УДК 517.958:518.12(075.8)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕПЛОВОГО ПРОБОЯ В АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ

А. М. Попов[1], А. А. Гришанин[2], Н. Г. Никишин[3], Г. Н. Шумкин[4]

Предложена многомасштабная модель памяти на фазовом переходе. Процесс моделируется самосогласованно на трех уровнях. На первом уровне проводятся вычисления квантовой молекулярной динамики из первых принципов с учетом пространственного распределения температуры. Временна́я эволюция электронной структуры моделируется на втором уровне с использованием редуцированной молекулярной динамики Эренфеста в окрестности фазового перехода второго рода. На третьем уровне вычисляется новое пространственное распределение температуры с помощью уравнения теплопроводности в сплошной среде. Вычисления показывают образование графитовой послойной молекулярной структуры из аморфного состояния под действием температурных эффектов. Эволюция электронной плотности приводит к локализации пространственной зависимости проводимости. Пространственно локализованный джоулев источник инициирует возникновение тепловой неустойчивости и таким образом поддерживает структуру. Такое поведение может объяснить возникновение S-образной формы вольт-амперной характеристики проводящей наноточки в эксперименте. Вычисления проводились на суперкомпьютере IBM Blue Gene/P, установленном на факультете ВМК МГУ.

Ключевые слова: многомасштабные квантово-механические коды молекулярной динамики, фазовый переход в аморфном углероде, память на фазовых переходах, нанотехнологии, суперкомпьютер Blue Gene/P.

1. Введение. Переключение молекулярной структуры используется при создании новых технологий в области наноэлектроники [1–3]. Создание памяти, основанной на фазовых переходах, связано с изменением структуры материала, что приводит к смене проводимости под действием внешних полей и температуры [4–6].

Аморфный углерод (a-C) представляет особый интерес, так как дает возможность образования клеточной структуры проводящих наноточек [7]. В экспериментах, проведенных в научно-исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе [8], показана возможность создания памяти на фазовом переходе на основе использования (a-C). Целью настоящей работы является создание многомасштабной модели экспериментальных наблюдений по переключению сопротивления в аморфном углероде, проведенных в [8].

Работы [9] и [10] посвящены компьютерному квантово-механическому моделированию процессов возникновения молекулярной структуры в (a-C). Показано, что появление графитовой структуры из аморфного состояния обусловлено термическими эффектами. Однако вычисления проводились при однородной по пространству температуре и использовались периодические граничные условия. Температура является внешним параметром при молекулярном моделировании движения системы молекул. Повышение проводимости системы, связанное с изменением молекулярной структуры в эксперименте, должно приводить к существенному увеличению джоулева нагрева проводящей точки и дальнейшему повышению температуры. Такой процесс может привести к термическому срыву в полупроводнике и отрицательному сопротивлению наноточки. Такая модель переключательного процесса может объяснить S-образное поведение вольт-амперной характеристики, наблюдаемой в экспериментах по созданию памяти на фазовых переходах. Пространственное поведение температуры в таком процессе должно определяться другой моделью — моделью сплошной среды. Таким

[1] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет вычислительной математики и кибернетики, Ленинские горы, д. 1, стр. 52, 119992, Москва; профессор, e-mail: popov@cs.msu.su
[2] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет вычислительной математики и кибернетики, Ленинские горы, д. 1, стр. 52, 119992, Москва; аспирант, e-mail: alexander1991gri@gmail.com
[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет вычислительной математики и кибернетики, Ленинские горы, д. 1, стр. 52, 119992, Москва; студент, e-mail: mail@nikishinng.ru
[4] Научно-технический центр IBM в России (IBM Systems and Technology Group), ул. Обручева, 30, 117485, Москва; разработчик ПО, e-mail: georgiy-sh@yandex.ru

образом, проведенные исследования показали важность и необходимость многомасштабного моделирования переключения транспортных процессов.

Ряд работ посвящен численному моделированию структур аморфного углерода. В работах [11, 12] проводилось моделирование на основе классической молекулярной динамики с эмпирическими потенциалами для исследования различных структур (а-С). Основной недостаток такого моделирования состоит в многозначности появляющихся структур, обусловленной неопределенностью в задании эмпирического потенциала взаимодействия между частицами. Квантово-механическое моделирование применялось для изучения структур тетраэдрального, алмазоподобного аморфного углерода [13]. Совместная модель связанных уравнений классической молекулярной динамики и транспортных уравнений сплошной среды предложена в [14] для описания памяти на фазовых переходах в аморфном углероде. Однако требуется дальнейшее исследование вопросов, связанных с согласованием поведения молекулярной системы на основе квантовой молекулярной динамики с пространственным распределением температуры, получаемой из уравнений сплошной среды.

В настоящей статье предлагается многомасштабная модель, связывающая квантовую молекулярную динамику системы и модель теплопроводности сплошной среды, для самосогласованного определения неоднородной по пространству температуры. Цель работы состоит в том, чтобы показать, что термический эффект образования молекулярной структуры из аморфного состояния приводит к стратификации области и возникновению филаментации тока. Филаментация тока и стратификация структуры под действием внешнего напряжения вызывает рост джоулева тепла и температурный срыв, заключающийся в дальнейшем увеличении температуры и проводимости проводящих слоев.

Остановимся на вычислительных проблемах решаемой задачи.

Главная проблема заключается в многомасштабности разрабатываемой модели процессов, возникающих в экспериментах при создании технологий, основанных на фазовых переходах. Имеются в виду фазовые переходы второго рода, при которых меняется атомная структура материала, но вещество остается в прежней, например твердой, фазе. Макроскопическим параметром, определяющим процесс такого перехода, является температура. В эксперименте область проводящей наноточки окружена непроводящей аморфной структурой. В центре проводящей точки температура высокая, а на границе низкая, поэтому учет неоднородности температуры очень важен для процесса. Однако для моделирования процесса методом частиц в молекулярной динамике температура как макроскопический параметр должна быть задана извне, из другой, макроскопической, модели. Поэтому многомасштабные пространственно-временны́е модели помогают построить более адекватную модель эксперимента, но при этом вычислительная сложность возрастает. Кроме того, возникает необходимость согласования пространственной и временно́й сетки.

Установление заданного пространственного распределения температуры в настоящей работе проводится подключением атомной системы к системе термостатов Нозе–Хувера, причем используются различные термостаты к атомам с различной системой связей. Трудность решения здесь определяется необходимостью интегрирования стохастических дифференциальных уравнений и специфическим выбором шага по времени. Таким образом, основные проблемы состоят в выборе масштабов усреднений на пространственно-временны́х сетках и разработке системы стохастических процессов, позволяющих устанавливать неоднородное пространственно-временно́е распределение температуры для молекулярной динамики.

Другой важной вычислительной проблемой является описание неустойчивости и потери равновесия атомной системой. В процессе эволюции квантовой динамики происходит обрыв связей и дрейф атома к другой атомной группе. Сложность интегрирования уравнений обусловлена не только необходимостью одновременного вычисления движения ядер и электронов, но и изменением взаимодействия частиц в процессе перехода. Это означает, что необходим постоянный контроль временно́го шага в нелинейной задаче. Неустойчивость атомной конфигурации возникает под действием температурных смещений ядер. Быстрый процесс структурного фазового перехода диктует специальные алгоритмы автоматического изменения временно́го шага. Критерий сохранения интегралов движения также важен для контроля шага по времени в условиях фазового перехода.

Расчеты в рамках предложенной модели требуют большой вычислительной мощности. Вычисления проводились на суперкомпьютере IBM Blue Gene/P, установленном на факультете ВМК МГУ.

2. Модель уровня I. Моделирование процесса образования структуры методом квантовой молекулярной динамики. При построении моделей молекулярной динамики из “первых принципов” исходят из уравнения Шредингера и кулоновского взаимодействия заряженных частиц. В расчетах мы используем математическую модель молекулярной динамики Кар–Парринелло [15] на основе приближения Борна–Оппенгеймера. В квантовой молекулярной динамике в приближении Борна–Оппенгеймера считается, что движение массивных ионов может быть описано в классическом приближении.

Силы, действующие на ядра со стороны электронов, рассчитываются на основе решения уравнения Шредингера для электронов в основном состоянии. Мы будем использовать квантово-механическую формулировку, основанную на уравнениях функционала плотности (Density Functional Theory, DFT [16]). Соответственно, траектории и скорости ионов находятся из решения классических уравнений Ньютона

$$M_I \ddot{\boldsymbol{R}}_I(t) = -\sum_J \nabla_{\boldsymbol{R}_I} \frac{Z_I Z_J}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|} + \int \rho(\boldsymbol{r}) \nabla_{\boldsymbol{R}_I} \frac{Z_I}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{r}|}\, d\boldsymbol{r}, \quad I = 1 \dots N. \tag{1}$$

Электронные уравнения молекулярной динамики Кар–Парринелло для нахождения электронной плотности $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ имеют вид

$$\mu \frac{\partial^2 \psi_n(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{2}\, \Delta \psi_n(\boldsymbol{r}, t) - U_{\text{eff}}(\rho, \boldsymbol{r}, t)\psi_n + \sum_{m=1}^{N_{\text{e}}} \Lambda_{nm} \psi_m(\boldsymbol{r}, t). \tag{2}$$

В уравнениях использовались следующие обозначения: $\boldsymbol{R}_I(t)$ — координаты ионов, M_I — соответствующие массы ионов, N — количество ионов, Z_I — заряды ионов, N_{e} — количество валентных электронов, μ — фиктивная масса электрона, ψ_n — электронные орбитали Кона–Шэма. Последний член в электронном уравнении (2) отражает голономные связи, которые учитываются требованием ортонормированности электронных орбиталей: $\displaystyle\int \psi_n(\boldsymbol{r}, t)\psi_m(\boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{r} = \delta_{nm}$. Это приводит к необходимости вычислять множители Лагранжа Λ_{nm}. Ионные уравнения (1) и электронные уравнения (2) интегрируются совместно в рамках молекулярной динамики Кар–Парринелло.

Эффективный потенциал, зависящий от электронной плотности $\rho(\boldsymbol{r})$, представляет собой сумму

$$U_{\text{eff}}(\rho, \boldsymbol{r}) = U_H(\rho, \boldsymbol{r}) + U_{\text{xc}}(\rho, \nabla\rho, \boldsymbol{r}) - \sum_I \frac{Z_I}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{r}|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}\,,$$

где U_{xc} — обменно-корреляционный потенциал, представляющий собой аналитическую зависимость от электронной плотности ρ и градиента плотности $\nabla\rho$ в приближении PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Электростатический потенциал Хартри U_H определяется из уравнения Пуассона при периодических граничных условиях: $\Delta U_H = -4\pi\rho(\boldsymbol{r})$. Электронная плотность $\rho(\boldsymbol{r})$ определяется как $\rho(\boldsymbol{r}) = \displaystyle\sum_{n=1}^{N_{\text{e}}} \big|\psi_n(\boldsymbol{r})\big|^2$.

Для каждого нового положения ядер требуется решать уравнение Шредингера для поиска электронных орбиталей. Задача поиска электронных орбиталей ψ_n приводит к необходимости решения нелинейной задачи на собственные значения. Эффективный потенциал U_{eff} зависит от электронной плотности ρ, которая, в свою очередь, зависит электронных орбиталей ψ_n.

Для численного решения задачи используется разложение электронных орбиталей ψ_n по плоским волнам в приближении нулевой зоны Бриллюэна: $\psi_n(\boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{\Omega}} \displaystyle\sum_{\boldsymbol{k}} c_{n\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$, где Ω — объем ячейки, $\boldsymbol{k}$ — вектор обратной решетки и $c_{n\boldsymbol{k}}$ — фурье-коэффициенты орбитали n.

При решении задачи используются прямое и обратное преобразования Фурье.

Расчет фазового перехода проводился на суперЭВМ IBM Blue Gene/P, установленной на факультете ВМК МГУ с использованием кода CPMD (Car–Parrinello Molecular Dynamics) [17–19]. Наибольшие затраты времени вычислений связаны с параллельным расчетом электронной структуры системы. Вычислительная сложность используемого алгоритма масштабируется как $O\big(N^3\big)$. Эффективный потенциал считается в фурье-пространстве, а умножение потенциала на электронную орбиталь вычисляют в реальном пространстве.

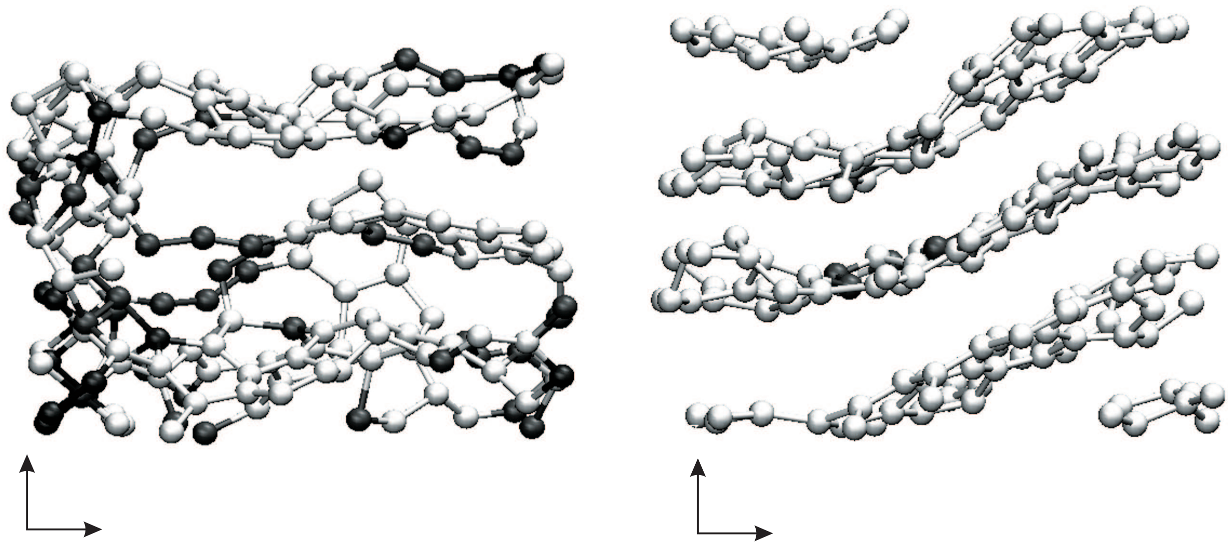
Таким образом, решение состоит из нескольких этапов. По коэффициентам $c_{n\boldsymbol{k}}$ при помощи трехмерного быстрого преобразования Фурье (3dFFT) вычисляются элементы матрицы гамильтониана H. После этого решается нелинейная задача на собственные значения и проводится пересчет плотности и эффективного потенциала в реальном пространстве с использованием 3dFFT. В коде CPMD для поиска собственных значений на каждой итерации реализован параллельный алгоритм Ланцоша с применением технологии MPI [19], при этом данная реализация использует быструю раздельную сеть для коллективных межпроцессорных сообщений суперкомпьютера IBM Blue Gene/P.

Распараллеливание осуществляется на нескольких уровнях [18, 19]. Крупноблочное распараллеливание используется на распределенной памяти. Процедуры MPI производят распределение по процессорам коэффициентов Фурье волновых функций для всех электронных состояний. Технология OpenMP применяется для распараллеливания длинных циклов на общей памяти узла. Данные оптимально распределены по межпроцессорным соединениям трехмерного тора IBM Blue Gene/P.

Коэффициенты Фурье волновых функций распределяются блоками по одному из двух индексов: по $\boldsymbol{k}$ или n. По индексу вектора обратной решетки $\boldsymbol{k}$ проводится распределение базисного набора плоских волн. По орбитальному индексу n производится вычисление фурье-преобразования волновой функции на одном узле. В реальном пространстве производится прямая декомпозиция по слоям.

При решении квантовой задачи исследовалась возможность переключения молекулярной структуры как термически обусловленного процесса. Начальная конфигурация атомов углерода в суперъячейке состояла из области графитоподобных атомов, обозначаемых через sp^2, области алмазоподобных атомов sp^3, а также атомов sp с двумя связями, представляющих линейные области. Атомная конфигурация всего содержала 192 атома: 44 атома sp^2, 78 атомов sp^3 и 70 атомов sp. Соответствующее процентное содержание числа атомов в начальной конфигурации составляло 23%, 41% и 36%. Размер суперъячейки составлял $14.268\times10.701\times10.701$ Å. Плотность системы при этом была равна $n = 2.34\,\dfrac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Мы использовали разложение по 384 электронным орбиталям, 54 554 плоских волн в разложении для каждой волновой функции и 436 234 плоских волн в разложении для плотности. Временной шаг был равен 0.125 фс. Пространственная сетка состояла из $144\times108\times108$ точек. Один вариант расчета на суперкомпьютере занимает 20 часов.

В работе [9] был проведен ряд расчетов молекулярной динамики при разных температурах. При температурах порядка $T = 3000$ K возникает эффект формирования графитоподобной послойной структуры, обладающей меньшим сопротивлением, чем начальная конфигурация.



а) б)

Рис. 1. Эволюция структуры молекулярной системы при температуре $T = 3000$ K:
а) аморфная конфигурация в начале процесса нагрева, б) графитоподобная конфигурация в конце процесса

На рис. 1 показаны результаты расчета эволюции структуры молекулярной системы при температуре $T = 3000$ K: в начале процесса нагрева, когда конфигурация аморфная (а), и в конце процесса, когда конфигурация становится графитоподобной (б).

Заметим, что в конце процесса молекулярной динамики полученная структура в среднем отражает параметры графита: энергия связи между слоями равна 16.8 Дж/моль, расстояние между слоями равно 0.3 нм, энергия связи в слое 167.6 Дж/моль (1118 °C) и расстояние между атомами равно 0.1 нм.

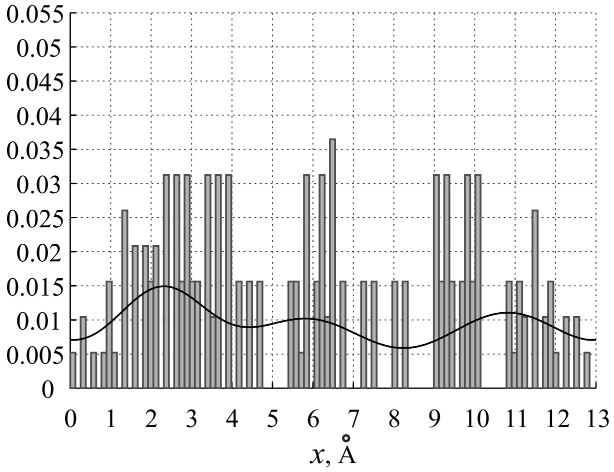


Рис. 2. Плотность ионов, полученная методом гистограмм, в начале процесса нагрева

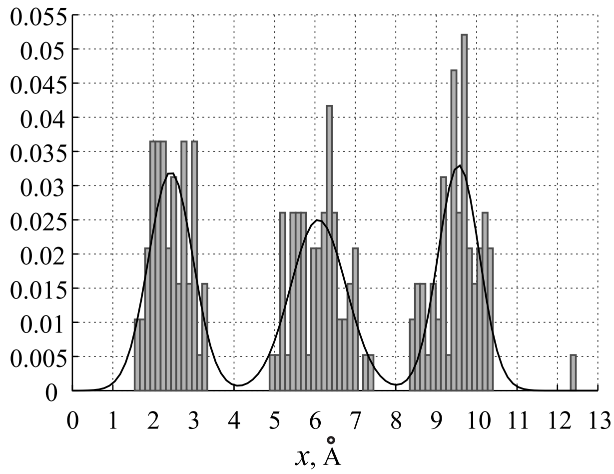


Рис. 3. Плотность ионов, полученная методом гистограмм, в конце процессе нагрева

Предлагается следующим образом определить параметры структуры, характеризующие образование порядка из аморфной молекулярной структуры. Рассмотрим эволюцию пространственной плотности ионов в процессе молекулярной динамики. Будем считать, что направление вдоль оси координаты x перпендикулярно графитовым плоскостям, а направления y и z параллельны графитовым плоскостям.

Распределение плотности ионов, характеризующей эволюцию атомной конфигурации при $T = 3000$ K, показано на рис. 2 (в начале процесса нагрева) и рис. 3 (в конце процесса нагрева). Анализ полученной атомной конфигурации проводился с использованием техники гистограмм в системе координат, повернутой таким образом, что результат представляет собой распределение ионов поперек графитовых плоскостей. Полученное распределение аппроксимировано гауссианами с высотой H и полушириной s.

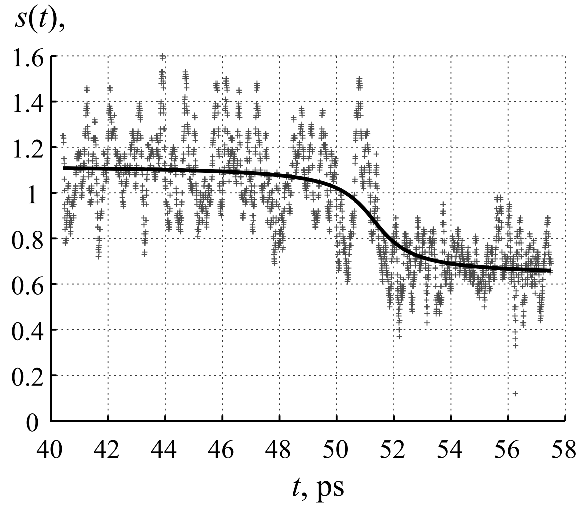


Рис. 4. Временна́я зависимость структурного фактора, определяемого как полуширина гауссианов, аппроксимирующих распределение ионной плотности

Таким образом, мы вводим параметр структуры, характеризующий образование порядка из аморфного молекулярного состояния, как полуширину s распределения плотности ионов. В течение эволюции структура локализуется в окрестности графитовых слоев, приводя к филаментации образца и локализации его структуры. Временна́я зависимость структурного фактора представлена на рис. 4 и показывает существенное уменьшение $s(t)$ в конце процесса.

3. Модель уровня II. Редуцированная модель эволюции электронной подсистемы на основе молекулярной динамики Эренфеста. На этом уровне учитывается временна́я эволюция электронной структуры под действием приложенного напряжения. В этой модели рассчитывается не полная временна́я эволюция, а только эволюция в окрестности структурного фазового перехода второго рода. Необходимые структурные параметры и электронные орбитали берутся из модели первого уровня. Введение внешнего электрического потенциала позволяет сделать оценки электрического тока и его зависимости от величины приложенного напряжения.

Вычисления проводятся в рамках многомасштабной модели на основе модифицированной молекулярной динамики Эренфеста [9, 20]. Модификация молекулярной динамики Эренфеста состоит в том, что рассчитывается не полная молекулярная динамика ионов и электронов из произвольного начального состояния, а только динамика в окрестности фазового перехода.

Вычисления показывают генерацию полного тока вдоль графитовых поверхностей и влияние структурного параметра на электропроводность. В процессе переключения коэффициенты системы уравнений — интегралы перекрытия электронных орбиталей — меняются в соответствии с анизотропным характером переключения. Полученные данные дают возможность выбрать пространственную модель джоулева источника тепла, который используется на следующем уровне моделирования.

4. Модель уровня III. Макроскопическая модель теплопроводности в сплошной среде. Структурный фазовый переход в молекулярной структуре обусловлен температурным эффектом. Однако для модели молекулярной динамики температура является заданной термодинамической постоянной как по времени, так и по пространству. Этот факт в макроскопическом смысле противоречит эксперименту, где фазовый переход осуществляется в проводящей точке диаметром порядка 20 нм. Таким образом, учет границ проводящей точки и пространственная зависимость температуры могут оказывать существенное влияние на результаты моделирования. Мы предполагаем, что температура для расчетов молекулярной динамики должна диктоваться макроскопическим уровнем модели с учетом граничных условий. Для моделирования на макроскопическом уровне мы используем уравнение теплопроводности с источником джоулева тепла, генерируемого плотностью тока $\boldsymbol{j}$, напряженностью поля $\boldsymbol{E}$ и пространственным распределением проводимости. Требуются согласование распределения температуры в модели теплопроводности и передача ее в модель молекулярной динамики. Мы проводим такое моделирование для окрестности только одного графитового слоя. Полученная температура затем передается в молекулярную динамику для необходимого числа слоев. В то же время структурные параметры, определяющие электропроводность, должны быть переданы в макроскопическую модель теплопроводности. Эта процедура повторяется через определенные промежутки времени.

Уравнение теплопроводности принимает вид

$$\rho C\,\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla_{\perp}(K_{\perp}\nabla_{\perp}T) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{||}\,\frac{\partial T}{\partial z}\right) + (\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}),$$

где ρ — плотность, C — теплоемкость, $K_{\perp}$ — коэффициент теплопроводности в направлении, перпендикулярном графитовым слоям, $K_{||}$ — коэффициент теплопроводности вдоль графитовых слоев. Закон Ома записывается в виде произведения тензора проводимости σ (продольная и поперечная составляющие) на напряженность $\boldsymbol{E}$: $\boldsymbol{j} = \sigma\big(\boldsymbol{E}, T, s(t)\big)\cdot\boldsymbol{E}$. Тензор проводимости $\sigma\big(\boldsymbol{E}, T, s(t)\big)$ учитывает зависимость от температуры и структурного фактора $s(t)$, полученных при моделировании на микроскопическом уровне.

Для расчетов уравнение теплопроводности было приведено к безразмерной форме со следующими величинами в качестве масштабов: плотности ρ^0, теплоемкости C^0, теплопроводности K^0 и электропроводности σ^0. Эти масштабы соответствовали графитоподобной структуре. Тогда время измеряется в единицах $t_0 = \dfrac{L_0^2}{K^0/\big(C^0\rho^0\big)} = 2.8\times10^{-13}$ с. В безразмерных переменных уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla_{\perp}(K_{\perp}\nabla_{\perp}T) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{||}\,\frac{\partial T}{\partial z}\right) + Q.$$

Тепловой источник представим в форме $Q = q\sigma(r, z, T)E^2$, где q — безразмерный параметр.

Расчеты показывают наличие эффекта локализации тепла в определенной конечной области. Зависимость электропроводности от температуры и пространственных переменных определяет границы по пара-

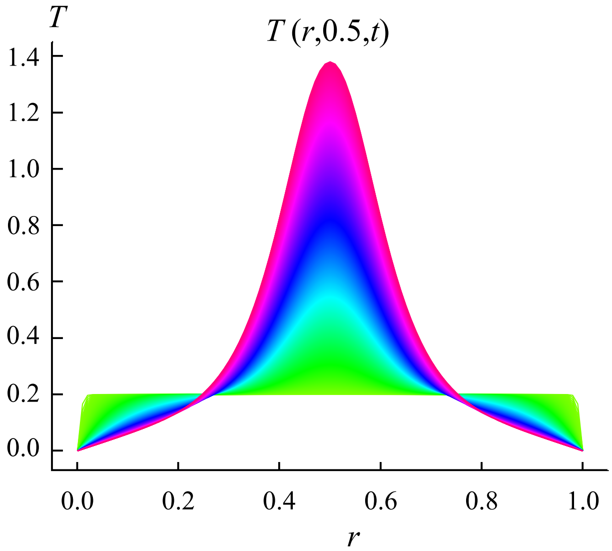


Рис. 5. Профили температуры в r-направлении при $s = 0.1$

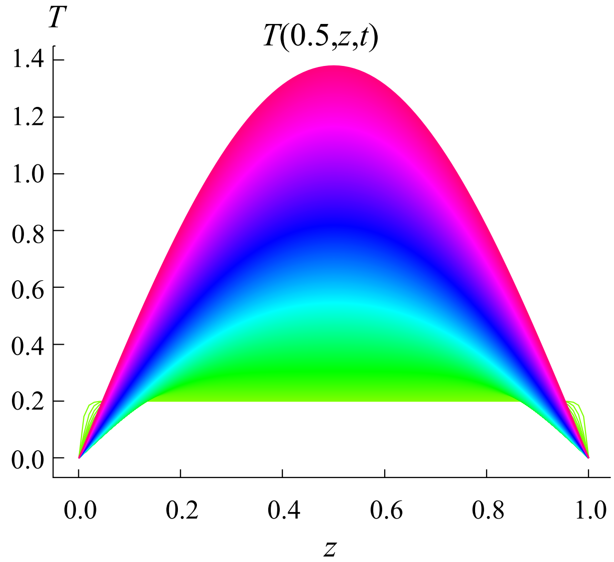


Рис. 6. Профили температуры в z-направлении при $s = 0.1$

метрам мощности и структурного параметра, при которых наступает температурная неустойчивость и начинается неограниченный рост температуры в центре ячейки. Назовем этот эффект температурным пробоем, или температурным срывом. Механизм неустойчивости определяется тем, что вкладываемая источником мощность становится больше, чем диссипация тепла за счет теплопроводности. При линейной зависимости проводимости от температуры порог срыва определяется как граница температурной неустойчивости. При более сложных зависимостях может наблюдаться нелинейный эффект локализации температуры, когда локализованное решение может существовать неограниченно долго.

Чтобы выделить влияние профиля источника и структурного параметра, мы производим нормализацию источника следующим образом. Запишем джоулев источник в виде

$$Q(r,z,T) = E^2\,T(r,z,t)\,e^{-(r-r_0)^2/s^2}\left(\int\limits_0^1 e^{-(r-r_0)^2/s^2}\,dr\right)^{-1}.$$

Здесь r_0 — координата локализации источника, $s(t)$ — структурный параметр. В таком виде источник тепла нормализован на интеграл от экспоненты, чтобы исследовать влияние формы локализованного источника. Порог по s равен $s_{\rm th} = 0.1$. Это значение найдено в молекулярных расчетах в конце нагрева. Профили температуры в r-направлении и z-направлении при $s = 0.1$ показаны на рис. 5 и рис. 6.

Полученные пространственные зависимости в модели теплопроводности учитывались в квантовой молекулярной модели. На рис. 7 показана полученная молекулярная структура, когда в центре температура порядка $T = 4500$ K, а на границе порядка $T = 600$ K. Вычисления с распределенной температурой проведены с использованием взаимодействия с термостатом Нозе–Хувера [21]. Основной эффект заключается в том, что в центре, где увеличивается температура, конфигурация становится графитоподобной и проводимость в центре повышается. На границе проводящей точки преобладает алмазоподобная

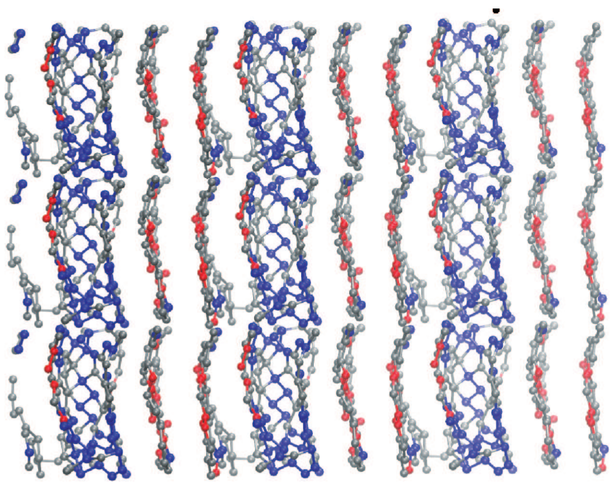


Рис. 7. Молекулярная структура при распределенной по пространству температуре, полученной в модели теплопроводности

структура.

5. Заключение. В работе предложена многомасштабная модель памяти на фазовом переходе, которая может объяснить ряд наблюдаемых экспериментальных эффектов и позволяет сделать предположения о существующем механизме смены сопротивления.

Учет пространственного распределения температуры принципиально важен для сравнения с экспериментом. Показано, что образование графитовой послойной структуры под действием температуры приводит к локализованной пространственной зависимости проводимости. Пространственно локализованный джоулев источник приводит к возникновению тепловой неустойчивости, которая поддерживает структуру. Такое поведение может объяснить возникновение S-образной формы вольт-амперной характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 13–01–12078 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rieth M., Schommers W.* Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe, 2006.
2. *Wuttig M., Yamada N.* Phase-change materials for rewriteable data storage // Nat. Mater. 2007. **6**. 824–832.
3. *Liljeroth P., Repp J., Meyer G.* Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules // Science. 2007. **317**. 1203–1206.
4. *Standley B., Bao W., Zhang H., et al.* Graphene-based atomic-scale switches // Nano Lett. 2008. **8**, N 10. 3345–3349.
5. *Попов А.М.* Вычислительные нанотехнологии. М.: КноРус, 2014.
6. *Van der Molen S.J., Liljeroth P.* Charge transport through molecular switches // Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. **22**, N 13, 133001–133030.
7. *Meijer G.I.* Who wins the nonvolatile memory race? // Science. 2008. **319**. 1625–1626.
8. *Sebastian A., Pauza A., Rossel C., Shelby R.M., Rodriguez A.F., Pozidis H., Eleftheriou E.* Resistance switching at the nanometre scale in amorphous carbon // New J. Phys. 2011. **13**, N 1. Article No. 013020.
9. *Shumkin G.N., Zipoli F., Popov A.M., Curioni A.* Multiscale quantum simulation of resistance switching in amorphous carbon // Procedia Computer Science. 2012. **9**. 641–650.
10. *Шумкин Г.Н., Попов А.М.* Моделирование из первых принципов фазового перехода в аморфном углероде // Математическое моделирование. 2012. **24**, № 10. 65–79.
11. *Takai K., Oga M., Sato H., et al.* Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects // Phys. Rev. B. 2003. **67**. 214202–214212.
12. *Jornada F.H., Gava V., Martinotto A.L., Cassol L.A., Perottoni C.A.* Modeling of amorphous carbon structures with arbitrary structural constraints // J. Phys. Condens. Matter. 2010. **22**, N 39. Article No. 395402.
13. *Marks N.A., McKenzie D.R., Pailthorpe B.A., Bernasconi M., Parrinello M. Ab initio* simulations of tetrahedral amorphous carbon // Phys. Rev. B. 1996. **54**, N 14. 9703–9714.
14. *He Y., Zhang J., Guan X., et. al.* Molecular dynamics study of the switching mechanism of carbon-based resistive memory // IEEE Trans. on Electron Dev. 2010. **57**, N 12. 3434–3441.
15. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett. 1985. **55**. 2471–2474.
16. *Kohn W.* Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms // Phys. Rev. Lett. 1996. **76**. 3168–3171.
17. *Marx D., Hutter J. Ab initio* molecular dynamics: theory and implementation // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry. Vol. 1. Julich: Forschungszentrum Jülich, 2000. 301–449.
18. *Andreoni W., Curioni A.* New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing // Parallel Comput. 2000. **26**, N 7/8. 819–842.
19. *Bekas C., Curioni A., Andreoni W.* Atomic wavefunction initialization in *ab initio* molecular dynamics using distributed Lanczos // Parallel Comput. 2008. **34**, N 6. 441–450.
20. *Andrade X., Castro A., Zueco D., Alonso J.L., Echenique P., Falceto F., Rubio A.* A modified Ehrenfest formalism for efficient large-scale *ab initio* molecular dynamics // J. Chem. Theory Comput. 2009. **5**, N 4. 728–742.
21. *Martyna G.J., Klein M.L., Tuckerman M.* Nosé–Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics // J. Chem. Phys. 1992. **97**, N 4. 2635–2643.

Поступила в редакцию
26.02.2014

Simulation of a Molecular Structure Formation as a Result of Thermal Disruption in Amorphous Carbon

A. M. Popov[1], **A. A. Grishanin**[2], **N. G. Nikishin**[3], **and G. N. Shumkin**[4]

[1] *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Professor, e-mail: popov@cs.msu.ru*

[2] *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Graduate Student, e-mail: alexander1991gri@gmail.com*

[3] *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Student, e-mail: mail@nikishinng.ru*

[4] *IBM Systems and Technology Group; ulitsa Obrucheva 30, Moscow, 117485, Russia; Software Developer, e-mail: georgiy-sh@yandex.ru*

Received February 26, 2014

Abstract: A multiscale model of phase-change memory is proposed. A phase transition is self-consistently simulated on three different time-space levels. On the first level, we use ab initio quantum molecular dynamics calculations with consideration of a temperature distribution. On the second level, the time-dependent evolution of the electronic density is simulated on the basis of the reduced Ehrenfest molecular dynamics near the line of the phase transition of the second kind. On the third level, we use the heat conduction equation in continuous media to calculate a new temperature distribution. Our calculations show the appearance of a graphitic layer structure from an amorphous state under the influence of temperature effects. The electronic density evolution leads to a localization in space of the electric conductivity. A space-localized heat source causes the thermal instability and, hence, maintains the structure. Such a behavior could explain the appearance of the S-shaped volt-ampere characteristic in a conducting nanodot during experiments. The IBM BlueGene/P supercomputer installed at the Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics of the Lomonosov Moscow State University was used.

Keywords: multiscale quantum molecular dynamics codes, phase transition in amorphous carbon, phase change memory, nanotechnology, supercomputer IBM BlueGene/P.

References

1. M. Rieth and W. Schommers, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology* (Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 2006), Vol. 2.

2. M. Wuttig and N. Yamada, “Phase-Change Materials for Rewriteable Data Storage,” Nat. Mater. **6**, 824–832 (2007).

3. P. Liljeroth, J. Repp, and G. Meyer, “Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules,” Science **317**, 1203–1206 (2007).

4. B. Standley, W. Bao, H. Zhang, et al., “Graphene-Based Atomic-Scale Switches,” Nano Lett. **8** (10), 3345–3349 (2008).

5. A. M. Popov, *Computational Nanotechnology* (KnoRus, Moscow, 2014) [in Russian].

6. S. J. Van der Molen and P. Liljeroth, “Charge Transport through Molecular Switches,” J. Phys. Condens. Matter. **22** (13), 133001–133030 (2010).

7. G. I. Meijer, “Who Wins the Nonvolatile Memory Race?,” Science **319**, 1625–1626 (2008).

8. A. Sebastian, A. Pauza, C. Rossel, et al., “Resistance Switching at the Nanometre Scale in Amorphous Carbon,” New J. Phys. **13** (1), Article No. 013020 (2011).

9. G. N. Shumkin, F. Zipoli, A. M. Popov, and A. Curioni, “Multiscale Quantum Simulation of Resistance Switching in Amorphous Carbon,” Procedia Comput. Sci. **9**, 641–650 (2012).

10. G. N. Shumkin and A. M. Popov, “First Principles Simulation of Phase Transition in Amorphous Carbon,” Mat. Mod. **24** (10), 65–79 (2012).

11. K. Takai, M. Oga, H. Sato, et al., “Structure and Electronic Properties of a Nongraphitic Disordered Carbon System and Its Heat-Treatment Effects,” Phys. Rev. B **67**, 214202–214212 (2003).

12. F. H. Jornada, V. Gava, A. L. Martinotto, et al., "Modeling of Amorphous Carbon Structures with Arbitrary Structural Constraints," J. Phys. Condens. Matter. **22** (39), Article No. 395402 (2010).

13. N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, et al., "*Ab Initio* Simulations of Tetrahedral Amorphous Carbon," Phys. Rev. B **54** (14), 9703–9714 (1996).

14. Y. He, J. Zhang, X. Guan, et al., "Molecular Dynamics Study of the Switching Mechanism of Carbon-Based Resistive Memory," IEEE Trans. Electron Dev. **57** (12), 3434–3441 (2010).

15. R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory," Phys. Rev. Lett. **55**, 2471–2474 (1985).

16. W. Kohn, "Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms," Phys. Rev. Lett. **76**, 3168–3171 (1996).

17. D. Marx and J. Hutter, "*Ab Initio* Molecular Dynamics: Theory and Implementation," in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2000), Vol. 1, pp. 301–449.

18. W. Andreoni and A. Curioni, "New Advances in Chemistry and Materials Science with CPMD and Parallel Computing," Parallel Comput. **26** (7/8), 819–842 (2000).

19. C. Bekas, A. Curioni, and W. Andreoni, "Atomic Wavefunction Initialization in *ab Initio* Molecular Dynamics Using Distributed Lanczos," Parallel Comput. **34** (6), 441–450 (2008).

20. X. Andrade, A. Castro, D. Zueco, et al., "A Modified Ehrenfest Formalism for Efficient Large-Scale *ab Initio* Molecular Dynamics," J. Chem. Theory Comput. **5** (4), 728–742 (2009).

21. G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, "Nosé–Hoover Chains: The Canonical Ensemble Via Continuous Dynamics," J. Chem. Phys. **97** (4), 2635–2643 (1992).