

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

Sangha You, Kijeong Lee, Kwangjoon Hong[†] and Jongdae Moon*

Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Department of Electrical Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received July 14, 2014)

(Revised July 28, 2014)

(Accepted August 22, 2014)

Abstract 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°C and 410°C , 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, $E_g(T) = 3.7920 \text{ eV} - (5.2729 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 786 \text{ K})$. In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity (γ), the ratio of photocurrent to dark current (pc/dc), maximum allowable power dissipation (MAPD) and response time. The results indicated that the photoconductive characteristic were the best for the samples annealed in S vapour compare with in Mn, Al, air and vacuum vapour. Then we obtained the sensitivity of 0.93, the value of pc/dc of 1.10×10^7 , the MAPD of 316 mW, and the rise and decay time of 14.8 ms and 12.1 ms, respectively.

Key words MnAl_2S_4 single crystal thin films, Hot wall epitaxy (HWE), Energy band gap, Sensitivity, Maximum allowable power dissipation (MAPD), Response time

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 MnAl_2S_4 단결정 박막 성장과 광전도 특성

유상하, 이기정, 홍광준[†], 문종대*

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

*동신대학교 전기공학과, 나주, 520-714

(2014년 7월 14일 접수)

(2014년 7월 28일 심사완료)

(2014년 8월 22일 게재확정)

요약 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°C , 기판의 온도 410°C 였고 성장 속도는 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 였다. 이때 MnAl_2S_4 단결정 박막의 결정성의 조사에서 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 132 arcsec 로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. MnAl_2S_4 /SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과 $E_g(T) = 3.7920 \text{ eV} - (5.2729 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 786 \text{ K})$ 였다. MnAl_2S_4 단결정 박막의 응용소자인 photocell로 사용할 수 있는 pc/dc 값이 가장 큰 광전도셀은 S 증기분위기에서 열처리한 셀로 1.10×10^7 이었으며, 광전도 셀의 감도(sensitivity)도 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.93로 가장 좋았다. 또한 최대 허용소비전력(MAPD)값도 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 316 mW로 가장 좋았으며, S 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답시간은 오름시간 14.8 ms, 내림시간 12.1 ms로 가장 빠르게 나타나, MnAl_2S_4 단결정 박막을 S 분위기에서 290°C 로 30분 열처리한 photocell이 상용화가 가능할 것으로 여겨진다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@chosun.ac.kr

1. 서 론

MnAl₂S₄는 VII-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 큰 띠틈격 3.75 eV인 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. MnAl₂S₄의 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 성장 시키므로 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 MnAl₂S₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 MnAl₂S₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 MnAl₂S₄ 단결정 박막을 성장시켰다. 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반치폭(FWHM)을 측정하여 최적 성장 조건을 알아보았다. 또한 MnAl₂S₄ 단결정 박막을 광센서로 이용하기 위해 시료를 공기, Mn, Al, S 분위기에서 열처리하여 sensitivity(γ), photocurrent(pc)와 dark current(dc)비, maximum allowable power dissipation(MAPD), response time을 측정하여 photosensor 로의 응용성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2.1. MnAl₂S₄ 다결정 합성

성분원소인 Mn(Aldrich, 99.999%), Al(Aldrich, 99.999%), S(Aldrich, 99.999%)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노심관의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1100°C에 이르렀

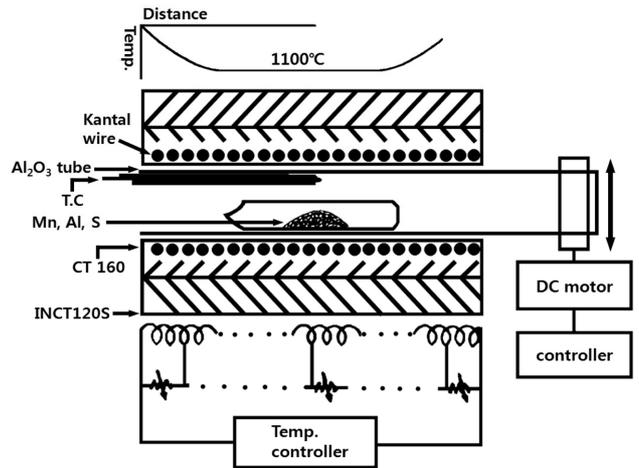


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of MnAl₂S₄ polycrystal.

48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 MnAl₂S₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2. HWE에 의한 MnAl₂S₄ 단결정 박막 성장

MnAl₂S₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐 선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 MnAl₂S₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. MnAl₂S₄ 단결정 박막은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μ m/hr 성장 속도로 성장시켰다.

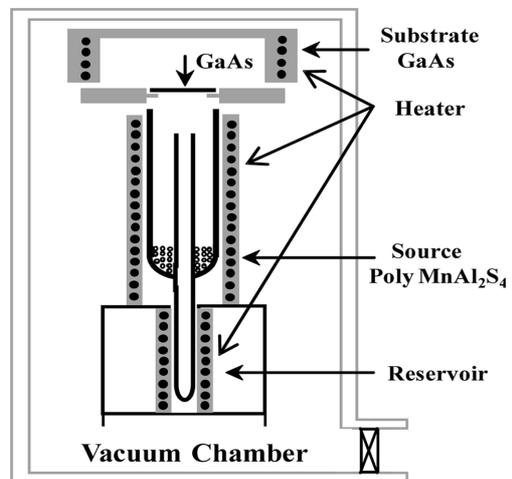


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

Table 1
Annealing condition

Sample	Annealing condition
$MnAl_2S_4 : Mn$	Mn 0.0015 g (680°C, 1 hr) Mn vapour pressure: 10^{-6} torr
$MnAl_2S_4 : Al$	Al 0.0015 g (1090°C, 1 hr) Al vapour pressure: 10^{-6} torr
$MnAl_2S_4 : S$	S 0.0015 g (290°C, 30 min) S vapour pressure: 10^{-6} torr

2.3. $MnAl_2S_4$ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 $MnAl_2S_4$ 단결정 박막을 Mn, Al과 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 광전도 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Mn 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Mn 0.0015 g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 10^{-6} torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Mn 증기압을 10^{-6} torr로 유지하면서 680°C에서 1 시간동안 열처리하였다. Al 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Al 0.0015 g을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 Al 증기압을 10^{-6} torr로 유지하면서 1090°C로 1시간 동안 열처리하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015 g을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 S 증기압이 10^{-6} torr로 유지하면서 290°C로 30분 동안 열처리하였다. 이때 셀의 $MnAl_2S_4$ 열처리 조건은 Table 1과 같다.

2.4. 광전류(Photocurrent) 측정

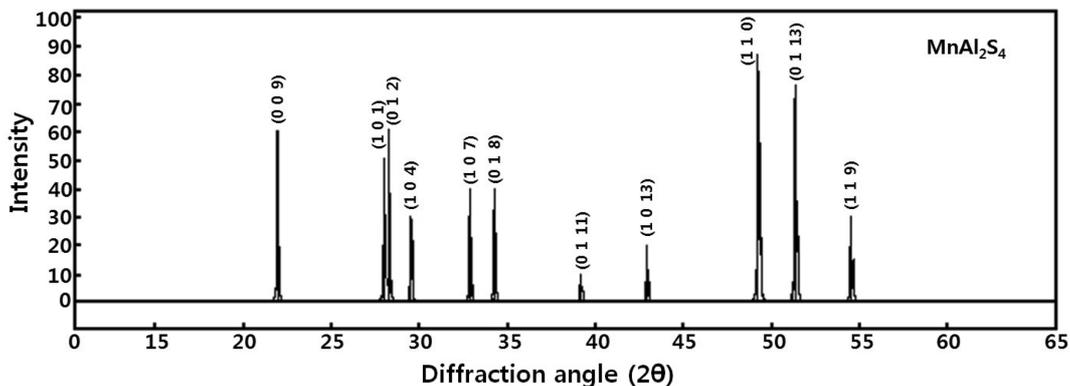
스펙트럼 응답을 측정하기 위해 광전도 셀에 직류전원을 연결하고, 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amp(PAR, 5280)로 증폭하여 X-Y기록계(MFE,

815M)로 기록하였다. 이때 할로겐램프(650 W)에서 나오는 빛은 light chopper(PAR, 19)를 거쳐 monochromater (Jarrel Ash, 82-020, 0.5 m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다. 광전도 셀의 감도는 조도에 따른 셀의 저항변화로 정의하므로 텅스텐램프를 광원으로 하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시키면서 셀의 저항을 멀티미터(philips, PM2528)로 측정하였다. pc/dc 비는 광전류와 암전류를 3,000 lx와 0 lx 상태에서 1.5 V의 인가전압을 가하여 흐르는 전류를 측정하였다. 최대 허용소비전력을 측정하기 위해 조도를 300, 500, 800 lx로 고정시킨 후, 인가전압을 1 V에서부터 증가시킬 때 전류(illumination current)가 선형을 이루다가 편향되기 시작한다. 이때 선형이 편향되기 직전값이 최대허용소비전력이다. 조도는 조도계(HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 멀티미터(philips, PM2528)로 측정하였다. 응답시간을 측정하기 위하여 광원인 텅스텐램프에서 나오는 빛을 light chopper를 거쳐 셀에 조사하였고, 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변화하는 오름시간(rise time)과 내림시간(decay time)의 변화를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. $MnAl_2S_4$ 다결정의 결정구조와 격자 상수

합성된 $MnAl_2S_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 Fig. 3의 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 rhombohedral로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과 Fig. 4, 5에서 보는 바와 같이 $a_0 = 3.6899$ $c_0 = 36.2904$ 였다. 이 값은 M. Yokota 등[11]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 3.69$ $c_0 = 36.29$ 와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $MnAl_2S_4$ polycrystal.

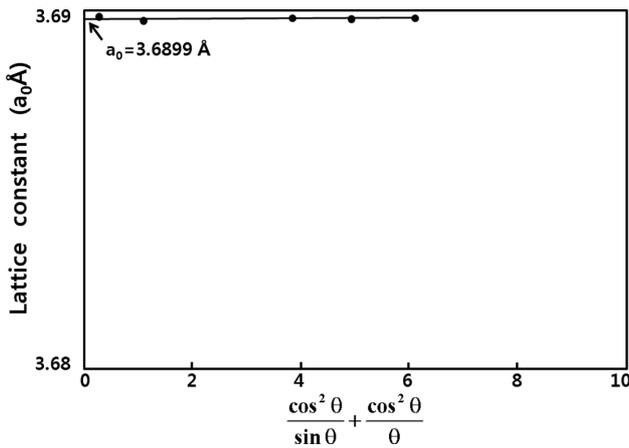


Fig. 4. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)$.

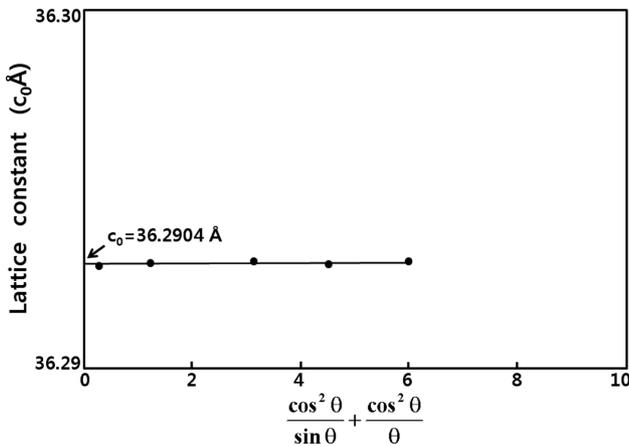


Fig. 5. Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)$.

3.2. MnAl₂S₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

MnAl₂S₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반치폭으로 부터 구하였다. HWE에 의한 MnAl₂S₄ 단결정 박막 성장 시 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580°C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 390~430°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6의 MnAl₂S₄ 단결정 박막에 대한 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반치폭(full width at half maximum; FWHM)을 측정 한 결과, 기판의 온도가 410°C일 때 132 arcsec, 430°C일 때 189 arcsec, 그리고 390°C일 때 223 arcsec로 측정 되었다. 그래서 MnAl₂S₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 630°C, 기판의 온도가 410°C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 MnAl₂S₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)로

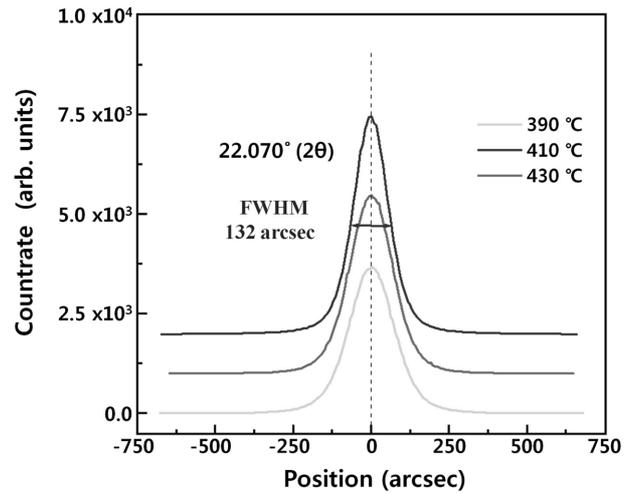


Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of MnAl₂S₄ single crystal thin film.

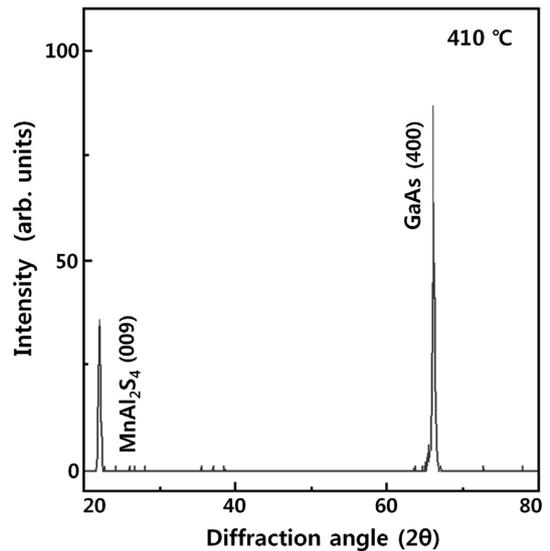


Fig. 7. XRD ω - 2θ scans of the MnAl₂S₄ single crystal thin film grown under optimized conditions.

측정한 결과 2.4 μm 이었다.

최적 조건하에서 성장된 MnAl₂S₄ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD, Rigaku-Denki, D3F)을 측정하였다. Fig. 7에 최적 조건에서 성장된 MnAl₂S₄ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 피크는 MnAl₂S₄의 (009)면과 GaAs(400)면으로 성장된 박막은 MnAl₂S₄(009)면으로 성장되었음을 나타냈다. 또한 MnAl₂S₄(009)면 이외의 다른 회절 피크를 나타내지 않아 성장된 박막이 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었다. 그리고 MnAl₂S₄(009)면의 2 θ 위치가 MnAl₂S₄의 rhombohedral 구조[11]를 갖는 면간 거리 22.07과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 MnAl₂S₄ 단결정 박막은 rhombohedral 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

Table 2
EDS data of MnAl₂S₄ 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

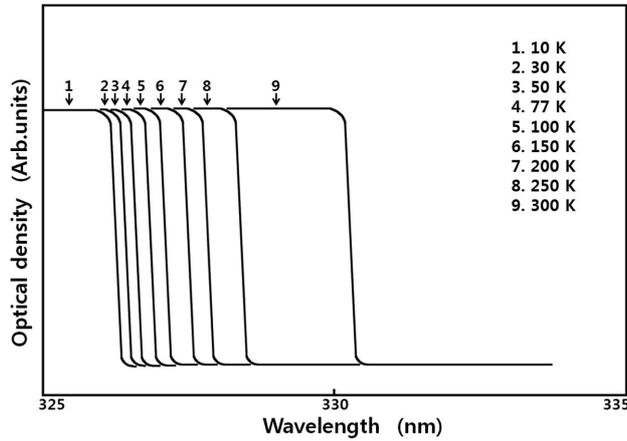


Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of MnAl₂S₄ single crystal thin films.

3.3. MnAl₂S₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

MnAl₂S₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Mn, Al, S에서 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.

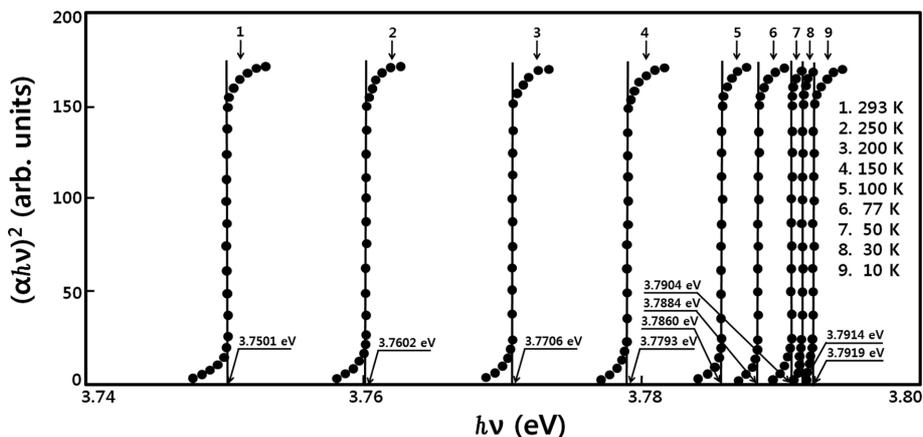


Fig. 9. Relation between the incident photons energy $h\nu$ and the $(\alpha h\nu)^2$ in the MnAl₂S₄ single crystal thin film.

Table 3
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal MnAl₂S₄ 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

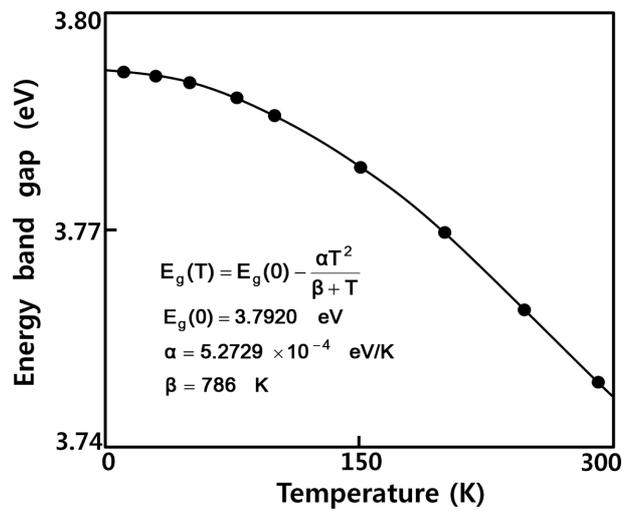


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in the MnAl₂S₄ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

3.4. MnAl₂S₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

이전 연구에서 보고 한 바와 같이 MnAl₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K

까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 8에 보였다 [12]. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지에 대응하는 광흡수 계수를 구하고 의 관계로부터 Fig. 9와 같이 구한 에너지 갭을 Table 3에 모았다.

Fig. 10은 MnAl₂S₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [13]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E_g(0)는 3.7920 eV이고 α는 5.2729 × 10⁻⁴ eV/K, β는 786 K이다.

4. 광전도 셀 특성

4.1. 감도(γ)

광전도 셀의 감도(sensitivity)는 광전도면에 입사하는 빛의 세기와 셀의 출력 사이의 관계이다. 감도는 빛을 쬐일 때의 전류와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 셀의 저항으로 표시하는 것이 관례이다. 텅스텐램프를 광원으로 하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계에서 선형의 구배를 γ characteristic이라 부르며

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan\theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10} \quad (2)$$

로 나타낸다. 단, R₁₀와 R_{1,000}은 조도를 10 lx와 1,000 lx

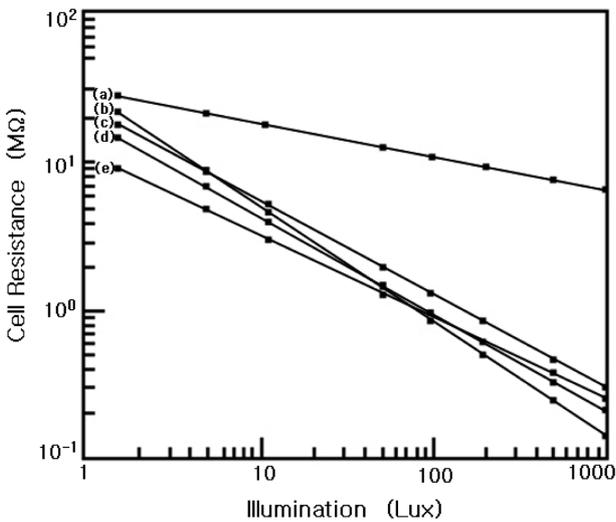


Fig. 11. The characteristic of cell resistance in the illumination of MnAl₂S₄ cell. (a) vacuum (b) S (c) Al (d) air and (e) Mn.

로 조사시켰을 때 셀 각각의 저항이다.

조명의 세기를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시키면서 측정한 셀의 저항 값들을 Fig. 11에 보였다. Fig. 11에서 (a) 진공분위기, (b) S 증기 분위기, (c) Al 증기 분위기, (d) 공기 분위기, (e) Mn 증기 분위기에서 열처리한 셀의 조도에 따른 저항의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 Mn, Al, S 증기 분위기 및 진공, 공기분위기에서 열처리한 경우 각각 0.71, 0.77, 0.93, 0.21, 0.83로 S 증기분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.

4.2. 최대 허용소비전력(MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급전압을 1 V에서부터 증가시킬 때 전류 대 전압의 특성이 선형을 이루다가 선형이 편향되기 시작된다. 이때 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용소비전력이라 한다. S 증기분위기에서 열처리한 셀의 인가전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 Fig. 12에 보였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 조도를 300, 500 및 800 lx로 고정하고 인가전압을 1 V에서 증가시킬 때 300 lx일때는 100 V, 500 lx일때는 78 V, 800 lx일때는 55 V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용소비전력은 316 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Mn, Al 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 셀의 최대 허용소비전력은 각각

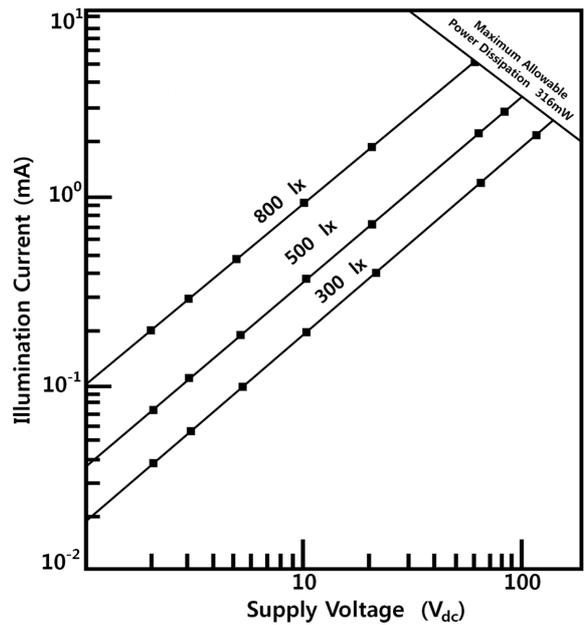


Fig. 12. Illumination current vs voltage characteristics MnAl₂S₄ cell of annealed in S vapour.

Table 4
pc/dc of the MnAl₂S₄ cell annealed in Mn, Al, S air and vacuum
(light intensity: 3,000 lx)

Sample	Dark current (A)	Photocurrent (A)	Ratio (pc/dc)
MnAl ₂ S ₄	1.21×10^{-3}	2.11×10^{-3}	1.74×10^0
MnAl ₂ S ₄ : Air	7.79×10^{-6}	7.99×10^{-1}	1.03×10^5
MnAl ₂ S ₄ : Vacuum	5.83×10^{-3}	2.03×10^{-1}	3.48×10^1
MnAl ₂ S ₄ : Mn	6.11×10^{-5}	3.08×10^{-2}	5.04×10^2
MnAl ₂ S ₄ : Al	6.02×10^{-6}	1.49×10^{-1}	2.48×10^4
MnAl ₂ S ₄ : S	1.15×10^{-7}	1.27×10^0	1.10×10^7

103 mW, 191 mW, 238 mW, 27 mW로 S 증기분위기에 열처리한 셀의 MAPD가 가장 크게 나타났다. 소비전력이 크다는 것은 공급전압을 더 증가시켜도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 크다는 것을 의미한다.

4.3. pc/dc

Mn, Al, S 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 광전도 셀에 각각 1.5 V의 전압을 인가하고 암전류(dark current: dc)와 tungsten filament 전구에서 방출하는 백색광(3,000 lx)을 시료에 비추었을 때 나타난 광전류(photocurrent: pc)를 측정하여 Table 4에 보였다. Table 4에서 암전류에 대한 광전류의 비가 가장 큰 것은 S 증기분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.10×10^7 이었다. pc/dc가 10^5 이상이면 실용화가 가능하므로 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다.

5. 응답시간

응답시간은 Fig. 13과 같이 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak값이 63%가 될 때까지의 오름시간(rise

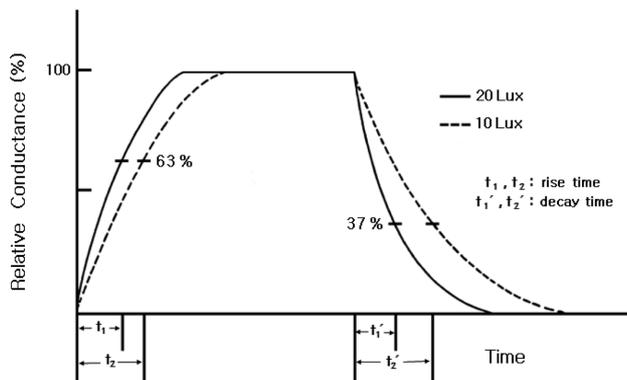


Fig. 13. Rise time and decay time.

Table 5
Response time of MnAl₂S₄ cell

Sample	10 lx	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
MnAl ₂ S ₄ : Mn	26.7	27.9
MnAl ₂ S ₄ : Al	21.7	14.8
MnAl ₂ S ₄ : S	14.8	12.1
MnAl ₂ S ₄ : Air	17.9	16.9
MnAl ₂ S ₄ : Vacuum	36.5	27.3

time)과 빛이 제거된 후 peak 값의 37%로 감소하는데 걸리는 내림시간(decay time)으로 구분한다. 이때 내림시간(decay time)을 운반자(carrier)의 수명이라 한다. 광전도 셀에 10 lx의 빛을 쬐일 때 Table 5에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 S 증기분위기에서 열처리한 셀로 오름시간은 12.4 ms, 내림시간은 10.7 ms였으며 그 다음으로 공기분위기, Al 증기분위기, Mn 증기분위기, 진공분위기 순서로 점차 느렸다. 응답시간은 오름시간과 내림시간 모두가 20 ms 이내 정도면 실용화가 가능한데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계된다.

6. 결론

MnAl₂S₄ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과, MnAl₂S₄ 박막은 (009)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 630°C일 때였고, 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) - αT/T + β에서 E_g(0)는 3.7920 eV이고 α는 5.2729×10^{-4} eV/K, β는 786 K임을 확인하였다.

MnAl₂S₄ 단결정 박막의 응용소자인 photocell로 사용할 수 있는 pc/dc 값이 가장 큰 광전도셀은 S 증기분위기에서 열처리한 셀로 1.10×10^7 이었으며, 광전도셀의 감도(sensitivity)도 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.93으로 가장 좋았다. 또한 최대 허용소비전력(MAPD) 값도 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 316 mW로 가장 좋았으며, S 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답시간은 오름시간 14.8 ms, 내림시간 12.1 ms로 가장 빠르게 나타나, MnAl₂S₄ 단결정 박막을 S 분위기에서 290°C로 30분 열처리한 photocell이 상용화가 가능할 것으로 여겨진다.

감사의 글

“이 논문은 2014학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음”.

References

- [1] A. Khan and A. Brito, “Crystallographic and luminescent characterizations of blue-emitting $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ electroluminescent thin films”, *J. Cryst. Growth* 69 (1984) 241.
- [2] T.Y. Park, M.S. Jin, S.H. Choe, J.M. Goh and W.T. Kim, “Photoluminescence spectra of undoped and Sm^{3+} -doped BaAl_2S_4 and BaAl_2Se_4 single crystals”, *Journal of Applied Physics* 86(6) (1999) 3478.
- [3] T.H. Bang, B.N. Park, M.S. Jin and W.T. Kim, “Bright blue electroluminescence of $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^+$ thin films by sputtering”, *Semicond. Sci.* 11 (1996) 1159.
- [4] J. Luengo and N.V. Joshi, “ $\text{MnAl}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ heterojunction photovoltaic detectors”, *Materials Letters* 26 (1996) 47.
- [5] J. Filipowicz, N. Romeo and L. Tarricone, “Influence of Y-irradiation on the optical and electrical properties of MnAl_2S_4 films”, *Radiat. Phys. Chem.* 50(2) (1999) 175.
- [6] A.A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud and E.I. terukov, “Radiative recombination in MnAl_2S_4 ”, *Semiconductors* 37 (2003) 432.
- [7] T.A. Hendia and L.I. Soliman, “Optical absorption behavior of evaporated MnAl_2S_4 thin films”, *Thin Solid Films* 261 (1955) 322.
- [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 (2008) 2717.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, “Heterojunction formation in $(\text{Cd,Zn})\text{S}/\text{MnAl}_2\text{S}_4$ ternary solar cells”, *J. Crystal Growth* 24/25 (1974) 386.
- [10] B.D. Cullity, “Elements of X-ray diffractions”, (Caddson-Wesley, New York, 1985), Chap. 11.
- [11] M. Yokota, Y. Syono and S. Minomura, “Analysis of the electrical and luminescent properties of MnAl_2S_4 ”, *J. solid State Chem.* 3 (1971) 520.
- [12] S.H. You, K.J. Hong, T.S. Jeong, K.Y. Lim and C.J. Youn, “Growth and photocurrent characteristics of the photoconductive MnAl_2S_4 layers grown by hot wall epitaxy method”, *J. Crystal Growth* 146 (2014) 116.
- [13] Y.P. Varshni, “Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe ”, *Physica.* 34 (1967) 149.