

PLD 법에 의한 c-사파이어 기판위의 MnS 박막성장

송정환†

배재대학교 정보전자소재공학과

Growth of MnS Thin Film on c-Sapphire by Pulsed Laser Deposition

Jeong-Hwan Song†

Department of Information and Electronic Materials Engineering, PaiChai University, Daejeon 302-735, Korea

(2007년 8월 13일 받음, 2007년 8월 30일 최종수정본 받음)

Abstract Pulsed laser deposition was utilized to grow MnS thin films on c-sapphire substrate using a KrF excimer laser at growth temperatures that ranged from room temperature to 700°C. The results of X-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectroscopy were employed to investigate the structural and optical properties of the MnS films. While the growth rate decreased as T_S increased, the overall quality of the film improved. The highest quality MnS film was obtained at 700°C. Variations in the T_S resulted in the MnS films exhibiting different growth mechanisms. The oriented (200) rocksalt MnS film was grown at room temperature. In the case of higher T_S , 200~500°C, the films consisted of mixed phases of rocksalt and wurtzite. The main structure of the films was altered to (111) rocksalt when the temperature was increased to in excess of 600°C. This behavior may very well be the result of elements such as surface energy and atomic arrangement during the growth process. The optical band gap of the obtained α -MnS film was estimated to be 3.32 eV.

Key words MnS thin film, Pulsed laser deposition, Growth mechanism

1. 서 론

MnS는 태양전지의 윈도우/버퍼 재료 또는 단파장 광 전자와 같은 흥미로운 분야에 응용할 수 있는 wide bandgap [$E_g(T=0) \approx 3.7$ eV]의 자기적 뿐만아니라 반도체 성질을 가지는 DMS (dilute magnetic semiconductor) 재료중 하나이다.¹⁻³⁾ MnS는 동질이상 재료로서 안정한 압연 구조를 가지는 초록의 α -MnS 그리고 핑크색을 띄는 준안정상태의 섬아연광 구조인 β -MnS와 wurtzite 구조인 γ -MnS가 존재한다.⁴⁾ 일반적으로 이런 준안정한 상태의 MnS는 저온 범위에서 존재할 수 있고 200~400°C 또는 고압의 조건에 의해 안정한 α -MnS로 전이를 일으킨다.⁵⁻⁷⁾ 동질이상의 MnS의 일반적인 특성을 Table 1에 요약하였다.^{15,16)}

MnS의 박막 성장에 관한 연구는 수열합성법, RF 스퍼터링, MBE, CBD (chemical bath deposition)법에 의해 유리, 금속, 또는 다른 기판 위에 증착시키는 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹³⁾ 일반적으로 MnS의 제조는 망간과 황화물을 고온에서 직접 반응시켜 얻어지고 있다. 앞선 Okajima와 Tohda 등¹⁰⁾에 의해 MBE 성장법으로 (001)와 (111) GaAs 기판들을 이용하여 박막을 제조하였고 기

판 방향에 따른 박막의 배향 의존성을 검토하였다. 또한, CBD 방법에 의해 비정질의 MnS 박막이 제조되었지만 최근에는 준안정상의 wurtzite 구조를 가지는 MnS 다결정 박막을 성장시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 황화물 박막을 고온 제조하는데 있어서 이용되는 S 이온은 매우 반응성이 커서 Si와 같은 기판을 사용시 기판과 박막재료 사이에 원하지 않는 비정질 층을 형성시키거나 높은 온도에 의해 성장된 박막의 재증발이 일어나고, 사용되는 가스의 독성 때문에 황화물 박막 제조 기술로는 어려움이 많다. 또한 CBD와 같은 방법으로는 예외적인 박막을 얻을 수가 없다.

본 논문에서는 반응 생성층이 없는 기판 위에 직접 성장이 가능하고 열역학적으로 평형상태에 가까운 조건에서 성장시키므로 타겟의 재료가 화학양론적으로 그대로 집적하여 양질의 박막성장이 가능한 장점을 가지는 물리적 박막증착법인 PLD 법을 이용하였다. 박막의 성장조건에 따른 MnS의 구조적 그리고 광학적 특성에 대해 살펴보고 박막의 최적 성장조건과 성장 기구에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 PLD를 이용하여 MnS 박막을 성장시

†Corresponding author
E-Mail : song_jeonghwan@pcu.ac.kr (J. H. Song)

Table 1. Properties of polymorphic MnS

	stable	metastable	
	α -MnS (rocksalt)	β -MnS (zinc blende)	γ -MnS (wurtzite)
Lattice Constant (\AA)	5.224	5.615	$a = 3.979$ $c = 6.447$
Resistivity (ρ)	$10^3 \Omega\text{cm}$ p-type		
Seebeck coefficient (S)	850 $\mu\text{V/K}$		
Hall	Mobility (μ_H)	10 cm^2/Vs	
	Coefficient (R_H)	$10^2 \text{cm}^3/\text{C}$	
E_g		2.8 eV (optical gap)	
		3.2 eV (direct gap)	

키기 위해 타겟재료로서 MnS (99.9%) 소결체를 사용하였다. 박막을 증착시키기 위해서 248 nm의 파장을 가지는 KrF 엑시머-레이저 광원을 사용하였다. 기판과 타겟과의 거리를 4 cm로 고정하고 타겟재료를 기판까지 도달시키기 위해서 레이저의 에너지 밀도와 반복 주기는 각각 5 J/cm^2 , 5 Hz로 유지하였다. 기판은 사파이어 (0001)를 사용하였으며 아세톤, 알코올의 순으로 각각 약 1분씩 초음파 세척 후 건조된 질소가스로 건조시켜 바로 PLD 진공장비에 고정시켰다. 박막장비의 기저 진공도는 8×10^{-7} Torr 정도의 진공상태로 만든 후, 박막성장을 위한 기판온도로 실온에서 700°C 범위에서 어떠한 반응가스도 사용하지 않고 기저 진공도 분위기에서 성장시켰다.

MnS 박막의 성장온도에 따른 두께변화는 Dektak3ST를 이용하여 박막 두께를 측정하였다. 각각의 성장 조건으로 성장된 박막의 결정 구조와 결정성은 X-선 회절법 ($\text{CuK}\alpha_1$, Ni filter, $\lambda = 1.5406 \text{\AA}$)으로 조사하였다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 200~900 nm의 파장대에서 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 박막의 성장온도에 따른 박막 성장률을 나타낸 것이다. 박막 성장률은 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 0.41에서 0.17 \AA/pulse 로 감소하였다. 이러한 박막의 성장률은 Mn와 S종의 높은 증기압에 기인하여 온도가 증가함에 따라 고온에서 재증발이 일어나기 때문이다. 그러나, PLD에서는 MnS의 성장종이 박막으로 이루어지고 이것은 Mn 또는 S 원자들보다 열적으로 안정하므로, 이런 화학량론 중만이 박막성장 온도에서 박막표면에 존재한다.

Fig. 2는 c면 사파이어 (0001) 기판 위에 실온~ 700°C 의 박막 성장조건에서 제조된 MnS 박막의 결정구조를 나타낸 것이다. 육방정계 결정구조를 가진 c면 사파이어 기판 위에 실온에서 성장된 MnS는 안정한 결정구조를

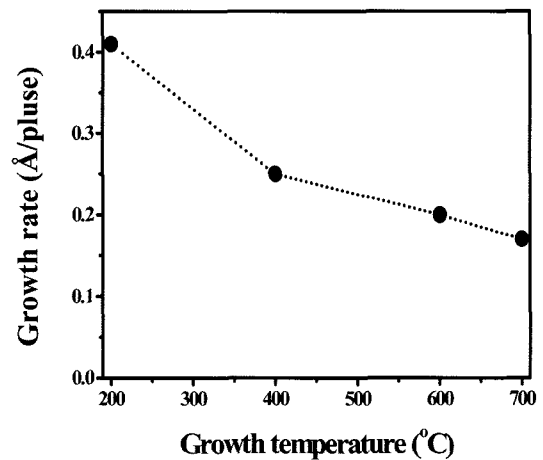


Fig. 1. A variation of the film growth rate as a function of growth temperature.

가지는 압연구조인 (200)면으로 우선 배향성을 가지고 성장한 것을 알 수 있었다. 이 결과는 기존 연구에서 보고된 것과 같이 특정한 배향면으로 성장하는데 있어서 표면에너지의 효과가 작용한다는 것에 의해 설명할 수 있다.¹⁴⁾ 일반적으로 압연구조와 같은 결정구조에서는 (200), (220) 그리고 (111) 면으로의 표면에너지가 이 순서로 증가하기 때문에, 이런 구조의 박막은 열역학적으로 안정한 방향인 가장 낮은 표면에너지를 가지는 (200) 면으로 우선 배향되어진다. 또한 α -MnS와 같은 α 상은 실온 이상의 모든 온도 범위에서 나타난다고 보고되고 있다.^{15,16)} Fig. 2(b)와 같은 성장 조건에서는 준안정한 wurtzite 결정상인 γ -MnS가 성장하기 시작하여 α 상과 혼재되어 있는 것을 볼 수 있었다. 보고된 연구결과처럼 저온에서 성장된 MnS 박막은 wurtzite 결정상을 가졌고 그 중 육방정계 결정구조에서 가장 낮은 표면에너지를 가지는 (0002)면으로 우선 배향되었다. (c)의 성장조건에서는 다시 안정한 입방정계인 압연구조를 가진 α -MnS (111)

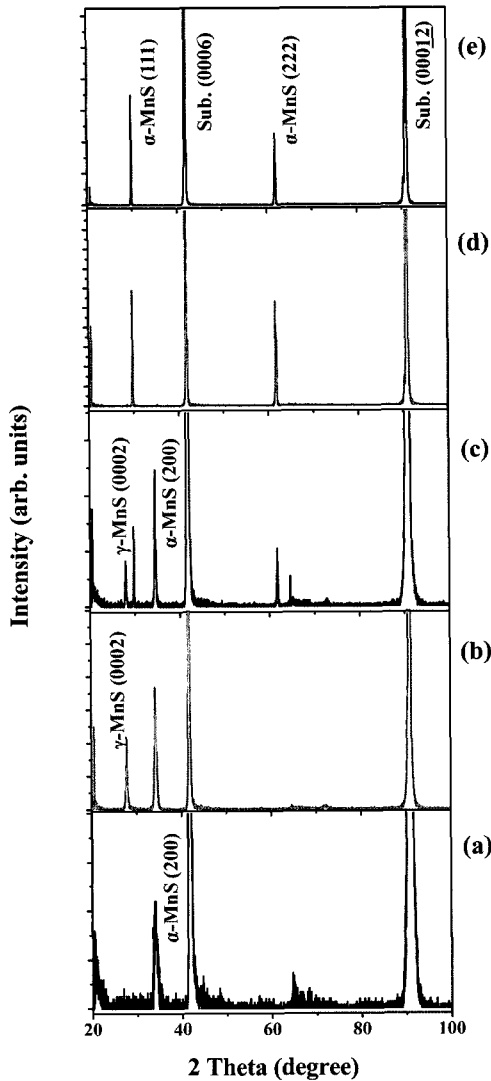


Fig. 2. θ -2 θ X-ray diffraction patterns of MnS thin films grown on Al₂O₃ (0001) substrate at (a) room temp., (b) 200, (c) 500, (d) 600, and (e) 700°C.

로 배향된 면이 나타나기 시작하였고 이 면은 육방정계의 (0002)면과 가장 성질이 유사한 면으로서 α 상의 (200), (111)와 γ 상의 (0002)가 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다. 600°C 이상인 박막성장 온도에서는 준안정상인 wurtzite 구조와 α -MnS (200)는 완전히 사라지고 사파이어 기판과의 격자정합에 가장 알맞은 α -MnS (111) 배향만으로 배열되었다. 비록 암염구조에서 (111) 면은 (200) 면보다 표면에너지가 커서 위에서 언급한 것과 같이 박막 성장하는데 있어서 표면에너지가 작은 면으로 우선적으로 배향한다는 것과 어긋나지만 고온에서는 표면 에너지 효과보다 에피택셜 효과와 기판과의 격자정합을 위한 박막 결정구조 배열이 우선적으로 작용하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 600과 700°C 의 고온에서 성장된 MnS 박막

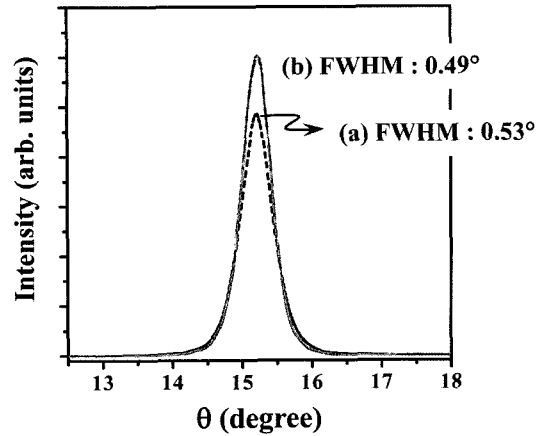


Fig. 3. X-ray rocking curve of α -MnS (111) thin films grown on Al₂O₃ (0001) substrate at (a) 600°C and (b) 700°C.

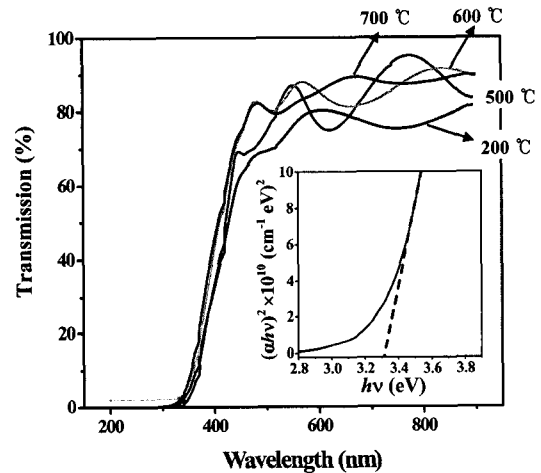


Fig. 4. UV-vis. spectra of the MnS thin films grown on Al₂O₃ (0001) substrate at different growth temperature. The inset shows a plot of $(\alpha hv)^2$ vs. photon energy ($h\nu$) for the MnS films grown at 700 °C.

의 결정성을 나타내는 (111) 배향에 대한 rocking 곡선을 각각 나타내었다. 600°C 조건에서 성장된 α -MnS (111) 박막은 0.53° FWHM (full width at half maximum) 을 가지는 반면에 보다 고온인 700°C 에서 성장된 박막은 0.49°로 고온일수록 보다 결정성이 우수하고 에피택셜하게 성장되는 결과를 얻었다.

Fig. 4는 사파이어 기판 위에 서로 다른 성장온도로 제조된 300 nm 두께의 MnS 박막에 대해 200~900 nm 파장 영역에서 측정된 투과율을 나타낸 것이다. 다른 성장 조건에서 제조된 모든 박막은 약 350 nm부근에서 흡수 스펙트럼이 관찰되었으며, MnS 박막의 가시광선 영역에서의 투과율은 80~90% 인 것을 볼 수 있다. 광흡수 데이터를 사용하여, MnS 박막의 밴드갭 에너지 (E_g)는 UV-vis. 스펙트럼으로부터 광흡수계수 (α)를 계산하고

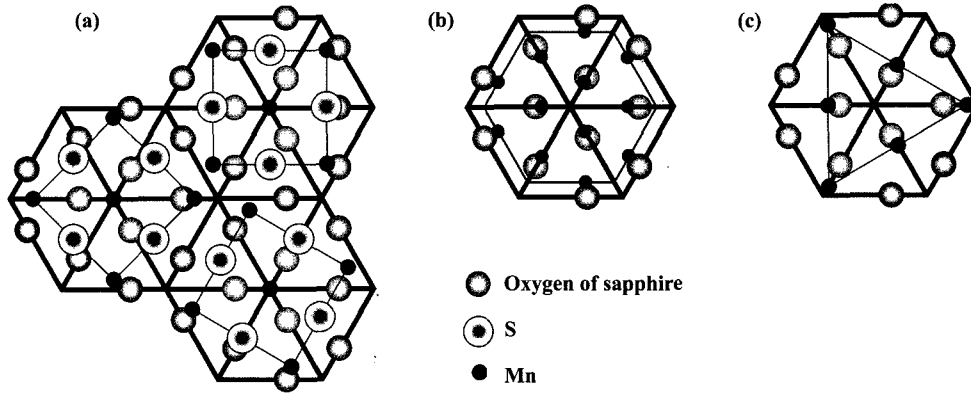


Fig. 5. A schematic illustration of the atom configuration relationship between sapphire (0001) plane and (a) α -MnS (100), (b) γ -MnS (0001), and (c) α -MnS (111) plane.

$(\alpha hv)^2$ 대 hv 에 대한 관계에 의해 얻을 수 있다.

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T), \quad \alpha hv = K(hv - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 T 는 투과율이고, t 는 박막의 두께를 나타내고 K 는 정수, E_g 는 상기의 방정식을 이용하여 얻어진 곡선의 접선과 $\alpha hv = 0$ 일때 포톤에너지 절편에 의해서 결정할 수 있다. 위와 같은 계산에 의해 그려진 선형 성질은 MnS가 가지는 직접적인 밴드갭을 나타낸다. 그러므로 700°C 에서 성장된 MnS 박막의 밴드갭(E_g)은 포톤에너지 축의 절편인 3.32 eV 값을 가진다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 성장기구를 살펴보기 위해 각각의 성장온도에서 제조된 MnS 박막의 배향과 기판과의 원자배열 관계를 XRD 결과에 근거하여 모식도로 표현한 것이다. 실온에서는 사파이어 기판의 산소원자면 위에 가장 낮은 표면에너지를 가지고 안정한 α -MnS (100)의 배향면으로 Fig. 5(a)처럼 다양한 형태의 도메인 구조로 무질서하게 성장된 것으로 판단된다. 저온에서 MnS가 준안정한 γ 상으로 성장된다는 앞선 연구결과와 같이 γ 상이 나타나면서 이런 온도조건에서 가장 낮은 표면에너지를 가지는 면과 기판과의 격자정합을 이루려는 면으로의 성장이 동시에 작용하는 것으로 추측된다. Fig. 2(b)에서 얻어진 결과로, 기판 위에 α 상의 (100)면 (Fig. 5(a))과 기판의 산소원자면과 γ 상의 (0001)면인 망간원자로 배열된 Fig. 5(b)가 혼재된 상으로 원자배열을 이루고 있을 것으로 판단되어진다. Fig. 2(c)의 결과에서는, 실온과 저온에서 성장된 α -(100)과 γ -(0001) 면들이 그대로 존재하면서 성장 온도의 증가로 인해 박막 성장의 지배인자인 표면에너지 효과보다 에피탁설 효과가 작용하기 시작하면서 다시 고온 안정상인 α 상으로 우선 성장되고 (100)면보다는 γ -(0001)면과 성질이 유사하며 기판과의 격자정합을 만족하기 위해 α -(111)면이 나타나는 것처럼 이런 조건에서는 Fig. 5(a), (b) 그리고 (c)와 같은 원자배열을 모두 가지고 있을 것으로 판단된다. 그러나 본 실험에서 얻어

진 결과처럼 600°C 이상에서는 준안정한 γ -(0001)면과 낮은 표면에너지로 성장하려는 효과들은 완전히 사라지게 되고 오직 기판의 격자면과 성장되는 박막의 격자면의 정합이 이루어지려는 원자배열에 의해 에피탁설 효과가 주도적으로 작용하여 Fig. 5(c)처럼 기판의 산소원자면과 α -MnS(111)의 망간원자면과의 배열 관계를 가진 것으로 판단된다.

4. 결 론

PLD를 이용하여 c 면 사파이어 기판 위에 MnS 박막을 제조하였고 성장온도 조건에 따른 구조적, 광학적 특성과 성장기구에 대해 연구하였다. XRD와 UV-vis. 분석 결과, 700°C 에서 α -(111)으로 우선 배향하는 결정성이 우수하고 3.32 eV 를 가지는 MnS 박막을 얻었다. 실온에서 고온으로 성장조건을 변화시켜줄 때, MnS 박막의 성장기구는 모든 온도범위에서 안정한 α 상의 결정구조를 가지고 그 중 실온에서는 표면에너지가 가장 낮은 (100)면으로 우선 배향되는 것을 알았다. 또한 저온에서는 육방정계의 준안정상이면서 가장 낮은 표면에너지를 가지고 기판과의 격자정합을 이루려는 γ -(0001)면이 α -(100)과 혼재되어 있는 결정구조를 얻었다. 그러나 고온에서는 모두 안정한 α 상의 (111)면으로 성장되었고 표면에너지보다는 기판과 박막과의 원자들이 격자정합을 이루기 위한 원자배열 상태가 지배적으로 작용하였다. 이것은 박막을 제조하는데 있어서, 성장온도가 표면에너지 또는 격자정합을 이루려는 에피탁설 효과의 어느 것이 우선적으로 작용하는가에 의해 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2006학년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. Tappero, P. D'Areo and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett., **273**, 83 (1997).
2. D. Hobbs and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 8197 (1999).
3. A. N. Kravtsova, I. E. Stekhin and A. V. Soldatov, Phys. Rev. B, **69**, 134109 (2004).
4. L. Corliss, N. Elliott and J. Hastings, Phys. Rev., **104**, 924 (1956).
5. O. Goede, W. Heimbrodtt and V. Weinhold, Phys. Status Solidi (b), **136**, K49 (1986).
6. O. Goede, W. Heimbrodtt, V. Weinhold, E. Schnürer and H. G. Eberle, Phys. Status Solidi (b), **143**, 511 (1987).
7. S. W. Kennedy, K. Harris and E. Summerville, J. Solid State Chem., **31**, 355 (1980).
8. Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Yan and M. Yoshimura, J. Cryst. Growth, **243**, 214 (2002).
9. S. A. Mayén-Hernández, S.J. Sandoval, R.C. Pérez, G.T. Delgado, B.S. Chao and O.J. Sandoval, J. Cryst. Growth, **256**, 12 (2003).
10. M. Okajima and T. Tohda, J. Cryst. Growth, **117**, 810 (1992).
11. B. J. Skromme, Y. Zhang and D. J. Smith and S. Sivananthan, Appl. Phys. Lett., **67**, 2690 (1995).
12. M. A. Akhter, Thin Solid Films, **158**, 83 (1988).
13. C. D. Lokhande, A. Ennaoui, P. S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner and H. Tributsch, Thin Solid Films, **330**, 70 (1998).
14. H. Yoshiyama, S. Tanaka, Y. Mikami, S. Ohshio, J. Nishiura, H. Kawakami and H. Kobayashi, J. Cryst. Growth, **86**, 56 (1988).
15. O. Madelung, in Landolt-Bornsten Semiconductors III/17g, Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
16. W. Giriat, J. K. Furdyna, J. K. Furdyna and J. Kossut, in Semiconductors and Semimetals (Academic Press, San Diego, CA, 1988) p.25.