

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 538.911: 669.231: 669.234:548.5:544.187.2

## **АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Pt, Pd И ИХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ**

И.С. Замулин, Л.В. Редель

*ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»  
655017, Абакан, пр. Ленина, д. 90  
zamulin\_ivan@mail.ru*

**Аннотация:** С помощью компьютерного моделирования произведена оценка возможности использования единичных нанокластеров *Pt, Pd* и частиц наносплава *Pd – Pt* в качестве битов информации построенной на принципе изменения фазового состояния носителя. Сделан вывод, что наиболее оптимальным материалом для создания элементов памяти, являются нанокластеры сплава *Pd – Pt* с 10 % содержанием атомов платины и диаметром  $D \geq 3,5$  нм.

*Ключевые слова:* компьютерное моделирование, молекулярная динамика, нанокластеры, платина, палладий, фазовые переходы, ячейки памяти.

### **Введение**

С позиции эволюции систем хранения информации, наибольший интерес представляют магнитные, оптические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых при записи, что определяет и соответствующие технические решения. Мы рассмотрим только один из этих способов, а именно методику записи информации с использованием систем изменяющих фазовое состояние носителя (*phase-change memory – PCM*) [1]. Основная идея заключается в том, чтобы локально изменять фазовое состояние материала носителя, сохранять эту фазу сколь угодно долго, многократно обнаруживать и считывать записанный бит и при необходимости стирать его, т.е. возвращать материал в исходное фазовое состояние. Процесс записи *PCM* построен на том, что некий носитель находится в кристаллическом состоянии, при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка с типичным сейчас размером около 100 нм начинает резко падать со скоростью отвода тепла в окружающие холодные слои материала более  $10^9$  К/с. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок кристаллизуется в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким образом, происходит запись одного бита информации. Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дождаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую.

При проведении компьютерного моделирования использовался

метод молекулярной динамики (МД). В процессе моделирования единичных наночастиц  $Pt$  и  $Pd$  применялся хорошо себя зарекомендовавший модифицированный потенциал сильной связи [2] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Данные потенциалы, предложенные Клери и Розато, были использованы при анализе различных термодинамических свойств нанокластеров, и на сегодняшний день часто используются и для исследования структурных характеристик металлических наночастиц. При анализе свойств наносплава  $Pd-Pt$ , данные для потенциала были взяты из работы [3], в которой подход Клери и Розато был доработан на случай исследуемого нами соединения.

В процессе моделирования температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитываемой на основе скоростного алгоритма Верле [4] с шагом по времени  $h=1$  фс. Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры. Структурирование малых металлических частиц из жидкой фазы исследовалось по линии постоянной энергии  $E$  (микрoканонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [5], имитируя методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

### **Роль скорости охлаждения нанокластеров $Pt$ и $Pd$ при процессах структурообразования**

С помощью компьютерного моделирования имитировалась методика плавного охлаждения кластеров из расплавленного состояния ( $T=1800K$ ) комнатной температуре  $T=300K$  с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения. Моделируемая скорость охлаждения несколько превышала ту скорость отвода тепловой энергии, что технически уже существует в устройствах памяти с изменением фазового состояния носителя. В этой связи необходимо отметить, что при использовании ячеек памяти диаметром до 10 нм вместо имеющихся сейчас с размером 100 нм, темп охлаждения области РСМ памяти после прекращения воздействия лазера, также будет выше  $10^9$  K/с.

Следующий этап исследования был посвящен анализу полученных данных по формированию внутреннего строения при охлаждении наночастиц платины и палладия. Моделирование нанокластеров  $Pt$  показало, что с увеличением времени охлаждения вероятность проявления аморфной фазы постепенно снижается, и при времени охлаждения в 2 нс при больших диаметрах ( $D > 8,0$  нм) проявление данной фазы замечено не

было (см. рис. 1). В случае охлаждения кластеров *Pt* из расплава за  $t = 0,2$  нс впервые присутствовало ярко выраженное разграничение между кристаллическими и аморфной фазами на всем интервале исследуемых размеров. Если еще уменьшить время охлаждения наночастиц платины из расплава, например до 0,1 нс, то можно добиться полного исчезновения кристаллической фазы. Данное утверждение было проверено для нанокластеров этого металла с диаметром частиц в 2,0–10,0 нм (см. рис. 1).

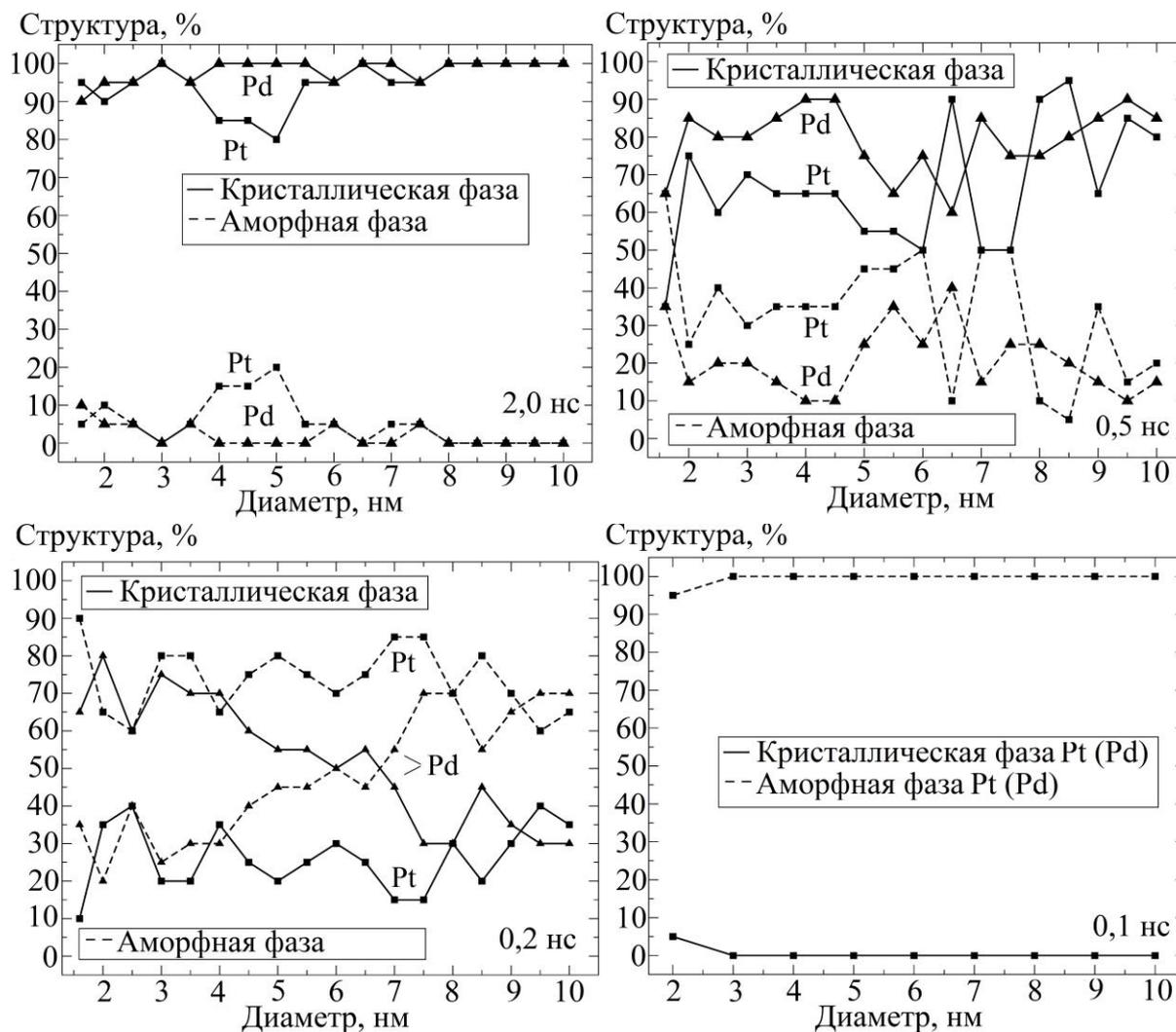


Рис. 1. Зависимость вероятности появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения нанокластеров платины и палладия разного размера.

В случае наночастиц *Pt* с диаметром большим 3,0 нм, у всех исследуемых кластеров при охлаждении с такой скоростью наблюдалось формирование только аморфной фазы, а у наночастиц диаметром 2,0 нм данная фаза проявлялась в 95 % случаях. Таким образом, при подборе соответствующей скорости охлаждения наночастиц *Pt* можно

регулировать их переход либо в кристаллическую структуру, либо в аморфную. Такое поведение нанокластеров платины может сделать их пригодными для использования в качестве ячеек памяти, основанной на фазовых переходах.

Таким образом, по данным моделирования (см. рис. 1) наночастиц химически чистых палладия и платины был сделан вывод, что их применимость для хранения информации при исследуемых скоростях охлаждения оправдана только при размере ячейки свыше 8,0 нм. Ниже этого размера при достаточно высоких скоростях охлаждения ( $t = 0,2$  нс) вероятность формирования аморфной структуры достаточно большая, но все же не 100 %. В случае медленного охлаждения из расплава ( $t = 2,0$  нс) единичных нанокластеров данных металлов только при  $D > 8,0$  нм наблюдается четкое образование кристаллического строения и все это не позволяет применять кластеры Pt (Pd) в роли энергонезависимой РСМ памяти при меньших размерах. Кроме этого, проведенный анализ показал, что наночастицы платины демонстрируют более стабильное разграничение аморфной и кристаллической фаз при времени охлаждения  $t = 0,2$  нс.

### **Анализ процессов структурообразования наносплава Pd - Pt**

Стоимость драгоценных металлов, будь то платина или палладий, достаточно высока. Кроме того, получение чистого металла без примеси технически тоже является сложной процедурой. Оптимальным вариантом для использования в качестве ячеек РСМ памяти, по нашим данным, является платина, но и палладий дал достаточно хорошие результаты в сравнении с золотом, никелем и медью [6]. Кроме того, рыночная стоимость палладия ниже платины на 40 %. В итоге нами была поставлена задача по анализу применимости сплава Pd - Pt с разным процентным содержанием в нем атомов платины в роли ячеек РСМ памяти.

В случае нанокластеров Pt вероятность формирования аморфного строения колеблется от 55 до 90 % на всем исследуемом размерном диапазоне ( $D = 1,6 - 10,0$  нм) при времени охлаждения 0,2 нс. В случае нанокластеров палладия при той же скорости отвода тепловой энергии аморфная фаза образуется меньше чем в половине опытов, вплоть до  $D \geq 7,0$  нм. Однако, при добавлении всего 10 % атомов платины в кластер палладия, полученный сплав, при вышеуказанной скорости охлаждения, демонстрирует образование аморфной фазы уже в 80 - 100 % проведенных опытов, а при времени охлаждения 0,1 нс кристаллическое строение не наблюдается начиная с  $D \geq 3,0$  нм (см. рис. 2).

Как уже говорилось, основное свойство РСМ ячейки памяти заключается в том, что в случае быстрого охлаждения должна

сформироваться аморфная структура, а при медленном - кристаллическая. Рассмотрим теперь результаты, полученные при моделировании охлаждения наночастиц  $Pd_{90}Pt_{10}$  из расплава за 2,0 нс. Нанокластеры  $Pd$  и  $Pt$  уже при диаметре 1,6 нм показывали 90–95 % вероятность получения кристаллической структуры при такой скорости отвода тепловой энергии. Сплав  $Pd-Pt$  с 10 % содержанием атомов платины при тех же условиях демонстрирует возможность образования кристаллической фазы только в 200 % опытов. Но с ростом диаметра частицы вероятность формирования кристаллической структуры резко растет и при  $D=2,0$  нм она составляет уже 80%, при  $D=3,0$  нм – 90 %, а при  $D \geq 3,5$  нм все 100 %.

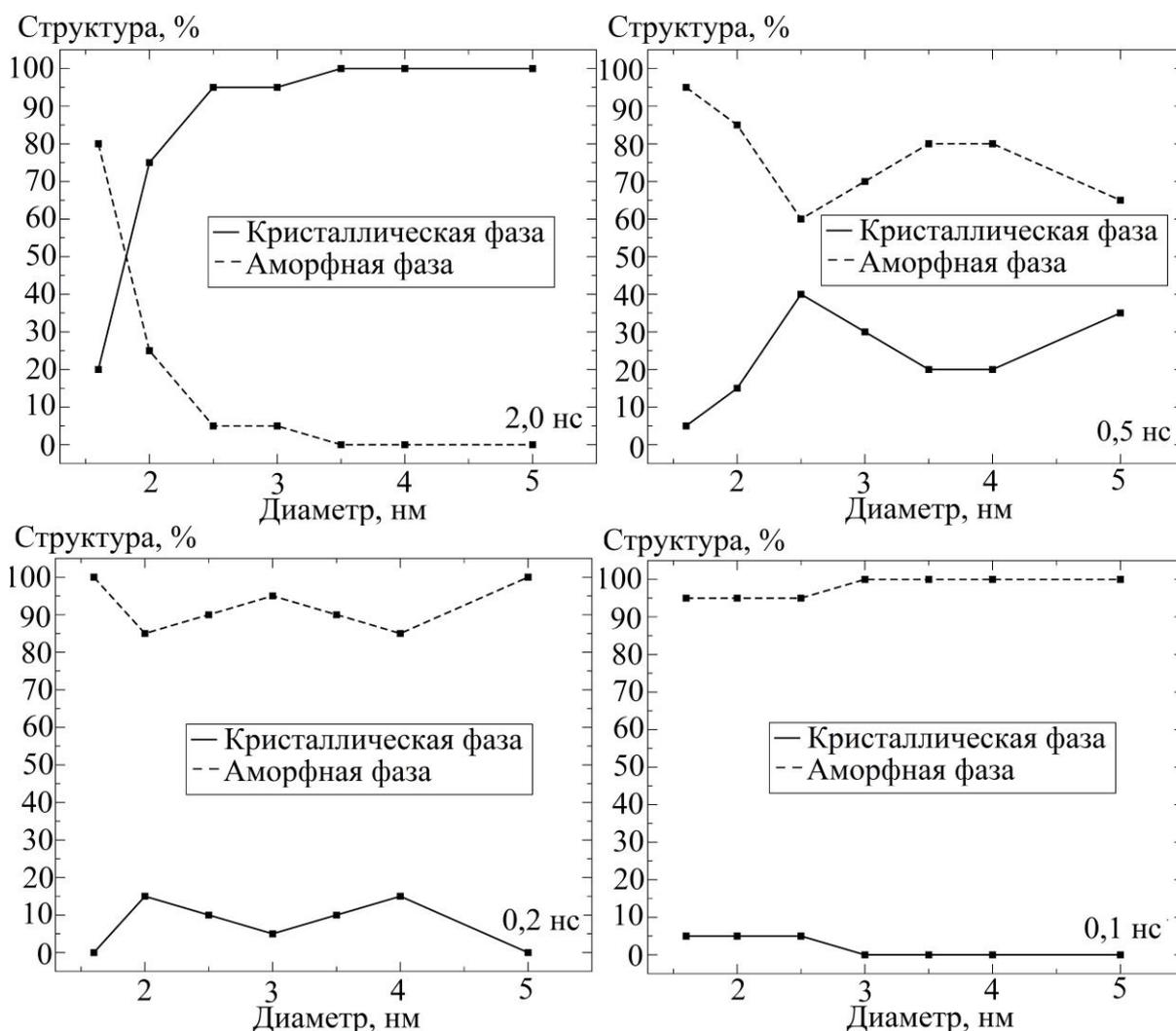


Рис. 2. Зависимость вероятности появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения наносплава  $Pd_{90}Pt_{10}$  разного размера.

При увеличении содержания атомов платины в сплаве  $Pd-Pt$  до 30 % также происходят значительные изменения в процессах структурообразования по отношению к кластерам химически чистого

палладия. Так при времени охлаждения 0,2 нс аморфная фаза возникает в 90–100 % опытах, что значительно превышает вероятность ее образования в кластерах Pd. Однако если же рассматривать охлаждение области ячейки РСМ памяти за время 2,0 нс, то в данном случае при  $D=2,0$  нм преобладает аморфная фаза. При  $D=2,5$  нм вероятность ее образования составляет 40 % и с увеличением размера наночастицы постепенно падает. Так при  $D=3,5$  нм аморфное строение наночастицы Pd–Pt наблюдалось в 20 % опытов, а при  $D \geq 4,0$  нм оно вообще не реализуется.

В случае увеличения числа примесных атомов Pt до 50 % при условии сверхбыстрого охлаждения ( $t=0,1-0,2$  нс) с ростом размера наносплава Pd–Pt вероятность появления аморфной фазы постепенно снижается со 100 до 80 %. При времени охлаждения 2,0 нс устойчивость реализации кристаллической фазы выше, чем у сплава  $Pd_{70}Pt_{30}$ , но значительно хуже сплава  $Pd_{90}Pt_{10}$ . Еще больше вопросов возникает при анализе результатов моделирования сплава  $Pd_{70}Pt_{30}$ . В данном случае при времени охлаждения 0,2 нс для вероятности реализации аморфной фазы характерны значительные колебания от 100 % ( $D=1,6$  нм и 4,0 нм), до 60 % ( $D=2,0$  нм). Зато при медленной скорости охлаждения ( $t=2,0$  нс) и диаметре сплава  $D \geq 2,0$  нм частота образования кристаллического строения составляет 95–100 %. Наносплав Pd–Pt, состоящий на 90 % из атомов платины также дает трудно прогнозируемые результаты. При времени охлаждения 0,2 нс наблюдалось постепенное уменьшение вероятности аморфной фазы от 95 % ( $D=1,6$  нм) до 60 % ( $D=5,0$  нм). При этом медленное охлаждение ( $t=2,0$  нс) при всех диаметрах, кроме 1,6 нм (75 %), дает 100 % образование кристаллического строения.

Таким образом, рассматривались четыре вероятные для реальной работы РСМ памяти времени охлаждения. При самом быстром охлаждении ( $t=0,1$  нс) для правильной работы ячеек памяти должна формироваться аморфная фаза, при медленной ( $t=2,0$  нс) – кристаллическая. Скорость охлаждения, соответствующая времени отвода тепловой энергии  $t=0,5$  нс в случае единичных нанокластеров Pt и Pd показывала небольшое преобладание кристаллической фазы над аморфной. Однако при рассмотрении сплава Pd–Pt при данном времени охлаждения результирующие структуры вели себя достаточно сложно. Так при значениях примеси Pt от 10 до 50 % преобладала аморфная фаза в диапазоне от 60 до 100 %, в зависимости от размера наночастицы, и только у сплава  $Pd_{30}Pt_{70}$  и  $Pd_{10}Pt_{90}$  наблюдалось некоторое преобладание кристаллической структуры.

## **Заключение**

В представленной работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA были изучены процессы образования внутреннего строения в нанокластерах платины, палладия и их сплава различного химического состава. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц, которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре со скоростями, типичными для запоминающих устройств с изменением фазового состояния носителя информации. Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация разного внутреннего строения и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, так же как и скорости, с которой происходил отвод тепла. Анализ результатов моделирования показал, что оптимальным материалом в качестве «сырья» для элементов памяти, основанной на фазовых переходах, являются нанокластеры сплава  $Pd-Pt$  с 10 % содержанием атомов платины и диаметром  $D \geq 3,5$  нм, обладающие достаточно хорошим разграничением между аморфным и кристаллическим состоянием при разных скоростях охлаждения даже при малых размерах, что не наблюдалось столь очевидно при моделировании наночастиц химически чистых платины и палладия. Кроме этого, с точки зрения цены и надежности при эксплуатации в роли РСМ элементов памяти они также являются наиболее предпочтительными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-48-190182).*

## **Библиографический список:**

1. **Wong, H.-S.P.** Phase change memory / H.-S.P. Wong, S. Raoux, S.B. Kim et al. // Proceedings of the IEEE. – 2010. – V. 98. – № 1. – P. 2201-2227.
2. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
3. **Massen, C.** Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters / C. Massen, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston // Journal of Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002. – I. 23. – P. 4375-4388.
4. **Pang, T.** An introduction to computational physics / T. Pang. – Cambridge: University Press, 2006. – P. 381-385.
5. **Andersen, H.C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // H.C. Andersen // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – I. 4. – P. 2384-2393.
6. **Gafner, Yu.Ya.** The estimation of possibility of using «order-disorder» transition phenomena in  $Ni, Cu$  and  $Au$  nanoclusters for advancing the efficiency of information recording processes / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner., L.V. Redel, Zh.V. Goloven'ko // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – V. 14. – № 7. – P. 5138-5144.