

## ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Ag-Au

Д.А. Рыжкова

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»  
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90  
bashkova.daria@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.536

**Аннотация:** Память с произвольным доступом на основе фазовых переходов является отличным кандидатом для технологии энергонезависимой памяти следующего поколения. Чтобы удовлетворить потребность промышленности ее емкость должна быть улучшена, для чего необходимо сократить объем единичной ячейки. Исходя из этого, в работе при помощи компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA была произведена оценка возможности использования наночастиц бинарного сплава Ag-Au в качестве отдельных ячеек памяти с произвольным доступом на основе фазовых переходов. Для этого был произведен анализ процессов кристаллизации данных наночастиц диаметром от 2,0 до 8,0 нм с разным темпом отвода термической энергии. Было показано, что добавление золота в состав позволяет решить проблему сложного воспроизведения аморфного строения, характерную для наночастиц чистого Ag. Благодаря этому, стабильного переключения между аморфной и кристаллической фазами удастся достичь при диаметре нанокластеров  $\geq 4$  нм и  $\geq 6$  нм при содержании Au в составе  $\geq 40\%$  и  $\geq 20\%$  соответственно, что значительно ниже граничного значения 10 нм, характерного для серебряных наночастиц.

**Ключевые слова:** нанокластеры, серебро, золото, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, сильная связь, РСМ ячейки.

### 1. Введение

Память с изменением фазового состояния (PCM – phase-change memory) является ключевой технологией для энергонезависимого хранения данных в нанометровом масштабе [1]. Устройство PCM состоит из небольшого активного объема материала с фазовым переходом, зажатого между двумя электродами. PCM записывает данные, заставляя материал с фазовым переходом внутри запоминающего устройства переключаться из кристаллической (упорядоченной) фазы в аморфную (неупорядоченную) фазу и наоборот. Это превращение сопровождается сильным изменением электрических и оптических свойств [2]. Аморфная фаза имеет высокое сопротивление и низкий оптический коэффициент отражения, тогда как кристаллическая фаза – низкое сопротивление и высокий оптический коэффициент отражения. Изменение оптических свойств материалов с фазовым переходом широко используется для создания оптических устройств хранения данных, таких как диски DVD и Blu-Ray. Однако для хранения электрических данных с помощью PCM используется контраст удельного сопротивления между двумя фазами [3].

Таким образом, операция WRITE в PCM включает переключение

между аморфным и кристаллическим состояниями посредством приложения электрического импульса [5]. Электрический импульс, используемый для переключения устройства в аморфное состояние с высоким сопротивлением (логический «0»), называется импульсом RESET, а импульс, используемый для переключения устройства обратно в кристаллическое состояние с низким сопротивлением (логическая «1»), называется импульсом SET [6]. Операция READ обычно включает считывание электрического сопротивления устройства PCM [4].

Аморфная фаза представляет собой термодинамически нестабильное стекло, но его время кристаллизации при комнатной температуре очень велико. Однако при нагревании аморфного материала до достаточно высокой температуры, но ниже температуры плавления, он будет быстро кристаллизоваться. Чтобы перевести материал обратно в аморфную фазу, необходимо нагреть его выше температуры плавления, а затем быстро охладить. Это «заморозит» атомную структуру в неупорядоченном состоянии.

Поскольку PCM продолжает развиваться и совершенствоваться благодаря многочисленным усилиям исследователей, ожидается, что точные компьютерные модели, основанные на анализе физических особенностей, будут становиться все более и более важными. Данные модели могут позволить точно имитировать PCM-устройства и различные конструкции схем для запоминающих устройств большой емкости. Такое точное моделирование было бы большой помощью в разработке инженерных решений для устранения неидеальности PCM, которые можно было бы реализовать при разумных производственных затратах. Следовательно, существует большая потребность в расширении наших знаний о физических процессах, происходящих в PCM ячейках, уточнении уже существующих PCM моделей и потенциальном улучшении их для успешного интегрирования PCM технологии в качестве элементов памяти и вычислений в компьютерные системы следующего поколения.

## **2. Компьютерная модель**

Внутреннее строение кластеров играет решающую роль в понимании технологии создания новейших источников информации с изменением фазового состояния носителя, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями. Из-за практически полного отсутствия достоверных экспериментальных данных по определению структуры единичных кластеров малого размера (единицы нанометров) многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации. Исходя из этого, нами было проведено компьютерное моделирование процессов формирования структуры

бинарных кластеров  $Ag-Au$  при условии сверхбыстрой закалки с целью определения имеющихся базисных закономерностей и анализа возникающих различий.

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer (University Duisburg Germany) и основанная на методе молекулярной динамики. На наш взгляд, данный метод является наиболее подходящим для решения поставленной задачи – моделирование процесса отвода тепловой энергии с различными скоростями от единичных металлических кластеров, находящихся в расплавленном состоянии, и определения формирующихся при этом структур. Другие имитационные методики, такие как метод Монте-Карло или *ab initio* методы, в силу имеющихся ограничений по размеру частиц, учету температурного фактора и некоторым другим не способны в полной мере решить поставленную задачу.

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи TB-SMA (tight-binding second moment approximation) [7] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Метод основан на том, что значительная группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних  $d$ -электронов. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает многие свойства для широкого круга ГЦК и ГПУ – металлов.

Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле [8] с шагом по времени  $h = 1$  фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоёмкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Структурные переходы и внутреннее строение наночастиц определялись при помощи визуализаторов XMakeMol [9] и OVITO [10], а также функции радиального распределения.

Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался с помощью термостата Андерсена [11] (микрочанонический NVE ансамбль), позволяющего моделировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

### **3. Результаты и обсуждение**

Одним из ключевых аспектов работоспособности РСМ-устройств является наличие стабильного переключения материала между аморфной и кристаллической фазами в зависимости от параметров охлаждения. В

данной работе мы рассматривали три скорости отвода тепловой энергии  $\Delta T/\Delta t = 30 \cdot 10^{11}$ ,  $12 \cdot 10^{11}$  и  $5 \cdot 10^{11}$  К/с, которые соответствовали времени охлаждения около 0,5; 1,5 и 2,5 нс. Результаты моделирования представлены на рис. 1. Вероятность реализации структуры означает, что данным строением обладают  $M$  отдельных кластеров из  $N$  наночастиц рассматриваемого ансамбля. Анализ полученных результатов показал ожидаемое влияние кинетических факторов на процесс структурообразования: с ростом темпа отвода термической энергии  $\Delta T/\Delta t$  уменьшается вероятность возникновения кристаллической фазы.

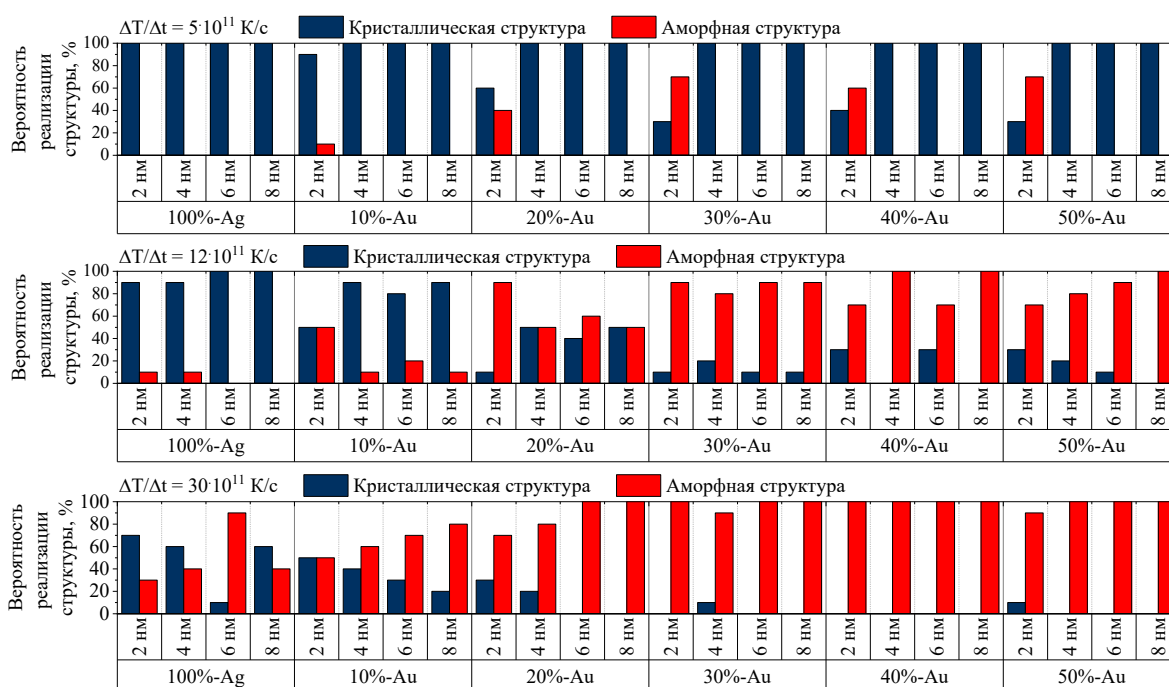


Рис. 1. Вероятность реализации аморфных и кристаллических структур нанокластеров  $Ag - Au$  в зависимости от темпа теплоотвода.

Одной из проблем, характерных для наночастиц  $Ag$ , является сложность воспроизведения аморфного строения [12]. Добавление в состав атомов золота позволяет улучшить получаемые характеристики. Так для  $\Delta T/\Delta t = 5 \cdot 10^{11}$  К/с примесь оказывает влияние только на малые частицы диаметром 2 нм, и доля аморфной фазы увеличивается с 10% до 70% для составов  $Ag_{90}Au_{10}$  и  $Ag_{50}Au_{50}$  соответственно. При высокой скорости теплоотвода  $\Delta T/\Delta t = 30 \cdot 10^{11}$  К/с данная зависимость проявляет себя уже на всем размерном диапазоне. Например, для состава  $Ag_{90}Au_{10}$  вероятность реализации аморфной фазы плавно увеличивается от 50% до 80%, а начиная с композиции  $Ag_{70}Au_{30}$  находится в пределах 90-100%. Для промежуточного значения  $\Delta T/\Delta t = 12 \cdot 10^{11}$  К/с данная зависимость имеет

несколько неоднородную форму, что сопряжено со сложностью идентификации конечной структуры, т.к. кристаллические модификации в этом случае часто имеют крупные включения аморфной фазы.

В целом можно увидеть, что стабильного переключения между аморфной и кристаллической модификациями удается достичь при диаметре нанокластеров  $Ag-Au \geq 4$  нм и  $\geq 6$  нм при содержании золота в составе  $\geq 40\%$  и  $\geq 20\%$  соответственно, что значительно ниже, чем для наночастиц серебра (10 нм).

#### **4. Заключение**

PCM, возможно, является сейчас самой технологически развитой резистивной памятью. Материалы были тщательно изучены и произведены серийно, например, на дисках DVD и Blu-Ray, и уже появились на рынке в виде продукта цифровой памяти (Intel Optane). Его привлекательные свойства, такие как быстрота цикла чтения/записи, энергонезависимость, устойчивость и хорошая масштабируемость, делают PCM идеальным кандидатом для приложений в новых вычислительных технологиях. Однако остается еще целый ряд вопросов, на которые еще только предстоит ответить, касающихся механизма кристаллизации, электрического транспорта, релаксационных эффектов и т.д.

Хотя механизм кристаллизации в устройствах PCM был успешно объяснен с помощью моделей роста кристаллов, точная роль зародышеобразования в PCM не изучалась так же широко. Это, однако, может быть важно в вычислительных приложениях, где маломощные импульсы применяются для постепенной кристаллизации аморфной области. Действительно, для маломощных импульсов распределение температуры PCM может благоприятствовать зарождению ядра в центре аморфной области.

Отметим, что именно аморфные фазы PCM материалов играют ключевую роль в данной технологии. Однако по сравнению с кристаллами информацию о структуре аморфных фаз в атомном масштабе гораздо труднее идентифицировать из-за сложности расположения атомов. Для этого используются дорогостоящие экспериментальные методы, такие как дифракция рентгеновских лучей и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Однако для получения требуемой информации можно использовать и теоретические методы, такие как компьютерное моделирование, что и было сделано в данной работе.

Было показано, что добавление золота в состав наночастицы позволяет решить проблему воспроизведения аморфного строения характерную для чистых серебряных нанокластеров. Благодаря этому, удастся сдвинуть размерную границу стабильного переключения между

аморфной и кристаллической фазами с 10 нм (для Ag наночастиц) до 4 нм и 6 нм для Ag–Au нанокластеров (при содержании золота в составе 40% и 20% соответственно).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-10011, <https://rscf.ru/project/23-29-10011/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.*

#### Библиографический список:

1. Jones, R.O. Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys / R. O. Jones // *Physical Review B*. – 2020. – V. 101. – I. 2. – P. 024103-1-024103-11. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.024103.
2. Le Gallo, M. An overview of phase-change memory device physics / M. Le Gallo, A. Sebastian // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2020. – V. 53. – № 21. – Art. № 213002. – 27 p. DOI: 10.1088/1361-6463/ab7794.
3. Navarro, G. Phase-change memory: performance, roles and challenges / G. Navarro, G. Bourgeois, J. Kluge, et al. // *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Kyoto, Japan, 13-16 May 2018. – Kyoto: IEEE Publ. – 2018. – P. 1-4, DOI: 10.1109/IMW.2018.8388845.
4. Aryana, K. Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices / K. Aryana, J.T. Gaskins, J. Nag et al. // *Nature Communications*. – 2021. – V. 12. – Art. № 774. – 11 p. DOI: 10.1038/s41467-020-20661-8.
5. Liu, Y.-T. High-throughput screening for phase-change memory materials / Y.-T. Liu, X.-B. Li, H. Zheng et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – V. 31. – I. 21. – Art.№ 2009803. – 11 p. DOI: 10.1002/adfm.202009803.
6. Xu, M. Polyamorphism in K<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>Se<sub>13</sub> for multi-level phase-change memory / M. Xu, Ch. Qiao, K.-H. Xue et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – V. 8. – I. 19. – P. 6364-6369. DOI: 10.1039/D0TC01089H.
7. Rapallo, A. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems / A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – I. 19. – P. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. Pang, T. An introduction to computational physics / T. Pang. – 2nd ed. – Cambridge, New York: University Press, 2006. – xv, 385 p.
9. XMakeMol - A program for visualizing atomic and molecular systems. – Режим доступа: [www.url:https://manpages.ubuntu.com/manpages/bionic/man1/xmakemol.1.html](http://www.url:https://manpages.ubuntu.com/manpages/bionic/man1/xmakemol.1.html). – 15.04.2023.
10. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – № 1. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
11. 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. DOI: 10.1063/1.439486.
12. Гафнер, Ю.Я. Оценка применимости малых наночастиц серебра в качестве ячеек РСМ памяти / Ю.Я. Гафнер, Д.А. Башкова, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 219-225. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.219.

#### References:

1. Jones R.O. Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys, *Physical Review B*, 2020, vol. 101, issue 2, pp. 024103-1-024103-11. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.024103.
2. Le Gallo M., Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, vol. 53, no. 21, art.no. 213002, 27 p. DOI: 10.1088/1361-6463/ab7794.
3. Navarro G., Bourgeois G., Kluge J. et al. Phase-change memory: performance, roles and challenges, *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Kyoto, Japan, 13-16 May 2018. Kyoto: IEEE Publ., pp. 1-4. DOI: 10.1109/IMW.2018.8388845.
4. Aryana K., Gaskins J.T., Nag J. et al. Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices, *Nature Communications*, 2021, vol. 12, art.no. 774, 11 p. DOI: 10.1038/s41467-020-20661-8.
5. Liu Y.-T., Li X.-B., Zheng H., Chen N.-K., Wang X.-P., et al. High-throughput screening for phase-change

- memory materials, *Advanced Functional Materials*, 2021, vol. 31, issue 21, art.no. 2009803, 11 p. DOI: 10.1002/adfm.202009803.
6. Xu M., Qiao Ch., Xue K.-H. et al. Polyamorphism in  $K_2Sb_8Se_{13}$  for multi-level phase-change memory, *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8, issue 19, pp. 6364-6369. DOI: 10.1039/D0TC01089H.
7. Rapallo A., Rossi G., Ferrando R. et al. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 122, issue 19, pp. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. Pang T. *An introduction to computational physics*, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge, New York: University Press, 2006, xv, 385 p.
9. XMakeMol - A program for visualizing atomic and molecular systems. Available at: [www.url: https://manpages.ubuntu.com/manpages/bionic/man1/xmakemol.1.html](https://manpages.ubuntu.com/manpages/bionic/man1/xmakemol.1.html) (accessed 15.04.2023).
10. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, no. 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
11. Andersen H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *The Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 72, issue 4, pp. 2384-2393. DOI: 10.1063/1.439486.
12. Gafner Yu.Ya, Bashkova D.A., Gafner S.L., Redel L.V. Otsenka primenimosti malykh nanochastits serebra v kachestve yacheek PCM pamyati [Evaluation of applicability of small silver nanoparticles as the cells of PCM memory], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 219-225. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.219. (In Russian).

*Short Communication*

### PHASE-CHANGE MEMORY CELLS BASED ON NANOPARTICLES ALLOY Ag-Au

D.A. Ryzhkova

*Katanov Khakass State University, Abakan, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.536

**Abstract:** Phase-change random access memory is an excellent candidate for next-generation non-volatile memory technology. In order to meet the needs of the industry, its capacity must be improved, for which it is necessary to reduce the volume of a unit cell. Proceeding from this, in this work, the possibility of using nanoparticles of the *Ag-Au* binary alloy as individual phase-change random access memory cells was evaluated by computer simulation. The method of molecular dynamics with a modified tight binding potential was used. For this, an analysis was made of the crystallization processes of these nanoparticles with a diameter of 2,0 to 8,0 nm with different rates of thermal energy removal. It was shown that the addition of gold to the composition makes it possible to solve the problem of the complex reproduction of the amorphous structure, which is characteristic of pure *Ag* nanoparticles. Due to this, stable switching between the amorphous and crystalline phases can be achieved at a nanocluster diameter of  $\geq 4$  nm and  $\geq 6$  nm with an Au content in the composition of  $\geq 40\%$  and  $\geq 20\%$ , respectively, which is significantly lower than the cut-off value of 10 nm characteristic of silver nanoparticles.

**Keywords:** *nanoclusters, silver, gold, crystallization, structure, computer simulation, tight-binding, PCM cell.*

*Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант третьего года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Кatanова»*

*Daria A. Ryzhkova – 3<sup>rd</sup> year postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University*

Поступила в редакцию/received: 05.06.2023; после рецензирования/ revised: 25.06.2023; принята/accepted: 30.06.2023.