creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264569
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015年 2月

教育學碩士(物理教育)學位論文

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광학적 특성

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

李 庸 熙

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광학적 특성

Growth and optical properties for $MnAl_2S_4$ single crystal thin film by hot wall epitaxy method

2015年 2月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

李 庸 熙

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광학적 특성

指導敎授 洪 光 俊

이 論文을 敎育學碩士(物理敎育)學位

請求論文으로 提出함.

2014年 10月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

李 庸 熙

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

金湊娟의 敎育學 碩士學位 論文을 認准함.

審査委員長　朝鮮大學校 敎授 이 상 열 印

審査委員　　朝鮮大學校 敎授 유 상 하 印

審査委員　　朝鮮大學校 敎授 홍 광 준 印

2014年　12月

朝鮮大學校 敎育大學院

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

ABSTRACT
Ⅰ. 서 론 ---------- 1

Ⅱ. 이 론 ---------- 2
A. 구조적 특성 ---------- 2
B. 광전도도 ---------- 5

Ⅲ. 실험 및 측정 ---------- 9
A. $MnAl_2S_4$ 다결정 합성 ---------- 9
B. HWE에 의한 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장 ---------- 10
C. 광전류(Photocurrent)측정 ---------- 11

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 ---------- 12
A. $MnAl_2S_4$ 다결정의 결정구조와 격자상수 ---------- 12
B. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장조건과 결정 성장면 ---------- 14
C. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비 ---------- 16
D. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼 ---------- 17
1. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼 ---------- 17

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼 ---------- 20

V. 결 론 ---------- 27

References ---------- 28

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 1. EDS data of $MnAl_2S_4$ polycrystal and single crystal thin film. ---------- 16

Table 2. Energy gap according to temperature variation of the single crystal thin film. ---------- 18

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for single crystal $MnAl_2S_4$ thin films. ---------- 22

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Strain of lattice constant. ---------- 4

Fig. 2. Formation of electric potential. ---------- 4

Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking van der Pauw transport data configuration (a)-(d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage. ---------- 8

Fig. 4. Horizontal furnace for synthesis of $MnAl_2S_4$ polycrystal. ---------- 9

Fig. 5. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system. ---------- 10

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of $MnAl_2S_4$ polycrystal. ---------- 12

Fig. 7. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$ ---------- 13

Fig. 8. Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$ ---------- 13

Fig. 9. Double crystal X-ray rocking curve of $MnAl_2S_4$ single crystal thin film. ---------- 15

Fig. 10. XRD $\omega-2\theta$ scans of the $MnAl_2S_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions. ---------- 15

Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of the $MnAl_2S_4$ single crystal thin films. ---------- 17

Fig. 12. Relation between the incident photons energy $h\nu$ and the

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

$(\alpha h\upsilon)^2$ in the $MnAl_2S_4$ single crystal thin films. ---------- 18

Fig. 13. Temperature dependence of energy gap in the $MnAl_2S_4$ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation). ---------- 19

Fig. 14. The band bending structure of a PC generated in the photoconductive layer with monochromatic light exposure. -------- 20

Fig. 15. Photocurrent spectra of $MnAl_2S_4$ single crystal thin films. ------- 21

Fig. 16. Fine structure for energy level of $MnAl_2S_4$. ---------- 23

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

요 약

수평 전기로에서 $MnAl_2S_4$ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막을 반절연성 GaAs (100)기판에 성장시켰다. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 630 ℃, 기판의 온도 410 ℃였고 성장 속도는 0.5㎛/hr였다. 이때 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 결정성의 조사에서 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC) 의 반폭치(FWHM)도 132 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. $MnAl_2S_4$/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$는 varshni공식에 따라 계산한 결과 $E_g(T) = 3.7920$ eV $- (5.2729 \times 10^{-4}$ eV/K$)T^2/(T + 786$ K). 이었으며 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting energy Δcr값이 4.6 meV이며 spin-orbit energy Δso값은 41.3 meV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 n = 1, 3일때 A_1-, B_1-와 C_3-exciton 봉우리임을 알았다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Properties of photoconductivity for $MnAl_2S_4$ single crystal thin film grown by hot wall epitaxy

Lee Yonghee

Adviser : Prof. Hong Kwang-joon Ph.D

Major in Physics Education

Graduate School of Education,

Chosun University

A stoichiometric mixture of evaporating materials for $MnAl_2S_4$ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, $MnAl_2S_4$ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 630℃ and 410℃, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The temperature dependence of the energy band gap of the $MnAl_2S_4$ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.7920\ eV - (5.2729 \times 10^{-4}\ eV/K)T^2/(T + 786\ K)$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the $MnAl_2S_4$ have been estimated to be 4.6 meV and 41.3 meV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δso definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the $MnAl_2S_4$/GaAs epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

the A_1-, B_1-exciton for n = 1 and C_3-exciton peaks for n = 3.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅰ. 서 론

$MnAl_2S_4$ 는 Ⅶ-$Ⅲ_2$-$Ⅵ_4$족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 큰 띠간격 3.75 eV 인 직접 천이형 반도체[1-3]이며, 반자성 반도체(semimagnetic semiconductor) 물질로서 LED (light emitting diode)[4], 태양전지[5], 광전 메모리 소자[6], 광전도 소자[7], 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. $MnAl_2S_4$의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger Technique[1], Zone Levelling[2], Iodine Vapour Transport[4], Liquid Encapsulated Czochralski(LEC) 법[5],진공 증착법[6], E - Beam 증착법[7], Hot Wall Epitaxy(HWE)[8]등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[9].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 $MnAl_2S_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 $MnAl_2S_4$ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs (100) 기판 위에 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막을 성장시켰다. 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC) 의 반폭치 (FWHM)를 측정하여 최적 성장 조건을 알아보았다. 또한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction), 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δcr 과 Δso 를 구하고, 광전류 봉우리들의 excition 양자수 n 값으로 부터 최적 성장조건과 광전소자 개발 가능성을 알아보았다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Ⅱ. 이 론

A. 구조적 특성

에피텍시(expitaxy)법으로 결정막을 성장시킬 때 증발원으로부터 증발된 분자가 단결정 기판의 격자점에 차례로 쌓여질 수 있으므로 이들 분자는 단결정 박막으로 성장될 수 있다[10]. $MnAl_2S_4$ 박막의 격자상수는 GaAs보다 크며 Asai[11]에 의하면, 이종 에피텍셜(heteroepitaxial) 박막은 박막과 기판사이의 격자부정합과 열팽창계수의 차이로 인해 변형되는 것으로 알려져 있다. $MnAl_2S_4$와 GaAs의 격자상수는 각각 5.615 Å과 5.653 Å으로 격자부정합은 2.28 %이고 GaAs와 $MnAl_2S_4$의 열팽창계수는 각각 6.2×10^{-6} ℃$^{-1}$와 7.0×10^{-6} ℃$^{-1}$ 이다. 즉 Fig. 1에서 보는 바와 같이 격자상수가 기판보다 큰 박막층은 두께가 얇은 박막의 평면에서 나타나는 탄성 이축성 압축 스트레스(elastic biaxial compressive stress)를 받는다. 박막의 격자상수가 기판보다 클 경우 compressive stress를, 상대적으로 격자상수가 작은 기판은 tensile stress를 받게 된다. 이러한 stress에 의해 격자구조에 변형(strain)이 일어나며 원자가 원래 위치에서 약간만 벗어났을 때는 탄성 strain에 의해 기판과 박막사이에 coherent한 계면 형성이 가능하다. 그러나 strain이 상대적으로 클 경우 결정내에 저장된 strain에너지는 dislocation형성에 의해 줄어들게 된다[12]. 평형상태에서 결정의 에너지는 residual elastic strain과 misfit dislocation 형성의 적당한 조합에 의해 최소화되는 경향이 있다. 박막의 처음 몇 원자층은 dislocation 형성 없이 탄성 strain을 일으킨다. 그러나 박막층의 두께가 점점 두꺼워지게 되면 계면에 dislocation이 형성되게 되며 이때 계면의 dislocation density 는 박막층의 두께에 따른 strain에 의존할 것으로 기대된다. 이것이 실험적으로 확인되었다[13]. 그림 2에 dislocation에 대해 나타내었다. 성장된 박막의 방향이 (100)일 경우 이 박막의 strain[14]는

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

$$\left[\frac{\Delta a}{a}\right]_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} = \frac{-\Delta\theta}{\tan\theta_B} \quad (1)$$

이다. 여기서 a_s는 기판의 격자상수이고, Θ_B는 a_s에 대응되는 Bragg 각이며 $a_{\perp}$은 박막의 (100) 방향 격자상수이다. $\Delta\Theta = \Delta\omega$로 $\Delta\omega$는 Bragg 각 사이의 각분리를 나타낸다. 식 (2)에서 (-)부호는 Θ의 증가가 $a_{\perp}$의 감소에 대응함을 의미한다. 윗식에서 $\Delta\Theta$가 매우 작다면

$$\left[\frac{\Delta a}{a}\right]_{\perp} = \frac{\sin\Theta_B}{\sin(\Theta_B + \Delta\Theta)} - 1 \quad (2)$$

로 쓸 수 있다. 성장된 결정은 결정결함 밀도(density of crystalline defect)를 가질 수 있으며, 이 결함은 X-선 요동곡선(X-ray rocking curve, XRC)의 반폭치(full width at half maximum, FWHM)와 광발광 스펙트럼의 line-width에 민감하게 반영한다. 이 결정결함 밀도는 박막의 두께가 증가할수록[15] 감소하며 또한 박막을 열처리하므로써[16] 감소한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

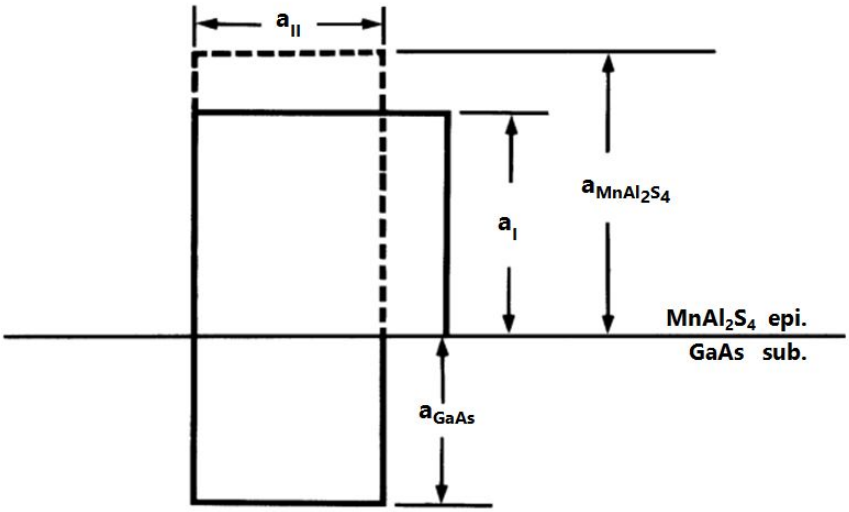

Fig. 1. Strain of lattice constant.

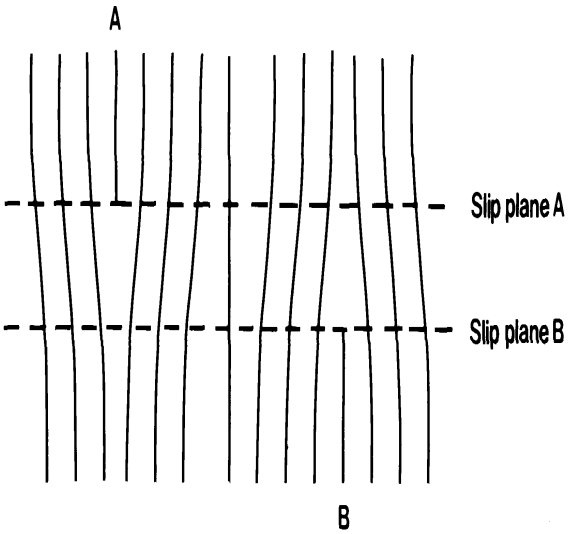

Fig. 2. Formation of electric potential.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

B. 광전도도

진성 광전도체의 전기전도도(σ)는 다음과 같다.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \tag{3}$$

여기서 e = 전자의 전하량 (1.602×10^{-19} C)

n = 전도대의 전자밀도

p = 가전자대의 정공 밀도

μ_n = 전자의 이동도 ($cm^2/V\cdot sec$)

μ_p = 정공의 이동도 ($cm^2/V\cdot sec$)

이다. 여기에 빛이 조사되면 n과 p가 증가되어 전도도가 증가될 것이므로 전기전도도는

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \tag{4}$$

이 된다. 빛을 조사하기 전 (dark 상태)의 운반자 밀도를 n_0와 p_0로 표시하면 빛을 조사한 다음에는 $n = n_0 + \Delta n$이고 $p = p_0 + \Delta p$가 되며 빛의 조사에 의한 광전도도 σ_{ph}는

$$\sigma_{ph} = e(n_0 + \Delta n)\mu_n + e(p_0 + \Delta p)\mu_p \tag{5}$$

로 된다. 진성 광전도체이므로 $\Delta n = \Delta p$이고 따라서 σ_{ph}는

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 + e(\mu_n + \mu_p)\Delta n \tag{6}$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

로 된다. 광전도는 광의 조사에 의한 광전도도 증가량 $\Delta\sigma_{ph}$와 조사가 없는 경우인 암전도도 σ_0의 비로서 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\sigma_0} = \frac{\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p}{n_0\mu_n + p_0\mu_p} \tag{7}$$

또 전자와 정공의 수명을 각각 τ_n과 τ_p라고 하면, 광전도체에 광이 조사되어 단위 체적당 단위 시간당 f개의 전자-정공쌍이 생성되었다면 이 때 운반자 농도는

$$\Delta n = f\tau_n \tag{8}$$

$$\Delta p = f\tau_p \tag{9}$$

이 될 것이다. 따라서 광전도도는

$$\Delta\sigma_{ph} = ef(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \tag{10}$$

이다 이 관계를 생각하면 광전도에서 운반자의 수명이 중요한 인자가 됨을 알 수 있다. 또 N형 반도체에서 전도도 σ는

$$\sigma = ne\mu_n \tag{11}$$

광을 조사해서 전도도가 $\Delta\sigma$로 변했다면

$$\Delta\sigma = \Delta ne\mu_n + ne\Delta\mu_n \tag{12}$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

로 쓸 수 있고 운반자의 농도 n은

$$n = f\tau \tag{13}$$

로 쓸 수 있고 광을 조사하게 되면 운반자 농도는

$$\Delta n = \Delta f\tau + f\Delta\tau \tag{14}$$

로 되어 (18)식을 (16)식에 대입하면 광전도도 $\Delta\sigma$는

$$\Delta\sigma = e\mu_n\tau\Delta f + e\mu_n f\Delta\tau + ef\tau\Delta\mu_n \tag{15}$$

이다. 이와 같이 빛을 조사하였을 때 광전도도의 변화는 (15)식으로 표시되며 첫째항 $e\mu_n\tau\Delta f$는 일반적인 광전도 개념인 운반자발생율의 변화를 나타내고 둘째항 $e\mu_n f\Delta\tau$는 운반자 수명 $\Delta\tau$의 변화를 나타내기 때문에 $\Delta\tau$가 positive 값이면 sensitivity가 증가하며 광전류 세기도 따라서 증대된다. 셋째항 $ef\tau\Delta\mu_n$의 $\Delta\mu_n$은 이동도의 변화를 나타내며 이동도는 격자산란(lattice scattering)에 의해서 변화를 받게 된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

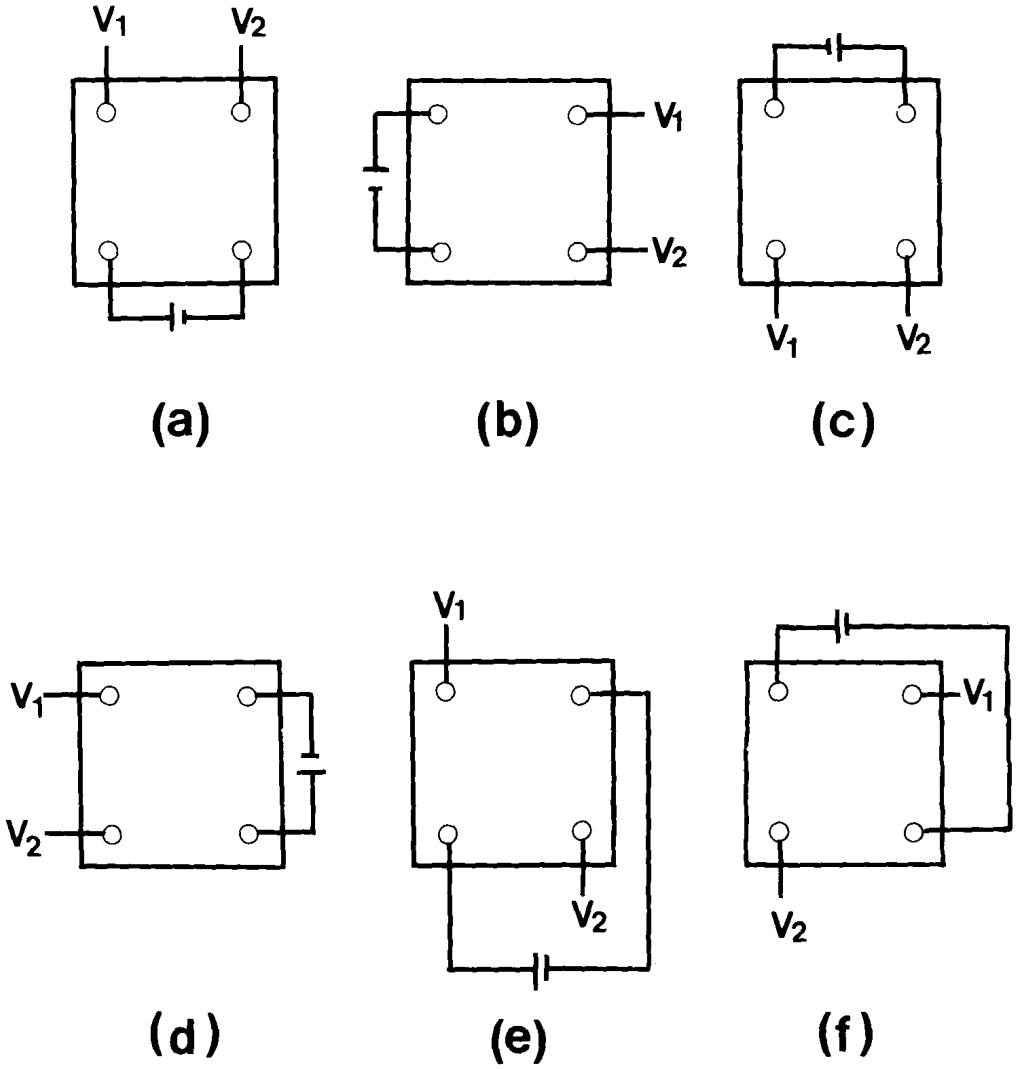

Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking van der Pauw transport data configuration (a)-(d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅲ. 실험 및 측정

A. $MnAl_2S_4$ 다결정 합성

성분원소인 Mn(Aldrich, 99.999%), Al(Aldrich, 99.999%), Se(Aldrich, 99.999%)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들었다. Fig. 4의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 ℃ 로 올리면서 로 중심의 온도가 500 ℃ 에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 ℃ 로 온도를 올리기 시작하여 1100 ℃ 에 이르면 48 시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 $MnAl_2S_4$ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

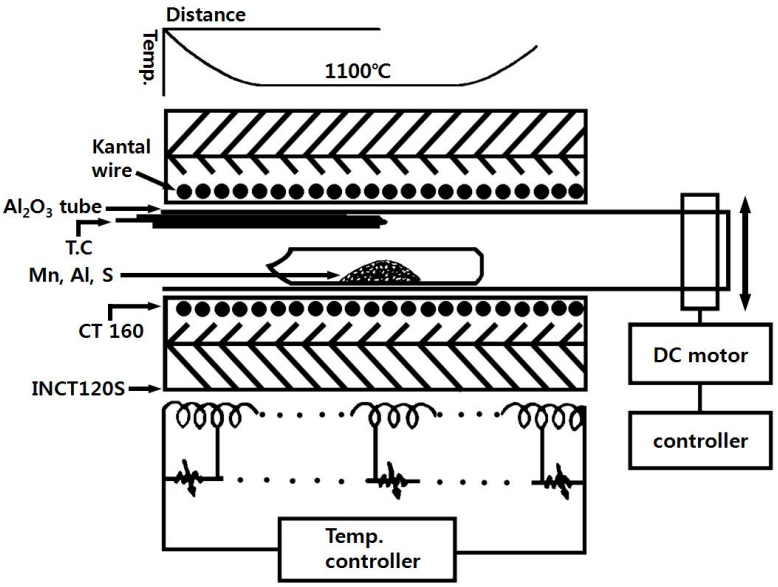

Fig. 4. Horizontal furnace for synthesis of $MnAl_2S_4$ polycrystal.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

B. HWE에 의한 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장

$MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 5와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 $MnAl_2S_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막은 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$를 5 : 1 : 1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 0.5 ㎛/hr 성장 속도로 성장시켰다.

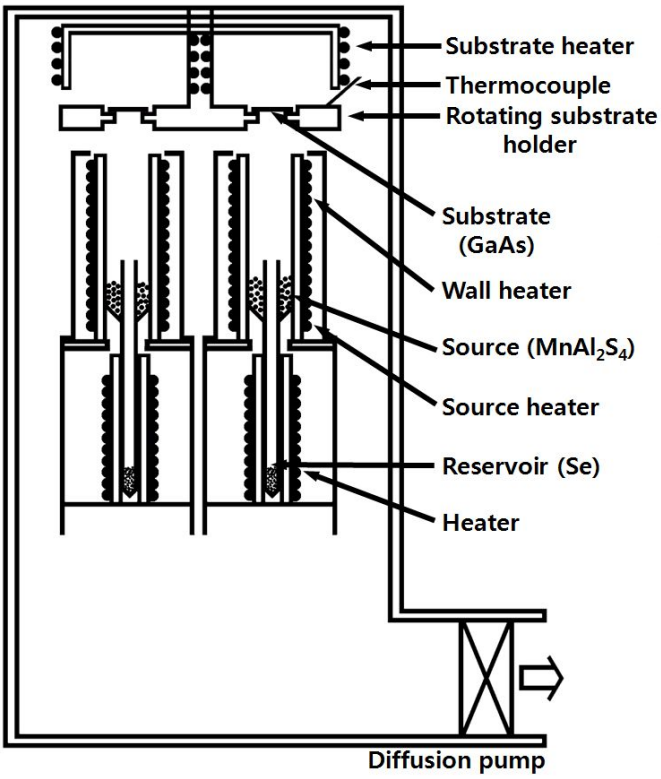

Fig. 5. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

C. 광전류(Photocurrent) 측정

광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm (λ : 190 nm ~ 910 nm)를 사용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰

A. $MnAl_2S_4$ 다결정의 결정구조와 격자 상수

합성된 $MnAl_2S_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 Fig.6의 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 Θ값이 JCPDS(Joint Committe on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 rhombohedral로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과 a_0= 3.6899 c_0=36.2904였다. 이 값은 M. Yokota등[11]이 보고한 격자 상수 a_0= 3.69 c_0=36.29와 잘 일치함을 알 수 있었다.

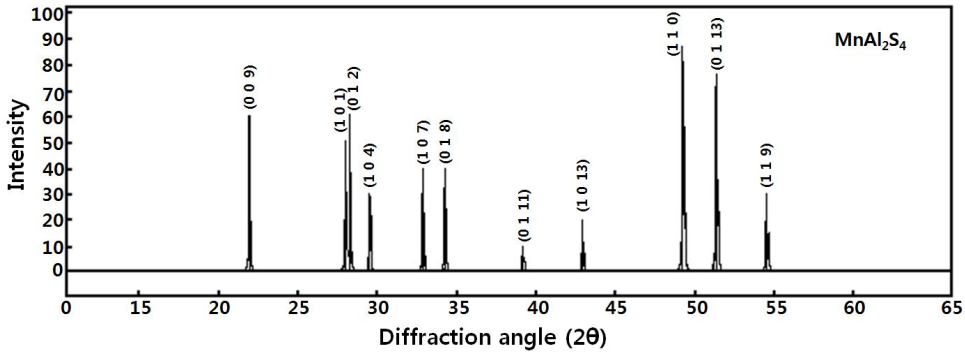

Fig.6. X-ray diffraction pattern of $MnAl_2S_4$ polycrystal

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

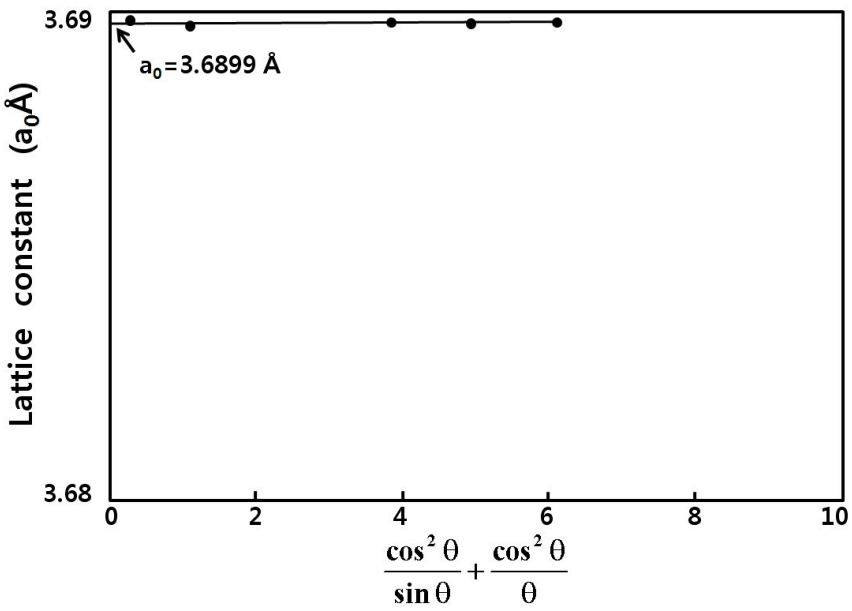

Fig.7. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$

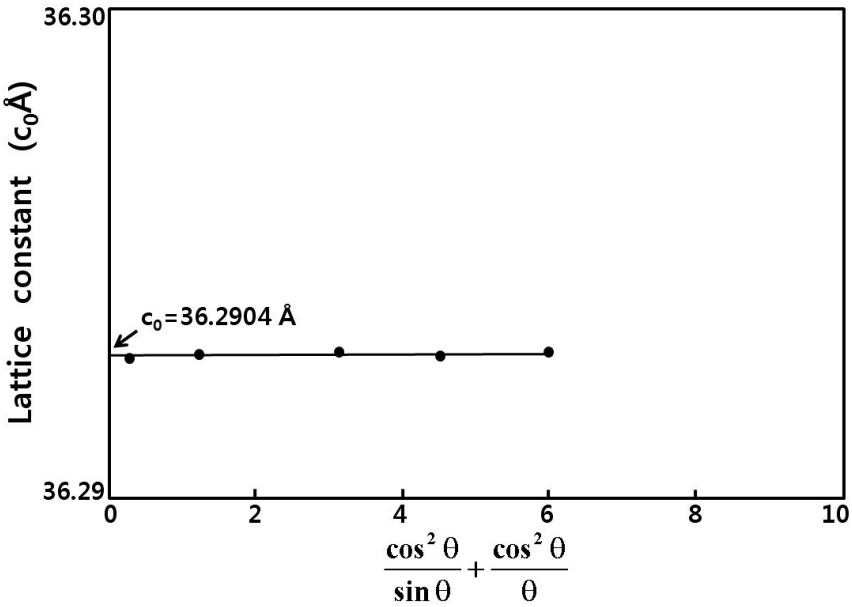

Fig.8. Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

B. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

$MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반치폭으로부터 구하였다. HWE에 의한 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막 성장 시 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580 ℃에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 630 ℃, 기판의 온도를 390~430 ℃ 로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 9의 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막에 대한 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반치폭(full width at half maximum; FWHM)을 측정한 결과, 기판의 온도가 410 ℃일 때 132 arcsec로 가장 작았다. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 630 ℃, 기판의 온도가 410 ℃ 임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5 시간 30분 성장된 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer (Tencor, α-step 200)로 측정한 결과 2.4 ㎛이었다.

최적 조건하에서 성장된 $MnAl_2S_4$ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD, Rigaku-Denki, D3F)을 측정하였다. Fig. 10에 최적 조건에서 성장된 $MnAl_2S_4$ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 피크는 $MnAl_2S_4$의 (009)면과 GaAs(400)면으로 성장된 박막은 $MnAl_2S_4$ (009)면으로 성장되었음을 나타냈다. 또한 $MnAl_2S_4$(009)면 이외의 다른 회절 피크를 나타내지 않아 성장된 박막이 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었다. 그리고 $MnAl_2S_4$ (009)면의 2Θ 위치가 $MnAl_2S_4$의 rhombohedral 구조[11]를 갖는 면간 거리 21.98 과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아$MnAl_2S_4$ 단결정 박막은 rhombohedral 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

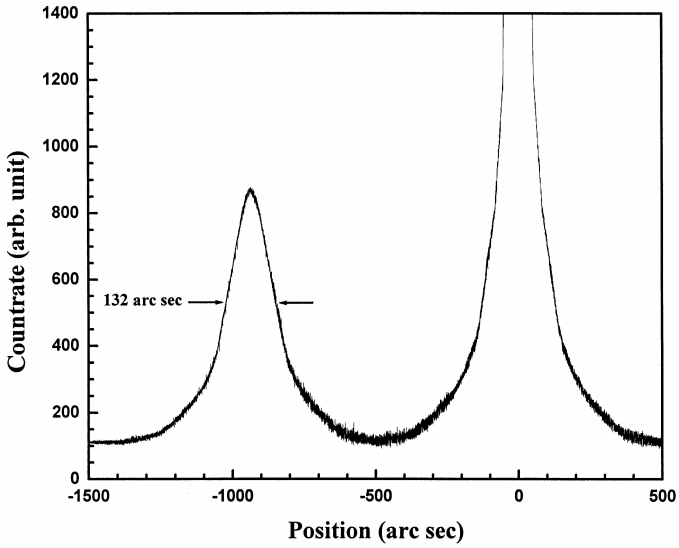

Fig. 9. Double crystal X-ray rocking curve of $MnAl_2S_4$ single crystal thin film.

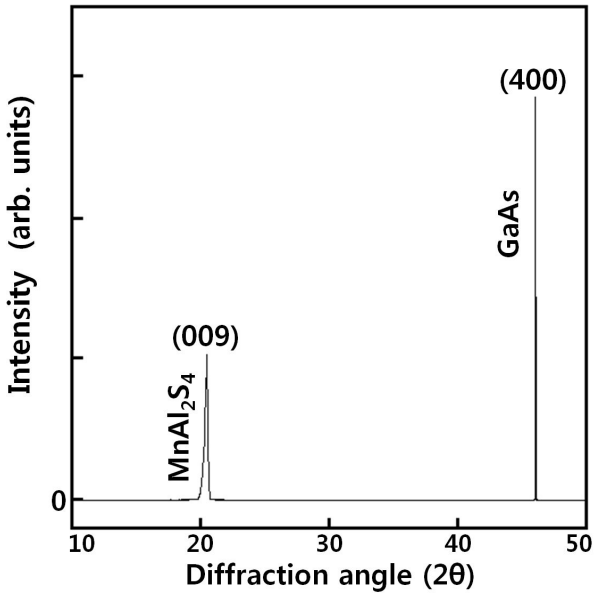

Fig. 10. XRD ω-2Θ scans of the $MnAl_2S_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

C. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

$MnAl_2S_4$ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Mn, Al, S 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Mn과 Al은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1 % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1. EDS data of $MnAl_2S_4$ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (wt %)	Growth (wt %)	Starting (wt %)	Growth (wt %)
Mn	21.74	21.95	21.95	21.96
Al	22.61	22.65	22.65	22.66
S	55.65	55.40	55.40	55.38

D. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

$MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha hv) \sim (hv - E_g)$의 관계로부터 Fig.12와 같이 구한 에너지 갭을 Table 2에 모았다.

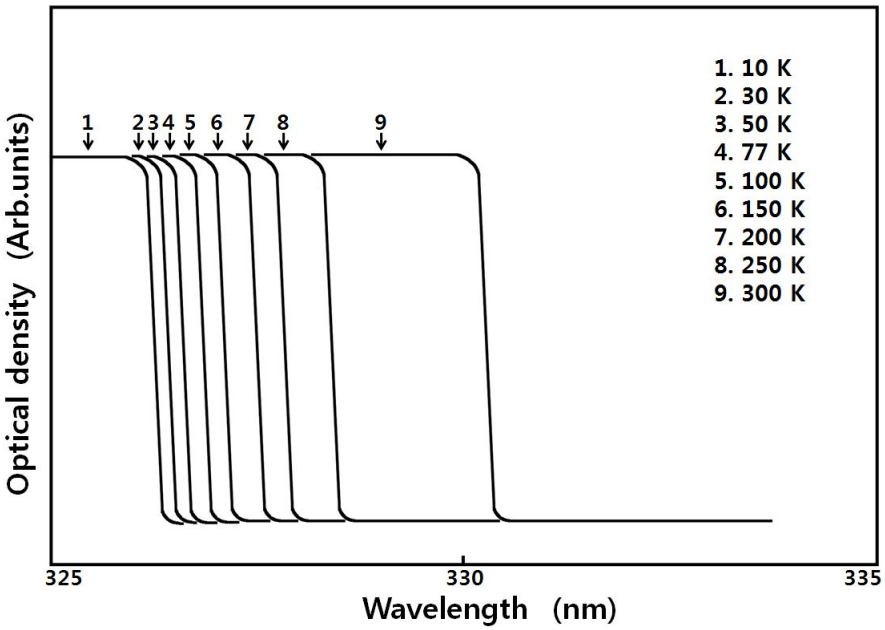

Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of $MnAl_2S_4$ single crystal thin films.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

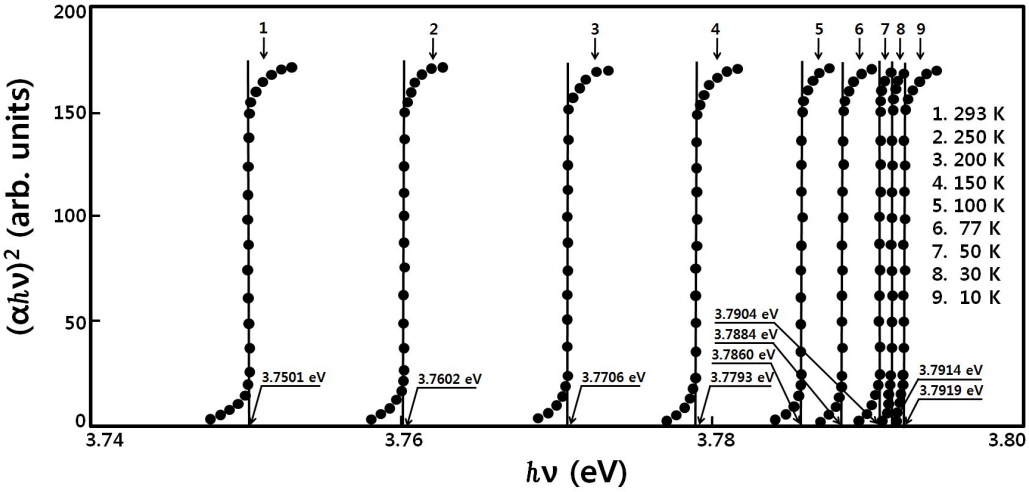

Fig. 12 Relation between the incident photons energy $h\upsilon$ and the $(\alpha h\upsilon)^2$ in the $MnAl_2S_4$ single crystal thin film.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal $MnAl_2S_4$ thin films.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	330.6	3.7501
250	329.7	3.7602
200	328.8	3.7706
150	328.1	3.7793
100	327.5	3.7860
77	327.3	3.7884
50	327.1	3.7904
30	327.0	3.7914
10	326.9	3.7919

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 13는 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [12]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{16}$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, $E_g(0)$는 $3.7920\,eV$이고 α는 $5.2729 \times 10^{-4}\,eV/K$, β는 $786\,K$이다.

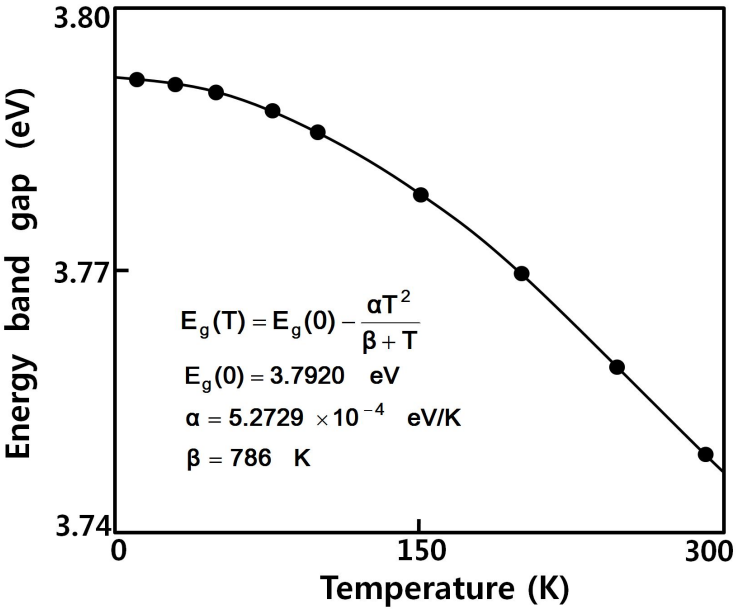

Fig. 13. Temperature dependence of energy gap in the $MnAl_2S_4$ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

$MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 Fig. 14과 같은 광전류 발생 원리를 이용하여 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig.15과 같다.

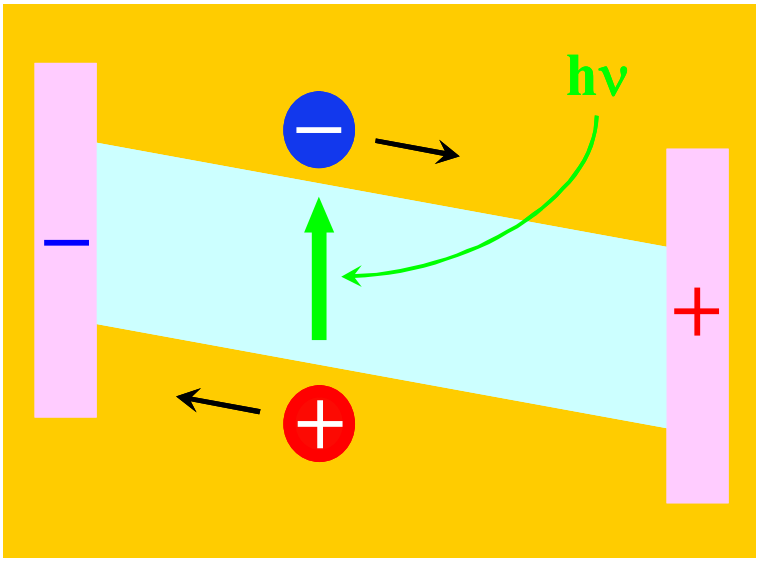

Fig.14 . The band bending structure of a PC generated in the photoconductive layer with monochromatic light exposure.

Fig. 15은 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리 하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는$MnAl_2S_4$ 단결정 박막은 rhombohedral 구조로 성장되어 spin-orbit splitting

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계 구조는 293 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$), C($\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고[13] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 16 에 보였다 .

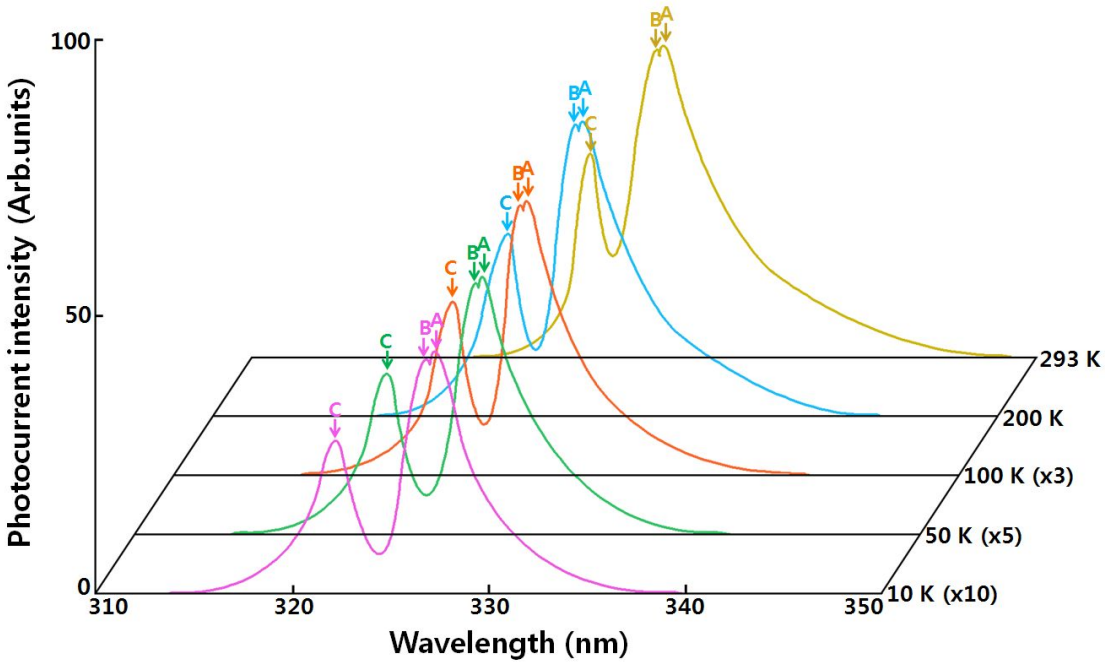

Fig. 15. Photocurrent spectra of $MnAl_2S_4$ single crystal thin films.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for $MnAl_2S_4$ single crystal thin films.

Temp.(k)	Wavelength (nm)	Wavelength (eV)	Wavelength symbol	Energy difference (E_1 or E_2)	Value obtained by Eq. (2)	Δcr or Δso	Fine Structure
293	330.6 330.4 327.0	3.7501 3.7528 3.7919	E_p(293.L) E_p(293,M) E_p(293,S)	0.0027 (E_1) −0.0391 (E_2)	0.0040 −0.0411	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_∞ excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_∞ excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (C_∞ excitoon)
250	329.7 329.5 326.1	3.7599 3.7631 3.8024	E_p(250.L) E_p(250,M)	0.0032 (E_1) −0.0393 (E_2)	0.0045 −0.0415	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
200	328.8 328.6 325.2	3.7703 3.7731 3.8126	E_p(200.L) E_p(200,M)	0.0028 ($E_{1)}$) −0.0395 (E_2)	0.0038 −0.0417	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
150	328.1 327.8 324.5	3.7790 3.7821 3.8210	E_p(150.L) E_p(150,M)	0.0031 (E_1) −0.0389 (E_2)	0.0045 −0.0418	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
100	327.5 327.2 324.0	3.7857 3.7888 3.8270	E_p(100.L) E_p(100,M)	0.0031 (E_1) −0.0382 (E_2)	0.0047 −0.0410	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
77	327.3 327.0 323.7	3.7881 3.7912 3.8297	E_p(77.L) E_p(77,M)	0.0031 (E_1) −0.0385 (E_2)	0.0044 −0.0415	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
50	327.1 326.8 323.6	3.7901 3.7932 3.8318	E_p(50.L) E_p(50,M)	0.0031 (E_1) −0.0386 (E_2)	0.0043 −0.0415	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
30	327.0 326.8 323.5	3.7911 3.7942 3.8325	E_p(30.L) E_p(30,M) E_p(10.S)	0.0031 (E_1) −0.0383 (E_2)	0.0045 −0.0412	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)
10	327.0 326.7 323.3	3.7916 3.7948 3.8347	E_p(10.L) E_p(10,M) E_p(10.S)	0.0032 (E_1) −0.0399 (E_2)	0.0046 −0.0413	Δcr Δso	$\Gamma_4(z)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or A_1 excitoon) $\Gamma_5(x)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or B_1 excitoon) $\Gamma_5(y)\rightarrow\Gamma_1(s)$ (or C_3 excitoon)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

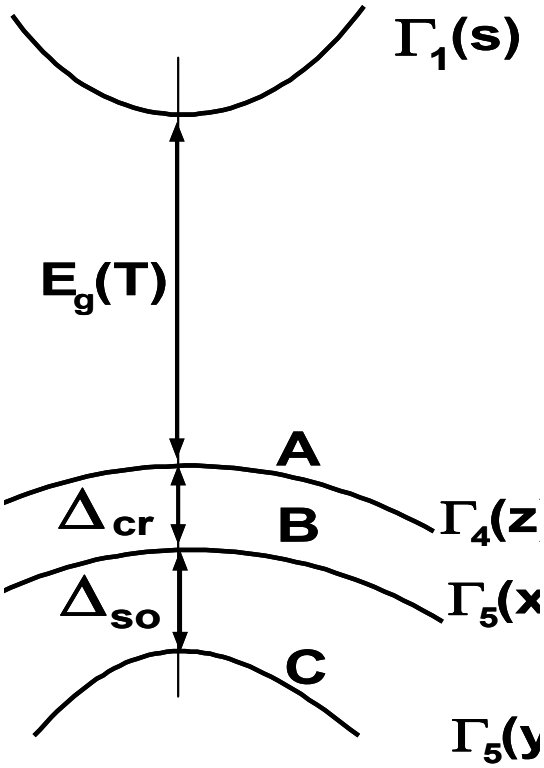

Fig. 16. Fine structure for energy level of $MnAl_2S_4$.

Hopfield[14]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 , Hamilton matrix

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\triangle so + \triangle cr) - (+)[\frac{1}{4}(\triangle so + \triangle cr)^2 - \frac{2}{3}\triangle so \triangle cr]^{\frac{1}{2}} \qquad (17)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E_1과 $E_{(2)}$는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-그리고 C-exciton의 에너지를 $E_{FX}(A)$, $E_{FX}(B)$그리고 $E_{FX}(C)$라 표기하면 $E_1 = E_{FX}(B)-E_{FX}(A)$이고 $E_2 = E_{FX}(B)-E_{FX}(C)$이다. E_1과 E_2는 각각 Δcr과 Δso값을

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 E_1과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 $MnAl_2S_4$ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 3의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$값과 10 K때 Table 3의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 $E_{PP}(L)$, $E_{PP}(M)$ 그리고 $E_{PP}(S)$로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

$MnAl_2S_4$ /SI GaAs(100) 의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1과 E_2는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 3.7948 - 3.7916 = 0.0032 \text{ eV}$$
$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 3.7948 - 3.8347 = -0.0399\text{eV} \quad (18)$$

E_1과 E_2값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.0046 \text{ eV}, \ \Delta so = 0.0413 \text{ eV} \quad (19)$$

이다. 이때 Δcr값 0.0046 eV는 Shay 등[15]이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δcr 0.004 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δso의 측정값 0.0413 eV 역시 Shay등[16] 보고한 0.041 eV 값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr과 Δso의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$값은 Table 2에서 3.7919 eV 이고, Table 3에서 10 K일 때 $E_{PP}(10,L)$ = 3.7916 eV 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) = E_{FX} + 3.7916$ eV에서

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

E_{FX} = 3.7919 - 3.7916 = 0.0003 eV이다. 그러므로 free excition binding energy E_{FX} = 0.0003 eV이다. Table 2에서, 10 K일 때, $E_g(10)$ = 3.7919 eV이고 Table 3에서 10 K일 때 $E_{PP}(10,L)$ = 3.7916 eV 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{PP}(10,L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{PP}(10,L)$ = 3.7919 - 3.7916 = 0.0003 eV = $E_{FX} / 1^2$ = 0.0002 eV 이다. $E_{FX}(10)$는 $E_{FX} / 1^2$와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{PP}(10,L)$은 n = 1일 때 가전자대 $\Gamma_4(z)$에서 전도대 $\Gamma_1(s)$로 뜰떠 생긴 A_1-exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$을 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10, M) = [E_g(10) + \{E_p(10, M) - E_p(10, L)] - E_{FX}$이어서 각각의 값들을 대입하면, 3.7948 eV =3.7919 eV + (3.7948 - 3.7916) eV - E_{FX}가된다. 그래서 E_{FX} = 0.0003 eV= 0.0003 eV/1^2 이여서 $E_p(10, M)$ 봉우리는 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0003 eV 간격인 n=1인 궤도로 들떠 생긴 B_1-exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$과 $E_p(10, L)$의 에너지 간격이 겉보기의 0.0032 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting Δcr인 0.0046 eV이다. $E_p(10, S)$봉우리를 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10, S) = [E_g(10) + \{E_p(10, S) - E_p(10, M)] - E_{FX}$에서 E_{FX} = 0.0003 eV= 0.0031 eV/3^2 이여서 $E_p(10, S)$ 봉우리는 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대 밑으로 0.0029 eV 아래에 있는 n=3인 궤도로 들떠 생긴 C_3-exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$과 $E_p(10, S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0399 eV가 아니고 spin orbit splitting Δso인 0.0413 eV이다.

50 K일 때 Table 2에서 $E_g(50)$ = 3.7904 eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 $E_{PP}(50,L)$ = 3.7901 eV이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50,L)$ = 0.0003 eV 이고 $E_{FX}(b)/1^2$ =0.0003 eV = 0.0003 /1^2 와 일치한다. 따라서 $E_{PP}(50,L)$은 n = 1일 때 $\Gamma_4(z)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 A_1-exciton 봉우리이다.

$E_{PP}(50,M)$는 n = 1일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_1-exciton 봉우리이다.

$E_p(50, S)$봉우리도 다음과 같이 고찰한다. $E_p(50, S) = [E_g(50) + \{E_p(50, S) - E_p(50, M)] - E_{FX}$에서 E_{FX} = 0.0003 eV= 0.0031 eV/3^2 이여서 $E_p(50, S)$ 봉우리는 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대 밑으로 0.0031 eV 아래에 있는 n=3인

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

궤도로 들떠 생긴 C_3-exciton 봉우리이다. E_p(50, M)과 E_p(50, S) 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0386 eV가 아니고 spin orbit splitting Δso인 0.0415 eV이다.

100 K일 때 Table 2에서 E_g(100) = 3.7860 eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 E_{PP}(100,L) = 3.7857 eV이다. E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{PP}(100,L) = 0.0003 eV = E_{FX}(b)/1^2 =0.0003 eV이여서 일치함을 알 수 있다. 따라서 E_{PP}(50,L)은 n = 1일 때 Γ_4(z) 가전자대에서 전자가 Γ_1(s) 전도대로 들떠 생긴 A_1-exciton봉우리이다. 마찬가지로 E_{PP}(50,M)는 n = 1일 때 Γ_5(x) 가전자대에서 전자가 Γ_1(s) 전도대로 들떠 생긴 B_1-exciton 봉우리이다.

E_p(100, S)봉우리도 다음과 같이 고찰한다. E_p(100, S) = [E_g(100) + {E_p(100, S) - E_p(100, M)] - E_{FX}에서 E_{FX} = 0.0003 eV= 0.0031 eV/3^2 이여서 E_p(100, S) 봉우리는 Γ_5(y) 가전자대에서 전자가 Γ_1(s) 전도대 밑으로 0.0031 eV 아래에 있는 n=3인 궤도로 들떠 생긴 C_3-exciton 봉우리이다. E_p(100, M)과 E_p(100, S) 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0382 eV가 아니고 spin orbit splitting Δso인 0.0410 eV이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure를 구하였다. 특히 293K 일때 Table 2의 E_g(293)은 Table 3의 E_{PP}(293.L)과 같고, 3.7501 eV이여서 $MnAl_2S_4$ 는 Ⅰ-$Ⅲ_2$-$Ⅵ_4$족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 3.7501 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. E_g(293)과 E_{PP}(293,L)은 E_{FX} (293) = E_g (293) - E_{PP} (293,L) = 0 = E_{FX} /n^2이여서, E_g(293)과 E_{PP}(293,L)은 n = ∞인 A_∞-exciton 봉우리이며 Varshni의 E_g(T)인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대 Γ_7에서 전도대 Γ_6로 들떠 생긴 A_∞-exciton봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다. 그리고 E_{PP}(293,M)도 n = ∞인 B_∞-exciton 봉우리 B-exciton 봉우리이다.

따라서 E_{PP}(293,S)도 n = ∞인 C_∞-exciton 봉우리 C-exciton 봉우리이다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

V. 결 론

$MnAl_2S_4$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, $MnAl_2S_4$ 박막은 (009)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 ℃, 증발원의 온도가 630 ℃ 일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 132 arcsec로 가장 작았다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$에서 $E_g(0)$는 3.7920 eV이고 α는 5.2729×10^{-4} eV/K, β는 786 K 임을 확인하였다.

$E_g(T)$는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 4.6 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_5(x)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 41.3 meV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 $\Gamma_5(y)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 n = 1일때 A_1-, B_1-와 C_3-exciton 봉우리였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

References

[1]. A.Khan and A.Brito,J.Cryst.Growth **69,** 241 (1984)

[2]. T.Y.Park,M.S.Jin,S.H.Choe,J.M. Goh and W.T.Kim,Journal of Applied Physics **86,** 6, pp. 3478-3480,(1999)

[3]. T.H.Bang,B.N.Park,M.S.Jin,andW.T.Kim,Semicond.Sci.**11,** pp.1159-1162 (1996)

[4]. Jorge Luengo,and N.V.Joshi,Matterials letters, **26**, pp.47-50 (1996)

[5]. J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, "Influence of Y -Irradiation on the optical and Electrical Properties of $MnAl_2S_4$ films", Radiat. Phys. Chem., **50,** 2, 175-177 (1999)

[6]. A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud, E. I. terukov, "Radiative Recombination in $MnAl_2S_4$" Semiconductors **37,** 432 (2003)

[7]. T. A. Hendia and L .I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated $MnAl_2S_4$ thin films", Thin Solid Films **261,** 322-327 (1955)

[8]. K. J. Hong, T. S. Jeong and S. H. You,"Structural and optical of $CuGaSe_2$ layers grown by hot wall epitaxy" J. Crystal Growth, **310,** 2717-2723 (2008)

[9]. P. Korczak and C. B. Staff, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/$ZnIn_2Se_4$ ternary solar cells", J. Crystal Growth, **24/25**, 386 (1974)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

[10]. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, **11**, (1985)

[11]. M.Yokota,Y.Syono,and S.Minomura,J.solid State Chem.**3,** 520, (1971)

[12]. Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe", Physica. **34,** 149 (1967)

[13]. J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications", chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, (1975)

[14]. J. Hopfield."$ZnIn_2Se_4$/CdS heterojunction photovoltaic detectors", J. Phys. Chem. Solids **15,** 97 (1960)

[15]. J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel," Analysis of the electrical and luminescent properties of $MnAl_2S_4$" ,Phys. Rev., **9(4),** 1719, (1974)

Collection @ chosun