

Simulazioni atomistiche del processo di cristallizzazione in nanofili di GeTe

Edoardo Baldi

Relatore: Prof. Marco Bernasconi

Università di Milano–Bicocca — Dipartimento di Fisica

Sessione di Laurea Magistrale del

23 marzo 2015

Materiali a cambiamento di fase per memorie ottiche ed elettroniche

Memorie ottiche: **DVD-RW,**
Blu-ray Disc



Memorie elettroniche non volatili:
memorie a cambiamento di fase
(PCM)



Leghe di calcogenuri: **GeTe, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)**

Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amorfico (~ 50 ns)

Materiali a cambiamento di fase per memorie ottiche ed elettroniche

Memorie ottiche: **DVD-RW,**
Blu-ray Disc



Memorie elettroniche non volatili:
memorie a cambiamento di fase
(PCM)



Leghe di calcogenuri: **GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ (GST)**

Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amorfico (~ 50 ns)

Materiali a cambiamento di fase

Due stati della memoria  bit “0” o “1”

Grande differenza nelle proprietà tra le due fasi

Fase cristallina  metallica

Fase amorfa  isolante

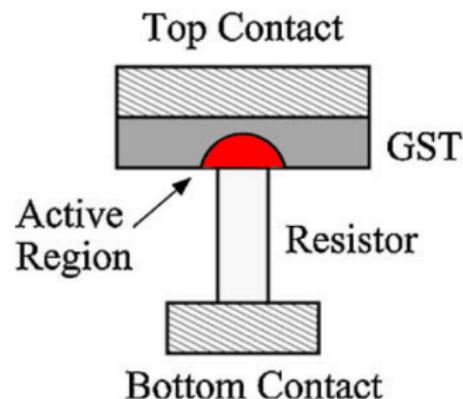
Variazione di resistività di 3 ordini di grandezza  PCM

Differenza della riflettività del 30%  memorie ottiche

La transizione è indotta per riscaldamento (impulsi laser/corrente)

Cella PCM

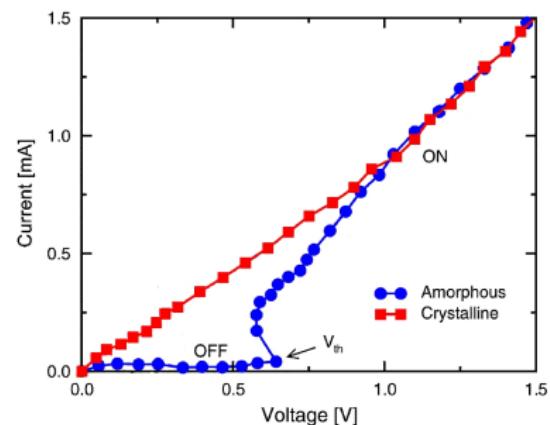
- **Regione attiva:** piccola porzione del film di materiale che subisce la transizione
- Transizione indotta per effetto Joule



Caratteristica I-V di una cella PCM

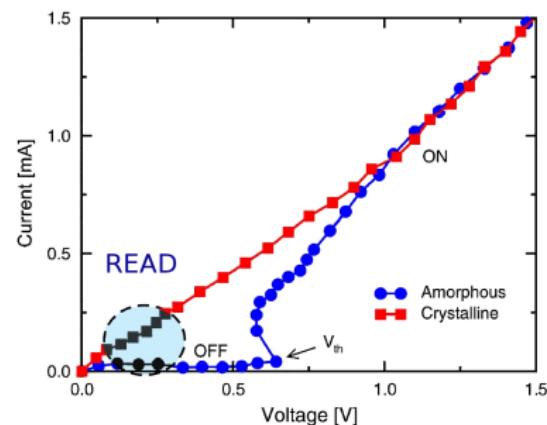
- Lettura: eseguita a bassa tensione ($V < V_{th}$)
- Processi di *set/reset*: tensione applicata maggiore del valore V_{th})
 - Reset: elevata intensità di corrente e impulso breve

Caratteristica I-V
PCM



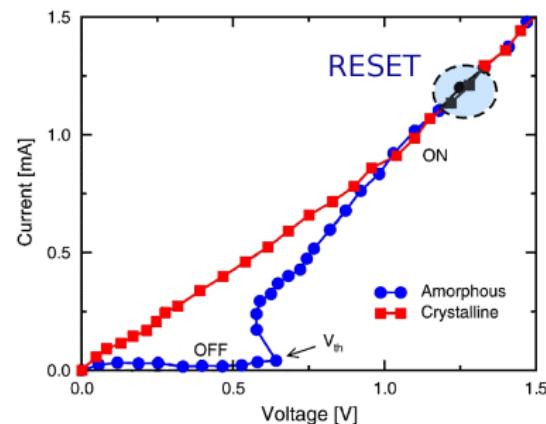
Caratteristica I-V di una cella PCM

- *Lettura:* eseguita a bassa tensione ($V < V_{th}$)
- Processi di *set/reset*: tensione applicata maggiore del valore V_{th})
 - Reset: elevata intensità di corrente e impulso breve
 - Set: bassa intensità e impulso più lungo



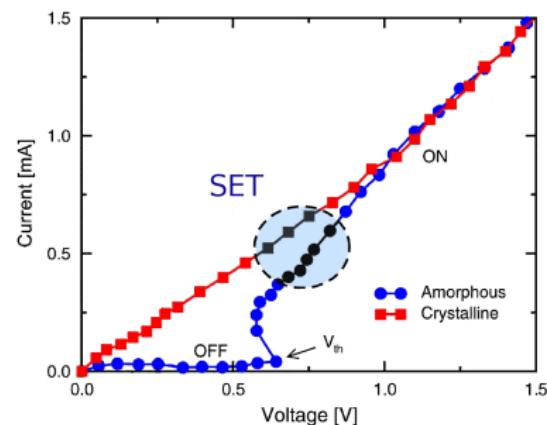
Caratteristica I-V di una cella PCM

- Lettura: eseguita a bassa tensione ($V < V_{th}$)
- Processi di *set/reset*: tensione applicata maggiore del valore V_{th}
 - *Reset*: elevata intensità di corrente e impulso breve **cristallo \rightarrow amorfico**
 - *Set*: bassa intensità e impulso più lungo **amorfico \rightarrow cristallo**



Caratteristica I-V di una cella PCM

- *Lettura:* eseguita a bassa tensione ($V < V_{th}$)
- Processi di *set/reset*: tensione applicata maggiore del valore V_{th}
 - *Reset:* elevata intensità di corrente e impulso breve **cristallo \rightarrow amorfico**
 - *Set:* bassa intensità e impulso più lungo **amorfico \rightarrow cristallo**



PCM commerciali

Aprile 2010



[Numonyx](#) (ora [Micron](#)) ha commercializzato un dispositivo PCM di 90 nm

Luglio 2012

[Numonyx](#): dispositivo a 45 nm

Gennaio 2013

[Nokia](#): telefono cellulare “Asha” con dispositivo PCM Micron



Nanofili nei dispositivi PCM

Vantaggi nell'utilizzo di nanofili

- Riduzione delle dimensioni della cella
- Riduzione della potenza dissipata nel processo di programmazione
- Effetti di confinamento del calore

La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di *switching* nei dispositivi

Teoria della nucleazione e crescita



Nucleation–driven



Growth–driven

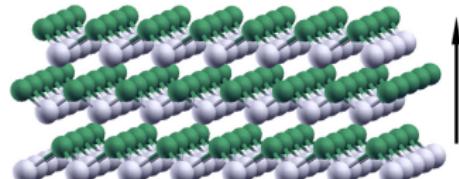
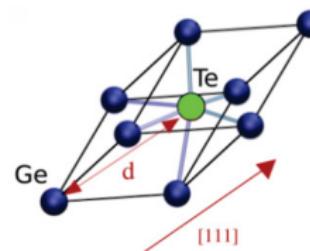
La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di *switching* nei dispositivi

- Il meccanismo di cristallizzazione dipende dalla dimensione della fase amorfa, dalla temperatura e dal materiale
- Nelle PCM la fase amorfa è portata a T molto maggiori di T_{glass} (liquido sotto-raffreddato)
- La cinetica di cristallizzazione può cambiare da *bulk* a nanofili
 T_{fus} e T_{glass} dipendono dalle dimensioni

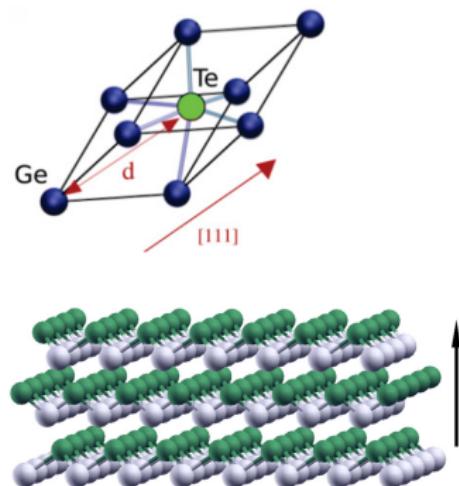
GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase α) con cella elementare **romboedrica**
- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la $\langle 111 \rangle$
- Parametri strutturali
 $a = 4.31 \text{ \AA}$
 $\alpha = 57.9^\circ$
 $x = 0.2366$
Ge: (x, x, x)
Te: $(-x, -x, -x)$



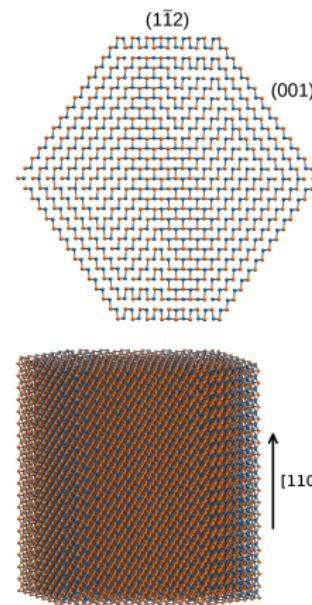
GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase α) con cella elementare **romboedrica**
- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la $\langle 111 \rangle$
- Parametri strutturali
 $a = 4.31 \text{ \AA}$
 $\alpha = 57.9^\circ$
 $x = 0.2366$
Ge: (x, x, x)
Te: $(-x, -x, -x)$



Nanofilo: il modello

- Nanofilo cresciuto lungo la **direzione [110]** (notazione esagonale)
- Diametro di $\sim 8 \text{ nm}$
- Supercella di simulazione $l = 84.65 \text{ \AA}$ e **16540 atomi**
- PBC lungo l'asse di crescita



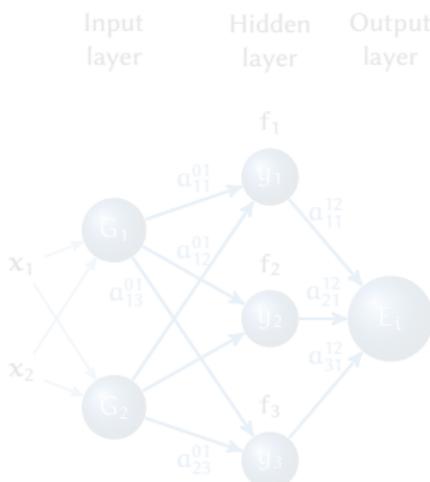
Simulazioni di **dinamica molecolare** del processo di cristallizzazione con potenziale interatomico

Potenziale *neural networks*

Energia totale come somma di energie atomiche: $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i$

[J. Behler e M. Parrinello, PRL 98, 146401 (2007)]

$$E_i = F(\{G(\vec{x})\})$$



Symmetry function {G}

Informazioni sull'intorno atomico
entro un certo raggio di *cutoff*
(terza *shell* di coordinazione)

E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

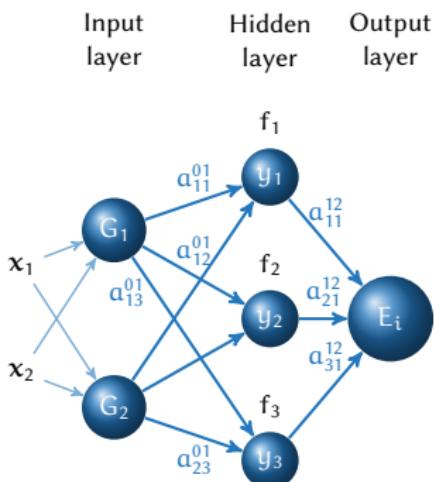
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left(\sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

Potenziale *neural networks*

Energia totale come somma di energie atomiche: $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i$

[J. Behler e M. Parrinello, PRL 98, 146401 (2007)]

$$E_i = F(\{G(\vec{x})\})$$



Symmetry function $\{G\}$

Informazioni sull'intorno atomico
entro un certo raggio di *cutoff*
(terza *shell* di coordinazione)

E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

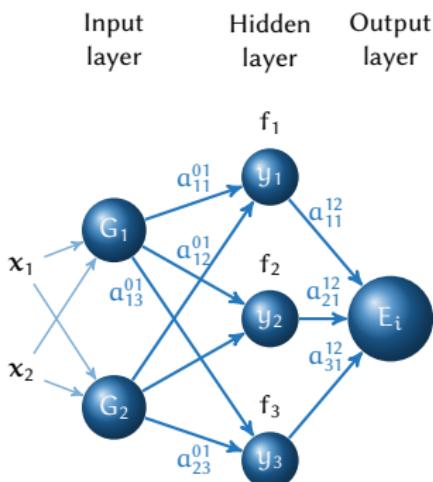
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left(\sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

Potenziale *neural networks*

Energia totale come somma di energie atomiche: $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i$

[J. Behler e M. Parrinello, PRL 98, 146401 (2007)]

$$E_i = F(\{G(\vec{x})\})$$



Symmetry function $\{G\}$

Informazioni sull'intorno atomico
entro un certo raggio di *cutoff*
(terza *shell* di coordinazione)

E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

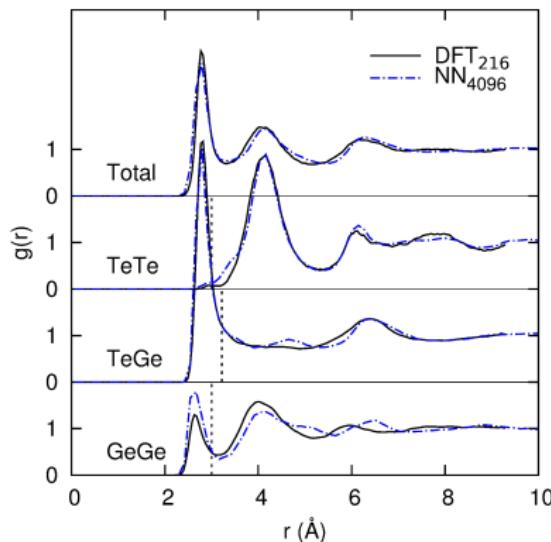
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left(\sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

Potenziale *neural networks* per il GeTe

- E_i è calcolata con il metodo *neural networks*
- Il potenziale per il GeTe è ottenuto interpolando un database di energie calcolate *ab initio*
- 30 000 configurazioni e ~ 8000 parametri

Potenziale *neural networks* per il GeTe

Funzioni di correlazione di coppia per
GeTe amorofo a 300 K



- Il potenziale NN descrive accuratamente le proprietà della fase liquida/amorfa del GeTe
- Coefficiente di diffusione D : $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
(DFT $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
- T_{fus} : 1001 K
(exp. 998 K)

[Sosso et al., PRB 85, 174103 (2012)]

Cristallizzazione in *bulk*

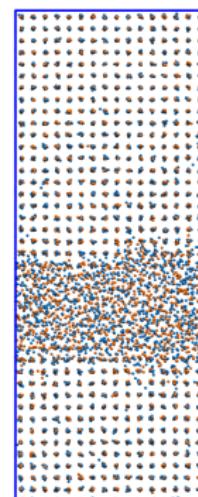
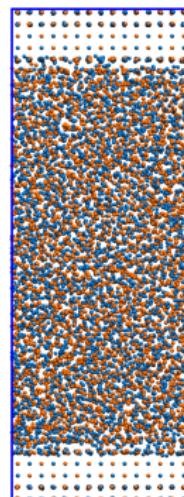
Interfaccia tra cristallo e liquido sotto-raffreddato

- Simulazioni NVT per ~ 100 ps
- Atomi cristallini identificati secondo il parametro d'ordine

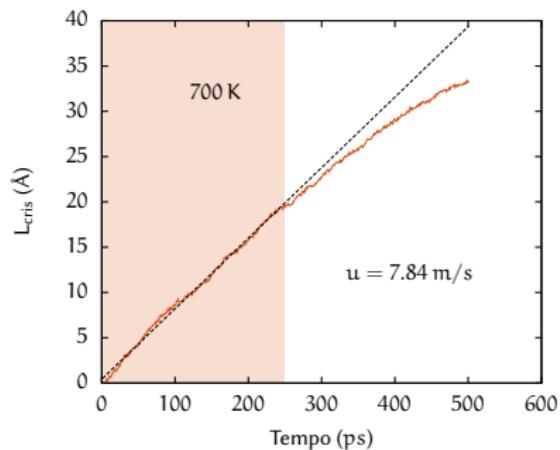
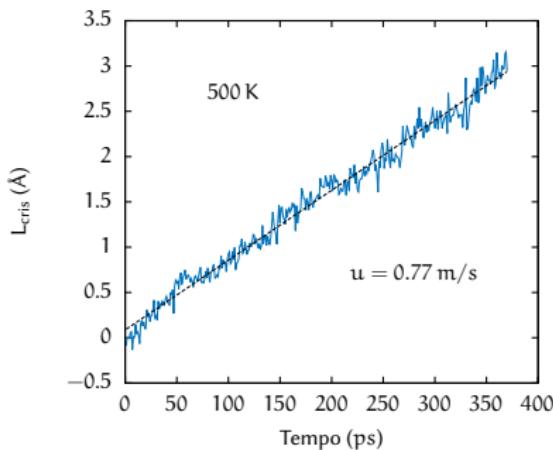
$$q_{4m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{4m}(r_{ij})$$

[Steinhardt et al., PRB 28, 784 (1983)]

- Spessore dello *slab* cristallino L_{cris} in funzione di t



Cristallizzazione in *bulk*

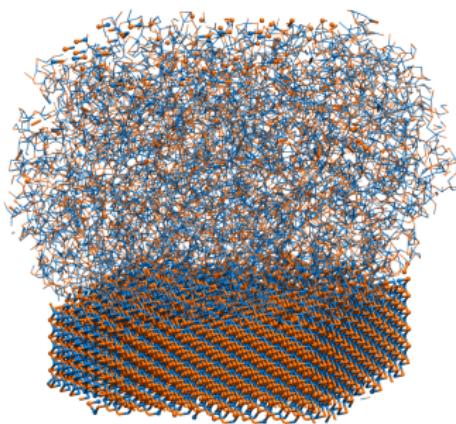


Velocità di crescita

$$u = \frac{dL_{\text{cris}}}{dt}$$

Temperatura di fusione

Stima della temperatura di fusione nei nanofili



4 simulazioni NVT a
800–850–900–950 K:

- a 800 K **cristallizzazione**
- a 850 K **fusione**

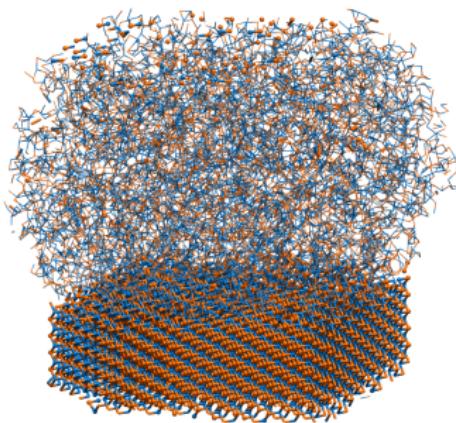
Riduzione di T_{fus}

$$800 \text{ K} < T_{\text{fus}}^{\text{N}} < 850 \text{ K}$$

$$T_{\text{fus}}^{\text{B}} \sim 1000 \text{ K}$$

Temperatura di fusione

Stima della temperatura di fusione nei nanofili



4 simulazioni NVT a
800–850–900–950 K:

- a 800 K **cristallizzazione**
- a 850 K **fusione**

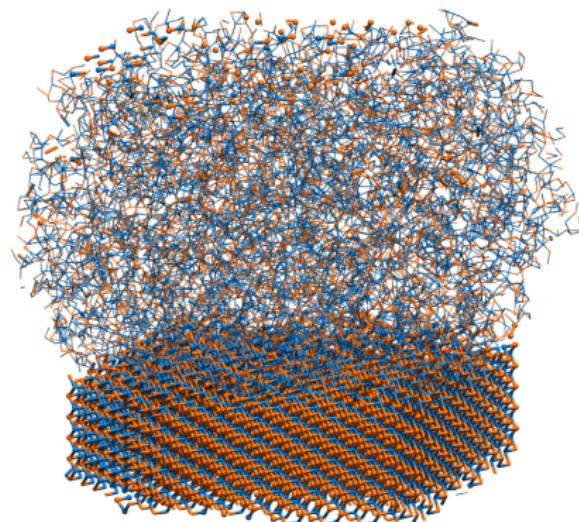
Riduzione di T_{fus}

$$800 \text{ K} < T_{\text{fus}}^{\text{N}} < 850 \text{ K}$$

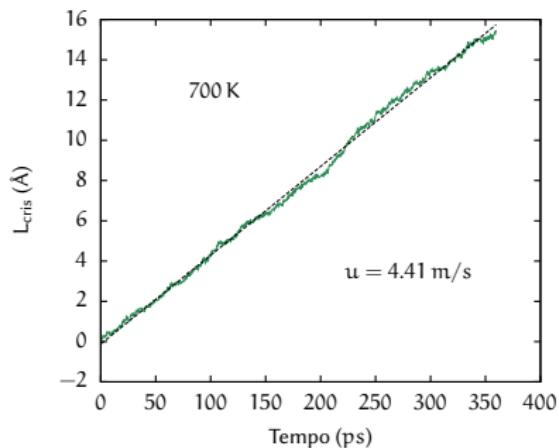
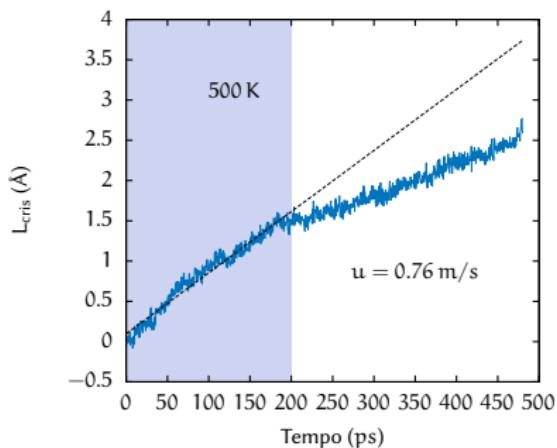
$$T_{\text{fus}}^{\text{B}} \sim 1000 \text{ K}$$

Generazione del liquido *supercooled*

- Generato portando una parte del nanfilo a $T > T_m$ in 30 ps
- Equilibrato per 10 ps in NVE
- Raffreddato rapidamente (30 ps) a 700–600–500 K



Cristallizzazione nel nanofilo



T (K)	u (m/s)	
	Nanofilo	Bulk
500	0.76	0.77
700	4.41	7.84

Velocità di cristallizzazione

Velocità di crescita secondo la *teoria classica della nucleazione*

$$u(T) = \frac{6D}{\lambda} \left[1 - e^{(-\Delta\mu/k_B T)} \right]$$

- D = coefficiente di auto-diffusione
- λ = distanza interatomica media ($\sim 3 \text{ \AA}$)
- $\Delta\mu$ = differenza di potenziale chimico tra cristallo e liquido

Coefficiente di auto-diffusione

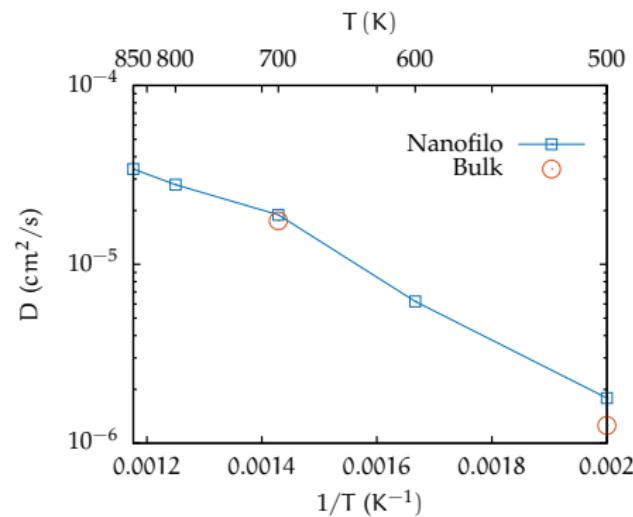
Calcolato con la *relazione di Einstein*

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 6D$$

Energia di attivazione

$$E_a = 0.314 \text{ eV}$$

$$E_a^{\text{bulk}} = 0.4 \text{ eV}$$



Differenza di potenziale chimico

Differenza di potenziale chimico $\Delta\mu$ tra cristallo e liquido

Formula di **Thompson-Spaepen**

$$\Delta\mu = T_m \Delta S_m \frac{(T_m - T) 2T}{(T_m + T) T_m}$$

- $T_m \Delta S_m$ è il calore latente di fusione
- $\Delta S_m(\text{bulk}) = 0.186 \text{ meV/atom} \text{ da simulazioni MD-NN}$

Velocità di cristallizzazione

Confronto tra nanofilo e bulk

Abbiamo osservato una **diminuzione** della velocità di crescita

Supponiamo uguale il valore di ΔS_m per nanofilo e bulk

$$u_N = \frac{6D_N}{\lambda} \left(1 - e^{-\Delta\mu_N/k_B T}\right)$$

$$u_B = \frac{6D_B}{\lambda} \left(1 - e^{-\Delta\mu_B/k_B T}\right)$$

$$\frac{u_N}{u_B}(700\text{ K}) \approx 1.61$$

Da simulazioni MD ≈ 1.78

Parametro d'ordine

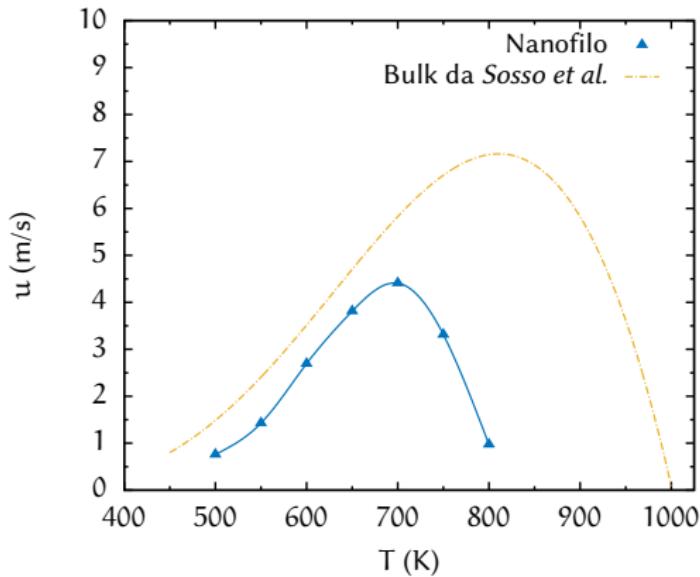
$$\bar{Q}_4(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} \frac{\sum_{m=-4}^4 \bar{q}_{4m}(i) \bar{q}_{4m}^*(j)}{\left(\sum_{m=-4}^4 |\bar{q}_{4m}(i)|^2\right) \left(\sum_{m=-4}^4 |\bar{q}_{4m}(j)|^2\right)}$$

$$\bar{q}_{4m}(i) = \frac{1}{\hat{N}_b(i)} \sum_{k=0}^{\hat{N}_b(i)} q_{4m}(k)$$

$$q_{4m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{4m}(\mathbf{r}_{ij})$$

Cristallizzazione

Confronto tra bulk e nanofilo



[Sosso et al., J. Phys. Chem. Lett. 4, 4241 (2013)]