

для потенциала были взяты из работы [4], в которой подход Клери и Розато был доработан на случай исследуемого нами соединения.

При проведении компьютерных экспериментов в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры получаемые при вырезании из идеальной кристаллической решетки Pt, Pd или их сплава. Моделирование нагрева осуществлялось в рамках канонического ансамбля, основанного на взаимодействии с термостатом Нозе [5]. В процессе моделирования температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитываемой на основе скоростного алгоритма Верле [6] с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы в кластерах определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры. Структурирование малых металлических частиц из жидкой фазы исследовалось по линии постоянной энергии E (микрочанонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [7], что позволяло имитировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

Анализ процессов структурообразования наносплава Pt-Pd

Стоимость драгоценных металлов, будь то платина или палладий, достаточно высока. Кроме того, получение чистого металла без примеси технически тоже является сложной процедурой. Оптимальным вариантом для использования в качестве ячеек РСМ памяти, по нашим данным, является платина, но и палладий дал достаточно хорошие результаты в сравнении с золотом, никелем и медью [8]. Кроме того, рыночная стоимость палладия ниже платины примерно на 40%. Таким образом, нами была поставлена задача по анализу применимости сплава Pd-Pt с разным процентным содержанием в нем атомов платины в роли ячеек РСМ памяти.

Для получения таких систем в изначально химически чистый кластер в определенной пропорции добавляют атомы других элементов. При этом и экспериментальные и теоретические данные демонстрируют значительные изменения в термодинамике и процессах структурообразования нанокластеров даже в случае добавления в них только одного примесного атома [9]. Анализ результатов моделирования также показал, что даже при незначительном добавлении в кластер примеси, результат достаточно сильно отличается от данных полученных для химически чистых металлов.

Так, например, в случае нанокластеров Pt вероятность формирования аморфного строения колеблется от 55 до 90% на всем исследуемом размерном диапазоне ($D = 1.6 - 10.0$ нм) при времени охлаждения 0.2 нс. В случае нанокластеров палладия при той же скорости отвода тепловой энергии аморфная фаза образуется меньше чем в половине опытов, вплоть до $D \geq 7.0$ нм. Однако, при добавлении всего 10% атомов платины в кластер палладия, полученный сплав, при вышеуказанной скорости охлаждения, демонстрирует образование аморфной фазы уже в 80-100% проведенных опытов, а при времени охлаждения 0.1 нс кристаллическое строение не наблюдается начиная с $D \geq 3.0$ нм (рис. 1).

Как уже говорилось, основное свойство РСМ ячейки памяти заключается в том, что в случае быстрого охлаждения должна сформироваться аморфная структура, а при медленном - кристаллическая. Рассмотрим теперь результаты, полученные при моделировании охлаждения наночастиц $Pd_{90}Pt_{10}$ из расплава за 2.0 нс. Нанокластеры Pd и Pt уже при диаметре 1.6 нм показывали 90-95% вероятность получения кристаллической структуры при такой скорости отвода тепловой энергии. Сплав Pd-Pt с 10% содержанием атомов платины при тех же условиях демонстрирует возможность образования кристаллической фазы только в 20% опытов. Но с ростом диаметра частицы вероятность формирования кристаллической структуры резко растет и при $D = 2.0$ нм она составляет уже 80%, при $D = 3.0$ нм - 90%, а при $D \geq 3.5$ нм все 100%.

При увеличении содержания атомов платины в сплаве Pd-Pt до 30% также происходят значительные изменения в процессах структурообразования по отношению к кластерам химически чистого палладия. Так при времени охлаждения 0.2 нс аморфная фаза возникает в 90-100% опытах, что значительно превышает вероятность ее обра-

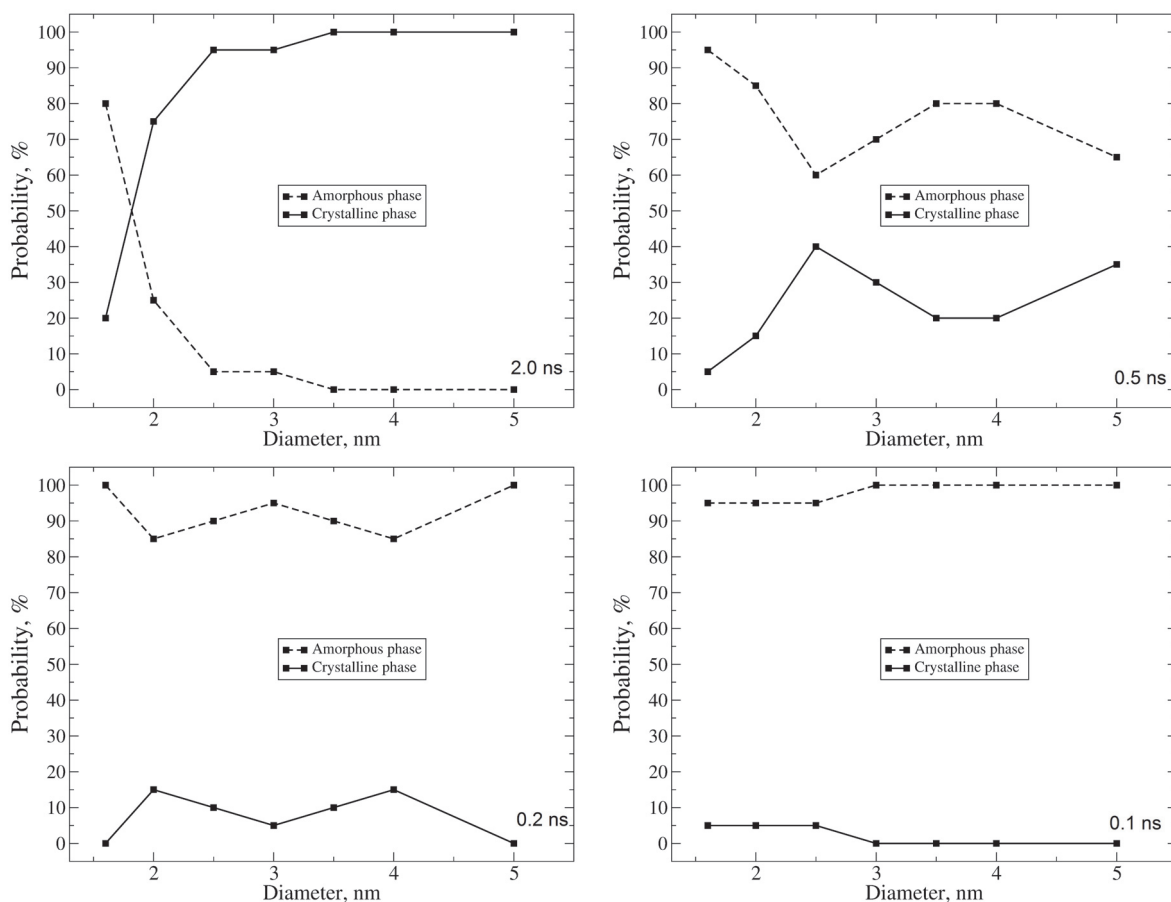


Рис. 1. Зависимость вероятности появления кристаллической и аморфной фаз от времени охлаждения наносплава Pd₉₀Pt₁₀ разного размера.

зования в кластерах Pd. Однако если же рассматривать охлаждение области ячейки РСМ памяти за время 2.0 нс, то в данном случае при $D = 2.0$ нм преобладает аморфная фаза. При $D = 2.5$ нм вероятность ее образования составляет 40% и с увеличением размера наночастицы постепенно падает. Так при $D = 3.5$ нм аморфное строение наночастицы Pd-Pt наблюдалось в 20% опытов, а при $D \geq 4.0$ нм оно вообще не реализуется.

В случае увеличения числа примесных атомов Pt до 50% при условии сверхбыстрого охлаждения ($t = 0.1 - 0.2$ нс) с ростом размера наносплава Pd-Pt вероятность появления аморфной фазы постепенно снижается со 100 до 80%. При времени охлаждения 2.0 нс устойчивость реализации кристаллической фазы выше, чем у сплава Pd₇₀Pt₃₀, но значительно хуже сплава Pd₉₀Pt₁₀. Еще больше вопросов возникает при анализе результатов моделирования сплава Pd₃₀Pt₇₀. В данном случае при времени охлаждения 0.2 нс для вероятности реализации аморфной фазы характерны значительные колебания от 100% ($D = 1.6$ нм и 4.0 нм), до 60% ($D = 2.0$ нм). Зато при медленной скорости охлаждения ($t = 2.0$ нс) и диаметре сплава $D \geq 2.0$ нм частота образования кристаллического строения составляет 95-100%.

Наносплав Pt-Pd, состоящий на 90% из атомов платины также дает трудно прогнозируемые результаты. При времени охлаждения 0.2 нс наблюдалось постепенное уменьшение вероятности аморфной фазы от 95% ($D = 1.6$ нм) до 60% ($D = 5.0$ нм). При этом медленное охлаждение ($t = 2.0$ нс) при всех диаметрах, кроме 1.6 нм (75%), дает 100% образование кристаллического строения.

Таким образом, рассматривались четыре вероятные для реальной работы РСМ памяти времени охлаждения. При самом быстром охлаждении ($t = 0.1$ нс) для правильной работы ячеек памяти должна формироваться аморфная фаза, при медленной ($t = 2.0$ нс) - кристаллическая. Скорость охлаждения, соответствующая времени отвода

тепловой энергии $t = 0.5$ нс в случае единичных нанокластеров Pt и Pd показывала не-большое преобладание кристаллической фазы над аморфной. Однако при рассмотрении сплава Pd-Pt при данном времени охлаждения результирующие структуры вели себя достаточно сложно. Так при значениях примеси Pt от 10 до 50% преобладала аморфная фаза в диапазоне от 60 до 100%, в зависимости от размера наночастицы, и только у сплава Pd₃₀Pt₇₀ и Pd₁₀Pt₉₀ наблюдалось некоторое преобладание кристаллической структуры.

Заключение

В представленной работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA были изучены процессы образования внутреннего строения в нанокластерах платины, палладия и их сплава различного химического состава. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц, которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре со скоростями, типичными для запоминающих устройств с изменением фазового состояния носителя информации. Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация разного внутреннего строения и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, так же как и скорости, с которой происходил отвод тепла.

Анализ результатов моделирования показал, что оптимальным материалом в качестве «сырья» для элементов памяти, основанной на фазовых переходах, являются нанокластеры сплава Pd-Pt с 10 % содержанием атомов платины и диаметром $D \geq 3.5$ нм. Этот наноматериал обладает достаточно хорошим разграничением между аморфным и кристаллическим состоянием при разных скоростях охлаждения даже при малых размерах, что не наблюдалось столь очевидно при моделировании наночастиц химически чистых платины и палладия. Кроме этого, с точки зрения цены и надежности при эксплуатации в роли PCM элементов памяти они также являются наиболее предпочтительными.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 16-48-190182.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wong H.-S.P., Raoux S., Kim S.B., et al.* Phase change memory // Proceedings of the IEEE. 2010. V. 98. № 12 P. 2201 – 2227.
2. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику // М: Машиностроение. 2007. С. 496.
3. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // Phys. Rev. B. 1993. № 48. P. 22 – 33.
4. *Massen C., Mortimer-Jones T.V., Johnston R.L.* Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. 23. P. 4375–4388.
5. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // J. Phys. Chem. 1984. № 81. P. 511 – 519.
6. *Pang T.* An introduction to computational physics // Cambridge: University Press. 2006. P. 385.
7. *Andersen H.C.* Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // J. Phys. Chem. 1980. V. 72. P 2384 - 2393.
8. *Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Redel L.V., Goloven'ko Zh.V.* The estimation of possibility of using "order-disorder" transition phenomena in Ni, Cu and Au nanoclusters for advancing the efficiency of information recording processes. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2014. V. 14. № 7. P. 5138 - 5144.
9. *Mottet C., Rossi G., Baletto F., Ferrando F.* Single Impurity Effect on the Melting of Nanoclusters. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 035501 1 – 4.