

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Ag - Cu КАК ОТДЕЛЬНЫХ БИТОВ РСМ ПАМЯТИ

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

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

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.226

Аннотация: Одним из перспективных направлений применения металлических наночастиц является создание на их базе устройств с высокой информационной плотностью записи, что порождает интерес к изучению их магнитных, оптических и структурно-фазовых свойств. В данной работе был рассмотрен один из аспектов использования металлических нанокластеров в данной области, а именно применение наночастиц сплава серебро-медь в качестве отдельных битов информации в устройствах памяти, построенной на методике изменения фазового состояния носителя. *Ключевые слова:* фазовые переходы, ячейки памяти, серебро, медь, наночастицы.

1. Введение

Наиболее яркое практическое применение достижений нанотехнологий наблюдается в электронике промышленного и бытового назначения, что обусловлено общемировой тенденцией к уменьшению размеров и к увеличению быстродействия микросхем. Известно, что одним из основных элементов микроэлектроники являются микросхемы памяти. Бурное развитие электроники и вычислительной техники привело к повышению спроса на энергонезависимую память, под которой понимают типы памяти, где технологическое состояние ячеек сохраняется при отключении питания. Однако при смещении размеров элементов микросхем памяти в нанометровую область современные технологии сталкиваются с множеством фундаментальных и специфических проблем, связанными, в первую очередь, с квантовыми явлениями, поскольку размеры приборов становятся сравнимыми с размерами, характерными для электронов проводимости: длиной волны де Бройля и длиной свободного пробега электронов.

Кроме этого, согласно запросам потенциальных потребителей, микросхемы энергонезависимой памяти в идеале должны удовлетворять сразу нескольким взаимодополняющим, а иногда даже противоречивым требованиям. К ним можно отнести высокое быстродействие, низкое энергопотребление в режимах записи и считывания информации, высокую информационную плотность и низкую стоимость.

Среди основных претендентов на такую «универсальную» память можно выделить: сегнетоэлектрическая память (Ferroelectric Random Access Memory, FRAM), магниторезистивная память (Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM), память с изменением фазового состояния

(Phase Change Memory – PCM), память на базе программируемой металлизации ячейки (Programmable Metallization Cell, PMC) и резистивная память (Resistive Random Access Memory, RRAM). Представленные типы энергонезависимой памяти основаны на технологиях, практическое применение которых в нанометровом диапазоне требует детального изучения. Это связано с тем, что масштабирование не сводится только к уменьшению размеров составного элемента микросхемы за счет повышения уровня технологии и оборудования, а базируется на новых идеях, конструкциях, материалах, на новых физических эффектах и их комбинациях.

Принцип действия изучаемой нами PCM памяти основан на способности некоторых материалов быстро менять свою электрическую проводимость за счет фазовых превращений типа «аморфное – кристаллическое – аморфное» под воздействием нагрева [1]. Данный вид памяти прекрасно справляется с хранением больших объемов данных, а также с хранением выполняемого кода. Таким образом, PCM представляет собой союз Flash памяти и DRAM – динамической памяти с произвольным доступом [2].

2. Особенности построения PCM ячейки памяти

В современных схемах PCM памяти в качестве материала рабочего слоя, претерпевающего структурные превращения, используют халькогенидные сплавы [3]. В процессе нагревания халькогенидного материала выше температуры плавления T_m (более 600 °C), с последующим быстрым охлаждением, халькогенид переходит в стабильное аморфное состояние. Время воздействия импульса тока здесь составляет около 400 пс и после прекращения действия тока температура начинает резко падать со скоростью отвода тепла в окружающие холодные слои материала более 10^9 K/c [4]. При условии такой сверхбыстрой закалки активная область ячейки памяти переходит в аморфную фазу, обладающую малым коэффициентом отражения и большим, около 100 кОм, сопротивлением. Чтобы перевести материал в кристаллическое состояние, необходимо активную область нагреть выше температуры размягчения T_g , но ниже точки плавления и выдержать его при данной температуре в течение примерно 50 нс. Халькогенид в кристаллическом состоянии приобретает сопротивление порядка 1 кОм, коэффициент отражения при этом значительно возрастает. Относительно непроводящее аморфное состояние GST принимают за логический «0», а проводящее кристаллическое – за логическую «1» [2-4].

Наиболее простая ячейка PCM – памяти (OUM ячейка) построена из верхнего электрода, слоя кристаллического халькогенида с малым

сопротивлением и резистивного нагревательного элемента. Тип ячейки – 1T-1R. При записи информации через резистивный нагреватель пропускают импульсный ток около 0,5 мА. Верхний металлический электрод эффективно отводит тепло, которое выделяется при протекании тока через ячейку. В месте контакта нагревательного элемента и слоя халькогенида под воздействием температуры образуется область с зависимым от силы тока и длительности импульса фазовым состоянием.

Несмотря на то, что существует ряд нерешенных вопросов, связанных с надежностью элементов памяти РСМ при минимизации технологических размеров, специалисты рассматривают этот тип памяти как перспективный. Кроме энергонезависимости привлекательными качествами памяти на фазовых переходах являются малые размеры ячейки, высокий ресурс перезаписей (10^8), относительно высокое быстродействие (75 нс). Последнее объясняется не только чрезвычайно малым временем перехода из одного состояния в другое, но и тем, что запись данных не требует стирания хранимой в памяти информации. Кроме того, РСМ память обладает высокой радиационной стойкостью, нечувствительностью к электрическим и магнитным полям. РСМ матрицы, не требующие при изготовлении высокотемпературных процессов, легко объединять с кремниевыми логическими устройствами [5].

Для того, что бы повысить плотность записи информации и сократить время доступа, необходимо найти новое техническое решение. Из всего множества иных химических соединений, тестируемых для возможного применения в РСМ памяти, отдельный интерес представляет анализ металлических нанокластеров относительно малого размера. Такой внимание связано как с относительно малой стоимостью их синтеза, так и относительно высокой вероятностью получения наночастиц с требуемым распределением по размеру.

Металлические наночастицы уже широко используются в различных областях нанотехнологий, например, в качестве элементов микроэлектронных устройств, накопителей энергии или носителей информации. При этом с технологической стороны к частицам предъявляются строгие требования относительно их размера, формы, степени дефектности, стабильности и т.д., поскольку эти характеристики существенно влияют на физические и химические свойства, как самих частиц, так и состоящих из них объемных материалов.

Однако реальное производство и использование наночастиц наталкивается на серьезные ограничения, связанные с недостаточностью теории как формирования и роста частиц, так и образования их субструктуры. В связи с этим возникает необходимость изучения влияния различных внешних факторов на их стабильность и свойства.

Экспериментальное исследование отдельных наночастиц все же представляет определенную трудность, и в этом случае одним из наиболее эффективных решений может стать метод компьютерного моделирования. Во многих ситуациях только на основе компьютерной имитации может быть создана наиболее полная теория, позволяющая решать проблемы создания и управления свойствами наночастиц и материалов на их основе. Исходя из всего вышесказанного, основной целью представляемой работы было изучение методами компьютерного моделирования возможности использования нанокластеров сплава $Ag-Cu$ в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя.

3. Результаты и обсуждение

При проведении компьютерного моделирования использовался метод молекулярной динамики, который на наш взгляд является наиболее адекватным для анализа процесса отвода тепловой энергии с различными скоростями от единичных металлических кластеров, находящихся в расплавленном состоянии и определения формирующихся при этом структур. Силы межатомного взаимодействия вычислялись на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. При анализе свойств наносплава $Ag-Cu$ данные для потенциала были взяты из работы [6], в которой TB-SMA подход был доработан на случай исследуемого нами соединения. Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась при помощи скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h=1$ фс.

В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК кластеры, получаемые при вырезании из идеальной кристаллической решетки Ag , в которых часть атомов серебра была случайным образом заменена атомами меди в интересующем нас процентном соотношении. Моделирование нагрева происходило в рамках термостата Нозе [7]. Процесс нагрева каждого кластера начинался с релаксации исходной кристаллической фазы при начальной температуре, далее подвод термической энергии производился до полного разрушения дальнего порядка в наночастице.

На следующем этапе моделирования для определения минимального размера $Ag-Cu$ кластера, имеющего четкое различие в аморфной и кристаллической структуре при разных темпах отвода тепловой энергии с использованием термостата Андерсена [8] моделировалось плавное охлаждение кластеров сплава $Ag-Cu$ разного химического состава из жидкой фазы до комнатной температуры с некоторыми фиксированными

скоростями, которые соответствовали времени охлаждения $t = 0,5; 1,5; 2,5$ нс. Для определения степени устойчивости формирования конечной структуры кластер каждого размера и химического состава двадцать раз проходил цикл нагрев-охлаждение.

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

Диаметр кластера, нм	Содержание Cu , %	Вероятность появления аморфной фазы, %			Вероятность появления кристаллической фазы, %		
		Время охлаждения t , нс			Время охлаждения t , нс		
		0,5	1,5	2,5	0,5	1,5	2,5
2,0	10	20	0	0	80	100	100
	20	20	0	0	80	100	100
	25	10	10	0	100	90	100
	30	10	0	0	90	100	100
	40	20	0	0	80	100	100
	50	10	0	0	90	100	100
4,0	10	80	40	30	20	60	70
	20	40	10	0	60	90	100
	25	20	20	0	80	80	100
	30	50	30	0	50	70	100
	40	40	10	0	60	90	100
	50	40	30	0	60	70	100
6,0	10	40	20	0	60	80	100
	20	50	20	0	50	80	100
	25	50	20	0	50	80	100
	30	50	30	0	50	70	100
	40	50	30	0	50	70	100
	50	50	10	0	50	90	100

Как известно, и экспериментальные и теоретические данные демонстрируют значительные изменения в термодинамике и процессах структурообразования нанокластеров даже в случае добавления в них только одного примесного атома. Анализ результатов моделирования также показал, что даже при незначительном добавлении в Ag кластер примеси, результат достаточно сильно отличается от данных полученных для химически чистых металлов (см. Таблицу 1).

Так, например, в случае нанокластеров Ag вероятность формирования кристаллического строения колеблется от 70 до 20% на исследуемом размерном диапазоне ($D = 2,0 - 8,0$ нм) при времени охлаждения 0,5 нс, плавно понижаясь с размером кластера. Однако, при добавлении всего 20% атомов меди в кластер серебра, полученный сплав, при вышеуказанной скорости охлаждения, демонстрирует образование

кристаллической фазы уже в 50–80% проведенных опытов, а при времени охлаждения 2,5 нс кристаллическое строение наблюдается в 100% опытов при всех рассматриваемых размерах наночастиц $Ag-Cu$. То есть добавление 20% атомов меди или более в кластер серебра стабилизирует появление в них кристаллического строения (см. рис. 1).

При уменьшении времени охлаждения наблюдается снижение процента возникновения кристаллических структур, но даже при самой высокой моделируемой нами скорости охлаждения (время охлаждения $t=0,5$ нс) не все имитируемые частицы обладали необходимой для РСМ ячеек аморфной структурой.

Таким образом, по результатам моделирования наночастиц сплава серебра с медью можно сделать вывод, что их использование в качестве элементов памяти, основанных на фазовых переходах, по всей видимости, возможно, но для стабилизации аморфного строения необходимо применять более высокий темп охлаждения, чем тот, что указан в Таблице 1.

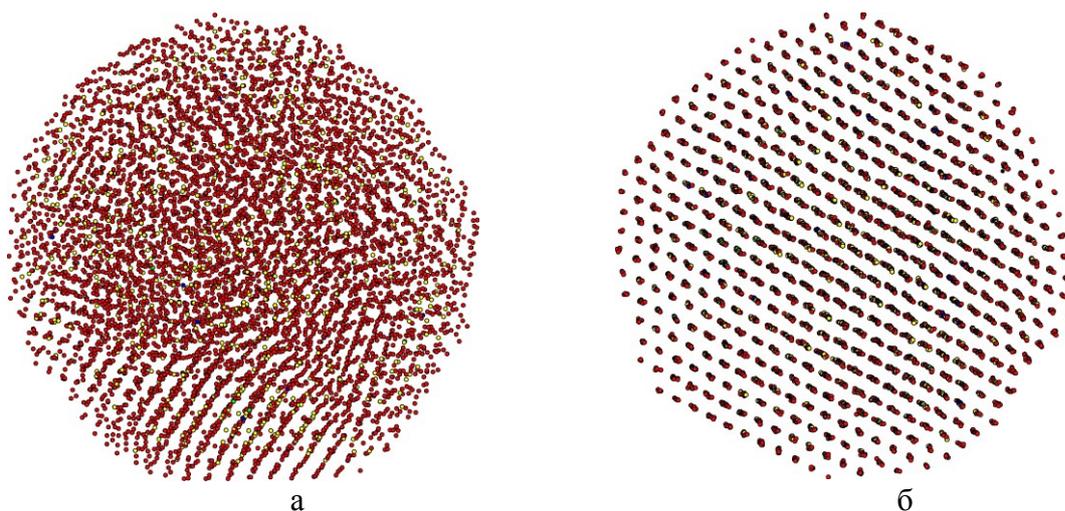


Рис. 1. Структурные конфигурации нанокластера $Ag_{90}Cu_{10}$ диаметром $D=6,0$ нм: а – аморфная (время охлаждения 0,5 нс); б – кристаллическая (время охлаждения 2,5 нс). Обозначения: красный цвет – атомы с координационным числом <12 ; желтый цвет – атомы, окружение которых соответствует аморфной структуре; синий цвет – атомы, окружение которых соответствует ГЦК структуре; зеленый цвет – атомы, окружение которых соответствует ГПУ структуре.

3. Заключение

Память с изменением фазового состояния носителя предполагает использование материалов рабочего слоя с ярко выраженными различиями в структурных свойствах при разных темпах отвода тепловой энергии (формирование кристаллической и аморфной фаз). Наиболее критичными являются такие параметры РСМ-материала как скорость фазового

перехода и его стабильность. Этим требованиям отвечают лишь немногие материалы. 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. Изучение влияния ряда внешних факторов на стабильность формы и строения наночастиц позволяет оценить возможность применения нанокластеров в качестве отдельных битов информации устройств долговременной РСМ-памяти.

В представленной работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA были изучены процессы образования внутреннего строения в нанокластерах сплава *Ag–Cu* различного химического состава. 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.

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

Библиографический список:

1. **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.
2. **Милованов, Р.А.** Структура ячеек энергонезависимой памяти типа EEPROM и FLASH / Р.А. Милованов, Е.А. Кельм // Нано- и микросистемная техника. – 2015. – № 4. – С. 45-54.
3. **Lee, B.S.** Phase change materials: Optical and electrical properties of phase change materials / B.S. Lee, S.G. Bishop // In book: Phase change materials. Science and applications; ed. by S. Raoux, M. Wuttig. – Boston: Springer, 2009. – P. 175-198.
4. **Максимов, П.** Память на фазовых переходах: проблемы и перспективы / П. Максимов // Электронные компоненты. – 2011. – № 1. – С. 76-77.
5. **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.
6. **Mazzone, G.** Molecular-dynamics calculations of thermodynamic properties of metastable alloys / G. Mazzone, V. Rosato, M. Pintore et al. // Physical Review B: Condensed Matter. – 1997. – V. 55. – № 2. – P. 837-842.
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.

References:

1. **Krasnikov, G.Ya.** Energonezavisimaya tverdotel'naya pamyat' v sovremennoj 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.
2. **Milovanov, R.A.** Struktura yacheek energonezavisimoy pamyati tipa EEPROM i FLASH / R.A. Milovanov, E.A. Kel'm // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2015. – no. 4. – P. 45-54.
3. **Lee, B.S.** Phase change materials: Optical and electrical properties of phase change materials / B.S. Lee, S.G. Bishop // In book: Phase change materials. Science and applications; ed. by S. Raoux, M. Wuttig. – Boston: Springer, 2009. – P. 175-198.
4. **Maksimov, P.** Pamyat' na fazovyh perekhodah: problemy i perspektivy / P. Maksimov // Elektronnye komponenty. – 2011. – no. 1. – P. 76-77.
5. **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.
6. **Mazzone, G.** Molecular-dynamics calculations of thermodynamic properties of metastable alloys / G. Mazzone, V. Rosato, M. Pintore et al. // Physical Review B: Condensed Matter. – 1997. – V. 55. – № 2. – P. 837-842.
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.

**USING NANOPARTICLES OF Ag-Cu ALLOY AS SEPARATE BITS OF PCM
MEMORY**

Yu.Ya. Gafner, D.A. Bashkova, S.L. Gafner
N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.226

Abstract: One of the promising areas of application of metallic nanoparticles is the creation of devices on their basis with a high information recording density that generates interest in the study of their magnetic, optical and structural-phase properties. In this paper, one of the aspects of using metallic nanoclusters. Namely we mean the use of silver-copper nanoparticles as separate bits of information in memory devices based on the phase-change memory.

Keywords: phase transition, memory cells, silver, copper, 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»

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

Daria A. Bashkova – 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