

УДК 541.64:539.2

DOI 10.26456/vtchem2021.2.9

О ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, В.П. Ежов, А.В. Луцай, Д.В. Жигунов

Тверской государственный университет, Тверь

Структурные превращения в нанокластерах кремния (плавление и полиморфные превращения) моделировались с использованием изотермической и адиабатической молекулярной динамики. Моделирование осуществлялось с использованием программы LAMMPS. Межатомное взаимодействие в наночастицах описывалось потенциалом Стиллинджера-Вебера. Было установлено, что значение $D_c=1,7$ нм диаметра нанокластеров D можно рассматривать как характерное (критическое) значение размера нанокластеров Si, отвечающее потере стабильности их кристаллической структуры. Этот результат согласуется с термодинамической оценкой других авторов (Veprek S., Iqbal Z., Sarott F.A. // Philosophical Magazine B. 1982. V. 45. P. 137), в соответствии с которой $D_c=3,0$ нм.

Ключевые слова: нанокластеры кремния, структурные превращения, молекулярная динамика, потенциал Стиллинджера-Вебера, программа LAMMPS.

Кремний является основным элементом современной полупроводниковой электроники. В настоящее время с экономической точки зрения целесообразно выращивание крупногабаритных полупроводниковых монокристаллов Si, которые распиливаются на тонкие пластины (вафли), выступающие в роли основы полупроводниковой микросхемы. Проблема создания микро- и нанокристаллов Si полупроводникового качества без использования макроскопического кристалла до сих пор не решена, хотя не вызывает сомнения, что применение кристаллического нанокремния вместо соответствующей объёмной фазы открывает новые перспективы кремниевой электроники [1]. На решение проблемы получения и применения аморфного и кристаллического нанокремния были нацелены экспериментальные и теоретические исследования, а также молекулярно-динамическое (МД) моделирование структурных превращений в наночастицах Si. В частности, в нашей работах [2, 3] была найдена размерная зависимость температуры плавления наночастиц Si. Для МД моделирования использовался потенциал Стиллинджера-Вебера (СВ) [4], который, судя по нашим МД

результатам и МД результатам других авторов [5, 6] более адекватно описывает структурные и термодинамические характеристики наночастиц Si. В процессе моделирования наночастиц Si выяснилось, что в МД экспериментах, в отличие от наночастиц металлов [7 - 9], полупроводниковые наночастицы не удаётся закристаллизовать при охлаждении даже с предельно низкими для МД экспериментов на современных компьютерах скоростями охлаждения порядка 0,01 ТК/с. Этот МД результат согласуется с имеющимися данными по значениям критических скоростей охлаждения, необходимых для аморфизации объёмных расплавов [10]. Согласно [10], для Ni указанная критическая скорость составляет $10^{10,5}$ К/с, а для Ge – $10^{5,7}$ К/с, т.е. на 5 порядков ниже.

Частной, но интересной и важной проблемой является проблема создания элементов долговременной и оперативной памяти на основе наночастиц. В нашей работе [11] рассматривалась возможность создания и применения элементов компьютерной памяти, принцип действия которых основан на изменении фазового состояния наночастиц кремния. В дальнейшем, следуя монографии [1], для объёмных фаз кристаллического и аморфного кремния мы будем использовать обозначения c-Si и a-Si, а для кристаллических и аморфных наночастиц – nc-Si и na-Si, соответственно.

Как к проблеме структурных превращений в наночастицах Si, так и к прикладной проблеме получения nc-Si давно уже (начиная с 90-х гг.) проявляется заметный интерес. В [1], следуя Р. Фейману [12], 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 [13] отмечены следующие способы: электрохимический процесс, образование nc-Si в матрице из a-Si, получение nc-Si из пористого c-Si, получение нанокристаллов Si в SiO₂ методом ионной имплантации. Среди сравнительно недавних публикаций можно отметить работу [14], 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 [15] методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что отжиг аморфных частиц Si в течении часа при температурах от 573 К до 873 К не приводил к образованию нанокристаллов, тогда как при температуре $T = 1173$ К аморфные частицы почти полностью кристаллизовались. Однако возможность и вероятность (воспроизводимость) такого перехода в условиях быстрого (импульсного) нагрева остаются не ясными.

Целью нашей недавней работы [11] являлось выяснение самой возможности осуществления указанных выше структурных

превращений в наночастицах Si за малые характерные времена (до 100 нс), доступные для воспроизведения в МД экспериментах; изучение закономерностей и механизмов таких переходов, включая роль выявленных в процессе исследования управляющих параметров. Кроме того, мы попытались проанализировать 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.

Внешняя долговременная память, основывающаяся на изменении фазового состояния (phase-change memory) элементов памяти используется, в частности, для хранения информации на CD-RW и DVD-RW дисках. Её принцип работы основан на различии коэффициентов отражения металлических сплавов серебра, теллура, индия и сурьмы в кристаллическом и в аморфном состояниях [16]. Вместе с тем, перспективы практического применения памяти, основывающейся на изменении фазового состояния вещества, этим не исчерпываются. Особое внимание уделяется перспективам применения сплава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) [17]. Использование рассматриваемого типа памяти может основываться на изменении не только оптических, но и электрических свойств материала при нагревании [18] или некоторых процессов возбуждения иной природы [19-22]. Например, переход GST из аморфной фазы в метастабильную кубическую кристаллическую фазу сопровождается не только увеличением коэффициента отражения в видимой части спектра [23-24], но и изменением электрического сопротивления на три порядка [25].

Ю.Я. Гафнер и его коллеги предполагают, что в роли элементов памяти могут выступать металлические наночастицы, например наночастицы Ag [26, 27]. В этих работах было проведено МД моделирование наночастиц Ag и было установлено, что если охлаждение исходной расплавленной металлической наночастицы до комнатной температуры производится с очень высокой скоростью (порядка 20 ТК/с), то она переходит в аморфное состояние, тогда как при относительно более низкой скорости охлаждения (порядка 1 ТК/с и менее) – в кристаллическое. На основании этих результатов была выдвинута гипотеза о возможности создания элементов памяти, функционирующих за счёт изменения и последующего сохранения фазового состояния наночастиц серебра. Однако авторы работ [26, 27] не привели соображений о том, как практически можно было бы обеспечить столь различную скорость охлаждения наночастиц, расположенных на расстоянии всего лишь в несколько нм друг от друга.

В нашей работе [11] мы высказали и обосновали предположение о том, что более перспективными для создания подобных элементов памяти окажутся наночастицы Si, для которых критическая скорость аморфообразования на несколько порядков ниже, чем для металлов. С

использованием МД и потенциала СВ были исследованы закономерности плавления и условия кристаллизации путём нагрева аморфных наночастиц кремния, содержащих до 100000 атомов. Было установлено, что при охлаждении нанокпель Si со скоростью 0,2 ТК/с и выше имеет место их переход в аморфное состояние, тогда как однокомпонентные металлические нанокластеры кристаллизуются в МД экспериментах даже при скоростях охлаждения 1 ТК/с. При последующем нагреве аморфных наночастиц кремния, содержащих более 50000 атомов происходит их кристаллизация в определённом температурном интервале от 1300 К до 1400 К. Соответственно, был сделан вывод о принципиальной возможности создания элементов памяти, основывающихся на указанных выше фазовых переходах. При этом, переход наночастицы в аморфное состояние может достигаться путем ее плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,2 ТК/с, а переключение в кристаллическое состояние – путем её нагрева до 1300-1400 К со скоростью 0,2 ТК/с и последующего охлаждения. Кроме того, на основе полученных МД результатов был сделан вывод о существовании минимального размера наночастиц кремния, для 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 нм.

В связи с перспективами применения nc-Si возникает вопрос о том, существует ли предельный размер наночастиц, ниже которого кристаллическое состояние теряет свою стабильность. Для металлических наночастиц такой предел чётко не обнаруживается, поскольку в лабораторных и компьютерных экспериментах воспроизводятся металлические нанокластеры с упорядоченной структурой, например, с ГЦК-структурой, содержащие порядка 100 атомов и менее. В работе [28] с использованием термодинамики и некоторых других подходов сделан вывод о невозможности существования кристаллических наночастиц Si размером менее 3 нм, т.е. содержащих порядка 1000 атомов. Для проверки этого вывода нами осуществлено соответствующее МД исследование, результаты которого представлены в данной работе.

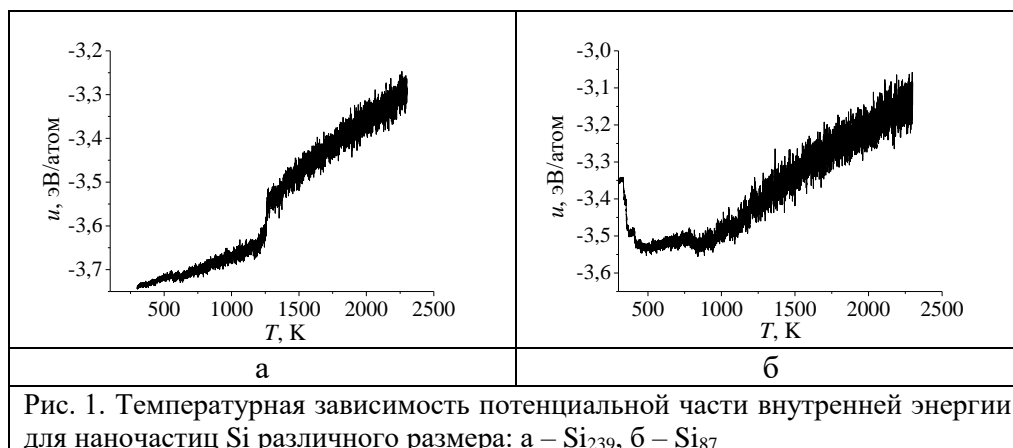
Методы и подходы к МД моделированию

Для МД моделирования плавления и кристаллизации наночастиц Si нами использовалась известная компьютерная программа LAMMPS [29] и потенциал Стиллинджера-Вебера [4]. Этот хорошо апробированный потенциал ориентирован на воспроизведение структуры алмаза, которая, как отмечается в [1], наиболее вероятна для

наночастиц Si, содержащих более 100 атомов. Разумеется, этот потенциал может воспроизвести явление реконструкции поверхности лишь в некотором грубом приближении. Термостатирование осуществлялось по методу Нозе-Гувера [30]. Для моделирования структурных переходов в наночастице ее начальная конфигурация выбиралась в виде сферы, вырезанной из соответствующего монокристалла. Исходная наночастица помещалась в ячейку моделирования при заданной исходной температуре. Далее осуществлялась изотермическая или адиабатическая релаксация (отжиг) наночастицы в течение 10 нс.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $u(T)$ наночастиц Si, содержащих различное число атомов. Скорость изменения температуры составляла 0,2 ТК/с. При относительно низких температурах происходит перестройка структуры наночастицы Si, сопровождающаяся некоторым уменьшением $u(T)$. При более высокой температуре для наночастиц Si₂₃₉ наблюдалось скачкообразное увеличение $u(T)$, связанное с плавлением наночастицы (рис. 1а.). Такой скачок $u(T)$ наблюдался нами ранее в МД экспериментах на металлических [31, 7, 8] и полупроводниковых [2, 11] наночастицах. Однако, для наночастицы Si₈₇ такого скачка не наблюдается (рис. 1б), хотя при более низких температурах рис. 1б демонстрирует ряд структурных превращений, сопровождающихся скачками или иными немонотонностями функции $u(T)$.



Для выяснения природы структурных превращений, происходящих в наночастицах Si при относительно низких температурах, была

проведена как изотермическая, так и адиабатическая релаксация наночастиц Si различного размера при различных температурах

О фазовом состоянии наночастиц можно судить, анализируя функцию радиального распределения атомов $g(r)$ (ФРР), а также локальное окружение атомов. В своё время П.П. Кобеко [32] предложил критерий, позволяющий различать кристаллическое, аморфное и жидкое состояния. В соответствии с этим критерием, для кристаллического состояния характерно наличие нескольких хорошо разрешённых максимумов, для аморфного – один хорошо разрешённый максимум, и для жидкого – отсутствие хорошо разрешённых максимумов. Хорошее разрешение максимума по П.П. Кобеко означает, что оба минимума, ограничивающих данный максимум, достигают нулевого или почти нулевого значения $g(r)$. Поскольку нет полной уверенности в том, что критерий Кобеко всегда выполняется, целесообразно проанализировать распределение атомов наночастицы по их локальному окружению, что позволяет сделать программа Ovito. Зная локальное окружение атомов, можно рассчитать степень кристалличности нанокластера x_{cryst} . Характерные структурные превращения, происходящие в нанокластерах Si, иллюстрируют рис. 2 и 3. На рис. 2а и рис. 2б показаны начальная и конечная конфигурация нанокластера Si₈₇, полученные при релаксации в течение 10 нс при температуре 250 К. Атомы, имеющие кристаллическое локальное окружение, закрашены, не имеющие кристаллического окружения – не закрашены. На протяжении времени релаксации нанокластер претерпевает три структурных перехода, которым соответствуют три скачкообразных уменьшения внутренней энергии u (рис. 2в), однако при этом его кристаллическая структура не исчезает: степень кристалличности x_{cryst} флуктуирует близи значения 0,47 (рис. 2г). ФРР для данного нанокластера как в начале (рис. 2д), так и в конце релаксации (рис. 2е) соответствует кристаллическому состоянию.

При релаксации того же нанокластера Si₈₇ при более высокой температуре 260 К его исходная кристаллическая структура (рис. 3а) разрушается (рис. 3б). Следует, однако, заметить, что в процессе дальнейшей релаксации периодически в центре уже жидкого нанокластера Si₈₇ возникает и снова исчезает зародыш кристаллической фазы (рис. 3в). Внутренняя энергия u в процессе релаксации претерпевает скачкообразное уменьшение (рис. 3г), однако в отличие от скачков u на рис. 2в, оно связано не с переходом нанокластера в другую, более устойчивую кристаллическую конфигурацию, а с переходом в другую более стабильную конфигурацию, отвечающую жидкому состоянию, в которой степень кристалличности x_{cryst} флуктуирует около нулевого значения (рис. 3д), а ФРР, которая в начале

времени релаксации отвечает кристаллическому состоянию (рис. 3е), в конце релаксации соответствует жидкости (рис. 3ж).

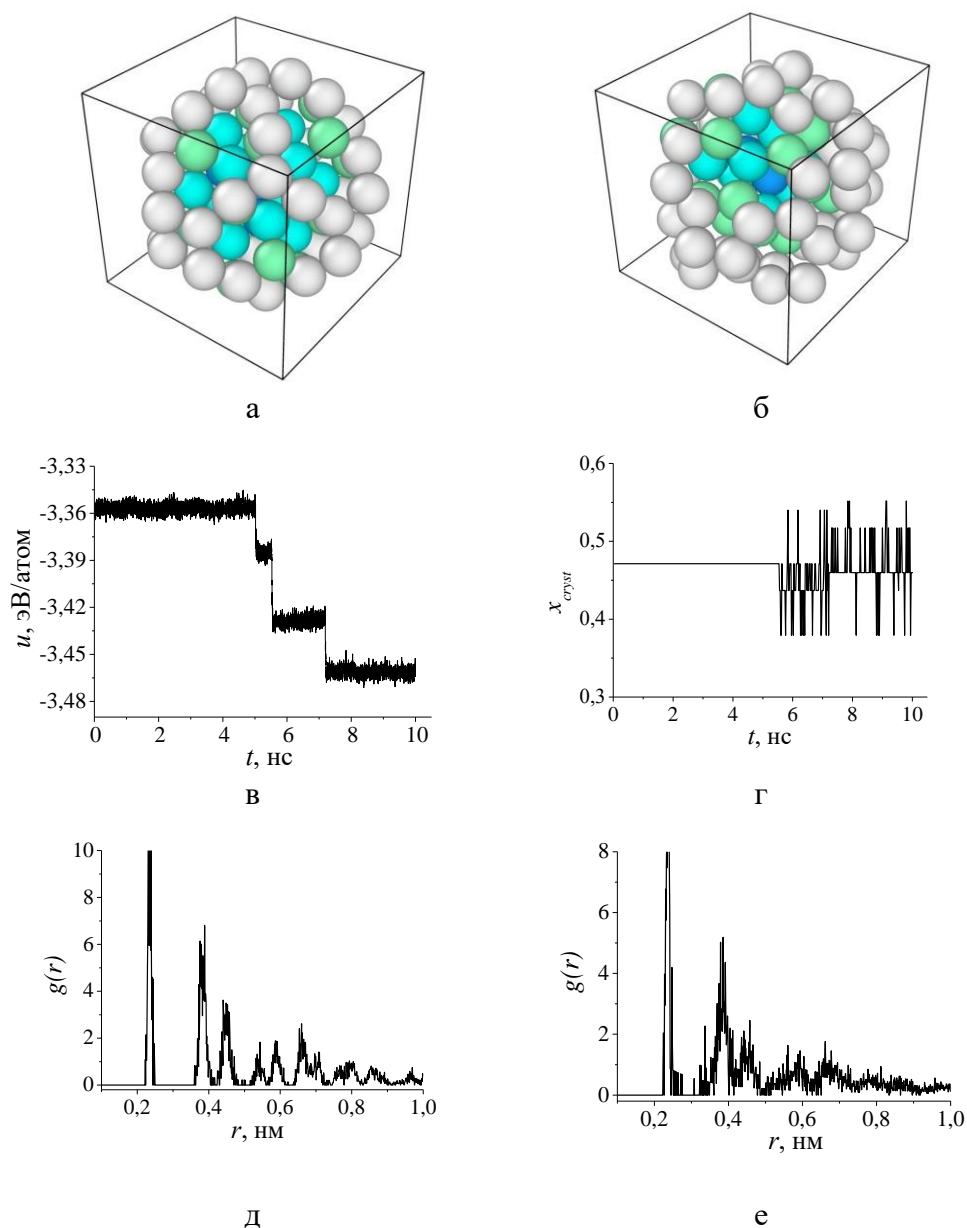


Рис. 2. Кинетика изотермической релаксации нанокластеров Si₈₇ при температуре 250 К: а и б – исходная и конечная конфигурации, соответственно, в – кинетическая зависимость для удельной внутренней энергии, г – кинетическая зависимость для степени кристалличности, д и е – ФРП для начального и конечного состояний

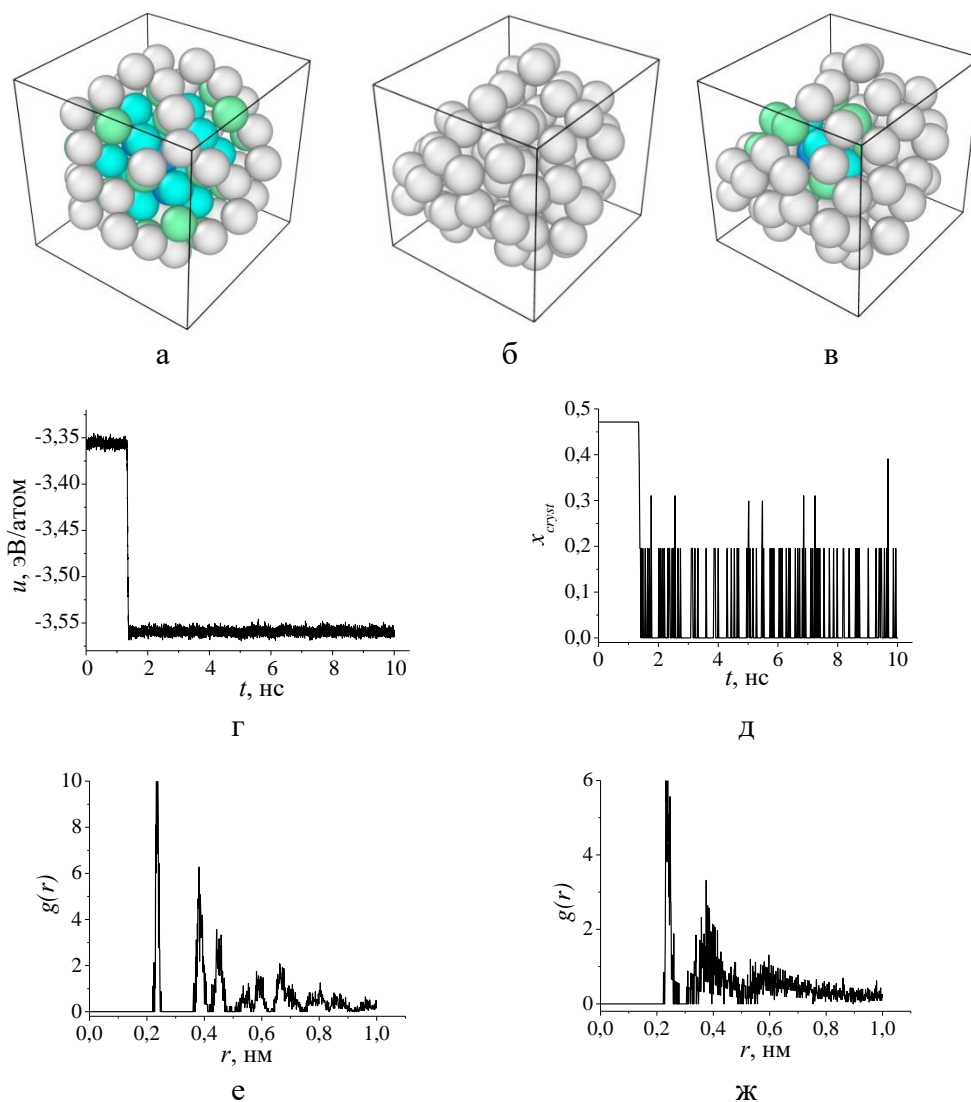


Рис. 3. Кинетика изотермической релаксации нанокластеров Si₈₇ при температуре 260 К: а, б и в – исходная, конечная и промежуточная конфигурации, соответственно, г – кинетическая зависимость для удельной внутренней энергии, д – кинетическая зависимость для степени кристалличности, е и ж – ФРР для начального и конечного состояний

На рис. 4 представлены кинетические зависимости потенциальной энергии $u(t)$, полученные в ходе изотермической релаксации при $T = 300$ К кластеров Si различных размеров. Цифры справа обозначают число атомов в кластере. Значениям $N=29, 47$ и 87 отвечают нанокластеры, которые в ходе релаксации переходят в жидкое состояние, а значениям $35, 123$ и 147 – наночастицы, которые сохраняют кристаллическое состояние. Достаточно очевидно, что при дальнейшем нагревании нанокластеров, которые перешли в жидкое

состояние при комнатной температуре, плавления уже наблюдаться не будет (рис. 16).

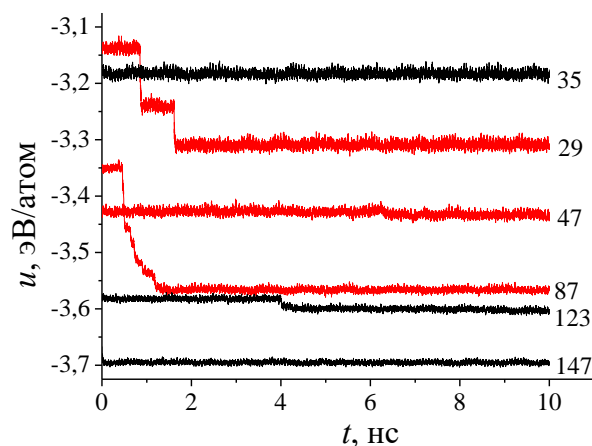


Рис. 4. Кинетические зависимости для потенциальной энергии кластеров. Цифры справа обозначают число атомов, содержащихся в нанокластере Si

На рис. 5 даны зависимости температуры переходов в жидкое состояние кристаллических нанокластеров Si в зависимости от числа содержащихся в них атомов, полученные в ходе изотермической (квадратики) и адиабатической (кружки) релаксации. Как видно из рис. 5б, результаты изотермического и адиабатического моделирования согласуются друг с другом и предсказывают существование при комнатной температуре кристаллических наночастиц размером более 1,7 нм, что согласуется с предсказанием авторов работы [28]. Эти авторы, используя несколько теоретико-термодинамических подходов, установили, что нижняя граница существования кристаллических наночастиц Si составляет 3 нм. Вполне вероятно, что при МД моделировании на временных масштабах, на многие порядки превышающих характерное время моделирования в данной работе, мы также наблюдали бы переход в жидкое состояние и для кристаллических наночастиц размером более 1,7 нм.

Интересным результатом нашего как изотермического, так и адиабатического МД моделирования является аномальная устойчивость нанокластеров Si₃₅. Как видно из рис. 5, такие кластеры могут существовать в кристаллическом состоянии при комнатной температуре, причём в адиабатическом процессе такая устойчивость проявляется ярче, чем в изотермическом. Это связано с тем, что в адиабатическом процессе при уменьшении потенциальной энергии u происходит увеличение температуры T , и, таким образом, возникает отрицательная обратная связь, т.е. начавшийся структурный переход

увеличивает температуру наночастицы, из-за чего он протекает ещё интенсивнее и быстрее.

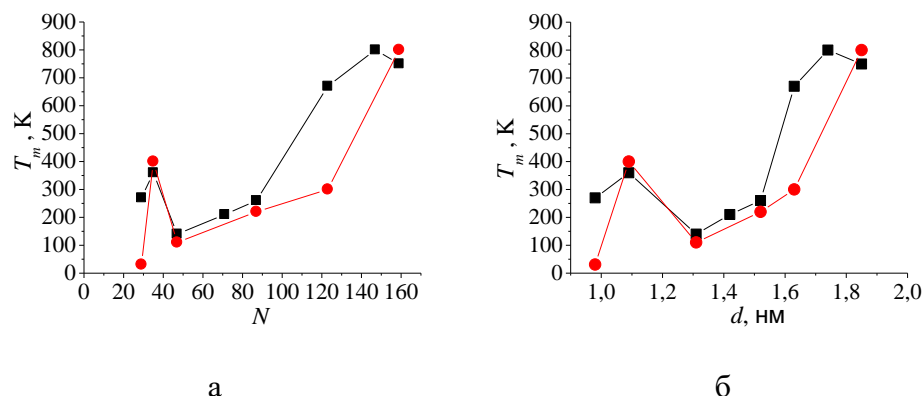


Рис. 5. Зависимость температуры потери устойчивости от размера нанокластера Si. Время релаксации 10 нс. Квадратики – изотермическая релаксация, кружки – адиабатическая релаксация

Объяснение аномально высокой устойчивости наночастиц Si_{35} сводится к тому, что $N=35$ можно рассматривать как первое структурное магическое число нанокластеров со структурой алмаза. Магические числа для таких наночастиц не определяются рядом Кини, предложенным для нанокластеров с плотной упаковкой атомов [33]. На рис. 6 дано число атомов для координационных сфер, соответствующих кристаллической решётки типа алмаза.

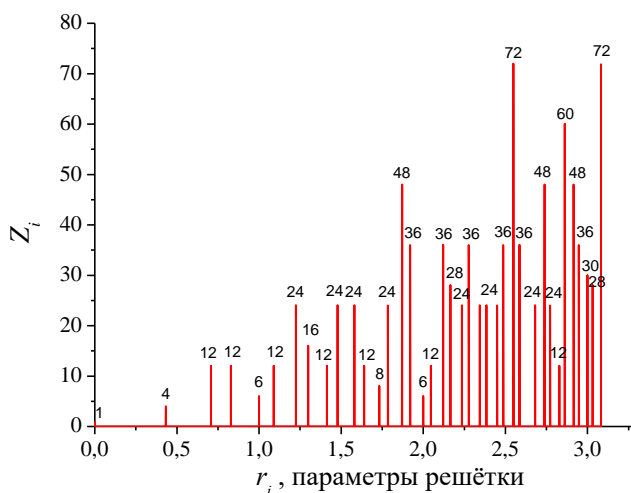


Рис. 6. Координационные числа Z_i и радиусы координационных сфер r_i для структуры алмаза. (r_i измеряется в параметрах решётки)

Можно предположить, что наиболее устойчивыми должны быть наночастицы с такой кристаллической структурой и полностью заполненными координационными сферами, отвечающими целым значениям размера элементарной ячейки, т.е. наночастицы, содержащие 35, 281 и 915 атомов. Вероятно, в наших МД экспериментах мы как раз и наблюдаем пример аномальной устойчивости наночастиц Si, содержащих 35 атомов.

Заключение

Таким образом, результаты МД моделирования согласуются с теоретическими предсказаниями [28] о потере устойчивости кристаллического состояния наночастиц Si размером меньше некоторого характерного значения. В соответствии с нашими МД результатами, при 300 К величина рассматриваемого характерного размера D_c составляет 1,7 нм, что согласуется с термодинамическим результатом $D_c=3,0$ нм [28]. Вместе с тем, данный характерный размер зависит от температуры. В целом, как и следовало ожидать, имеет место рост данного параметра с ростом температуры, хотя зависимость $D_c(T)$ не является монотонной. Наиболее интересное отклонение от монотонности отвечает значению $N=35$, которое мы интерпретировали как первое магическое число для нанокластеров со структурой алмаза. В ходе решения основной задачи работы, связанной с оценкой указанного выше характерного размера наночастиц Si, был обнаружен ряд низкотемпературных структурных превращений в нанокластерах Si, связанных не с плавлением, а полиморфными превращениями на наномасштабах, т.е. переходами нанокластеров из одной изоморфной модификации в другую.

Очевидно, характерный размер $D_c=2-3$ нм отвечает пределу практического применения nc-Si в электронике, в тех случаях, когда кристаллическая структура имеет принципиальное значение для функционирования соответствующего рабочего элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0817-2020-0007.

Список литературы

1. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 647 с.
2. 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.
3. Талызин И.В., Самсонов В.М., Васильев С.А., Пушкарь М.Ю., Дронников В.В., Самсонов В.М. Молекулярно-динамическое 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.
4. 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.
5. Sementa L., Barcaro G., Monti S., Carravetta V. Molecular dynamics simulations of melting and sintering of Si nanoparticles: a comparison of different force fields and computational models // Phys. Chem. Chem. Phys.. 2018. V. 20. I. 3. P. 1707-1715.
6. Hang N.T.T. Size dependent melting of Silicon nanoparticles // Communications in Physics. 2014. V. 24. I. 3. P. 207.
7. 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. 530-536.
8. 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, N 2. С. 100-105.
9. Самсонов В.М., Талызин И.В., Самсонов В.М. О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, Вып. 6. С. 149-152.
10. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Масумото Ц. Пер. с япон. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
11. Талызин И.В., Самсонов В.М. О перспективе создания элементов памяти на основе наночастиц кремния // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 2. С. 84-91.
12. Feynman R.P. There's Plenty of Room at the Bottom // Engineering and Science. 1960. V. 23, N 5. P. 22-36.
13. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал наноэлектроники. Москва, Техносфера, 2007. 352 с.
14. 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, № 4. С. 316-324.
15. Hofmeister H., Dutta J., Hofmann H. Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment // *Physical Review B*, V.54, N 4, P.2856-2862.
 16. Танненбауман Э. Архитектура компьютера. М.-С.Петербург, 2005. С. 105.
 17. 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.
 18. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 824-832.
 19. 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.
 20. Fons P., Osawa H., Kolobov A.V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T. et al. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *Phys. Rev.* 2010. B. 82. P. 041203.
 21. Makino K., Tominaga J., Hase M. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials // *Optics Express*. 2011. V. 19. P. 1260-1270.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Huang B., Robertson J. Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials // *Phys. Rev.* 2010. B 81. P. 081204R.
 25. Lankhorst M., Ketelaars B., Wolters R. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips // *Nature Mater.* 2005. V. 4. P. 347-352.
 26. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Редель Л.В. Наноструктуры как материал для фазо-инверсной памяти // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 210-218.
 27. Bashkova D.A., Gafner Y.Y., Gafner S.L. On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes // *Letters on Materials*. 2019. V. 9, N 4. P. 382-385.
 28. Veprék 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.
 29. <http://lammps.sandia.gov/>
 30. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. V. 81. I 1. P. 511-519.

31. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин В.М. Структурные переходы в малых кластерах никеля // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 7. С. 425-431.
32. Кобеко П.П. Аморфные вещества: Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. АН СССР. М., Л.: изд-во АН СССР, 1952. 431 с.
33. Самсонов В.М., Васильев С.А., Самсонов М.В., Бембель А.Г., Белоцерковский А.В., Рыбаков Д.И. Нахождение магических чисел для нанокластеров серебра и меди методом молекулярной динамики. // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1415-1420.

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Тверской государственной университет, e-mail: samsonoff@inbox.ru.

ТАЛЫЗИН Игорь Владимирович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Управления научных исследований Тверской государственной университет, e-mail: talyzin_igor@mail.ru.

ЕЖОВ Владислав Павлович – студент 4 курса физико-технического факультета Тверского государственного университета, e-mail: vladislavezhov010@gmail.com.

ЛУЦАЙ Александр Валерьевич – студент 2 курса магистратуры физико-технического факультета Тверского государственного университета, e-mail: s.lyga@ya.ru.

ЖИГУНОВ Дмитрий Владиславович – студент 2 курса магистратуры физико-технического факультета Тверского государственного университета, e-mail: dmitry.jigunow@ya.ru.

ON THERMO-INDUCED STRUCTURAL INSTABILITY OF SILICON NANOCCLUSERS: A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.P. Ezhov, A.V. Lutsay, D.V. Zhigunov

Tver State University, Tver

Structural transformations in silicon nanoclusters (melting and polymorphic transformations) were simulated by using isothermal and adiabatic molecular dynamics. The simulation was carried out by employing the LAMMPS program. The interatomic interactions in nanoparticles were described by the Stillinger-Weber potential. It was found that the value $D_c = 1.7$ nm of the nanocluster diameter D can be considered as a characteristic (critical) value of the Si nanocluster size, which corresponds to the loss of stability of its crystalline structure. This result is consistent with the thermodynamic estimate $D_c = 3.0$ nm. of other authors (Veprek S., Iqbal Z., Sarott F.A. // Philosophical Magazine B. 1982. V. 45. P. 137).

Keywords: *silicon nanoclusters, structural transformations, molecular dynamics, Stillinger-Weber potential, LAMMPS program.*