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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 669.231

Краткое сообщение

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ СПЛАВА МЕДИ И ЗОЛОТА В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ЯЧЕЕК ФАЗОИНВЕРСНОЙ ПАМЯТИ

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, И.С. Замулин

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

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина 90

ygafter@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.443

Аннотация: В данной работе методом компьютерного моделирования был исследован процесс охлаждения из расплава нанокластеров сплава меди и золота различного химического состава с целью анализа их применимости в качестве материала активного слоя ячеек фазоинверсной памяти. По результатам исследования был сделан вывод о том, что оптимальными являются конфигурации с содержанием золота в сплаве 10% и 90% при размере частиц 8 и 4 нм соответственно.

Ключевые слова: фазоинверсная память, нанокластеры, компьютерное моделирование, золото, медь.

1. Введение

На сегодняшний день разработкой устройств фазоинверсной памяти (Phase-Change Memory, PCM) занимаются такие ведущие корпорации как Intel, IBM, Samsung, Micron Technology и т.д. Столь значительный интерес к данному виду памяти со стороны ведущих лидеров по производству микроэлектроники продиктован высокими характеристиками и потенциалом развития данной технологии. Среди основных преимуществ фазоинверсной памяти выделяют, прежде всего, быстродействие, обусловленное отсутствием необходимости стирать ранее хранимую информацию в процессе перезаписи. При этом скорость записи (время которой составляет порядка 5 нс [1]) сравнима с характеристиками DRAM (Dynamic Random Access Memory). Однако, в отличие от динамической памяти, PCM устройства являются энергонезависимыми и застрахованы от потери информации в случае внезапного отключения питания. Кроме того, носители способны сохранять данные в течение длительного времени (более 10 лет) [2]. Вторым достоинством фазоинверсной памяти является значительный ресурс службы (порядка $10^8 - 10^{12}$ циклов перезаписи) [3]. А высокий потенциал масштабируемости и возможность создания MLS (Multi-Level Cell) ячеек [4] делают данные устройства перспективными в отношении увеличения удельной плотности записи информации.

В настоящее время в качестве рабочего слоя устройств фазоинверсной памяти используют халькогенидные сплавы нескольких типов: на основе тройного соединения $Ge-Sb-Te$ с различным соотношением элементного состава (например, $Ge_2Sb_2Te_5$); соединения на основе $Sb-Te$, легированные различными элементами ($In_x(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}$,

$Ag_xIn_y(Sb_{70}Te_{30})_{1-x-y}$). Так же применяют соединения Sb_xSe_{1-x} и $InSe_3$, но они значительно уступают по характеристикам материалам из первых двух групп.

Элементарная ячейка РСМ памяти представляет собой слой халькогенида, зажатый между двумя электродами (верхним контактом и резистивным нагревателем). В процессе записи информации для перевода в низкоомное кристаллическое состояние (сопротивление порядка 1 кОм) материал рабочего слоя под действием импульса тока нагревают до температуры выше температуры кристаллизации. Для стирания информации необходимо подать импульс большей амплитуды, т.к. требуется нагреть слой халькогенида выше температуры плавления, а затем осуществить относительно быстрый отвод тепла от активной области, в результате которого материал перейдет в высокоомное аморфное состояние (сопротивление порядка 100 кОм).

Несмотря на ряд недостатков устройств фазоинверсной памяти специалисты считают данную технологию перспективной. Так на сегодняшний день ведется поиск альтернативных материалов активного слоя ячеек. Это обусловлено тем, что халькогенидные сплавы имеют относительно низкую температуру кристаллизации, что ведет к проблемам с термостабильностью и сохранностью данных в аморфном состоянии. Кроме того, так как теллур имеет низкую температуру плавления и высокое давление пара, в процессе изготовления ячеек возникают нежелательные взаимодействия материалов, что влечет за собой неоднородности в составе слоя и сокращает срок службы ячеек [5].

Целью данной работы является исследование процессов структурообразования нанокластеров сплава меди и золота различного химического состава и оценка их применимости в устройствах фазоинверсной памяти.

2. Компьютерная модель

К материалам фазоинверсного слоя применяют ряд требований, обусловленных принципом функционирования РСМ устройств. Во-первых, необходимо наличие стабильного и обратимого фазового перехода «аморфное – кристаллическое». Во-вторых, величина электрического сопротивления должна иметь четкую зависимость от типа внутренней структуры вещества. Кроме того, требование по увеличению удельной плотности записи информации предполагают уменьшение размеров ячеек ниже 10 нм. В данной работе путем компьютерного моделирования исследовались нанокластеры сплава $Cu-Au$ диаметрами 2, 4, 6 и 8 нм различного химического состава. При этом был использован метод молекулярной динамики, достаточно хорошо описывающий

широкий спектр свойств различных металлов и сплавов. Силы межатомного взаимодействия вычислялись на основе модифицированного потенциала сильной связи (TB-SMA). Температура системы определялась на основе средней кинетической энергии атомов, рассчитанной при помощи скоростного алгоритма Верле [6] с шагом по времени $h=1$ фс. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer (University Duisburg, Germany). Начальные сферические кластеры были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки меди, в которой часть атомов Cu была случайным образом заменена на атомы Au в определенных процентных соотношениях. После все кластеры прошли обязательную процедуру термической релаксации при температуре 100 К.

3. Результаты и обсуждения

Помимо размерных эффектов, значительное влияние на свойства нанокластеров оказывает их химический состав. Рассматривая частицы с позиции применимости в устройствах фазоинверсной памяти, ключевыми являются такие параметры, как температуры плавления и кристаллизации, стабильность фазовых переходов и разграничение условий их возникновения, в частности, времена охлаждения частиц из расплава.

В данной работе нами были исследованы кластеры диаметром $D=2-8$ нм, при этом варьировался их химический состав. Так содержание золота в сплаве составляло 90 %, 70 %, 50 %, 30 % и 10 % от общего числа атомов наночастиц. На первом этапе моделирование проводилось в рамках термостата Нозе [7]. Кластеры ступенчато нагревались до температуры 1500 К с целью полного разрушения дальнего порядка в них и при каждом фиксированном значении выдерживались в течение 0,3 нс. Во второй части эксперимента производилось плавное охлаждение исследуемых ансамблей с помощью термостата Андерсена до температуры 300 К с некоторыми фиксированными скоростями, соответствовавшими темпам отвода тепловой энергии $30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $3 \cdot 10^{11}$ К/с.

Из анализа полученных результатов (см. Таблицу 1) видно, что наиболее оптимальными являются конфигурации $Cu_{10}Au_{90}$ и $Cu_{90}Au_{10}$. В первом случае тип субструктуры частиц определяется темпом отвода тепловой энергии. При замедленном охлаждении формируется кристаллическая структура, при быстром и среднем темпах – аморфная. В случае частиц $Cu_{90}Au_{10}$ при $\Delta T / \Delta t = 30 \cdot 10^{11}$ К/с преобладающей является аморфная конфигурация, появление которой стабилизируется при диаметре 6 нм, а при $\Delta T / \Delta t = 3 \cdot 10^{11}$ К/с – кристаллическая, максимум которой достигается при 8 нм. На рис. 1 показаны типичные кристаллические конфигурации для нанокластера $Cu_{90}Au_{10}$ диаметром 4 нм.

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

Состав		$Cu_{90}Au_{10}$		$Cu_{70}Au_{30}$		$Cu_{50}Au_{50}$		$Cu_{30}Au_{70}$		$Cu_{10}Au_{90}$	
d , нм	$\Delta T / \Delta t$, К/с	η_c , %	η_a , %	η_c , %	η_a , %	η_c , %	η_a , %	η_c , %	η_a , %	η_c , %	η_a , %
2	30	70	30	40	60	0	100	0	100	10	90
	12	100	0	40	60	0	100	0	100	0	100
	3	100	0	90	10	30	70	40	60	100	0
4	30	30	70	0	100	0	100	0	100	0	100
	12	60	40	0	100	0	100	0	100	0	100
	3	100	0	80	20	30	70	20	80	100	0
6	30	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
	12	60	40	0	100	0	100	0	100	0	100
	3	90	10	70	30	20	80	0	100	100	0
8	30	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
	12	50	50	0	100	0	100	0	100	0	100
	3	100	0	60	40	0	100	0	100	100	0

Здесь d – диаметр нанокластера, $\Delta T / \Delta t$ – темп отвода тепла, η_c – доля кристаллических структур, η_a – доля аморфных структур.

Рис. 1. Кристаллические структурные конфигурации нанокластера $Cu_{90}Au_{10}$ диаметром 4 нм: а) икосаэдрическая, полученная при $\Delta T / \Delta t = 3 \cdot 10^{11}$ К/с; б) декаэдрическая, полученная при $\Delta T / \Delta t = 30 \cdot 10^{11}$ К/с.

Для кластеров $Cu_{50}Au_{50}$ и $Cu_{30}Au_{70}$ предпочтительной является аморфная конфигурация вне зависимости от темпа отвода тепловой энергии. Причем данная зависимость проявляет себя ярче с ростом диаметра частиц. Сплав $Cu_{70}Au_{30}$ в целом демонстрирует похожие результаты. Так при темпе отвода тепловой энергии $\Delta T / \Delta t = 3 \cdot 10^{11}$ К/с доля кристаллических структур с ростом размера кластеров падает.

4. Заключение

Совершенствование устройств фазоинверсной памяти сопряжено с поиском новых материалов активного слоя ячеек. При этом необходимым требованиям отвечает лишь ограниченное число соединений. Особый

интерес в этом отношении представляют металлические нанокластеры. Это связано, в первую очередь, с их относительно малой стоимостью и относительно высокой вероятностью получения частиц с требуемым распределением по размерам в процессе синтеза. В данной работе исследовались нанокластеры $Cu-Au$ диаметрами от 2 до 8 нм различного химического состава (варьировался процент содержания золота в сплаве). В результате компьютерного моделирования методом молекулярной динамики процесса охлаждения частиц из расплава при вариации темпов отвода тепловой энергии ($30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $3 \cdot 10^{11}$ К/с) нами были выделены два наносплава: $Cu_{90}Au_{10}$ и $Cu_{10}Au_{90}$. При этом в первом сплаве наблюдалось значительное влияние размерных эффектов – формирование аморфной структуры стабилизировалось с ростом диаметра кластера. Во втором – характер субструктуры определялся интенсивностью охлаждения. Здесь следует отметить, что применимость данных наносплавов в качестве активной области РСМ ячеек памяти ограничена размерами кластеров 8 нм для $Cu_{90}Au_{10}$ и 4 нм для $Cu_{10}Au_{90}$. При этом в первом случае более высокий предел масштабируемости компенсируется стоимостью материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-42-190001 и №19-48-190002).

Библиографический список:

1. **Loke, D.** Breaking the speed limits of phase-change memory / D. Loke, T.H. Lee, W.J Wang, et al. // Science. – 2012. – V. 336. – I. 6088. – P. 1566-1569.
2. **Gleixner, B.** Data retention characterization of phase-change memory arrays / B. Gleixner, A. Pirovano, J. Sarkar, et al. // 2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual, Phoenix, 15-19 April, 2007. – New York, 2007. – P. 542-546.
3. **Chen, C-F.** Endurance improvement of $Ge_2Sb_2Te_5$ -based phase change memory / C-F. Chen, A. Schrott, M.H. Lee, et al. // 2009 IEEE International Memory Workshop, Monterey, 10-14 May 2009. – New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2009. – 2 p.
4. **Papandreou, N.** Drift-tolerant multilevel phase-change memory / N. Papandreou, H. Pozidis, T. Mittelholzer, et al. // 3rd IEEE International Memory Workshop (IMW), Monterey, 22-25 May 2011. – New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011. – 4 p.
5. **Макушин, М.** Динамика развития технологий и рынка схем памяти / М. Макушин, О. Орлов // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2017. – № 10. – С. 52-64
6. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
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.

References

1. **Loke, D.** Breaking the speed limits of phase-change memory / D. Loke, T.H. Lee, W.J Wang, et al. // Science. – 2012. – V. 336. – I. 6088. – P. 1566-1569.
2. **Gleixner, B.** Data retention characterization of phase-change memory arrays / B. Gleixner, A. Pirovano, J. Sarkar, et al. // 2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual, Phoenix, 15-19 April, 2007. – New York, 2007. – P. 542-546.
3. **Chen, C-F.** Endurance improvement of $Ge_2Sb_2Te_5$ -based phase change memory / C-F. Chen, A. Schrott, M.H. Lee, et al. // 2009 IEEE International Memory Workshop, Monterey, 10-14 May 2009. – New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2009. – 2 p.
4. **Papandreou, N.** Drift-tolerant multilevel phase-change memory / N. Papandreou, H. Pozidis, T. Mittelholzer, et al. // 3rd IEEE International Memory Workshop (IMW), Monterey, 22-25 May 2011. – New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011. – 4 p.
5. **Makushin, M.** Dynamics of the development of technologies and the market of memory chips / M. Makushin, O. Orlov // Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes. – 2017. – № 10. – P. 52-64. (In Russian).
6. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
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.

Short communication

ESTIMATING COPPER AND GOLD NANOALLOY APPLICABILITY AS AN ACTIVE LAYER OF PHASE-INVERSE MEMORY CELLS

Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova, I.S. Zamulin

N.F. Katanov Khakas State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.443

Abstract: In this work a method of computer simulation was used to study the process of the smooth cooling of nanoclusters of an alloy of copper and gold from the melt of various chemical compositions in order to analyze their applicability as the material of the active layer of phase-inverse memory cells. According to the results of the study, it was concluded that the optimal configurations are those with a gold content of 10 % and 90 % in the alloy with a particle size of 8 and 4 nm, respectively.

Keywords: *phase-inverse memory, nanoclusters, computer simulation, gold, copper.*

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

Рыжкова Дарья Антоновна – ассистент кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Замулин Иван Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры программного обеспечения вычислительной техники и автоматизированных систем 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. Ryzhkova – Assistant of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Ivan S. Zamulin – Ph. D., Docent of the Department of Computer Software and Automated Systems, N.F. Katanov Khakas State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/revised: 17.10.2019; принята/accepted 05.11.2019.