creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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]I804:24011-200000276179

2014年 8月

敎育學碩士(物理敎育)學位論文

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장과 광전도 특성

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金 湊 娟

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장과 광전도 특성

Growth and optical conductivity properties for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film by hot wall epitaxy method

2014年 8月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金 湊 娟

Collection @ chosun

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장과 광전도 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　4月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金　湊　娟

Collection @ chosun

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 상열 印

審査委員 朝鮮大學校 敎授 유상하 印

審査委員 朝鮮大學校 敎授 [illegible] 印

2014年 6月

朝鮮大學校 敎育大學院

dCollection @ chosun

목 차

ABSTRACT
Ⅰ. 서 론 ---------- 1

Ⅱ. 이 론 ---------- 2
A. 구조적 특성 ---------- 2
B. Hall 효과 ---------- 5
C. 광전도도 ---------- 8

Ⅲ. 실험 및 측정 ---------- 11
A. $BaIn_2Se_4$ 다결정 합성 ---------- 11
B. HWE에 의한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장 ---------- 12
C. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 열처리 조건 ---------- 13
D. 광전류(Photocurrent)측정 ---------- 14

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 ---------- 15
A. $BaIn_2Se_4$ 다결정의 결정구조 과 격자상수 ---------- 15
B. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면 ---------- 18
C. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비 ---------- 21
D. Hall 효과 ---------- 22

Collection @ chosun

E. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 에너지 밴드갭 24
F. 광전도 셀 특성 ---------- 27
1. 감도(γ) ---------- 27
2. 최대허용소비전력(MAPD) ---------- 29
3. pc/dc ---------- 30
4. 응답시간 ---------- 31

V. 결 론 ---------- 33

References ---------- 34

dCollection @ chosun

List of Tables

Table 1. Annealing condition. ---------- 13

Table 2. EDS data of $BaIn_2Se_4$ polycrystal and single crystal thin film. ---------- 21

Table 3. Energy gap according to temperature variation of the single crystal thin film. ---------- 25

Table 4. pc/dc of the $BaIn_2Se_4$ cell annealed in Ba, In, Se air and vacuum. (light intensity : 3,000 lx) ---------- 30

Table 5. Response time of $BaIn_2Se_4$ cell. ---------- 31

dCollection @ chosun

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. ---------- 7

Fig. 4. Horizontal furnace for synthesis of $BaIn_2Se_4$ polycrystal. ---------- 11

Fig. 5. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system. ---------- 12

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of $BaIn_2Se_4$ polycrystal. ---------- 15

Fig. 7. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$ ---------- 16

Fig. 8. Extrapolation of measurement lattice parameter b_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$ ---------- 16

Fig. 9. Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$ ---------- 17

Fig. 10. Double crystal X-ray rocking curve of $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. ---------- 19

Fig. 11. XRD $\omega-2\theta$ scans of the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions. ---------- 20

Fig. 12. Temperature dependence of mobility for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. ---------- 23

dCollection @ chosun

Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. ---------- 23

Fig. 14. Optical absorption spectra according to temperature variation of the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. ---------- 24

Fig. 15. Relation between the incident photons energy hv and the $(\alpha hv)^2$ in the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. ---------- 25

Fig. 16. Temperature dependence of energy gap in the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation) ---------- 26

Fig. 17. The characteristic of cell resistance in the illumination of $BaIn_2Se_4$ cell. (a) vacuum (b) Se (c) In (d) air and (e) Ba ------- 28

Fig. 18. Illumination current vs voltage characteristics $BaIn_2Se_4$ cell of annealed in Se vapour. ---------- 29

Fig. 19. Rise time and decay time. ---------- 32

dCollection @ chosun

요 약

수평 전기로에서 $BaIn_2Se_4$ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막을 반절연성 GaAs (100)기판에 성장시켰다. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 620 ℃, 기판의 온도 400 ℃였고 성장 속도는 0.5㎛/hr였다. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 결정성의 조사에서 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 212 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293K에서 각각 8.51×10^{17} /cm^3, 273 cm^2/V・s였다. $BaIn_2Se_4$/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$E_g(T) = 2.6261$ eV $- (4.9825 \times 10^{-3}$ eV/K$)T^2/(T + 558$ K) 이었다. $BaIn_2Se_4$단결정 박막의 응용소자인 photocell로 사용할 수 있는 pc/dc 값이 가장 큰 광전도셀은 Se 증기분위기에서 열처리한 셀로 1.15×10^7 이었으며, 광전도셀의 감도(sensitivity)도 Se 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.95로 가장 좋았다. 또한 최대 허용소비전력(MAPD)값도 Se 증기분위기에서 열처리한 셀이 328 mW로 가장 좋았으며, Se 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답시간은 오름시간 12.4 ms, 내림시간 10.7 ms로 가장 빠르게 나타나, $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막을 Se 분위기에서 480 ℃로 30분 열처리한 photocell이 상용화가 가능할 것으로 여겨진다.

dCollection @ chosun

ABSTRACT

Growth and optical conductivity properties for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film by hot wall epitaxy method

Kim Juyeon

Adviser : Prof. Hong Kwang-joon Ph.D

Major in Physics Education

Graduate School of Education,

Chosun University

A stoichiometric mixture of evaporating materials for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, $BaIn_2Se_4$ 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 620℃ and 400℃, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of $BaIn_2Se_4$ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are 8.94×10^{17} cm^{-3} and 343 $cm^2/v\cdot s$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the $BaIn_2Se_4$ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.6261\ eV - (4.9825 \times 10^{-3}\ eV/K)T^2/(T + 558\ K)$. In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity(γ), the ratio of photocurrent to darkcurrent(pc/dc), maximum allowable power dissipation (MAPD) and response time. The results indicated that the

dCollection @ chosun

photoconductive characteristic were the best for the samples annealed in Se vapour compare with in Ba, In, air and vacuum vapour. Then we obtained the sensitivity of 0.95, the value of pc/dc of 1.15×10^{7}, the MAPD of 328 mW, and the rise and decay time of 12.4 ms and 10.7 ms, respectively.

dCollection @ chosun

Ⅰ. 서 론

$BaIn_2Se_4$는 Ⅱ-$Ⅲ_2$-$Ⅵ_4$ 족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.12 eV 인 직접 천이형 반도체[1-3]이어서 태양전지[4], 광전 메모리 소자[5], 광전도 소자[6], LED(light emitting diode)[7]등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. $BaIn_2Se_4$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 응축되어 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 $BaIn_2Se_4$다결정을 합성하였다. 합성된 $BaIn_2Se_4$다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어를 성장시켰다. 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 최적 성장조건을 알아보았다. 또한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막을 광센서로 이용하기 위해 시료를 공기, Ba, In, Se 분위기에서 열처리하여 sensitivity(γ), photocurrent(pc)와 darkcurrnet(dc)비, maximum allowable power dissipation(MAPD), response time을 측정하여 photosensor 로의 응용성을 알아보았다.

dCollection @ chosun

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]. $BaIn_2Se_4$ 박막의 격자상수는 GaAs보다 크며 Asai[11]에 의하면, 이종 에피텍셜(heteroepitaxial) 박막은 박막과 기판사이의 격자부정합과 열팽창 계수의 차이로 인해 변형되는 것으로 알려져 있다. $BaIn_2Se_4$와 GaAs의 격자상수는 각각 5.615 Å과 5.653 Å으로 격자부정합은 2.28 %이고 GaAs와 $BaIn_2Se_4$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]. Fig. 2에 dislocation에 대해 나타내었다. 성장된 박막의 방향이 (100)일 경우 이 박막의 strain[14]는

dCollection @ chosun

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

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 열처리함으로써[16] 감소한다.

dCollection @ chosun

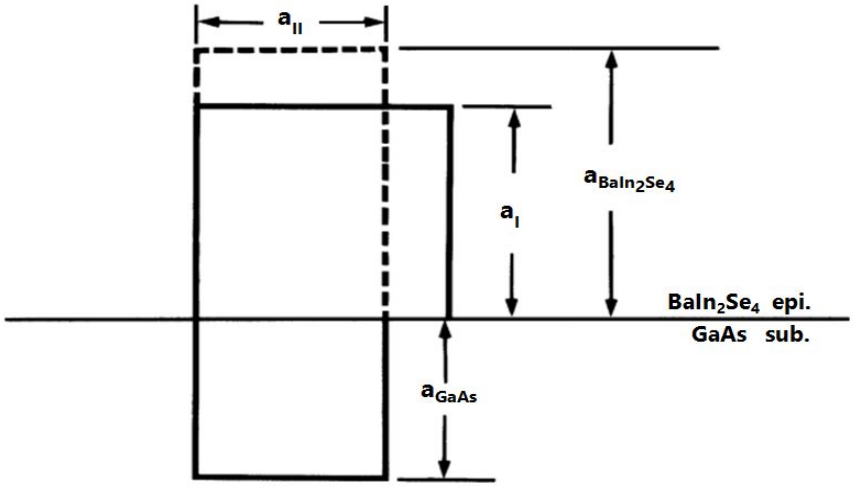

Fig. 1. Strain of lattice constant.

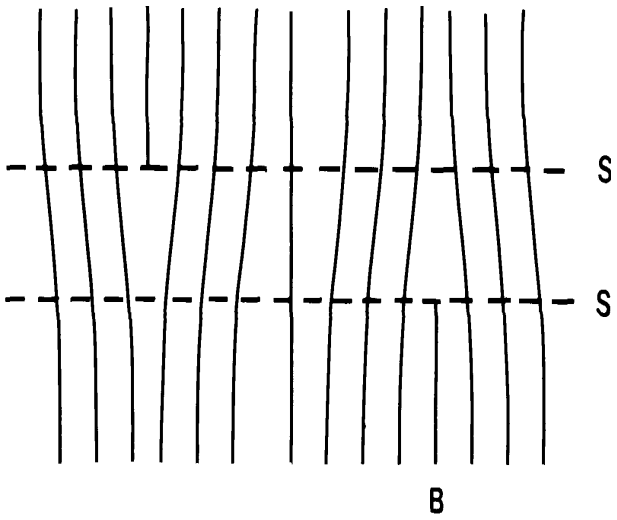

Fig. 2. Formation of electric potential.

dCollection @ chosun

B. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 Keithley 사의 Hall 효과 측정 장치를 사용하여 van der Pauw 방법[17-18]으로 측정하였다. Fig. 3과 같이 임의의 영역을 따라 연속적으로 접점 A, B, C, D 를 갖는 평평한 시료를 생각해 보자. A와 B점을 통해서 흐르는 전류당 접점 D와 C 사이의 전압차를 $V_D - V_C$라 할 때 저항을 $R_{AB,CD}$ 라하고, $R_{BC,DA}$도 같은 방법으로 측정된 저항이라 하자. 그러면 비저항 ρ는

$$\rho = \frac{d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \tag{3}$$

와 같이 쓸 수 있다. 이때 d는 시료의 두께이고, f는 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$의 비에 관계되는 무차원의 양이다[19-20]. 여기서 $R_{AB,CD}$를 R_a, $R_{BC,DA}$를 R_b, 그리고 V_D-V_C를 V_2-V_1이라 하면 Fig. 3의 (a)에 대한 저항 R_a[21]는

$$R_a = \frac{V_2 - V_1}{I} \tag{4}$$

이며, 같은 방법으로 R_b도 정의 할 수 있다. 그리고 I는 시료에 흘려준 전류이다. Hall 이동도 μ는 $m^2/V \cdot sec$로 나타내며

$$\mu = 10^8 (\Delta R_e d / B\rho) \tag{5}$$

로 계산된다. B는 시료에 걸어준 자기장이며, ΔR_e는 Fig. 3의 (e)에서 시료에 수직하게 자기장을 걸어주었을 때 변화하는 저항값이다. 또한 자유전자밀도 n은 단위체적당(m^3) 전자들의 수이며

dCollection @ chosun

$$n = \frac{1}{\rho e \mu} \tag{6}$$

이다. n값을 온도 T의 함수로 측정한다면 이 값은 자유전자밀도의 온도의존성에서의 다음 식과 관계된다.

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{2} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \tag{7}$$

$$N_C = 1.527 \times 10^{20} \left(\frac{m^*}{m} \frac{T}{1000}\right)^{3/2} \tag{8}$$

여기서 N_D는 주개농도, N_A는 받개농도이다. 한편 Fig. 3에서 여섯 곳의 측정은 필수적이며 실제로 이들의 평균값을 취한다.

dCollection @ chosun

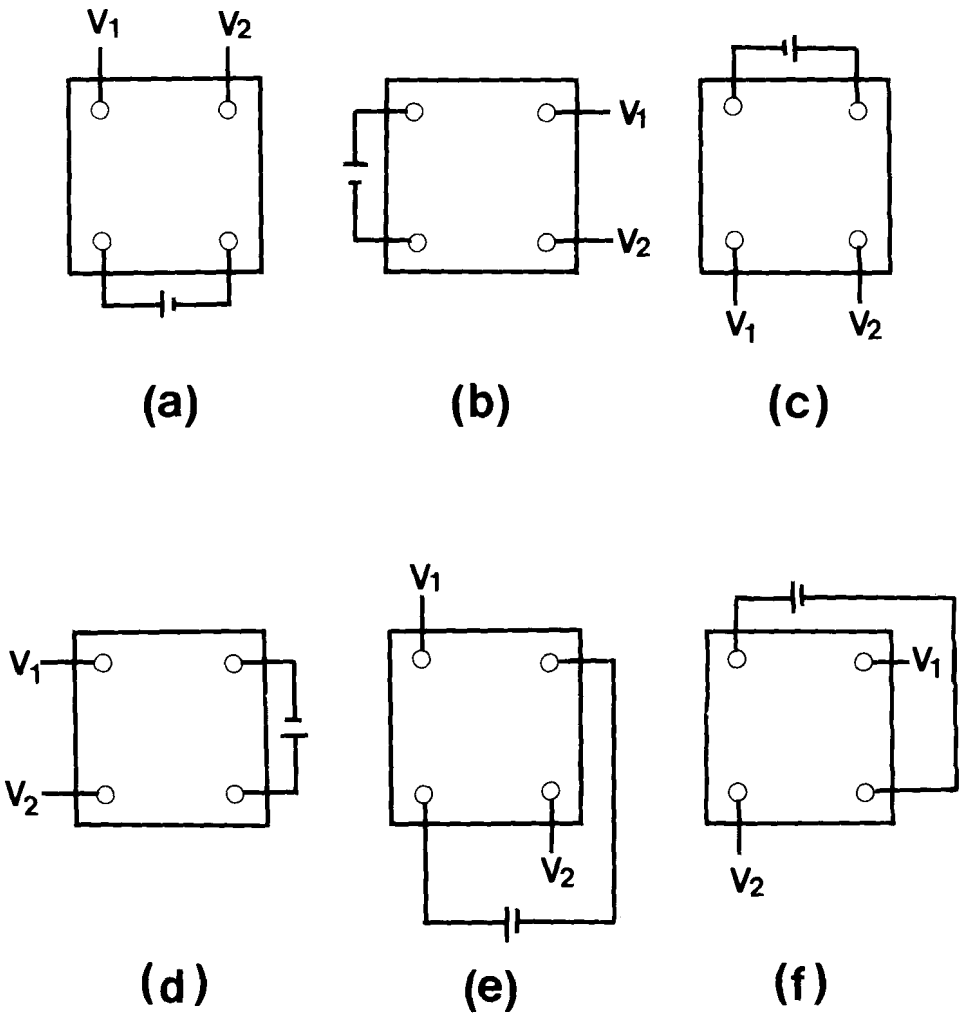

Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking van der Pauw transport data configuration (a)-(d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage.

dCollection @ chosun

C. 광전도도

진성 광전도체의 전기전도도(σ)는 다음과 같다.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \tag{9}$$

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

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \tag{10}$$

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

$$\sigma_{ph} = e(n_0 + \Delta n)\mu_n + e(p_0 + \Delta p)\mu_p \tag{11}$$

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

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 + e(\mu_n + \mu_p)\Delta n \tag{12}$$

dCollection @ chosun

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

$$\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\sigma_0} = \frac{\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p}{n_0\mu_n + p_0\mu_p} \tag{13}$$

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

$$\Delta n = f\tau_n \tag{14}$$

$$\Delta p = f\tau_p \tag{15}$$

이 될 것이다. 따라서 광전도도는

$$\Delta\sigma_{ph} = ef(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \tag{16}$$

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

$$\sigma = ne\mu_n \tag{17}$$

광을 조사해서 전도도가 $\Delta\sigma$로 변했다면

$$\Delta\sigma = \Delta ne\mu_n + ne\Delta\mu_n \tag{18}$$

dCollection @ chosun

로 쓸 수 있고 운반자의 농도 n은

$$n = f\tau \tag{19}$$

로 쓸 수 있고 광을 조사하게 되면 운반자 농도는

$$\Delta n = \Delta f\tau + f\Delta\tau \tag{20}$$

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

$$\Delta\sigma = e\mu_n\tau\Delta f + e\mu_n f\Delta\tau + ef\tau\Delta\mu_n \tag{21}$$

이다. 이와 같이 빛을 조사하였을 때 광전도도의 변화는 (21)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.

dCollection @ chosun

Ⅲ. 실험 및 측정

A. $BaIn_2Se_4$ 다결정 합성

성분원소인 Ba(Aldrich, 99.9%), In(Aldrich, 99.9999%), Se(Aldrich, 99.9999%)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6}torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 4의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 ℃로 올리면서 로 중심의 온도가 500 ℃에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 ℃로 온도를 올리기 시작하여 950 ℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 $BaIn_2Se_4$덩어리(ingot)를 제조하였다.

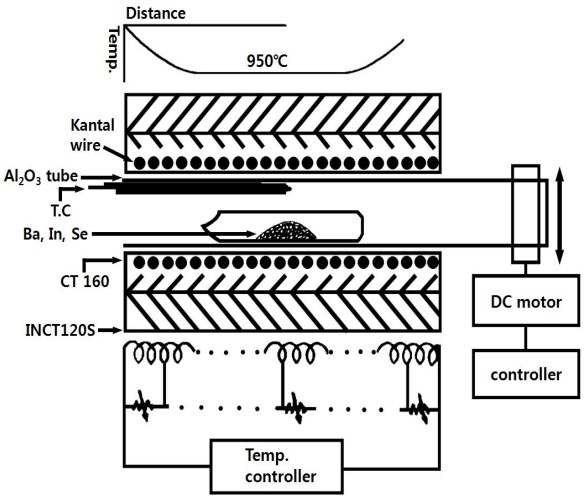

Fig. 4. Horizontal furnace for synthesis of $BaIn_2Se_4$ polycrystal.

dCollection @ chosun

B. HWE에 의한 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장

$BaIn_2Se_4$ 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 $BaIn_2Se_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막은 불순물을 제거하기 위해서 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6}torr로 배기시킨 후 0.5 ㎛/hr 성장 속도로 성장시켰다.

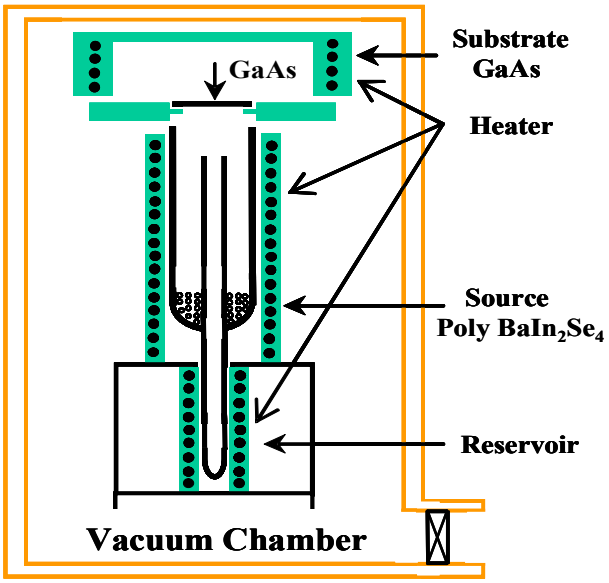

Fig. 5. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

dCollection @ chosun

C. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막을 Ba, In 과 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 광전도 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Ba 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ba 0.0015 g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 10^{-6} torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Ba 증기압을 10^{-6} torr로 유지하면서 650 ℃에서 1 시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해 In 0.0015 g을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압을 10^{-6} torr로 유지하면서 870 ℃로 1시간동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 0.0015 g을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10^{-6} torr로 유지하면서 480 ℃로 30 분 동안 열처리하였다. 이때 셀의 $BaIn_2Se_4$ 열처리 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing condition
$BaIn_2Se_4$: Ba	Ba 0.0015 g (650 ℃, 1 hr) Ba vapour Pressure : 10^{-6} torr
$BaIn_2Se_4$: In	In 0.0015 g (870 ℃, 1 hr) In vapour Pressure : 10^{-6} torr
$BaIn_2Se_4$: Se	Se 0.0015 g (480 ℃, 30 min) Se vapour Pressure : 10^{-6} torr

dCollection @ chosun

D. 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, 0.5m)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 직전 값이 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 조사 하였고, 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변화하는 오름시간(rise time)과 내림시간(decay time)의 변화를 측정하였다.

dCollection @ chosun

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰

A. $BaIn_2Se_4$ 다결정의 결정구조와 격자상수

합성된 $BaIn_2Se_4$ 다결정을 분말로 만들어 Fig. 6과 같이 측정된 X-ray 회절 무늬로 부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Committe on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 orthorhombic 으로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과 a_o=22.7162Å, b_o=22.4789Å과 c_o=13.5761Å 였다. 이 값은 Calvert, L.등[11], Klee등[12]이 보고한 격자 상수 a_o=22.71Å, b_o=22.47Å과 c_o=13.57Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.θ

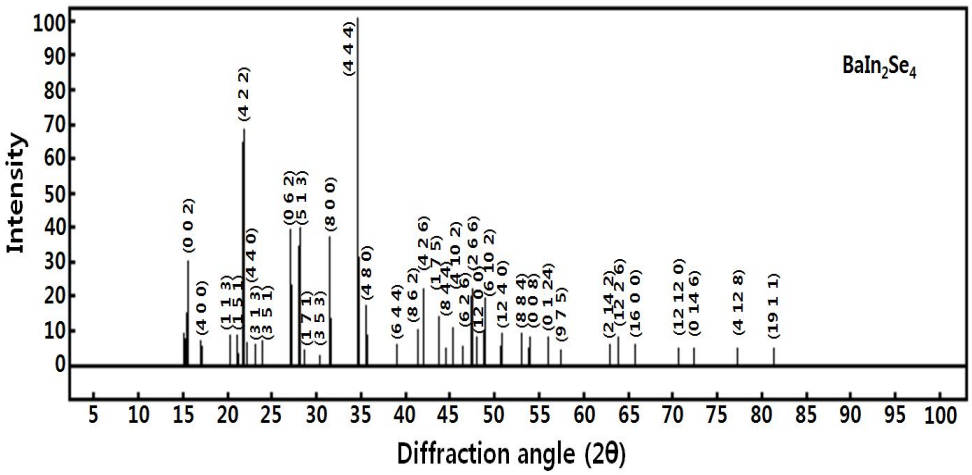

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of $BaIn_2Se_4$ polycrystal

dCollection @ chosun

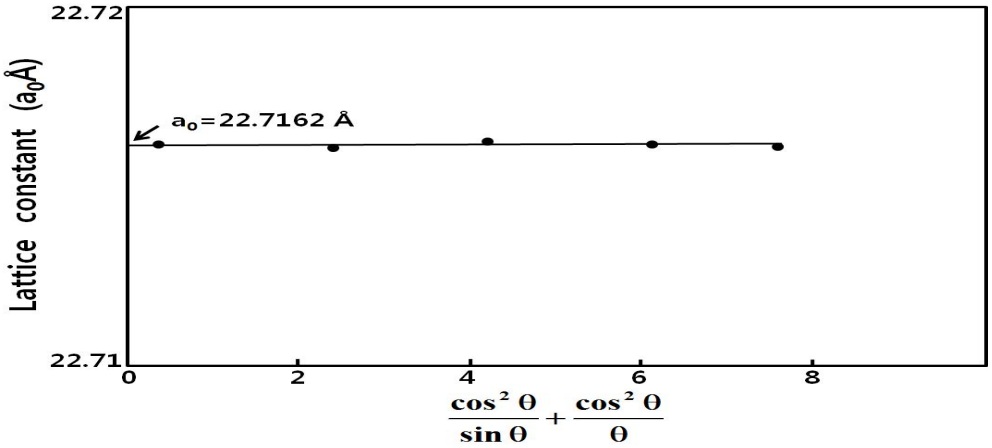

Fig. 7. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$

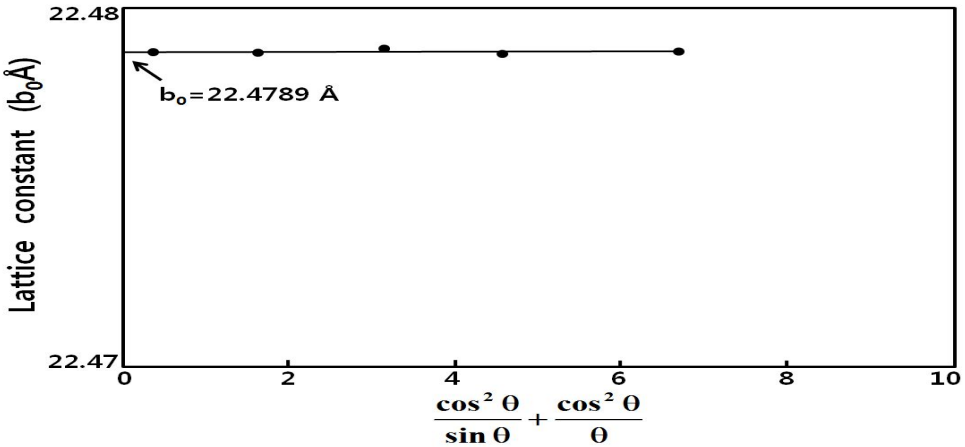

Fig. 8. Extrapolation of measurement lattice parameter b_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$

dCollection @ chosun

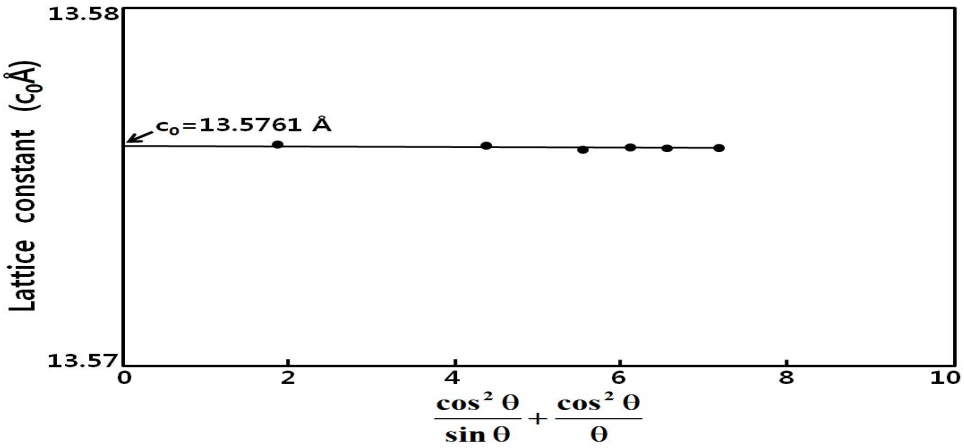

Fig. 9. Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2}{\theta}$

Collection @ chosun

B. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

HWE에 의한 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching한 후 580 ℃에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 620℃, 기판의 온도를 380~420℃로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 10에서 보는바와 같이 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC) 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 기판의 온도가 400 ℃일때 212 arcsec로 가장 작았다. $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 최적 성장조건은 증발원의 온도가 620 ℃, 기판의 온도가 400 ℃일 때임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5 시간 30분 성장된 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과 2.6 ㎛로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된 에피레이어의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD 측정을 하였으며, Fig. 10에 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 $BaIn_2Se_4$(444)면과 GaAs(400)면이며, 박막은 $BaIn_2Se_4$(444)면으로 성장되었음을 알았다. 또한, Fig. 11에서 보는 것처럼 $BaIn_2Se_4$(444)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고, $BaIn_2Se_4$(444)면의 2Θ 위치는 $BaIn_2Se_4$의 orthorhombic 구조를 갖는 면간 거리 34.65와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 에피레이어는 orthorhombic 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

dCollection @ chosun

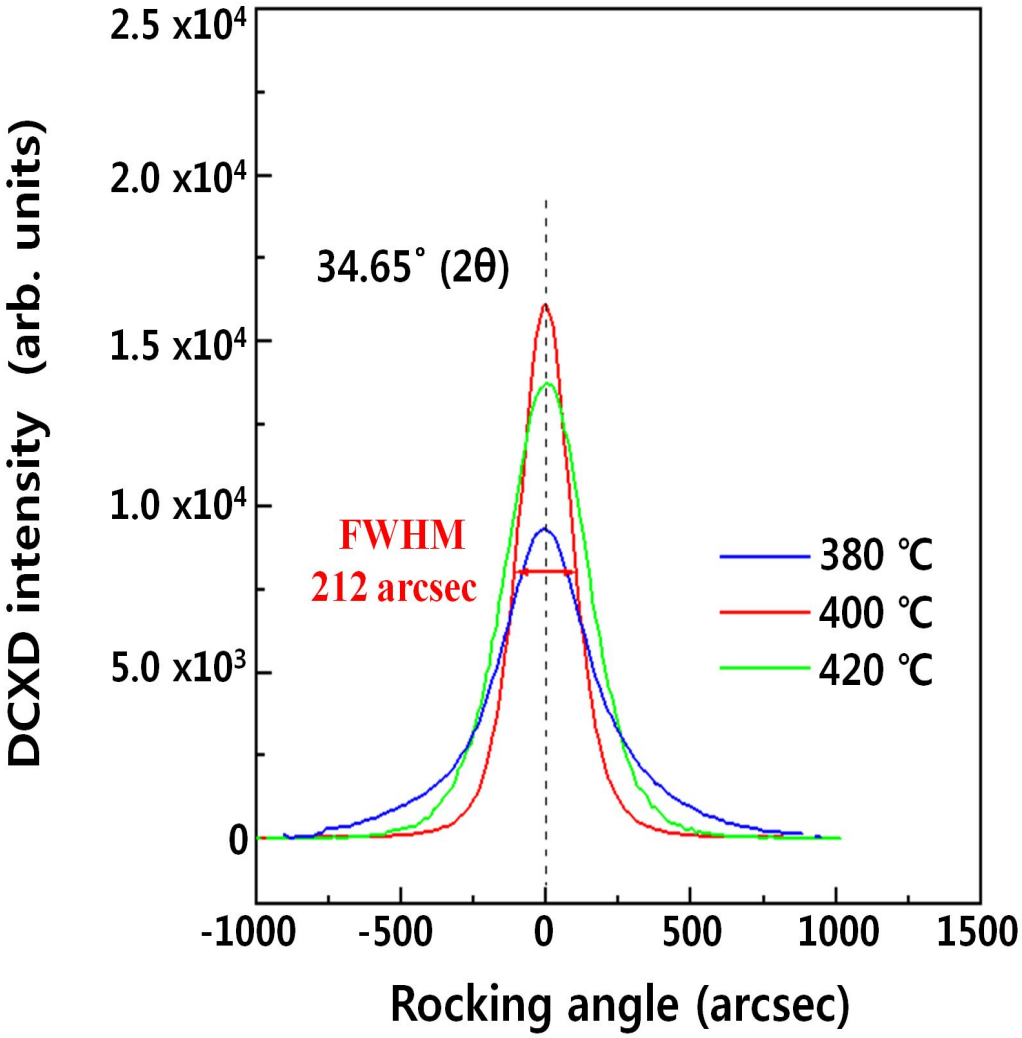

Fig. 10. Double crystal X-ray rocking curve of $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

Collection @ chosun

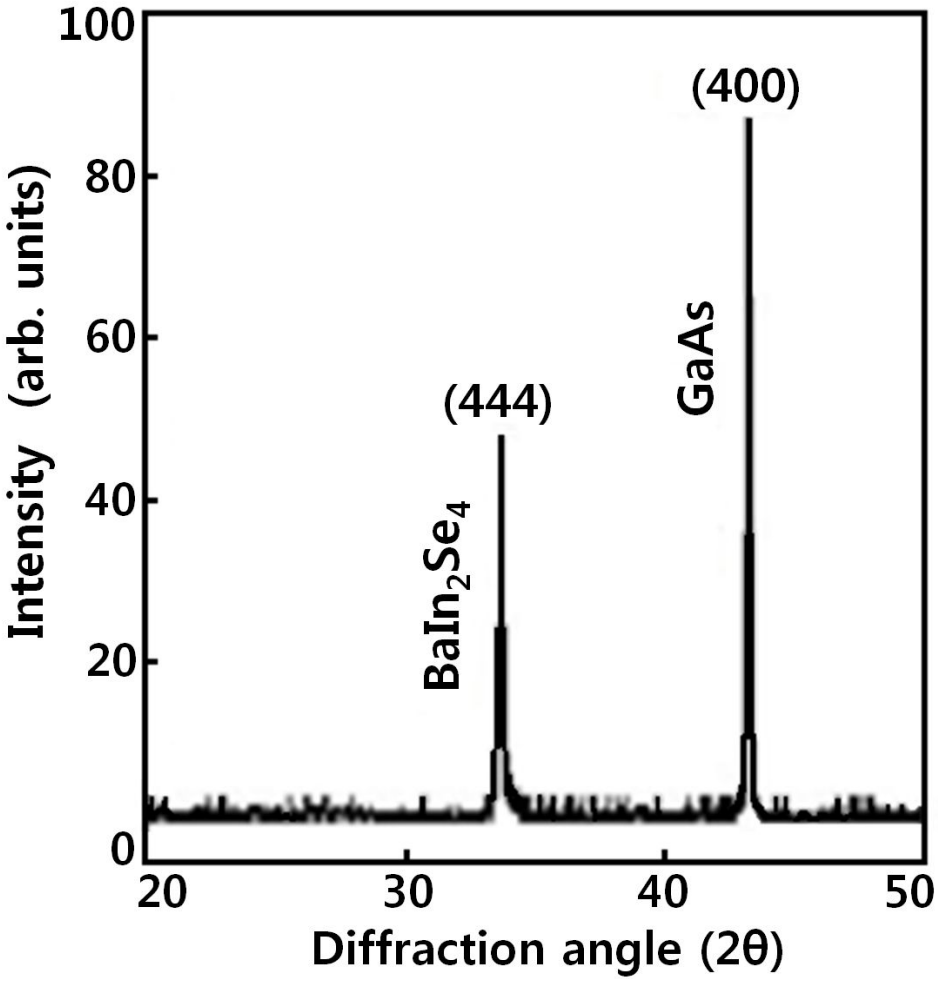

Fig. 11. XRD $\omega-2\theta$ scans of the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions.

Collection @ chosun

C. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

$BaIn_2Se_4$ 다결정과 에피레이어의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ba, In, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ba과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 에피레이어의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1 % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 2. EDS data of $BaIn_2Se_4$ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		single crystal thin film	
	Starting(wt%)	Growth(t%)	Starting(wt%)	Growth(wt%)
Ba	19.31	19.34	19.34	19.32
In	33.79	33.82	33.82	33.80
Se	46.90	46.84	46.84	46.88

dCollection @ chosun

D. Hall 효과

성장된 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어를 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 10 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 273cm^2/V·sec였으며, Fujita[13]의 결과와 같이 130 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K에서 130 K 까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential 을 방해하고 carrier 와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는 $T^{-2/3}$에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier 가 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier 는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화된 불순물의 합농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세화(domain)하지 못하다. 그러나 그것은 carrier 들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는 $T^{3/2}$에 비례한다. Carrier density는 온도 1/T 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 lnn값은 Fig. 14과 같다. 활성화 에너지 E_a는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ n로부터 Fig. 14의 기울기에서 구한 결과 141.8 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어는 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

dCollection @ chosun

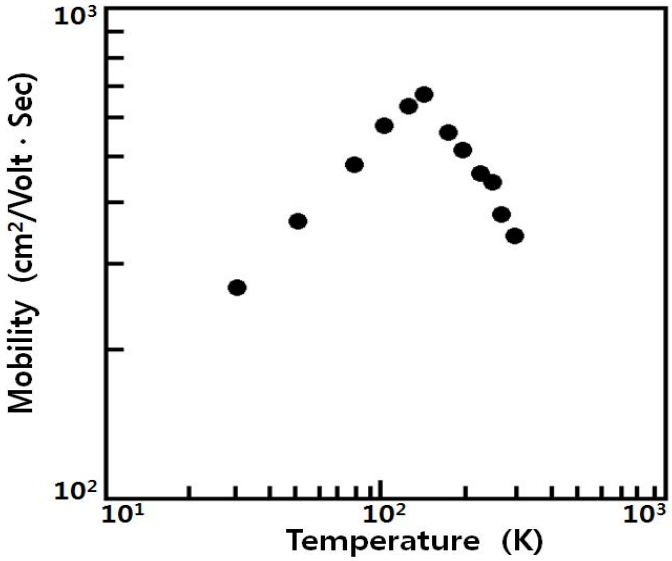

Fig. 12. Temperature dependence of mobility for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

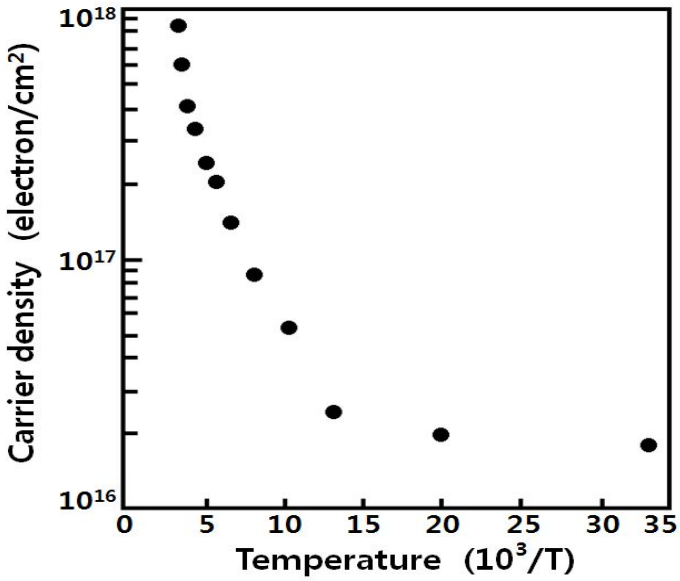

Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

dCollection @ chosun

E. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 에너지 밴드갭

$BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 15에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 Fig. 16에서 구한 에너지 갭을 Table 3에 모았다.

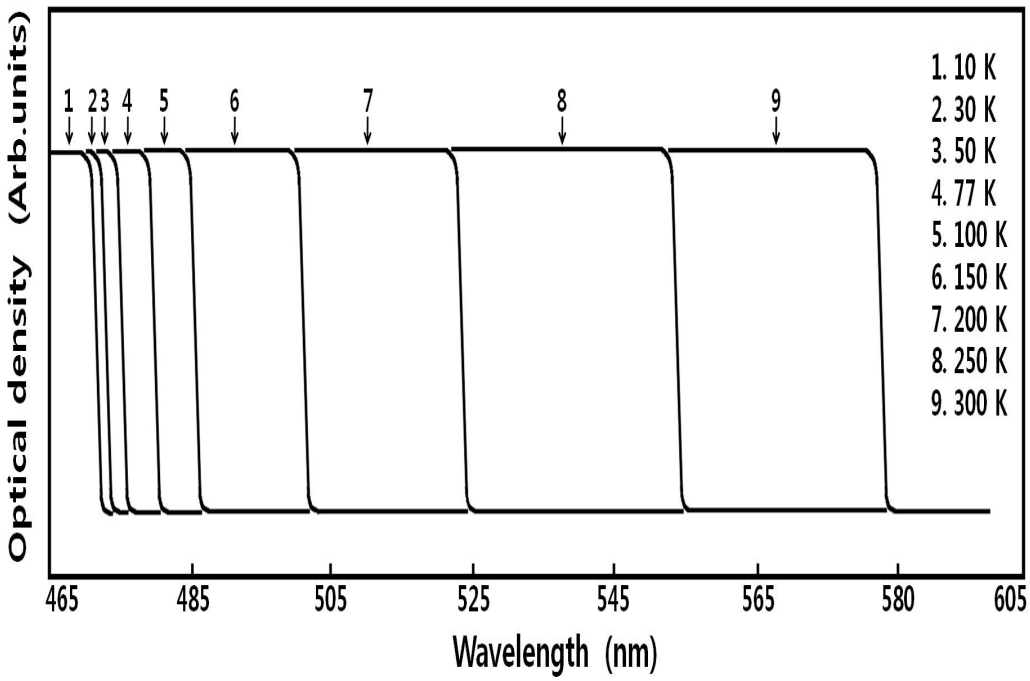

Fig. 14. Optical absorption spectra according to temperature variation of the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

dCollection @ chosun

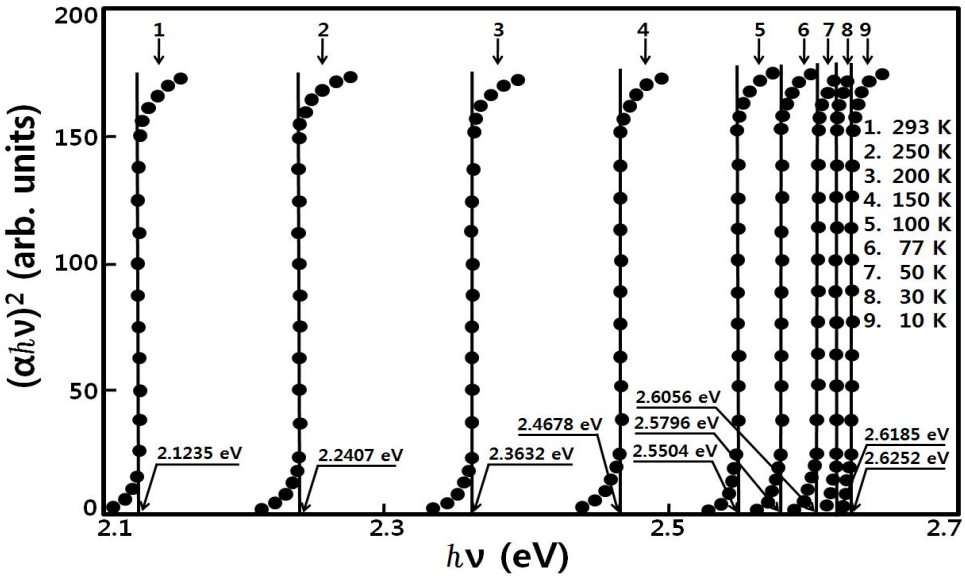

Fig. 15. Relation between the incident photons energy $h\nu$ and the $(\alpha h\nu)^2$ in the $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

Table 3. Energy gap according to temperature variation of the single crystal thin film.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	583.9	2.1235
250	553.3	2.2407
200	524.6	2.3632
150	502.4	2.4678
100	486.1	2.5504
77	480.6	2.5796
50	475.8	2.6056
30	473.5	2.6185
10	472.3	2.6252

dCollection @ chosun

Fig. 16은 $BaIn_2Se_4$ 에피레이어의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [14]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{22}$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, $E_g(0)$는 2.6261 eV이고 α는 4.9825 × 10^{-3}eV/K, β는 558 K이다.

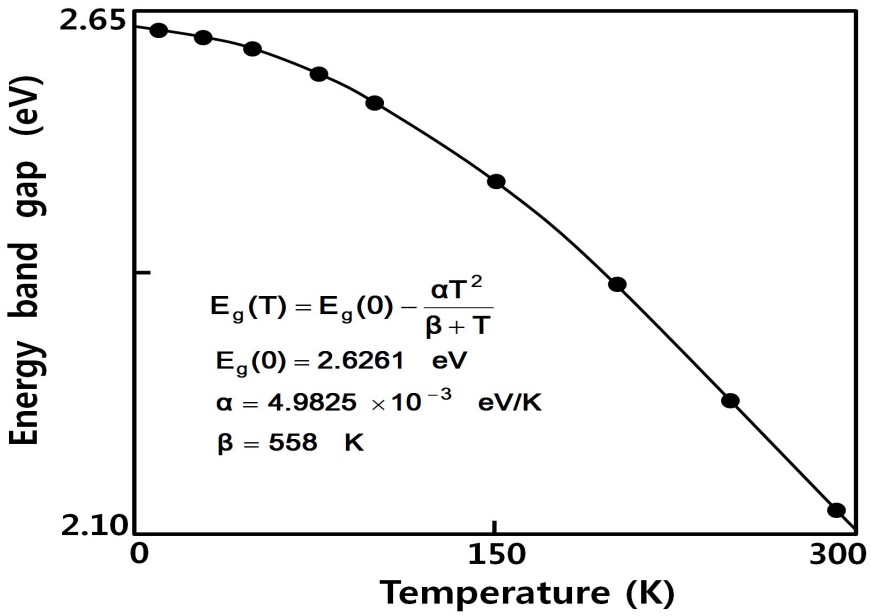

Fig. 16. Temperature dependence of energy gap in $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film.

(The solid line represents the fit to the Varshni equation)

Collection @ chosun

F. 광전도 셀 특성

1. 감도 (γ)

광전도 셀의 감도(sensitivity)는 광전도면에 입사하는 빛의 세기와 셀의 출력 사이의 관계이다. 감도는 빛을 쪼일 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

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan\theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10} \qquad (23)$$

로 나타낸다. 단, R_{10}와 $R_{1,000}$은 조도를 10 lx와 1,000 lx로 조사시켰을 때 셀 각각의 저항이다.

조명의 세기를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시키면서 측정한 셀의 저항 값들을 Fig. 18에 보였다. Fig. 18에서 (a) 진공분위기, (b) Se 증기 분위기, (c) In 증기 분위기, (d) 공기 분위기, (e) Ba 증기 분위기에서 열처리한 셀의 조도에 따른 저항의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 Ba, In, Se 증기 분위기 및 진공, 공기 분위기에서 열처리한 경우 각각 0.73, 0.79, 0.95, 0.23, 0.85 로 Se 증기분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.

dCollection @ chosun

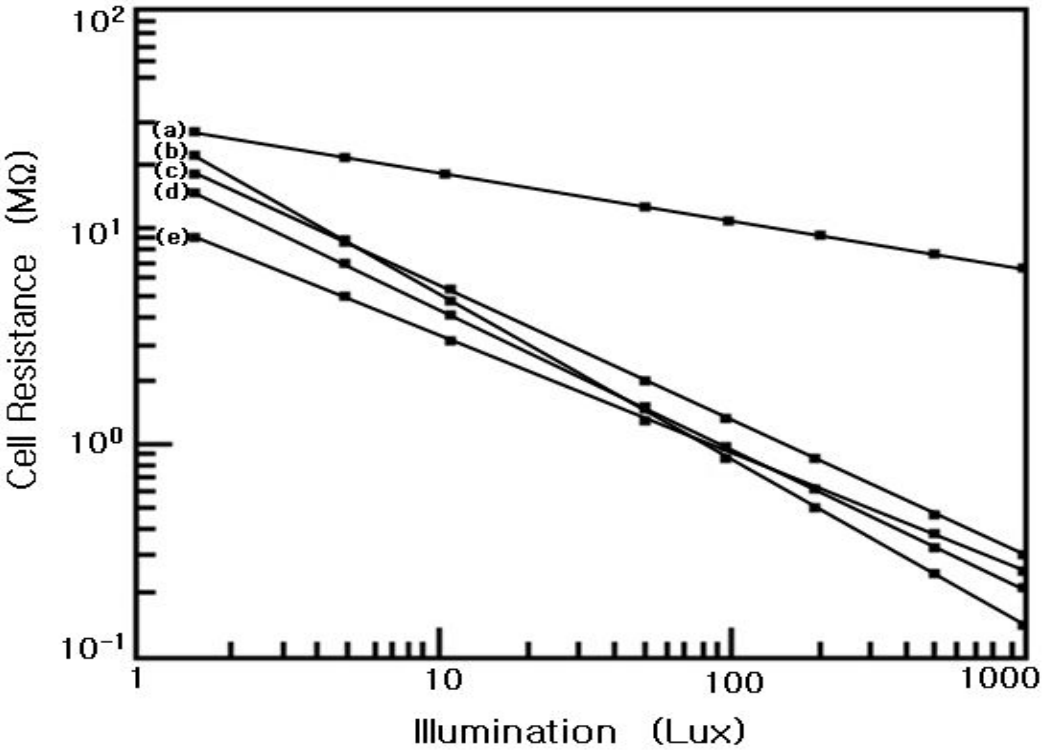

Fig. 17. The characteristic of cell resistance in the illumination of $BaIn_2Se_4$ cell. (a) vacuum (b) Se (c) In (d) air and (e) Ba

dCollection @ chosun

2. 최대 허용소비전력 (MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쪼이고 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. Se 증기분위기에서 열처리한 셀의 인가전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 Fig. 19에 보였다. Fig. 19에서 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 V이내에서 선형을 유지하여 최대 허용소비전력은 328 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Ba, In 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 셀의 최대 허용소비전력은 각각 103 mW, 191 mW, 238 mW, 27 mW로 Se 증기분위기에서 열처리한 셀의 MAPD가 가장 크게 나타났다. 소비전력이 크다는 것은 공급전압을 더 증가시켜도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 크다는 것을 의미한다.

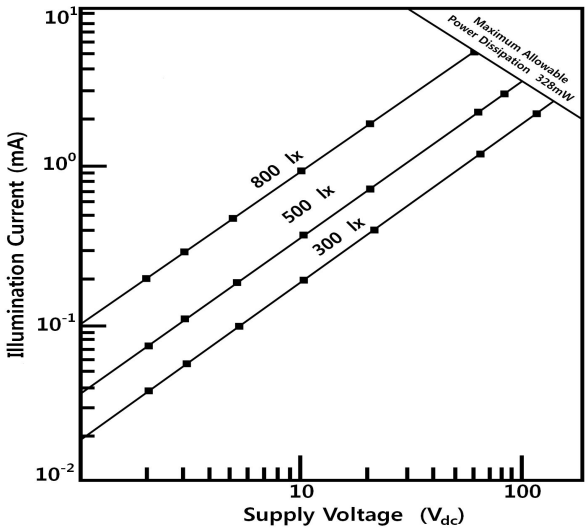

Fig. 18. Illumination current vs voltage characteristics $BaIn_2Se_4$ cell of annealed in Se vapour.

dCollection @ chosun

3. pc/dc

Ba, In, Se 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 Se 증기분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.15×10^{7}이었다. pc/dc가 10^{5} 이상이면 실용화가 가능하므로 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다.

Table 4. pc/dc of the $BaIn_2Se_4$ cell annealed in Ba, In, Se air and vacuum (light intensity : 3,000 lx)

sample	darkcurrent (A)	photocurrent (A)	ratio (pc/dc)
$BaIn_2Se_4$	1.24×10^{-3}	2.15×10^{-3}	1.73×10^{0}
$BaIn_2Se_4$: Air	7.83×10^{-6}	8.09×10^{-1}	1.03×10^{5}
$BaIn_2Se_4$: Vacuum	5.91×10^{-3}	2.13×10^{-1}	3.60×10^{1}
$BaIn_2Se_4$: Ba	6.38×10^{-5}	3.13×10^{-2}	4.91×10^{2}
$BaIn_2Se_4$: In	6.11×10^{-6}	1.52×10^{-1}	2.49×10^{4}
$BaIn_2Se_4$: Se	1.17×10^{-7}	1.35×10^{0}	1.15×10^{7}

dCollection @ chosun

4. 응답시간

응답시간은 Fig. 20과 같이 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak값이 63 %가 될 때까지의 오름시간(rise 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 쪼일 때 Table 5에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 Se 증기분위기에서 열처리한 셀로 오름시간은 12.4 ms, 내림시간은 10.7 ms 였으며 그 다음으로 공기분위기, In 증기분위기, Ba 증기분위기, 진공분위기 순서로 점차 느렸다. 응답시간은 오름시간과 내림시간 모두가 20 ms이내 정도면 실용화가 가능한데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계된다.

Table 5. Response time of $BaIn_2Se_4$ cell.

sample	10 lx	
	rise time (ms)	decay time (ms)
$BaIn_2Se_4$: Ba	23.5	25.6
$BaIn_2Se_4$: In	17.5	12.8
$BaIn_2Se_4$: Se	12.4	10.7
$BaIn_2Se_4$: Air	13.8	12.9
$BaIn_2Se_4$: Vacuum	32.4	23.8

dCollection @ chosun

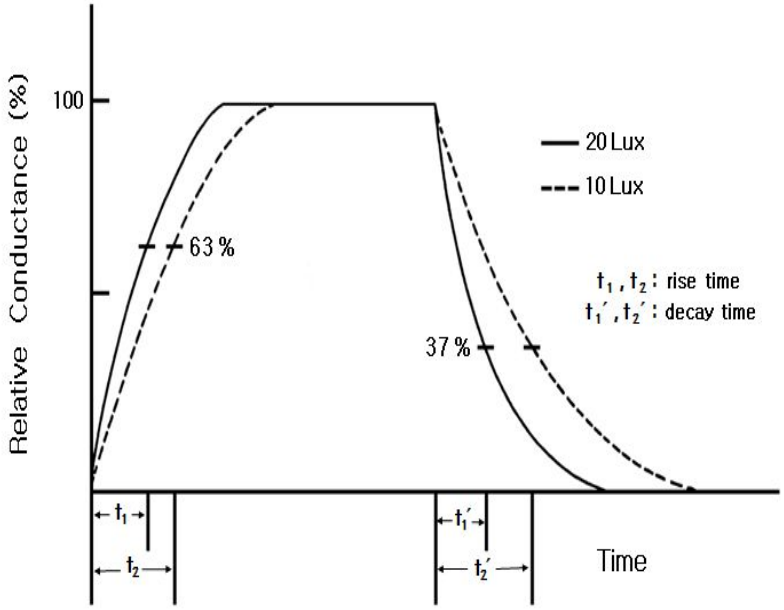

Fig. 19. Rise time and decay time.

dCollection @ chosun

V. 결　　론

$BaIn_2Se_4$ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, $BaIn_2Se_4$ 박막은 (444)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400 ℃, 증발원의 온도가 620 ℃ 일 때이었고, 이중 결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 212 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 8.51×10^{17} /cm^3, 273 cm^2/v·s인 n 형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며, ln n 과 온도 1/T에서 구한 활성화 에너지는 94.2 meV 였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T) = 2.6261$ eV $- (4.9825 \times 10^{-3}$ eV/K$)T^2/(T + 558$ K) 임을 확인하였다. $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막의 응용소자인 photocell로 사용할 수 있는 pc/dc 값이 가장 큰 광전도셀은 Se 증기분위기에서 열처리한 셀로 1.15×10^7 이었으며, 광전도셀의 감도(sensitivity)도 Se 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.95로 가장 좋았다. 또한 최대 허용소비전력(MAPD)값도 Se 증기분위기에서 열처리한 셀이 328 mW로 가장 좋았으며, Se 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답시간은 오름시간 12.4 ms, 내림시간 10.7 ms로 가장 빠르게 나타나, $BaIn_2Se_4$ 단결정 박막을 Se 분위기에서 480 ℃로 30분 열처리한 photocell이 상용화가 가능할 것으로 여겨진다.

dCollection @ chosun

Reference

[1]. B. Eisenmann, M. Jakowski, W. Klee, and H. Schafer, “Preparation and properties of spray deposited $BaIn_2Se_4$ nanocrystalline thin films", Rev. Chim. Min., vol.20, pp.255-258, 1983.

[2]. W. Klee and H.Schafer, “Combined infrared and Ramman Study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals", Z.Anorg. Allg. Chem., vol. 479, pp.125-128, 1981.

[3]. S. A. Park, M. Y. Kim, W. T. Kim, M. S. Jin, S. H. Choe, K. H. Park and D. T.Kim, "Photoluminescence spectra of undoped and Sm3+-doped $BaIn_2Se_4$ single crystals", J.Mater.Res., vol. 17, no.8, pp.2147-2152, 2002.

[4]. S. P. Yadav, P. S. Shinde, K . Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "photoelectrochemical properties of spray deposited n-$BaIn_2Se_4$ thin film", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 92, pp.453-456, 2008.

[5]. J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, "Influence of Y -Irradiation on the optical and Electrical Properties of $BaIn_2Se_4$ films", Radiat.Phys.Chem., vol.50, no.2, pp.175-177, 1999.

[6]. A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud, E. I. terukov, "Radiative Recombination in $BaIn_2Se_4$" Semiconductors, vol.37, pp.432-435, 2003.

[7]. T. A. Hendia and L .I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated $BaIn_2Se_4$ thin films", ThinSolidFilms, vol.261, pp.322-327, 1955.

dCollection @ chosun

[8]. K. J. Hong, T. S. Jeong and S. H. You,"Structural and optical of $CuGaSe_2$ layers grown by hot wall epitaxy"J.CrystalGrowth, vol.310, pp.2717-2723, 2008.

[9]. P. Korczak and C. B. Staff, “Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/$BaIn_2Se_4$ ternarysolarcells”, J. Crystal Growth, vol. 24/25, pp.386-389, 1974.

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

[11]. J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, “Influence of Y-Irradiation on the optical and Electrical Properties of $BaIn_2Se_4$ films", Radiat. Phys. Chem., vol.50, no.2, pp.175-178, 1999.

[12] W. Klee, W. Schaefer, H. “photoelectrochemical properties of spray deposited n- $BaIn_2Se_4$ thin film", Rev. Chim. Miner. 16, 465, 1979.

[13]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature", J. Phys. Soc., vol.20, pp.109-111, 1965.

[14]. Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe2+ in ZnSe",Physica., vol.34, pp.149-152, 1967.

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

dCollection @ chosun

[16]. J.Hopfield. "$BaIn_2Se_4$/CdSheterojunctionphotovoltaicdetectors", J.Phys.Chem.Solids, vol.15, pp.97-100, 1960.

[17]. J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel," Analysis of the electrical and luminescent properties of $BaIn_2Se_4$" ,Phys. Rev., vol.9, no,4, pp.1719-1722, 1974.

[18]. J .J. Bang, H. J. Kim H. S. Park, J. W. Kang and K .J. Hong, "Effect of thermal annealing for $BaIn_2Se_4$ single crystal thin film grown by hot wall epitaxy", Journal of sensor science and technology, vol.23, no.1, pp.51-57, 2014.

dCollection @ chosun