НАНОМАТЕРИАЛЫИ **НАНОТЕХНОЛОГИИ**

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С.84—91. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-84-91

УДК 621.315.592

О перспективе создания элементов памяти на основе наночастиц кремния

© 2019 г. И. В. Талызин§, В. М. Самсонов

Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Аннотация. Память, связанная с изменением фазового состояния (phase-change memory), основана на изменении оптических, электрических или иных свойств вещества при фазовом переходе, например переходе из аморфного состояния в кристаллическое. На сегодняшний день уже реализованные и потенциальные применения такой памяти связаны в первую очередь с использованием многокомпонентных сплавов на основе химических элементов, относящихся к металлам и полупроводникам. Однако однокомпонентные наночастицы, включая наночастицы Si, также представляют интерес в качестве перспективных наноразмерных элементов памяти. В частности, возможность создания таких элементов памяти подтверждается тем, что у объемной фазы аморфного кремния значение коэффициента оптического поглощения на порядок больше, чем у кристаллического. Разумеется, этот эффект затруднительно реализовать для отдельной наночастицы, размер которой не превышает длину волны света. В данной работе с использованием молекулярной динамики (МД) и потенциала Стиллинджера—Вебера исследованы закономерности плавления и условия кристаллизации наночастиц кремния, содержащих до 10⁵ атомов. Показано, что при охлаждении нанокапель кремния со скоростью 0,2 ТК/с и выше имеет место их переход в аморфное состояние, тогда как однокомпонентные металлические нанокапли кристаллизуются в МД-экспериментах даже при скоростях охлаждения 1 ТК/с. При последующем нагреве аморфных наночастиц кремния, содержащих более 5 · 10⁴ атомов, происходит их кристаллизация в определенном температурном интервале от 1300 до 1400 К. Сделан вывод о принципиальной возможности создания элементов памяти, основанных на данных фазовых переходах. Переход наночастицы в аморфное состояние достигается путем ее плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,2 ТК/с, а переключение в кристаллическое состояние — путем ее нагрева до 1300—1400 К со скоростью 0,2 ТК/с и последующего охлаждения. На основе результатов МД-экспериментов сделан вывод о существовании минимального размера наночастиц кремния, ниже которого при заданной скорости изменения температуры создание элементов памяти, основанных на изменении фазового состояния, становится принципиально невозможным. Установлено, что для скорости изменения температуры 0,2 ТК/с такой минимальный размер составляет 12,4 нм (число атомов — порядка $5 \cdot 10^4$ атомов).

Ключевые слова: молекулярная динамика, потенциал Стиллинджера—Вебера, наночастицы кремния, элементы памяти на основе фазового перехода

Введение

Кристаллический и аморфный кремний являются основными материалами современной электроники, и переход от объемных фаз к наноразмерным объектам существенно расширяет перспективы применения кремния в электронике [1]. Так, на сегодняшний день актуальна проблема создания и применения элементов оперативной и долговременной памяти, функционирование которых основано на

изменении фазового состояния наночастиц кремния. (Следуя работе [1], будем в дальнейшем использовать обозначения с–Si и а–Si для кристаллического и аморфного кремния, а также nc–Si и na–Si для

Талызин Игорь Владимирович[§] — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» e-mail: talyzin_igor@ mail.ru; Самсонов Владимир Михайлович — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики, e-mail: samsonoff@ inbox.ru

§ Автор для переписки

кристаллических и аморфных наночастиц Si соответственно.) Память, основанная на изменении фазового состояния (phase-change memory), давно уже используется в CD-RW и DVD-RW, т. е. в качестве внешней долговременной памяти. Практическое применение такого вида памяти связано с изменением отражательной способности металлического сплава серебра, индия, сурьмы и теллура при переходе из кристаллического состояния в аморфное [2]. Вместе с тем, перспективы практического применения памяти, связанной с изменением фазового состояния вещества, этим не исчерпываются. Использование рассматриваемого типа памяти может основываться на изменении не только оптических, но и электрических свойств материала при нагревании [3] или некоторых процессов возбуждения иной природы [4—7]. Так, особое внимание уделяется перспективам применения сплава Ge₂Sb₂Te₅ (GST) [8]. Например, переход GST из аморфной фазы в метастабильную кубическую кристаллическую фазу сопровождается не только увеличением коэффициента отражения в видимой части спектра [9, 10], но и изменением электрического сопротивления на три порядка величины [11].

В настоящее время практически все исследования в рассматриваемой области науки связаны с теми или иными многокомпонентными сплавами. Однако в работах [12, 13] выдвинута и подтверждена, правда на уровне молекулярно-динамического (МД) эксперимента, гипотеза о возможности создания элементов памяти с использованием изменения и последующего сохранения фазового состояния наночастиц Ад. Согласно полученным результатам МД-эксперимента [12, 13], очень быстрое (со скоростью порядка 20 ТК/с) охлаждение жидкой металлической наночастицы до комнатной температуры переводит ее в аморфное состояние, тогда как относительно низкая скорость охлаждения (порядка 1 ТК/с и менее) — в кристаллическое. Однако в работах [12, 13] не приведено соображений о том, как на практике обеспечить столь различную скорость охлаждения наночастиц, расположенных всего лишь в нескольких нанометрах друг от друга. Кроме того, для обеспечения столь высоких скоростей охлаждения металлические нанокапли должны быть расположены на металлической подложе, которая при контакте с нанокаплей может приводить к ее кристаллизации даже при комнатной температуре в течение нескольких секунд или минут. Это накладывает серьезные ограничения на возможность реализации такой долговременной памяти.

Мы предлагаем использовать в качестве элементов памяти наночастицы кремния, для которых критическая скорость аморфообразования на несколько порядков ниже, чем для частиц металлов. Наночастицы кремния могут быть размещены, на-

пример, на подложке из аморфного углерода или на металлической подложке, кристаллическая структура которой (например ГЦК) сильно отличается от кристаллической структуры кремния (структуры алмаза), что, возможно, не будет инициировать кристаллизацию na—Si.

Поскольку речь идет о памяти, основанной на изменении фазового состояния наночастиц кремния, предварительно провели МД-исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц Si, содержащих от 1015 до 100153 атомов, т. е. в довольно широком диапазоне размеров от 3,2 до 15,6 нм. Эти исследования отвечают уточнению результатов, представленных в работах [14, 15]. Первоначально при выполнении этих исследований планировалось также изучение размерной зависимости температуры кристаллизации. Однако выяснилось, что, в отличие от металлических нанокластеров, наночастицы Si не кристаллизуются при их охлаждении, даже с минимальными скоростями, воспроизводимыми в МД-экспериментах. Вместе с тем, для объемных фаз и тонких пленок известны и альтернативные способы кристаллизации. Так, в экспериментальных работах [16, 17] кристаллизация аморфных пленок кремния [16], а также наночастиц кремния в матрице [17] достигалась их нагревом с использованием импульсного фемтосекундного лазера. Очевидно, такой тип кристаллизации может быть положен в основу функционирования элементов памяти на основе массивов наночастиц кремния. Ниже такая возможность обосновывается с использованием компьютерного МД-моделирования.

К проблеме структурных превращений в наночастицах Si так же, как и к прикладной проблеме получения nc-Si проявляется заметный интерес уже с 90-х годов XX в. В работе [1], вслед за авторами работы [18], выделены два пути получения нанокристаллов Si: «сверху вниз» (измельчением макроскопических монокристаллов) и «снизу вверх» (путем самосборки из отдельных атомов или нанокластеров меньшего размера). В монографии [19] отмечены следующие способы получения:

- электрохимический процесс;
- образование nc-Si в матрице из a-Si;
- получение nc-Si из пористого c-Si;
- $-\,$ получение нанокристаллов Si в SiO_2 методом ионной имплантации.

Среди сравнительно недавних публикаций можно отметить работу [20], где nc-Si и na-Si получали разложением монооксида кремния SiO. Кристаллизация na-Si как способ получения nc-Si, очевидно, не предлагалась, хотя сама возможность кристаллизации na-Si, разумеется, обсуждалась. Так, в работе [21] методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что отжиг аморфных частиц Si в течение 1 ч при температурах от 573 до 873 К не приводил к образованию нанокристаллов,

тогда как при температуре $T=1173~\mathrm{K}$ аморфные частицы почти полностью кристаллизовались. Однако возможность и вероятность (воспроизводимость) такого перехода в условиях быстрого (импульсного) нагрева остаются не ясными.

Ниже рассмотрена сама возможность осуществления указанных выше структурных превращений в наночастицах Si за малые характерные времена (до 100 нс), доступные для воспроизведения в МД экспериментах, а также изучены закономерности и механизмы таких переходов, включая роль выявленных в процессе исследования управляющих параметров. Кроме того, проанализированы достаточно общие ограничения снизу, накладываемые на размер как наночастиц Si, так и металлических наночастиц, пригодных для применения в качестве элементов памяти, основывающейся на изменении фазового состояния.

Молекулярно-динамическое моделирование плавления и кристаллизации наночастиц Si

Для МД-моделирования плавления и кристаллизации наночастиц Si использовали известную компьютерную программу LAMMPS [22] и потенциал Стиллинджера—Вебера [23]. Этот хорошо апробированный потенциал ориентирован на воспроизведение структуры алмаза, которая, как отмечается в работе [1], наиболее вероятна для наночастиц Si, содержащих более 100 атомов. Разумеется, этот потенциал может воспроизвести явление реконструкции поверхности лишь в некотором грубом приближении. Термостатирование осуществляли по методу Нозе—Гувера [24]. Для моделирования структурных переходов в наночастице ее начальную конфигурацию выбирали в виде сферы, вырезанной из соответствующего монокристалла. Частицу помещали в ячейку моделирования при исходной температуре $T = 300 \, \text{K}$. Далее воспроизводили цикл постепенного нагрева и охлаждения частицы. Начало нагревания сопровождалось релаксацией исходной кристаллической структуры, причем нагревание проводили до заранее заданной температуры T =2300 К, заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления $T_0 = 1688 \text{ K}$ [25], но, тем не менее, не настолько высокой, чтобы вызвать заметное испарение частицы и ее дестабилизацию. При последующем охлаждении конечное состояние частицы отвечало исходной температуре $T = 300 \, \text{K}$, заведомо более низкой, чем макроскопическая температура плавления. При определенных условиях нагрева переходу аморфной частицы в жидкое состояние предшествовал температурный интервал, отвечающий кристаллическому состоянию частицы. Как и в более ранних работах [26—28], температуру плавления (рис. 1) определяли по скачку на температурной зависимости потенциальной (когезионной) части u удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии (рис. 2). Применительно к металлическим наночастицам наблюдали также скачок при охлаждении частицы, отвечающий температуре кристаллизации $T_{\rm c} < T_{\rm m}$. Иными словами, для металлических нанокластеров наблюдалась петля гистерезиса плавления—кристаллизации. Однако для нанокластеров Si, даже при скорости охлаждения $\dot{T}=0,2~{\rm TK/c}$, на порядок меньшей скорости изменения температуры, которая обычно используется при моделировании плавлении и кристаллизации металлических нанокластеров, капли Si не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена размерная зависимость температуры плавления кремния, полученная с использованием МД-моделирования, а на рис. 2 – кривые нагрева и охлаждения наночастиц Si, содержащих 100153 атома. Эти кривые отвечают скоростям нагрева и охлаждения 0,2 ТК/с. В процессе нагрева исходной кристаллической наночастицы Si ее плавление происходит при температуре T = 1640 К. При охлаждении же расплавленной нанокапли кристаллизации не происходит (см. рис. 2, а). При последующем нагреве аморфной наночастицы Si в интервале температур $T = 1200 \div 1400$ К происходит ее кристаллизация (см. рис. 2, б), а при более высоких температурах — переход в жидкое состояние. При нагреве аморфных наночастиц Si, состоящих из 1000—5000 атомов, кристаллизация не обнаружена. Кристаллизацию наблюдали в отдельных МД-экспериментах для наночастиц, состоящих из $(10-30) \cdot 10^4$ атомов, и во всех проведенных МД-экспериментах для наночастиц, состоящих из $5 \cdot 10^4$ атомов и более.

Примечательно, что значение T = 1200 K практически совпадает с температурой 1173 К, при которой, согласно экспериментальной работе [21], отжиг na-Si приводит к почти полной кристаллизации. Данные МД-моделирования, свидетельствующие о том, что увеличение размера аморфных наночастиц Si способствует их кристаллизации, согласуются с термодинамическими результатами, полученными в работе [29]. В работе [29] был сделан вывод о том, что существует порог стабильности nc-Si, составляющий примерно 3 нм. При меньших размерах (диаметр D < 3 нм, число атомов N < 700) nc-Si переходит в na-Si. Однако эти оценки, сделаны в рамках равновесной термодинамики и, следовательно, относятся к некоторому гипотетическому равновесному состоянию. Неравновесные условия импульсного нагрева должны увеличивать порог стабильности, который, в соответствии с полученными в ходе МД-эксперимента результатами, зависит от скорости нагрева. Так, при нагреве частиц na-Si со

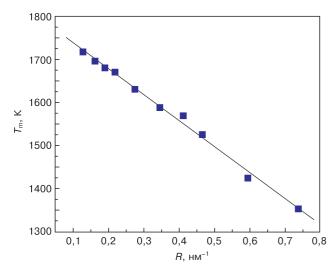


Рис. 1. Размерная зависимость температуры плавления $T_{\rm m}$ наночастиц Si, полученная на основе результатов МД-экспериментов

Fig. 1. Size dependence of Si nanoparticle melting point $T_{\rm m}$ obtained from molecular dynamics experiments

скоростью 0,2 ТК/с порог стабильности кристаллических наночастиц составляет $5 \cdot 10^4$ атомов, а при уменьшении скорости нагрева порог стабильности также уменьшается на порядок, т. е. до 5000 атомов. Разумеется, даже интерпретации понятия порога стабильности в нашей работе и в работе [29] различаются. Соответственно, речь может идти только о качественном сравнении.

Следует отметить, что в отличие от ситуации, представленной на рис. 2, а, для металлических наночастиц петля гистерезиса замыкается, т. е. при охлаждении со скоростями, меньшими 10—20 ТК/с металлические частицы всегда кристаллизуются. Этот результат согласуется с хорошо известным экспериментальным фактом, что объемные однокомпонентные металлы и островковые металлические пленки трудно перевести в аморфное состояние [30—32]. С наночастицами Si ситуация противоположная: нагрев наночастиц Si, состоящих из 10^5 атомов до температуры 1800—1900 К и последующее охлаждение со скоростью 0,2 ТК/с до 300 К переводит их в аморфное состояние, а кристаллизация аморфных частиц наблюдается при нагревании до определенной температуры. Температурная зависимость степени кристалличности x, точнее, степени аморфности (1 - x) частиц кремния данного размера, отвечающей указанной выше скорости нагрева, представлена на рис. 3. На практике такой нагрев наночастиц до заданной температуры можно осуществить с помощью импульсного лазера.

Как отмечается в работах [12, 13], традиционно использующиеся в настоящее время виды памяти, основанные на сохранении электрического заряда, имеют квантово—механические ограничения на размер используемых транзисторов. Если размеры элементов памяти становятся сопоставимы с половиной длины волны де Бройля (в случае крем-

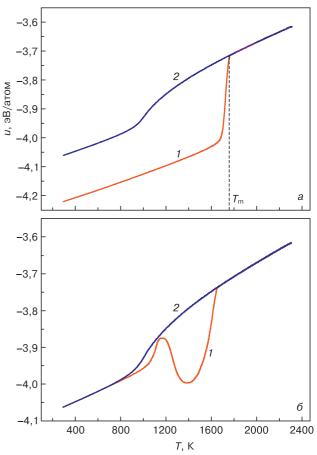


Рис. 2. Кривые нагрева (1) и охлаждения (2) наночастицы Si, состоящей из 100153 атомов: a — первый цикл нагрева—охлаждения; δ — последующие циклы нагрева—охлаждения. Температуре плавления T_m отвечает скачок на кривой 1

Fig. 2. (1) Heating and (2) cooling curves of Si nanoparticles consisting of 100153 atoms: (a) first heating and cooling cycle and (b) further heating and cooling cycles. Melting point $T_{\rm m}$ is marked by a discontinuity in Curve 1

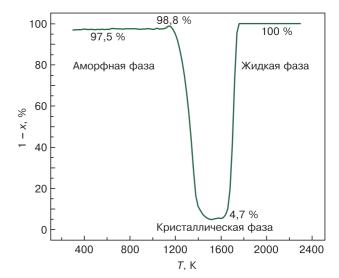


Рис. 3. Температурная зависимость степени кристалличности x, отвечающей нагреву наночастиц Si, содержащих 100153 атомов. Величина (1 – x) отвечает степени аморфности

Fig. 3. Temperature dependence of crystallinity degree x for heating of Si nanoparticles containing 100153 atoms. (1 - x) is amorphization degree

ния это 3,4 и 6,6 нм для электронной и дырочной проводимости соответственно), то электроны или дырки будут фактически «размазаны» по его пространству, что не позволит нормально функционировать такому устройству. Однако, как следует из нашего МД-моделирования, элементы памяти, основанной на фазовых переходах, также имеют физические ограничения на минимальный размер. Во-первых, для наночастиц, состоящих всего лишь из нескольких сотен атомов, дальний порядок и связанный с его разрушением фазовый переход кристалл—жидкость являются понятиями довольно условными. Во-вторых, для аморфных наночастиц, содержащих несколько десятков тысяч атомов, кристаллизация может оказаться фактически невозможной, поскольку при низких температурах (и больших переохлаждениях) процесс кристаллизации протекает чрезвычайно медленно, а при более высоких температурах переохлаждения малы, и размер критического зародыша превышает размеры наночастицы, т. е. такая аморфная наночастица не может закристаллизоваться из термодинамических соображений. В наших МД-экспериментах гарантированно кристаллизовались наночастицы Si размером более 12 нм ($N = 5 \cdot 10^4$ атомов). В настоящее время в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием используют халькогениды или сплав GST с типичным размером ячейки памяти порядка 100 нм [3]. Примечательно, что минимальный характерный размер ячейки памяти, найденный по длине волны де Бройля, имеет тот же порядок величины, что и наша оценка, сделанная на основе других соображений.

В данной работе основное внимание было уделено изучению закономерностей и механизмов перехода наночастиц Si из аморфного состояния в кристаллическое и принципиальной возможности использования таких переходов для реализации оперативной и долговременной памяти. Рассмотрение оптических, электрофизических и иных эффектов, связанных с изменением фазового состояния наночастиц, не входило в основные задачи работы. Однако возможность использования изменения оптических свойств при переходе наночастиц Si из аморфного состояния в кристаллическое подтверждается тем, что у объемной фазы аморфного кремния коэффициент поглощения на порядок превышает значение, отвечающее кристаллической фазе [33]. Разумеется, этот эффект вряд ли может быть реализован для отдельной наночастицы, размер которой не превышает длину волны используемого оптического излучения. С этой точки зрения, размер оптических элементов памяти на основе наночастиц Si должен превышать 100 нм.

Чистый кремний обладает низкой собственной проводимостью. Однако легирование, практически не изменяющее химический состав наночастиц и

закономерности рассмотренных выше фазовых переходов, может существенно увеличивать проводимость. Разумеется, аморфные и кристаллические наночастицы должны различаться по проводимости, что отвечает возможности создания ячейки памяти, функционирующей и с использованием различия в проводимости na-Si и nc-Si. Как отмечается в работе [1], в na-Si расположение и ориентация структурных элементов, отвечающих ближайшему окружению данного атома, не скоррелированы, что и должно приводить к различию в проводимости. С одной стороны, согласно работе [1], c-Si и a-Si не слишком сильно различаются по своим свойствам. С другой стороны, в соответствии с работой [1], подвижность собственных носителей заряда в c-Si и a-Si различаются на 3—4 порядка, т. е. очень существенно. В работе [1] также отмечается, что добавление в nc-Si лишь одного атома примеси резко меняет электронную структуру, а значит, и его оптические, и электронно-транспортные свойства. Однако для нанокристалла диаметром D порядка 1 нм представление степени легирования величиной концентрации примеси (или носителей заряда) становится условным и менее информативным, чем указание конкретного числа атомов легирующей примеси. Действительно, один атом примеси на весь нанокристалл Si диаметром 3 нм (700 атомов) соответствует концентрации n в объемном Si, равной $7 \cdot 10^{19} \, \text{см}^{-3}$ [1]. При таком уровне легирования Si становится вырожденным полупроводником, т.е. ведет себя как металл. Принимая $n = 10^{19}$ см⁻³, нетрудно оценить число легирующих нанокристалл атомов $N_{\rm dop}$ в зависимости от его объема $V=(1/6)\pi D^3$. Результат такой оценки представлен ниже.

D, нм	$N_{ m dop}$, атомов
1	0
6	1
10	5
100	5000

Следовательно, в наночастицах диаметром D = 1 нм не окажется в среднем ни одного атома легирующей примеси, т.е. такие частицы не могут быть использованы в качестве элементов памяти рассматриваемого типа. Однако диаметру D == 6 нм соответствует уже $N_{\text{dop}} = 1$, при этом N_{dop} резко увеличивается с размером частиц, поскольку $N_{\rm dop} \sim D^3$. Таким образом, практическое применение наночастиц легированного Si в качестве ячеек памяти, функционирующих вследствие разности электропроводности в аморфном и кристаллических состояниях, представляется нам возможным, но дискуссионным. Одна из трудностей на пути решения такой задачи связана с эффектом самоочистки [1], который препятствует контролируемому легированию наночастиц Si.

Заключение

Предложено использовать наночастицы кремния в качестве альтернативных наноразмерных ячеек памяти на основе изменения фазового состояния (phase change memory). Обнаружено, что в ходе проведенных МД-экспериментов нанокапли кремния не кристаллизовались при охлаждении, т. е. переходили в аморфное состояние. Однако в условиях контролируемого нагрева (определенная скорость нагрева, заданный температурный интервал ΔT) аморфные наночастицы кристаллизуются и сохраняют кристаллическое состояние при понижении температуры, вплоть до комнатной. В частности, для наночастиц кремния, содержащих N=100000 атомов, $\Delta T = 1200 \div 1400$ К. Оценено характерное время переключения соответствующей ячейки памяти, которое составляет порядка 1 нс.

Вместе с тем, кристаллическое состояние не наблюдалось в проведенных МД-экспериментах при $N \leq 10^4$ атомов, а при $10^4 < N < 5 \cdot 10^4$ атомов кристаллизация носит вероятностный характер. Таким образом, $N = 5 \cdot 10^4$ атомов (D = 12,4 нм) следует рассматривать как нижнюю границу применимости наночастиц кремния, в том числе легированных наночастиц, в качестве элементов памяти. Детальное рассмотрение физических свойств наночастиц Si, на основе которых может быть реализована память рассматриваемого типа, выходит за рамки данной работы.

Библиографический список

- 1. Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 647 с.
- 2. Таненбаум Э. Архитектура компьютера. СПб.: Питер, 2007. 848 с.
- 3. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 824—832. DOI: 10.1038/nmat2009
- 4. Karpov I. V., Mitra M., Kau D., Spadini G., Kryukov Y. A., Karpov V. G. Evidence of field induced nucleation in phase change memory // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 173501. DOI: 10.1063/1.2917583
- 5. Fons P., Osawa H., Kolobov A. V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J. Photoassisted amorphization of the phase–change memory alloy $\rm Ge_2Sb_2Te_5$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 82, Iss. 4. P. 041203. DOI: 10.1103/physrevb.82.041203
- 6. Makino K., Tominaga J., Hase M. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials // Optics Express. 2011. V. 19, Iss. 2. P. 1260—1270. DOI: 10.1364/oe.19.001260
- 7. Kolobov A. V., Krbal M., Fons P., Tominaga J., Uruga T. Distortion triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy // Nature Chem. 2011. V. 3. P. 311—316. DOI: 10.1038/nchem.1007
- 8. Simpson R. E., Fons P., Kolobov A. V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J. Interfacial phase-change memory // Nature Nanotechnology. 2011. V. 6, N 8. P. 501—505. DOI: 10.1038/nnano.2011.96
- 9. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 653—658. DOI: 10.1038/nmat2226
- 10. Huang B., Robertson J. Bonding origin of optical contrast in phase–change memory materials // Phys. Rev. B. 2010. V. 81, Iss. 8. P. 081204R. DOI: 10.1103/physrevb.81.081204
 - 11. Lankhorst M., Ketelaars B., Wolters R. Low-cost and nano-

- scale non–volatile memory concept for future silicon chips // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 347—352. DOI: 10.1038/mat1350
- 12. Гафнер Ю. Я., Гафнер С. Л., Редель Л. В. Наноструктуры как материал для фазо-инверсной памяти // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 210—218. DOI: $10.26456/\mathrm{pcascnn}/2018.10.210$
- 13. Bashkova D. A., Gafner Y. Y., Gafner S. L. On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes // Письма о материалах. 2019. Т. 9, № 4. С. 382—385. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-4-382-385
- 14. Талызин И. В., Самсонов М. В., Васильев С. А., Пушкарь М. Ю., Дронников В. В., Самсонов В. М. Молекулярнодинамическое исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц кремния // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 618—627. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.618
- 15. Талызин И. В., Самсонов В. М., Пушкарь М. Ю., Дронников В. В. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц кремния: молекулярно—динамическое и термодинамическое моделирование // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53, Вып. 7. С. 964—970. DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47875.8927.
- 16. Володин В. А., Качко А. С. Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, Вып. 2. С. 268—273. URL: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7353
- 17. Корчагина Т. Т., Володин В. А., Попов В. А., Хорьков К. С., Герке М. Н. Формирование нанокристаллов кремния в пленке $\mathrm{SiN_x}$ на лавсане с применением фемтосекундных импульсных обработок // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, Вып. 13. С. 62—69. URL: https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/14242
- 18. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom // Engineering and Science. 1960. V. 23, N 5. P. 22—36. DOI: 10.1007/s12045-011-0109-x
- 19. Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н. Кремний материал наноэлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
- 20. Грибов Б. Г., Зиновьев К. В., Калашник О. Н., Герасименко Н. Н., Смирнов Д. И., Суханов В. Н., Кононов Н. Н., Дорофеев С. Г. Получение наночастиц кремния для использования в солнечных элементах // Известия вузов. Электроника. 2016. Т. 21, \mathbb{N} 4. С. 316—324.
- 21. Hofmeister H., Dutta J., Hofmann H. Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment // Phys. Rev. B. V. 54, N 4, P.2856—2862. DOI:10.1103/physrevb.54.2856
- 22. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: http://lammps.sandia.gov/
- 23. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys. Rev. B. 1985. V. 31, N 8. P. 5262—5271. DOI: 10.1103/physrevb.31.5262
- 24. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // The Journal of Chemical Physics. 1984. V. 81, N 1. P. 511—519. DOI: 10.1063/1.447334
- 25. Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 c
- 26. Самсонов В. М., Харечкин С. С., Гафнер С. Л., Редель Л. В., Гафнер Ю. Я. Молекулярно–динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // Кристаллография. 2009. Т. 54, № 3. С. 563—569.
- 27. Самсонов В. М., Васильев С. А., Талызин И. В., Рыжков Ю. А. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103, № 2. С. 100—105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041
- 28. Самсонов В. М., Талызин И. В., Самсонов М. В. О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, Вып. 6. С. 149—152. URL: https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43390
- 29. Veprek S., Iqbal Z., Sarott F. A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon // Philosophical Magazine B. 1982. V. 45. P. 137—145. DOI: 10.1080/13642818208246392
- 30. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.
- 31. Попель С. И., Спиридонов М. А., Жукова Л. А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по дан-

ным электронографии). Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 1997. 382 с. 32. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

33. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин Н. В., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 18–43–690001) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2019 г.

 $\label{eq:loss_energy} \textit{Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki} = \textit{Materials of Electronics Engineering.} \ 2019, \ vol. \ 22, \ no. \ 2, \ pp. \ 84-91. \\ \text{DOI: } 10.17073/1609-3577-2019-2-84-91. \\$

On the prospect of creating memory elements based on silicon nanoparticles

I. V. Talyzin¹, V. M. Samsonov¹

¹ Tver State University, Zhelyabova, 33, Tver 170100, Russia

Abstract. Phase-change memory is based on a change in the optical, electrical, or other properties of a substance during a phase transition, for example, transition from the amorphous to the crystalline state. Already realized and potential applications of such memory are associated with the use for this purpose of multicomponent alloys based on metals, semiconductors. However, single-component nanoparticles, including Si ones, are also of interest in view of the prospects for their use as nanoscale memory units. In particular, possibility of creating such memory units is confirmed by the fact that the bulk phase of the amorphous silicon has an optical absorption coefficient which is by an order of magnitude greater than that of the crystalline, although, it is difficult to release this effect for an individual nanoparticle whose size does not exceed the wavelength of light. In this work, using molecular dynamics (MD) and the Stillinger-Weber potential, we studied the laws of melting and conditions of crystallization for silicon nanoparticles containing up to 100,000 atoms. It has been shown that upon cooling a silicon nanodroplet at a rate of 0.2 TK/s and higher rates, its transition into the amorphous state takes place, whereas single-component metal nanodroplets crystallize even at cooling rates of 1 TK/s. Upon subsequent heating of amorphous silicon nanoparticles containing more than 50,000 atoms, they crystallize in the definite temperature range 1300—1400 K. It is concluded that it is principally possible to create memory units based on the above phase transitions. The transition of a nanoparticle to the amorphous state is achieved by its melting and subsequent cooling to the room temperature at a rate of 0.2 TK/s, and switching to the crystalline state is achieved by heating it to 1300—1400 K at a rate of 0.2 TK/s and subsequent cooling. On the basis of results of MD experiments, a conclusion is made that there exist a minimal size of silicon nanoparticles, for which producing memory units based on the change of the phase state, is not possible. It was found that for the temperature change rate of 0.2 TK/s, the minimal size in question 12.4 nm that corresponds to 50,000 atoms.

Keywords: molecular dynamics, Stillinger—Weber potential, silicon nanoparticles, memory elements based on phase transition

References

- 1. Ischenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A. Nanokremniy: svoystva, polucheniye, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya [Nanosilicon: properties, preparation, application, research and control methods]. Moscow: FIZMATLIT, 2011, 647 p. (In Russ.)
- 2. Tanenbaum A. S. Structured computer organization. Pearson Prentice Hall, $2006,777~\rm p.$
- 3. Simpson R. E., Fons P., Kolobov A. V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J. Interfacial phase–change memory. Nature Nanotechnology, 2011, vol. 6, no. 8, pp. 501—505. DOI: 10.1038/nnano.2011.96
- 4. Wuttig M., Yamada N. Phase—change materials for rewriteable data storage. Nature Mater, 2007, vol. 6, pp. 824—832. DOI: 10.1038/nmat2009
- 5. Karpov I. V., Mitra M., Kau D., Spadini G., Kryukov Y. A., Karpov V. G. Evidence of field induced nucleation in phase change memory. Appl. Phys. Lett., 2008, vol. 92, pp. 173501. DOI: 10.1063/1.2917583

- 6. Fons P., Osawa H., Kolobov A. V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J. Photoassisted amorphization of the phase–change memory alloy $Ge_2Sb_2Te_5$. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, no. 4, pp. 041203. DOI: 10.1103/physrevb.82.041203
- 7. Makino K., Tominaga J., Hase M. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials. *Optics Express*, 2011, vol. 19, no. 2, pp. 1260—1270. DOI: 10.1364/oe.19.001260
- 8. Kolobov A. V., Krbal M., Fons P., Tominaga J., Uruga T. Distortion triggered loss of long–range order in solids with bonding energy hierarchy. $Nature\ Chem.$, 2011, vol. 3, pp. 311—316. DOI: 10.1038/nchem.1007
- 9. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase–change materials. *Nature Mater.*, 2008, vol. 7, pp. 653—658. DOI: 10.1038/nmat2226
- 10. Huang B., Robertson J. Bonding origin of optical contrast in phase–change memory materials. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 8, pp. 081204R. DOI: 10.1103/physrevb.81.081204

Information about authors:

Igor V. Talyzin^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Researcher (talyzin_igor@mail.ru); Vladimir M. Samsonov¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (samsonoff@inbox.ru)

- 11. Lankhorst M., Ketelaars B., Wolters R. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nature Mater.*, 2005, vol. 4, pp. 347—352. DOI: 10.1038/nmat1350
- 12. Gafner Yu. Ya., Gafner S. L., Redel L. V. Nanostructures as a material for phase–inverse memory. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials: Interuniversity collection of proceedings.* Tver: TSU, 2018, no. 10, pp. 210—218. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.210
- 13. Bashkova D. A., Gafner Y. Y., Gafner S. L. On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes. *Lett. Mater.*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 382—385. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-4-382-385
- 14. Talyzin I. V., Samsonov M. V., Vasilyev S. A., Pushkar M. Yu., Dronnikov V. V., Samsonov V. M. Molecular dynamics research of size dependence of the melting temperature of silicon nanoparticles. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials: Interuniversity collection of proceedings.* Tver: TSU, 2018, no. 10, pp. 618—627. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.618
- 15. Talyzin I. V., Samsonov M. V., Samsonov V. M., Pushkar M. Yu., Dronnikov V. V. Size dependence of the melting point of silicon nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulation. *Semiconductors*, 2019, vol. 53, no. 7, pp. 947—953. DOI: 10.1134/S1063782619070236
- 16. Volodin V. A., Kachko A. S. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon films by exposure to femtosecond pulsed laser radiation. Semiconductors, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 265—270. DOI: 10.1134/S1063782611020254
- 17. Korchagina T., Volodin V. A., Popov A. A., Khorkov K. Formation of silicon nanocrystals in $\mathrm{SiN_x}$ film on PET substrates using femtosecond laser pulses. *Tech. Phys. Lett.*, 2011, vol. 37, no. 7, p. 622. DOI: 10.1134/S1063785011070091
- 18. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 1960, vol. 23, no. 5, pp. 22—36. DOI: 10.1007/s12045-011-0109-x
- 19. Gerasimenko N. N., Parkhomenko Yu. N. Kremniy material nanoelektroniki [Silicon is a material of nanoelectronics]. Moscow: Tekhnosfera, 2007, 352 p. (In Russ.)
- 20. Gribov B. G., Zinov'ev K. V., Kalashnik O. N., Gerasimenko N. N., Smirnov D. I., Sukhanov V. N., Kononov N. N., Dorofeev S. G. Production of silicon nanoparticles for use in solar cells. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 13, pp. 1675—1680. DOI: 10.1134/s1063782617130085
- 21. Hofmeister H., Dutta J., Hofmann H. Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment. *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2856—2862. DOI: 10.1103/physrevb.54.2856
- 22. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: http://lammps.sandia.gov/

- 23. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 31, no. 8, pp. 5262—5271. DOI: 10.1103/physrevb.31.5262
- 24. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, no. 1, pp. 511—519. DOI: 10.1063/1.447334
- 25. Fizicheskiye velichiny: spravochnik [Physical quantities]. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p. (In Russ.)
- 26. Samsonov V. M., Kharechkin S. S., Gafner S. L., Redel' L. V., Gafner Yu. Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles. *Crystallogr. Rep.*, 2009, vol 54, pp. 526—531. DOI: 10.1134/S1063774509030250
- 27. Samsonov V. M., Vasilyev S. A., Talyzin I. V., Ryzhkov Yu. A. On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles. *JETP Lett.*, 2016, vol. 103, pp. 94—99. DOI: 10.1134/S0021364016020119
- 28. Samsonov V. M., Talyzin I. V., Samsonov M. V. On the effect of heating and cooling rates on the melting and crystallization of metal nanoclusters. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, pp. 946—949. DOI: 10.1134/S1063784216060207
- 29. Veprek S., Iqbal Z., Sarott F.A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon. *Philosophical Magazine B*, 1982, vol. 45, pp. 137—145. DOI: 10.1080/13642818208246392
- 30. Polukhin V. A., Vatolin N. A. *Modelirovaniye amorfnykh metallov* [Modeling of amorphous metals]. Moscow: Nauka, 1985, 288 p. (In Russ.)
- 31. Popel S. I., Spiridonov M. A., Zhukova L. A. Atomnoye uporyadocheniye v rasplavlennykh i amorfnykh metallakh (Po dannym elektronografii) [Atomic ordering in molten and amorphous metals (According to electron diffraction data)]. Yekaterinburg: Publishing House of the Ural State Technical University, 1997, 382 p. (In Russ.)
- 32. Suzuki K., Khudzimori H., Hashimoto K. *Amorfnyye metally* [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgy, 1987, 328 p. (In Russ.)
- 33. Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervony I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin N. V., Sally I. V. Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgy, 1992, 408 p. (In Russ.)

Acknowledgments. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18–43–690001) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within a state assignment in science.

Received November 11, 2019