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

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ МАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В КАЧЕСТВЕ ЯЧЕЕК РСМ ПАМЯТИ

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Башкова, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель

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

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygaфner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.219

Аннотация: В работе рассмотрено применение наночастиц серебра в качестве битов информации в устройствах РСМ памяти. Базовый принцип такого подхода состоит в управляемом периодическом изменении фазового состояния ячейки памяти из кристаллического (логическая «1») в аморфное (логический «0»). По результатам моделирования был сделан вывод, что использование наночастиц серебра в качестве элемента РСМ памяти допускается, но только при размере частицы свыше 8,0 нм.

Ключевые слова: фазовые переходы, ячейки памяти, серебро, наночастицы.

1. Введение

Одним из возможных современных направлений применения металлических наночастиц является создание на их основе устройств с высокой плотностью записи информации. В представляемой работе на примере серебра был рассмотрен один из аспектов использования металлических нанокластеров в данной области, а именно применение их в качестве отдельных битов информации в устройствах памяти, построенной на методике смены фазового состояния носителя (phase-change memory – РСМ) [1]. Базовый принцип такого подхода состоит в изменении фазового состояния ячейки памяти из кристаллического в аморфное, что соответствует записи логического нуля. При необходимости записи логической единицы происходит возврат материала в исходное кристаллическое состояние.

Технически это осуществляется следующим образом. Под действием кратковременного электрического импульса область ячейки памяти, первоначально имевшая кристаллическое строение, нагревается до температуры существенно выше температуры плавления. Затем данная область начинает резко охлаждаться со скоростью отвода тепловой энергии более 10^9 К/с. При условии такой сверхбыстрой закалки область ячейки памяти переходит в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими физическими свойствами, что соответствует записи логического «0». Для возвращения РСМ-ячейки в кристаллическую фазу (логическая «1») область подвергают воздействию электрического импульса меньшей интенсивности и охлаждают в течение более длительного времени, достаточного для формирования кристаллической структуры.

В настоящее время, в качестве типичного РСМ материала применяется сплав $GeSbTe$ с размером ячейки памяти около 100 нм [2]. Однако дальнейшее развитие данной технологии требует создания ячеек памяти на основе нанокластеров с областями хранения информации размером порядка единиц нанометров и сокращения времени доступа к ним до нескольких наносекунд. Это порождает проблему детального изучения процессов плавления и кристаллизации в столь малых объемах и временных интервалах.

2. Результаты и обсуждение

Анализ возможности использования наночастиц серебра в качестве ячеек РСМ памяти проводился на основе данных компьютерной имитации процессов нагрева – охлаждения Ag кластеров разного размера и с разной скоростью отвода тепловой энергии. Для моделирования был выбран метод молекулярной динамики с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [3]. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась при помощи скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h=1$ фс.

Как известно, серебро в объемном состоянии имеет ГЦК структуру, но контролируя сборку атомов металла в растворе можно выращивать и многие анизотропные формы. Наноструктуры Ag , синтезируемые химическими методами, обычно обладают одной из четырех возможных форм: идеальная наночастица; наночастица с однократным двойникованием; наночастица с множественным двойникованием; соединенные между собой наночастицы [4, 5]. Так как различное внутреннее строение металлической наночастицы означает разные физико-химические свойства, то с точки зрения использования нанокластеров серебра в качестве устойчивых ячеек РСМ памяти представляется очень важным определение границ размерной стабильности начальной кристаллической структуры наночастиц. Для этого в работе были рассмотрены возможные конфигурационные изменения кластеров серебра в процессе нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы кластеров, в которых может происходить температурно индуцированный структурный переход.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальной структуры были использованы сферические ГЦК кластеры Ag размером до 3,0 нм. Моделируемые системы были плавно нагреты от 100 К до 800 К

с помощью термостата Нозе. Все кластеры при температуре $T = 100$ К были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. В ходе подвода тепловой энергии температура ступенчато изменялась с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 1 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1,0 нс.

Анализ полученных результатов показал, что при диаметре наночастиц серебра более 2,0 нм атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Для наночастиц серебра меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям [6]. В соответствии с полученными данными можно сделать вывод о том, что кластеры серебра с диаметром более 2,0 нм сохраняют свое исходное строение под действием температурного фактора и с этой точки зрения их можно использовать в качестве устойчивых РСМ ячеек памяти.

На следующем этапе моделирования для определения минимального размера Ag кластера, имеющего четкое различие в аморфной и кристаллической структуре при разных темпах отвода тепловой энергии, использовалась группа кластеров, также имеющих одинаковое начальное внутреннее строение соответствующее идеальной ГЦК-решетке, но диаметром $D = 2,0 - 10,0$ нм. Вначале в рамках канонического NVT -ансамбля, с использованием термостата Нозе [7], моделируемые системы были нагреты до температуры $T = 1500$ К, значительно превышающей их температуру плавления.

После этого, с использованием термостата Андерсена [8], моделировалось плавное охлаждение кластеров серебра из жидкой фазы до комнатной температуры $T = 300$ К с некоторыми фиксированными скоростями, которые соответствуют времени охлаждения $t = 0,1; 0,5; 1,0; 2,0$ нс, без выдержки на промежуточных температурах. Моделируемая скорость охлаждения несколько превышала скорость отвода тепловой энергии, технически уже существующую 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 в 100 нм, темп охлаждения области РСМ памяти после прекращения воздействия электрического импульса, также будет существенно выше 10^9 К/с.

Таким образом, была исследована зависимость процентного

соотношения появления аморфных и кристаллических структур от размера кластера и скорости охлаждения. Процентная вероятность реализации той или иной структуры означает, что таким строением целиком обладают M отдельных кластеров из рассмотренного при моделировании ансамбля из N кластеров одинакового диаметра.

Таблица 1. Зависимость процента реализации аморфных и кристаллических структур Ag кластеров от темпа отвода тепловой энергии

Диаметр кластера, нм	Время охлаждения t , нс	Темп отвода тепла $\Delta T / \Delta t$, 10^{12} К/с	Структура, %	
			Кристаллическая	Аморфная
2,0	0,1	12	30	70
	0,5	2,4	70	30
	1,0	1,2	90	10
	2,0	0,6	100	0
4,0	0,1	12	0	100
	0,5	2,4	60	40
	1,0	1,2	80	20
	2,0	0,6	100	0
6,0	0,1	12	15	85
	0,5	2,4	10	90
	1,0	1,2	80	20
	2,0	0,6	90	10
8,0	0,1	12	0	100
	0,5	2,4	20	80
	1,0	1,2	50	50
	2,0	0,6	100	0
10,0	0,1	12	0	100
	0,5	2,4	0	100
	1,0	1,2	30	70
	2,0	0,6	100	0

Анализ результатов, полученных при охлаждении нанокластеров серебра различного диаметра из расплавленного состояния, показал, что существует явная зависимость процесса формирования кристаллической или аморфной структуры от скорости отвода тепловой энергии (см. Таблицу 1). Видно, что при низкой скорости отвода тепловой энергии ($0,6 \cdot 10^{12}$ К/с), соответствующей времени охлаждения $t = 2,0$ нс, практически все кластеры обладают кристаллической структурой. При уменьшении времени охлаждения наблюдается снижение процента возникновения кристаллических структур.

Похожий результат был зафиксирован в работе [9], где, в частности, методом компьютерного моделирования изучалось строение наночастиц серебра разного размера ($D < 4,0$ нм) при охлаждении из расплава со скоростями порядка $0,12 \cdot 10^9 - 2,0 \cdot 10^{10}$ К/с. Был сделан вывод, что при

данных скоростях охлаждения наблюдались только кристаллические структуры, при наличии явной конкуренции между икосаэдрической, декаэдрической и ГЦК полиморфными модификациями.

Из Таблицы 1 видно, что только кластеры серебра с $D=6,0$ нм выбиваются из полученной выше тенденции, особенно при самых больших скоростях охлаждения. На наш взгляд такое поведение можно связать с влиянием структурных «магических» чисел, оказывающих очень сильное воздействие на строение нанокластеров серебра [6]. В качестве примера на рис. 1 а, б показаны возможные структуры кластера серебра диаметром $D=6,0$ нм, полученные при кристаллизации в течение времени охлаждения $t=0,1$ нс. Отметим, что на рис. 1 б хорошо заметна двойниковая структура наночастицы, имеющая прямое экспериментальное подтверждение (см. рис. 1 в).

Следовательно даже при самой высокой моделируемой нами скорости охлаждения (темп отвода тепловой энергии $12 \cdot 10^{12}$ К/с) только при диаметре кластера выше $D=8,0$ нм все имитируемые частицы обладали необходимой для РСМ ячеек аморфной структурой.

Таким образом, по результатам моделирования наночастиц серебра можно сделать вывод, что их использование в качестве элементов памяти, основанных на фазовых переходах, допускается, но с ограничением размера элемента свыше 8,0 нм и в указанных в Таблице 1 диапазонах скорости отвода тепловой энергии.

Рис. 1. Структурные конфигурации нанокластера Ag диаметром $D=6,0$ нм при температуре отвода тепла $\Delta T / \Delta t = 12 \cdot 10^{12}$ К/с: а – аморфная, б – кристаллическая, в – ТЭМ изображение Ag наночастицы с наличием двойниковой структуры. Обозначения: красный цвет – атомы с координационным числом < 12 ; желтый цвет – атомы, окружение которых соответствует аморфной структуре; синий цвет – атомы, окружение которых соответствует ГЦК структуре; зеленый цвет – атомы, окружение которых соответствует ГПУ структуре.

3. Заключение

Создание РСМ-ячеек памяти, обеспечивающих максимальную

скорость фазового перехода и его устойчивость, большее количество циклов перезаписи и наименьшие затраты энергии при операциях чтения и стирания информации представляет собой важную научную и практическую задачу. В данной работе была исследована возможность использования нанокластеров Ag в качестве носителей информации в устройствах РСМ-памяти. Для этого при помощи компьютерного моделирования методом молекулярной динамики бесструктурные кластеры, полученные путем плавления ГЦК-наночастиц, охлаждались до комнатной температуры с различными скоростями. По результатам моделирования можно сделать вывод о четко различимой роли размерных эффектов и скорости отвода тепла в формировании структуры кластера, что позволяет использовать их в качестве ячеек РСМ памяти, но при некоторых ограничениях.

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

Библиографический список:

1. **Wong, H.S.P.** Phase change memory / H.S.P. Wong, S. Raoux, S.B. Kim // Proceedings of the IEEE. – 2010. – V. 98. – I. 12. – P. 2201-2227.
2. **Головин, Ю.И.** Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
3. **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.
4. **Rycenga, M.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng et al. // Chemical Reviews. – 2011. – V. 111. – I. 6. – P. 3669-3712.
5. **Gardea-Torresdey, J.L.** Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles / J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa et al. // Langmuir. – 2003. – V. 19. – I. 4. – P. 1357-1361.
6. **Редель, Л.В.** Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра / Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 10. – С. 2061-2070.
7. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
8. **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.
9. **Baletto, F.** Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / F. Baletto and R. Ferrando // Reviews of modern physics. – 2005. – V. 77. – I. 1. – P. 371-423.

References:

1. **Wong, H.S.P.** Phase change memory / H.S.P. Wong, S. Raoux, S.B. Kim // Proceedings of the IEEE. – 2010. – V. 98. – I. 12. – P. 2201-2227.

2. **Golovin, Yu.I.** Vvedenie v nanotekhniku / Yu.I. Golovin – M.: Mashinostroenie, 2007. – 496 s.
3. **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.
4. **Rycenga, M.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng et al. // Chemical Reviews. – 2011. – V. 111. – I. 6. – P. 3669-3712.
5. **Gardea-Torresdey, J.L.** Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles / J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa et al. // Langmuir. – 2003. – V. 19. – I. 4. – P. 1357-1361.
6. **Redel, L.V.** Rol' «magicheskikh» chisel pri formirovanii struktury v mal'kh nanoklasterah serebra / L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner // Fizika tverdogo tela. – 2015. – V. 57. – I. 10. – P. 2061-2070.
7. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
8. **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.
9. **Baletto, F.** Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / F. Baletto and R. Ferrando // Reviews of modern physics. – 2005. – V. 77. – I. 1. – P. 371-423.

EVALUATION OF APPLICABILITY OF SMALL SILVER NANOPARTICLES AS THE CELLS OF PCM MEMORY

Yu.Ya. Gafner, D.A. Bashkova, S.L. Gafner, L.V. Redel

N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.219

Abstract: In this paper, one of the aspects of using metallic nanoclusters was considered, namely the use of silver nanoparticles as separate bits of information in memory devices based on the phase-change memory (PCM) method. The basic principle of this approach is that to locally change the phase state of a memory cell from crystalline to amorphous, keep this phase as long as you like and, if necessary, and return the material to its original crystalline state. Based on the results of simulation of silver nanostructures, it was concluded that their use as a memory element based on phase transitions is allowed, but with a particle size limitation exceeding 8,0 nm.

Keywords: *phase transition, memory cells, silver, nanoclusters.*

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

Башкова Дарья Антоновна – магистрант направления подготовки «Физико-математическое образование» 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

Daria A. Baskova – Master of Science of specialty «Physics and mathematics education» 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