

## 비정질 $Te_{100-x}Ge_x$ 박막의 상변화에 의한 광특성

### The Optical Characteristics of $Te_{100-x}Ge_x$ Thin Film with Phase Change

鄭 鴻 倍\* · 李 榮 鍾\*\* · 李 賢 勇\*\*\* · 金 炳 勳§

(Hong-Bay Chung · Young-Jong Lee · Hyun-Young Lee · Byung-Hoon Kim)

**Abstract** - In this paper, we investigated the stability of  $Te_{100-x}Ge_x$  ( $x = 15, 33, 50$  at. %) thin films by observing the transmittance and reflectance changes with annealing and exposure of diode laser (780nm). As results of transmittance changes in constant temperature and humidity atmosphere, it was shown that  $Te_{50}Ge_{50}$  thin film has the smallest transmittance change. From the XRD patterns, it was confirmed that the transmittance changes in  $Te_{50}Ge_{50}$  thin film before and after annealing are due to crystallization. The transmittance changes in  $Te_{50}Ge_{50}$  thin film with annealing are largest at diode laser wavelength and the transmittance changes with laser exposure are decreased fast.

**Key Words** : · Phase Change(상변화) · Crystallization(결정화) · Recording(기록)  
· Erasing(소거) · Amorphous(비정질)

#### 1. 서 론

비정질 칼코게나이드 박막의 응용분야 중에서 대용량화 되고 있는 정보를 취급하기 위해서 높은 저장밀도를 갖는 광 데이터 저장 기술에 관한 연구가 진행되고 있다[1~3]. 광을 이용하여 대용량의 정보를 기록시키는 Optical Mass Memory는 높은 기록 밀도에 의하여 정보 기록단가가 낮으며, 재생시 광을 이용하므로써 디스크와 헤드간의 접촉이 없으며, random access, 기록 정보의 장기 안정성 그리고 기존의 정보 기기 시스템과의

호환이 용이하다는 장점이 있다[1~4]. 이와같은 광기록 방법에는 박막위에 미세구멍이나 표면모양을 변형시킴으로서 기록은 가능하지만 소거가 불가능한 Ablation과 Topology change 방법, 그리고 결정질과 비정질 상을 가역적으로 변화 시키거나 자구(Magnet)의 방향을 변화시켜 기록과 소거가 가능한 상변화(Phase change)와 광자기(Magneto Optic) 방법등이 있다[4]. 이러한 방법 중에서 Te-based 합금 박막을 이용한 write-once형 단일층 및 삼중층 소자 개발을 위한 연구가 진행되어 왔다. [5~7]. 본 논문에서의 상전이 방법은 결정질막이 입혀진 박막에 약  $1\mu\text{m}$ 의 spot과 nsec 정도의 짧은 시간 동안 레이저광을 조사하여 비정질 상으로 기록 시킨 후, 기록시 보다는 상대적으로 긴 시간 동안 레이저광을 조사하여 다시 결정화시킴으로서 기록 정보를 소거하는 방법으로, 이용 물

\*正 會 員 : 光云大 工大 電子材料工學科 教授·工博  
 \*\*正 會 員 : 光云大 工大 電子材料工學科 講師·工博  
 \*\*\*正 會 員 : 光云大 大學院 電子材料工學科 博士課程  
 §正 會 員 : 電子通信研究所 研究員  
 接受日字 : 1991年 10月 7日  
 1次修正 : 1991年 12月 30日

질로는 Te 또는 Se에 Ge, Sn, As 및 Ga등을 첨가한 비정질 칼코게나이드 박막을 이용하고 있다 [10~13].

그러나 이러한 방법에서는 실온에서 안정된 비정질 상을 갖고 결정화 속도가 빠른 물질과 조성을 찾아야 한다는 문제점과 기록과 소거를 계속할 때 주성분인 Te등이 스프트 들레에서 먼저 결정화함으로써 중심 부분과 조성 상의 차이를 갖게되어 정보를 읽거나 재기록하는 데 문제가 발생한다 [8~10].

그러므로 본 연구에서는 낮은 내습성, 저온 결정화등의 단점을 갖는 Te에 높은 내습성을 갖고 고온 결정성을 갖는 Ge을 첨가하여 그 개선 정도를 광 투과도의 변화로 관찰하고자 한다. 이때 시편의 조성은 상변화시 조성의 변화가 없다고 보고된 [14] 공용점을 갖는  $Te_{50}Ge_{50}$ 과 화합물의 조성이  $Te_{85}Ge_{15}$ ,  $Te_{67}Ge_{33}$ 을 선택하여 광 투과도, 반사도 등의 광학적 특성측정 및 XRD분석 실험을 통하여 상전이 방법에 알맞은 물질조성을 찾고자 한다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 5-N의 Te, Ge시료를 사용하여,  $Te_{100-x}Ge_x$  ( $x=15, 33, 50at. \%$ )의 조성을 갖도록 각 원소를 전자 천평으로 0.1(mg)까지 평량하였다. 평량한 시료는 내경 10(mm)의 세척한 석영관에 넣고  $4 \times 10^{-5}$ Torr의 진공도로 진공 봉입하였다. 진공 봉입된 석영관은 전기로에서 900(°C)로 가열하여 봉입된 물질을 용융상태로 만든 후, 25시간 유지시키면서 1시간 간격으로 흔들여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 가열한 석영관은 얼음물(약 2°C)에서 급냉(quenching)하였다.

위와 같이 제작된 벌크형태의 시료를 전자빔증착기(E-beam evaporator; IV-43N ANELVA CO.)를 이용하여 박막을 제작하였으며, 세척된 현미경용 유리를 기판으로 하여  $6 \times 10^{-6}$ Torr의 진공도에서 3(Å/sec)의 증착속도로 약 300(Å)의 두께로 제작하였다. 이때의 기판온도는 22(°C)였으며, 보트는 Ta을 사용하였다. 결정감지기(Crystal Sensor; IPN 007-212)를 두께측정기(Talystep, Taylor-Hobson)로 여러 차례 보정하여 조절하였다. 이와같이 제작한 박막은 습기에 의한 광학적 특성 변화를 관찰하기 위해 66(°C)/80(%) RH의 항온 항습 분위기에서 15일 동안 보관하면서 열처리(180°C, 15시간)전과 후의 투과도를 측정하였다. 투과도 측정은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Visible spectrophotometer; UV-240

SHIMADZU Co.)를 이용하여 450(nm)에서 830(nm)의 파장범위에서 측정하였다. 보호층의 효과를 조사하기 위하여  $Te_{85}Ge_{15}$ 의 박막 위에 스퍼터(sputter; SPF-210 ANELVA)를 이용하여 1000Å 정도의  $SiO_2$ 층을 제작하였다. 이때의 주입 가스는  $Ar^+$ 기체를 사용하였으며, 주입하기전의 진공도는  $2 \times 10^{-7}$ Torr였다.

각 박막들의 반사도는  $1 \times 10^{-2}$ Torr정도의 진공 오븐을 이용하여 180(°C)로 가열하면서 780(nm)의 파장을 갖는 다이오드 레이저로 측정하였으며, 다이오드 레이저 출력은 1(mW), spot의 지경은 5(mm)였다. 레이저 출력과 반사도 측정은 광전력계(optical powermeter; SPECTRA-PHYSICS 404)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

상대습도 80(%), 온도 66(°C)의 항온 항습 분위기에서 시간경과에 따른 830(nm)에서의 투과도 변화를 그림1에 나타내었다. Te박막의 경우 투과도가 급격히 변하는 데 반해 Ge을 첨가한 3조성 모두 변화가 거의 없는 안정된 특성을 보였다. Te 박막의 경우와 같이 투과도가 시간에 따라 변하는 것은 공기중 습기와 반응에 의한 것으로 광기록 매질로 이용할 때 정보의 장기간 저장능력에 문제가 된다[11, 12]. 따라서 본 실험에서 사용한  $Te_{100-x}Ge_x$  ( $x=15, 33, 50at. \%$ )박막의 경우 상변화(phase-change) 광기록 매질로 이용시, 비정질 상

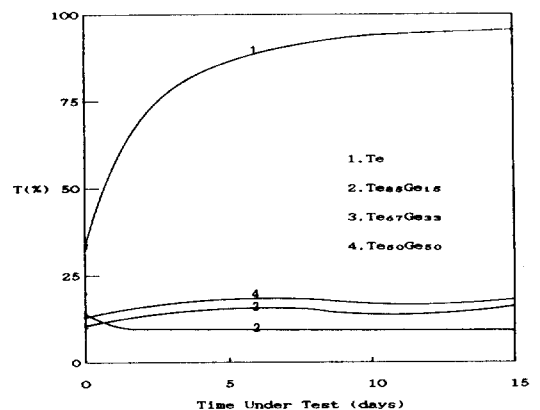


그림 1 66(°C)/80(%)RH분위기에서의 시간경과에 따른 투과도(파장: 830nm)  
 Fig. 1 The transmittance as a function of test time in 66(°C)/80(%)RH atmosphere (wavelength: 830nm)

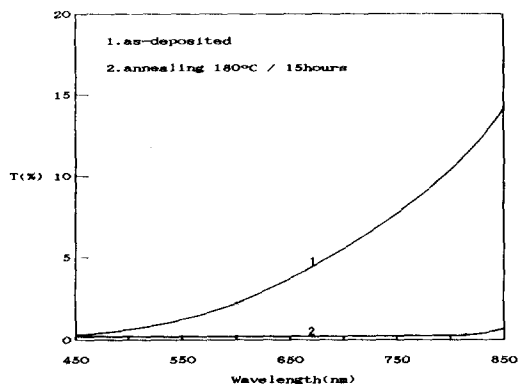


그림 2 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막의 열처리 전과 후의 파장에 따른 투과도  
 Fig. 2 The transmittance of before and after annealing as a function of wavelength in Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> thin film

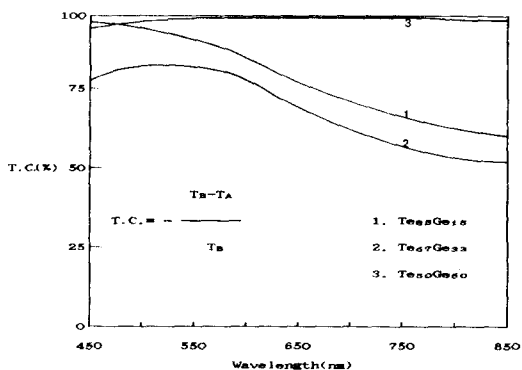


그림 3 파장에 따른 투과도의 변화  
 Fig. 3 The transmittance changes as a function of wavelength

으로 기록된 정보의장기간 보존이 가능하다.  
 그림 2는 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>박막 제작 직후와 180(°C)온도로 15시간 열처리 하였을 경우의 파장에 따른 투과도의 변화를 조사한 것으로 전파장 범위에서 투과도의 감소를 보이고 있다. 그림 3에는 그림2에서 관찰한 방법으로 각 박막들에 대해서 초기 투과도(T<sub>A</sub>)에 대한 열처리 후의 투과도(T<sub>B</sub>) 변화량의 비  $[T.C. = -(T_B - T_A) / T_B]$ 를 나타내었다. 다이오드 레이저 파장 부근에서 Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>와 Te<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub> 박막은 낮은 투과도 변화를 나타내었으며, Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막은 높은 투과도 변화를 나타내므로서 다이오드 레이저를 이용한 상전이 소자로 이용할 때 높은 신호대 잡음비 (SNR)값을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

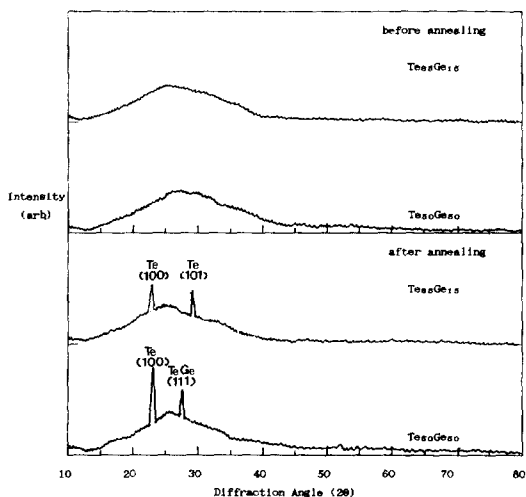


그림 4 Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>와 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>박막의 열처리 전과 후의 XRD패턴  
 Fig. 4 The XRD patterns of before and after annealing in Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub> and Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> thin films

상전이 광기록은 비정질 상의 박막을 집속된 다이오드 레이저 빔 조사로 발생된 열에 의해 결정화된 부분을 이용하여 정보를 기록하는 방법이므로 그림 3에서 관찰된 열처리 전과 후의 큰 투과도 변화가 열처리에 의한 결정화에 기인한 것임을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였으며, 그 패턴을 그림4에 나타내었다. 열처리 전의 박막들은 피크가 관찰되지 않으므로 제작된 박막들은 비정질 상임을 알 수 있었으며, 열처리 후의 박막에서는 결정 피크들이 관찰되므로서 그림3에서 관찰된 투과도 변화는 열처리에 의한 결정화에 기인한 것임을 알 수 있었다.

그림4에서 보는 바와같이 Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>박막에서는 Te결정만이 나타났으며, 이것은 기록과 소거가 반복됨에 따라 박막에 상분리를 일으키는 원인이 된다. Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>박막에서는 Te과 TeGe결정이 관찰되었다. Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>박막에서 Te결정만이 나타난 것은 결정핵의 성장 속도, 즉 결정화속도가 늦음으로 인해 본 실험 조건 내에서는 TeGe결정이 관찰되지 않은 것으로 생각된다[13]. 따라서 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막은 Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>박막 보다 결정화 속도가 빠르기 때문에 보다 더 낮은 레이저 빔과 짧은 조사 시간으로 결정화를 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

그림 5는 180°C의 온도에서 열처리 시간에 따른 반사도의 변화를 열처리 전의 반사도를 100으로 했을 때의 상대값으로 나타내었다. 그림에서와 같

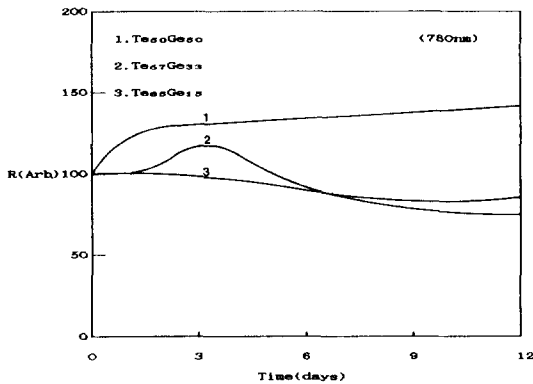


그림 5 180°C 열처리 온도에서 시간 경과에 따른 반사도의 변화  
 Fig. 5 The reflectance changes as a function of time at 180°C

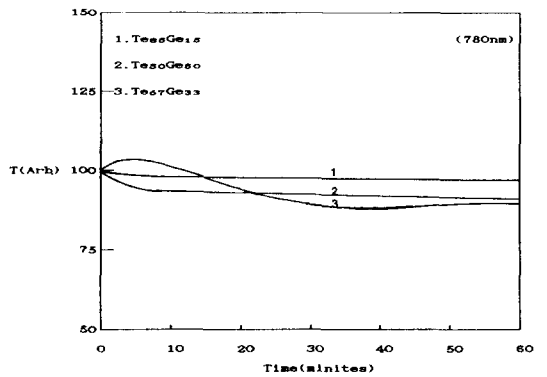


그림 7 기판 쪽에서 레이저 조사시, 시간에 따른 투과도 변화  
 Fig. 7 The transmittance changes as a function of time with diode laser exposure (780nm) by the side of substrate

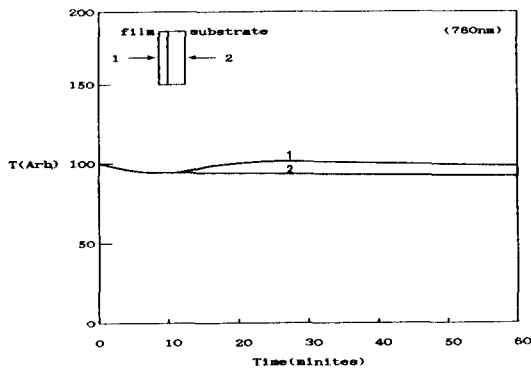


그림 6 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막에 다이오드 레이저 (780nm) 조사시, 조사 경과에 따른 투과도의 변화  
 Fig. 6 The transmittance changes as a function of time with diode laser exposure (780nm) in Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> thin film

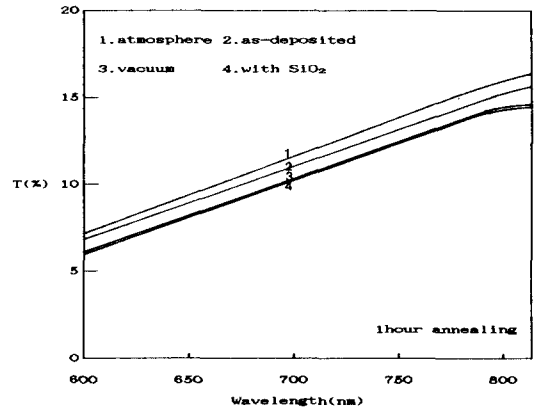


그림 8 열처리 조건을 달리한 Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub> 박막의 파장에 따른 투과도  
 Fig. 8 The transmittance of Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub> as a function of wavelength according to annealing conditions

이 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막 만이 지속적인 반사도의 증가를 나타내었으며, 그 밖의 조성은 반사도의 감소를 보였다. 이것은 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>의 경우 그림 4의 XRD 패턴에서 보는 바와 같이 열처리에 의해 생성된 Te(100)과 TeGe(111) 결정은 열처리 초기에 결정핵의 생성과 그 성장으로 급격한 반사도의 증가를 보이나 열처리 시간이 증가함에 따라 저 진공 상태의 진공오븐내에 남아있는 기체 (ie O<sub>2</sub>)와의 반응으로 TeO<sub>x</sub>의 형성 [5]과 같은 열화과정이 발생하므로서 완만한 반사도의 증가를 나타내며, 그 이외의 박막에서는 Te(100)과 같은 Te(101)과 같은 Te 결정만이 생성되므로 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>의 경우보다 많은 TeO<sub>x</sub>의 생성으로 심한 열화과정이 발생하여 반사

도의 감소가 나타나는 것으로 사료된다.

계면 효과를 관찰하기 위해 Te<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> 박막의 기판 쪽과 박막 쪽에서 레이저를 조사한 경우의 투과도 변화를 그림 6에 나타내었다. 조사 전의 투과도를 100으로 하였다.

레이저 조사시 유기된 열로 박막에서 결정화가 일어나므로 그림 6에서와 같이, 레이저 조사 조건에 따른 투과도 차이를 고려할때 기록층과 기판사이의 계면이 결정화에 중요한 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있다.

그림7은 각조성의 기판쪽에서 레이저 조사시의 투과도 변화로  $Te_{67}Ge_{33}$ 박막이 투과도의 감소는 두 드리거나 15분 경과 까지는 투과도가 증가한 상태 이고 실제 광기록 매질에서 레이저 조사 시간은  $\mu$  sec단위이므로 특성이 우수하다 할 수 없으며,  $Te_{50}Ge_{50}$ 박막은 5분 경과 까지 투과도의 감소가 급격 함을 보여 주고 있어서 실제 응용시 빠른 소거 시간을 얻을 수 있으리라 기대된다.

그림 8은  $Te_{85}Ge_{15}$ 박막 위에  $SiO_2$ 층을 입혀 1시간 동안 진공 및 대기 중에서 열처리한 것과의 비교로 보호층이 있는 경우 진공중에서 열처리한 것 과 거의 같은 값을 얻었다. 따라서,  $SiO_2$ 층 자체 가 보호층으로 충분한 역할을 함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$Te_{100-x}Ge_x$  ( $x=15, 33, 50$ )박막에서 열처리와 다이오드 레이저 조사에 의한 광학적 특성 변화의 관찰로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 함은 함습 분위기에서의 투과도 측정에서  $Te_{50}Ge_{50}$  박막이 가장 안정된 특성을 나타내었다. 열처리 전·후의 투과도 변화는  $Te_{50}Ge_{50}$ 이 다이오드 레이저 파장에서 가장 크게 나타났으며, 이와같은 투과도 변화는 XRD측정 결과 비정질 상이 결정화함에 기인 함을 알았다. 둘째, 열처리에 의한 반사도 변화는  $Te_{50}Ge_{50}$ 만이 지속적인 증가를 보였으며, 셋째  $Te_{50}Ge_{50}$ 은 박막에서 기판쪽으로의 레이저 조사시 지속적인 투과도 감소를 나타내었다. 마지막으로 보호막으로 사용한  $SiO_2$ 층이 기록층을 산화로 부터 보호해줌을 알 수 있다.

이상과 같이  $Te_{50}Ge_{50}$ 박막은 기록 정보의 장기 안정성과 높은 SNR값을 요구하는 상전이 기록 매질로의 응용 시, 우수한 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M. Terao, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 5, p. 804, 1989.
- [2] D.P. Gosain, M. Nakamura, T. Shimizu, "Nonvolatile Memory Based on Reversible Phase Transition Phenomena in Telluride Glasses," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28 No. 6, p. 1013, 1989.
- [3] K. Kimura, "Optical Recording Materials Based on  $TeO_x$  Films," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 5, p. 810, 1989.
- [4] W.Y. Lee, J. Vac. Technol., Vol. A3, No. 3, pp. 640, 1985.
- [5] H.B. Chung, Y.J. Lee, Y.H. Lee, J.K. Lee, J. K. Lee and J.S. Song, "A Study on the Degradation of Te-Se Chalcogenide Thin Films," KIEEME, Vol. 1, p. 62, 1988.
- [6] H.B. Chung, Y.J. Lee, H.Y. Lee, and J.S. Song, "The Degradation and Hole Formation of Te-Se Alloy Thin films for Optical Recording," Trans. KIEE., Vol. 38, p. 106, 1989.
- [7] H.B. Chung, Y.J. Lee, H.Y. Lee and B.H. Kim, "The Optical Recording Properties of Te-based Thin Films with the Antireflection Trilayer," J. KIEE, Vol. 3, No. 1, p. 25, 1990.
- [8] M. Okuda, J.C. Rhee and T. Matsushita "Thermo-Dynamics for the Chacogenide Films of Reversible Optical Disk," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, No. 5, p. 718, 1987.
- [9] N.A. Koshino, K. Utsumi and Y. Goto "Se-In-Sb Alloy Film for Erasable Optical Disks," Fujitsu Sci. Tech. J., Vol. 24, No. 1, p. 60, 1988.
- [10] Y. Maeda and H. Andoh, "Reversible Phase-Change Optical Data Storage in InSbTe Alloy Films," J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 15, p. 1715, 1971.
- [11] W.H. Lee and R.H. Geiss, J. Appl. Phys., Vol. 54, pp. 795, 1983.
- [12] Y. Hamakawa, "Amorphous Semiconductor Technologies and Devices," OHM North-Holland, p. 312, 1983.
- [13] M. Chen, "Reversibility and Stability of Tellurium Alloys for Optical Data Storage Application," Appl. Phys. Lett., Vol. 46, No. 6, p. 502, 1985.
- [14] S.R. Ovshinsky and H. Fritzsche, "Amorphous Semiconductors for Switching, Memory and Imaging Applications," IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-20, No. 2, Feb. 1973.