

PRAM을 위한 (GeTe)_x(Sb₂Te₃) 박막의 XPS, EXAFS, XRD 분석

임우식*, 김준형, 여종빈, 이은선, 조성준, 이현용
전남대학교

XPS, EXAFS, XRD Analysis of (GeTe)_x(Sb₂Te₃) Thin Films for PRAM

Woo-Sik Lim*, Jun-Hyung Kim, Jong-Bin Yeo, Eun-Sun Lee, Sung-June Cho and Hyun-Yong Lee
Chonnam National University

Abstract : PRAM (phase-change random access memory)은 전류 펄스 인가에 따른 기록매질의 비정질-결정질 간 상변화와 그에 동반되는 저항변화를 이용하는 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 연구되어지고 있다. 본 논문에서는 (GeTe)_x(Sb₂Te₃) pseudobinary line을 따르는 조성(x=0.5,1,2,8)의 벌크 및 박막시료를 제작하고 원자-스케일의 구조적 상변화를 분석하였다. 열증착을 이용하여 Si 기판위에 200nm 두께의 박막을 형성, 질소분위기 하에서 100-450도 범위에서 열처리 하였다. XRD를 통해 열처리 온도에 따른 구조적 분석을 실시하였다. x=8의 조성을 제외한 전체 박막에 대해 열처리 온도 증가에 따라 fcc와 hexagonal 구조가 순차적으로 나타났으며 일부에서는 혼종의 상구조를 보였다. 특히, Ge₂Sb₂Te₅ 박막에 대하여 EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) 및 XPS를 이용하여 상변화의 원자-스케일 구조분석을 하였다.

Key Words : phase-change memory; XRD; EXAFS; XPS

1. 서론

최근 휴대형 정보기기 시장의 증가는 메모리의 고집적화, 고속화, 저전력화를 필수적으로 요구하게 되었고 기존 메모리의 한계를 극복하고 통합하는 차세대 메모리 소자로서 FeRAM, MRAM, PRAM등이 활발히 연구되어오고 있다. 그중에서 PRAM은 비정질과 결정질 간의 상변화를 통한 저항차를 이용하는 메모리 소자로서 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작속도와 높은 재기록횟수를 가진다.

PRAM에 사용되는 상변화 재료의 경우 당면과제는 고집적화를 위해 결정질-비정질 천이 전류를 감소시키면서 비정질-결정질 시간을 단축시키는 것이다. 그러나 결정질-비정질 천이 전류의 감소를 위한 저 용점재료의 개발은 비정질 상의 안정성과 고속의 비정질-결정질 동작에 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제는 상변화에 따르는 구조적 특성과 광학적, 전기적인 특성에 대한 더 많은 연구를 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 (GeTe)_x(Sb₂Te₃) pseudobinary line을 따라 열증착을 통해 박막을 제작하였고, 열처리 온도 증가에 따라 XRD를 통해 구조적 분석을 실시하였다. 그중 Ge₂Sb₂Te₅ 박막에 대하여 EXAFS 및 XPS를 이용하여 상변화의 원자-스케일 구조분석을 하였다.

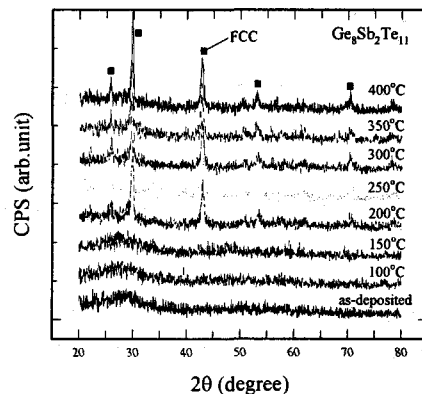
2. 실험

본 연구에서는 순도 5N의 시료를 Ge₈Sb₂Te₁₁, Ge₂Sb₂Te₅, Ge₁Sb₂Te₄, Ge₁Sb₄Te₇의 조성별로 원자량 비에 맞게 평량하였다. 비정질 벌크시료는 석영관에 진공봉입한 후 furnace 에서 가열하고 급랭을 시켜 제작하였다. 박막은 약 1×10⁻⁶Torr의 진공에서 Si(100) 기판위에 열증착 방식으로 제작하였고, 증착속도는 균일한 비정질상을 얻기 위해 약

3Å/s 을 유지 하였다. 증착된 박막은 각 조성별로 100℃에서 400℃ 까지 50℃ 간격으로 열처리를 실시하였다. 열처리과정은 N₂ 를 200sccm 으로 흘려주면서 온도는 5℃/min 으로 증가시켰고 각 온도에서 1시간씩 유지하였다. 각각의 온도에 대하여 열처리한 박막은 XRD를 통한 구조 분석을 실시하였고. 특히 Ge₂Sb₂Te₅ 박막은 fcc와 hexagonal구조에 대해 XPS, EXAFS 분석을 하였다. EXAFS는 포항광가속기 연구소의 EXAFS 빔라인에서 Ge K edge의 fluorescence mode로 측정하였고 스펙트럼의 분석은 IFEFFIT 프로그램으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 조성의 온도에 따른 XRD 결과로서 열처리 온도가 증가할수록 fcc 구조에서 hexagonal 구조로 바뀌는 것을 알 수 있다. 그러나 Ge₈Sb₂Te₁₁의 경우에는 열처리 온도가 증가한 후에도 더 이상의 구조변화 없이 fcc 구조가 최종상으로 나타난다.



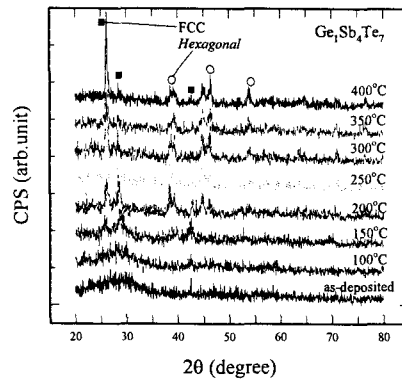
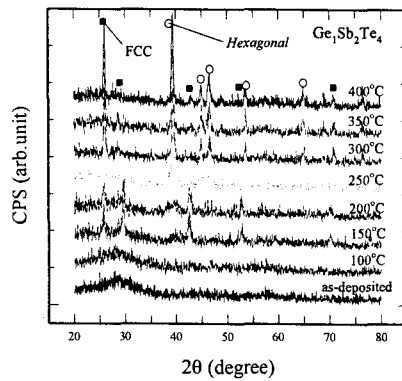
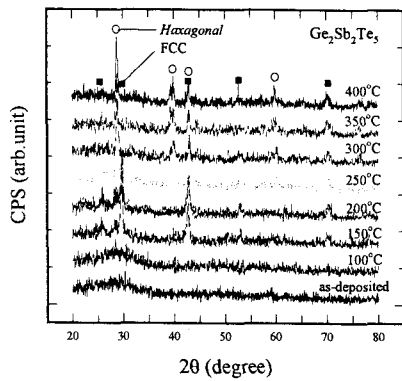


그림 1. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ ($x=0.5, 1, 2, 8$) 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

그림 2는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 Ge에 대한 XPS 결과이다. 그림에서 보는바와 같이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성에서는 Ge-Ge의 homo bond가 존재하지 않고 열처리 온도 증가로 상변화가 수행되면서 원자간 결합에너지가 감소하는 경향을 볼 수 있다.

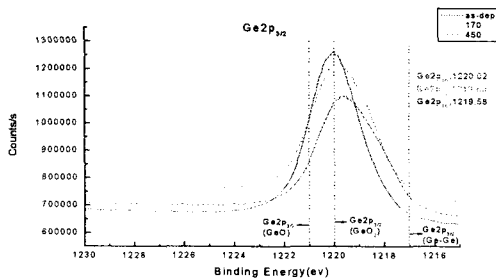


그림 2. 증착 직후, 170°C 및 450°C 열처리된 GST박막의 Ge에 대한 XPS

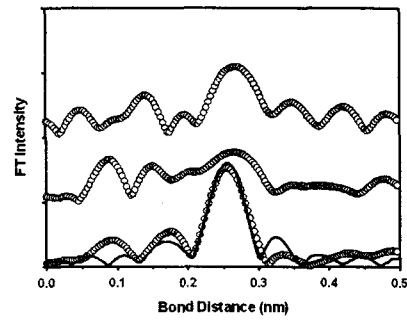


그림 3. GST 박막의 EXAFS 푸리에변환과 curve fit. 아래부터 증착 직후, 170도 열처리, 450도 열처리 박막.

그림 3은 EXAFS의 푸리에변환과 curve fit을 수행한 것이고 표1.은 그에 대한 결과 요약이다. 표1.의 결과에서 보는바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 Ge-Te 거리가 증가한다.

표1. EXAFS curve fit으로 얻은 구조 매개변수. ^aCoordination number, ^bBond distance (± 0.001 nm), ^cThe debye-waller factor, ^dEnergy shift used in the curve fitting.

sample	GST as-dep	GST 170°C	GST 450°C
pair	Ge-Te	Ge-Te	Ge-Te
CN ^a	1.7(± 0.3)	5.8(± 0.3)	7.0(± 0.3)
R(nm) ^b	0.262	0.280	0.290
σ^2 (pm ²) ^c	16	440	420
ΔE (eV) ^d	6.8	0.9	4.5
R-factor	0.0338	0.0483	0.0744

4. 결론

본 연구에서는 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ pseudobinary line을 따르는 4가지 조성에 대해 열처리 온도에 따르는 구조변화를 분석하였고, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 대해 XPS, EXAFS 분석을 하였다. XRD 분석결과 열처리 온도가 증가하면서 fcc와 hexagonal 구조가 순차적으로 나타났는데 $\text{Ge}_8\text{Sb}_7\text{Te}_{11}$ 의 경우에는 fcc구조가 최종상으로 나타났다. XPS의 분석결과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성에서는 Ge-Ge의 결합이 존재하지 않고 결정화가 진행됨에 따라 결합의 에너지가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 원자간 거리가 증가하는 EXAFS의 분석결과와 일치한다. EXAFS의 결과에서 Ge-Te의 결합은 amorphous에서 가장 짧은 것으로 나타난다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] A. V. KOLOBOV. Nature Materials 3, p. 703, 2004
- [2] D. Wamwangi. Thin Solid Films 408, p. 310 2002
- [3] E. Morales-Sánchez. Thin Solid Films 471, p. 243 2005
- [4] S. Kyrsta. Appl. Surf. Sci. 179, p. 55, 2001