

Simulazioni atomistiche del processo di cristallizzazione in nanofili per memorie a cambiamento di fase

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 ($\sim 50 \text{ ns}$)

└ 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.

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)

└ 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

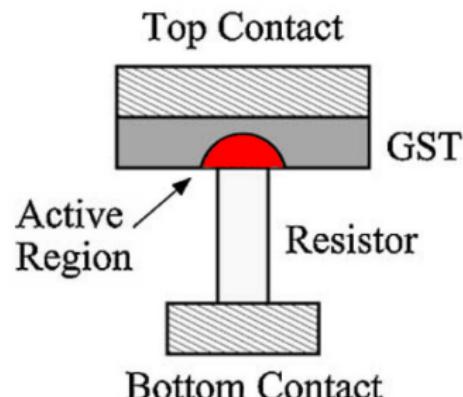
La transizione è indotta per riscaldamento (impulsi laser/corrente)

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.

Cella PCM

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

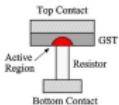


└ Introduzione

└ Cella PCM

Cella PCM

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

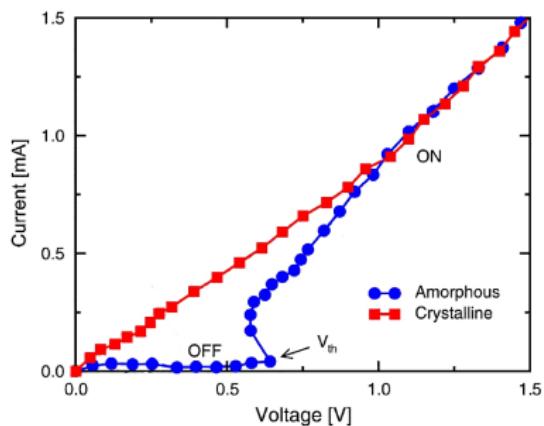


Una cella PCM è formata da un film di materiale a cambiamento di fase, posto tra un contatto metallico e un resistore. La regione attiva della cella è soltanto una porzione di materiale e la transizione avviene per riscaldamento dovuto all'effetto Joule.

Caratteristica I–V di una cella PCM

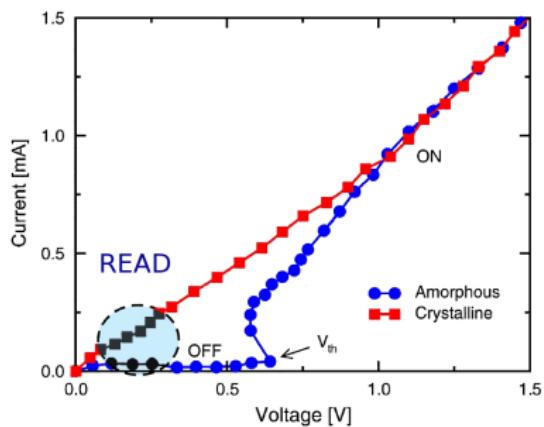
- *Lettura:* eseguita a bassa tensione ($V < V_{th}$)
- *Processi di set/reset:* tensione applicata maggiore del valore V_{th}
 - *Reset:* elevata intensità di corrente e impulso breve
 - *Set:* bassa intensità di corrente e durata più lunga

Fonte: [1]



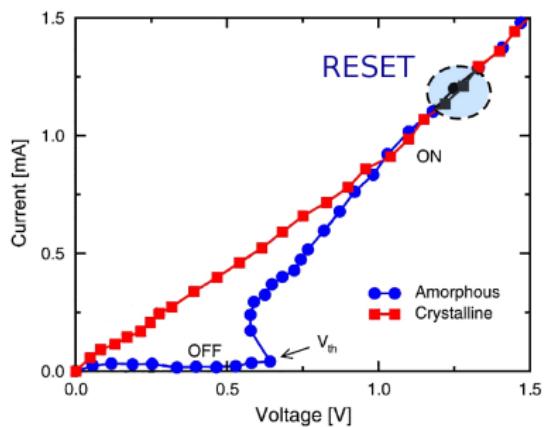
Caratteristica I-V di una cella PCM

- *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



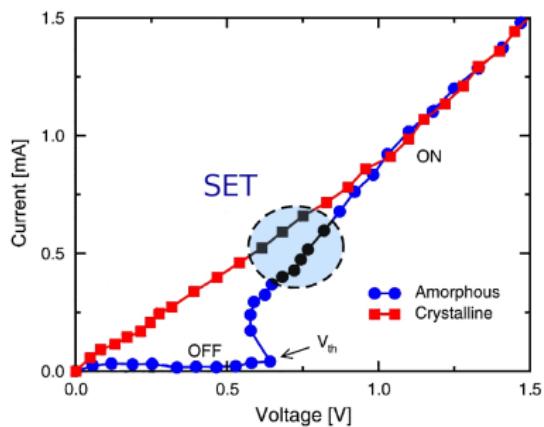
Caratteristica I-V di una cella PCM

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

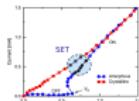


└ Introduzione

└ 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 maggiore 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.

PCM commerciali

Aprile 2010



Numonyx (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

└ 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.

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

└ 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.

La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di *switching* nei dispositivi

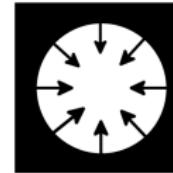
La cristallizzazione

La cristallizzazione determina la velocità di *switching* nei dispositivi

Teoria della nucleazione e crescita



Nucleation–driven



Growth–driven

└ 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.

La cristallizzazione

Perché è interessante?

- ① Il meccanismo di cristallizzazione dipende dalla dimensione della fase amorfa, dalla temperatura e dal materiale
- ② Nelle PCM la fase amorfa è portata a T molto maggiori di T_{glass} (**liquido sotto-raffreddato**)
- ③ La cinetica di cristallizzazione può cambiare da *bulk* a nanofili
 $\Rightarrow T_{\text{melt}}$ e T_{glass} **dipendono** dalle dimensioni

└ Introduzione

└ La cristallizzazione

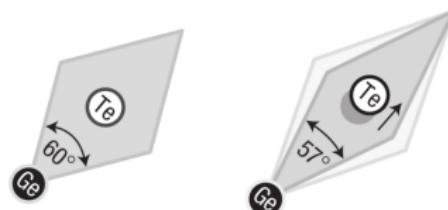
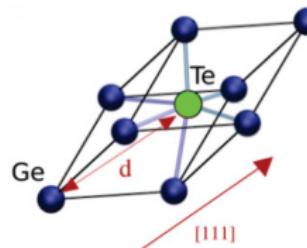
Perché è interessante?

- 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_{gliss} (liquido sotto-raffreddato)
- La cinetica di cristallizzazione può cambiare da bulk a nanofili
⇒ T_{sat} e T_{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.

GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase α)
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: $(-x, -x, -x)$

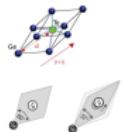


Nanofili di GeTe

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: $(-x, -y, -z)$

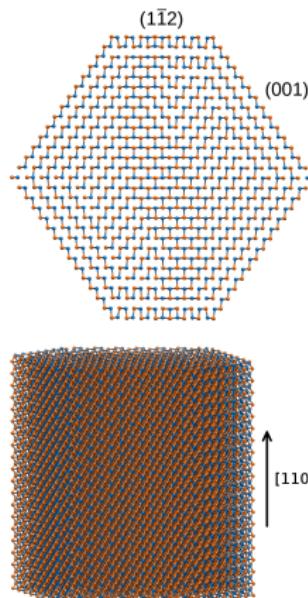


La struttura cristallina del GeTe, stabile a temperatura ambiente, è un reticolo cristallino trigonale, con una cella elementare romboedrica, mostrata in figura. Questa struttura può essere vista come la cella primitiva del reticolo cubico a facce centrate allungata lungo la direzione <111>.

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

Nanofilo: il modello

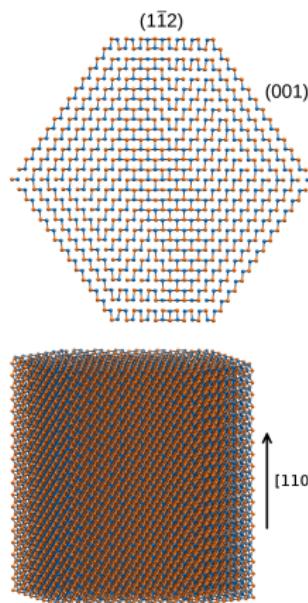
- Nanofilo cresciuto lungo la **direzione [110]** (notazione esagonale)
- Diametro di $\sim 8 \text{ nm}$
- Supercella di simulazione $l = 84.65 \text{ \AA}$ e **16540 atomi**
- PBC lungo l'asse di crescita



Simulazioni di **dinamica molecolare** del processo di cristallizzazione

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



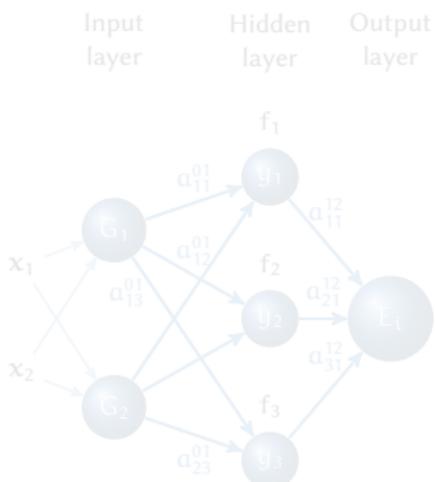
Simulazioni di **dinamica molecolare** del processo di cristallizzazione

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 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

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

└ Metodi computazionali

└ Potenziale *neural networks*

Potenziale *neural networks*

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

[1] Behler & M. Parrinello, *PRB*, 80, 184101 (2009)

$E_i = F(G_i)$

Symmetry functions (SF)

Informazioni sull'intero atomo
entro un certo raggio di cappa
(terza shell di coordinazione)

G_i è funzione analitica delle
posizioni degli atomi

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



The neural network potential is built by writing the total energy as a sum of the atomic energies which depend on the atomic local environment. And the local environment is described by the symmetry functions G which depend on bond lengths and bond angles up to a certain cut-off distance that in our case include the third coordination shell.

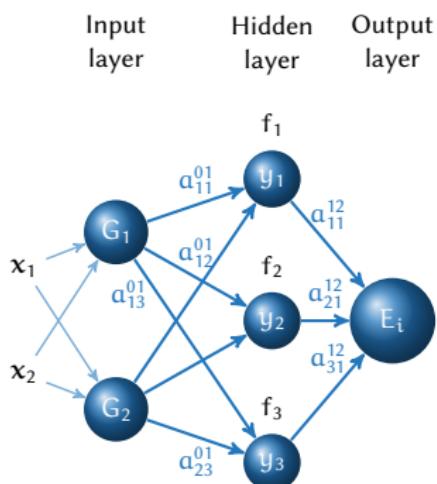
The neural network is a scheme to assign an energy to a single atom given the local environment. The atomic energy is an analytic function of the atomic positions, so it is easy to calculate forces.

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 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

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

└ Metodi computazionali

└ Potenziale *neural networks*

Potenziale *neural networks*

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

E_i è funzione simmetrica delle
posizioni degli atomi

$$E_i = \sum_{j=1}^N w_j G_{ij} + \left(\sum_{j=1}^N G_{ij} - R_{ij} \right)$$

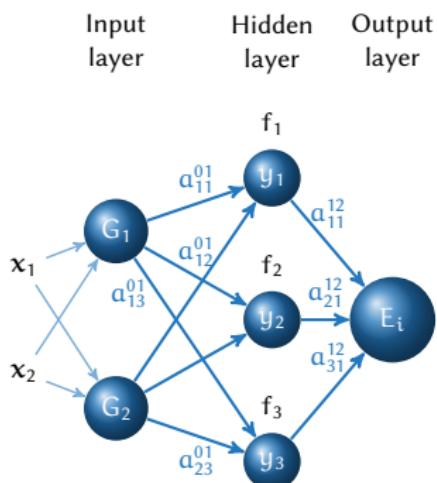
This picture represent a simple scheme of a neural network. The symmetry functions are obtained from the atomic positions and are the input values of the network. We take a linear combination of the symmetry functions with these weights a to obtain these intermediate values y . Then we apply a non linear function f with this form to the y s and the results are again linearly combined to obtain the atomic energy. The weights a are the fitting parameters of the potential. In our case for GeTe the network has 8 thousand parameters fitted on 30 thousand configurations.

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 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

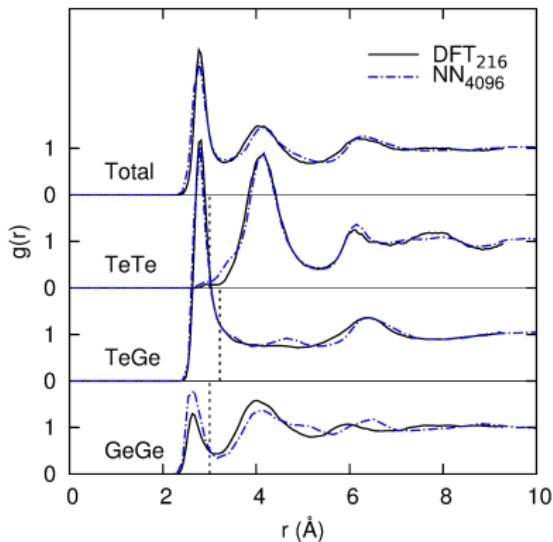
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left(\sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

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 $4.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
- $T_m = 1001 \text{ K}$ (exp. 998 K)

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

Cristallizzazione in GeTe *bulk*

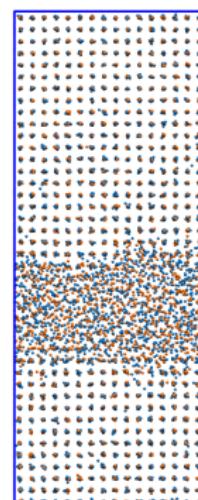
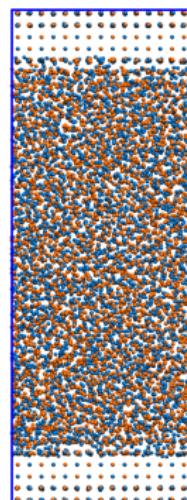
Interfaccia tra cristallo e liquido sotto-raffreddato

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

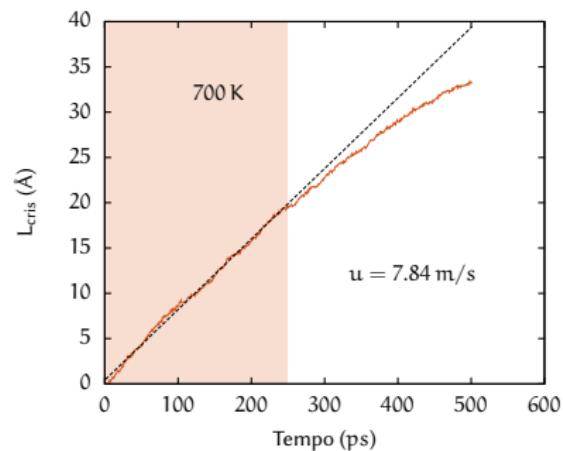
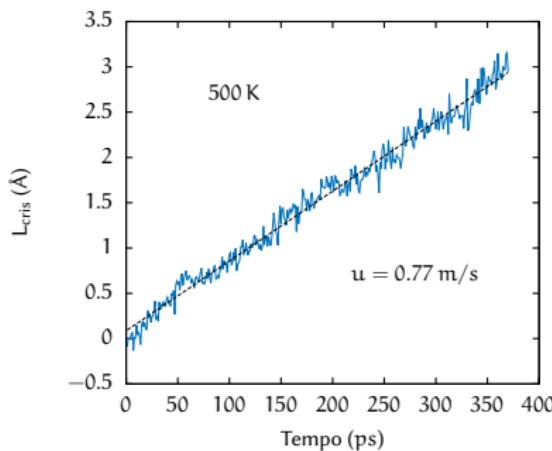
$$q_{4m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{4m}(r_{ij})$$

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

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



Cristallizzazione in GeTe *bulk*

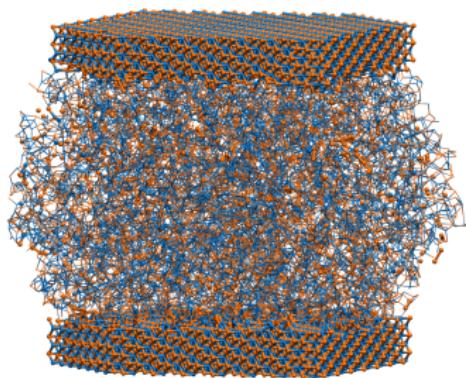


Velocità di crescita

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

Temperatura di fusione

Stima della temperatura di fusione nei nanofili

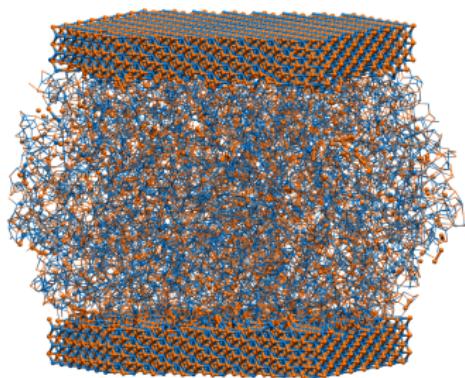


4 simulazioni NVT a
800–850–900–950 K

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

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**

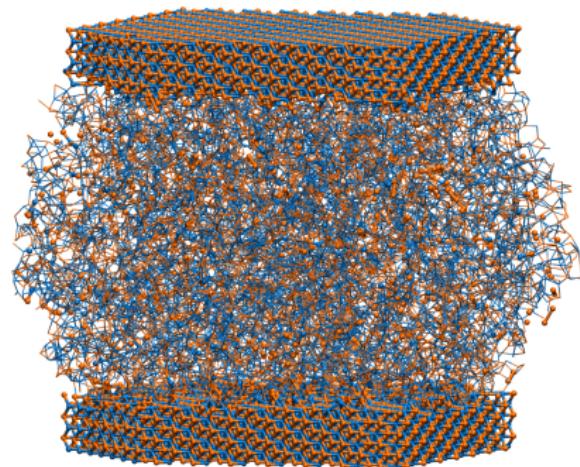
Riduzione di T_{melt}

$$800 \text{ K} < T_m^N < 850 \text{ K}$$

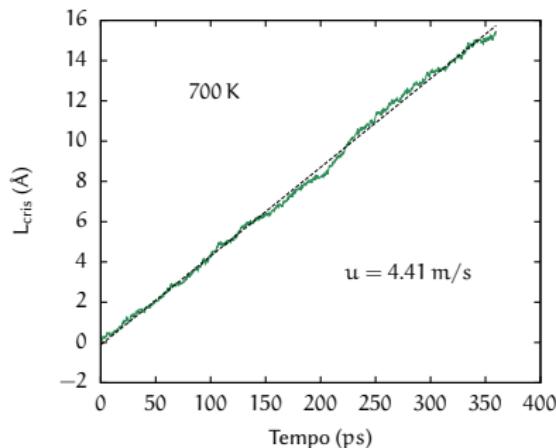
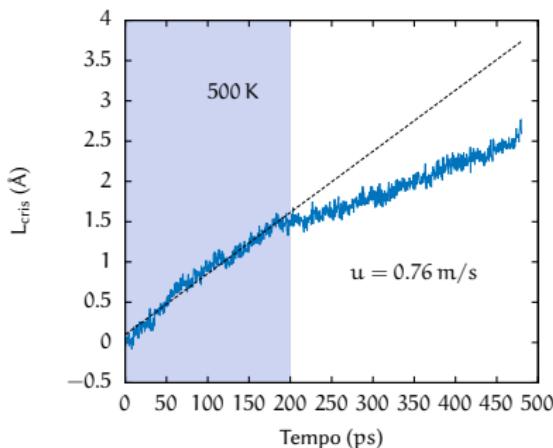
$$T_m^B \sim 1000 \text{ K}$$

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

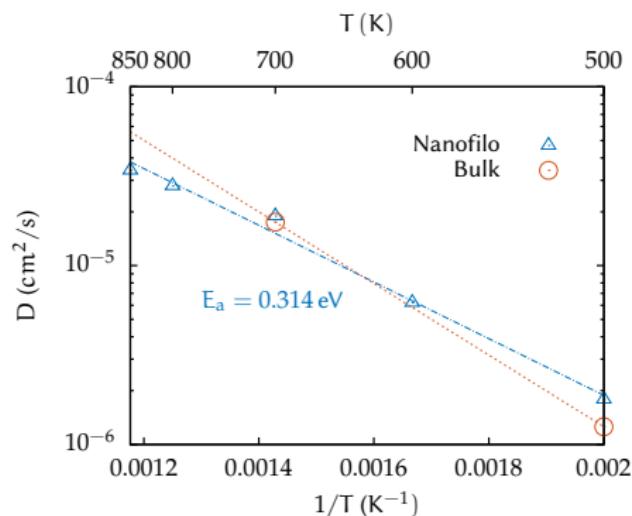
Calcolato con la *relazione di Einstein*

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

Energia di attivazione

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

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



T (K)	D (10^{-6} cm ² /s)	
	Nanofilo	Bulk
500	1.78	1.25
700	18.9	17.5

Differenza di potenziale chimico

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

Formula di **Thompson-Spaepen**

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

$T_m \Delta S_m$ calore latente di fusione

ΔS_m (bulk) calcolato da simulazioni NN-MD
pari 0.186 meV/atom

Velocità di cristallizzazione

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

Supponiamo uguale il valore di ΔS_m per nanfilo e bulk

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

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

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

Da simulazioni MD ≈ 1.78

Velocità di cristallizzazione

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

Supponiamo uguale il valore di ΔS_m per nanfilo e bulk

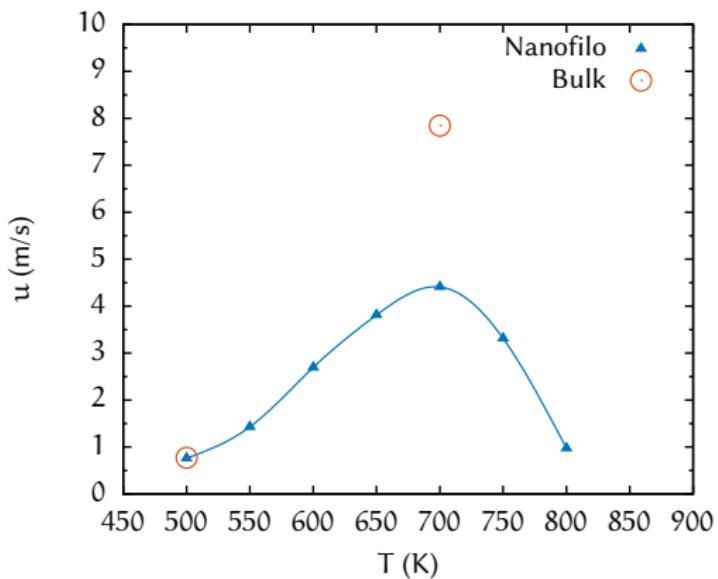
$$u_N = \frac{6D_N}{\lambda} \left(1 - e^{-\Delta\mu_N/k_B T} \right)$$

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

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

Da simulazioni MD ≈ 1.78

Velocità di cristallizzazione



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

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**

└ Conclusioni

└ Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di T_m da 1000 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. 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.

Parametro d'ordine

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

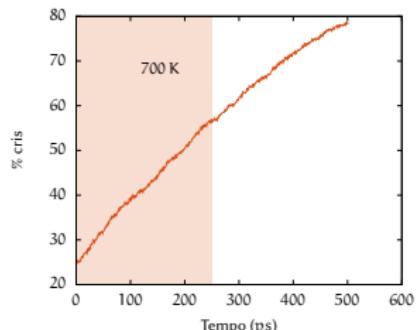
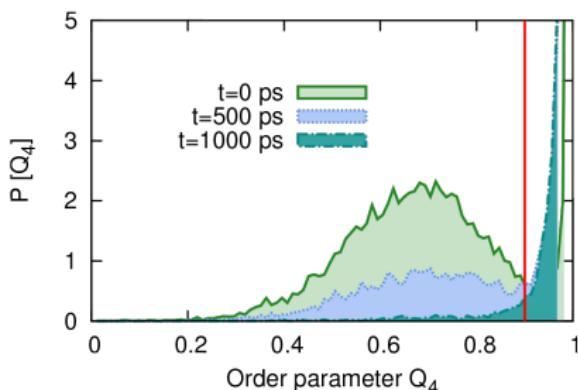
$$\bar{q}_{4m}(i) = \frac{1}{\hat{N}_b(i)} \sum_{k=0}^{\hat{N}_b(i)} q_{4m}(k)$$

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

Parametro d'ordine

Criterio su \bar{Q}_4

Un atomo appartiene alla fase cristallina se $\bar{Q}_4 > 0.9$



Velocità di crescita

La velocità di crescita è estratta da $\frac{dL_{\text{cris}}}{dt}$ nella regione lineare.

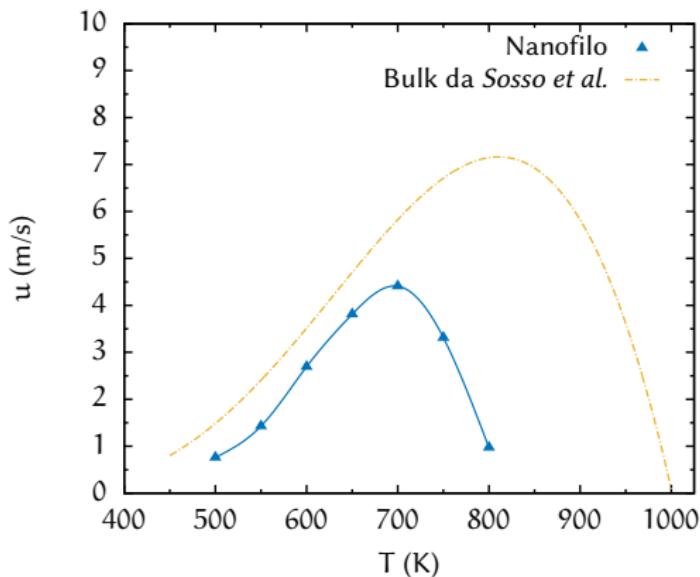
$$L_{\text{cris}} = N_{\text{cris}} \frac{d_{\text{hkl}}}{2N_{\text{surf}}}$$

N_{cris} numero di atomi cristallini appartenenti allo *slab* al tempo t

d_{hkl} distanza interplanare dei piani cristallini dello *slab*

N_{surf} numero di atomi nella superficie cristallina ideale

Cristallizzazione



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