

비정질-결정질 가역적 상변환 소자용 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 W 도핑에 따른 상변환 특성 평가

박철진¹, 여종빈², 공 헌¹, 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 전남대학교 촉매연구소

³ 전남대학교 화학공학부

Evaluation on the Phase-Change Properties in W-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Thin Films for Amorphous-to-Crystalline Reversible Phase-Change Device

Cheol-Jin Park¹, Jong-Bin Yeo², Heon Kong¹, and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

² The Research Institute of Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

³ School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received November 9, 2016; Revised January 26, 2017; Accepted January 31, 2017)

Abstract: We evaluated the structural, electrical and optical properties of tungsten (W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ thin films. In a previous work, GeSbTe alloys were doped with different materials in an attempt to improve thermal stability. 200 nm thick $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ and W-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ films were deposited on p-type Si (100) and glass substrates using a magnetron co-sputtering system at room temperature. The fabricated films were annealed in a furnace in the 0~400°C temperature range. The structural properties were analyzed using X-ray diffraction (X'pert PRO, Phillips). The results showed increased crystallization temperature (T_c) leading to thermal stability in the amorphous state. The optical properties were analyzed using an UV-Vis-IR spectrophotometer (Shimadzu, U-3501, range : 300~3,000 nm). The results showed an increase in the crystalline material optical energy band gap (E_{op}) and an increase in the E_{op} difference (ΔE_{op}). This is a good effect to reduce memory device noise. The electrical properties were analyzed using a 4-point probe (CNT-series). This showed increased sheet resistance (R_s), which reduces programming current in the memory device.

Keywords: Phase-change, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, Chalcogenide, PRAM, Tungsten

1. 서론

상변화 기록재료인 칼코게나이드 박막은 외부인가 에너지에 따라 결정질(crystalline)상과 비정질(amorphous)

상간에 가역적인 고속 상변화 특성을 보이며, 결정질-비정질 상간에 반사도, 굴절률 등의 광학 특성 및 비저항 등의 전기적 특성에서 두드러진 차이를 나타내는데, 이들 특성을 정보의 기록, 소거, 재생에 이용한 것이 상변화 메모리 기술이다. 이미 상용화된 DVD-RAM과 같은 광학기반 상변화 메모리기술은 레이저 광원을 열원으로 이용하고 결정질-비정질 상간의 광학적 특성 차이를 이용하는 반면, 비휘발성 상변화 전기 메모리 기술에서는 전기적 펄스에너지 인가 시 발생하는

a. Corresponding author; hyleee@chonnam.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

주울 열을 이용하여 상전이를 유발시키고 두 상간의 저항 차이를 정보의 재생에 이용하는 방식을 취한다. 특히, 최근에 비휘발성 메모리 소자로 개발되고 있는 phase-change RAM (PRAM)은 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작 속도와 높은 재기록 횟수를 가진다 [1]. PRAM에 사용되는 상변화 재료로서 다양한 칼코게나이드계 물질이 연구되고 있다. 그 중에서 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 칼코게나이드 화합물이 가장 적합한 재료로 알려져 있다. Amorphous 구조에서 crystal (FCC) 구조로 2단계의 상변화가 진행되는 반면에 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우 amorphous-crystal (FCC)-crystal (HCP)로 총 3단계 거치게 된다. 이러한 상변화의 단계는 결정화 속도에 영향을 미치며 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 보다 빠른 결정화 속도를 가진다는 장점이 있다 [2]. 그러나 이러한 재료들은 상대적으로 긴 결정화 시간을 줄이고 고집적도를 위해 결정질에서 비정질로 상변화 하는데 필요한 reset 전류를 낮추어야 하는 해결 과제를 안고 있다 [3]. 또한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우 기존의 Ovonic 사에 의해 특허가 걸려있기 때문에 새로운 조성의 상변화 물질이 필요하다. 최근 칼코게나이드 화합물에 여러 도핑 물질들을 첨가하여 이러한 문제를 해결하는 연구가 진행되고 있다. N, O, C, Ag, Al 등을 칼코게나이드 화합물에 첨가하여 면저항의 증가, 결정화 온도의 증가를 통해 reset전류 감소와 열안정성을 향상시키고 있다. W은 원소 반지름이 (139 pm) 정도로 Ge (123 pm), Te (140 pm), Sb (145 pm)의 원소 반지름과 비슷하여 결정화 시에 W이 GeSbTe 격자에 들어감으로써 결정을 방해하여 결정화 온도의 증가를 야기할 것으로 예상된다 [4-7].

본 연구에서는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 화합물에 W을 도핑 시킴으로써 Sputtering system을 통해 박막을 제작하고 열처리에 의한 각 상의 구조, 전기적 및 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, tungsten (W) target을 이용하여 magnetron sputtering system을 통해 200 nm 두께의 박막을 Si (100, P-type), 유리기판(coring glass 7059) 위에 증착하였다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 은 RF power를 100 W으로 유지하고, W의 DC power를 0, 5, 7, 10 W로 변화시킴으로써 서로 다른 W 농도의 박막을 제작하였고, 제작된 박막들을 SEM-EDAX를 통해 조성

을 분석하였다. 이후 furnace를 이용하여 각 조성별로 150°C에서 400°C까지 승온 속도 5°C/min으로 하여 N_2 분위기에서 각 온도에서 30분간 유지하였다. 각각의 온도에 대하여 열처리 한 박막은 XRD (X'pert PRO, Phillips)를 통하여 각 상의 구조적 특성을 분석하였고, UV-Vis-IR spectrophotometer (Shimadzu, U-3501, range : 300~3,000 nm)를 사용하여 비정질상과 결정질상의 파장에 따른 투과도(T)를 측정 후 이를 이용하여 optical energy bandgap (E_{op})를 측정하였다. 또한 각 조성의 전기적 특성을 파악하기 위하여 4-point probe (CNT-series)를 이용하여 면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SEM-EDAX 결과 W(5, 7, 10 W)- $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 박막의 조성은 각각 W(atomic 0.11, 0.28, 0.80%)로 측정되었다. 그림 1은 W(0, 5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 칼코게나이드 박막의 XRD 분석 결과이다. 각 조성 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. 그림 1(a)는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 열처리에 따른 XRD 결과로 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막은 150°C 이상에서 fcc 구조의 피크가 나타나는 것을 보였으며 이는 다른 연구 결과들과 일치하는 경향을 보였다 [8]. 그림 1(b), (c), (d)는 각각 W(5, 7, 10 W)를 도핑한 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 박막의 XRD 결과로, W 도핑량에 따라 peak의 변화가 관찰되었다. 그림 1(b), (c)의 W(5 W)- $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막과 W(7 W)- $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막은 300°C 부근에서 fcc구조로 결정화가 일어나는 것이 확인되었고, W(10 W)- $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 은 400°C 이상에서 결정화가 일어나는 모습을 보였다. 이러한 결과는 W원자가 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 격자 안에서 결정화를 위한 Ge, Sb, Te원자의 확산을 방해하여 결정화를 억제함으로써 결정화 온도(T_c)를 증가시키는 것으로 보인다. T_c 의 증가는 상변화 소자를 구동함에 있어 amorphous영역에서의 열안정성의 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다 [9].

E_{op} 는 UV-Vis-IR spectrophotometer를 이용하여 투과도(T)를 측정한 후 그 값을 이용하여 Beer의 법칙인 $\alpha(\lambda) = -\ln(T_{op})/d$ 의 식을 이용하여 광흡수계수 $\alpha(\lambda)$ 를 구하였다. 여기서 d는 박막의 두께를 나타낸다. 대부분의 칼코게나이드 박막은 optical-energy band gap (E_{op}) 아래 부근 $h\nu < E_{op}$ 에서 Urbach tail이라 불리는 지수 함수적 밴드꼬리를 가진다. 이를 통해 Beer의 법칙을 이용해 구한 $\alpha(\lambda)$ 값을 이용하여 Tauc 방정

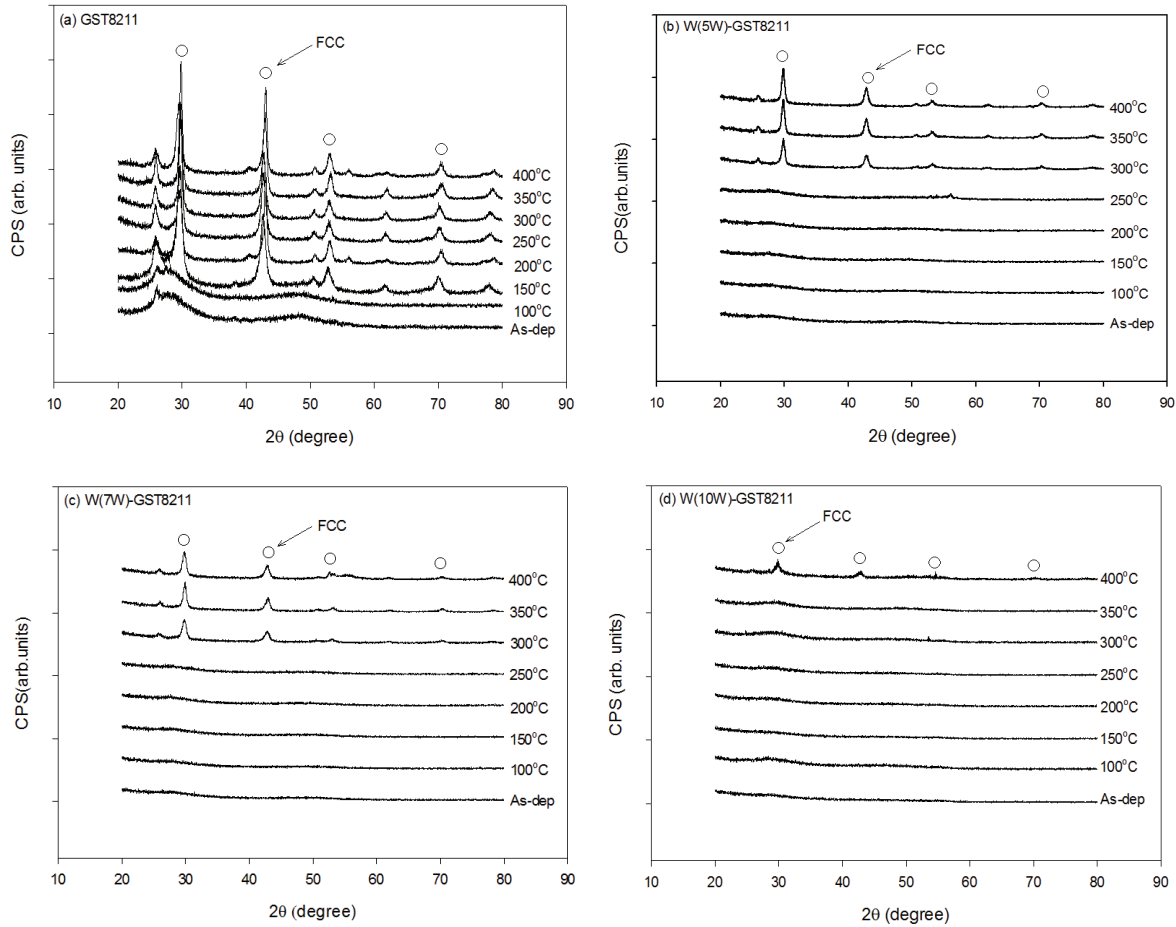


Fig. 1. XRD patterns for (a) $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, (b) $\text{W}(5\text{ W})\text{-Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, (c) $\text{W}(7\text{ W})\text{-Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, and (d) $\text{W}(10\text{ W})\text{-Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

식인 $ahv \propto (hv - E_{op})^n$ 의 관계를 적용시켜 E_{op} 값을 도출하게 되는데 이 때 n 은 직접천이반도체의 경우 $n=1/2$, 간접천이반도체의 경우는 $n=2$ 값을 가진다. 강한 전자-포논 상호작용을 가지는 비정질 칼코게나이드 경우 확장에너지 영역($hv > E_{op}$) 영역에서 $ahv \propto B(hv - E_{op})^2$ 으로 표현되는 흡수특성을 가진다 [10,11].

그림 2는 각 조성의 결정, 비정질 박막의 $h\nu$ 에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프로 외삽을 통해 얻어지는 photon energy축의 절편값으로 E_{op} 를 얻을 수 있다. 여기서 $B^{1/2}$ 는 확장에너지 영역에서의 기울기이며, $1/F$ 는 Urbach tail 부근의 기울기를 매개변수로 표현한 것이다. 이 각각의 기울기는 비정질 칼코게나이드 반도체의 에너지-유기 원자구조 변화와 관련이 있으며, 박막의 원자 배열의 무질서도(randomness 또는 disorder)와 관련이 있다. 그림 2로부터 얻어진 E_{op} , $1/F$, $B^{1/2}$ 값을 표 1에 정리하였다.

E_{op} 의 경우 상변화 소자에서 $\Delta E_{op} = |E_{op}(\text{amorphous}) - E_{op}(\text{crystalline})|$ 값이 클수록 소자의 noise를 줄일 수 있다는 장점이 있는데, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 ΔE_{op} 가 0.39 eV값을 가졌으며, $\text{W}(5\text{ W})\text{-doped Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 0.4 eV로 ΔE_{op} 값이 근사한 값을 보였다. 그러나 $\text{W}(5\text{ W})$ 이상으로 W 함량이 많아짐에 따라 $\text{W}(7, 10\text{ W})\text{-doped Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 값은 각각 0.32 eV, 0.27 eV로 ΔE_{op} 값이 작아지는 경향을 보였다. $B^{1/2}$ 과 $1/F$ 는 클수록 원자배열의 무질서도가 작은 것으로 알려져 있다. $\text{W}(5\text{ W})\text{-doped Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 $1/F$ 는 조금 증가하였지만 $B^{1/2}$ 값은 감소하는 모습을 보였다. $\text{W}(7, 10\text{ W})$ 의 경우는 $1/F$, $B^{1/2}$ 모두 감소하는 경향을 보였으며 이는 무질서도의 증가로 해석될 수 있다. 무질서도의 증가는 구조적인 혼란 및 결함에 의해 밴드갭 내부에 국재준위와 같은 상태밀도가 나타나고 이러한 갭내 상태는 전기전도 및 열전도도에 영향을 미치며, 안정성을

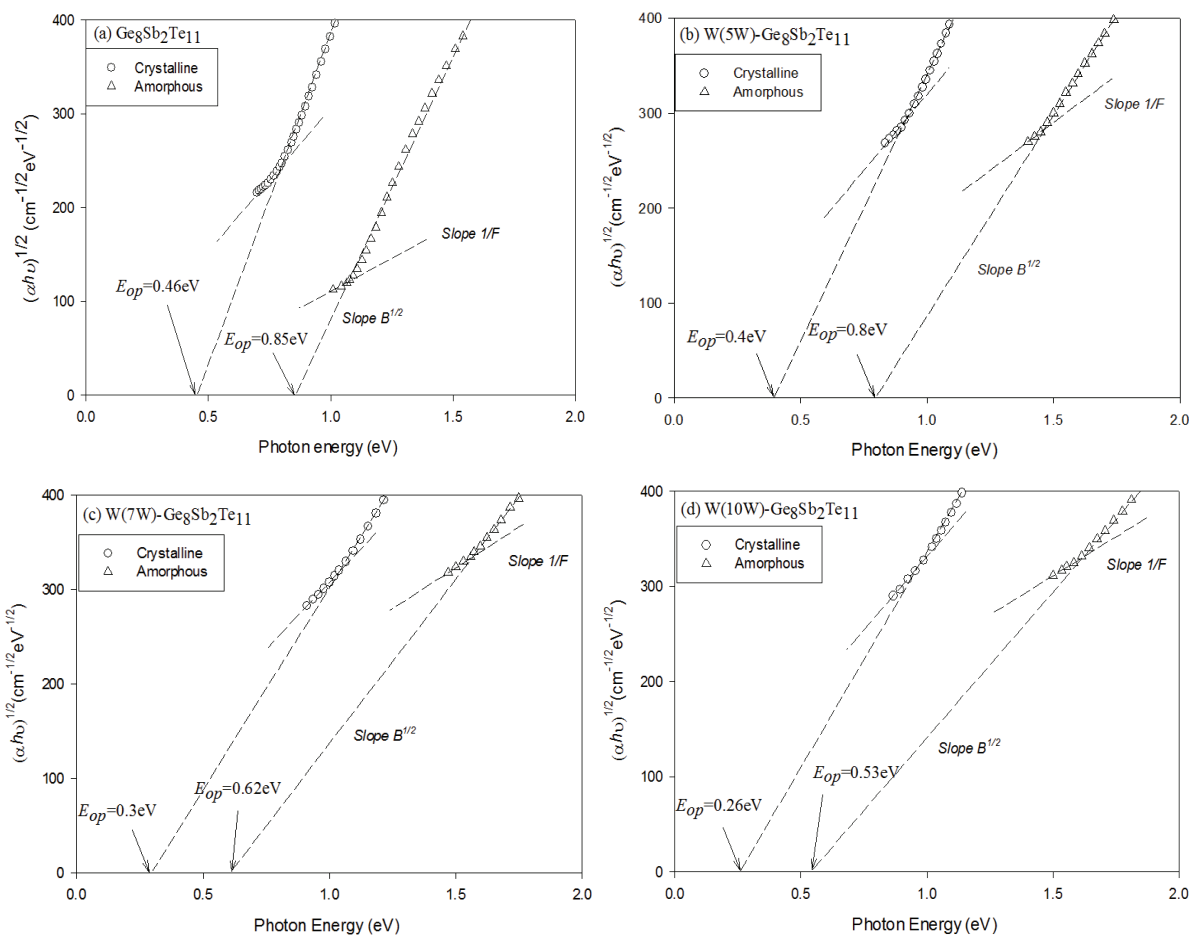


Fig. 2. Plots of $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for amorphous and crystalline of (a) $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ and (b)–(d) W(5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

Table 1. Values of E_{op} , $1/F$ and $B^{1/2}$ for $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ and W(5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

Films		E_{op}	$1/F$	$B^{1/2}$
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	Amorphous	0.85 eV	150	1,040
	Crystalline	0.46 eV	307	1,027
W(5 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	Amorphous	0.8 eV	210	718
	Crystalline	0.4 eV	321	779
W(7 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	Amorphous	0.62 eV	155	556
	Crystalline	0.3 eV	259	552
W(10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	Amorphous	0.53 eV	98	455
	Crystalline	0.26 eV	277	545

떨어뜨리는 결과를 초래한다. 그러나 W(5 W)의 경우는 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 과 근사한 값을 가짐으로써 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 특성을 약하게 만들지 않는 것으로 보인다 [12].

그림 3은 각 조성에 대한 sheet resistance (R_s)값을 보여준다. 열처리 전의 박막들은 비정질상으로 존재하여 높은 면저항 값을 가지는 것을 볼 수 있으며, 열처리 후의 박막들은 결정상으로 존재하여 낮은 면저항 값을 가지는 것을 볼 수 있다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 150°C 부근에서 강하게 저항이 낮아지는 결과를 보여주는데 이는 XRD 결과와 마찬가지로 amorphous상에서 crystalline 상으로의 상변화하는 모습을 보여준다. W(5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 또한 XRD 결과와 일치하는 모습을 보여준다. 그러나 W(5, 7W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 보다 비정질, 결정질 상에서 높은 R_s 값을 보여주는데 이러한 R_s 의 증가는 전자, 정공의 이동도에 영향을 주는 불순물산란에 의한 것으로 일반적으로 비정질 칼코게나이드 반도체에서의 산란은 중성 혹은 이온화된 결함들에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 불순물의 증가로 전기

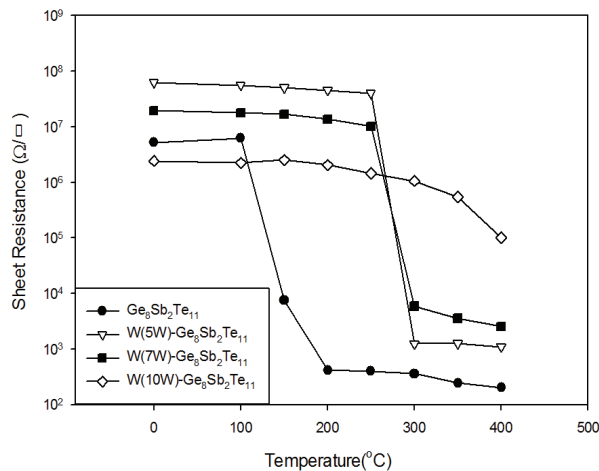


Fig. 3. Variations of the sheet resistance (R_s) with the annealing temperature for the $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ and the W(5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

전도도가 감소하게 되고 다음과 같은 Franz-Lorenz의 식인 $k=N_L K_F T$ 로 결정된다. 여기서 k 와 k_F 는 각각 열전도도와 전기전도도이며 N_L 는 Lorenz 상수이다. 외부에서 주어지는 열에너지가 같을 때 열전도도는 전기전도도에 의해 결정되는데 불순물 산란으로 인한 전기전도도의 감소는 열전도도의 감소로 이어지며 이는 joule heat로 구동되는 상변화 소자에서 광 혹은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높임으로써 소비전력을 낮추는데 기여하는 것으로 평가되고 있다 [13].

4. 결론

이번 연구에서는 비정질 칼코게나이드 물질인 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 에 tungsten (W)를 도핑함으로써 상변화 메모리 소자로서의 특성을 확인하였다.

XRD, 4-point probe 결과를 통해 W이 도핑된 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 은 전체적으로 결정화 온도(T_c)가 증가하는 것을 확인하였다. T_c 의 증가는 상변화 소자를 구동함에 있어 amorphous영역에서의 열안정성의 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. W(5 W)의 경우 T_c 가 GeSbTe 의 T_c (150°C)와 T_m (450°C) 사이인 300°C로 증가함으로써 상변화소자에 이용하기에 적합하다고 사료된다.

E_{op} , $1/F$, $B^{1/2}$ 결과를 통해 W(5 W)의 ΔE_{op} 경우 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 ΔE_{op} 와 비슷한 값을 가져 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 특성을 헤치지 않으며 $1/F$, $B^{1/2}$ 의 감소가 보이지 않아

원자배열의 무질서도를 증가시키지 않아 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 안정성을 악화시키지 않는 것으로 사료된다.

먼저항(R_s)의 결과는 W(5W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 에서 가장 높은 R_s 값을 가짐으로써 joule heat로 구동되는 상변화 소자에서 광 혹은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높일 것으로 사료되었다.

따라서 W(5, 7, 10 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 조성 중 W함량이 가장 적은 W(5 W)-doped $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 특성이 가장 뛰어난 것으로 사료된다. 기존 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 보다 낮은 소비전력에서 구동이 가능하며, amorphous 영역에서의 열안정성 향상 상변화 소자에 가장 적합하다.

감사의 글

본 연구는 2016년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. NRF-2016R1A2B4014848)으로 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Scholickermann, and M. Wutting, *Nature Mater.*, **10**, 202 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2934>]
- [2] K. H. Song, S. C. Baek, and H. Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **61**, 10 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.61.10>]
- [3] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, and R. S. Shenoy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, 223 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.3301579>]
- [4] M. H. Jang, S. J. Park, D. H. Lim, M. H. Cho, K. H. Do, D. H. Ko, and H. C. Sohn, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 012102 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3168551>]
- [5] S. H. Kim, J. B. Park, W. T. Lee, J. Y. Woo, C. H. Cho, M. Siddik, J. H. Shin, S. S. Park, B. H. Lee, and H. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 192110 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3659692>]
- [6] B. Prasai, G. Chen, and D. A. Drabold, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 041907 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4789877>]
- [7] J. H. Seo, K. H. Song, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **47**, 5337 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.5337>]
- [8] S. W. Kim, W. S. Lim, T. W. Kim, and H. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 5337 (2008).

- [9] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, *IEEE Trans on Electronic Devices.*, **51**, 452 (2004).
- [10] Y. Utsugi and Y. Mizushima, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1773 (1980). [<https://doi.org/10.1063/1.327738>]
- [11] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wutting, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5240 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1764591>]
- [12] B. Gurbulak, S. Duman, and A. Ates, *Czech, J. Phys.*, **55**, 93 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10582-005-0011-4>]
- [13] K. H. Song, J. H. Seo, J. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **106**, 123529 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3273400>]