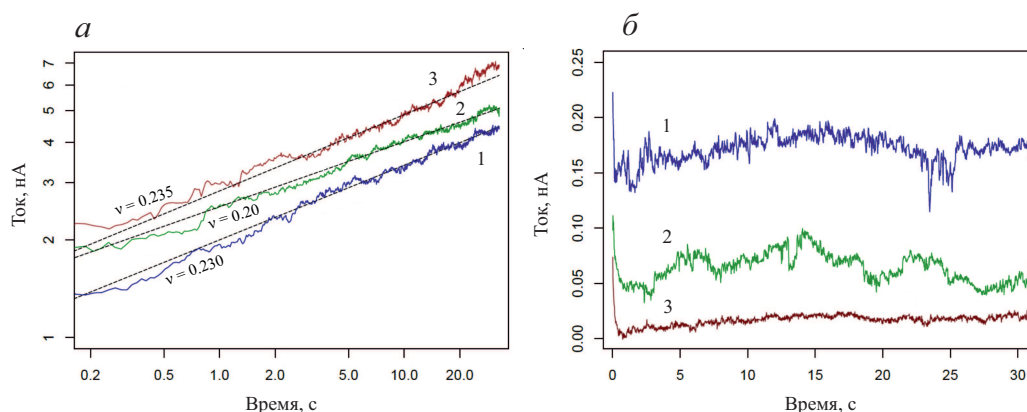


Рис. 6. Временные зависимости токов в ячейке с прямоугольными электродами и массивом наночастиц Ag при подаче постоянного напряжения 20 В (а) и 5 В (б). Цифры 1, 2, 3 соответствуют трем последовательным измерениям с интервалом «покоя» $\theta = 30$ с между ними

ке к рис. 5, б приведена вольтамперограмма мемривного состояния в диапазоне низких напряжений, из которой видно, что кривая не проходит через начало координат. Такое поведение наблюдалось и в других работах (см., например, [11]). Оценка емкости на основе поведения вольтамперограммы на рис. 5, б вблизи $U = 0$ В составила ~ 250 пФ. Емкость системы связана с величиной границы между заряженными кластерами наночастиц серебра. С ростом филаментов увеличивается размер кластеров, и, как правило, растет емкость системы.

На рис. 6 демонстрируются отклики токов в ячейке с прямоугольными электродами и массивом наночастиц Ag при подаче постоянного напряжения 20 В (а) и 5 В (б). График на рис. 6, а представлен в двойном логарифмическом масштабе, в котором идентифицируются степенные законы роста кондактанса с показателями порядка 0.2. Устойчивый рост кондактанса системы происходит при достаточно высоком напряжении (> 15 В в нашем случае). В отсутствии напряжения, система медленно возвращается (релаксирует)

в исходное состояние вследствие термодинамических законов. Циклы 2 и 3 свидетельствуют о наличии памяти системы: после интервала «покоя» $\theta = 30$ с система не успевает восстановиться к исходным значениям кондактанса. При подаче меньшего напряжения (5 В) роста кондактанса не наблюдается, но отклик тока представляет собой некоторый случайный процесс, соответствующий некоторому постоянному среднему значению кондактанса, т.е. состояние системы в среднем сохраняется при поддерживающем напряжении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования перколяционной мемривной сети серебряных наночастиц. Рассчитан кондактанс туннельных контактов между наночастицами, и изучена молекулярная динамика разрушения филаментарных соединений. С помощью циклической вольтамперометрии продемонстрировано переключение между емкостным и мемрив-

ным состояниями ансамбля наночастиц, и рассмотрены его особенности.

Наблюдаемая экспоненциальная чувствительность контактанса к положению индивидуальных атомов на поверхности наночастиц, судя по всему, является причиной степенного распределения сопротивлений различных путей протекания туннельного тока. Широкое степенное распределение сопротивления, в свою очередь, может быть связано с безмасштабной и са-

моподобной временной динамикой, долговременными корреляциями, наблюдаемыми в самоорганизованных ансамблях наночастиц. Таким образом, полученные результаты и их развитие могут оказаться полезными для разработки статистической модели перколяционной мемристивной сети наночастиц с критическим поведением, необходимым для энергоэффективных резервуарных вычислений.

Работа выполнена в рамках проекта Министерства науки и высшего образования РФ FNRМ-2022-0008.

-
- [1] Lee G., Baek J.H., Ren F. et al. // *Small*. **17**, N 20. 2100640. (2021).
[2] Sun B., Guo T., Zhou G. et al. // *Mater. Today Phys.* **18**. 100393. (2021).
[3] Юсупов А., Сапаров Х.Ш., Атамуратов А.Э. // *Успехи прикладной физики*. **8**, N 4. 292. (2020).
[4] Fang R., Zhang W., Ren K. et al. In-materio reservoir computing based on nanowire networks: fundamental, progress, and perspective. *Materials Futures*. 2023.
[5] Kuncic Z., Nakayama T. // *ADV PHYS-X*. **6**, N 1. 1894234. (2021).
[6] Milano G., Aono M., Boarino L. et al. // *Adv. Mater.* **34**, N 32. 2201248. (2022).
[7] Xue W., Gao S., Shang J. et al. // *Adv. Electron. Mater.* **5**, N 9. 1800854. (2019).
[8] Pfeiffer, Egusquiza I.L., Di Ventra M. et al. // *Sci. Rep.* **6**, N 1. 29507. (2016).
[9] Mahata C., Ismail M., Kang M., Kim S. // *Nanoscale Res. Lett.* **17**, N 1. 58. (2022).
[10] Sheng H.W., Kramer M.J., Cadien A. et al. // *Phys. Rev. B*. **83**, N 13. 134118. (2011).
[11] Sun B., Chen Y., Xiao M. et al. // *Nano Lett.* **19**, N 9. 6461. (2019).

Modeling of molecular dynamics of filaments and mesoscopic conductance in a neuromorphic ensemble of nanoparticles

Yu.O. Vasilevskaya^a, A.I. Savitskiy, R.T. Sibatov^b

Scientific-Manufacturing Complex «Technological Centre», Zelenograd, Moscow 124498, Russia
E-mail: ^afedorovauo@mail.ru, ^bren_sib@bk.ru

Recently, self-organizing networks of nanoparticles and nanowires have shown promise as systems for neuromorphic reservoir computing. The advantages of such systems are high energy efficiency, absence of necessity for connections between elements within networks, scalability, availability of synthesis technologies, etc. In this work, we calculate the conductance of tunneling contacts between nanoparticles and study the molecular dynamics of the destruction of filamentous compounds. Experimental studies of a percolation memristive network of silver nanoparticles are presented. Using cyclic voltammetry, switching between the capacitive and memristive states of the network is demonstrated and its features are considered.

PACS: 73.63.-b; 31.15.xv.

Keywords: electron transport, filament, silver nanoparticles, conductance, molecular dynamics.

Received 31 May 2023.

Сведения об авторах

1. Василевская Юлия Олеговна — аспирант, инженер; e-mail: fedorovauo@mail.ru.
2. Савицкий Андрей Иванович — канд. тех. наук, мл. науч. сотрудник; e-mail: savitskij-andrey@mail.ru.
3. Сибатов Ренат Тимергалиевич — доктор физ.-мат. наук, нач. лаборатории; e-mail: ren_sib@bk.ru.