

## └ Introduzione

### └ Materiali a cambiamento di fase per memorie ottiche ed elettroniche

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](#), [Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>](#) (GST)  
Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amoro (~ 50 ns)

I Materiali a Cambiamento di Fase sono di grande interesse tecnologico nella realizzazione di memorie non volatili ottiche, utilizzate in supporti come DVD e Blu-Ray, e memorie elettroniche di nuova concezione chiamate Memorie a Cambiamento di Fase.

Per le memorie elettroniche, i materiali più utilizzati sono alcune leghe di calcogenuri basate su tellurio, come il germanio-tellurio o il germanio 2 antimonio 2 tellurio 5 o GST, il quale è attualmente impiegato come materiale attivo nelle PCM.

Tutti questi materiali mostrano una veloce e reversibile transizione tra la fase amorfa e la fase cristallina, che dura qualche decina di nanosecondi.

## └ Introduzione

### └ Materiali a cambiamento di fase

#### 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)

I due stati del sistema, ossia cristallo e amorfico, possono essere associati ai due stati della memoria (bit zero e bit uno). Questo è possibile grazie al fatto che questi materiali mostrano una grande differenza nelle proprietà delle due fasi; in particolare, possiamo dire che il cristallo ha un comportamento metallico, mentre l'amorfo è isolante.

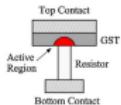
Una variazione di resistività di tre ordini di grandezza è alla base del funzionamento delle PCM, mentre una variazione di riflettività (circa il 30%) è sfruttata nelle memorie ottiche. In entrambi questi dispositivi, la transizione è indotta per riscaldamento, utilizzando impulsi di corrente nelle PCM e impulsi laser nei dispositivi ottici.

## └ Introduzione

### └ Cella PCM

#### Cella PCM

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



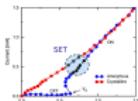
Una cella PCM è formata da un film di materiale a cambiamento di fase, posto tra un contatto metallico e un resistore. La regione attiva della cella è soltanto una porzione di materiale e la transizione avviene per riscaldamento dovuto all'effetto Joule.

## └ Introduzione

### └ Caratteristica I-V di una cella PCM

Caratteristica I-V di una cella PCM

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



La programmazione di una cella PCM è possibile grazie alla particolare caratteristica corrente–tensione del materiale attivo. L’immagine rappresenta una tipica curva corrente–tensione per un materiale a cambiamento di fase. Si noti come la fase cristallina ha un comportamento ohmico, mentre la fase amorfa manifesta un elevata resistività sino ad un valore di soglia, indicato con  $V_{th}$ . Al di sopra di questa soglia, il sistema passa in uno stato a minore resistività, che permette il riscaldamento e quindi la ricristallizzazione.

La fase di lettura della cella è svolta a bassa tensione, inferiore al valore di soglia, mentre la programmazione della memoria è condotta a tensioni maggiori. In particolare, nella fase di RESET un impulso breve e di elevata intensità induce la fusione del cristallo e il successivo rapido raffreddamento conduce alla fase amorfa. Nella fase di SET, un impulso di maggiore durata induce invece la cristallizzazione della fase amorfa.

## └ Introduzione

### └ PCM commerciali

#### PCM commerciali



Aprile 2010

Nanya (acquisita da Micron) ha commercializzato un dispositivo PCM di 90 nm

Aprile 2011

Nokia: telefono cellulare "Asha" con dispositivo PCM Micron



Dicembre 2012

Micron: primo dispositivo a 45 nm

I dispositivi PCM sono già presenti sul mercato sin dal 2010 e nel 2011 è stato reso disponibile il primo telefono cellulare equipaggiato con un dispositivo PCM prodotto da Micron.

## └ Introduzione

### └ 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

Nonostante dispositivi PCM siano già stati commercializzati, sono state proposte diverse architetture per migliorarne il funzionamento e per ridurre la potenza dissipata nel processo di programmazione. Una di queste consiste nel sostituire al film di materiale attivo un nanofilo, che permette un miglior confinamento del calore e in principio consente anche una riduzione delle dimensioni della cella.

## └ Introduzione

### └ La cristallizzazione

#### La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di switching nei dispositivi

Teoria della nucleazione e crescita



Nucleation–driven



Growth–driven

(PRIMA) Si è visto come il processo alla base del funzionamento di un dispositivo PCM sia la transizione tra la fase cristallina e quella amorfa. In particolare, il fenomeno della cristallizzazione determina la rapidità con cui è possibile cambiare lo stato di una cella di memoria.

(SECONDA) Nel processo di cristallizzazione possono essere distinte due fasi: la nucleazione, ossia la formazione di un germe cristallino all'interno di una matrice disordinata, e la crescita, ossia la progressione del fronte che separa la fase cristallina da quella amorfa. Durante una cristallizzazione questi due fenomeni possono manifestare andamenti in funzione della temperatura molto diversi; è infatti possibile che uno dei due meccanismi sia dominante sull'altro, e si può distinguere un processo di cristallizzazione controllato dalla nucleazione oppure dalla crescita.

## └ Introduzione

### └ La cristallizzazione

## Perché è interessante?

- Il meccanismo di cristallizzazione dipende dalla dimensione della fase amorfa, dalla temperatura e dal materiale
- Nelle PCMs la fase amorfa è portata a T molto maggiori di  $T_{\text{gliss}}$  (liquido sotto-raffreddato)
- La cinetica di cristallizzazione può cambiare da bulk a nanofili  
⇒  $T_{\text{sat}}$  e  $T_{\text{gliss}}$  dipendono dalle dimensioni

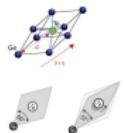
(TERZA) Perciò, è interessante studiare come la cristallizzazione dipenda dalle dimensioni della fase disordinata, dalla temperatura del sistema e dal materiale. Inoltre, nei dispositivi, durante il processo di SET la fase amorfa è portata a temperature molto maggiori della temperatura di transizione vetrosa e la cristallizzazione ha luogo in quella che è chiamata “fase liquida sotto-raffreddata”. Infine, è interessante comprendere se la cinetica di cristallizzazione subisce effetti dovuti alla dimensionalità del sistema, passando dal materiale in bulk a quello nanostrutturato. In questo lavoro, abbiamo studiato la cristallizzazione in nanofili costituiti dal materiale a cambiamento di fase GeTe.

## Nanofili di GeTe

### GeTe: struttura cristallina

#### GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina trigonale fase α)  
Cella elementare romboedrica
- Struttura cubica tipo NaCl allungata lungo la <111>
- Parametri strutturali  
 $a = 4.31 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 57.9^\circ$   
 $x = 0.2366$   
Ge:  $(x, y, z)$   
Te:  $(-x, -y, -z)$



La struttura cristallina del GeTe, stabile a temperatura ambiente, è un reticolo cristallino trigonale, con una cella elementare romboedrica, mostrata in figura. Questa struttura può essere vista come la cella primitiva del reticolo cubico a facce centrate allungata lungo la direzione <111>.

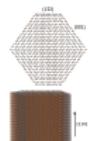
I parametri strutturali della struttura trigonale sono il passo reticolare  $a$ , l'angolo tra una coppia di vettori di base  $\alpha$  e il parametro interno  $x$  che assegna le posizioni nella cella elementare dei due atomi di Ge e Te.

## Nanofili di GeTe

### Nanofilo: il modello

#### Nanofilo: il modello

- Nanofilo cresciuto lungo la direzione [110] (rotazione esagonale)
- Diametro di ~ 8 nm
- Superella di simulazione  $L = 84.65 \text{ \AA}$  e 16 540 atomi
- PBC lungo l'asse di crescita



Simulazioni di dinamica molecolare del processo di cristallizzazione

Il sistema considerato in questo lavoro è un nanofilo di GeTe cresciuto lungo la direzione cristallografica [110], osservata in alcuni studi sperimentali, e con un diametro pari a circa 8 nm. La cella di simulazione ha una lunghezza di 84.65 angstrom e contiene 16 540 atomi.

Il processo di cristallizzazione è stato studiato con simulazioni di dinamica molecolare. Poiché un numero di atomi così elevato rende inaccessibile un approccio “ab initio”, è stato necessario disporre di un potenziale interatomico adeguato. Per il sistema GeTe è stato costruito un potenziale sfruttando un metodo basato sulle reti neurali.

## └ Metodi computazionali

### └ Potenziale *neural network*

#### Potenziale *neural network*

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

[1] Behler e M. Parrinello, *PRB*, **78**, 184101 (2008)]

$E_i = F(G_i)$

Symmetry functions (SF)

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

$G_i$  è funzione analitica delle  
posizioni degli atomi

$$E_i = \sum_{j=1}^3 d_{ij}^{(1)} \times \left( \sum_{k=1}^3 G_{jk} \cdot d_{jk}^{(2)} \right)$$



Il potenziale neural network è costruito esprimendo l'energia totale del sistema come somma di energie atomiche, le quali dipendono direttamente dall'intorno locale di ogni atomo. L'intorno locale è descritto da un insieme di opportune funzioni, chiamate “symmetry functions” (indicate con  $G$ ), che dipendono dalle lunghezze e dagli angoli di legame fino ad una distanza di cutoff. Nel nostro caso, questa distanza comprende la terza shell di coordinazione. La rete neurale è utilizzata per assegnare l'energia di un singolo atomo una volta noto il suo intorno locale.

## └ Metodi computazionali

### └ Potenziale *neural network*

#### Potenziale *neural network*

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

[1] Behler & M. Parrinello, PRL 98, 186-01 (2007)

$$E_i = F(|G(\vec{r})|)$$

Input layer

Hidden layer

Output layer

#### Symmetry functions (G)

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

$E_i$  è funzione analitica delle posizioni degli atomi

$$E_i = \sum_j \alpha_j G_{ij} + \left( \sum_k G_{ik} - G_{jk} \right)$$



La figura rappresenta un semplice schema di una rete neurale. Le symmetry functions sono costruite a partire dalle posizioni di tutti gli atomi e costituiscono i valori iniziali della rete. In seguito, si costruiscono combinazioni lineari delle  $G$ , i cui coefficienti sono i termini  $\alpha$ , per ottenere i valori intermedi  $y$ . Infine, a questi valori si applica una funzione non lineare  $f$  e i risultati sono nuovamente combinati linearmente per ottenere l'energia atomica  $E_i$ . La flessibilità di questo schema nella descrizione del potenziale è legata ai coefficienti  $\alpha$ , che costituiscono i parametri della procedura di interpolazione del potenziale. Una caratteristica importante di questo metodo è che permette di ottenere l'energie  $E_i$  (e quindi l'energia totale) come funzione analitica delle coordinate atomiche, permettendo di calcolare facilmente le forze agenti sugli atomi.

## └ Metodi computazionali

### └ Potenziale *neural network* 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

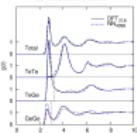
Sono state condotte opportune verifiche di questo potenziale ed è si è concluso che esso descrive accuratamente le proprietà della fase liquida e di quella amorfa, come mostrato dalla figura. Inoltre, anche grandezze come il coefficiente di auto-diffusione del liquido a 300 K e la temperatura di fusione sono ben riprodotte dal potenziale utilizzato.

## └ Metodi computazionali

└ Potenziale *neural network* per il GeTePotenziale *neural network* per il GeTe

Funzione di correlazione di coppia per

GeTe amorfico a 300 K.



- Il potenziale NN descrive accuratamente le proprietà della fase liquida amorfa del GeTe

- Coefficiente di diffusione D  
 $3.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$   
(DFT  $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

- $T_m = 1201 \text{ K}$   
(exp. 998 K)

[Sone et al., PRB 86, 075101 (2012)]

Sono state condotte opportune verifiche di questo potenziale ed è si è concluso che esso descrive accuratamente le proprietà della fase liquida e di quella amorfa, come mostrato dalla figura. Inoltre, anche grandezze come il coefficiente di auto-diffusione del liquido a 300 K e la temperatura di fusione sono ben riprodotte dal potenziale utilizzato.

## Risultati

### Cristallizzazione in GeTe bulk

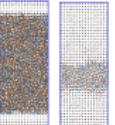
#### Cristallizzazione in GeTe bulk

Interfaccia tra cristallo e liquido sotto-raffreddato

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

$$q_{\text{cris}}(t) = \frac{1}{N_{\text{tot}}(t)} \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}(t)} Y_{\text{cris}}(\mathbf{r}_{ii})$$

[Dostál et al., PRL 20, 7041 (1993)]

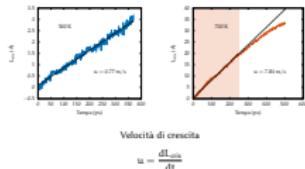


- Spessore dello strato cristallino  $L_{\text{cris}}$  in funzione di  $t$

In primo luogo, è stato studiato il processo di cristallizzazione considerando il GeTe bulk. A questo scopo è stato utilizzato un modello (rappresentato in figura) in cui una porzione di GeTe cristallino è posta all'interfaccia con la fase liquida sotto-raffreddata. In seguito, sono state svolte delle simulazioni a temperatura costante per intervalli di tempo dell'ordine delle centinaia di picosecondi.

Durante ogni simulazione, il numero di atomi cristallini è stato calcolato secondo un parametro d'ordine ed si è monitorata l'evoluzione temporale dello spessore della sezione cristallina, indicata con  $L_{\text{cris}}$ .

## └ Risultati

└ Cristallizzazione in GeTe *bulk*Cristallizzazione in GeTe *bulk*

La velocità di cristallizzazione si ottiene calcolando la derivata temporale dello spessore nella regione in cui l'andamento è lineare. I valori ottenuti per il bulk alle temperature di 500 e 700 K sono riportati sui rispettivi grafici.

## └ Conclusioni

### └ Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di  $T_m$  da 1000 K a  $\approx 830$  K
- Riduzione della velocità di cristallizzazione al più di un fattore 2, ben descritta dall'espressione classica (CNT) per la velocità di crescita
- Cinetica di cristallizzazione compatibile ad utilizzo di nanofili ultra-scalati nelle celle PCM

Progetto Europeo FP7-Synapse

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato la cinetica di cristallizzazione in nanofili di gete, osservando una riduzione della temperatura di fusione da 1000 kelvin del gete bulk a circa 830 kelvin nei nanofili. Questa riduzione è responsabile della minore velocità di cristallizzazione osservata nei nanofili, che risulta essere al più un fattore 2 inferiore alla velocità calcolata nel bulk. Inoltre, l'andamento della velocità di crescita in funzione della temperatura è ben descritto dall'espressione classica. Possiamo perciò concludere che i risultati osservati suggeriscono che nanofili ultra-scalati fino a 8 nm di diametro possano essere efficacemente impiegati nelle celle PCM.