Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о 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

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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 669.231

НАНОСТРУКТУРЫ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ФАЗО-ИНВЕРСНОЙ ПАМЯТИ

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafter@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.210

Аннотация: Несмотря на длительные исследования до сих пор в современных схемах РСМ памяти используют в основном только халькогенидные сплавы. Однако эволюция методики создания новейших энергонезависимых массивов информации требует иных технических решений, в частности возможного применения в РСМ памяти металлических нанокластеров относительно малого размера.

Ключевые слова: фазовые переходы, ячейки памяти, наноструктуры.

1. Введение

В настоящее время ведущие мировые производители электроники активно разрабатывают технологию производства энергонезависимой памяти с изменяемым фазовым составом (Phase-Change Memory, РСМ) в основе которой лежит фазовый переход: аморфное тело – кристалл. Традиционно использующиеся сейчас виды памяти, основанные на хранении электрического заряда, столкнулись с технической трудностью создания более мелких структурных элементов, так как существующие сейчас полупроводниковые технологии имеют явные квантово-механические ограничения по размеру используемых транзисторов.

В зависимости от того, какой из видов проводимости используется (электронный или дырочный) такие минимальные размеры будут сопоставимы с половиной длины волны де Бройля, что в случае кремния дает величину 3,4 и 6,6 нм соответственно. Если уменьшить размеры транзистора ниже этих предельных значений, то электроны или дырки будут фактически «размазаны» по его пространству, что не позволит нормально функционировать такому устройству. Поэтому неотложно требуется разработка основ твердотельной наноэлектроники построенной на совершенно новых принципах работы.

Кроме этого, по сравнению с наиболее распространенной сегодня флэш-памятью, память с изменяемым фазовым состоянием имеет значительно более высокую скорость доступа к информации, выдерживает примерно в 10 тысяч раз больше циклов перезаписи и может иметь более высокую плотность размещения информационных битов. По этой причине РСМ может рассматриваться как наиболее оптимальный вариант энергонезависимой памяти и предполагается ее обширное использование в компьютерных технологиях следующего поколения. Благодаря своим характеристикам РСМ может заменить не только флэш-память, но и

современные накопители на основе жестких магнитных дисков, динамическую и статическую оперативную память, а также радиационно-стойкую память специального назначения. В настоящее время технологии памяти с изменяемым фазовым составом достигли начала ее промышленного освоения и разработкой в данном направлении занимаются такие компании как Micron Technology, Intel, IBM, Samsung, Numonyx и др.

Сейчас в качестве PCM материала применяются халькогениды или сплав $GeSbTe$ с типичным размером ячейки памяти около 100 нм. Нагрев ячейки, несмотря на ее малые размеры, требует относительно высокого энергопотребления порядка 30 мА/Мбит, а быстродействие (время кристаллизации) составляет порядка 75 нс при среднем ресурсе перезаписи около 10^{12} . Основная техническая проблема, существующая здесь, состоит в затруднение процессов рекристаллизации активного материала. Кроме этого до настоящего времени вопрос о физической природе явления перехода аморфное состояние/кристаллическое часто остается открытым.

2. Анализ материалов, используемых для ячейки PCM памяти

Для достижения технологического прорыва в этой области, необходимо понимание основ природы эффекта переключения между стабильными состояниями и исследование свойств материалов, используемых для рабочего слоя ячейки PCM памяти. Для изучения кинетики кристаллизации требуется знание фундаментальных термических свойств как кристаллической, так и аморфной фазы. Хорошо известно, что свойства наноматериала могут достаточно сильно отличаться от свойств того же материала в объемном состоянии, являясь хорошо выраженной функцией размера. Например, температура плавления наночастиц намного меньше из-за большего процента поверхностных атомов.

Несмотря на длительные исследования, до сих пор в современных схемах PCM памяти в качестве материала рабочего слоя, претерпевающего структурные превращения, в основном используют халькогенидные сплавы. Это объясняется тем, что очень немногие материалы с ярко выраженным различием в свойствах кристаллической и аморфной фаз можно применять для устройств фазовой памяти. Прежде всего, наиболее критичными являются такие параметры PCM материала как скорость фазового перехода и его стабильность.

Для многих практических применений наиболее важной характеристикой устройства является скорость работы. Рассмотрим процессы, влияющие на скорость работы фазоинверсной памяти. Аморфная фаза рабочего материала ячейки PCM, обладающая повышенным электрическим сопротивлением, образуется методом

плавления с последующим быстрым охлаждением. Этот процесс происходит в три этапа:

- 1) нагревание выше температуры плавления T_m ;
- 2) процесс плавления;
- 3) затвердевание расплава.

Первые два этапа подразумевают быстрый подвод энергии, которая расходуется сначала для нагрева РСМ материала, а затем для его плавления. На третьем этапе происходит быстрое охлаждение до температуры ниже температуры рекристаллизации T_r . Скорость охлаждения можно регулировать, изменяя тепловое окружение РСМ ячейки. Все эти шаги протекают достаточно быстро. Например, для перевода $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфное состояние используют электрический импульс длительностью до 400 пс [1].

Несмотря на то, что кристаллическое состояние РСМ материала является энергетически более предпочтительным, его формирование протекает намного медленнее, чем образование аморфного состояния. Организация кристаллической фазы включает в себя минимум четыре шага:

- 1) пороговое переключение устройства;
- 2) нагрев до температуры ниже точки плавления;
- 3) нуклеация кристаллической фазы;
- 4) рост кристаллической фазы.

Последние два шага являются наиболее медленными и определяющими скорость всего процесса кристаллизации.

Для любого химического состава РСМ материала скорость кристаллизации является четко выраженной функцией температуры. На рис. 1 показано, что скорость роста кристаллической фазы $GeSb$ при комнатной температуре может отличаться более чем на 15 порядков от скорости кристаллизации при температуре чуть ниже точки плавления. Резкое увеличение скорости роста кристалла выше температуры стеклования при 205 °C связано с характерным для хрупких стеклоподобных материалов быстрым уменьшением вязкости при этих температурах.

Представленный широкий диапазон скоростей кристаллизации при средних и высоких температурах является одним из наиболее важных свойств РСМ материала. Он означает, что при температуре близкой к комнатной аморфная фаза останется неизменной в течение нескольких лет, в то время как при более высокой температуре процесс кристаллизации может происходить за время меньше 100 нс.

В настоящее время для формирования ячейки фазоинверсной памяти также используют материалы, обладающие скоростью кристаллизации

большой, чем у тройного сплава GST . К ним относятся, например, сплавы $GeSb$ и Sb_2Te_3 , которые демонстрируют время кристаллизации порядка десятков наносекунд. Кроме того, устройства памяти на основе фазовых переходов, изготовленные из $GeTe$, переключаются в высокоомное (низкоомное) состояние почти на три порядка быстрее сплава $Ge_2Sb_2Te_5$, со временем установки около 1 нс [3].

Рис. 1. Скорость роста кристаллической фазы $GeSb$ [2].

Материалы, являющиеся идеальной основой для разработки накопительных устройств, также должны обладать двумя отличительными свойствами – это сильная зависимость величины сопротивления материала от его фазового состояния и наличие порога переключения материала. Различие электрических свойств обусловлено разницей в подвижности носителей, резко снижающейся после аморфизации. Для наиболее распространенных халькогенидных сплавов максимальное сопротивление, присущее материалу в аморфном состоянии, составляет около 1 МОм, а минимальное, которым материал характеризуется в поликристаллическом состоянии, – около 1 кОм [4, 5].

В среднем, отношение максимального сопротивления элемента к минимальному должно составлять около двух порядков, что обеспечит высокую различимость логических «0» и «1». Наличие же порога переключения у РСМ материала обеспечивает протекание тока, достаточного для переключения элемента памяти из состояния стирания (reset) в состояние записи (set) при достаточно низком приложенном напряжении. Если бы у халькогенида отсутствовало пороговое электронное переключение, то для перевода ячейки памяти из одного битового состояния в другое потребовалось бы очень высокое напряжение

(не менее 100 В), что сильно ограничило бы их практическое применение [6].

Длительность и амплитуда импульса тока, протекающего через элемент, влияют на фазовое состояние РСМ материала, которое может быть аморфным, кристаллическим или занимать промежуточное положение (частично аморфное или частично кристаллическое). Каждое из этих состояний обладает собственными электрическими свойствами, что позволяет в одной ячейке фазоинверсной памяти хранить несколько бит данных в течение длительных промежутков времени.

На рис. 2 показана экспериментальная зависимость значений сопротивления от плотности тока, протекающего через элементы на основе *GST* и *GeTe*. Из представленного графика следует, что плавное изменение плотности тока позволяет получать различные промежуточные значения сопротивления элементов путем регулирования объемной доли аморфной фазы материала. Таким образом, подбирая необходимые значения амплитуды и длительности импульса тока проходящего через рабочий материал ячейки памяти, можно обеспечить работу элемента памяти на основе халькогенида как в цифровом, так и в аналоговом режиме [6].

Рис. 2. Зависимость значений сопротивления от плотности протекающего через них тока для элементов на основе *GST* и *GeTe* [7].

Одним из наиболее важных термических параметров РСМ наноматериала является его температура кристаллизации, которая сильно зависит от химического состава. Например, химически чистая сурьма кристаллизуется при температуре ниже комнатной, однако добавление в нее небольшого количества атомов германия повышает температуру кристаллизации намного выше комнатной. При достаточно большом содержании атомов *Ge* температура кристаллизации может достичь 500 °C

[8]. На рис. 3 представлены наночастицы *Ge*, легированные элементами *Te*, *Sb* и *Se*. Данные соединения получены химическим методом и методом литографии. При изучении синтезированных наночастиц было обнаружено, что крупные частицы обладают температурой кристаллизации близкой к объемному материалу, в то время как малые частицы с диаметром около 10 нм кристаллизуются при температуре гораздо меньшего значения. Кроме того, рассматривая температуру кристаллизации PCM материала нужно учитывать, что процесс формирования кристаллической фазы является гетерогенным, т.е. начинается на дефектах или поверхности.

Рис. 3. PCM наночастицы: (a) *GeSb* с 15 ат.% *Ge*, полученные методом литографии, диаметр около 40 нм [9], (b) *GeTe*, синтезированные химическим методом, диаметр около 30 нм [10], (c) *GeSb* с 15 ат.% *Ge*, полученные методом литографии, диаметр около 15 нм [11], (d) *GeSbSe*, полученные методом литографии, диаметр около 30 нм [11].

Следующий параметр, зависящий от химического состава материала и его размера, – это температура плавления. Понижение температуры плавления с уменьшением размера PCM наночастицы является существенным, так как приводит к снижению энергопотребления в процессе стирания информации. Также очень важным является исследование термических свойств PCM материала, так как они сильно влияют на тепловое восприятие PCM материалом поданного электрического импульса.

3. Заключение

Из всего множества химических соединений, тестируемых для

возможного применения в РСМ памяти, отдельный интерес представляет анализ металлических нанокластеров относительно малого размера. Такой интерес связан как с относительно малой стоимостью их синтеза, так и с относительно высокой вероятностью получения наночастиц с требуемым распределением по размеру.

В нашем предварительном исследовании по этой тематике, в качестве возможных кандидатов на роль РСМ ячеек памяти подробно рассматривались свободные (расположенные в среде инертного газа, а не на подложке) нанокластеры меди, никеля и золота. В ходе проведенных опытов было показано, что из-за особенностей строения и межатомного взаимодействия нанокластеры благородных металлов являются более перспективными для применения в РСМ памяти. В ходе дальнейших экспериментов со свободными наночастицами *Pd* и *Pt*, а также со сплавом *PtPd* был сделан вывод, что новым материалом для создания элементов памяти, основанной на фазовых переходах, помимо *GeSbTe*, могут стать либо нанокластеры платины с диаметром $D > 8,0$ нм, либо частицы наносплава *PdPt* с 10 % содержанием атомов платины и диаметром $D \geq 3,5$ нм. При этом максимальное время доступа к информации составило всего порядка 2,0 нс, вместо 75 нс у сплава *GeSbTe*. Но так как все найденные нами ранее материалы-кандидаты на использование в РСМ ячейках обладают достаточно высокой стоимостью, то в ходе исследований планируется выполнить поиск материалов в более низкой ценовой категории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-48-190320 и № 18-42-190001).

Библиографический список:

1. **Burr, G.W.** Phase change memory technology / G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2010. – V. 28. – I. 2. – P. 223-262.
2. **Красников, Г.Я.** Современное состояние разработок в области энергонезависимой памяти / Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, А.Г. Красников // Нано- и микросистемная техника. – 2015. – № 4. – С. 60-62.
3. **Bruns, G.** Nanosecond switching in *GeTe* phase change memory cells / G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 4. – P. 043108-1-043108-3.
4. **Wang, F.** Non-Volatile memory devices based on chalcogenide materials / F. Wang // In book: Flash Memories; ed. by I. Stievano. – Rijeka: InTech, 2011. – Chapter 10. – P. 197-210.
5. **Pirovano, A.** Scaling analysis of phase-change memory technology / A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti et al. // IEEE International Electron Devices Meeting 2003, 8-10 December 2003, Washington: proceedings. – IEEE Press, 2003. – P. 29.6.1-29.6.4.

6. **Храповицкая, Ю.В.** Перспективные структуры с эффектом памяти, созданные на основе неорганических материалов / Ю.В. Храповицкая, Н.Е. Маслова, М.Л. Занавескин // Наука и образование. – 2013. – № 12. – С. 329-366.
7. **Suri, M.** Physical aspects of low power synapses based on phase change memory devices / M. Suri, O. Bichler, D. Querlioz, B. Traoré, O. Cueto // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – I. 5. – P. 054904-1-054904-10.
8. **Xu, Z.** The improvement of nitrogen doped $Ge_2Sb_2Te_5$ on the phase change memory resistance distributions / Z. Xu, B. Liu, Y.F. Chen, Z.H. Zhang, D. Gao // Solid-State Electronics. – 2016. – V. 116. – P. 119-123.
9. **Chen, Y.C.** Ultra-thin phase-change bridge memory device using $GeSb$ / Y.C. Chen, C.T. Rettner et al. // 2006 International Electron Devices Meeting, 11-13 December 2006, San Francisco: proceedings. – IEEE Press, 2006. – P. 777-780.
10. **Красников, Г.Я.** Энергонезависимая твердотельная память в современной микроэлектронике / Г.Я. Красников // В кн.: Нанотехнологии в электронике; под ред. чл.-корр. РАН Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2015. – Гл. 17. – С. 461-476.
11. **Krebs, D.** Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices / D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 8. – P. 082101-1-082101-3.

References:

1. **Burr, G.W.** Phase change memory technology / G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2010. – V. 28. – I. 2. – P. 223-262.
2. **Krasnikov, G.Ya.** Sovremennoe sostoyanie razrabotok v oblasti energonezavisimoy pamyati / G.Ya. Krasnikov, N.A. Zajcev, A.G. Krasnikov // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2015. – no. 4. – P. 60-62.
3. **Bruns, G.** Nanosecond switching in $GeTe$ phase change memory cells / G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 4. – P. 043108-1-043108-3.
4. **Wang, F.** Non-Volatile memory devices based on chalcogenide materials / F. Wang // In book: Flash Memories; ed. by I. Stievano. – Rijeka: InTech, 2011. – Chapter 10. – P. 197-210.
5. **Pirovano, A.** Scaling analysis of phase-change memory technology / A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti et al. // IEEE International Electron Devices Meeting 2003, 8-10 December 2003, Washington: proceedings. – IEEE Press, 2003. – P. 29.6.1-29.6.4.
6. **Храповицкая, Ю.В.** Perspektivnye struktury s effektom pamyati, sozdannye na osnove neorganicheskikh materialov / Yu.V. Hrapovickaya, N.E. Maslova, M.L. Znaveskin // Nauka i obrazovanie. – 2013. – no. 12. – P. 329-366.
7. **Suri, M.** Physical aspects of low power synapses based on phase change memory devices / M. Suri, O. Bichler, D. Querlioz, B. Traoré, O. Cueto // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – I. 5. – P. 054904-1-054904-10.
8. **Xu, Z.** The improvement of nitrogen doped $Ge_2Sb_2Te_5$ on the phase change memory resistance distributions / Z. Xu, B. Liu, Y.F. Chen, Z.H. Zhang, D. Gao // Solid-State Electronics. – 2016. – V. 116. – P. 119-123.
9. **Chen, Y.C.** Ultra-thin phase-change bridge memory device using $GeSb$ / Y.C. Chen, C.T. Rettner et al. // 2006 International Electron Devices Meeting, 11-13 December 2006, San

Francisco: proceedings. – IEEE Press, 2006. – P. 777-780.

10. **Krasnikov, G.Ya.** Energonezavisimaya tverdotel'naya pamyat' v sovremennoy mikroelektronike / G.Ya. Krasnikov // V kn.: Nanotekhnologii v elektronike; pod red. chl.-korr. RAN Ya.A. Chaplygina. – M.: Tekhnosfera, 2015. – Gl. 17. – P. 461-476.

11. **Krebs, D.** Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices / D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 8. – P. 082101-1-082101-3.

NANOSTRUCTURES AS A MATERIAL FOR PHASE-INVERSE MEMORY

Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, L.V. Redel

N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.210

Abstract: Despite on long researches, chalcogenide alloys are still generally used in the contemporary PCM layouts as the operating layer material undergoing structural transformations. However, the evolution of the technique aimed at the creation of new non-volatile arrays of information requires different technical solutions. First of all, it deals with the reduction of one bit storage area to several nanometers and reduction of the access time, in particular the possible application in the PCM memory of small metallic nanoclusters.

Keywords: phase transition, memory cells, nanostructures.

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Редель Лариса Витальевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Docent, Chief of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Larisa V. Redel – Ph. D., Docent of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University