

As-Se-S-Ge계 박막의 비정질-비정질 상변환 연구

A study on amorphous-amorphous phase transition of As-Se-S-Ge thin films

이성준*, 이영중, 정홍배
(광운대학교 전자재료공학과)

김종빈
(조선대학교 전자공학과)

S.J.Lee* , Y.J.Lee , H.B.Chang
(Dept. of Electronic materials Eng. Kwangwoon Univ.)

J.B.Kim
(Dept. of Electronics Eng. Chosun Univ.)

Abstract

The amorphous phase of bulk and thin film in the As-Se-S-Ge system was observed by X-ray diffraction.

Thermal analysis using DSC, DTA and TGA method has been used for the determination of the glass transition temperature, Tg.

The glass transition temperature, Tg for the composition were 238°C in As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ and 231°C in As₄₀Se₂₅S₂₅Ge₁₀ and As₄₀Se₅₀Ge₁₀.

The phase separation of continuous phase and dispersive phase was observed by the optical texture of the polarizing microscope.

Also, the glass transition temperature of the thin film was near 200°C.

As the results of SEM-EDS analysis, the phase transition of the films by thermal treatment and light illumination was the amorphous to amorphous.

1. 서론

광정보 매질인 광기록 소자와 도파로, 변조기 등과 같은 광기능 소자로서 그 응용성이 우수한 비정질 칼코게나이드 박막은 (1)비정질-결정질 변환특성 (2)레이저 조사에 의한 void의 형성과 파괴의 특성 (3)비정질-비정질의 구조적 변환특성을 이용한 것 등으로 분류될 수 있

다. 1) 이들 중 (Se,S)를 기본으로한 비정질 칼코게나이드 박막은 비정질-비정질의 구조적 변환특성을 이용한 것으로 커다란 결함밀도(defect density)와 고립전자쌍(lone pairs), 낮은 평균배위수 등으로 인한 구조적인 유연성을 갖는다. 2) 그러므로 광학에너지갭의 이동, 굴절률, 투과도, 화학적 활성도 변화 등의 광유기 현상³⁾이 일어난다. 특히 가역적인 광유기 변화는 동일상 내에서의 구조적인 변화를 수반하므로 높은 분해능과 커다란 굴절을 변화를 일으켜 홀로그램(hologram)⁴⁾, 슈퍼마이크로피시(super-microfiche)⁵⁾, 트래킹가이드(tracking guide)⁶⁾, 광도파로(optical waveguide)⁷⁾ 등과 같은 광기록 매질과 광기능 소자로서 광전집적회로에 응용될 수 있음이 보고되고 있다.

1972년 Ohmachi⁸⁾이 As-S-Ge계에서 발생하는 광구조 변화를 이용하여 대용량 정보 저장 매질로의 응용가능성을 제시한 이래, Toyoshima⁹⁾은 As-Se-Ge계 박막에서 광학적 성질의 가역적 변화를 연구하여 광기록 매질로의 응용성을 발표하였고, Igo¹⁰⁾은 (Se,S)를 기본으로한 물질에서의 굴절률 변화를 이용 홀로그래피, 슈퍼마이크로피시의 응용성을 타진한 바 있다.

최근에는 Marshall¹¹⁾에 의해 칼코게나이드 박막의 조성비 변화에 따른 광학적 특성과 유리질 천이 온도 등의 물질 특성에 대해 고찰 하였다.

본 연구에서는 (Se,S)를 기본으로한 비정질 칼코게나이드 박막 중에서 광학적 특성이 안정하고 광기록 및 광기능 소자로 유용성이 있는 As₄₀Se_{50-x}S_xGe₁₀ 박막의 조성비와 처리조건 등의 변화를 통해 유리질 천이온도와 비정질-비정질 상변환등을 고찰 하였다.

2. 실험

(1) bulk 제조 및 박막 제작

본 실험에 사용한 As, Se, S 및 Ge 원소의 순도는 6N 이었으며 $As_{40}Se_{50-x}S_xGe_{10}$ ($x=0, 25, 35$ at.%)의 조성을 이루도록 각 원소를 원자량 비율로 환산하여 전자천평(ALSEP, MEV 198A)으로 평량하였다. 준비된 시료를 석영관($\phi=12mm$)에 넣은후 2×10^{-5} Torr 정도의 진공도에서 봉입한 후 실리콘넛 전기로에 넣어 서서히 온도를 상승시켜 870[°C]부근에서 25시간 이상 용융상태를 유지하였다. 그 후 공기중 300° K로의 급속한 냉각을 통해 시료의 비정질화를 이루도록 하였다.

제조된 각 조성의 bulk들은 열 진공 증착기(thermal vacuum evaporator)를 사용하여 6×10^{-6} Torr의 진공도에서 박막을 제작하였다.

(2) bulk 및 박막 특성 측정

제작된 Bulk와 모든 박막에 대한 비정질 형성 여부는 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku D/Max 3A)를 사용하여 $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$ 범위에서 관측된 XRD 패턴으로 분석하였다. bulk의 유리질 천이온도(glass transition temperature, Tg)는 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Stanton redcroft DSC 700)를 사용하였으며 DTA(Differential Thermal Analysis) 및 TGA(Thermal Gravimetric Analysis, Stanton redcroft STA 1500)로 측정하였다. 박막에서의 Tg는 Hot stage(MettlerFP-5)를 사용하여 300°C까지 10°C/min 로 가열하면서 편광 현미경(Leitz Co, Ortholux)에 의해 박막 표면의 상분리 현상을 관찰하여 분석하였다. 박막의 표면은 200~1000 배율의 SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol-840A)으로 관찰하였고 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, Link AN10-85S)에 의해 정성 분석하였다. 증착된 박막의 열처리에는 진공 건조 오븐(vacuum drying oven)으로 Tg 부근에서 30분간 행하였고, 빛조사는 He-Cd 레이저(442nm, 3mW)로 30분간 노출시켰다.

3. 결과 및 고찰

비정질 $As_{40}Se_{50-x}S_xGe_{10}$ 의 각 조성비에 따른 bulk와 박막의 X-선 회절분석한 결과는 그림 1에서 나타내고 있고 bulk의 경우 15° 와 30° 부근에서 결정질에서는 볼 수 없는 언덕(hill)을 관찰할 수 있었으며 15° 부근의 언덕은 Se-Ge 화합물 성분에 의해서, 30° 부근의 언덕은 As 화합물에 기인된 것으로 판단되는 비정질 상임을 확인할 수 있었다.

유리질 천이온도(Tg)는 고체화된 비정질 부분의 분열 운동(segmental motion)이 시작되는 온도로서 미시적 브라운 운동(Brown motion)이 일어나게 되고, 열역학적

2차 상전이온도라고도 하는데 이 온도에서는 열팽창계수, 열용량의 변화가 온도 변화에 따라 불연속적인 성질로 나타나게 되며, 가열, 냉각속도 등의 열이력(thermal history)에 따라 달라질 수 있다. 또 재료의 열전달계수, 측정방법에 따른 응답특성이 다를 수 있어 일반적으로 측정방법에 따라 Tg의 변화폭이 있게 된다.

실험에 사용된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk 상태에서의 Tg는 일반적인 DSC와 Cp(정압비열)방법으로 측정하였으며 그림 2, 3에 나타내었다. 두 측정의 결과로부터 일치하는 바와 같이 238°C부터 Tg가 시작됨을 알 수 있으며, $As_{40}Se_{25}S_{25}Ge_{10}$ bulk와 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ bulk 각각의 Tg는 231°C와 231°C부근 임을 확인 할 수 있었다.

시차열분석(DTA)과 중량열분석(TGA)을 실험하기 위하여 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk를 분쇄하여 Pt Crucible에 18.400mg를 넣은후 25°C에서 승온속도를 5°C/min씩 1000°C까지 변화시켜 측정한 결과는 그림 4와 같다.

이때 DTA thermogram에서 600°C부근에 완만한 발열 피크가 나타나는 이유는 As-Se-S-Ge원소들의 합성에 기인한 것으로 고려되어지며 고온측으로 이동할수록 더욱 많은 발열 피크를 보이는 데 이는 여러 종류의 결합성분에 기인한 것으로 판단된다.

이때 600°C부근의 발열 피크가 결정화 온도인지를 확인하기 위하여 Pt Crucible에 18.400mg의 bulk를 넣어 질소분위기에서 승온속도 2°C/min씩 1000°C까지 변화시키면서 고온현미경(Leitz ORTHOPLAN-pol)으로 관찰한 결과 기포(bubble)가 형성된 후 기화됨을 확인하였고 따라서 이와 같은 발열 피크들은 결정화에 의한 것이 아님을 확인하였으며 그 이상의 온도에서는 흡열 피크로 나타나는 용융점(melting point) 또한 나타나지 않았다. 또한, 온도변화에 따른 TGA thermogram에서는 660°C부근에 중량변화가 일어나기 시작하여 700°C부근에서 급격한 중량변화가 일어났으며 25°C에서부터의 온도변화에 따라 약 76.02%의 중량변화가 발생하였음을 확인하였고 이는 기체들의 기화에 의한 것으로 사료된다.

같은 방법으로 $As_{40}Se_{25}S_{25}Ge_{10}$ bulk 20.105mg과 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ bulk 19.400mg에 대한 DTA, TGA분석을 행하였다. 이상의 열분석 결과 열안정화는 아주 낮음을 알 수 있었으며 결정화나 용융점이 없는 비정질임을 확인할 수 있었다.

$As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 경우, 실온에서 박막표면은 사진 1(a)와 같이 균일한 상(phase)을 보여주며 202°C까지 가열시키면 사진 1(b)와 같이 거시적 상분리(macro phase separation)가 일어나는 현상을 관찰할 수 있고 분리된 상 중 분산상(dispersive phase)의 크기는 12-16 μm 이며 분포는 고르지 못하였다.

230°C로 가열하면 사진 1(c)에서처럼 또다른 상분리가 관찰되는데 전 영역에 걸쳐 균일한 수포 모양의 연속상을 형성 하였으며 242°C까지 가열할 경우 사진 1(b)에서 초기에 생성된 분산상의 색깔이 밝아지며 생성된 화합물로 예상되는 수포 형상이 더욱 어두워지는 현상을 사진 1(d)로 부터 관찰하고 박막에서의 Tg는 처음 상분리 현상이 나타난 202°C부근임을 확인할 수 있었다. 상

분리가 온도에 따라 불규칙적으로 발생하는 것은 본 시료들의 공통된 특성이고 구성 성분이 단일 결합이 아닌 여러 종류의 결합을 갖는 복합상이기 때문으로 판단된다. 이때의 Tg부근에서의 연속상과 분산상에 대한 SEM-EDS 분석의 결과를 사진 2와 그림 5에 나타 내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연속상은 Ge-rich, 분산상은 Se-rich임을 알 수 있었다.

4. 결 론

As-Se-S-Ge계 박막의 기초 물성 실험 결과에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $As_{40}Se_{50-x}S_xGe_{10}$ bulk와 박막의 XRD 패턴과 DSC thermogram 분석에서 비정질임을 알 수 있었다.
2. DSC 실험에서 비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk의 Tg는 $238^{\circ}C$, $As_{40}Se_{25}S_{25}Ge_{10}$ bulk와 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ bulk의 Tg는 $230^{\circ}C$ 부근임을 알 수 있었다.
3. 조성비에 따른 각각의 bulk에서 DTA, TGA 분석 결과 결정화 및 용융점이 나타나지 않으므로 비정질임을 알 수 있었다.
4. 조성비에 따른 박막의 상변화는 편광현미경에 의해 관찰할 수 있었고 박막의 Tg는 $200^{\circ}C$ 부근임을 알 수 있었다.
5. SEM에 의한 박막표면을 촬영한 후 EDS분석을 통하여 연속상에서는 Ge가 Se 보다 많음을 알 수 있었고 분산상에 Se가 Ge 보다 월등히 많음을 알 수 있었다.
6. 박막에 열처리 및 빛조사시 상(phase)상은 연속상과 분산상으로 분리되며 비정질-비정질 현이임이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. A.Singh, L.Song, Appl. Optics, Vol.26, No.12, pp.2474, 1987
2. K.Tada, T.Murai, Thin Solid Films, Vol.108, pp.293, 1983
3. M.Kastner, Phy.Rev.Lett., Vol.28, No.6, pp.335, 1972
4. R.G.Hunsperger "Integrated Optics: theory & Technology" Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, pp.98, 1982
5. M.Miyagi, S.Fukun, S.Fukunishi, Apl.optics, Vol.24, No.16, pp.2621, 1985
6. H.Nishihara, "Optical Integrated Circuits", Macgraw-Hill Book Co. pp.151, 1987
7. E.Zelolov, K.weiser, Thin Solid Films, Vol.89, pp.263, 1982
8. Y.Ohmachi, T,Igo, Appl.Phys.Lett, Vol.20, pp.506, 1972
9. J.Noda, etc., Appl.Optics, Vol.19, No.6, pp.937, 1980

10. T.Igo, Y.Noguchi, Appl.Phys.Lett., Vol.25, pp.193, 1974
11. J.Philip, etc., Phil.Mag.B, Vol.63, pp.493, 1991

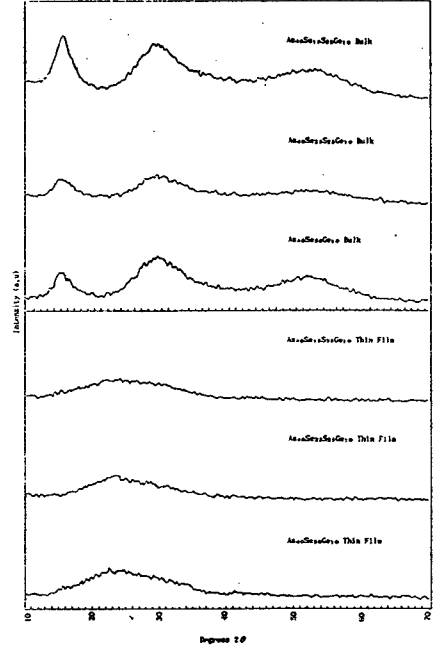


그림 1. 비정질 $As_{40}Se_{50-x}S_xGe_{10}$ bulk와 박막의 XRD 패턴

Fig. 1. XRD patterns of a- $As_{40}Se_{50-x}S_xGe_{10}$ bulk and thin films

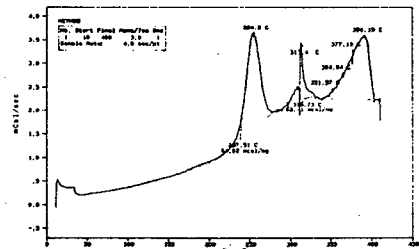


그림 2. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk의 DSC 곡선

Fig. 2. DSC thermogram of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk

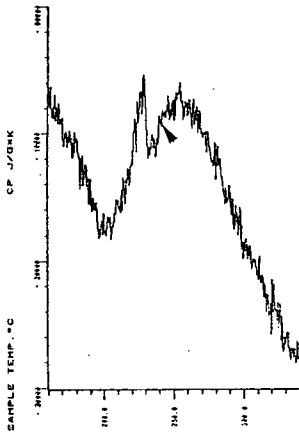


그림 3. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk의 Cp방법에 의한 DSC 곡선
 Fig. 3. DSC thermogram by Cp methods of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk

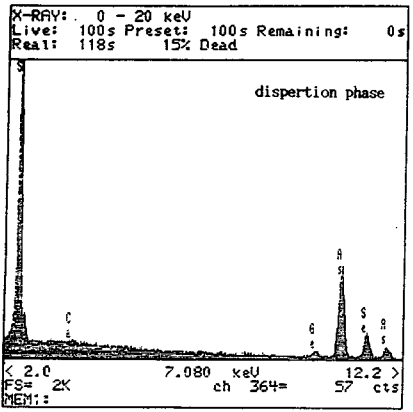
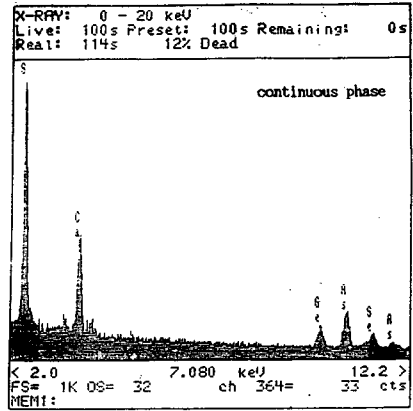


그림 5. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 EDS 분석
 Fig. 5. EDS analysis of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ thin films

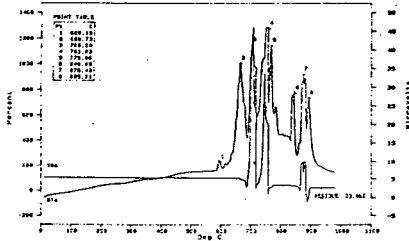


그림 4. $As_{40}Se_{25}S_{25}Ge_{10}$ bulk의 DTA와 TGA곡선
 Fig. 4. DTA and TGA thermogram of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk

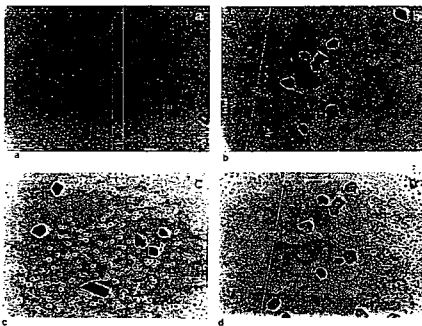


사진 1. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 미세구조
 Photo.1. Micro structure of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ thin films

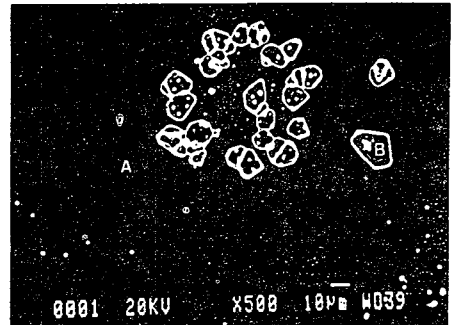


사진 2. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 SEM사진
 Photo.2. SEM photograph of $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ thin films