

분광타원해석법을 이용한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 복소굴절을 결정*

김상준 · 김상열

아주대학교 물리학과

서 훈 · 박정우 · 정태희

LG 종합기술원

(1997년 9월 19일 받음)

비정질상과 결정상으로 가역변화하는 특성을 이용하여, 기존의 읽기전용 기록매체인 Compact Disk (CD)를 대체할 차세대 광기록매체로 주목받고 있는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)의 상태변화에 따른 굴절율과 소광계수, 박막의 두께와 밀도등 박막상수들을 구하였다. DC 스퍼터링방법으로 제작한 두꺼운 GST의 복소굴절을 양자역학적 분산식을 이용한 모델링방법으로 구하고, 한편으로는 표면미시거칠기를 AFM (Atomic Force Microscopy)으로 결정한 다음, 타원해석 스펙트럼들을 수치해석적 역방계산하여 구한 복소굴절율과 비교하였다. 결정상과 비정질상일 때의 GST의 복소굴절율을 각각 구하고 이로부터 계산된 반사율을 측정된 반사율과 비교함으로써 수치해석적인 방법이 실제 GST의 복소굴절율과 더 일치하는 값을 가지게 됨을 확인하였다. 이렇게 구한 GST의 복소굴절율을 기준데이터로 사용하여 실제 설계두께를 가지는 GST박막의 두께 및 표면거칠기층을 정량적으로 구하였다.

I. 서 론

컴퓨터의 발달과 더불어 현대사회는 정보홍수의 사회로 변하고 있으며, 기록하고 보존해야할 정보의 양은 점점 방대해지고 있다. 정보를 기록할 때 사용되는 일반적인 방법은 자기 기록매체를 이용하는 방법이지만 휴대 또는 보존하기 쉬운 형태의 자기 기록매체의 정보 저장능력은 방대해지고 있는 정보량을 따라가지 못하고 있다. 특히 자기현상을 이용하는 보조기록매체의 정보저장용량은 수백 메가바이트 정도인데 비하여 빛을 이용하는 보조기록매체인 광디스크는 수 기가단위의 정보저장 능력을 가지고 있어서 광기록매체에 관한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. 그러나 현재 Compact Disk(CD)의 형태로 사용되고 있는 대부분의 광디스크는 미리 저장되어 있는 정보를 단순재생만 하거나 정보를 기록할 경우에도 단 한번에 그치고 있다. 이러한 배경을 가지고 자기 기록매체처럼 정보를 사용자의 편의에 따라 반복적으로 기록하고 재생할 수 있는 광기록매체 연구가 진행되고 있다.^[1,2] 현재 널리 사용되고 있는 CD나 Floppy Disk(FD)를 대체할 차세대 광기록매체로 주목받고 있는 물질로 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)가 있다. GST는 상변화물질로서, 열처리 조건에 따라 비정질상(amorphous phase)과 결정상(crystalline phase)으로 가역적으로 변화하며, 비정질상과 결정상간의 반사율의 차이가 크다. 이 반사율의 차이를 이용하여 정보를 저장하고 재생하게 된다. GST를 이용하여 제작되는 광디스크는 GST기록층 주위로 보호층과 반사층 등을 가지는 다층구조를 가지게 되는

데, 최적화된 다층구조의 광디스크를 제작하기 위해서는 상변화물질인 GST의 굴절율을 정확하게 파악하는 것이 필수적이다. 미지물질의 광학상수를 결정하는 방법은 여러 가지가 있으나 GST와 같이 넓은 대역에서 빛을 흡수하는 물질에 적용되는 방법은 아직 연구의 대상이 되고 있다. 투과 스펙트럼을 측정하는 방법은 기층이 투명해야하고 박막의 두께를 정확하게 제어해야하며, 별개의 방법으로 미지박막의 두께를 먼저 구해야하는 제약이 따른다. 또한, 반사율 스펙트럼을 사용하면 Kramer-Kronig 분석 등을 통한 일련의 해석적인 과정을 필요로하며, 그나마 박막형태이거나 표면미시거칠기층 같은 구조를 가지고 있을 때는 적용자체에 어려움이 따른다. 한편 타원해석 분석방법중의 하나로 기존의 분석방법인 모델링 방법에 양자역학적 진동자를 도입하여, 분산관계식으로 박막 물질의 광학상수를 표현하고 분산계수를 박막의 구조상수와 함께 구하는 방법은 미지물질의 광학상수가 단일 진동자모델에 의해 기술될 수 있을 때 유효하다. 본 연구에서는 DC 스퍼터링방법으로 단결정규소기판위에 제작한 GST의 타원해석 스펙트럼들을 양자역학적 분산식 분석 및 수치해석적 역방계산하여 결정상과 비정질상일 때의 GST의 복소굴절율을 구하고 반사율 스펙트럼과 비교하였다.

II. 시료준비 및 실험장치

GST시료들은 DC 스퍼터링 방법으로 제작하였다. 단결정 실리콘을 기판으로 사용하고 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 를 타겟(target)으로 사용하였으며 아르곤 분압은 5×10^{-3} Torr, 입력전력은 100 W으로 하였다. GST시료는 실제 광디스크에 사용되는 두께인 약 260 Å의 두께를 가지는 시료와 두께가 약 1000 Å 정도인 두

*본 연구는 '97년도 교육부 학술연구조성비(BSRI-97-2429)의 지원을 받아 이루어졌음.

꺼운 시료의 두 종류로 제작되었다. 후자의 경우 박막의 기층 면에서 반사한 빛의 양은 무시할 수 있을만큼 작으므로, 이 시료는 박막이라기보다는 실질적으로 덩어리상태로 간주하여 GST의 복소굴절율을 결정하는데 사용되었다. DC 스퍼터링 방법으로 제작된 시료는 비정질상이며 이 비정질상의 시료를 250°C에서 20초간 열처리하여 결정상을 얻었다.

제작된 시료의 분광타원해석상수 Δ, Ψ 는 위상변조방식의 분광타원해석기(Jobin-Yvon, UVISEL)를 사용하여 측정하였고 반사를 스펙트럼은 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 분광타원해석 측정의 입사각은 70°, 측정대역은 0.7 eV~4.7 eV이었으며 반사를 측정은 가시영역인 400 nm~800 nm(1.55 eV~3.1 eV)에서 이루어졌다.

III. 결과 및 분석

다층박막구조를 가진 시료의 타원해석상수 Δ, Ψ 는 식 (1)에 나타난 것처럼 기층물질의 복소굴절율(n_s, k_s), 각 박막의 유효복소굴절율과 두께(n_i, k_i, d_i), 그리고 입사각(ϕ)과 파장(λ)의 함수이다.^[1] 여기서 첨자 s 는 기층을 i 는 i 번째 박막을 나타낸다.

$$\Delta = \Delta(n_s, k_s, n_1, k_1, d_1, n_2, k_2, d_2, \dots, \phi, \lambda)$$

$$\Psi = \Psi(n_s, k_s, n_1, k_1, d_1, n_2, k_2, d_2, \dots, \phi, \lambda) \quad (1)$$

다층박막이 미지물질을 포함하고 있을 때 타원해석상수 Δ, Ψ 로부터 미지물질의 굴절율을 알아내는 방법은 여러가지가 있다. 미지물질이 전체 파장대역 또는 일부 파장대역에서 광투과하면 광투과영역에서의 Δ, Ψ 에 최적맞춤하는 모델링과정을 통하여 박막의 두께나 조성비와 같은 미지박막상수와 더불어 미지박막물질의 굴절율을 표현하는 Sellmeier분산관계식의 계수까지를 결정할 수 있다.^[4,5] 예를 들어, 매질과 TiO₂ 박막 그리고 투명한 기층으로 이루어진 3상계에서 TiO₂는 3.4 eV 이상의 파장대역에서만 광흡수하므로 투명영역에서의 분광타원해석상수를 모델링분석하여 TiO₂ 박막의 두께를 결정하고 투과율을 역방계산하여 박막물질인 TiO₂의 광흡수영역에서의 소광계수 $k(\lambda)$ 를 얻은 다음 이 소광계수 $k(\lambda)$ 에 최적근사하는 양자역학적 분산식의 계수들을 구함으로써 TiO₂의 흡수영역에서의 복소굴절율을 결정하였다.^[6,8] 이에 반하여 GST는 전체 파장대역에서 빛을 흡수한다. 즉 광투과영역이 없기 때문에 기존의 방법을 사용할 수 없게되고 따라서 다음과 같이 복소굴절율을 구하였다. 두꺼운 시료를 사용하면 박막의 다중반사에 의한 효과는 고려하지 않아도 되므로 매질과 기층으로 이루어진 2상계 또는 필요에 따라 표면미시거칠기를 표현하는 유효표면층을 가지고 있는 3상계로 박막구조를 대치시킬 수 있다고 가정한다. GST의 복소굴절율이 양자역학적 진동자에 의한 분산형태를 가지면 투명영역에서의 분석과정과 마찬가지로 모델링과정을 통하여 양자역학적 분산식의 계수를 미지박막의 두께, 조밀도 등 구조상수와 동시에 결정할 수 있다. 두께가 약 1000 Å정도로 충분히 두꺼운 GST의 분광타원해석상수 Δ, Ψ 측정값과 이같이 하여 양자역학적 분산식에 최적맞춤한 Δ, Ψ 계산값은 전 파장영역에 결

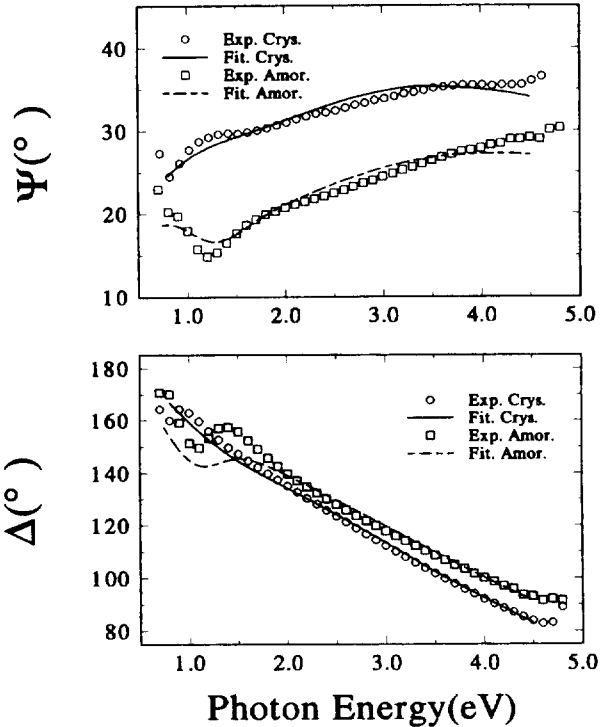


그림 1. 두꺼운 GST시료의 분광타원해석상수 Ψ (a)와 Δ (b)의 측정값(\circ : 결정상, \square : 비정질상)과 양자역학적 진동자모델을 이용하여 최적맞춤한 계산값(—: 결정상, ---: 비정질상).

쳐 비교적 잘 일치함을 그림 1에서 확인할 수 있다.

한편 양자역학적 분산식을 이용한 최적맞춤 분석결과 결정상과 비정질상 모두 두꺼운 GST시료의 표면거칠기층이 매우 작은 것을 관찰하였고 이 표면거칠기층은 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 확인하였다. 결정상 GST의 AFM사진은 그림 2와 같으며 rms 표면거칠기는 2.2 Å으로 분석되었다. 표면거칠기의 평균조밀도는 50%으로 근사하였다.

표면거칠기 층의 구조가 정해지면 입사각 및 파장이 주어졌을 때 타원해석상수는 식 (2)와 같이 GST의 굴절율과 소광계수만의 함수로 쓸 수 있으므로 식 (2)의 타원해석상수를 역

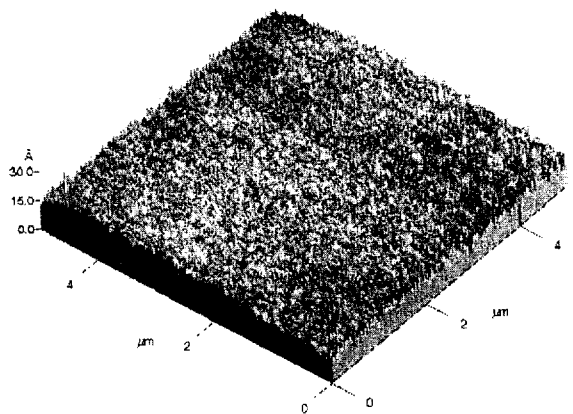


그림 2. 두꺼운 결정상 GST시료의 AFM 표면사진. 표면 미시거칠기층의 rms 두께는 2.2 Å이다.

방계산하면 GST의 굴절율과 소광계수를 구할 수 있다. 그러나 2상계가 아니면 식 (2)를 역방계산하는 해석적인 방법은 존재하지 않으므로 수치해석적인 방법을 사용하여야 한다. 수치해석적인 역방계산은 각각의 측정 파장값에서 이루어지므로 GST의 광학상수가 분산관계식으로 나타낼 수 있는지와는 관계가 없다. 즉 수치해석적인 역방계산법은 GST를 포함하여 분산관계식으로 정확하게 나타낼 수 없는 광흡수물질의 굴절율과 소광계수를 구할 수 있게 한다. 수치해석적으로 역방계산하여 구한 복소굴절율의 정확도는 모델로 사용되는 박막의 구조-여기서는 표면거칠기 구조-의 정확도와 비례하지만 GST시료의 경우 표면거칠기 층이 극히 얇아서 타원해석 상수에 미치는 영향이 극히 작고 그나마 유효표면층으로 박막구조에 반영이 되고 있으므로 수치해석적 역방계산으로 구한 GST의 복소굴절율이 분산관계식에 의한 복소굴절율보다 정확할 것이다.

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta(n_{GST}, k_{GST}) \\ \Psi &= \Psi(n_{GST}, k_{GST}) \end{aligned} \quad (2)$$

이같이 하여 구한 결정상 GST 및 비정질상 GST의 굴절율과 소광계수를 양자역학적 분산식을 이용하여 결정된 결과와 함께 그림 3에 나타내었다. GST는 1.6 eV 부근을 중심으로 1.6 eV보다 낮은 전자에너지에서는 결정상의 굴절율이 비정질상의 굴절율보다 커지며 1.6 eV보다 높은 에너지에서는 그 반대로 결정상의 굴절율이 비정질상의 굴절율보다 작게 나타

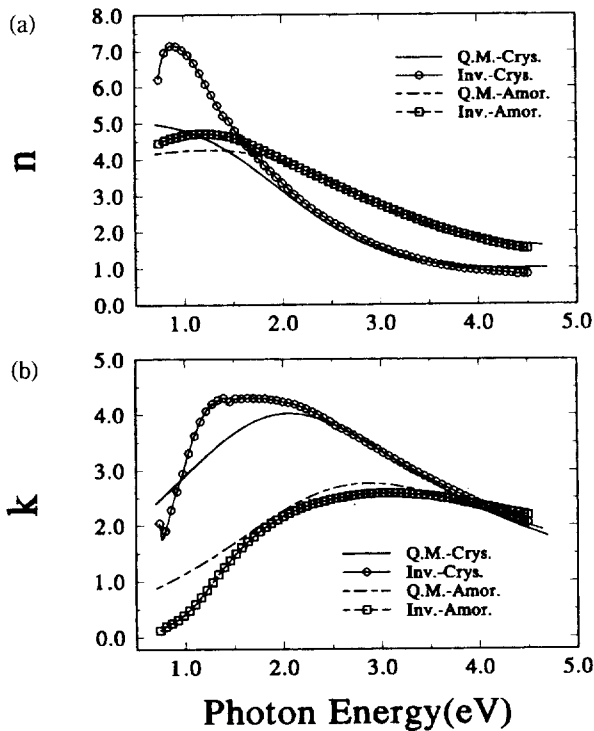


그림 3. 분광타원해석상수를 수치해석적 역방계산으로 구한 결정상 GST(○) 및 비정질상 GST(□)의 굴절율(a)과 소광계수(b). 양자역학적 분산식을 이용하여 결정된 스펙트럼은 결정상에서 그리고 낮은 에너지에서 차이가 커짐을 알 수 있다.

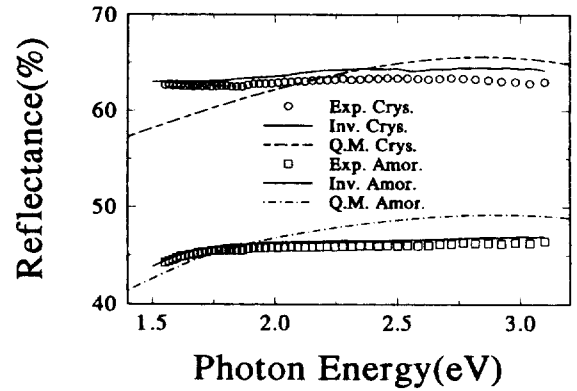


그림 4. 분광광도계를 사용하여 400 nm~800 nm구간에서 측정 한 반사율(○: 결정상, □: 비정질상)과 계산으로 구한 반사율 스펙트럼. 양자역학적 분산식에 의한 반사율(패선)은 5% 정도의 편차를 보여주는데 비해 미시거칠기 층을 고려한 수치해석적 역방계산에 의한 반사율(실선)은 1% 정도의 작은 편차를 보여 후자에 의한 방법으로 실제 GST의 복소굴절율을 보다 정확하게 구할 수 있음을 보여준다.

나고 있다. 한편 양자역학적 분산식에 의한 굴절율은 비정질상보다 결정상에서, 그리고 높은 에너지보다 낮은 에너지에서 차이가 커지는 것으로 나타났다(그림 3a). 소광계수는 전체적으로 결정상의 소광계수가 비정질상의 소광계수보다 큰 값을 보여주며 양자역학적 분산식에 의한 소광계수는 굴절율과 마찬가지로 비정질상보다는 결정상에서, 그리고 높은 에너지보다 낮은 에너지에서 차이가 커지는 것으로 나타났다(그림 3b). 이것은 양자역학적 분산식은 비정질상인 시료에 관한 분산식이기 때문에, 그림 3에서 볼 수 있듯이 결정상보다 비정질상에서 광학상수인 n, k 의 차이가 더 작게 나타난다.

한편 400 nm~800 nm 구간에서 측정된 반사율 스펙트럼과 그림 3의 복소굴절율을 사용하여 계산한 반사율을 비교한 그림 4에서 측정된 반사율을 기준으로 할 때 양자역학적 분산식에 의한 복소굴절율을 사용하여 계산한 반사율은 대략 5% 정도의 편차를 보여주는 데 비해 수치해석적 역방계산을 통하여 얻은 복소굴절율을 사용하여 계산한 반사율은 약 1% 정도의 작은 편차를 보이고 있다. 이로부터 표면 미시거칠기 층을 고려한 수치해석적 역방계산으로 구한 복소굴절율이 GST의 실제 굴절율과 더 일치한다고 할 수 있겠다.

실제 광디스크에서 기록층으로 쓰이는 GST박막의 두께는 대략 260 Å이다. 단결정실리콘 기층에 이 정도의 두께를 가진 GST박막을 입힌 시료의 분광타원해석상수 Δ, Ψ 를 모델링 분석한 결과 두께가 얇은 이 GST박막은 처음 비정질상에서 250°C에서 20초간 열처리후 결정상으로 변하며 이 과정에서 박막층의 두께 변화는 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다(표 1). 모델링과정에 사용되는 GST의 기준데이터로는 두꺼운 GST의 분석에서 구한 복소굴절율(그림 3)을 사용하였으며 분광타원해석상수 Ψ 와 Δ 의 측정치와 최적맞춤치의 그 래프는 그림 5와 같다. 그림 5에서 타원해석 최적맞춤의 일치도를 확인할 수 있고 표 1에서와 같이 열처리에 따라 비정질 GST가 완전히 결정질 GST로 상변화가 일어나며 박막층의

표 1. 두께가 260 Å 정도인 GST박막시료를 모델링분석하여 구한 박막상수들

구분	박막층		표면층		오차합수 σ^*	박막의 상태변화
	두께(nm)	조밀도(%)	두께(nm)	조밀도(%)		
열처리후	20.5	74.7	6.3		0.017	결정상
열처리전	20.7	47.7	6.1		0.014	비정질상

$$* : \sigma^2 = \frac{1}{(N-p-1)} \sum_i^N [(\alpha_{exp} - \alpha_{cal})^2 + (\beta_{exp} - \beta_{cal})^2]$$

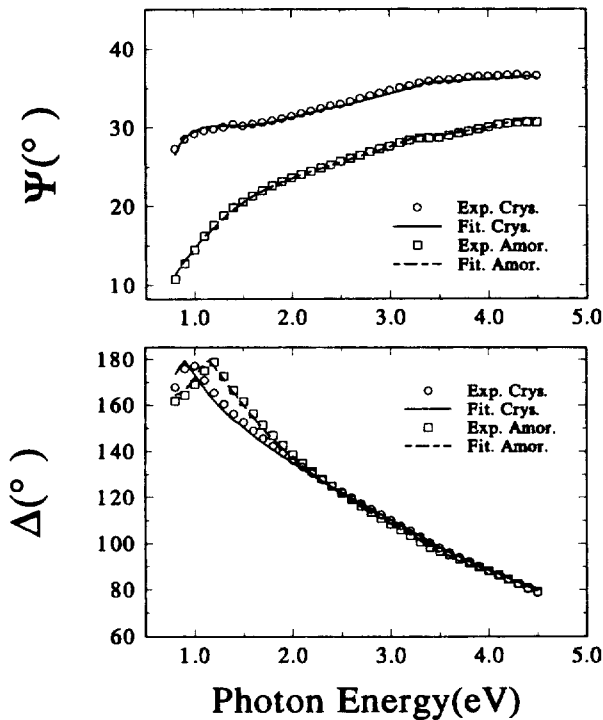


그림 5. GST박막의 분광타원해석상수 Δ , Ψ 와 최적맞춤 그래프들. 결정된 박막상수들은 표 1에서 나타난 바와 같다. GST의 기준데이터로는 표면 미시저철기를 고려한 수치해석 역방계산을 통하여 얻은 복소굴절율을 사용하였다.

두께와 같은 박막구조의 변화는 일어나지 않은 것으로 분석에 타당성을 더해준다.

4. 결 론

미지물질의 굴절율을 구하는 방법에는 여러가지가 있으며 미지물질의 광특성에 따라 적당한 방법이 사용된다. GST의 경우 양자역학적 분산식을 사용한 모델링 분석보다는 표면미시저철기를 고려한 수치해석적 역방계산을 통하여, 0.7 eV~

4.5 eV 구간에서의 복소굴절율을 구했으며, 구해진 GST의 복소굴절율을 사용하여 계산한 반사율이 측정된 반사율과 일치하는 것으로 이 복소굴절율이 정확함을 확인하였다. 260 Å 정도의 얇은 GST박막의 분석에서 열처리과정에 따라 비정질상에서 결정상으로 바뀌며 두께변화는 거의 없음을 관찰하였다. 이 방법은 GST와 같이 광투과영역이 없는 모든 물질에 적용가능한 방법으로 미지 광흡수물질의 광학상수를 결정하는데 큰 도움이 될 것으로 확신한다.

참고문헌

- [1] Tatsunori Ide, Michio Suzuki, Mitsuya Okada, "Spectroscopic Ellipsometry Studies on Optical Constants of $Ge_2Sb_2Te_5$ Used for Phase Change Optical Disks," Jpn. J. Appl. Phys., **34**, L529-L532, (1995).
- [2] Ryosuke Yokota, "Electronic dielectric constants of crystalline and amorphous $GeSb_2Te_4$ and $Ge_2Sb_2Te_5$ semiconductors," Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1407, (1989).
- [3] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, ELLIPSOMETRY AND POLARIZED LIGHT, (NORTH-HOLLAND, 1987) chap. 4.
- [4] K. Vedam, S.Y. Kim, "Simultaneous determination of refractive index, its dispersion and depth-profile of magnesium oxide thin film by spectroscopic ellipsometry," Appl. Opt. **28**(14), 2691, (1989).
- [5] S.Y. Kim, K. Vedam, "Simultaneous Determination of Dispersion Relation and Depth Profile of Thorium Fluoride Thin Film by Spectroscopic Ellipsometry," Thin Solid Films, **166**, 325, (1988).
- [6] S.Y. Kim, "Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods," Appl. Opt. **35**(34), 6703, (1996).
- [7] 김상열, "MNA/PMMA 고분자 박막의 복소굴절율 및 두께 결정," 한국광학회지, **7**(4), 357, (1996).
- [8] 김상준, 방현용, 김상열, 김성화, 이상현, 김성연, "PECVD 방법으로 성장시킨 DLC박막의 복소굴절율 및 성장조건에 따른 박막상수변화," 한국광학회지, **8**(4), 277, (1997).

Determination of the complex refractive index of $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ using spectroscopic ellipsometry

S.J. Kim and S.Y. Kim

Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

H. Seo, J.W. Park and T.H. Chung

LG Corporate Institute of Technology, Seoul 137-140, Korea

(Received : September 19, 1997)

The complex refractive indices of $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$, which show reversible phase change between the crystalline phase and an amorphous one depending upon the annealing process have been determined in the spectral range of 0.7-4.5 eV. The $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ films were DC sputter deposited on the crystalline silicon substrate. The spectro-ellipsometry data of a thick film were analyzed following the modelling procedure where the quantum mechanical dispersion relation were used for the complex refractive indices of both the crystalline phase $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ and an amorphous phase $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$, respectively. On the other hand, with the surface micro-roughness layer whose effective thickness was determined from AFM analysis, the spectro-ellipsometry data were numerically inverted to yield the complex refractive index of $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ at each wavelength. With these set of complex refractive indices, the reflectance spectra were calculated and those spectra obtained from the numerical inversion showed better agreement with the experimental reflection spectra for both the crystalline phase and an amorphous phase. Finally, the thin $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ film which has the optimum thickness of 26 nm as the medium for optical recording was also analyzed and the quantitative result of the film thickness and the surface microroughness has been reported.