

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ  
ПРИ ВОЗМОЖНОМ СОЗДАНИИ ЯЧЕЕК ФАЗОИЗМЕНЯЕМОЙ ПАМЯТИ  
НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag–Cu

© 2023 г. Д. А. Рыжкова<sup>а</sup>, С. Л. Гафнер<sup>а</sup>, Ю. Я. Гафнер<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, просп. Ленина, 90, Абакан, 655017 Россия

\*e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Привлекательным направлением развития нанoeлектроники является разработка энергонезависимых запоминающих устройств нового поколения, а именно электрической фазовой памяти или PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). Однако здесь имеется ряд нерешенных проблем, таких как: стабильность аморфной фазы, высокое энергопотребление, большое время записи информации и т.д. С целью решения этих проблем был предложен новый подход, заключающийся в использовании наночастиц бинарного сплава Ag–Cu в качестве ячеек PC-RAM. Для этого методом молекулярной динамики было проведено исследование процессов структуризации наночастиц данного сплава размером  $D = 2–10$  нм различного состава при вариации темпа отвода термической энергии. Были оценены стабильности аморфного и кристаллического строения и сделаны выводы о составе и размерах наночастиц, пригодных для создания ячеек фазоизменяемой памяти. Было показано, что в случае применения наночастиц бинарного сплава Ag–Cu удается уменьшить размер одной ячейки до 6–8 нм, сократить время записи информации до 2.5 нс и впервые на основе эвтектического подхода добиться устойчивости аморфного и кристаллического строения при разном темпе отвода термической энергии.

*Ключевые слова:* нанокластеры, серебро, медь, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, сильная связь, ячейки памяти

DOI: 10.31857/S0015323023601289, EDN: JMBPGA

## 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 одними из основных элементов микроэлектроники являются ячейки 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, которые связаны, в первую очередь, с квантовыми явлениями, поскольку размеры приборов становятся сравнимыми с размерами, характерными для электронов проводимости: длиной волны де Бройля и длиной свободного пробе-

га электронов. Поэтому неотложно требуется разработка основ твердотельной нанoeлектроники, построенной на совершенно новых принципах работы. Одним из таких вариантов стала PCM (Phase Change Memory) технология.

Материалы с фазовым переходом (PCM) доминируют сейчас в мире перезаписываемых оптических носителей информации, включая универсальный цифровой диск (DVD-RW) и диск Blu-ray, и являются ведущими кандидатами на будущие энергонезависимые компьютерные запоминающие устройства, такие как PC-RAM (Phase Change Random Access Memory) [1]. PCM использует поведение материалов с фазовым переходом, которые могут обратимо переключаться между аморфной и кристаллической фазами, обычно с различным электрическим сопротивлением. Аморфная фаза имеет тенденцию к высокому электрическому сопротивлению, в то время как кристаллическая фаза имеет низкое сопротивление. Этот контраст используется для хранения информации в PCM-ячейках (состояние с высоким сопротивлением

может представлять логический “0”, а состояние с низким сопротивлением – логическую “1”) [2]. Таким образом, РСМ-ячейка памяти по существу состоит из слоя материала с фазовым переходом, зажатого между двумя металлическими электродами. Наноразмерные биты в тонком поликристаллическом слое под воздействием низкоэнергетического импульса тока обратимо и чрезвычайно быстро переключаются между аморфным и кристаллическим состояниями, что можно определить путем измерения удельного сопротивления или оптического коэффициента отражения.

Привлекательным свойством РСМ-ячеек является то, что данные сохраняются в течение долгого времени (обычно 10 лет при комнатной температуре), но записываются за несколько наносекунд. Это свойство может позволить использовать РСМ в качестве энергонезависимой памяти, такой как флэш-память и жесткие диски, при этом работая почти так же быстро, как высокопроизводительная энергозависимая память DRAM (динамическая память с произвольным доступом). 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 и твердотельных дисков, динамическую и статическую оперативную память, а также радиационно-стойкую память специального назначения [3–5].

Другим, интересным возможным применением для РСМ-ячеек являются не фон-неймановские вычисления. В такой вычислительной парадигме устройства памяти используются не только для хранения данных, но и для выполнения некоторых вычислительных задач. Наличием запоминающего устройства, которое может выполнять вычисления, устраняется необходимость передачи данных между вычислительными блоками центрального процессора (ЦП) и блоками памяти (DRAM), которые физически разделены в обычных компьютерах. Такое разделение и связанная с ним передача данных являются одним из основных узких мест традиционных цифровых компьютеров фон Неймана, поскольку доступ к памяти обычно потребляет от 100 до 1000 раз больше энергии, чем операция ЦП [2].

Поэтому детальное понимание лежащих в основе РСМ физических механизмов и динамики состояния РСМ важно для выяснения вопроса оптимизации данной технологии. Несмотря на то, что эффект памяти в материалах с фазовым переходом был открыт более 50 лет назад, до сих пор остается еще много открытых вопросов, касающихся электрического транспорта, механизма кристаллизации, эффектов релаксации и присущей РСМ стохастичности, и все эти вопросы являются центральными принципами работы РСМ-ячеек памяти.

Сейчас в качестве программируемых материалов фазовой памяти наиболее широкое распространение получили халькогенидные полупроводники системы Ge–Sb–Te (GST), в частности материалы квазибинарного разреза GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, на котором находятся три химических соединения: GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> (GST147), GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (GST124) и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST225) [3]. Несмотря на успешное коммерческое применение материалов GST в оптических запоминающих устройствах, многие фундаментальные и практически важные вопросы, связанные с электрофизическими характеристиками тонких пленок, остаются не до конца изученными. Например, продолжаются дискуссии по механизмам переноса носителей заряда в пленках системы Ge–Sb–Te [3]. Понимание данных вопросов также является необходимым условием для разработки эффективных методов совершенствования и целенаправленной оптимизации технологии фазовой памяти, в частности за счет управления электрофизическими свойствами программируемых материалов.

Ключевыми требованиями, предъявляемым к РСМ-ячейкам, являются высокая износостойкость (обычно  $>10^8$  циклов SET/RESET до отказа), низкий ток перевода системы в аморфное состояние RESET ( $\leq 200$  мкА), высокая скорость кристаллизации SET ( $\leq 100$  нс), хорошая масштабируемость (размер узла  $< 45$  нм). Одно устройство РСМ может быть спроектировано так, чтобы легко соответствовать одному из вышеуказанных ограничений, но задача состоит в том, чтобы создать массив устройств, отвечающий всем вышеуказанным требованиям. Так отдельные, пока экспериментальные, устройства РСМ продемонстрировали  $>10^{12}$  циклов перезаписи информации, ток RESET  $< 10$  мкА, скорость SET  $\sim 25$  нс, прогнозируемый срок хранения 10 лет при 210°C и масштабируемость узла менее 20 нм [2].

Для достижения лучших и более стабильных результатов, были проведены исследования по оптимизации РСМ-материалов путем частичной замены или легирования GST сплава. Так были найдены соединения с хорошими характеристиками по определенным свойствам, например с низким энергопотреблением (TiSbTe, ScSbTe, сплав

GST легированный углеродом), с высокой термической стабильностью (SiSbTe, GeCuTe, SbTeSe) и так далее [6, 7]. В настоящее время улучшение показателей путем поиска новых материалов преимущественно основано на экспериментальных методах “проб и ошибок”. Но такой поиск часто требует очень большой продолжительности разработки и больших затрат.

В противоположность этому для ускоренного развития РСМ-материалов возможен и другой подход, базирующийся на высокопроизводительных методах компьютерного моделирования. В основном это относится к расчетам отдельных характеристик или уже имеющихся в РСМ-технологиях соединений, или их гипотетических аналогов. Использование методик компьютерного анализа может существенно сократить время поиска и разработки материалов с требуемыми свойствами. В представленной работе именно данный подход был применен для анализа возможности создания устойчивого цикла реверсивных фазовых переходов “аморфное  $\leftrightarrow$  кристаллическое состояние”, проходящих в результате низкоэнергетического воздействия на примере бинарного сплава Ag—Cu.

### КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Хорошо известно, что экспериментальное определение кластерной структуры связано со значительными трудностями, так как уже при размерах частиц меньше 5.0 нм дифракция на рентгеновских лучах не позволяет получить реальные данные. Использование электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии также редко позволяет решить данную проблему. Поэтому при исследовании нанокластеров часто применяют компьютерное моделирование.

Для имитации поведения нанокластеров на сегодняшний день разработано множество методов и, прежде всего, это метод молекулярной динамики (МД). Кроме этого, для работы на атомном уровне применяют классический метод Монте—Карло, методы, основанные на квантовой теории и включающие в себя интегрирование по траекториям, модифицированные методы Монте—Карло, МД в сочетании с теорией функционала электронной плотности. Также используются дискретные подходы, например, клеточные автоматы и метод решеточных уравнений Больцмана.

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. Данный подход

позволяет моделировать детальную картину подвижности атомов внутри кластера и достаточно глубоко изучить влияние внешних факторов на упорядоченность в кристаллической решетке.

Процесс МД-моделирования наноструктур опирается на достаточно подробное описание частиц, входящих в их состав. В молекулярной динамике чаще всего используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния между этими объектами. Такие силы при компьютерном анализе рассчитываются при помощи различного рода потенциалов межатомного взаимодействия, и уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала.

В работе силы межатомного взаимодействия вычислялись на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. Этот метод основан на том, что значительная группа свойств переходных металлов может быть полностью определена, исходя из плотности состояний внешних  $d$ -электронов. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает многие свойства для широкого круга металлов и сплавов.

При анализе свойств нанокристаллического сплава Ag—Cu данные для потенциала были взяты из работы [8], в которой TB—SMA-подход был доработан для 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. Структурные переходы и внутреннее строение наночастиц определялись при помощи визуализаторов *xmakemol* [9] и *OVITO* [10], а также функции радиального распределения. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer (University Duisburg, Germany).

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 целевом процентном соотношении. Моделирование нагрева происходило в рамках термостата Нозе [11]. Процесс нагрева каждого кластера начинался с релаксации исходной кристаллической фазы при начальной температуре  $T = 100$  К, далее подвод термической энергии производился до полного разрушения дальнего порядка в наночастице. Т.е. на первичном этапе моделируемые системы были плавно нагреты до 1200 К и выдержаны при этой температуре в течение 1.0 нс для полного исчезновения остатков

кристаллического строения. Процесс кристаллизации малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался при условии постоянной энергии  $E$  (микрочанонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [11], что позволяло моделировать методику охлаждения нанокластеров до комнатной температуры с различными скоростями, соответствующими временам охлаждения 0.5, 1.5 и 2.5 нс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Несмотря на все свои очень привлекательные свойства, технология РСМ-записи информации имеет и набор пока не решенных недостатков. Рассмотрим только те, которые имеют непосредственное отношение к проводимому нами исследованию. Одной из основных проблем последнего десятилетия была нестабильность сохранения при высоких температурах требуемой структурной модификации РСМ-материала. Так, в работе [3] было найдено, что уже в диапазоне от  $T = 100$  до  $T = 140^\circ\text{C}$  происходит резкое падение удельного сопротивления тонких пленок  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Проведенные исследования данных пленок показали, что в этом температурном интервале наблюдается появление экзотермических пиков, что обусловлено фазовым переходом из аморфного в кристаллическое состояние [3].

Как правило, чем выше стабильность аморфного состояния материала с фазовым переходом, тем медленнее и энергозатратнее становится кристаллизация материала (т.е. больше время SET). Такая корреляция казалась непреодолимой в течение многих лет, но недавно были разработаны новые классы материалов, нацеленные одновременно и на сохранение данных при больших температурах и на создание высокой скорости программирования. Так не халькогенидные сплавы Ga–Sb–Ge продемонстрировали высокую скорость SET (т.е. кристаллизацию материала с фазовым переходом), примерно  $\sim 80$  нс, и отличное сохранение данных (10 лет при  $220^\circ\text{C}$ ) [4].

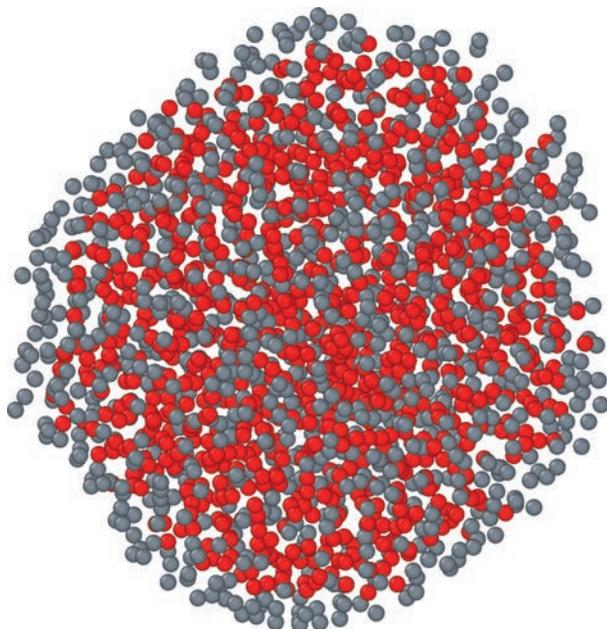
Создание универсального РСМ-материала, пригодного как для высокотемпературных, так и для высокоскоростных операций, остается до настоящего времени большой проблемой. Действительно, термическая стабильность РСМ-структур зависит от величины энергии активации кристаллизации, которая является результатом комбинации зарождения и роста кристаллов, от этих процессов и зависит скорость записи информации. Однако процессы кристаллизации должны быть затруднены при температурах хранения, в то время как скорость роста кристаллической фазы должна быть увеличена при температурах, близких к плавлению, чтобы, соответственно, улучшить скорость записи.

Вторым значительным недостатком РСМ-технологии считается достаточно высокое энергопотребление. Это особо важный момент при создании устройств памяти высокой плотности. Логично предположить, что для уменьшения энергетических затрат на плавление РСМ-материала в ячейке памяти можно использовать подход, основанный на уменьшении активного объема РСМ-материала, участвующего в обратимом фазовом переходе. Однако масштабирование РСМ-ячейки памяти имеет свои ограничения, заключающиеся в сохранении самого механизма фазового перехода, который на наноуровне обладает рядом особенностей.

Кроме этого, возможно применение совершенно иных схем построения РСМ-материалов, что также может привести к сильному снижению потребляемого тока. Так, в сверхрешетках пленок на основе  $\text{GeTe}_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$  сейчас исследуются новые физические механизмы, такие как топологический фазовый переход [12], который может привести к сильному снижению тока, поскольку не основан на джоулевым нагреве материала с фазовым переходом.

Исходя из всего указанного выше, мы решили изменить подход к изучению РСМ-эффектов на основе традиционных Ge–Sb–Te сплавов и предложили гипотезу применения в качестве ячеек РСМ-памяти малых металлических наночастиц диаметром  $D \leq 10$  нм. Выбранные нами величины оказываются много меньше размеров, используемых сейчас в РСМ-технологиях ( $D = 45–100$  нм), в результате чего может быть достигнуто сразу несколько положительных эффектов. Во-первых, может быть создана большая плотность расположения информационного массива. Во-вторых, малый объем РСМ-области требует меньшего электрического импульса для перевода ячейки в аморфное состояние. В-третьих, процесс кристаллизации такого малого объема должен протекать за много меньший интервал времени, что может резко сократить время записи информации.

Проверка выдвинутой гипотезы происходила в несколько этапов. Вначале была изучена возможность использования единичных нанокластеров чистых металлов Ni, Cu, Au, Ag, Pt и Pd в качестве битов информации в устройствах РСМ-памяти [13, 14]. Для этого на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ–SMA было проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования наночастиц данных металлов диаметром до 10.0 нм. Было исследовано влияние различных условий кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров Ni, Cu, Au, Ag, Pt и Pd и проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров.



**Рис. 1.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$  диаметром  $D = 4.0$  нм, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время  $\tau = 1.5$  нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди (on line). Строение аморфное.

Так же было проведено сравнение полученных закономерностей для наночастиц меди, никеля, золота, серебра, платины и палладия аналогичных величин. По результатам первого этапа исследований был сделан вывод, что из изучаемых металлов наиболее оптимальным материалом для создания элементов памяти, основанной на фазовых переходах, являются нанокластеры платины или палладия с диаметром  $D > 8$  нм. Анализ наноструктур Pt и Pd в качестве возможных ячеек памяти показал, что наночастицы платины все же лучше всего подходят на эту роль, так как демонстрируют более стабильное разграничение аморфной и кристаллической фаз.

По результатам моделирования наноструктур серебра был сделан вывод, что их использование в качестве элемента РСМ-памяти допустимо, но с ограничением размера частицы свыше 10 нм и в определенном диапазоне скорости отвода тепловой энергии. В ходе анализа данных компьютерного моделирования было высказано предположение, что легирование серебра медью или золотом, возможно, позволит улучшить получаемые структурные характеристики, в частности понизить минимальный размер РСМ-ячейки памяти. Другой важный вывод первого этапа исследования состоял в подтверждении нашего предположения о резком сокращении времени, необходимом для завершения процесса кристаллизации такого малого объема. Так в ходе проведенного

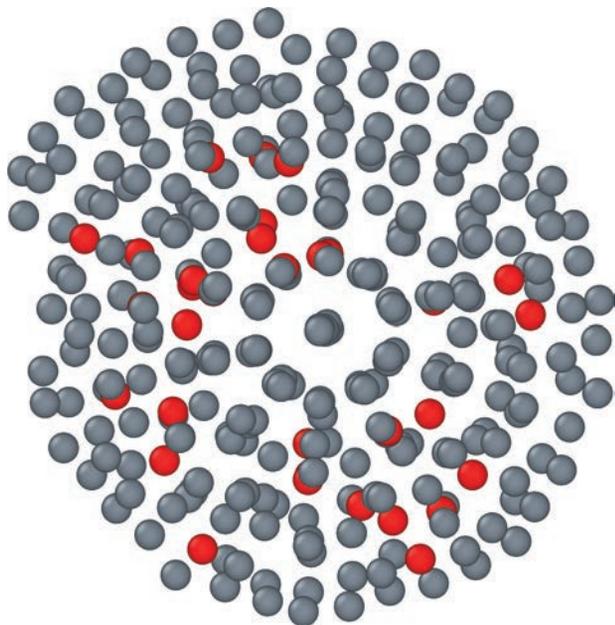
МД-моделирования минимальное время записи информации было оценено в 2.0–3.0 нс, что резко отличается от SET времени в современных РСМ-технологиях ( $\tau \approx 75\text{--}80$  нс).

Однако в случае единичных нанокластеров чистых металлов все же не удалось в полной мере решить проблему четкого разделения процессов формирования аморфной и кристаллической структуры при разных уровнях отвода термической энергии, что соответствовало имитации разного значения электрического импульса при процессах SET (запись) и RESET (сброс) информации. Поэтому далее было принято решение сконцентрироваться на наиболее перспективных химических элементах Ag, Pt и Pd и в качестве второго этапа исследований произвести изучение нанокластеров некоторых сплавов данных металлов.

Так как серебро находится в намного более низкой ценовой категории, в сравнении с платиной и палладием, то в представленной работе для анализа были выбраны бинарные наночастицы (НЧ) Ag–Cu диаметром  $2.0 \leq D \leq 8.0$  нм. Процентное содержание атомов меди в имитируемых наночастицах находилось в пределах 10–50%. Так как имитировались наиболее важные для РСМ-методики процессы кристаллизации, то первичные НЧ были в расплавленном (аморфном) состоянии. Далее эти первичные НЧ подвергались процедуре охлаждения до комнатной температуры с разным темпом отвода термической энергии, соответствующим времени охлаждения  $\tau = 0.5, 1.5$  и 2.5 нс.

Полученные результаты оказались достаточно неожиданными по отношению к макроскопическим образцам. Так, при очень быстром охлаждении эвтектическое превращение в объемных сплавах Ag–Cu может быть подавлено, и фиксируется только одна фаза – твердый раствор с градиентированной кубической решеткой. На наноуровне ситуация оказывается несколько иной. Независимо от процентного содержания атомов меди (10–50%) в бинарных наночастицах Ag–Cu и их размера ( $2.0 \leq D \leq 8.0$  нм) при двух наибольших скоростях охлаждения ( $\tau = 0.5$  и 1.5 нс) всегда фиксировались НЧ только с разупорядоченным строением (рис. 1). Анализ “мгновенных” снимков НЧ на конечной стадии термической эволюции ( $T = 300$  К) показывает наличие нескольких важных тенденций:

1. Атомы Ag выдавливаются из центра Ag–Cu НЧ, преимущественно к ее поверхности.
2. Четко сформированного медного ядра в центре Ag–Cu НЧ не наблюдается. Атомы Cu распределены в пределах достаточно широкого объема, образуя в нем смесь атомов различного сорта.
3. Из-за отсутствия явного ядрооболочечного вида НЧ атомы Ag и атомы Cu не могут образовывать собственные кристаллические подрешетки,



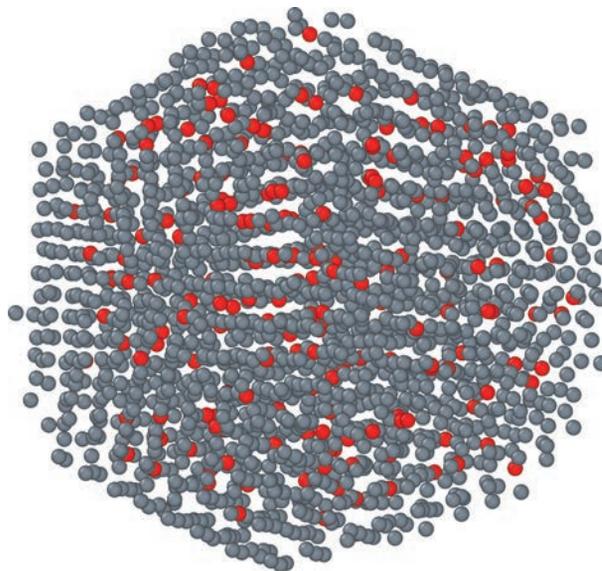
**Рис. 2.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$  диаметром  $D = 2.0$  нм икосаэдрического строения, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время  $\tau = 2.5$  нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди (on line).

из-за чего внутреннее строение бинарных  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ, при высоких темпах отвода термической энергии всегда является аморфным.

4. Наночастицы сплава  $\text{Ag}-\text{Cu}$ , в пределах рассмотренных размеров ( $2.0 \leq D \leq 8.0$  нм), сохраняют первоначально заданную сферическую форму.

По результатам, полученным нами при времени охлаждения  $\tau = 2.5$  нс, также можно отметить ряд закономерностей. Так, при относительно большом проценте содержания атомов меди ( $\geq 20\%$ ) в бинарных наночастицах  $\text{Ag}-\text{Cu}$ , внешний вид и внутреннее строение НЧ полностью идентичны характеристикам НЧ, рассмотренным выше в случаях более высоких темпов отвода термической энергии. Т. е. на конечном этапе фиксируется сферическая наночастица с отсутствием кристаллографически упорядоченного расположения атомов. Но если рассмотреть случай минимального легирования НЧ серебра атомами меди ( $\approx 10\%$ ), то ситуация значительно изменяется, причем имеется явно выраженный размерный эффект. В [15] было найдено, что очень низкие уровни легирования медью (несколько процентов) могут вызывать переход  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ диаметром  $D = 3.0-5.0$  нм от ГЦК к икосаэдрическому ( $Ih$ ) строению.

Похожая тенденция была обнаружена и подтверждена при нашем МД-исследовании, правда с некоторыми ограничениями. В ансамбле  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ диаметра  $D = 2.0$  нм даже при максимальном

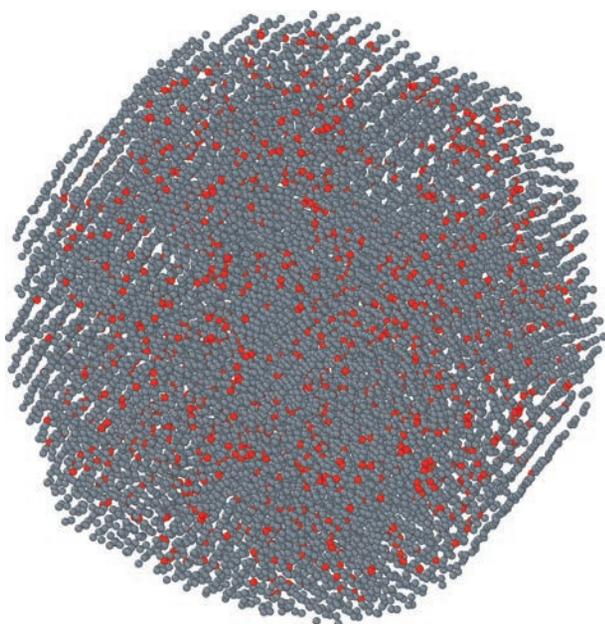


**Рис. 3.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$  диаметром  $D = 4.0$  нм с частичной ГЦК-структурой, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время  $\tau = 2.5$  нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди (on line).

времени охлаждения  $\tau = 2.5$  нс около 70% НЧ были найдены на конечном этапе моделирования с разупорядоченным строением. Оставшиеся 30% наночастиц действительно обладали икосаэдрической структурой (рис. 2). Т. е., действительно, при малых уровнях легирования медью в НЧ  $\text{Ag}-\text{Cu}$  возможно образование пятичастичной симметрии, но не всегда, а только при достаточно медленном протекании процесса охлаждения. Переход ГЦК  $\rightarrow Ih$  обнаружен не был, так как образование наночастиц у нас происходило из расплава.

Рассмотренный нами ансамбль был меньше размеров ансамблей, изученных в [10], и это могло внести какие-то особенности в результаты проведенного МД-моделирования. Поэтому далее для исследования был взят ансамбль наночастиц  $\text{Ag}-\text{Cu}$  диаметром  $D = 4.0$  нм. Первое, что было замечено при анализе полученных результатов, это резкое сокращение процента наночастиц при комнатной температуре, находящихся в аморфном или квазиаморфном состоянии. Если при  $D = 2.0$  нм таких частиц было примерно 70%, то при  $D = 4.0$  нм уже только около 40%. Из частиц, обладавших кристаллическим строением, примерно 30% было с пятичастичной симметрией ( $Ih$ ,  $Dh$ ), оставшиеся обладали ГЦК-строением, характерным для очень быстро охлажденных макроскопических образцов сплава  $\text{Ag}-\text{Cu}$  (рис. 3).

Подобная тенденция прослеживается и далее при еще большем увеличении диаметра изучаемых бинарных наночастиц. Так, при  $D = 6.0$  нм и времени охлаждения  $\tau = 2.5$  нс  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ в разу-



**Рис. 4.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$  диаметром  $D = 8.0$  нм с ГЦК-структурой, полученная при охлаждении из расплава к комнатной температуре за время  $\tau = 2.5$  нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди (on line).

порядоченном состоянии зафиксировано не было. Т.е. все моделируемые наночастицы при таких условиях уже успевали произвести реорганизацию своего внутреннего строения в направлении формирования либо икосаэдрической политипной модификации ( $\approx 20\%$ ), либо в направлении образования ГЦК-фазы, обсуждалось выше.

Последний изученный ансамбль бинарных наночастиц  $\text{Ag}-\text{Cu}$  имел диаметром  $D = 8.0$  нм, и в нем при времени охлаждения  $\tau = 2.5$  нс, все НЧ на конечной стадии моделирования ( $T = 300$  К) также обладали не эвтектическим, а преимущественно однофазным ГЦК-строением (рис. 4). Таким образом, можно констатировать, что, видимо,  $D = 8.0$  нм для  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ является тем размерным пределом, начиная с которого проявляется макроскопический эффект стабилизации не свойственного для эвтектического сплава однофазного ГЦК-строения при условии очень быстрой закалки образца. Можно только предположить, что с дальнейшим ростом диаметра  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ возможно появление данного эффекта и при больших скоростях отвода тепловой энергии (например, при  $\tau = 1.5$  нс), но доказательство этой гипотезы лежит за пределами технических возможностей проводимого МД-моделирования, так как потребует неоправданно много расчетного времени.

Полученные результаты можно объяснить с точки зрения анализа химического состава наночастиц. Если рассматривать достаточно большие

$\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ ( $D \approx 30$  нм), то в [16] было установлено, что в процессе кристаллизации частицы  $\text{Ag}-\text{Cu}$  формируются как композиты: часть серебра – часть меди, причем части  $\text{Ag}$  и  $\text{Cu}$  обязательно контактируют друг с другом. Причина этого заключается в эвтектической природе соединения  $\text{Ag}-\text{Cu}$ , из-за чего для макроскопических систем наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов. Эвтектическая точка этой бинарной системы отвечает содержанию меди 28.5 вес. % и температуре  $779^\circ\text{C}$ . При этой температуре в серебре растворяется 8.8 весовых процента меди ( $\alpha$ - твердый раствор на основе серебра, содержащий медь), а в меди – 8 вес. % серебра ( $P$ -твердый раствор на основе меди, содержащий серебро).

В макроскопическом сплаве состава 71.5 вес. %  $\text{Ag}$  и 28.5 вес. %  $\text{Cu}$  образуется эвтектическая структура, представляющая собой механическую смесь  $\alpha$ - и  $P$ -фаз. При понижении температуры взаимная растворимость компонентов резко снижается: при комнатной температуре растворимость меди в серебре не превышает 0.1 вес. %, а серебра в меди – 0.06 вес. %. Структура доэвтектических сплавов, содержащих более 71.5 вес. % серебра, состоит из содержащих медь первичных кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора, окруженных эвтектикой. Структура заэвтектических сплавов, содержащих менее 71.5 вес. % серебра, состоит из содержащих серебро первичных кристаллов  $P$ -твердого раствора, окруженных эвтектикой.

Состав бинарных частиц  $\text{Ag}-\text{Cu}$  в [16] примерно соответствовал соединению  $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ . Из-за этого при охлаждении до комнатной температуры в  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ произошло выделение  $\alpha$ - и  $P$ -фаз в виде частей с преобладающим содержанием серебра и с преобладающим содержанием меди соответственно. Таким образом, структура практически любой  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ в [16] состояла из двух фаз, из-за чего внешний вид наночастиц был очень далек от сферической формы.

Таким образом, достаточно большие  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ кристаллизуются по макроскопическому эвтектическому механизму, требующему большого времени [16]. Скорость кристаллизации РСМ зависит от объема изначально аморфного материала и кинетики самого процесса, характерной для используемого материала с фазовым переходом, которые сильно зависят от температуры и, в нашем случае, от химического состава. Кинетика кристаллизации  $\text{Ag}-\text{Cu}$  НЧ в случае больших размеров ( $D \approx 30$  нм) и большого содержания атомов меди может быть связана с зародышеобразованием условно серебрянных и медных частей. Такой процесс имеет явно выраженный диффузионный характер и протекает достаточно долго, что недопустимо с точки зрения развития РСМ-технологий.

Если же рассматривать Ag–Cu НЧ в диапазоне размеров до 10 нм, то здесь эвтектический механизм работает иначе. Так при больших скоростях отвода термической энергии атомы Ag и Cu не могут образовать собственные кристаллические подрешетки, или выделиться в виде отдельных фаз, из-за чего внутреннее строение бинарных Ag–Cu НЧ при любом составе всегда является аморфным. То есть при моделируемых заданных нами в достаточно широких пределах темпах охлаждения происходит полная стабилизация разупорядоченного строения, имеющая уже не случайный характер, а определяемая особенностями построения эвтектических сплавов.

В случае необходимости иметь в ходе более медленного отвода термической энергии явно выраженное кристаллическое строение, достаточно использовать слабое легирование НЧ серебра медью, например целевой состав  $Ag_{90}Cu_{10}$ . Такое малое количество внедренных атомов меди не позволяет в полной мере использовать эвтектический механизм построения внутренней структуры НЧ. Наблюдается лишь слабое вытеснение атомов серебра к поверхности и некое разрыхление ядра наночастицы из-за меньшего размера атомов меди. Здесь можно отметить, что наличие в одном нанокластере атомов с существенным различием эффективного диаметра взаимодействия может значительно облегчить процессы диффузионного изменения строения НЧ, что и может привести к формированию наблюдаемой у нас икосаэдрической фазы. Когда размер наночастицы значительно повышается, общее искажение кристаллической решетки уменьшается, и увеличивается вероятность формирования ГЦК-структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Носители памяти на основе явления обратимого фазового перехода уже прошли этап превращения в новую экспериментальную технологию и сегодня начинают играть важную роль на рынке коммерческих изделий. Повышенный интерес к исследованиям в этой области дают возможность дальнейшего развития РСМ-методик, что делает РСМ-ячейки памяти подходящими кандидатами для цифровых приложений следующего поколения. Поиск новых сплавов с фазовым переходом (например, не халькогенидных материалов) и новая физика процессов находятся еще в стадии изучения, но именно они могут открыть новые пути к решению таких важных проблем как снижение потребления тока, повышение скорости записи информации, стабилизации аморфного строения и переходу к масштабу устройств в единицы нанометров. Данный процесс дальнейшей оптимизации РСМ-материала с целью достижения высокопроизводительных запоминающих устройств высокой плотности размещения дол-

жен, прежде всего, поддерживаться проектированием материалов ячеек РСМ-памяти.

Типичная ячейка РСМ должна быть сконструирована таким образом, чтобы объем материала с фазовым переходом, который необходимо расплавить и охладить до аморфного состояния, был сведен к минимуму. Таким образом, ток, необходимый для записи, уменьшается, что делает ячейку памяти более эффективной. Структуры ячеек РСМ обычно делятся на две категории: ячейки с минимизированным контактом, которые контролируют поперечное сечение размером одного из электродов, и ячейки с минимальным объемом или замкнутые ячейки, которые минимизируют объем самого материала с фазовым переходом внутри ячейки.

В представленной работе был рассмотрен второй подход, а именно поиск путей уменьшения объема РСМ-материала в самой ячейке памяти. Для этого была применена новая методика, заключающаяся в анализе возможности применения в качестве материала ячейки РСМ-памяти наночастиц бинарного сплава Ag–Cu. Было показано, что в этом случае удастся уменьшить размер одной ячейки до 6–8 нм, сократить время записи информации до 2.5 нс и впервые на основе эвтектического подхода добиться устойчивости аморфного и кристаллического строения при разном темпе отвода термической энергии. Понятно, что предложенная идея находится еще на самой ранней стадии своего развития и проверки, в том числе экспериментальной, но подход, заключающийся в использовании особенностей эвтектических сплавов, выглядит очень многообещающим.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R.O. Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys // *Physical Review B*. 2020. V. 101. P. 024103.
2. Gallo M.L. and Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. P. 213002 (27 pp.).
3. Лазаренко П.И., Козюхин С.А., Шерченков А.А., Бабич А.В., Тимошенко С.П., Громов Д.Г., Заболотская А.В., Козик В.В. Электрофизические свойства тонких пленок системы Ge–Sb–Te для устройств фазовой памяти // *Изв. вузов. Физика*. 2016. Т. 59. № 9. С. 80–86.
4. Navarro G., Bourgeois G., Kluge J., Serra A. L., Verdy A., Garrione J., Cyrille M.C., Bernier N., Jannaud A., Sabbione C., Bernard M., Nolot E., Fillot F., Noé P., Fellouh L., Rodriguez G., Beugin V., Cueto O., Castellani N., Coignus, Delaye V., Socquet-Clerc C., Magis T., Boixa-

- deras C.J., Barnola S. and Nowak E.* Phase-Change Memory: Performance, Roles and Challenges // 2018 IEEE International Memory Workshop (IMW). May 2018. Kyoto, Japan. cea-02185419
5. *Aryana K., Gaskins J.T., Nag J., Stewart D.A., Bai Zh., Mukhopadhyay S., Read J.C., Olson D.H., Hoglund E.R., Howe J.M., Giri A., Grobis M.K. & Hopkins P.E.* Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices // Nature Communications. 2021. V.12. Article number: 774.
  6. *Liu Y.-T., Li X.-B., Zheng H., Chen N.-K., Wang X.-P., Zhang X.-L., Sun H.-B., Zhang Sh.* High-Throughput Screening for Phase-Change Memory Materials // Advanced Funct. Mater. 2021. P. 2009803. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009803>
  7. *Xu M., Qiao Ch., Xue K.-H., Tong H., Cheng X., Wang S., Wang C.-Zh., Ho K.-M., Xu M., Miao X.* Polymorphism in  $K_2Sb_8Se_{13}$  for multi-level phase-change memory // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 6364.
  8. *Mazzone G., Rosato V., Pintore M., Delogu F., Demontis P.F., Suffritti G.B.* Molecular-dynamics calculations of thermodynamic properties of metastable alloys // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V. 55. P. 837–842.
  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 // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. № 1. art. no. 015012. 7 p. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
  11. *Pang T.* An introduction to computational physics. University Press, Cambridge, 2006.
  12. *Tominaga J., Kolobov A.V., Fons P.J., Wang X., Saito Y., Nakano T., Hase M., Murakami S., Herfort J., Takagaki Y.* Giant multiferroic effects in topological  $GeTe-Sb_2Te_3$  superlattices // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. P. 014402.
  13. *Редель Л.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я., Замулин И.С., Головенько Ж.В.* Анализ возможности применения нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd при процессах записи информации // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 399–408.
  14. *Башкова Д.А., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Редель Л.В.* Применение наночастиц серебра в качестве ячеек фазо-изменяемой памяти // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15. № 3. С. 313–319.
  15. *Panizon E., Bochicchio D., Rossi G. and Ferrando R.* Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3354.
  16. *Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu., Yeritsyan G.S., Shaman Yu.P., Kitsyuk E.P., Tarasov A., Shtyka O., Ciesielski R., Gromov D.G.* SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation // Optical Materials: X. 2020. V. 7. P. 100055.

## Use of Eutectic Effects in the Possible Creation of PCM Memory Cells on the Basis Ag–Cu Nanoclusters

D. A. Ryzhkova<sup>1</sup>, S. L. Gafner<sup>1</sup>, and Yu. Ya. Gafner<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Khakassian State University named after N. F. Katanov, Abakan, 655017 Russia*

*\*e-mail: ygafner@khsu.ru*

**Abstract**—An attractive direction in the development of nanoelectronics is the development of a new generation of non-volatile storage devices, namely, electric phase memory or PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). However, there are a number of unresolved problems here, such as: the stability of the amorphous phase, high power consumption, long information recording time, etc. In order to resolve these contradictions, a new approach was proposed, which consists in the use of Ag–Cu binary alloy nanoparticles as PC-RAM cells. To this end, the molecular dynamics method was used to study the processes of structuring of nanoparticles of this alloy with a size  $D = 2–10$  nm of various target compositions with a variation in the rate of removal of thermal energy. Criteria for the stability of the amorphous and crystalline structure were evaluated, and conclusions were drawn about the target composition and size of nanoparticles suitable for creating phase-change memory cells. It was shown that in the case of the use of nanoparticles of the binary Ag–Cu alloy, it is possible to reduce the size of one cell to 6–8 nm, reduce the time of recording information to 2.5 ns, and, for the first time, based on the eutectic approach, achieve the stability of the amorphous and crystalline structure at different rates of thermal energy removal.

**Keywords:** nanoclusters, silver, copper, crystallization, structure, computer simulation, tight-binding, memory cells