

└ 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](#), [Ge₂Sb₂Te₅](#) (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.

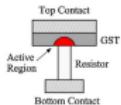
Una variazione di resistività di tre ordini di grandezza è alla base del funzionamento delle PCM, mentre una variazione di riflettività (circa il 30%) è sfruttata nelle memorie ottiche. In entrambi questi dispositivi, la transizione è indotta per riscaldamento, utilizzando impulsi di corrente nelle PCM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

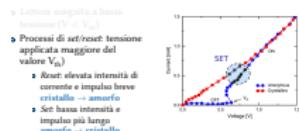


Una cella PCM è formata da un film di materiale a cambiamento di fase, posto tra un contatto metallico e un resistore. La regione attiva della cella è soltanto una porzione di materiale e la transizione avviene per riscaldamento dovuto all'effetto Joule.

└ Introduzione

└ Caratteristica I-V di una cella PCM

Caratteristica I-V di una cella PCM



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 dell’informazione consiste nella misura a bassa tensione (inferiore al valore di soglia) della resistenza del film, 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 stati introdotti sul mercato nel 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 migliorare le caratteristiche di futuri dispositivi. Una di queste consiste nel sostituire al film di materiale attivo un nanfilo. Questa strategia ha sostanzialmente due vantaggi: la riduzione della dimensione di materiale attivo riduce la potenza richiesta per la programmazione e contemporaneamente aumenta la densità di informazioni che possono essere memorizzate nella cella.

└ Introduzione

└ La cristallizzazione

(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

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

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_{glass} (liquido sotto-raffreddato)
- La cinetica di cristallizzazione può cambiare da bulk a nanofili
⇒ T_{start} e T_{glass} dipendono dalle dimensioni

(TERZA) Possiamo indicare 3 ragioni per cui è interessante studiare il fenomeno di cristallizzazione: primo, studiare come esso dipenda dalle dimensioni della fase amorfa, dalla temperatura del sistema e dal materiale. Secondo: 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”. Terzo: comprendere se la cinetica di cristallizzazione subisce effetti dovuti alla dimensionalità del sistema, passando dal materiale in bulk a quello nanostrutturato.

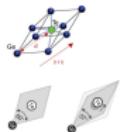
Tra i materiali più studiati nel campo delle memorie a cambiamento di fase, si trova il sistema binario GeTe, a cui ci siamo rivolti in questo lavoro.

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 $\alpha = 4.31 \text{ \AA}$ $\alpha = 57.9^\circ$ $x = 0.2366$ 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 tipo NaCl allungata lungo la direzione $<111>$, come rappresentato nella figura in basso.

Sono anche riportati i parametri strutturali della cella cristallina romboedrica.

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 16 510 atomi
- PBC lungo l'asse di crescita



Simulazioni di dinamica molecolare del processo di cristallizzazione

Il processo di cristallizzazione è stato studiato per mezzo di simulazioni di dinamica molecolare, considerando come modello un nanofilo di GeTe nella fase alfa cresciuto lungo la direzione [110], che studi sperimentali hanno osservato come una delle direzioni di crescita preferenziali. La cella di simulazione ha una lunghezza di 85 angstrom (pronuncia “ongstrom”) e circa 16 000 atomi.

Un numero di atomi così elevato rende inaccessibile un approccio ab initio ed è stato necessario disporre di un potenziale interatomico adeguato. Per il sistema GeTe, è stato costruito un potenziale interatomico utilizzando 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 & M. Parrinello, *PNL*, **108**, 186-191 (2007)]

$E_i = \text{FF}(G_i)$

Symmetry functions [2]

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

E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

$$E_i = \sum_{j=1}^J a_{ij}^{(1)} \times \left(\sum_{k=1}^K G_{ijk} \cdot d_{ijk}^{(1)} \right)$$



Il potenziale basato sulle reti neurali (brevemente, neural network) è costruito esprimendo l'energia totale del sistema come somma di energie atomiche, che 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): esse dipendono dalle lunghezze e dagli angoli di legame fino ad una certa distanza di cutoff. Nel nostro caso, questa distanza comprende la terza shell di coordinazione. La funzione della rete neurale è quella di 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)

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

Symmetry functions (G)

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



E_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

$$E_i = \sum_{j=1}^n \alpha_j G_j + \left(\sum_{k=1}^K G_{k,i} \cdot R_k \right)$$

In figura è rappresentato un semplice schema di una rete neurale. Il primo passo per ottenere l'energia atomica è definire le funzioni G a partire dalle posizioni di tutti gli atomi. In seguito, vengono costruite delle combinazioni lineari dei valori delle G che costituiscono i valori intermedi, indicati con y . Il terzo passaggio comporta applicare una particolare funzione non lineare a questi valori, che sono combinati a loro volta per ottenere il valore finale dell'energia atomica. La flessibilità di questo schema nella descrizione di un potenziale è legata ai coefficienti, nello schema indicati con α : questi costituiscono i parametri della procedura di interpolazione del potenziale. Una caratteristica importante di questo metodo è che permette di ottenere l'energie di ogni atomo (e quindi l'energia totale) come funzioni analitica delle coordinate atomiche: le forze possono così essere determinate facilmente.

└ 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

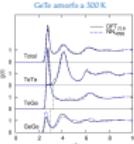
Il potenziale utilizzato per il sistema GeTe è stato costruito a partire da un insieme di 30 000 configurazioni e contiene circa 8 000 parametri.

└ Metodi computazionali

└ Potenziale *neural network* per il GeTe

Potenziale *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 $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DFT $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

- $T_m = 1001 \text{ K}$ (exp. 998 K)

[Sone et al., PRB 85, 075101 (2012)]

Studi precedenti hanno confermato che il potenziale utilizzato descrive accuratamente le proprietà della fase liquida e di quella amorfa, come mostrato dai risultati in 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*

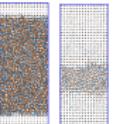
Cristallizzazione in GeTe *bulk*

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, 7647 (1993)]

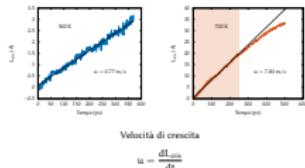


- Spessore dello strato cristallino L_{cris} in funzione di t

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. Sono state svolte simulazioni per intervalli di tempo dell'ordine delle centinaia di pico secondi e a temperatura costante.

Durante ogni simulazione, il numero di atomi appartenenti alla fase cristallina è stato calcolato secondo il parametro d'ordine definito dalla formula e si è monitorata l'evoluzione temporale dello spessore della sezione cristallina, indicata con L_{cris} .

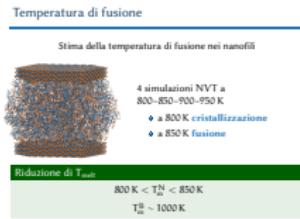
└ Risultati

└ 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.

Risultati

Temperatura di fusione

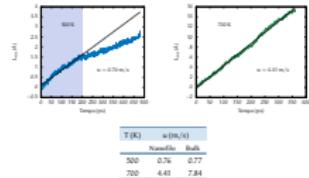


Il secondo aspetto

└ Risultati

└ Cristallizzazione nel nanofilo

Cristallizzazione nel nanofilo



Lo studio svolto per il GeTe bulk, è stato ripetuto per la cristallizzazione nei nanofili, svolgendo le simulazioni nell'intervallo di temperature tra 500 e 800 K. Qui sono riportati gli andamenti in funzione del tempo dello spessore dello slab cristallino alle temperature di 500 e 700. Il confronto dei risultati ottenuti per nanofilo e bulk è riportato nella tabella. Si noti come a 700 K vi sia una marcata differenza nelle velocità.

Risultati

Velocità di cristallizzazione

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 ($\sim 3 \text{ \AA}$)

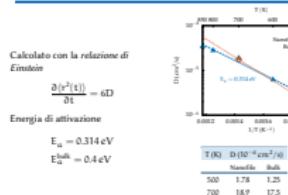
$\Delta\mu$ differenza di potenziale chimico tra cristallo e liquido

Secondo la teoria classica della nucleazione, la velocità di cristallizzazione in funzione della temperatura può essere descritta dalla funzione descritta in questa relazione. Compaiono 3 termini importanti: il coefficiente di auto-diffusione D, che dipende dalla temperatura; la distanza interatomica media λ e la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu$ tra la fase cristallina e quella liquida.

Risultati

Coefficiente di auto-diffusione

Coefficiente di auto-diffusione



Il coefficiente di auto-diffusione è stato calcolato da simulazioni indipendenti (da quelle svolte per la cristallizzazione) utilizzando la relazione di Einstein. La diffusione è un processo attivato ed è stata estratta l'energia di attivazione per la diffusione nel nanofilo, da confrontare con il valore ottenuto nel bulk. Il grafico riporta l'andamento in funzione della temperatura del coefficiente D per il nanofilo, insieme con i valori di D calcolati per il bulk.

└ Conclusioni

└ Conclusioni

Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di T_m da 1001 K a ≈ 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. Abbiamo concluso che 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. Da questi risultati, riteniamo che nanofili ultra-scalati fino a 8 nm di diametro possano essere efficacemente impiegati nelle celle PCM.