

Te-Ge-Sb계 박막의 결정화에 따른 광학적 특성 (The Optical Properties of Te-Ge-Sb Thin Films with Crystallization)

정홍배, 임 숙, 이영중

광운대학교 전자재료공학과, 광운대학교 전자재료공학과, 광운대학교
신기술 연구소 여주전문대학 전자과

Hong-Bay Chung, Sook Im, Young-Jong Lee

Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ., Institute
of New-Technology, Kwangwoon Univ, Dept. of Electronic
Eng., Yeou Junior college

Abstract

In $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ ($x=33.5, 50, 66.5, 80$ at.%) thin films, the optical properties of amorphous and crystalline thin film, XRD were studied.

Also, the application for the phase change optical recording materials with the high stability and rapid erasing ability were studied.

In the $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$, the transmittance was decreased with the increase of x .

In all thin films, the transmittance was decreased and the reflectance was increased by annealing and particularly, the reflectance before and after annealing showed the large reflectance ratio.

The XRD pattern, it was confirmed that these change of optical properties was due to the crystallization of amorphous thin films.

The reflectance change was investigated using isothermal annealing condition.

1. 서론

일반적으로 비정질 반도체는 크게 테트라헤드랄(Tetrahedral)계와 칼코게나이드(Chalcogenide)계로 나눌 수 있다.

테트라헤드랄계는 Si과 Ge등이 있으며, 칼코게나이드계는 S, Se 및 Te등을 기본으로 한 화합물이 있다.

이러한 물질 중에서 비정질 Si은 태양전지로 개발되어 사용되고 있으며, (Se, S)를 기본으로 한 칼코게나이드 물질은 홀로그래피와 광 도파관등에 이용되고 있다.¹⁾⁻⁴⁾

이 중 Te계 칼코게나이드 물질은 광메모리소자로 이용하기 위해 연구되고 있다.⁵⁾⁻⁸⁾

이와 같이 많은 응용분야 중에서 최근에는 정보가 대형화됨에 따라 데이터(data), 문서, 영상 등의 대용량 정보를 저장할 수 있는 기록매체인 광 기록 매질 개발에 많은 관심이 집중되고 있으며, 박막제조기술의 발전과 고효율 다이오드 레이저(diode laser)의 개발에 의해 높은 기록 감도를 갖는 광기록 매질의 개발이 가능해졌다.

광기록 방법에는 이미 수록된 정보를 재생할 수 있는 재생전용(read only)형, 한번 기록하고 지울 수 있는 추가기록(write once)형, 그리고 정보를 반복하여 기록, 소거 및 재생이 가능한 가역형이 있다. 이 중에서 재생전용형은 여러 분야에서 이미 상품화되었으며, 추가기록형은 문서 저장용 등에 사용되고 있다. 이 두 가지 형태에 사용되는 물질은 주로 Te계 칼코게나이드 박막을 이용하며, 집속된 광조사에 의해 유기된 열로 미세구멍을 형성하여 비트(bit)형태로 정보를 기록한다. 가역형에는 광자기형(magneto optic)과 상전이형(phase change)이 있다.

광자기형은 자기광학 효과가 큰 수직 자화 박막 재료의 미소자극을 기억 비트단위로 하는 방식이며, 일반적으로 회토류-천이 금속계 비정질 합금 박막이 기억매체로 실용화 단계에 이르고 있다. 그러나 광자기형은 재생시 편광의 회전각이 작기 때문에 신호의 감도가 약하므로 SNR의 개선이 어려우며, 광자기 헤드에 편광 광학계가 설치되기 때문에 구조가 복잡하다. 따라서 광자기형과 기억용량 및 데이터 전송속도가 거의 같고, 광헤드의 소형화가 가능하며, 기록 박막의 신호감도가 우수한 상전이형 기억 매체를 이용한 광기록 방법이 연구되었다.

상전이형의 광기록은 기록 박막들이 집속된 레이저 빛의 조사열에 의해 비정질과 결정질 사이에 상변화가 일어나는 것을 이용하여 정보를 기록 및 소거하며, 두 상태 사이의 반사도 차로 기록된 정보를 재생한다. 즉, 마이크로 크기로 집속된 레이저 빔을 이용하여 다결정상 박막을 높은 레이저 세기와 짧은 펄스로 비정질화 시켜 기록 비트로 하며, 소거는 기록보다 낮은 레이저 세기와 긴 펄스로 비정질 상을 결정화 시키므로서 이루어진다. 빠른 데이터 전송과 단일 레이저를 이용하여 기록, 재생 및 소거를 동시에 이루기 위해서는 기록과 소거시 빠른 상전이를 일으켜야 한다. Te를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 박막은 다이오드 레이저 파장부근에서 높은 기록 감도를 나타내며, 박막의 성분비 변화에 따른 반사율, 투과율 및 상전이 온도의 연속적 변화, 박막 제작이 용이한 특징을 가지므로 광기록 연구에 많이 이용되었다. 그러나 Te박막은 대기중의 습기에 의해 Te이 TeO₂로 쉽게 산화되므로서 박

막의 광학적 특성이 변화하게 되며, 따라서 기록된 정보의 안정성을 저하시킨다.

본 논문에서는 다이오드 레이저에 대해 기록 감도가 우수한 Te에 Ge과 Sb를 여러 가지 조성비로 첨가하여 제작한 (GeTe)_{100-x}(Sb₂Te₃)_x의 박막에서 광학적 특성과 X-선 회절 분석으로 결정화에 의한 상분리와 열처리 조건에 따른 반사도 변화 관찰로부터 결정화의 열적 특성을 분석하여 상전이형 광기록 물질로서의 응용 가능성을 알아 보고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료 제조

(GeTe)_{100-x}(Sb₂Te₃)_x계 시료는 조성비를 x=33.5, 50, 66.5, 80 at.%로 하여 각 원자량 비에 해당하는 시료를 0.1mg까지 정확히 평량한 후 석영판에 넣어

5×10⁻⁵Torr로 진공배기후 봉입하였다. 진공봉입된 석영판은 500°C에서 2시간 반응시킨 뒤, Sb의 용점보다 높은 700°C에서 2시간 그리고 1000°C에서 20시간 가열한 후 석영판을 얼음물 속에서 급랭시켜 시료를 제작하였다.

2-2. 박막제작

박막제작에 사용한 기판은 현미경용 유리를 세척하여 사용하였다. 세척된 기판위에 전자 빔 증착기를 사용하여 2×10⁻⁶Torr의 진공에서 3Å/sec의 속도로 증착하였다. 박막 두께는 결정 감지기를 이용하여 조절하였으며, 제작된 박막의 두께는 610Å~640Å 범위이다.

2-3. 박막의 결정화

비정질 박막을 결정화 시키기 위한 열처리는 산화 방지를 위하여 진공 중에서 행하였으며 열처리 조건은 표 1과 같이 각 조성의 결정화 온도 부근에서 행하였다.

표1. 박막의 열처리 조건.

Table 1. Annealing condition of thin films.

Thin Films		Annealing Temperature (°C)	Time (min)	Environment (Torr)
System	Composition			
(GeTe) _{100-y} (Sb ₂ Te ₃) _y	y = 33.5 at.%	140	10	"
	50	130	10	"
	66.5	120	10	"
	80	110	10	"

3. 결과 및 고찰

증착직후 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막에서 $x=33.5, 50, 66.5, 80$ at.%인 경우 190nm~900nm 파장 범위에서 관찰된 투과도 변화는 그림 1과 같다. 투과도는 x 의 증가에 따라 감소하였다. 그림 1. 증착 직후 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막의 파장에 따른 투과도.

Fig.1. Transmittance of as-deposited $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ thin films with wavelength.

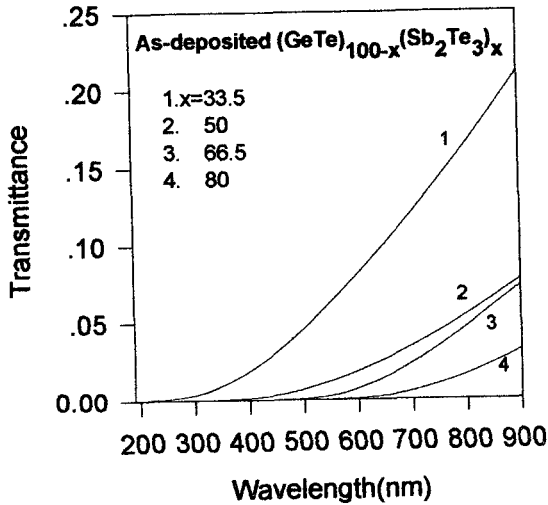
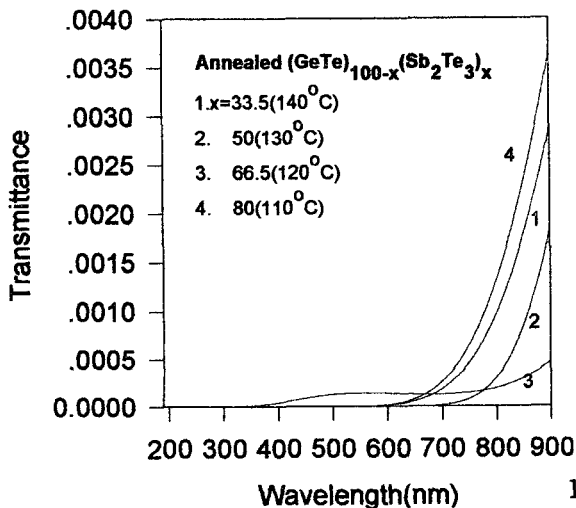


그림 2에는 열처리한 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막의 파장에 따른 투과도 변화를 나타내었으며, 증착 직후의 비정질 박막보다 열처리한 박막의 투과도는 현저히 감소함을 알 수 있었다.

그림 2. 열처리한 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막의 파장에 따른 투과도

Fig.2. Transmittance of annealed $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ thin films with wavelength



이와 같은 투과도 감소가 박막의 결정화에 기인한 것임을 확인하기 위해 증착 직후와 열처리한 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막에 대해 X-선 회절 분석을 하였으며, 그 결과는 각각 그림 3과 4에 나타내었다.

그림 3. 증착 직후 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막의 X-선 회절도
Fig.3. X-ray diffraction pattern for as-deposited $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ thin films

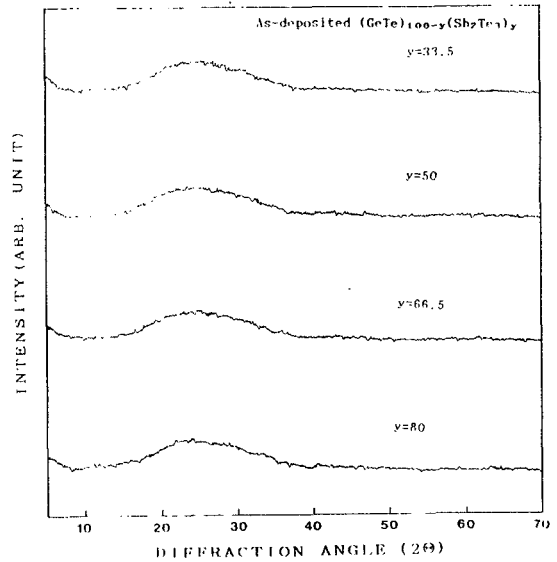
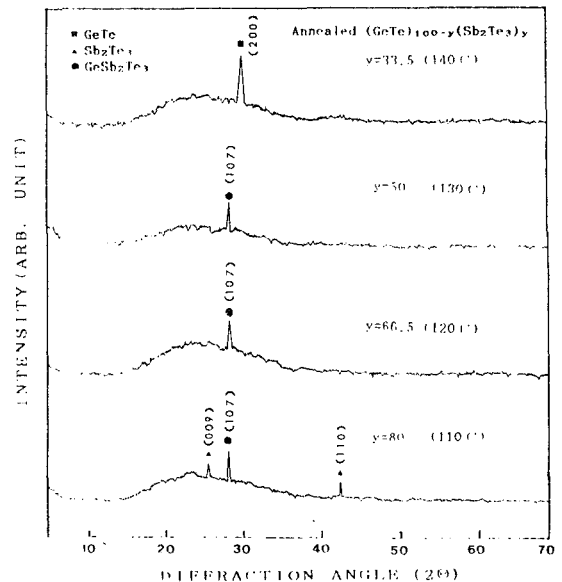


그림 4. 열처리한 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 박막의 X-선 회절도
Fig.4. X-ray diffraction pattern for annealed $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ thin films



증착 직후의 모든 박막에서는 결정 피크가 없는 비정질 상태임을 알 수 있었으며, 열처리한 박막은 결정 피크가 관찰되므로 박막이 열처리에 의해 결정화 되었음을 알 수 있었다.

4. 결론

증착 직후의 비정질 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ ($x=33.5, 50, 66.5, 80 \text{ at.}\%$) 박막은 결정화 온도 부근에서 열처리함으로써 결정화가 일어나므로 상전이를 이용한 광기록 매질로 이용 가능하며, 상전이형 광기록에서 요구되는 20% 이상의 반사비를 나타내고 낮은 결정화 온도를 가지므로 낮은 레이저 세기와 펄스 폭으로 기록된 정보의 소거가 가능할 것으로 기대된다.

그러나 위의 결과를 토대로 실제 레이저빔 조사에 의한 정보저장의 수명 시간과 결정화된 박막의 상분리 현상등이 더욱 연구되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이영종, 정홍배 외3인, 전기.전자재료학회지, 제 1권 제 1호, p.62, 1988.
2. 이영종, 정홍배 외2인, 전기학회논문지, 제 38권, 제2호, p.106, 1989
3. C.J.Budhiraja, S.C.Som, Applied Optics, Vol.20, p.1848, 1981
4. R.Bartan, C.R.Davis, K.Rubin and G.Lim, Appl. Phys. Lett., Vol.48, p.1255, 1985
5. E.Ohno, N.Yamada, T.Kurumizawa, K.Kimura and M.Takao, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, p.1235, 1989.
6. Y.J.Lee, et al., Journal of KIEE, Vol.3, p.25, 1990.
7. M.Okuda, F.S.Jiang, J.C.Rhee and H.Takenoshita, Applied Surface Science, Vol.33/34, p.797, 1988.
8. S.Yagi, S.Fujimori and H.Yamazaki, Proc. Int. Symp. on Optical Memory, p.51, 1987.
9. Kenichi Nishiuchi, Nobuo Akahira, Eiji Ohno and Noboru Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.31, p.653 Part 1. No.2B, 1992
10. Noboru Yamada, Eiji Ohno, Kenichi Nishiuchi, and Nobuo Akahira, J. Appl. Phys. 69(5). 1991