

16,01

Анализ возможности использования нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd для записи информации

© Л.В. Редель, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер[¶], И.С. Замулин, Ж.В. Головенько

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
Абакан, Россия

[¶] E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2016 г.
В окончательной редакции 24 июня 2016 г.)

Изучена возможность использования единичных нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd в качестве битов информации в устройствах памяти нового поколения, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя. Для этого на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ–SMA проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования из расплава наночастиц данных металлов диаметром до 10 nm. Исследовано влияние различных условий кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd. Проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров. Проведено сравнение полученных закономерностей для наночастиц меди, никеля, золота, платины и палладия одинаковой величины. Сделан вывод, что из исследуемых металлов лучшим материалом для создания элементов памяти, основанной на фазовых переходах, являются нанокластеры платины с диаметром $D > 8$ nm.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-48-190182).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44070.130

1. Введение

Возникновение многих нанотехнологий, как впрочем в большой степени и самой нанофизики в ее современном понимании, стало естественным эволюционным ответом на ограниченную возможность решения многих сложных технических проблем методами и подходами, типичными для микроэлектроники. Поэтому именно микроэлектроника (наноэлектроника) являлась и до сих пор является одной из крупнейших сфер потребления большинства созданных к настоящему моменту нанопродуктов. И нет ничего удивительного в том, что почти все полученные в нанофизике результаты прежде всего тестируются на предмет перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи и других электронных устройствах различного уровня.

Поскольку наноэлектроника сейчас находится на переднем крае науки, именно перед ней ставятся самые грандиозные задачи, решение которых возможно только при использовании комплексного подхода, требующего объединения усилий физиков, химиков, специалистов по электронике и моделированию. Одной из таких типичных задач является задача скачкообразного развития технических характеристик долговременных запоминающих устройств, предназначенных для накопления и хранения информации в течение длительного времени без энергопотребления. При этом с технической точки зрения наиболее интересны решения, допускающие многократную перезапись информации. Большинство имеющихся сейчас устройств подобного типа имеет двумерный доступ к информационным массивам, т.е. носитель выполнен в виде диска, а записывающая головка может быстро

перемещаться вдоль его радиуса. Нет никаких сомнений в том, что в ближайшем будущем плотность записи будет стремительно нарастать, а требования к отдельным элементам системы значительно ужесточаться.

С точки зрения эволюции систем хранения информации наибольший интерес представляют магнитные, оптические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых при записи, что определяет и соответствующие технические решения. Мы рассмотрим только один из способов, а именно методику записи информации с использованием систем, изменяющих фазовое состояние носителя (phase-change memory — PCM) [1]. Основная идея заключается в том, чтобы локально изменять фазовое состояние материала носителя, сохранять эту фазу сколь угодно долго, многократно обнаруживать и считывать записанный бит и при необходимости стирать его, т.е. возвращать материал в исходное фазовое состояние.

Наиболее удобным для этого фазовым переходом является переход из кристаллического состояния в аморфное, хотя возможны и другие варианты. Принцип действия PCM основан на том, что некоторые материалы под действием внешних факторов (например, повышенная температура) способны достаточно быстро менять фазу своего стабильного состояния. На текущий момент в качестве такого материала используется халькогенид на основе сплава GeSbTe, который при нагревании может переходить из аморфного состояния в кристаллическое, и наоборот [2].

Процесс записи PCM построен на том, что при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя, находящегося в

кристаллическом состоянии, до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка с типичным сейчас размером около 100 nm начинает резко падать со скоростью отвода тепла в окружающие холодные слои материала более 10^9 K/s. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок переходит в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким образом происходит запись одного бита информации.

Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дождаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую. Однако очень немногие материалы обладают всеми необходимыми для этого свойствами, т.е. способностью сохранять аморфное состояние при комнатной температуре длительное время, плавиться и рекристаллизоваться в течение малого промежутка времени (порядка нескольких наносекунд) и т.д. В используемом на текущий момент для данной цели сплаве GeSbTe все основные процессы записи или уничтожения информации составляют порядка 10 ns при достигаемой плотности записи ~ 100 MB/cm² [3]. Дальнейшая эволюция данной методики создания энергонезависимых массивов информации требует иных технических решений, в частности уменьшения области носителя, предназначенного для хранения одного бита, до нескольких нанометров и сокращения времени доступа. Однако для этого в первую очередь необходимо детальное исследование процессов, происходящих при записи информации в таком малом объеме и временном интервале.

Исходя из всего отмеченного выше, основной целью настоящей работы является подробное изучение возможности использования металлических кластеров в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя. В качестве объектов исследования выбраны кластеры меди, никеля, золота, платины и палладия, так как именно кластеры данных металлов сейчас успешно синтезируются различными физико-химическими методами.

2. Компьютерная модель

Внутреннее строение кластеров играет решающую роль в разработке технологии создания новейших источников информации с изменением фазового состояния носителя, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями [4]. Из-за практически полного отсутствия достоверных экспериментальных данных по определению структуры единичных кластеров малого размера (единицы нанометров) многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации [5]. Исходя из этого нами было проведено компьютерное

моделирование процессов формирования структуры кластеров исследуемых металлов при условии сверхбыстрой закалки с целью определения имеющихся базисных закономерностей и анализа возникающих различий.

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. R. Meyer (Universität Duisburg, Germany) и основанная на методе молекулярной динамики (МД). На наш взгляд, данный метод является наиболее подходящим для решения поставленной задачи — моделирования 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 некоторых других неспособны в полной мере решить поставленную задачу.

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи TB-SMA [6] с фиксированным радиусом обрезания до пятой координационной сферы включительно. 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 ГЦК- и ГПУ-металлов.

Потенциалы [6] очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в поликристаллическом состоянии и прошли детальную успешную проверку по многим показателям. Однако, несмотря на то что потенциалы [6] довольно часто используются и при моделировании нанокластеров различных металлов, применимость их в этом случае все же не является бесспорной. Поэтому первоначально был произведен анализ возможности качественно и количественно описывать единичные наночастицы с помощью потенциалов [6]. В качестве теста данная схема представления потенциальной энергии проверялась по различным термодинамическим характеристикам кластеров исследуемых металлов, таким как температуры плавления и кристаллизации, ширина области гистерезиса, его сходимости в области малых кластеров, энергия связи, теплоемкость и т.д.

В целом на основе анализа наших данных и данных других авторов можно сделать вывод, что потенциалы Клери и Розато [6] вполне удовлетворительно на качественном и количественном уровне описывают поведение металлических ГЦК-кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования ряда термодинамических величин с использованием других многочастичных потенциалов не превысили 3–5%.

Температура в процессе моделирования определялась через среднюю кинетическую энергию атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле [7] с шагом по времени $h = 2$ fs. Точки плавления

и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода.

Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался по линии постоянной энергии E (микростатистический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [8], что позволяло моделировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

3. Роль скорости охлаждения при процессах структурообразования

С целью изучения влияния кинетических факторов на формирование структуры кластеров никеля, меди, золота, платины и палладия проводилось моделирование процесса плавления наночастиц данных металлов различного размера с последующим их охлаждением до перехода в кристаллическую фазу. Для того чтобы минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей ее средой, рассматривались так называемые „свободные“ кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами (термостат Андерсена), и не взаимодействующие с подложкой.

На первом этапе моделирования с целью полного разрушения дальнего порядка кластеры были нагреты до температур порядка 1500–1800 К, что существенно превышало их температуры плавления. На втором этапе компьютерного анализа процессов формирования кластерной структуры имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния металлических кластеров к комнатной температуре $T = 300$ К с некоторыми фиксированными скоростями без выдержки кластеров при промежуточных температурах. Моделируемая скорость охлаждения соответствовала той скорости отвода тепловой энергии, которая технически уже существует в устройствах памяти с изменением фазового состояния носителя, или несколько превышала ее.

Для обработки результатов моделирования применялась функция радиального распределения и проводился статистический анализ структур кластеров с использованием метода анализа общих соседей (common neighbour analysis — CNA) [9]. Процентная вероятность реализации той или иной структуры означает, что такой структурой целиком обладают M отдельных кластеров из рассмотренного при моделировании ансамбля из N кластеров одинакового размера.

3.1. Исследование структурообразования в нанокластерах Ni и Cu. Главным итогом моделирования оказалось то, что при охлаждении из расплавленного состояния нанокластеров никеля различного диаметра процесс формирования структуры при кристаллизации очень сильно зависел от скорости отвода тепловой энергии. В работе [10] методом компьютерного МД-моделирования уже был частично исследован вопрос структурного упорядочения, но в

расплавленном поликристаллическом никеле. Для этого была имитирована макроскопическая система при температурах, соответствующих жидкому ($T = 1850$ К) и переохлажденному ($T = 1600$ и 1430 К) состояниям. Анализ проводился сразу по нескольким параметрам: структурному фактору, угловому распределению связей и числу соседей в разных координационных сферах. Полученные в [10] данные свидетельствуют о том, что в расплавленном объемном Ni в большинстве случаев образуются области, соответствующие икосаэдрической и искаженной икосаэдрической фазам. Однако по мере переохлаждения системы ситуация становится более сложной и начинают проявляться другие структурные комбинации.

Анализ полученных нами данных по атомной динамике в наноразмерных кластерах показал, что для кластеров никеля, диаметр которых не превышает 2.8 nm, весьма наглядно прослеживается следующая тенденция: при времени охлаждения $t = 0.2$ ns в полученных структурах превалирует икосаэдрическая фаза (Ih). С увеличением времени охлаждения до $t = 2.0$ ns доля кластеров с икосаэдрическим расположением атомов равномерно уменьшается. Что касается конкуренции ГЦК (ГПУ)- и декаэдрических (Dh) фаз с уменьшением скорости охлаждения, то проведенные исследования свидетельствуют о влиянии в этом случае не только скорости охлаждения, но и размерных эффектов. Так, частота появления ГЦК ГПУ-структур плавно увеличивалась с ростом размера кластера (при соответствующем уменьшении доли Ih-конфигурации). И если для кластеров диаметром до 1.6 nm при времени протекания кристаллизации $t = 2$ ns формирование ГЦК (ГПУ)-структур не наблюдалось, то для наночастиц размером 2.5 nm доля образующейся ГЦК (ГПУ)-фазы достигала уже порядка 40%. Вероятность появления Ih-модификации при соответствующих размерах нанокластеров снизилась более чем в 2 раза (с 90 до 40%), так как для больших частиц оптимальной становится структура с плотной упаковкой (ГЦК или ГПУ).

При большой скорости отвода тепловой энергии (время охлаждения $t = 0.2$ ns) для кластеров никеля с $D < 2.8$ nm только в 10% проведенных экспериментов формировалась ГЦК-структура или смесь из ГЦК- и ГПУ-фаз. Здесь в основном происходит перестройка структуры кластеров в направлении икосаэдрической фазы. Наблюдаемая ситуация объясняется тем, что времени протекания процесса явно недостаточно для структурирования кластеров с ГЦК (ГПУ)-решеткой. Появление ГПУ-конфигурации было зафиксировано один раз при охлаждении нанокластера диаметром 2.5 nm ($N = 791$ атом) при времени охлаждения $t = 2.0$ ns (рис. 1). Отметим, что вероятность появления декаэдрической фазы, которую фактически можно рассматривать как промежуточную между ГЦК (ГПУ)- и Ih-фазами, для моделируемых нами кластеров при любой скорости охлаждения составляла 20–40%, постепенно увеличиваясь с ростом размера кластера.

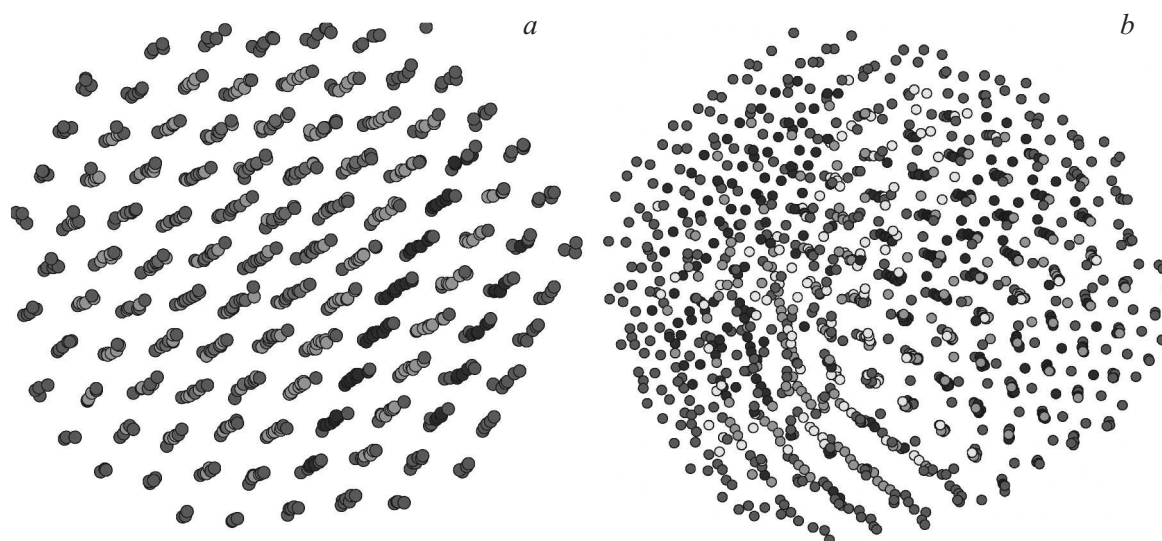


Рис. 1. *a*) Нанокластер Ni ($D = 2.5$ nm) с ГПУ-структурой. *b*) Аморфноподобная структура кластера Ni ($D = 2.9$ nm) с зародышем икосаэдрической фазы, полученная при охлаждении частицы от температуры 1500 до 300 К за время $t = 2$ ns.

Полученная закономерность нарушалась для кластеров с диаметром более 2.8 nm. Кластеры такого размера при большой скорости кристаллизации, соответствующей времени охлаждения от $T = 1500$ до 300 К в течение 0.2 ns, часто не успевают правильно реорганизовать атомное окружение для достижения состояния с минимально возможной энергией, из-за чего в значительной мере начинает проявляться аморфная фаза.

Так, при $D = 3.6$ nm в условиях плавного охлаждения аморфная модификация наблюдалась в 30%, а икосаэдрическая — только в 10% проведенных опытов. Однако уже при времени протекания процесса $t = 0.5$ ns аморфная фаза фиксировалась только в 10% случаев при росте вероятности формирования пятичастичной (икосаэдрической) симметрии в 3 раза. При наиболее медленно протекающей кристаллизации (время охлаждения $t = 2.0$ ns) аморфная структура уже не реализовалась, а икосаэдрическая встречалась в 40% случаев. Необходимо отметить, что во многих наблюдаемых аморфноподобных структурах образовывались зародыши Ih-фазы (рис. 1).

Просуммировав вероятность образования всех возможных кристаллических модификаций, формирующихся при охлаждении нанокластеров никеля, и сведя их в один параметр, получим более четкую зависимость вероятности образования пары кристаллическое строение—аморфное состояние от размера кластера Ni и времени охлаждения (рис. 2). На основе анализа данного рисунка можно сделать четкий вывод о том, что нанокластеры никеля не подходят на роль ячеек памяти с изменением фазового состояния носителя, так как при охлаждении из расплава здесь в большинстве случаев наблюдается образование различного рода кристаллических модификаций, а не требуемого аморфного состояния.

Для наночастиц Cu также имитировалась методика плавного охлаждения из расплава до комнатной температуры ($T = 300$ К) с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения. Аналогично случаю нанокластеров никеля процесс формирования структуры медных кластеров также очень сильно зависел от скорости охлаждения, а именно процент появления икосаэдрической фазы увеличивался равномерно с увеличением скорости охлаждения. Из полученных нами данных видно, что при времени охлаждения $t = 0.2$ ns в 5–10% проведенных экспериментов формировалась ГЦК-структура или смесь из ГЦК- и ГПУ-структур, а в 60–70% — икосаэдрическая фаза. При увеличении времени охлаждения до $t = 2$ ns вероятность появления ГЦК-модификации повышалась до 30–40%, а вероятность встретить кластер с икосаэдрической структурой снижалась в 2 раза (до 30%). Вероятность встретить кластер с Dh-симметрией при любой скорости охлаждения укладывалась в диапазон 20–30%.

Полученные нами результаты находятся в согласии с данными работы [11], в которой также был применен многочастичный потенциал Клери и Розато для исследования образца, содержащего 500 атомов меди, распределенных в кубической ячейке, с использованием периодических граничных условий. В этой работе изучалось влияние скорости охлаждения на формирование различных структурных модификаций. Несмотря на то что в [11] моделируемая скорость охлаждения Q различалась на два порядка ($Q_0 = 8.05 \cdot 10^{13}$ K/s, $Q_5 = 3.62 \cdot 10^{11}$ K/s), все же выбранные скорости охлаждения представляются неоправданно высокими и явно не могут быть реализованы имеющимися техническими средствами. Тем не менее проведенное моделирование ясно показывает роль условий охлаждения при образовании фиксированной структуры.

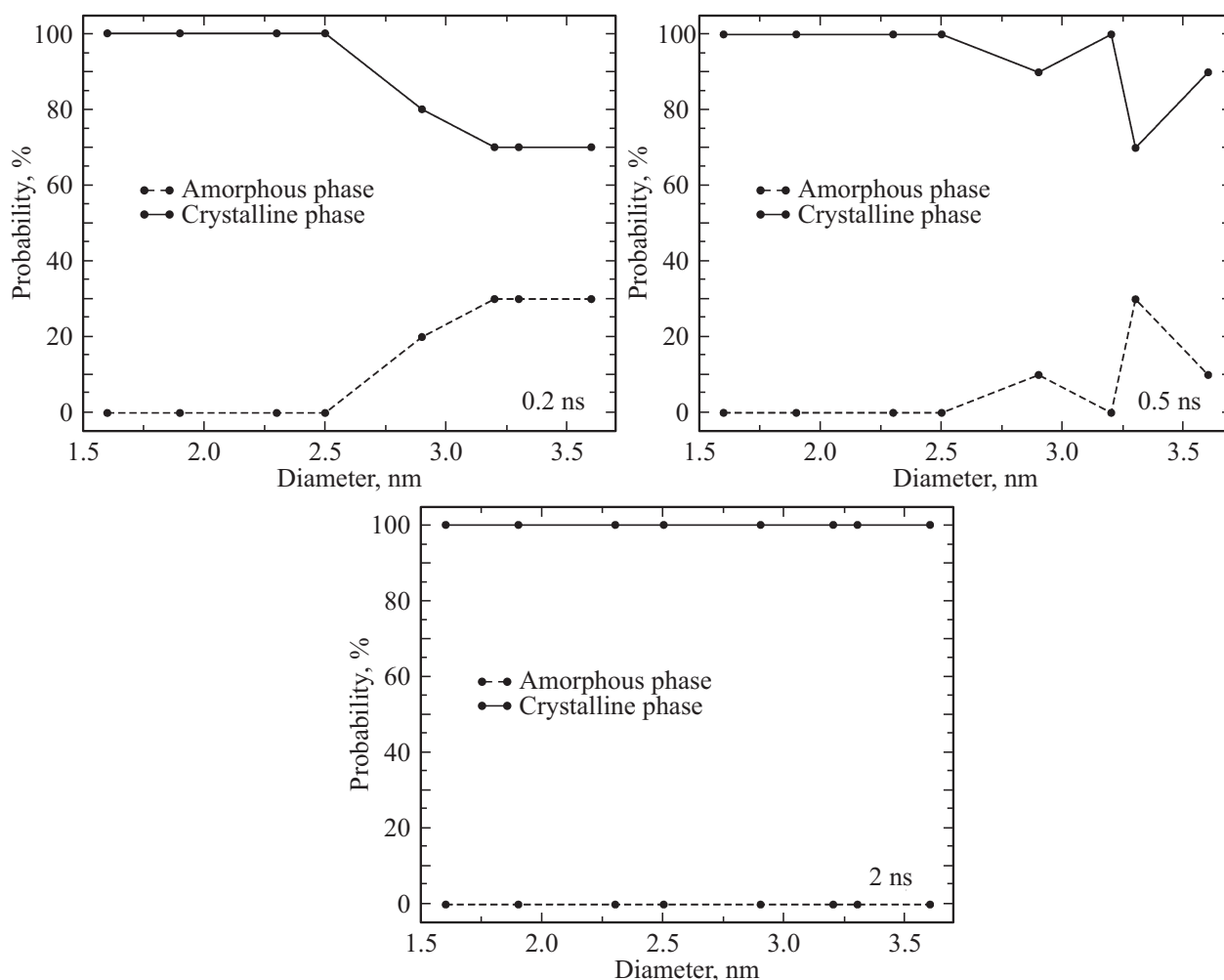


Рис. 2. Зависимость частоты появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения нанокластеров никеля различного размера.

На основе данных [11] можно сделать аналогичный нашему вывод о том, что при малой скорости охлаждения преимущественно формируется ГЦК-фаза, а при быстрой кристаллизации наблюдается значительный рост икосаэдрической структурной модификации. Также с ростом скорости охлаждения в моделируемом образце заметен значительный процент аморфных и дефектных структур. Что касается ГПУ-фазы, то оказалось невозможным однозначно определить влияние скорости охлаждения на ее развитие. Кроме того, в [11] было отмечено, что ГЦК- и ГПУ-структуры часто наблюдаются вместе, формируя общую структуру.

Модель плавного охлаждения (при постоянном числе атомов, давлении и энергии — NPE-ансамбль) малых металлических частиц позволяет сравнить результаты МД-моделирования для кластеров никеля с данными для наночастиц меди, полученными при аналогичных условиях. Сравнительный анализ результатов компьютерных экспериментов показывает наличие общих закономерностей в формировании внутренней структуры кластеров: при медленном протекании процесса кристал-

лизации формируются ГЦК(ГПУ)-структуры, в случае быстрого охлаждения формируется преимущественно икосаэдрическая фаза. Таким образом, на основе полученных нами результатов компьютерного моделирования можно сделать вывод о том, что нанокластеры никеля и меди не могут быть использованы в качестве ячеек памяти с изменением фазового состояния носителя.

3.2. Формирование структуры в нанокластерах золота. Исходя из физико-химических особенностей строения в случае нанокластеров золота моделирование процесса кристаллизации проводилось с увеличенным интервалом охлаждения от 0.2 до 4 ns. Полученные данные для частиц Au представлены на рис. 3. Основной наблюдаемой здесь тенденцией было явное увеличение процента появления аморфных структур с ростом скорости охлаждения, причем если для кластеров с диаметром до 2.4 nm этот процент был относительно невысок (10%), то для частиц размером 2.5–3.4 nm вероятность появления аморфных структур колебалась уже в интервале от 40 до 60%, а для более

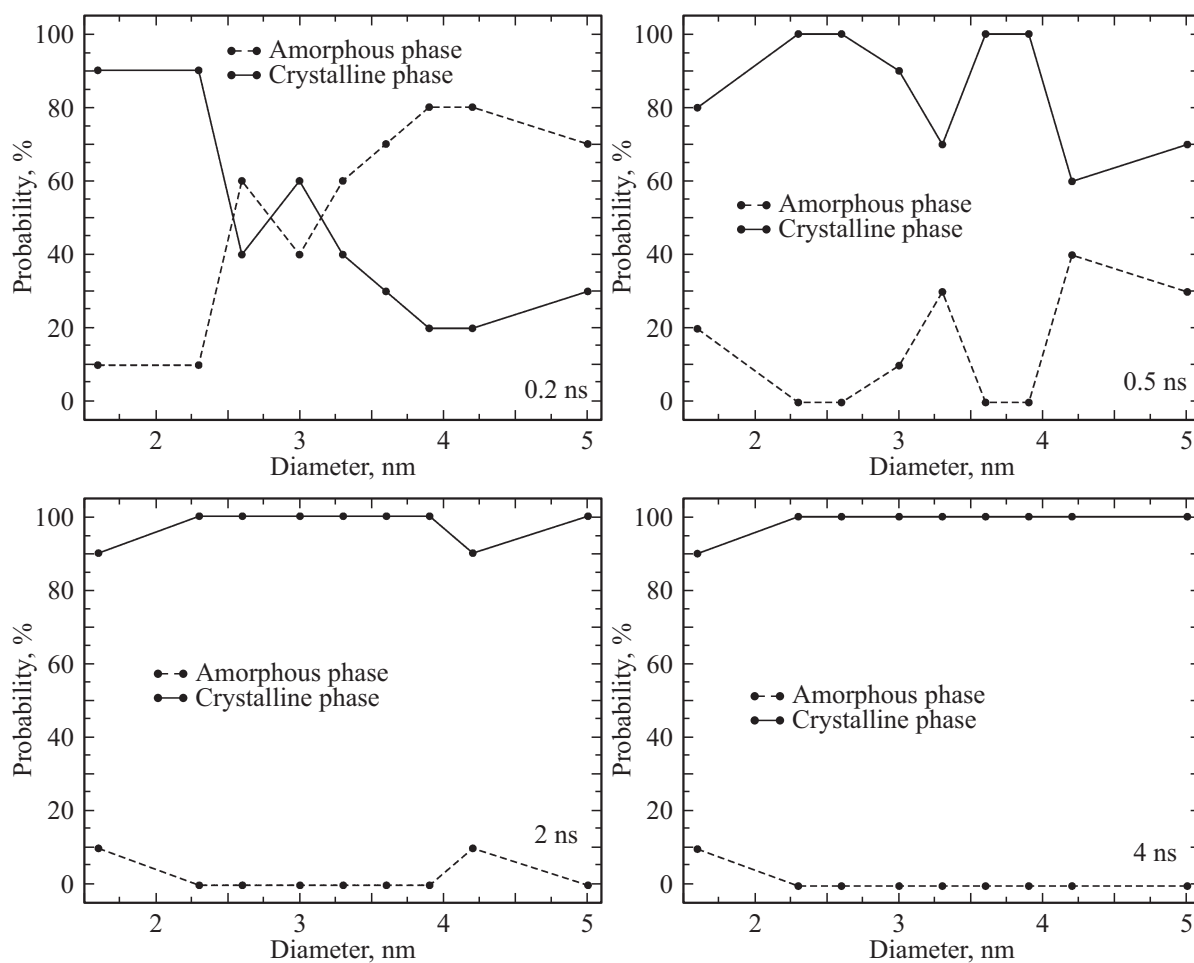


Рис. 3. Зависимость частоты появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения нанокластеров золота различного размера.

„содидных“ кластеров ($D > 4-5$ nm) увеличивалась до 80% ($t = 0.2$ ns).

Рассмотрим процентное соотношение появления различных структурных модификаций в процессе кристаллизации. Проведенные исследования свидетельствуют о явном влиянии здесь не только скорости охлаждения, но и уже отмеченных выше размерных эффектов. Сравнительный анализ полученных данных показал, что для кластеров, диаметр которых не превышает 3.0 nm, вероятность появления икосаэдрической фазы превалирует над остальными, составляя 50–60%, и практически не зависит от скорости охлаждения. При больших размерах кластеров весьма наглядно прослеживается следующая тенденция: с увеличением времени охлаждения от 0.2 до 4 ns доля кластеров с икосаэдрическим строением равномерно увеличивается.

Полученный вывод подтверждается данными работы [12], где с помощью МД-моделирования с использованием многочастичного потенциала взаимодействия имитировалась кристаллизация по методу Андерсена 603-, 1409- и 2624-атомных кластеров золота. В большинстве случаев при условии плавного охлаждения наночастиц

($D = 2.6-4.0$ nm) авторами [12] фиксировалась икосаэдрическая структура. Аналогичный вывод был сделан в [13] при изучении методом погруженного атома кластера золота из 1157 атомов ($D = 3.4$ nm). Кластер был охлажден из расплава со скоростью $3 \cdot 10^{11}$ K/s, и в 62% проведенных опытов в кластере Au_{1157} была обнаружена икосаэдрическая структура. В работе [14] также методом МД исследовался кластер из 10 179 атомов ($D = 8$ nm), охлаждаемый из расплава со скоростью 10^{11} K/s. Было определено, что в этом случае наиболее стабильной должна стать сложная структура, представляющая дефектный икосаэдр с вкраплением ГЦК-фаз.

Таким образом, можно сделать вывод, что рассмотренный в [14] кластер, по всей видимости, лежит в той области размеров, в которой при условии плавной кристаллизации с высокой скоростью икосаэдрическая структура перестает быть наиболее стабильной и сменяется ГЦК-строением. В другой работе этих же авторов [15] был проанализирован набор 923-, 1415-, 3871-, 10 179-атомных кластеров трех различных структур (икосаэдрической, дефектной икосаэдрической и аморфной), получаемых из расплава кристаллизацией с разными

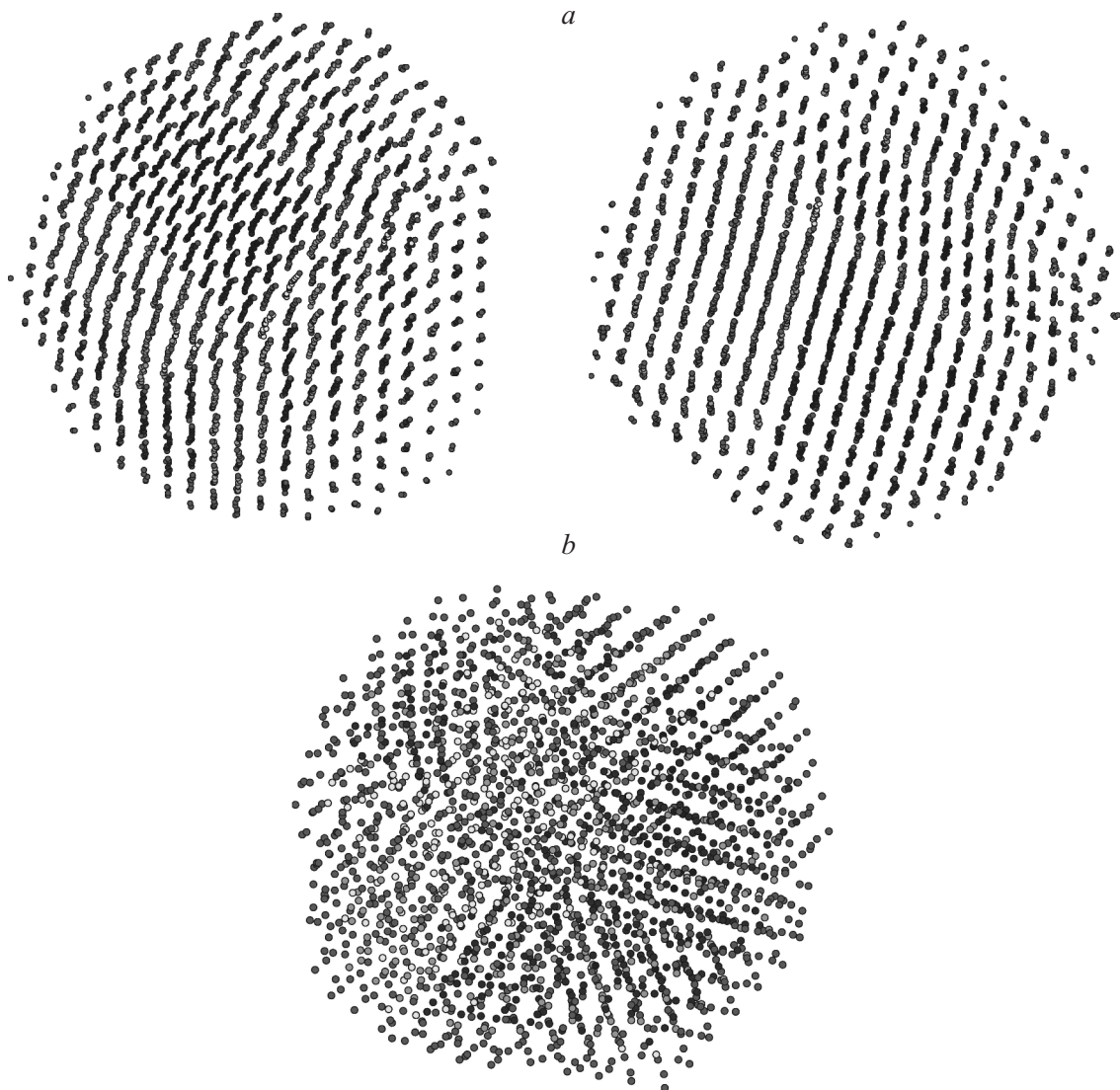


Рис. 4. *a*) Двойниковые структуры, получаемые при охлаждении нанокластеров золота ($D = 5$ nm). *b*) Конфигурация кластера Au ($D = 4.2$ nm), полученного при времени кристаллизации $t = 0.5$ ns.

ми скоростями, и было показано, что дефектная икосаэдрическая конфигурация обладает наименьшей энергией и, следовательно, является наиболее стабильной.

Исследовав зависимость процента появления икосаэдрической модификации от размера, мы также подтвердили тенденцию к его уменьшению с увеличением диаметра кластера при любой скорости охлаждения, но более отчетливо данный эффект просматривается при меньшем времени перехода к заданной конечной температуре. Вероятность возникающих в процессе моделирования кристаллизации декаэдров была оценена нами в пределах от 10 до 25%, а ГЦК (ГПУ)-структур — приблизительно 20%, что согласуется с оценкой [13] для кластера Au₁₁₅₇ (13 и 25% соответственно).

С технической точки зрения существенный интерес представляет также упорядоченность структуры получаемых кластеров. Типичная тенденция, определенная

нами при моделировании, заключается в том, что в случае малых кластеров ($D < 2.3$ nm) скорость охлаждения незначительно влияет на получаемую структуру. Однако для кластеров золота достаточно большого размера при малой скорости охлаждения уже можно получить частицу, имеющую расположение атомов, близкое к идеальному. Для кластеров такого размера, охлаждаемых достаточно быстро, можно отметить наличие различных значительных дефектов упаковки.

Для частиц золота размером до 2.3 nm все выбранные скорости охлаждения оказались достаточными для формирования плотноупакованной структуры. Однако существенным недостатком было большое количество дефектов, возникающих в процессе кристаллизации. Результаты компьютерного эксперимента показали, что подавляющее большинство формирующихся при кристаллизации нанокластеров золота имело дефекты упа-

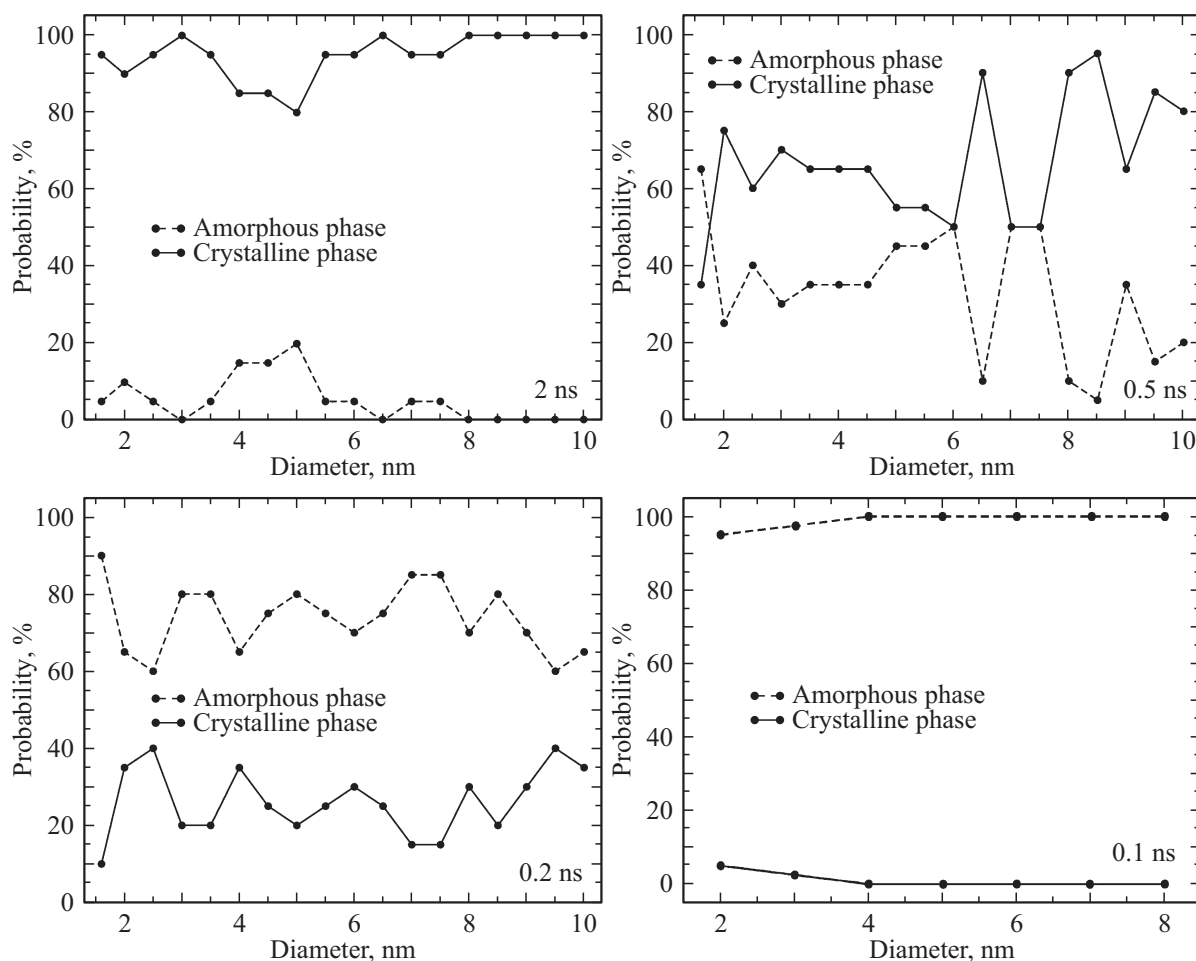


Рис. 5. Зависимость частоты появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения нанокластеров платины различного размера.

ковки. Из рассмотренных при комнатной температуре ~ 500 кластеров лишь малая часть обладала совершенной формой и структурой. Основными дефектами являлись двойниковые структуры и присутствовавшие в кластере несколько зародышей одной кристаллической модификации, что часто наблюдается экспериментально [16], а также полное (аморфноподобные кластеры) либо частичное отсутствие различимой структуры (рис. 4). Необходимо отметить, что такой эффект, как двойникование, возникает именно при кристаллизации, так как на поверхности жидкого кластера образуется несколько зародышей (часто икосаэдрического или декаэдрического строения), что не позволяет образовать единую структуру всего кластера.

Сравнительный анализ полученных результатов и данных по структурообразованию малых кластеров никеля и меди показал, что для них существуют общие закономерности в формировании структурных свойств, в то время как кластеры золота демонстрировали намного более сложное поведение, которое часто не согласовывалось с закономерностями, характерными для никелевых и медных частиц аналогичного размера. При-

чина такого расхождения, на наш взгляд, кроется в физико-химической природе золота, которое является достаточно мягким и пластичным материалом, что, несомненно, затрудняет образование идеального с точки зрения кристаллографии строения. Так, в отличие от золота у наночастиц Ni и Cu параметры потенциала показали более значительную величину взаимодействия, из-за чего в основном состоянии были найдены только упорядоченные структуры. Другие изомеры были отделены от них значительной энергетической щелью. В кластерах золота короткое межатомное взаимодействие между поверхностными атомами приводит к формированию разупорядоченных областей, которые и являются причиной образования самых различных структурных типов, однако, несмотря на это, в ходе проведения компьютерного эксперимента нам не удалось получить при кристаллизации нанокластеров золота четко выделенную аморфную фазу.

3.3. Анализ результатов охлаждения нанокластеров Pt и Pd. Моделирование нанокластеров Pt показало, что с увеличением времени охлаждения нанокластеров платины вероятность появления аморфной

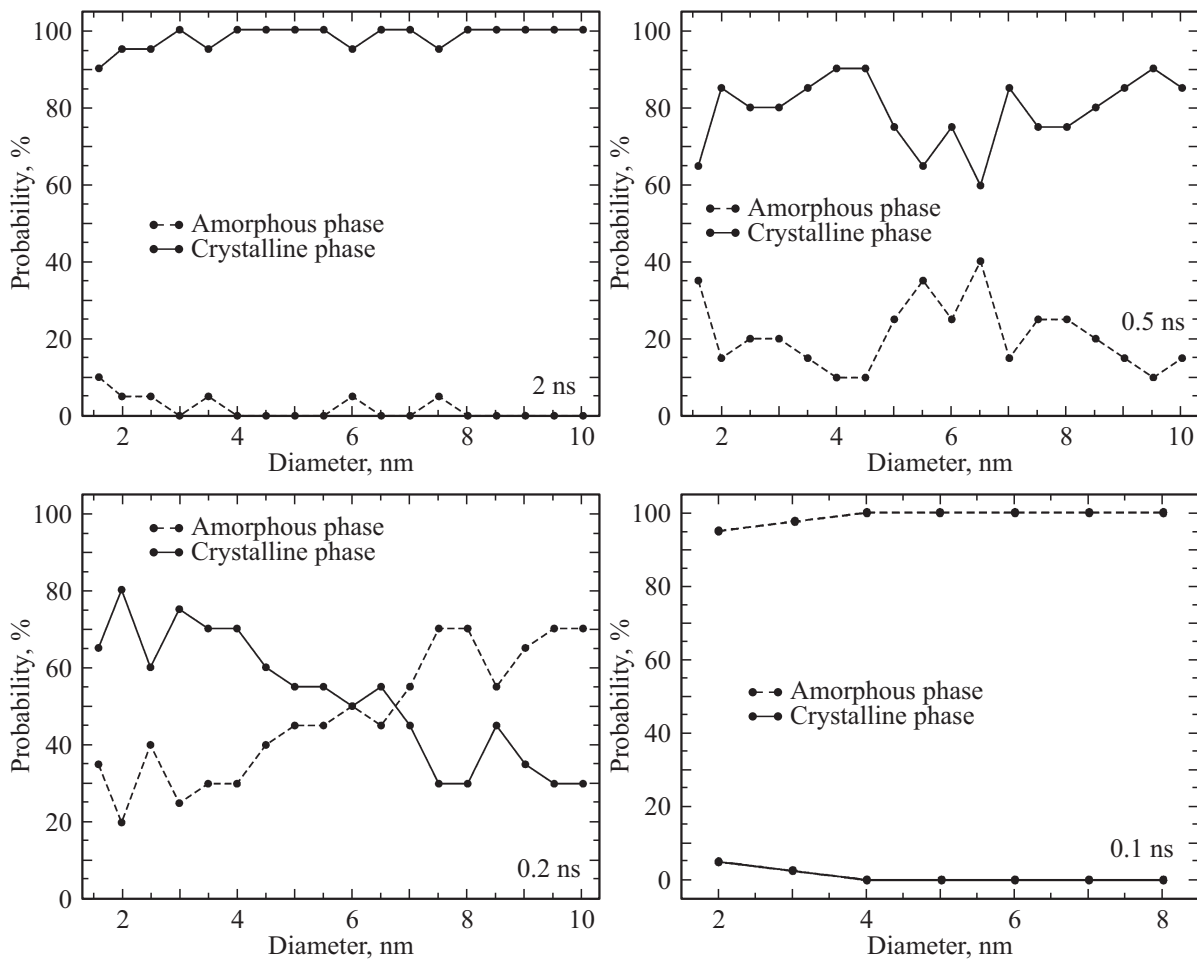


Рис. 6. Зависимость частоты появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения нанокластеров палладия различного размера.

фазы постепенно снижается, и при времени охлаждения 2 ns при больших диаметрах ($D > 8$ nm) данной фазы замечено не было (рис. 5). В случае самой большой из исследуемых нами скоростей ($t = 0.2$ ns) впервые присутствовало ярко выраженное разграничение между кристаллической и аморфной фазами во всем интервале исследуемых размеров наноструктур. Кроме того, если еще уменьшить время охлаждения наночастиц платины из расплава, например, до 0.1 ns, то можно добиться полного исчезновения кристаллической фазы. Данное утверждение было проверено для нанокластеров этого металла с диаметром частиц в 2–8 nm (рис. 5). В случае наночастиц Pt больше 4 nm включительно у всех исследуемых кластеров наблюдается формирование при охлаждении только аморфной фазы, а у наночастицы диаметром 2 nm данная фаза проявляется в 95% случаев. Таким образом, при подборе соответствующей скорости охлаждения наночастиц Pt можно регулировать их переход либо в кристаллическую структуру, либо в аморфную. Такое поведение нанокластеров платины может сделать их пригодными для использования в качестве ячеек памяти, основанной на фазовых переходах.

На рис. 6 представлены частоты образования кристаллической и аморфной фаз при разных скоростях охлаждения для нанокластеров Pd. Анализ результатов моделирования показал, что с увеличением времени охлаждения вероятность проявления аморфной фазы снижается, вплоть до почти полного исчезновения при $t = 2$ ns. Таким образом, если предположить возможность использования нанокластеров палладия в качестве ячеек памяти, основанной на фазовых переходах, то для получения кристаллической структуры необходимо охлаждать кластер до твердого состояния больше 2 ns. О возможности получения стабильной аморфной фазы судить сложно, моделирование наноструктур не выявило строго определенной скорости, выше которой наблюдалось бы почти полное отсутствие кристаллической структуры, как в нанокластерах платины.

Можно лишь утверждать, что при времени охлаждения 0.2 ns в наночастицах Pd диаметром от 7 до 10 nm вероятность формирования аморфной фазы достаточно высока. Так же как и в случае Pt, для наночастиц палладия было проведено компьютерное моделирование охлаждения до $T = 300$ K за время 0.1 ns (рис. 6). Исследование

показало, что при данном времени охлаждения в случае нанокластеров палладия диаметром более 4 nm в 100% опытов преобладающей фазой является аморфная. Таким образом, по результатам моделирования наноструктур палладия можно сделать вывод, что использование его в качестве элемента памяти, основанного на фазовых переходах, допустимо, но, так же как и в случае с платиной, только с ограничением размера элемента свыше 8 nm в диаметре. Анализ наноструктур Pt и Pd в качестве возможных ячеек памяти на фазовых переходах показал, что наночастицы платины все же лучше всего подходят на эту роль, так как демонстрируют более стабильное разграничение аморфной и кристаллической фаз при временах охлаждения $t = 0.1-0.2$ ns.

4. Заключение

В работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ–SMA были изучены процессы формирования внутреннего строения в нанокластерах меди, никеля, золота, платины и палладия при условии сверхбыстрой закалки, типичной для запоминающих устройств с изменением фазового состояния носителя информации. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК-наночастиц, которые затем подвергались процедуре охлаждения до комнатной температуры. Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций, и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, так же как и влияние скорости, с которой происходил отвод тепла.

Проведенное компьютерное МД-моделирование нанокластеров исследуемых металлов показало достаточно сложное и специфическое для каждого металла поведение кластерных структур при охлаждении. Сравнительный анализ результатов компьютерных экспериментов демонстрирует наличие общих закономерностей в формировании структуры кластеров меди и никеля. В то же время кластеры золота меньшего диаметра характеризовались намного более сложным поведением, которое часто не согласовывалось с закономерностями для никелевых и медных частиц аналогичного размера. Анализ результатов моделирования показал, что оптимальным материалом в качестве „сырья“ для элементов памяти, основанных на фазовых переходах, являются нанокластеры платины и палладия с диаметром $D > 8$ nm. Данные наноматериалы обладают достаточно хорошим разграничением между аморфным и кристаллическим состоянием при разных скоростях охлаждения, что не наблюдалось при моделировании наночастиц никеля, меди и золота.

Список литературы

- [1] H.-S.P. Wong, S. Raoux, S.B. Kim. Proc. IEEE **98**, 2201 (2010).
- [2] L.L. Andrea, J.W. Dirk. Phys. Status Solidi A **205**, 2281 (2008).
- [3] Ю.И. Головин. Введение в нанотехнику. Машиностроение, М. (2007). 496 с.
- [4] Ch.L. Cleveland, U. Landman, Th.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, P.W. Stephens, R.L. Whetten. Phys. Rev. Lett. **79**, 1873 (1997).
- [5] A.I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun, M.H. Rafailovich. J. Chem. Phys. **123**, 184 701 (2005).
- [6] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [7] T. Pang. An introduction to computational physics. University Press, Cambridge (2006). 385 p.
- [8] H.C. Andersen. J. Phys. Chem. **72**, 2384 (1980).
- [9] J.D. Honeycutt, H.C. Anderson. J. Chem. Phys. **91**, 4950 (1987).
- [10] G. Bertsch. Science **277**, 1619 (1997).
- [11] C.S. Liu, J. Xia, Z.G. Zhu, D.Y. Sun. J. Chem. Phys. **114**, 7506 (2001).
- [12] Y. Wang, S. Teitel, Ch. Dellago. J. Chem. Phys. **122**, 214 722 (2005).
- [13] Y. Chushak, L.S. Bartell. Eur. Phys. J. D **16**, 43 (2001).
- [14] Y.H. Chui, I.K. Snook, S.P. Russo. Phys. Rev. B **76**, 195 427 (2007).
- [15] Y.H. Chui, G. Grochola, I.K. Snook, S.P. Russo. Phys. Rev. B **75**, 033 404 (2007).
- [16] J. Cao, X. Hu, Z. Jiang, Z. Xiong. e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **7**, 134 (2009).