

# 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, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST)**

Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amorfo ( $\sim 50$  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, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST)**

Rapida e reversibile transizione tra cristallo e amorfo ( $\sim 50$  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

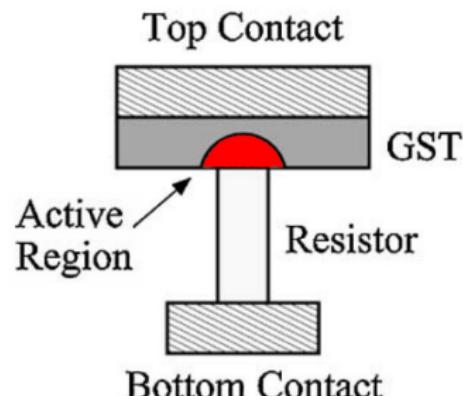
Variazione di resistività di 3 ordini di grandezza  PCM

Differenza della riflettività del 30%  memorie ottiche

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

# Cella PCM

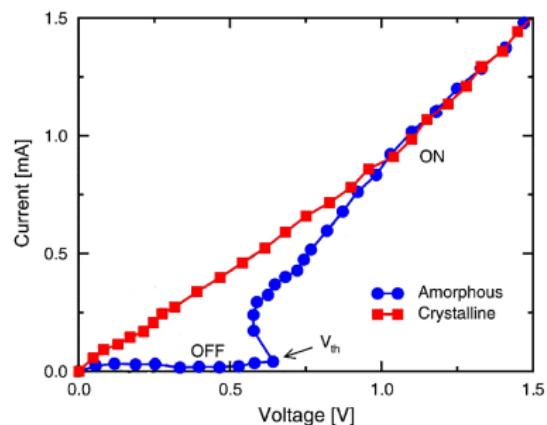
- **Regione attiva:** piccola porzione del film di materiale che subisce la transizione
- Transizione indotta per effetto Joule



# Caratteristica I-V di una cella PCM

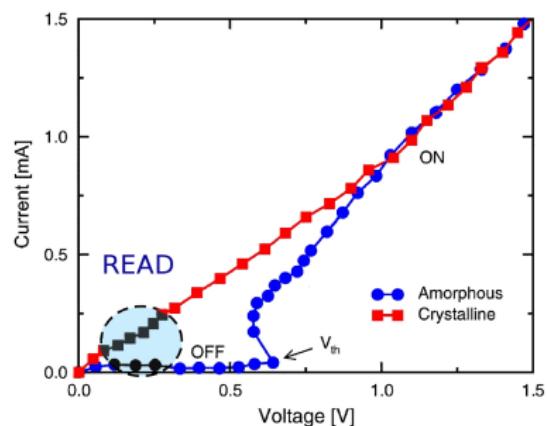
- Lettura: eseguita a bassa tensione ( $V < V_{th}$ )
- Processi di *set/reset*: tensione applicata maggiore del valore  $V_{th}$ 
  - Reset: elevata intensità di corrente e impulso breve

Caratteristica I-V  
PCM



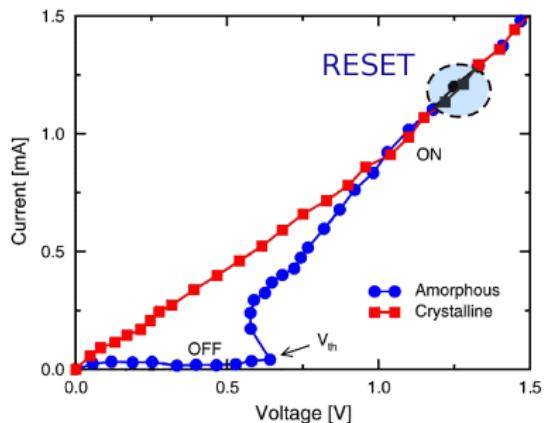
# Caratteristica I-V di una cella PCM

- **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



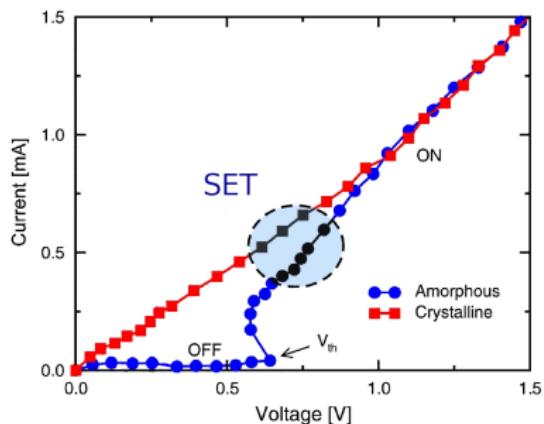
# Caratteristica I-V di una cella PCM

- *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 → amoro**
  - *Set:* bassa intensità e impulso più lungo **amoro → 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**



# PCM commerciali

**Aprile 2010**



[Numonyx](#) (ora acquisita da [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*

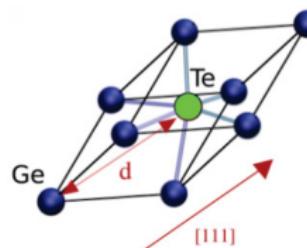
# La cristallizzazione

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  $T_{\text{glass}}$  (liquido sotto-raffreddato)
- La cinetica di cristallizzazione può cambiare da *bulk* a nanofili  
 $T_{\text{melt}}$  e  $T_{\text{glass}}$  dipendono dalle dimensioni

# GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase  $\alpha$ ) con cella elementare **romboedrica**



- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la  $\langle 111 \rangle$

- Parametri strutturali

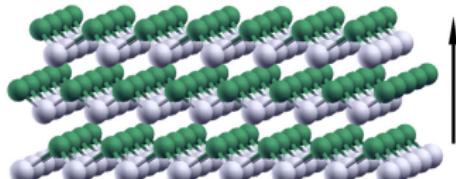
$$a = 4.31 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 57.9^\circ$$

$$x = 0.2366$$

$$\text{Ge: } (x, x, x)$$

$$\text{Te: } (-x, -x, -x)$$



# GeTe: struttura cristallina

- Struttura cristallina **trigonale** (fase  $\alpha$ ) con cella elementare **romboedrica**

- Struttura cubica tipo NaCl elongata lungo la  $\langle 111 \rangle$

- Parametri strutturali

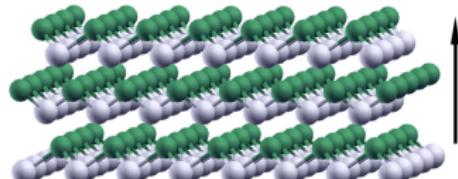
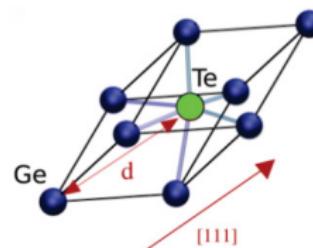
$a = 4.31 \text{ \AA}$

$\alpha = 57.9^\circ$

$x = 0.2366$

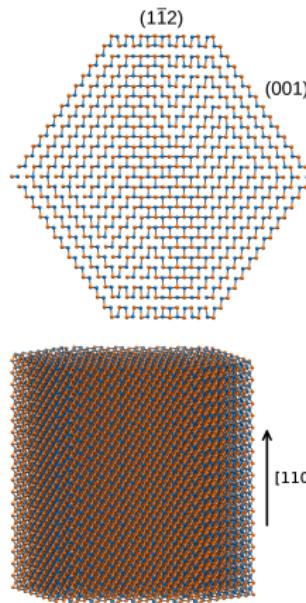
Ge:  $(x, x, x)$

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



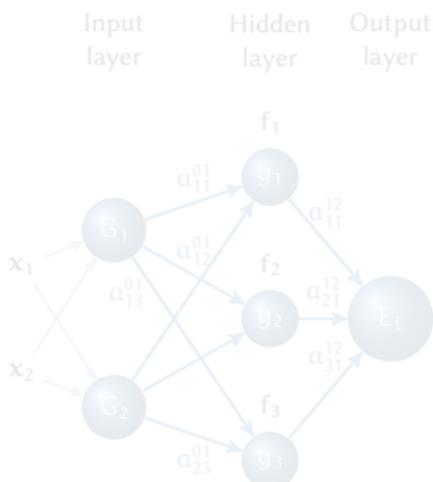
Simulazioni di **dinamica molecolare** del processo di cristallizzazione

# 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

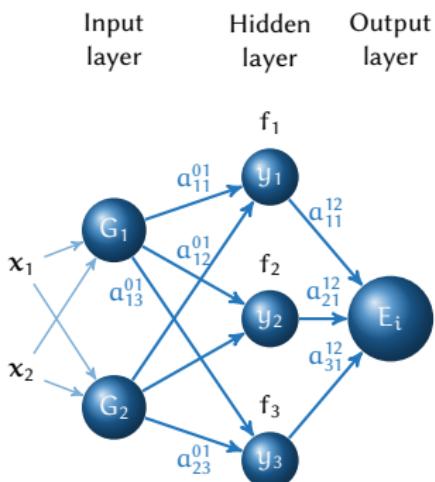
$$E_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{j1}^{12} \cdot f \left( \sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

# 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

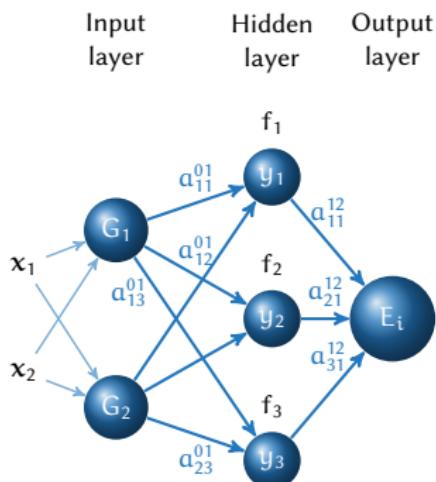
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left( \sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

# 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

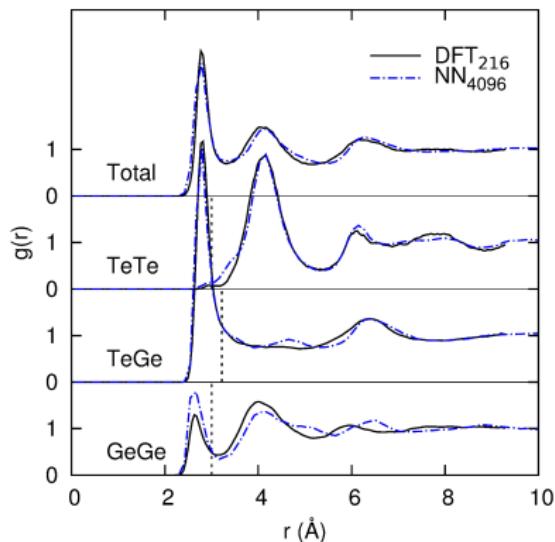
$$E_i = \sum_{j=1}^3 a_{j1}^{12} \cdot f \left( \sum_{k=1}^2 G_k \cdot a_{kj}^{01} \right)$$

# 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  $\sim 8000$  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 *bulk*

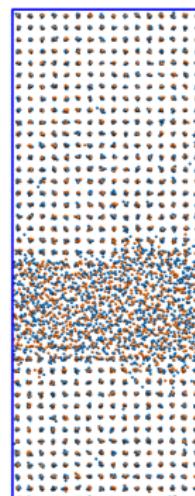
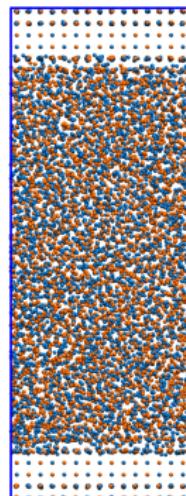
Interfaccia tra cristallo e liquido sotto-raffreddato

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

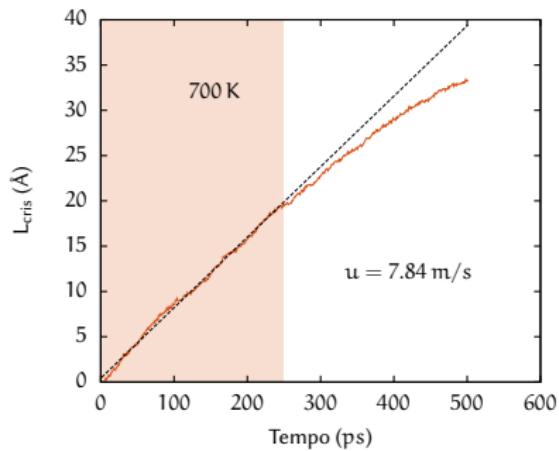
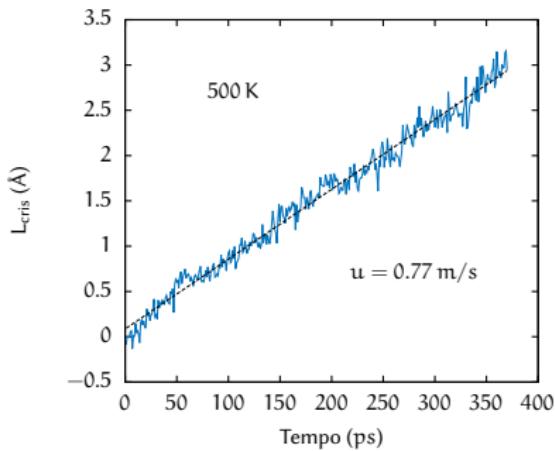
$$q_{4m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{4m}(r_{ij})$$

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

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



# Cristallizzazione in *bulk*

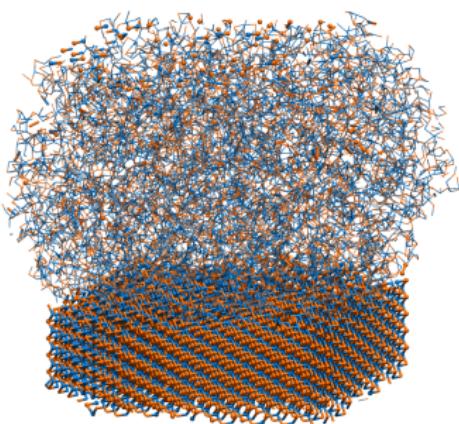


Velocità di crescita

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

# Temperatura di fusione

Stima della temperatura di fusione nei nanofili

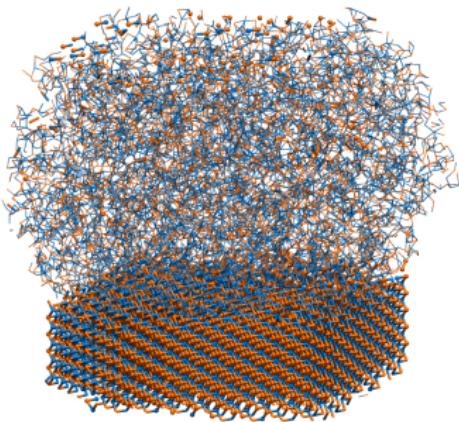


4 simulazioni NVT a  
800–850–900–950 K

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

# 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**

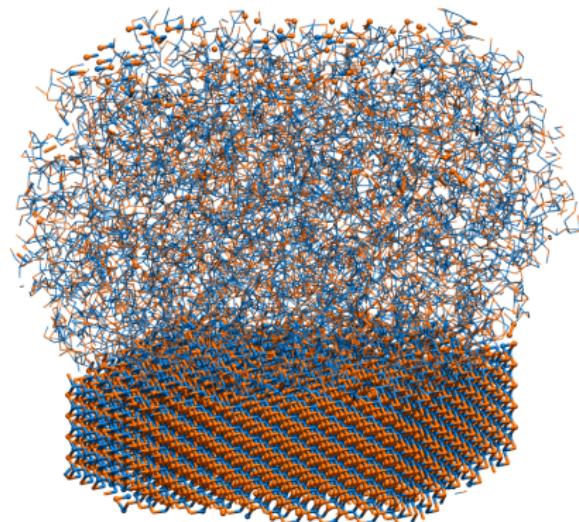
Riduzione di  $T_{melt}$

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

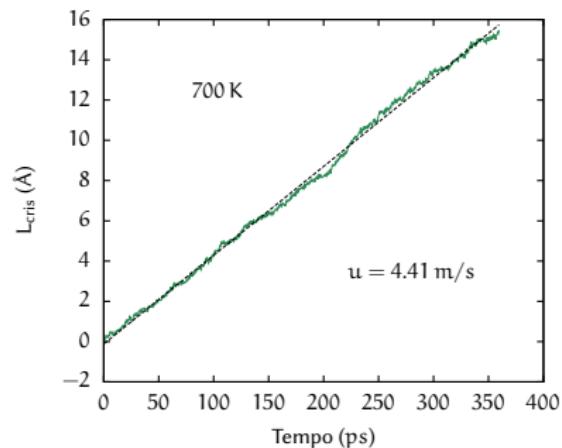
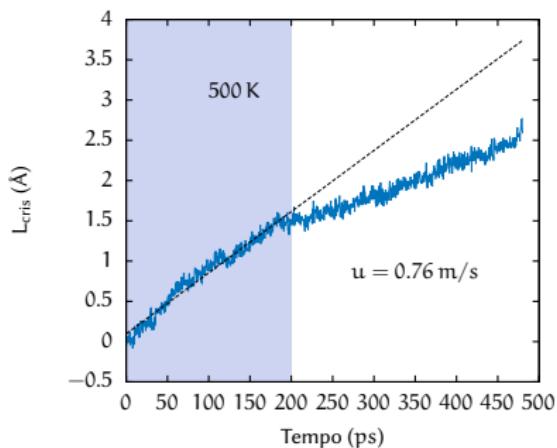
$$T_m^B \sim 1000 \text{ K}$$

# 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

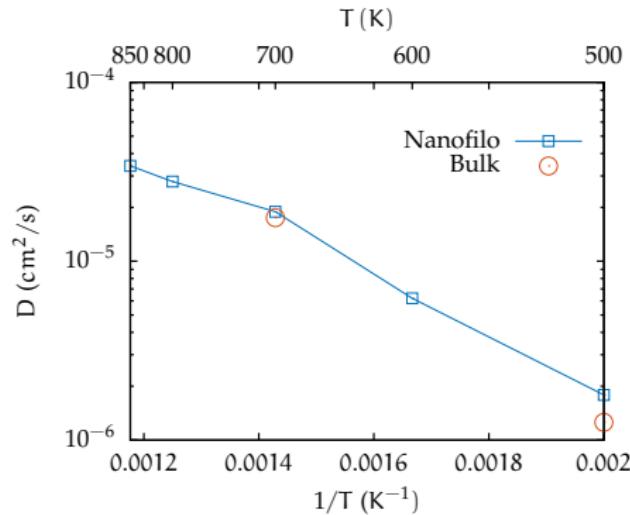
Calcolato con la *relazione di Einstein*

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

Energia di attivazione

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

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



T (K)	D ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	Nanowire	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**

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

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

# Velocità di cristallizzazione

Confronto tra nanofilo e bulk

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

Supponiamo uguale il valore di  $\Delta S_m$  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  $\approx 1.78$

# Velocità di cristallizzazione

Confronto tra nanofilo e bulk

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

Supponiamo uguale il valore di  $\Delta S_m$  per nanofilo e bulk

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

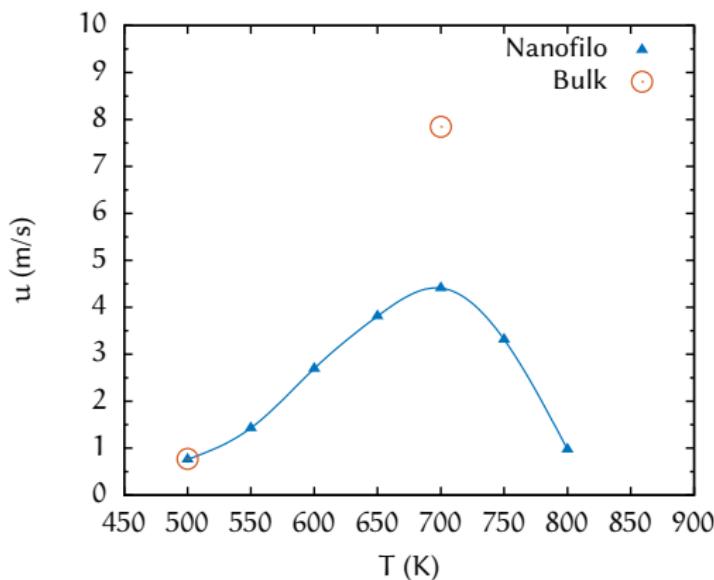
$$u_B = \frac{6D_B}{\lambda} \left(1 - e^{-\Delta\mu_B/k_B T}\right)$$

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

Da simulazioni MD  $\approx 1.78$

# Velocità di cristallizzazione

Confronto tra nanofilo e bulk



# Conclusioni

- **Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe**
  - Riduzione di  $T_m$  da 1001 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

# Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di  $T_m$  da 1001 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**

# Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di  $T_m$  da 1001 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**

# Conclusioni

- Cinetica di cristallizzazione in nanofili di GeTe
- Riduzione di  $T_m$  da 1001 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**

# Parametro d'ordine

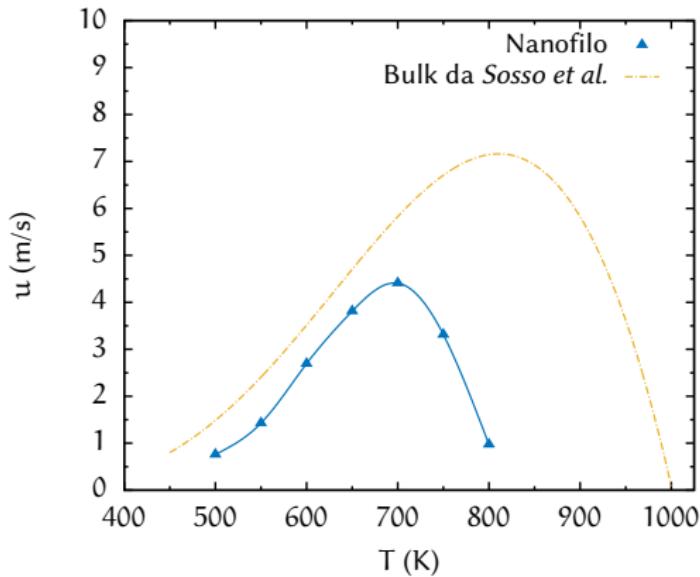
$$\bar{Q}_4(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} \frac{\sum_{m=-4}^4 \bar{q}_{4m}(i) \bar{q}_{4m}^*(j)}{\left(\sum_{m=-4}^4 |\bar{q}_{4m}(i)|^2\right) \left(\sum_{m=-4}^4 |\bar{q}_{4m}(j)|^2\right)}$$

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

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

# Cristallizzazione

Confronto tra bulk e nanofilo



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