

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 amorfo (~ 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, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)**

Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amorfo ($\sim 50\text{ ns}$)

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

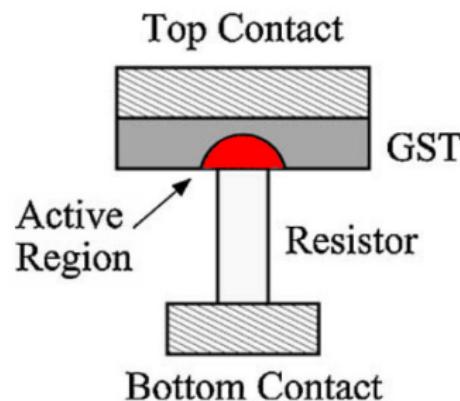
Variazione di resistività di 3 ordini di grandezza  PCM

Differenza della riflettività del 30%  memorie ottiche

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

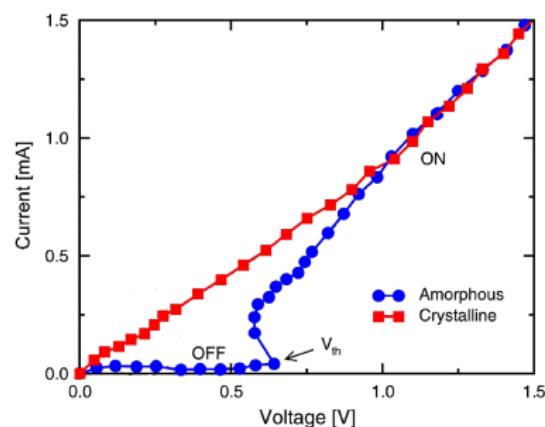
Cella PCM

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



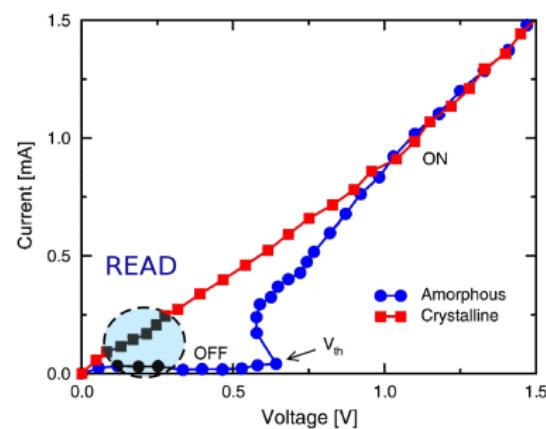
Caratteristica I-V di una cella PCM

- *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



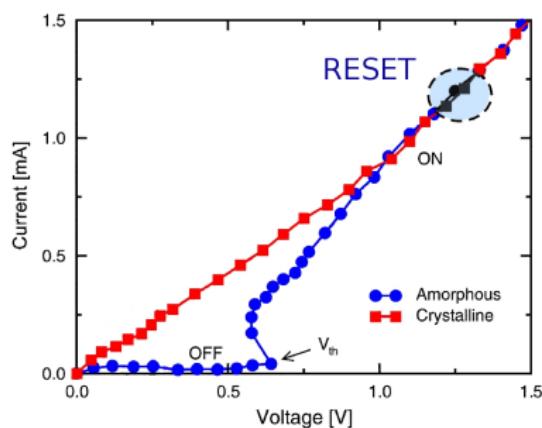
Caratteristica I-V di una cella PCM

- *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



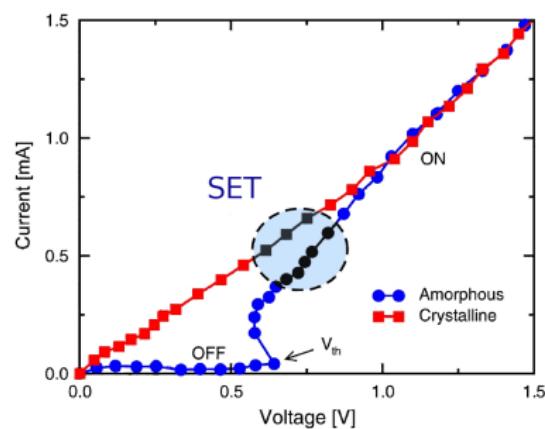
Caratteristica I-V di una cella PCM

- *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 → amorfo**
 - *Set:* bassa intensità e impulso più lungo **amorfo → 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 amorofo**
 - *Set:* bassa intensità e impulso più lungo **amorofo \rightarrow cristallo**



Nanofili nei dispositivi PCM

Vantaggi nell'utilizzo di nanofili

- Riduzione della potenza dissipata nel processo di programmazione
- Riduzione delle dimensioni della cella

Nanofili nei dispositivi PCM

Vantaggi nell'utilizzo di nanofili

- Riduzione della potenza dissipata nel processo di programmazione
- Riduzione delle dimensioni della cella

La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di *switching* nei dispositivi

Teoria della nucleazione e crescita



Nucleazione



Crescita

- Il meccanismo di cristallizzazione dipende dalla dimensione della fase amorfa
- Nelle PCM la fase amorfa è portata a T molto maggiori di T_g (liquido sotto-raffreddato)

La cristallizzazione

La cinetica di cristallizzazione è di difficile approccio sperimentale

Teoria della nucleazione e crescita



Nucleazione



Crescita

- Il meccanismo di cristallizzazione dipende dalla dimensione della fase amorfa
- Nelle PCM la fase amorfa è portata a T molto maggiori di T_g (liquido sotto-raffreddato)

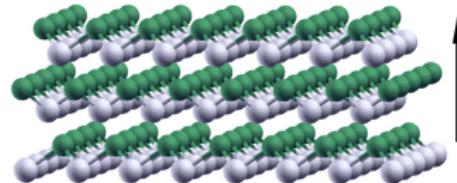
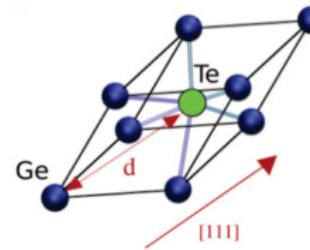
GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase α) con cella elementare **romboedrica**

- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la $\langle 111 \rangle$
- Parametri strutturali
 - $a = 4.31 \text{ \AA}$
 - $a = 5.75 \text{ \AA}$
 - $c = 0.236 \text{ \mu m}$

Ge { x, y, z }

Te { $-x, -y, -z$ }



GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase α) con cella elementare **romboedrica**
- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la $\langle 111 \rangle$
- Parametri strutturali

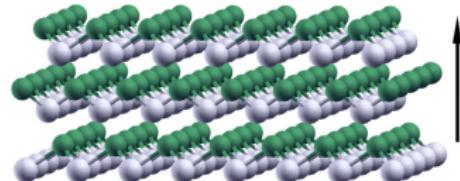
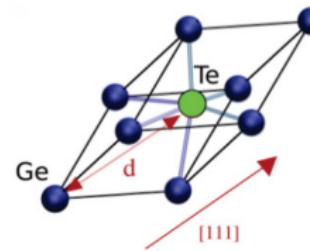
■ $a = 4.31 \text{ \AA}$

■ $a = 5.75 \text{ \AA}$

■ $c = 0.236 \text{ \mu m}$

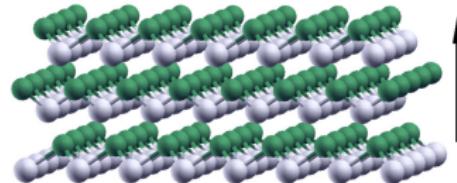
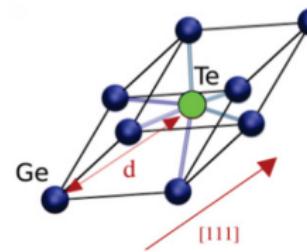
Ge { z_1, z_2, z_3 }

Te { $-z_1, -z_2, -z_3$ }



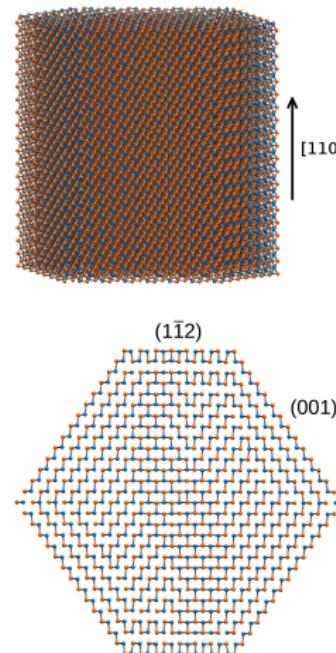
GeTe: struttura cristallina

- 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



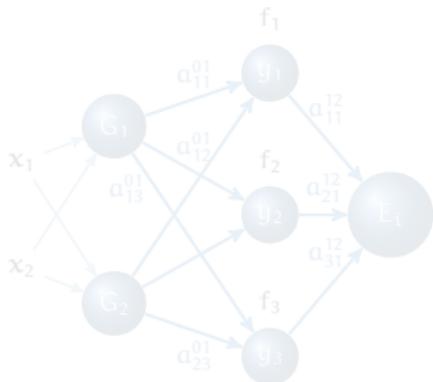
Potenziale *neural networks*

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

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

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

Input layer Hidden layer Output layer



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

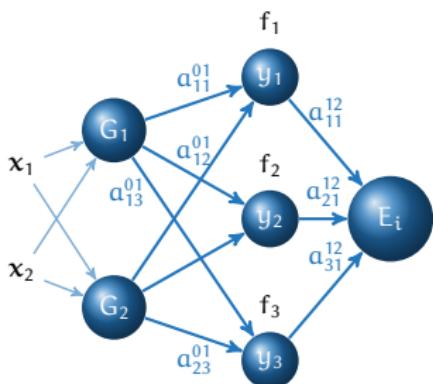
Potenziale *neural networks*

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

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

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

Input layer Hidden layer Output layer



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

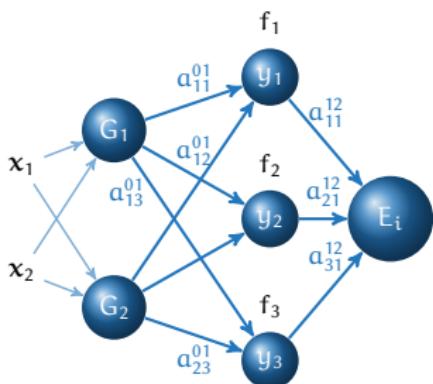
Potenziale *neural networks*

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

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

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

Input layer Hidden layer Output layer



Symmetry function $\{G\}$

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

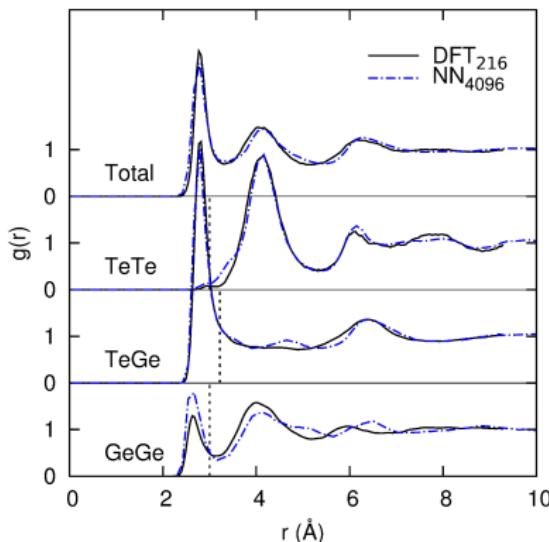
E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

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

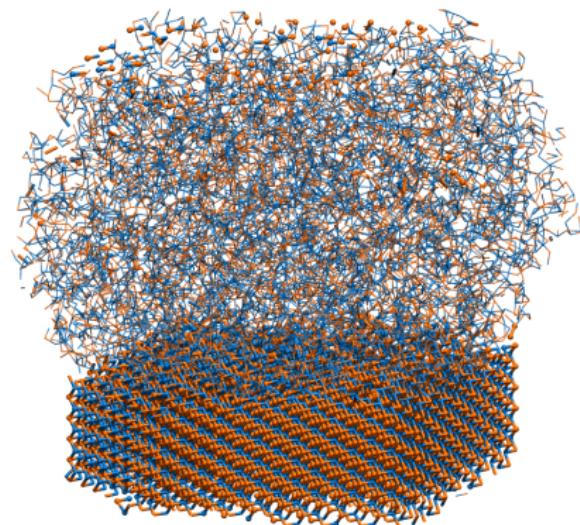


- Il potenziale NN descrive accuratamente le proprietà della fase liquida/amorfa del GeTe
- Coefficiente di diffusione D: $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
(DFT $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
- T_m : 1001 K
(exp. 998 K)

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

Generazione del liquido *supercooled*

- Generata portando una parte del nanfilo a $T > T_m$ in 30 ps
- Equilibrata per 10 ps in NVE
- Raffreddata rapidamente (30 ps) a 700, 600 e 500 K



Cristallizzazione

- Simulazioni NVT per $\sim 10^2$ ps
- Temperature nell'intervallo 500–850 K
- Atomo cristallino secondo il parametro d'ordine \bar{Q}_4
- Spessore dello *slab* cristallino in funzione di t

$$L_{cr} = N_{cr} \frac{d_{hkl}}{2N_{surf}}$$

- Velocità di crescita $u = dL_{cr}/dt$

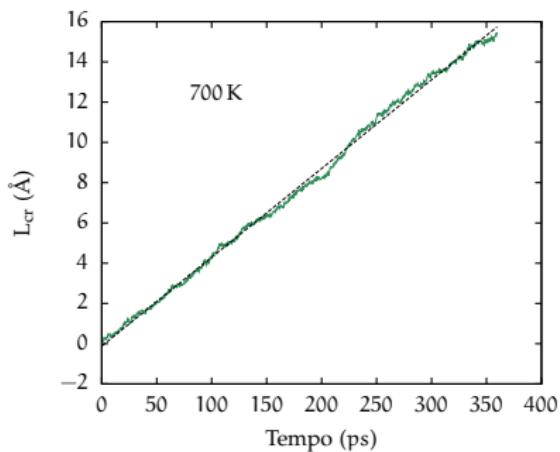
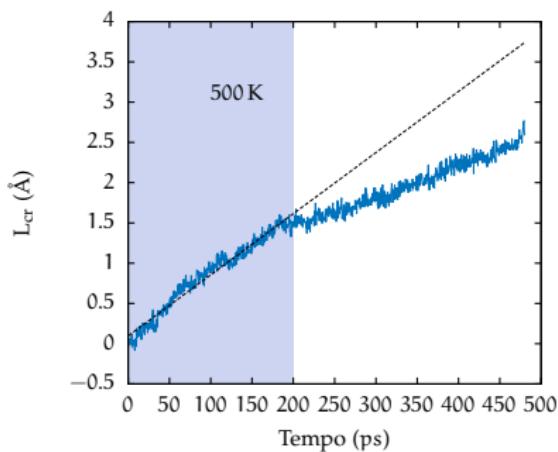
Cristallizzazione

- Simulazioni NVT per $\sim 10^2$ ps
- Temperature nell'intervallo 500–850 K
- Atomo cristallino secondo il parametro d'ordine \bar{Q}_4
- Spessore dello *slab* cristallino in funzione di t

$$L_{cr} = N_{cr} \frac{d_{hkl}}{2N_{surf}}$$

- Velocità di crescita $u = dL_{cr}/dt$

Cristallizzazione



Cristallizzazione

Velocità di crescita

Velocità di crescita secondo la *teoria classica della nucleazione*

$$u(T) = u_{\text{kin}} \left[1 - e^{(-\Delta\mu/k_B T)} \right]$$

$$u_{\text{kin}} = \frac{6D}{\lambda}$$

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

differenza di potenziale chimico tra cristallo e amorf
(formula di Thompson-Spaepen)

fattore cinetico che dipende dal coefficiente D

Cristallizzazione

Velocità di crescita

Velocità di crescita secondo la *teoria classica della nucleazione*

$$u(T) = u_{\text{kin}} \left[1 - e^{(-\Delta\mu/k_B T)} \right]$$

$$u_{\text{kin}} = \frac{6D}{\lambda}$$

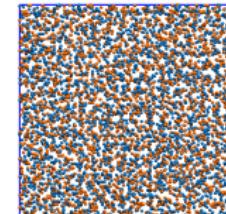
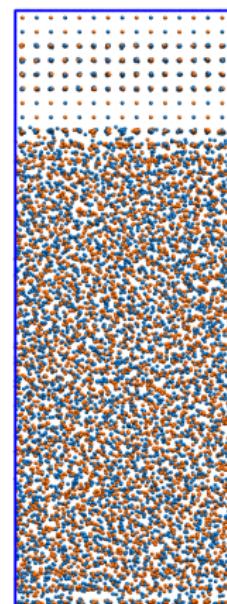
$$\Delta\mu = \Delta H_m \frac{(T_m - T) 2T}{(T_m + T) T_m}$$

D e $\Delta\mu$ hanno andamenti opposti in funzione di T
La funzione $u(T)$ ha perciò un massimo

Cristallizzazione

Confronto con GeTe *bulk*

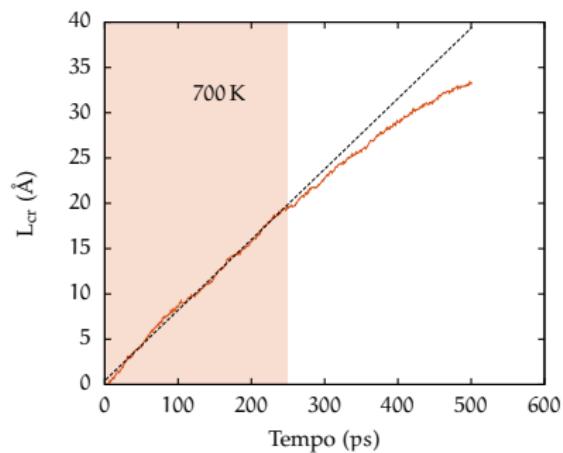
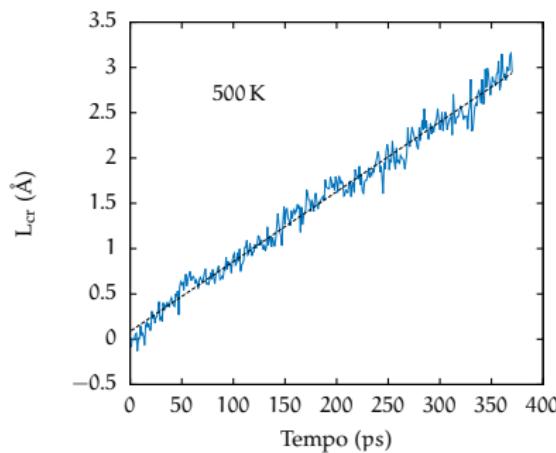
- Modello di β -GeTe bulk (fase cubica)
- Piano esposto all'interfaccia (100)
- Dimensioni
 $a = b = 48.59 \text{ \AA}$
 $c = 127.91 \text{ \AA}$
- 10 240 atomi



Cristallizzazione

Confronto con GeTe *bulk*

Simulazioni NVT a 500 e 700 K



Parametro d'ordine

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

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

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