

논문 21-7-1

PRAM을 위한 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ ($x= 0.5, 1, 2, 8$) 박막의 물성 및 상변환 특성 연구

A Study On Properties and Phase Change Characteristics of $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ ($x= 0.5, 1, 2, 8$) Thin Films for PRAM

김성원¹, 송기호¹, 이현용^{2,a}
(Sung-Won Kim¹, Ki-Ho Song¹, and Hyun-Yong Lee^{2,a})

Abstract

In this work, we report several experimental data capable of evaluating the phase transformation characteristics of GeSbTe pseudobinary thin films comprehensively utilized as phase change materials. The phase transformation of the GeSbTe thin films was confirmed by XRD measurement from amorphous to hexagonal structure via fcc structure except for $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$. In addition, X-ray photoelectron spectra analysis revealed to weaken Ge-Te bond for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and to strengthen the bonds of all elements for $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ during the amorphous to crystalline transition. The values of optical energy gap (E_{OP}) were around 0.71 and 0.50 eV and the slopes of absorption in extended region (B) were $\sim 5.1 \times 10^5$ and $\sim 10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ for the amorphous and fcc-crystalline structures, respectively. Finally, the kinetics of amorphous-to-crystalline phase change on the GeSbTe films was characterized using a nano-pulse scanner with 658-nm laser diode (power; 1~17 mW, pulse duration; 10~460 ns).

Key Words : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, PRAM, Amorphous-to-crystalline transition, Nano-pulse scanner

1. 서 론

오늘날 급격한 멀티미디어 정보화 시대의 발전은 매우 작은 사이즈로 휴대가 용이하면서 대용량의 정보를 빠르게 처리하는 반도체 메모리기술을 요구한다. 그러나 기존에 사용되었던 여러 반도체 메모리 소자는 기술적으로 고집적화를 이루는데 거의 한계에 다다르고, 더 많은 수요에 의해 더 높은 기술적 향상을 이룰 수 있는 새로운 형태의 메모리 기술이 요구되고 있다[1]. 이러한 차세대 메

모리 소자로서 FeRAM, MRAM, PRAM등이 활발히 연구되어왔으며 그중에서 PRAM은 비정질과 결정질 간의 상변화를 통한 저항차를 이용하는 비휘발성 메모리 소자로서 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작 속도와 높은 재기록 횟수를 가진다. 또한 PRAM은 DRAM과 플래쉬 메모리의 장점만을 융합한 통합형 메모리로서 random access가 가능하며 비휘발성이라는 장점을 갖고 있다.

PRAM에 사용되는 상변화 재료로서 Se 및 Te를 기반으로 하는 칼코게나이드계 물질이 연구되고 있다. 칼코게나이드계 물질은 비정질 상태에서 약한 체인을 닮은 결합을 형성하므로 낮은 용융점을 지니고 땀글링 본드(dangling bond)와 고립전자쌍(lone-pair electrons)의 존재로 인해 외부에너지에 대해 쉽게 다양하고 특이한 물성을 제공한다. 또한

1. 전남대학교 대학원 신화학소재공학과
2. 전남대학교 응용화학공학부 촉매연구소
(광주시 북구 용봉동 300)

a. Corresponding Author : hyleee@chonnam.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 6. 2

심사완료 : 2008. 6. 12

칼코게나이드 물질에 Ge, Sb 와 같은 4족 혹은 5족 원소를 첨가하면 결정화 온도를 증가시키거나 구조적인 안정화를 향상시킬 수 있다. 특히 Te에 Ge과 Sb이 첨가된 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 유사이원선 (pseudobinary line)을 따르는 GeSbTe 계 화합물은 결정화가 되었을 때 비정질 구조와 유사한 입방정계의 결정상을 가지므로 다른 상변화 재료에 비하여 빠른 결정화 속도를 지니는 것으로 알려져 있다. 이러한 GeSbTe 계 화합물 중 특히 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우에 비교적 빠른 상변화 속도를 가지고 구조적인 안정성이 높아서 현재 가장 적합한 상변화 재료로서 사용되고 있다[2-4].

그러나 여전히 PRAM 재료의 상업화를 위한 당면과제는 고집적화를 위해 결정질-비정질 천이 전류를 감소시키면서 비정질-결정질 천이 시간을 단축시키는 것이다. 결정질-비정질 천이 전류의 감소를 위해서 너무 낮은 용점을 가진 재료의 개발은 비정질상의 안정성과 PRAM 셀 간의 열 간섭에 의한 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제와 더불어 비정질에서 결정질로의 고속 상변화를 가지는 재료 개발을 위해 상변화에 따르는 구조적 특성과 광학적, 전기적인 특성에 대한 더 많은 연구를 필요로 한다.

본 연구에서는 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 유사이원선을 따르는 조성의 박막을 제작하였고 등은 열처리에 의한 각 상에서의 구조 및 광학적, 전기적 기본 특성을 평가하였다. 또한 나노-펄스 스캐너(nano-pulse scanner)를 사용하여 각 조성의 상변화 속도를 비교 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 조성은 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 에 대해 $x = 0.5, 1, 2, 8$ 에 각각 대응된다. 5 N의 순도를 갖는 원소를 원자량 비에 맞게 평량하고 전통적인 melt-quenching 방법에 의해 비정질 벌크시료를 제작되었다. 박막은 약 1×10^{-5} Torr의 진공에서 Si (100) 및 유리 기판(Coring glass 7059)위에 열증착 방식으로 제작하였고, 증착속도는 균일한 비정질상을 얻기 위해 약 3 Å/s를 유지하였으며 두께에 의한 변수를 줄이기 위해 모든 박막의 두께는 200 nm로 하였다. 증착된 박막은 각 조성별로 100 °C에서 400 °C 까지 50 °C 간격

으로 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 200 sccm의 N_2 분위기에서 온도는 5 °C/min으로 증가시켰고 각 온도에서 1 시간씩 유지하였다. 각각의 온도에 대하여 열처리한 박막은 XRD (X'pert PRO MRD)를 통하여 각 상의 구조를 분석하였고 특히 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 과 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 은 비정질상과 결정상에 대해 XPS (MULTILAB 2000) 분석을 통하여 비정질-결정질 간 상변화에 따른 원자간 결합력의 변화를 분석하였다. 또한 UV-VIS-IR Spectrophotometer (U-3501)를 사용하여 비정질상과 결정상의 파장에 따른 투과도를 측정하였고 흡수단 부근에서 흡수계수와 파장의 관계식을 통해 각 조성의 광학적 특성을 분석하였다. 또한 각 조성의 전기적 특성을 파악하기 위하여 four point probe (CNT-series)를 사용하여 박막의 면저항을 측정하였고 모든 면저항 값은 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 최종적으로 658 nm의 LD가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 1~17 mW 파워 범위와 10~460 ns 펄스폭 범위에서 비정질 박막의 상변화에 따른 반사도 차이를 평가함으로써 각 조성의 비정질-결정질 상변화속도 특성을 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

열증착으로 형성된 각 조성의 박막에 대해 열처리 온도에 따른 결정 구조와 상변화를 확인하기 위해 XRD를 측정하여 그림 1에 나타내었다. 일반적으로 상변화 물질은 메모리 소자로 사용되는 경우 비정질과 준안정상인 fcc구조 사이의 변화로 동작하는데 그림 1(b)~(c)에서 보여주는 바와 같이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 의 경우 열처리 온도에 따라 비정질, fcc, hexagonal로의 상변화를 보여주며 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 유사이원계에서 결정화 온도가 낮은 Sb_2Te_3 의 함량이 가장 많은 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 박막은 상대적으로 낮은 온도에서 hexagonal 구조로 변화 하는 것을 볼 수 있다.

250 °C 이상에서 열처리된 박막은 noise가 많이 발생하지만 29.5°에서 보이는 HEX (103), 39.5°에서 보이는 HEX (106)등의 회절면에서 나타나는 강한 피크로부터 hexagonal 구조를 확인 할 수 있다. 그러나 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우에는 다른 조성들과 달리 결정화 온도가 더 높게 나타나고 최종상이 fcc 구조로만 되어있음을 확인할 수 있다.

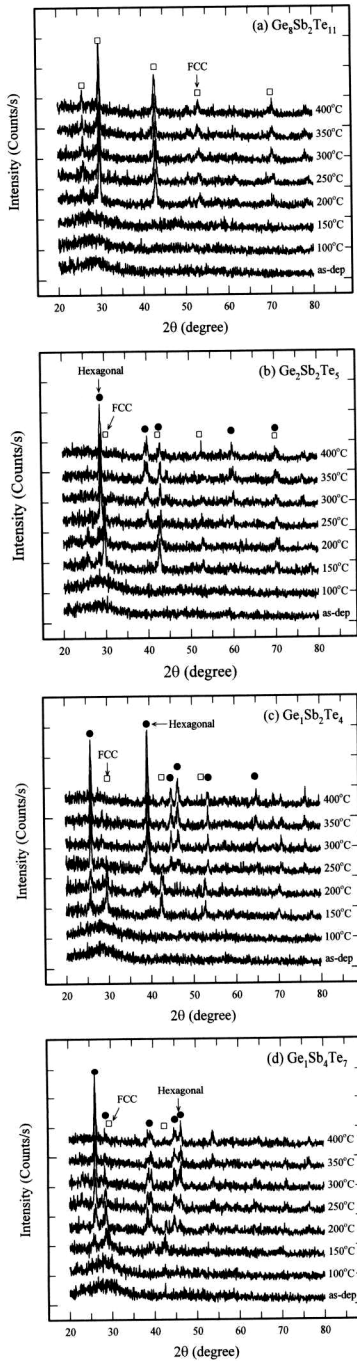


그림 1. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 에 대한 X 선 회절 패턴 : (a) $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, (b) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (c) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, (d) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ pseudobinary systems : (a) $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, (b) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (c) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, (d) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$.

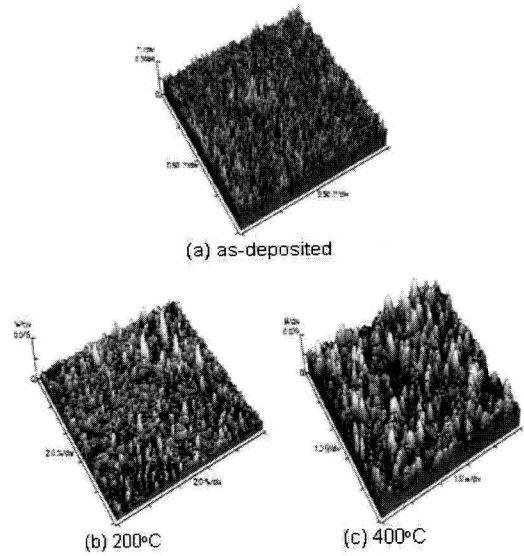


그림 2. (a) 증착직후, (b) 200 °C 및 (c) 400 °C에서 열처리된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 AFM 이미지.

Fig. 2. The AFM images of (a) as-deposited, (b) 200 °C and (c) 400 °C annealed $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films.

그림 2는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 열처리 온도에 따른 각 박막에 대한 표면 morphology를 나타내는 AFM 이미지이다. XRD 결과에 따라 as-deposited, 200 °C, 400 °C 열처리된 박막은 각각 비정질, fcc, hexagonal 결정 구조임을 확인하였다. 결정화가 진행 할수록 grain 크기와 표면의 rms roughness가 증가한다. 특히 비정질상에서 fcc 구조로의 상변화에 비해 hexagonal 구조로의 상변화에서 더욱 큰 변동을 보인다. 그림 1과 2의 결과로부터 비록 상변화 재료가 빠른 결정화 속도를 지녀야 하고 비정질로의 상변화에 낮은 소비전력이 요구되지만 비정질과 결정질간 상변화가 반복적으로 일어나야 하는 반도체 메모리 소자의 특징에 따라 한 가지 결정상만 존재하는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 이 다른 조성에 비하여 강한 내구성을 지닌 재료로 평가될 수 있다.

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 비정질-결정질간 상변화에 따른 결합에너지의 변화를 보여주는 XPS결과를 각각 그림 3과 4에 나타내었다. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성은 fcc 구조에서 4a site에 Te, 4b site에 Ge, Sb, vacancies가 존재하는 것으로 알려져 있고 이상적인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성은 fcc 구조에서 Ge-Sb의 결합이 존재하지 않는다. 그림 3(a)-(c)에

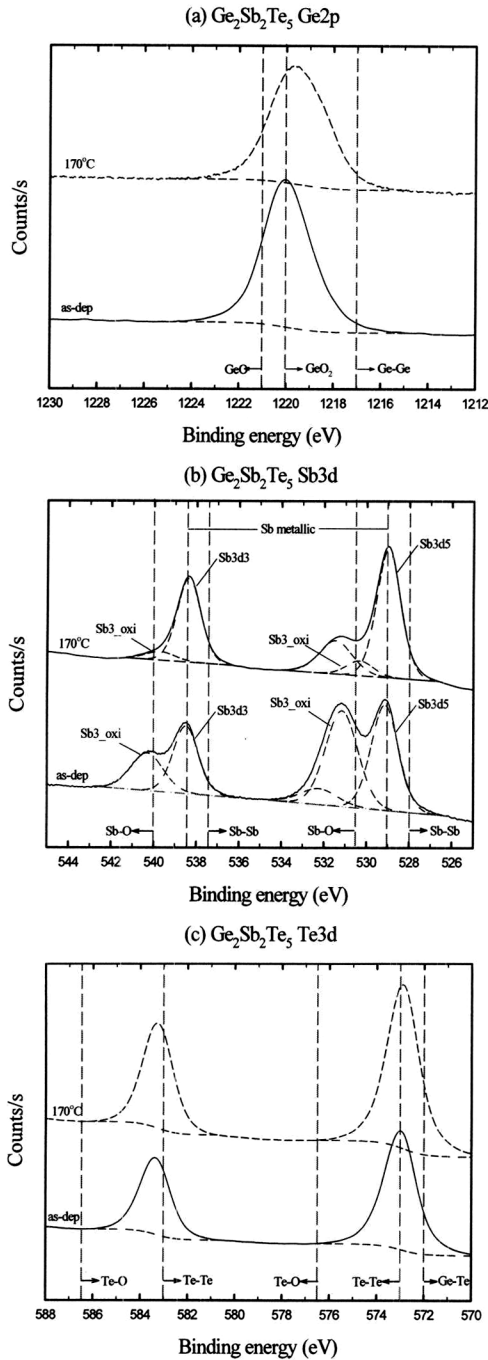


그림 3. 증착직후 및 170 °C 열처리 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 XPS 스펙트라 : (a) Ge2p, (b) Sb3d, (c) Te3d.

Fig. 3. XPS spectra for as-deposited and 170 °C-annealed $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films : (a) Ge2p, (b) Sb3d, (c) Te3d.

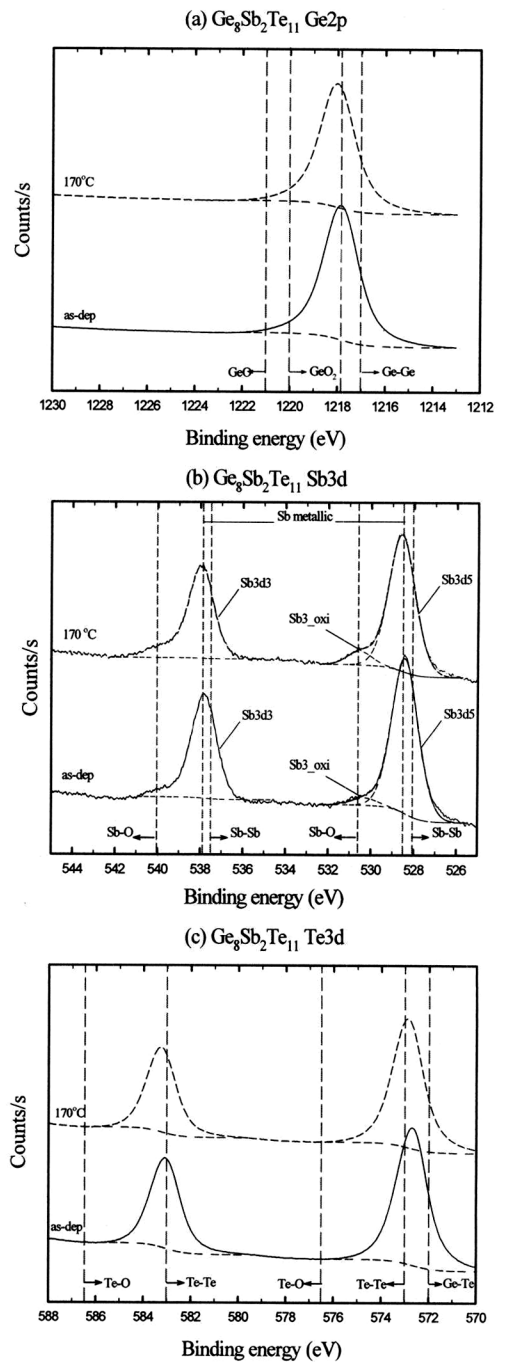


그림 4. 증착직후 및 170 °C 열처리 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 XPS 스펙트라 : (a) Ge2p, (b) Sb3d, (c) Te3d.

Fig. 4. XPS spectra for as-deposited and 170 °C-annealed $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ thin films : (a) Ge2p, (b) Sb3d, (c) Te3d.

각각 Ge2p, Sb3d, Te3d에 대한 결합에너지를 나타낸다. Ge 2p에서 Ge-Ge, GeO₂ and GeO 피크는 각각 1217 eV, 1220 eV and 1221.2 eV에서 나타난다. 그러나 그림 3(a)에서 보면 1217 eV에서의 Ge-Ge 피크는 as-deposited 박막에서 뿐만 아니라 결정화된 박막에서 모두 존재하지 않는다. 이는 Ge-Ge 결합이 끊어지면서 상변화가 일어나는 Ge-Te 이원계 화합물에 비해 더 빠른 상변화 동작 속도를 가질 수 있게 한다. 추가적으로 결정화가 진행됨에 따른 Ge2p결합에너지와 세기의 감소는 결정상에서보다 비정질에서의 Ge 결합이 더욱

강하다는 것을 보여주고 이는 기존에 보고되었던 연구결과와 일치하는 것이다. Sb3d에 대한 피크는 그림 3(b)에 나타내었고, Sb-Sb 동종 결합에너지는 Sb3d_{3/2} 와 3d_{5/2}에서 각각 537.4 eV, 528 eV이다. 그러나 Sb역시 Ge와 마찬가지로 Sb-Sb 피크는 존재하지 않는다. 상변화에 따라 Ge의 결합에너지는 감소하는데 반하여 Sb의 경우 변화가 거의 없다. 이는 상변화에 따라 Sb주변 환경은 거의 변하지 않고 Sb는 단지 Ge-Ge 결합을 억제하고 상변화의 중심으로서의 역할을 하는 것으로 생각될 수 있다. 그림 3(c)는 Te3d에 대한 결합에너지를

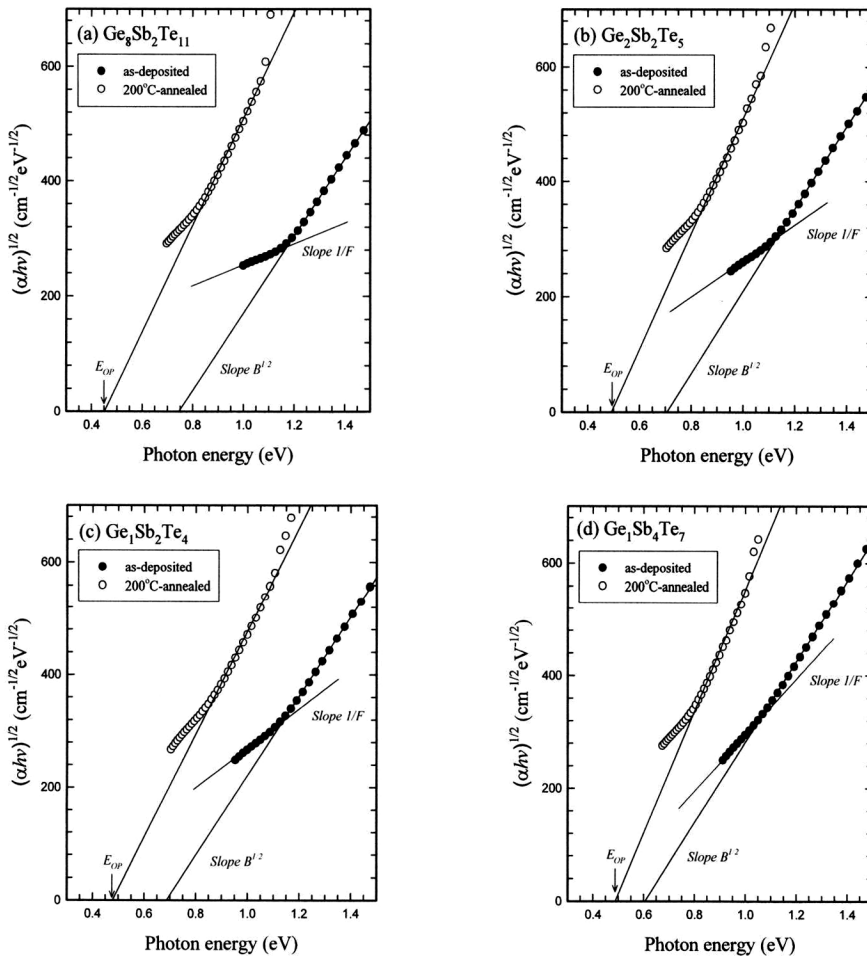


그림 5. 증착직후(●) 및 200 °C 열처리(○) (GeTe)_x(Sb₂Te₃)박막에 대한 $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 그래프 : (a) Ge₈Sb₂Te₁₁, (b) Ge₂Sb₂Te₅, (c) Ge₁Sb₂Te₄, (d) Ge₁Sb₄Te₇.

Fig. 5. Plots of $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for as-deposited(●) and 200 °C-annealed(○) (GeTe)_x(Sb₂Te₃)thin films : (a) Ge₈Sb₂Te₁₁, (b) Ge₂Sb₂Te₅, (c) Ge₁Sb₂Te₄, (d) Ge₁Sb₄Te₇.

보여준다. Te의 경우 572.8 eV 에서 Te 금속 결합이 나타나고 이는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성에서 Te-Te 결합이 존재하는 것을 의미한다. 또한 이상적인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 에서 Ge-Sb 결합이 존재하지 않기 때문에 Ge의 결합에너지가 감소함으로 인하여 Te의 결합에너지 역시 감소해야만 한다. 그러나 상변화에 따라 Ge의 결합에너지가 감소함에도 불구하고 Te의 결합에너지의 변화가 거의 없을 뿐만 아니라 오히려 세기의 증가 또한 보여준다. 이러한 결과로부터 Ge는 Te로 이루어진 블록 내부에 존재하는 것으로 가정하면 Ge-Te 결합이 약해짐으로 감소하는 Te의 결합에너지는 Te로 이루어진 블록 간의 결합 즉, 새로운 Te-Te 결합의 생성으로 인하여 결국 Te 결합에너지가 증가하는 형태로 보상이 이루어지는 것으로 고려된다. 그림 4의 결과는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 비교하여 비정질에서 Te 를 제외한 Ge, Sb의 결합에너지가 각각 Ge-Ge, Sb-Sb 동종 결합에너지 근처로 감소하였다. Ge-Sb의 결합에너지는 아직 조사된 바 없으므로 확인 할 수 없으나 다수의 Ge와 Sb가 Te 이외의 성분과도 (동종 혹은 이종) 결합을 하는 것으로 고려할 수 있다. 또한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와는 달리 모든 성분의 결합에너지가 증가하였고 이러한 결과는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 결정화 과정동안 모든 성분 간 결합이 형성됨을 보여준다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 높은 결정화 온도는 새로운 결합을 형성하고 그러한 결합을 형성하기 위한 구조적인 배열의 변화에 필요한 에너지가 크다는 것으로 이해할 수 있다. 이상의 결과로부터 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 비정질 구조 뿐만 아니라 두 조성의 상변화 메커니즘은 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

강한 전자-포논 상호작용을 보이는 비정질 칼코게나이드 박막에 대한 흡수특성은 광에너지($h\nu$)에 대해 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_{OP})^2$ 를 만족하는 것으로 알려져 있다. 따라서 광 에너지에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽 하므로 E_{OP} 를 얻을 수 있다. 또한 흡수계수가 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 인 낮은 에너지영역에서는 흡수가 지수함수적으로 감소하는 Urbach tail 이라 불리는 꼬리가 나타나는데 이 기울기를 일반적으로 $1/F$ 의 매개변수로 표현한다. 비례상수 B 와 $1/F$ 의 감소는 원자배열의 무질서도 (randomness 또는 disorder)의 증가에 기인한 결과이다. 각 조성의 비정질과 결정상에 대한 흡수특성을 그림 5에 보여주고 그 결과를 표 1에 정리하였다.

표 1. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 박막의 열처리온도에 대한 E_{OP} 와 B.

Table 1. E_{OP} and B of $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ thin films for annealing temperature.

Composition	Annealing temp.($^{\circ}\text{C}$)	E_{OP} (eV)	B [$\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$]
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	as-dep	0.75	4.5×10^5
	200 $^{\circ}\text{C}$	0.46	8.6×10^5
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	as-dep	0.71	5.1×10^5
	200 $^{\circ}\text{C}$	0.50	10×10^5
$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	as-dep	0.68	5.0×10^5
	200 $^{\circ}\text{C}$	0.48	8.3×10^5
$\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$	as-dep	0.6	5.1×10^5
	200 $^{\circ}\text{C}$	0.5	12×10^5

$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 비정질과 결정간의 E_{OP} 차이가 약 0.3 eV로 가장 높게 나타나는데 이는 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 noise를 줄일 수 있는 장점을 가지는 것으로 평가될 수 있다. 또한 GeTe의 양이 많아질수록 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_{OP})^2$ 에서 얻어지는 기울기 B와 $1/F$ 은 감소하는 것을 확인 할 수 있고 이는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 무질서도가 가장 크다는 것을 의미한다. Topology적인 혼란 및 결합에 의해 국재준위와 같은 밴드 갭 내부에 상태 밀도가 나타나고 이러한 갭 내 상태는 전기전도도 및 열전도도에 영향을 미친다. 일반적인 전기전도도와 열전도도와의 관계는 Wiedemann-Franz- Lorenz 의 $k = N_L k_e T$ 을 만족하는 것으로 알려져 있다. 여기서 k와 k_e 는 각각 열전도도와 전기전도도이고, N_L 는 Lorenz 상수이다. 그림 6는 각 조성에 대한 면저항 값을 보여준다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 다른 조성에 비하여 상대적으로 비정질과 결정상 모두 매우 높은 면저항을 보여주는데 비정질에서 높은 갭 내 상태를 가지는 흡수 스펙트럼에서 나타나는 결과와 잘 일치한다. 따라서 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 높은 무질서도에 의한 갭 내 상태는 비정질의 저항을 높이고 열전도도를 낮춘다. 이러한 열전도도의 감소는 광 혹은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높일 수 있을 것이다. 따라서 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 높은 저항은 메모리 소자로 구동하는 경우 필요한 소비전력을 낮출 수 있을 것으로 평가된다.

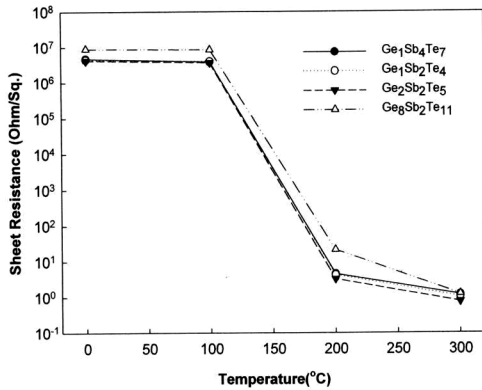


그림 6. (GeTe)_x(Sb₂Te₃) 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 변화.

Fig. 6. Variation of sheet resistance of (GeTe)_x(Sb₂Te₃) thin films for annealing temperature.

나노-펄스 스캐너 측정을 통하여 광 조사 전과 후의 반사도 차이 ($\Delta R = R_2 - R_1$)를 바탕으로 상변화 재료들의 결정화 속도 및 결정화 정도를 비교하였다. 여기서 R_1 은 상변화 전 반사도, R_2 는 상변화 후 반사도이다. 658 nm 파장의 LD가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 10-460 ns 범위에서 1-17 mW 파워의 나노-펄스를 조사하여 측정하였다. 이 때 각 mark (또는 spot)의 크기는 대략 2~5 μm 이다. 그림 7은 각 조성의 레이저 파워와 펄스 지속시간의 ΔR 대한 3D-mesh plot 형태의 그림이고 그림 8은 각 조성에 대한 3D-mapping을 통해 데이터를 분석하였다. 그림 1의 XRD 데이터 분석결과 Ge₂Sb₂Te₅ 조성의 박막은 상대적으로 낮은 결정화 온도를 보였고 빠른 결정화 속도를 예상하였지만 나노-펄스 스캐너에 의한 미시적 광-노출에는 XRD 결과와는 상반되는 결과를 보였다. 특히 Ge₈Sb₂Te₁₁ 조성의 박막은 레이저에 의한 미소범위에서 다른 조성에 비해 낮은 파워 구간에서 빠른 결정화 속도를 보였다. 이러한 결과는 비록 Ge₈Sb₂Te₁₁이 다른 조성에 비해 결정화 온도는 높지만 미소구간의 레이저에 의한 결정화 속도는 더 빠를 수 있다는 것을 의미한다. 레이저 펄스에 의한 Ge₈Sb₂Te₁₁의 빠른 결정화 속도는 비저항의 관점에서 보면 많은 갭 내 상태에 의한 낮은 열전도도가 레이저에 의한 열의 효율을 더 높이는 것으로 고려된다.

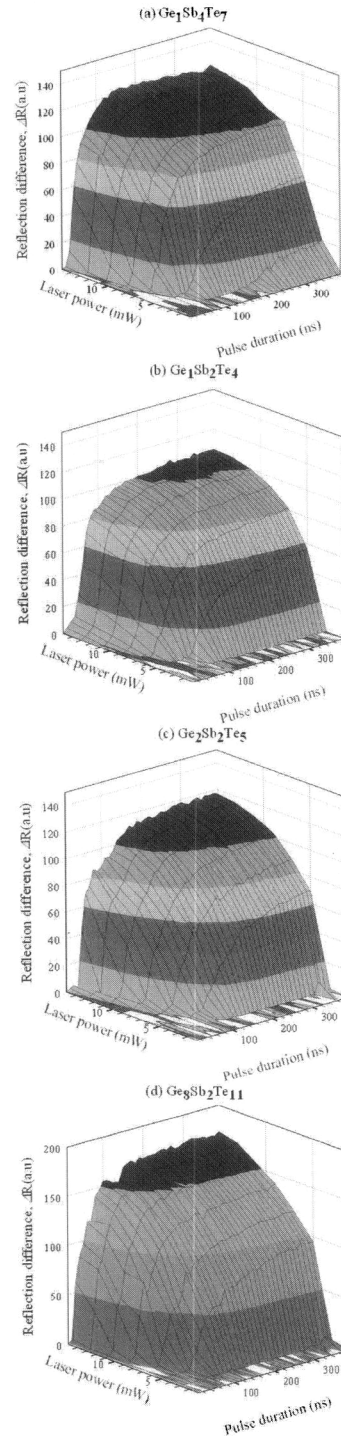


그림 7. (GeTe)_x(Sb₂Te₃)의 결정화 형성에 따른 반사도 변화에 대한 3D-mesh plot.

Fig. 7. 3D-mesh plots about reflectivity differences according to crystalline mark formation of (GeTe)_x(Sb₂Te₃).

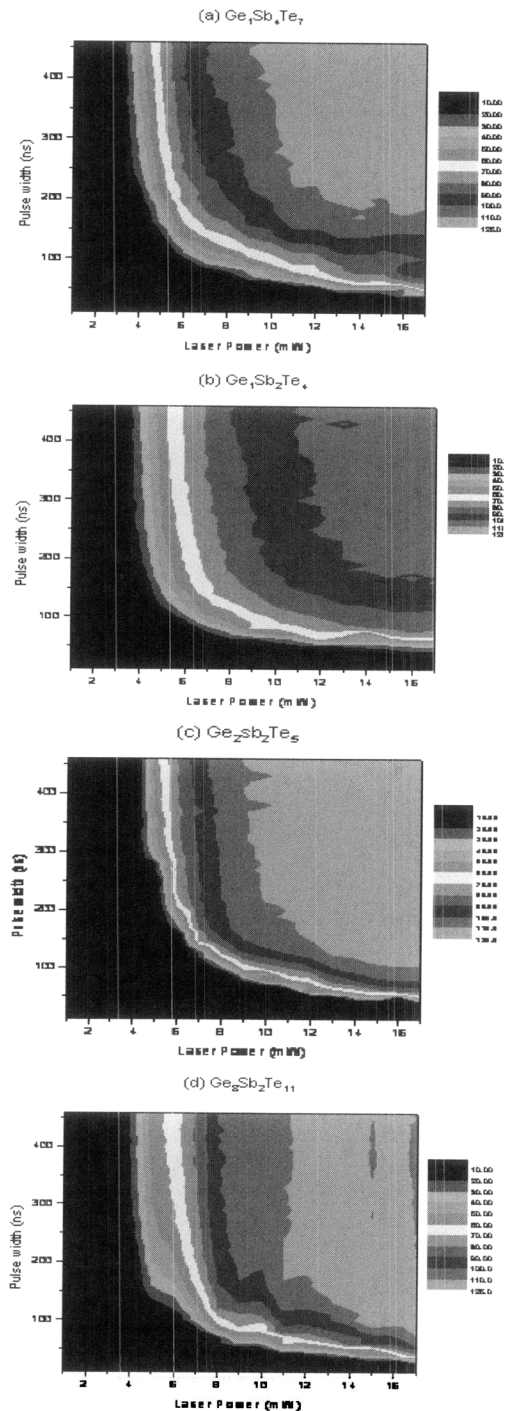


그림 8. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 의 결정화 형성에 따른 반사도 변화에 대한 3D-mapping images.

Fig. 8. 3D-mapping images about reflectivity differences according to crystalline mark formation of $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ films.

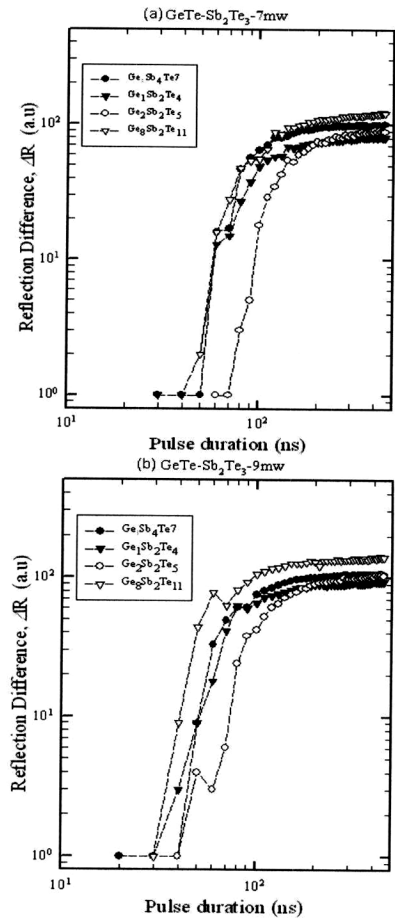


그림 9. (a) 7 mW 및 (b) 9 mW 에서 측정된 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 박막의 결정화 형성에 따른 반사도 변화.

Fig. 9. Reflectivity differences during crystalline mark formation for $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ thin films measured at (a) 7 mW and (b) 9 mW.

그림 9는 상대적으로 낮은 파워에 7 mW, 9 mW 에서의 각 조성에 대한 로그-스케일의 pulse duration vs reflection difference (ΔR)의 그래프이다. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우 7 mW에서 다른 조성의 박막에 비해 상대적으로 느린 결정화 속도를 보였고 9 mW에서는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 조성의 박막이 다른 조성의 박막보다 빠른 결정화 속도를 보였다.

4. 결 론

$(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 유사이원전을 따르는 Ge-Sb-

Te계 합금박막의 구조적, 광학적, 전기적인 특성에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 에서 XRD 결과를 통해 거시적 열-노출에서는 Sb_2Te_3 가 증가할수록 결정화 온도는 낮아지고 fcc, hexagonal의 두 가지 결정상을 가지는데 반하여 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 높은 결정화 온도를 가지며 최종상이 fcc 구조로만 나타난다.
2. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우 Sb 가 Ge-Ge 결합을 억제하여 상변화 구동력을 향상시키는 한편 비정질에서 강하게 결합하는 Ge-Te의 결합이 결정화 되면서 다소 감소하는 대신 Te-Te의 결합이 형성된다. 이와는 다르게 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 상변화에 따른 모든 성분 간의 결합이 이루어지며 비정질 상에서 결합이 더욱 강하다.
3. 나노 펄스 스캐너에 의한 미시적 광-노출에는 XRD 결과와는 상반되는 결과로 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 높은 결정화 온도에도 불구하고 레이저 펄스에 의한 상변화 속도는 가장 빠르게 나타난다. 이에 대한 구체적 연구가 진행 중이다.

레이저 펄스에 의한 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 빠른 상변화 속도는 비저항의 관점에서 보면 낮은 열전도도가 레이저에 의한 열의 효율을 더 높이는 것으로 고려된다. 레이저 펄스에 의한 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 상변화 속도가 빠르다는 사실은 구조적인 안정성을 가지는 장점과 더불어 광 메모리 소자(DVD-RAM) 뿐

만 아니라 PRAM 을 위한 재료로서 가능성을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대 성장동력 반도체 사업단 삼성전자 지원의 연구비에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 신용철, 조성목, 류상욱, 유병권, "상변화 메모리의 연구동향", 전기전자재료, 16권, 12호, p. 10, 2003.
- [2] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, "Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory", J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 2849, 1991.
- [3] R. Neelson, D. Neelson, and Gordon Moore, "Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here", Electronics, p. 56, 1970.
- [4] J. Maimon, E. spall, R. Quinn, and S. Schnur, "Chalcogenide based Non-volatile Memory Technology", 2001 IEEE, p. 2289, 1985.