

Кинетическая модель эволюции филаментов в перколяционном массиве наночастиц серебра

П.О. Ксенофонтова^{1,*}, Ю.О. Василевская^{2,†}, Р.Т. Сибатов²
*Национальный исследовательский университет «Московский институт
электронной техники», институт интегральной электроники
Россия, 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Научно-производственный комплекс «Технологический центр»
Россия, 124498, Зеленоград, Москва, пл. Шокина, д. 1, стр. 7
(Поступила в редакцию 10.06.2024; подписана в печать 24.07.2024)*

Самоорганизующиеся ансамбли наночастиц в последнее время стали многообещающими системами для реализации нейроморфных вычислений. Наличие мемристивных свойств у системы часто связывают с формированием и разрушением филаментов в зазорах между наночастицами. В данной работе рассматривается простая модель формирования и разрушения филаментов, обусловленных электромиграцией ионов и диффузией атомов металла внутри диэлектрического материала или на подложке. На основе сравнения решений для времени роста с экспериментальными данными, уточнены выражения для зависимости скорости роста от напряжения и температуры.

PACS: 73.63.-b; 31.15.xv.

УДК: 51-72, 538.975.

Ключевые слова: перколяция, наночастица, филамент, резервуарные вычисления.

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизующиеся сети наночастиц представляют собой перспективные системы для воплощения принципов нейроморфных вычислений [1, 2]. Ниже порога перколяции сети состоят из групп частиц, разделенных туннельными промежутками; приложенное напряжение вызывает образование филаментов атомарного масштаба в промежутках между наночастицами. Лавина происходящих событий переключения контактанса подобна потенциации в биологических нейронных системах [1]. Дополнительные признаки, такие как критическое поведение вблизи порога перколяции, безмасштабный характер объединенных кластеров и др., также указывают на то, что перколяционные сети наночастиц представляют естественную твердотельную систему с нейроморфным поведением.

В недавних работах [3–5] сообщается об аппаратной реализации резервуарных вычислительных систем на основе мемристивных сеток самоорганизующихся нанонитей или ансамблей металлических наночастиц. Концепция резервуарных вычислений подразумевает замену скрытых слоев рекуррентной нейронной сети на динамический резервуар, с последующим обучением только выходного слоя, без необходимости адаптировать веса в самом резервуаре [6, 7]. Выходной слой аппаратных реализаций представляет собой малоразмерную мемристорную кроссбар-систему. В [3, 5] продемонстрировано успешное решение задач прогнозирования временных рядов и классификации образов с помощью этих физических резервуарных систем. В ра-

боте [8] утверждается о совместимости обсуждаемых нейроморфных вычислителей с КМОП технологией.

Мемристивные ансамбли наночастиц удовлетворяют требованиям, сформулированным в работе Танака [9] для резервуарных нейроморфных систем. Они способны преобразовывать входные сигналы в многомерное вычислительное пространство для обнаружения скрытых закономерностей в данных. Нелинейный отклик на импульс возбуждения подразумевает связь состояний скрытых слоёв рекуррентной сети с состояниями других слоев или кластеров узлов. Системы характеризуются затухающей памятью, что позволяет резервуару выполнять вычислительные процедуры независимо от предыдущих задач.

В рамках данного исследования изучается простая модель, описывающая процессы формирования и разрушения филаментов, вызванных электромиграцией ионов и диффузией атомов металла внутри диэлектрического материала или на поверхности подложки. Путем сопоставления результатов моделирования времени роста с экспериментальными данными были уточнены зависимости скорости роста филаментов от напряжения и температуры. Полученные выражения позволяют лучше понять и описать процессы, происходящие в мемристивной системе наночастиц и важны для описания её перколяционной динамики.

1. ДИНАМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ МЕМРИСТИВНОГО ПЕРЕХОДА В СЕТИ НАНОЧАСТИЦ

Присутствие мемристивных свойств в ансамблях серебрянных наночастиц обычно объясняется процессами формирования и разрушения филаментов в промежутках между наночастицами [2–4]. Данные процес-

* polina.ksenofontova.2002@mail.ru

† fedorovauo@mail.ru

сы играют ключевую роль в динамике переноса заряда в таких системах и могут приводить к образованию сложных сетей связанных путей, что характеризуется явлением динамической перколяции [5]. В контексте динамической перколяции изменения в структуре и проводимости ансамбля наночастиц на микроуровне приводят к качественным изменениям в его электрических и механических свойствах на макроскопическом уровне. Важно отметить, что эти процессы могут быть эффективно управляемыми при наличии определенных внешних стимулов, что делает такие ансамбли перспективными для применения в различных технологиях, включая нейроморфные вычисления и сенсорику [1–3].

В ряде работ (см., например, [5, 10]) для описания динамики филаментов в туннельном зазоре между металлическими наночастицами решается кинетическое уравнение:

$$\frac{dz_i}{dt} = \frac{\mu V_i}{D_i - z_i} - k z_i, \quad (1)$$

где D_i — исходный зазор между наночастицами, z_i — продольный размер филамента (высота), $\mu = 0.346 \text{ нм}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $k = 0.038 \text{ с}^{-1}$ — кинетические коэффициенты, связанные с ростом и разрушением филаментов, соответственно, V_i — напряжение в i -м зазоре между наночастицами. Проводимость каждого зазора (точнее, кондактанс) определяется формулой:

$$G_i = \alpha \exp^{-\beta(D_i - z_i)}, \quad (2)$$

где $D_i - z_i$ — эффективный зазор между наночастицами с учётом филамента, $\alpha \approx 1$ — константа, $1/\beta$ — длина туннелирования, $\beta = 2\sqrt{2m\Phi_0}/\hbar$, где Φ_0 — работа выхода электрона для наночастиц [11]. Авторы работы [5] применяют соотношения (1) и (2) для имитационного моделирования резервуарных вычислений и оценки их эффективности.

2. ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ ФИЛАМЕНТОВ

С помощью первопринципных расчётов проверена справедливость формулы (2). С использованием программного пакета QuantumATK было проведено моделирование электронной проводимости туннельного зазора с выступом между нанoeлектродами из серебра (см. рис. 1). Для этого использовался псевдопотенциал PseudoDojo с методом линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Для описания обменно-корреляционного потенциала применялось обобщенное градиентное приближение (GGA) с функционалом Пердюю–Берка–Эрнцерхофа (PBE).

Кондактанс определялся с помощью формулы Ландауэра через коэффициент пропускания, рассчитанный методом неравновесных функций Грина. Путём аппроксимации зависимости кондактанса от величины зазора экспоненциальной функцией определён параметр

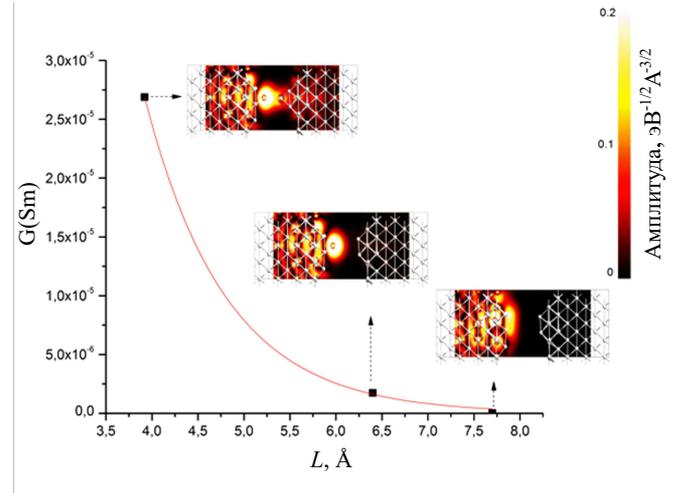


Рис. 1. Зависимость кондактанса туннельного зазора с выступом между серебряными частицами от расстояния. На вставках представлены тепловые диаграммы собственных состояний, отражающие эффективность процесса электронного переноса между контактами

$\beta = 11.32 \pm 0.88 \text{ нм}^{-1}$. Для моделирования проводимости в туннельном зазоре были выбраны три конфигурации, разница между которыми заключалась в пошаговом добавлении по одному атому серебра с каждой из сторон электродов с возможностью сохранения «атомарного промежутка» для характеристики вероятности электронного транспорта в подобных мезоскопических контактах.

Графическое представление тепловых диаграмм собственных состояний отражает эффективность процесса электронного переноса между контактами и служит важным инструментом визуализации этого процесса (см. рис. 1). Наблюдаемое на графике поведение кондактанса обусловлено экспоненциальной зависимостью вероятности туннелирования от наименьшего расстояния между контактами. С учётом обобщенной предельной теоремы Леви из теории вероятностей, можно предположить, что кондактанс ансамбля наночастиц имеет широкое степенное распределение, которое, в свою очередь, возможно связано с безмасштабной и самоподобной временной динамикой, а также с длинными корреляциями, наблюдаемыми в самоорганизующихся ансамблях наночастиц.

Экспериментальные результаты по исследованию зависимости времени роста филамента в мемристоре с электрохимической металлизацией, представленного в виде структуры Ag/a-Si/Pt из прямоугольных электродов с диэлектрическим зазором в работе [12], использовались нами для оценки модели скорости роста и разрушения филаментов на основе уравнения (1). Проведённое нами сравнение численных решений, полученных на основе данной модели, обнаруживает существенные разногласия с экспериментальными зависимостями. В частности, зависимость времени роста

филамента от напряжения является нелинейной (см. рис. 2), также для коэффициентов роста μ и разрушения k в уравнении (1) не определена температурная зависимость.

Путём решения дифференциального уравнения (1) методом конечных разностей с вариацией параметра $f(V_i)$ и последующего сравнения решений с экспериментальной кривой, нами установлено, что более подходящим является кинетическое уравнение вида:

$$\frac{dz_i}{dt} = \frac{\mu(T)}{D_i - z_i} \cdot f(V_i) - k(T) z_i, \quad (3)$$

где $f(V_i) = \exp(\eta V_i^\gamma)$, $\gamma > 0$ — степенной показатель, $\eta = 1/V_0$ — коэффициент, определяющий масштаб напряжений. Для согласования численных решений с экспериментальными данными из работы [12] необходимо положить $\gamma = 3/2$. Решения уравнения (3) имеют графический вид, представленный на рис. 3. Время роста определяется путём нахождения времени достижения высоты филамента до величины значения исходного зазора D_i . Рис. 4 демонстрирует вольт-амперные характеристики (ВАХ) системы, описываемой соотношениями (2) и (3) для разных темпов роста филаментов $\mu = 0.55 \text{ нм}^2/\text{с}$ и $\mu = 0.25 \text{ нм}^2/\text{с}$. Темпы роста, как правило, определяются материалом наночастиц и подложки, межчастичной средой и зависят от температуры. ВАХ характеризуется гистерезисом, свидетельствующим о мемристивном характере поведения [2] одного зазора. Соседние наночастицы с зазором представляют собой индивидуальный мемристор с электрохимической металлизацией — электронный компонент, который изменяет свое сопротивление в зависимости от напряжения или тока, протекающего через него.

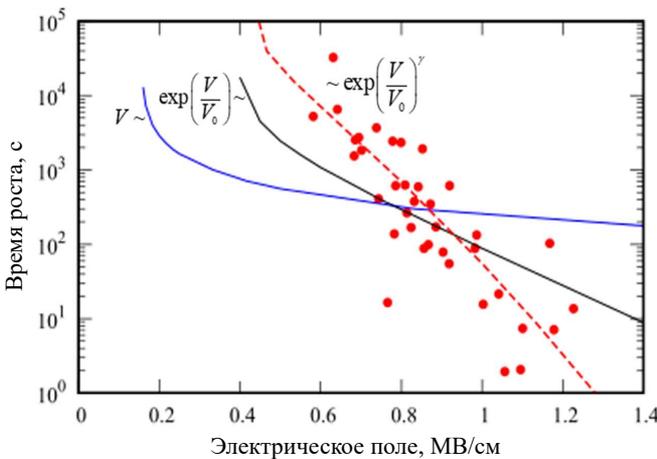


Рис. 2. Результаты сравнения решений уравнения (3) с различной зависимостью напряжения с экспериментальными данными (представлены точками) из [12]: синяя кривая — линейная зависимость напряжения согласно модели [5], черная кривая — экспоненциальная зависимость напряжения, красный пунктир — установленная зависимость напряжения со степенью $\gamma = 3/2$

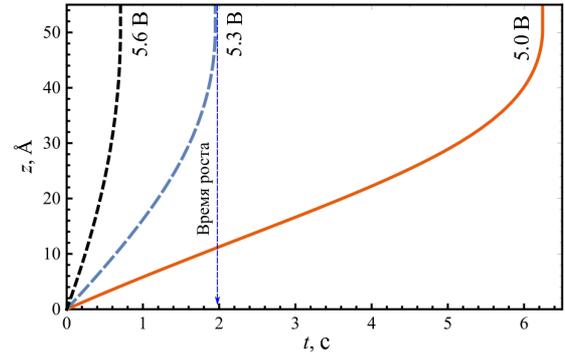


Рис. 3. Кривые роста филаментов в зазоре между наночастицами для разных напряжений, указанных на рисунке

При сравнении экспериментальных данных зависимости времени роста филаментов от температуры, продемонстрированных в работе [12] (рис. 5), с численным решением уравнения (3) установлено, что для кинетических коэффициентов роста и разрушения температурные зависимости имеют вид: $\mu(T) = \mu_0 \exp(-T_\mu/T)$, $k(T) = k_0 \exp(-T_k/T)$, где T — абсолютная температура, T_k, T_μ — некоторые константы.

Учет температурной зависимости согласуется с известным законом Аррениуса зависимости коэффициента диффузии от температуры в твердых телах. Коэффициент роста предполагается пропорциональным подвижности ионов и коэффициенту диффузии (вследствие соотношения Эйнштейна). Приведенная зависимость для коэффициента затухания k подтверждается моделированием методом молекулярной динамики процесса затухания филамента в одиночном зазоре, продемонстрированном ранее в работах [13, 14]. При разрушении филамента в самом узком месте происходит миграция атомов по поверхности выступа.

Предполагается, что кинетическое уравнение (3) роста филаментов применимо и к более общему случаю сетей наночастиц/нанопроволок с мемристивными контактами. Объединение нелинейной внутренней динамики со сложной топологией сети наночастиц/нанопроволок создаёт богатую рекуррентную динамику, которая может быть применена в резервуарных вычислениях [2, 3].

Изменение распределения напряжений в зазорах между наночастицами вызывает изменения в динамике роста и релаксации филаментов, что, в свою очередь, влияет на перколяционную структуру рассматриваемой мемристивной сети. Приведём оценки напряжений, при которых имеет место устойчивый рост филамента или его разрушение, и вычислим время роста при $V > V_c$.

Критическое напряжение V_c находится из условия $dz/dt = 0$. Значение V_c разделяет области напряжений: при $V > V_c$ происходит устойчивый рост выступа до замыкания соседних наночастиц, при $V < V_c$ выступ размывается, поскольку в данном случае это соответ-

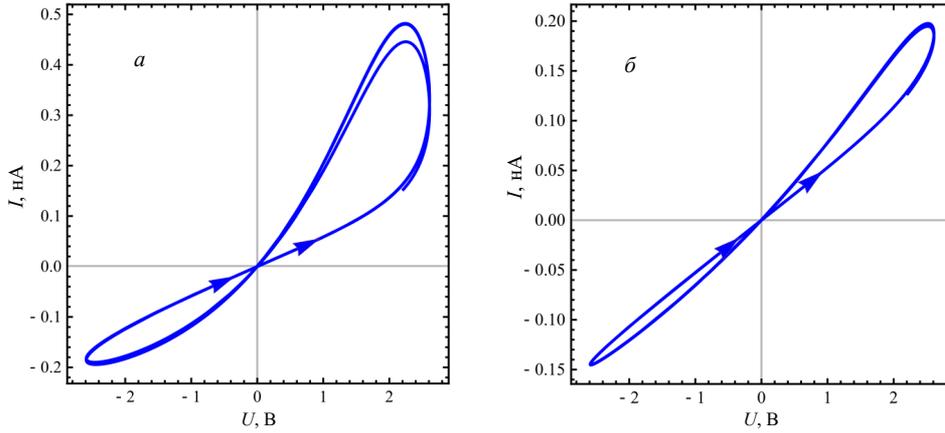


Рис. 4. Мемристивные вольтамперные характеристики системы, описываемой соотношениями (2) и (3) для разных темпов роста филаментов: *a* – $\mu = 0.55 \text{ nm}^2/\text{c}$, *b* – $\mu = 0.25 \text{ nm}^2/\text{c}$

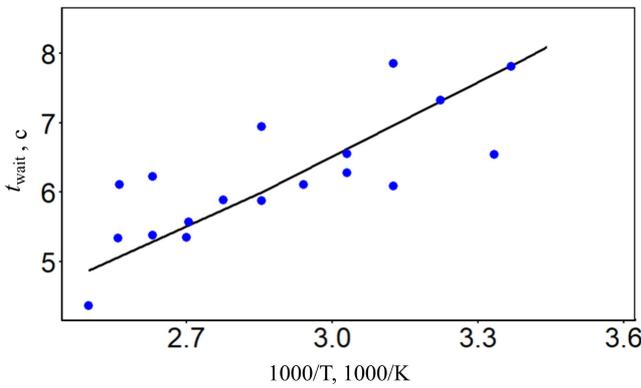


Рис. 5. Сравнение теоретической зависимости времени роста от температуры (черная линия) с экспериментальными данными (синие точки) из работы [12]

стует режиму низкого напряжения, при котором зазор остаётся туннельным. При $V = V_c$ высота филамента определяется выражением (4):

$$z_i = \frac{D_i}{2} - \frac{D_i}{2} \sqrt{1 - \frac{4\mu(T) f(V_i)}{k(T) D_i^2}}, \quad (4)$$

а максимально достижимая высота в данном случае составит $z_i = D_i/2$. Зависимость критического напряжения от других параметров определяется по формуле (5):

$$f(V_c) = \frac{k(T) D_i^2}{4\mu(T)}, \quad (5)$$

Если подаваемое напряжение заметно больше критического ($V > V_c$), то скорость роста определяется формулой (6):

$$\frac{dz_i}{dt} \approx \frac{\mu(T) f(V_i)}{D_i - z_i}. \quad (6)$$

Принимая начальное значение высоты холма как $z_i = z_0$, а начальное время $t_0 = 0$, продольный размер филамента определяется согласно уравнению (7):

$$z_i = D_i - \sqrt{(D_i - z_0)^2 - 2\mu(T) f(V_i) t}. \quad (7)$$

Время роста вычисляется по формуле (8):

$$t_{\text{wait}} = \frac{(D_i - z_0)^2}{2\mu(T) f(V_i)}. \quad (8)$$

Таким образом, определено критическое напряжение V_c . Подаваемое напряжение определяет достижимый продольный размер филамента, а также зависимость времени роста филамента от коэффициентов роста μ и разрушения k .

Проведенное нами ранее в работе [14] экспериментальное наблюдение динамики тока в мемристивном ансамбле наночастиц при приложении постоянного напряжения показало стохастический характер. Как показано в недавней работе [15], такой случайный характер поведения проводимости удовлетворительно описывается случайным процессом Орнштейна–Уленбека.

Учёт флуктуаций в модели роста и разрушения филаментов, а также совместное согласование со стохастической моделью динамики проводимости и экспериментальными данными важны для доработки стратегий контроля динамики резервуара в контексте нейроморфных вычислений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самоорганизующиеся ансамбли наночастиц представляют собой перспективные системы для реализации нейроморфных вычислений. Присутствие мемристивных свойств в таких системах обычно связывается с процессами формирования и разрушения филаментов

в промежутках между наночастицами. Нами рассмотрена простая модель, описывающая процессы формирования и разрушения филаментов, вызванные электромиграцией ионов и диффузией атомов металла внутри диэлектрического материала или на поверхности. Путем сравнения полученных решений для динамики роста с экспериментальными данными были уточнены зависимости скорости роста от напряжения и температуры. Полученные данные представляют значимость для доработки стратегий контроля динамики резерву-

ара в контексте нейроморфных вычислений. Возможность управления поведением мемристивной системы наночастиц будет способствовать применению ее в качестве универсального инструмента для резервуарных вычислений при решении конкретных задач распознавания и прогнозирования в автономных нейроморфных устройствах.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FNRМ-2022-0008).

-
- [1] Fostner S., Brown S.A. // *Phys. Rev. E*. **92**, N 5. 052134. (2015).
- [2] Studholme S.J., Heywood Z.E., Mallinson J.B. et al. // *Nano Letters*. **23**, N 22. 10594 (2023).
- [3] Hochstetter J., Zhu R., Loeffler A. et al. // *Nature Communications*. **12**, N 1. 4008 (2021).
- [4] Milano G., Pedretti G., Montano K. et al. // *Nature materials*. **21**, N 2. 195 (2022).
- [5] Mallinson J. B., Heywood Z.E., Daniels R.K. et al. // *Nanoscale*. **15**, N 22. 9663 (2023).
- [6] Jaeger H. The «echo state» approach to analysing and training recurrent neural networks-with an erratum note. Bonn, Germany: German National Research Center for Information Technology GMD Technical Report. **148**, N 34. 13 (2001).
- [7] Maass W., Natschläger T., Markram H. // *Neural computation*. **14**, N 11. 2531 (2002).
- [8] Sun B., Guo T., Zhou G. et al. // *Materials Today Physics*. **18**. 100393 (2021).
- [9] Tanaka G., Yamane T., Hürroux J.B. et al. // *Neural Networks*. **115**. 100 (2019).
- [10] Daniels R. K., Mallinson J.B., Heywood Z.E. et al. // *Neural Networks*. **154**. 122 (2022).
- [11] Fostner S., Brown R., Carr J., Brown S.A. // *Physical Review B*. **89**, N 7. 075402 (2014).
- [12] Yang Y., Gao P., Gaba S. et al. // *Nature communications*. **3**, N 1. 732 (2012).
- [13] Василевская Ю.О., Савицкий А.И., Сибатов Р.Т. // *Ученые записки физического ф-та Московского университета*. **4**. 2341402 (2023).
- [14] Sibatov R.T., Savitskiy A.I., L'vov P.E. et al. // *Nanomaterials*. **13**, N 14. 2039 (2023).
- [15] Mallinson J.B., Steel J.K., Heywood Z.E. et al. // *Advanced Materials*. 2402319 (2024).

Kinetic model of filament evolution in a percolation array of silver nanoparticles

P.O. Ksenofontova^{1,a}, Yu.O. Vasilevskaya^{2,b}, R.T. Sibatov²

¹National Research University of Electronic Technology (MIET), Institute of Integrated Electronics
Moscow, 124498, Russia

²Scientific-Manufacturing Complex «Technological Centre»
Zelenograd, 124498, Russia

E-mail: ^apolina.ksenofontova.2002@mail.ru, ^bfedorovauo@mail.ru

Self-organizing ensembles of nanoparticles have recently emerged as promising systems for realizing neuromorphic computing. The presence of memristive properties in the system is often associated with the formation and destruction of filaments in the gaps between nanoparticles. This work examines a simple model of the formation and destruction of filaments caused by the electromigration of ions and the diffusion of metal atoms within a dielectric material or on a substrate. Based on a comparison of solutions for the growth time with experimental data, the expressions for the dependence of the growth rate on voltage and temperature were refined.

PACS: 73.63.-b; 31.15.xv.

Keywords: percolation, nanoparticle, filament, reservoir computing.

Received 10 June 2024.

Сведения об авторах

1. Ксенофонтова Полина Олеговна студент; e-mail: polina.ksenofontova.2002@mail.ru
2. Василевская Юлия Олеговна аспирант; e-mail: fedorovauo@mail.ru.
3. Сибатов Ренат Тимергалиевич доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: ren_sib@bk.ru.