

α -In₂Se₃ 단결정의 전기전도도 특성 연구

Electrical Conductivity Properties of the α -In₂Se₃ Single Crystal

김형곤*, 김남오**, 이우선***
(Hyung-Gon Kim*, Nam-Oh Kim**, Woo-Sun Lee***)

Abstract

Electrical properties of the α -In₂Se₃ single crystals grown by use of the Bridgman technique were examined in the transition temperature range between α -phase and β -phase. α -In₂Se₃ single crystal has the rhombohedral structure and lattice constants are a=4.025 Å, c=28.771 Å in c-axis. The transition temperatures of the stoichiometric α -In₂Se₃ single crystal is 198.8°C according to the specimens. The temperature of $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition decreased but the temperature of $\beta \rightarrow \alpha$ phase transition increased as the number of heating-cooling cycle increased.

Key Words : α -In₂Se₃, Single Crystal, Phase Transition, Bridgman Technique, Rhombohedral, Conductivity

1. 서 론

층상(Layered) 구조를 갖는 A₂B₃(A=III, B=VI)족 화합물 반도체층 α -In₂Se₃은 전기전도도가 크고, 상온에서 1.36[eV]의 에너지 갭을 갖기 때문에 고용체(solid solution) electrodes, 근 적외선 검출기, photovoltaic solar cell[1]과 ionic battery[2]로서의 활용 가능성이 크나 아직 많은 연구가 되어 있지 않은 물질중의 하나이다[3-6]. α -In₂Se₃는 양이온 자리의 2/3만이 채워져 있고 1/3은 vacancy로 남아 있는 진성결함 반도체이다. 이 진성 결함은 전류 운반자와 포논(phonons) 및 산란에 영향을 미치고 In₂Se₃의 열적 그리고 전기적 특성에 특이한 영향을 미치게 된다[7]. In₂Se₃은 최소한 α , β , γ -phase의 세 가지 결정구조를 갖고 있으며[8], 전기전도가 큰 α -phase

는 육면체 또는 능면체 구조를 제작조건에 따라 결정되어진다. 또한, 200°C에서 진성 반도체의 전도형태를 갖고, wurtzite 형태의 육면체 구조를 갖는 β -phase로 상전이 된다[3]. 그러므로 결정 구조와 화학량론적(stoichiometry)으로 제어하기가 대단히 어렵다. 그러나 외부 불순물을 첨가할 때 안정된 상(phase)을 가질 수 있기 때문에[9] 디바이스 응용을 위해 불순물을 첨가하여 안정된 상을 갖으며, 전기적 특성이 양호하고 불순물을 첨가하지 않는 상태의 광학적 특성을 유지하는 결정성장이 필요하다. 본 연구에서는 α -In₂Se₃의 물성변화를 규명하기 위한 기초 연구로 α -In₂Se₃의 단결정에 Se(5mole%), In(5mole%)를 과잉 첨가하여 ingot를 합성하고, 수직 Bridgman 방법으로 α -In₂Se₃ 단결정을 성장시켜 결정구조와 상전이 온도영역에서 저항 및 전기전도도 특성을 조사하여 α -In₂Se₃ 단결정의 $\alpha \rightarrow \beta$ 그리고 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 특성을 규명하였다.

* : 조선이공대학 전기과 교수
(광주광역시 서석동 조선이공대학,
Fax : 062-233-1135
E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr)

** : 조선이공대학 전기과 전임강사

*** : 조선대학교 공과대학 전기공학과 교수
2001년 6월 22일 접수, 2001년 7월 9일 1차심사완료
2001년 7월 30일 2차심사완료

2. 실험

내경 10mm×두께 2mm×길이 300mm인 투명 석

영관의 내부를 유기세재로 세척하고, 석영관 내부를 1×10^{-6} torr 진공도를 유지하면서 석영관을 1000°C 로 가열하여 석영관 내부의 잔유 부유물을 제거하여 봉입용 석영관을 만들었다. 고순도(6N)의 indium과 selenium을 mole비로 측량한 후 석영관에 넣고 배기하여 진공도가 2×10^{-6} Torr 이하로 될 때 봉입하여 합성용 ampoule를 만들었다. 이 때 석영관의 길이는 15cm 정도로 하였다. 과잉 첨가한 Indium과 Selenium을 각각 5mole%의 량을 합성시 넣었으며, 합성시료의 양은 20g 정도로 하였다. 진공봉입된 시료 앰플(ampoule)을 온도분포가 합성영역에서 균일하고 좌·우로 각각 1rpm의 속도로 5회전 한 후 반전하도록 제작된 수평관상 전기로의 중앙에 장치하였다. 전기로의 온도를 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 400°C 까지 승온시켜 급격한 온도상승에 따른 Selenium의 증기압에 의해 발생하는 관 파열을 막기 위해서 400°C 에서 24시간 유지한 후, 다시 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 1100°C 까지 승온 시켰다. 이 온도에서 24시간 용융시켜 균일한 화합물이 되도록 한 후 실온까지 서냉시켜서 합성용 ampoule을 꺼냈다. 합성된 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, Se excess $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 및 In excess $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ingot를 결정성장용 투명석영관에 넣고 진공봉입하여 단결정성장용 앰플을 만들었다. 이 앰플을 중앙부의 온도가 900°C 로 일정하게 유지된 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 시료를 용융시킨 후 앰플을 $5\text{mm}/\text{hr}$ 의 속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 검은색을 띤 층(layered) 구조로 [100]축에 수직한 방향으로 벽개되었다.

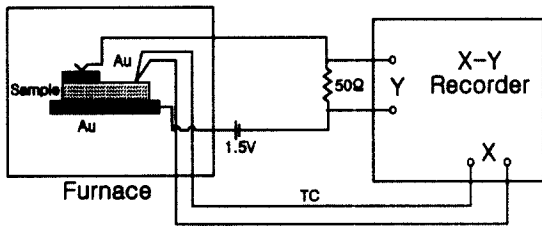


그림 1. 전기전도도 측정장치의 개략도.
Fig. 1. Diagram of the electrical conductivity.

$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정의 결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer(Rigaku, DMAX:2000)로 측정하고 X-선 회절무늬를 해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였다. 성장된 단결정의 전기전도도 측정을 위하여 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정을 c축의 수직면에 Au를 진

공 증착하여 전극을 형성하여 전기전도도 측정용 시료를 준비하였다. 전기전도도를 측정하기 위하여 그림 1과 같은 장치를 이용하여 1.5×10^{-4} torr의 진공도를 유지하면서 two-probe 방법으로 전기전도도를 측정하였다. 시료와 전극 사이의 접촉은 point 접촉을 사용하였으며 온도에 따른 전기전도도의 변화를 X-Y 기록계를 이용하여 X-축을 온도 축으로 하여 thermocouple 전압을 연결하였으며, Y-축에 저항에 의한 전압 강하량을 기록하였다. 전기전도도의 온도의존성을 측정하기 위하여 $25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 시료를 가열하였으며, 25°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각시키면서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정을 사용하여 얻은 X-선 회절 무늬를 그림 2에 나타내었다. X-선 회절무늬의 해석으로부터 구한 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정의 결정구조는 사방정계(rhombohedral) 구조로 주어진다. 격자상수는 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 분말의 경우는 $a = 4.075 \text{ \AA}$, $c = 28.791 \text{ \AA}$ 이었으며, 화학양론적 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정의 경우 $a = 4.025 \text{ \AA}$, $c = 28.774 \text{ \AA}$ 으로 나타났다. Se(5mole%) 과잉 첨가한 경우는 $a = 4.010 \text{ \AA}$, $c = 28.752 \text{ \AA}$ 로 주어졌다. 또한, In(5mole%) 과잉 첨가한 경우는 $a = 4.068 \text{ \AA}$, $c = 28.782 \text{ \AA}$ 으로 주어졌으며, 이들 격자상수 값을 표 1에 수록하였다.

표 1. $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 단결정의 결정구조와 격자상수.
Table 1. The crystal structure and lattice constants of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ single crystals.

Materials	Crystal structure	Lattice constants	
		a(Å)	a(Å)
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ powder	rhombohedral	4.075	28.791
Stoichiometric $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	rhombohedral	4.025	28.774
Se excess $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	rhombohedral	4.010	28.752
In excess $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	rhombohedral	4.068	28.782

합성된 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ingot의 전기전도도의 온도의존

성 곡선을 그림 3에서와 같이 α - In_2Se_3 의 c-축에 수직한 전기전도도 곡선으로서 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 증가하여 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도에 이르면 전기전도도는 급격히 감소하여 β 상 영역에 이르면 진성 반도체의 전도 형태를 보였다. β 상 온도 영역인 200°C 이상 온도까지 가열된 시료를 서서히 냉각하면 전기전도도는 증가하여 상온에서 α 상의 전기전도도인 $2 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^{-1}$ 값을 갖게 된다.

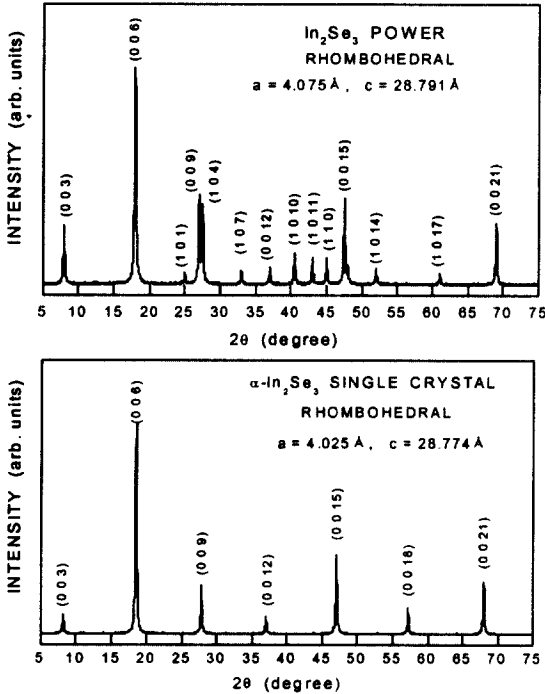


그림 2. α - In_2Se_3 단결정의 X-선회절 무늬.
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a α - In_2Se_3 single crystal.

또한, $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 207°C에서 188°C로 가열·냉각 횟수를 늘려감으로 인해 상전이 온도는 감소하였고, $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 온도는 30°C에서 25°C로 상전이 역시 상전이 온도가 감소하였다. 활성화 에너지 ΔE 는 온도 의존성에 따른 전기전도도는

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (1)$$

로 표현되며, σ_0 은 0K에서의 전기전도도, k는 Boltzman 상수, ΔE 는 활성화 에너지, T는 시편의 온도이다. α - In_2Se_3 단결정의 활성화 에너지 ΔE 는

식 (1)로부터 계산하였으며, 시료 가열시 활성화 에너지는 0.341eV(1st), 0.163eV(2nd) 이었고, 냉각시 0.419eV(1st)와 0.242eV(2nd)로 감소함을 보이고 있다.

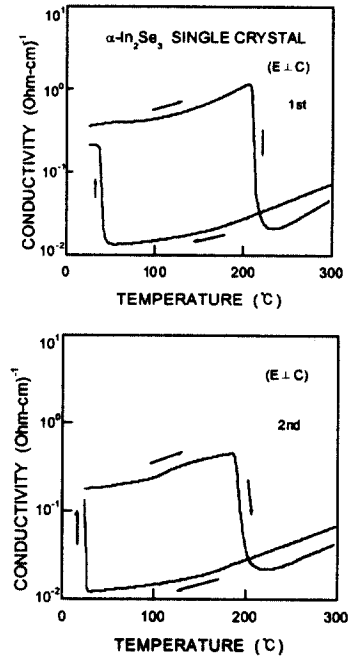


그림 3. α - In_2Se_3 단결정의 전기전도도의 온도의존성.
 Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity in α - In_2Se_3 single crystal.

5mole% indium이 파인 첨가된 α - In_2Se_3 단결정의 전기전도도 곡선은 그림 4에서 보여준 바와 같이 처음 시료 가열시 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하여 금속과 같은 전도 특성을 보인다. 가열-냉각 횟수가 많아질수록 전기전도도의 온도의존성은 진성 반도체의 특성을 나타내고, 상전이 온도영역도 약간 감소함을 보였다. 이때 α 상에서 β 상으로 상전이는 184.4°C에서 일어났으며, 이력곡선 특성을 나타내었다. 또한, c-축에 수직한 전기전도도는 상온에서 $1.8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^{-1}$ 이었고 상전이 온도영역에서 전도도의 변화형태가 점차 에리해짐을 볼 수 있다. 한편, 식 (1)로부터 계산된 활성화 에너지 ΔE 는 측정시 시료 가열의 경우 각각 -0.0041eV(1st), 0.038eV(2nd), 0.048eV(3rd), 0.092eV(4th) 이었고, 냉각의 경우에는 0.122eV(1st), 0.179eV(2nd), 0.240eV(3rd), 0.237eV(4th)로 주어졌다. 시료 가열시 활성화

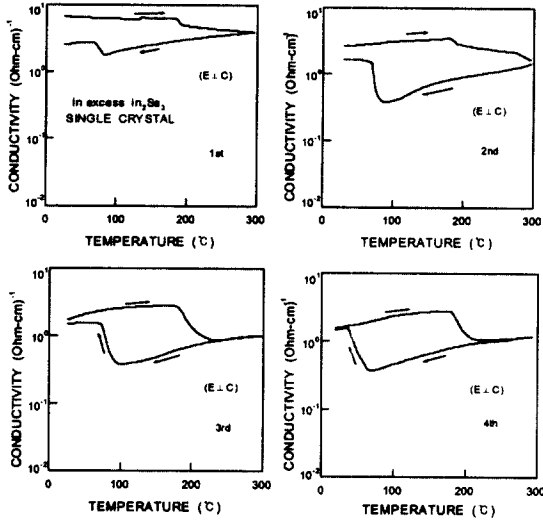


그림 4. In을 과잉첨가한 α - In_2Se_3 단결정의 전기 전도도의 온도의존성.

Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity in In excess α - In_2Se_3 single crystal.

에너지는 가열 횟수가 증가함에 따라 증가하였다.

5mole%의 selenium이 과잉된 α - In_2Se_3 단결정을 200°C 이상의 온도로 가열한 후 15°C/min 속도로 냉각한 경우 전기전도도의 온도의존성은 그림 5와 같은 형태를 갖는 c-축에 수직인 전기전도도는 상온에서 $2.9 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^{-1}$ 이었으며, 가열-냉각 횟수를 증가시킬수록 전기전도도는 점차 감소하여 일정한 값에 이르게 됨을 알 수 있었으며, 가열·냉각 과정을 반복할수록 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 낮아지고, $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 온도는 높아짐을 알 수 있었으며, $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 204.8°C이었다. 이상의 결과로부터 화학량론적 α - In_2Se_3 의 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도인 198.8°C를 중심으로 indium을 과잉 첨가하였을 경우 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 낮아지는 반면, selenium을 과잉 첨가한 경우는 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 높아짐을 알 수 있었다. 온도에 따른 전기전도도 특성으로부터 α - In_2Se_3 은 Semiletov[10]에 의해서 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 원자의 재배열에 의해 이루어지고 결정내부의 질서도가 증가되어 나타난 현상으로 C. Jullien과 K. Kambas는 [11] 양이온의 격자점이 질서를 유지함으로써 캐리어의 수를 줄이고 전기전도도가 강해된다고 보고하였다. 전기전도도 특성으로부터 구한 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이

와 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 온도를 표 2에 수록하였다. 시료 가열 횟수에 따른 활성화 에너지는 0.193eV(1st), 0.236eV(2nd), 0.272eV(3th), 0.250eV(4th) 이었고, 냉각시는 0.257eV(1st), 0.255eV(2nd), 0.288eV(3th), 0.287eV(4th)로 주어졌다.

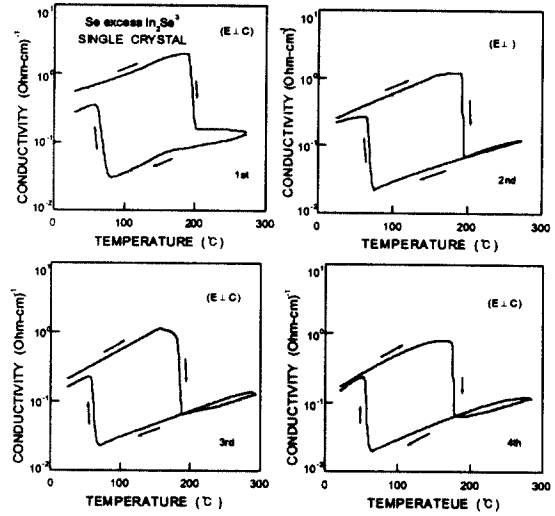


그림 5. Se을 과잉첨가한 α - In_2Se_3 단결정의 전기 전도도의 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity in Se excess α - In_2Se_3 single crystal.

표 2. α - In_2Se_3 단결정의 상전이 온도.

Table 2. Phase transition temperature of α - In_2Se_3 single crystals.

Sample	Phase transition	Measurements			
		1st	2nd	3rd	4th
Ingot	$\alpha \rightarrow \beta$	207°C	188°C		
	$\beta \rightarrow \alpha$	30°C	25°C		
In excess	$\alpha \rightarrow \beta$	186°C	185°C	183°C	186°C
	$\beta \rightarrow \alpha$	103°C	113°C	113°C	115°C
Se excess	$\alpha \rightarrow \beta$	195°C	189°C	188°C	166°C
	$\beta \rightarrow \alpha$	87°C	84°C	63°C	60°C

가열·냉각 횟수를 증가함에 따라 활성화 에너지는

증가하다가 3회 이상에서는 다시 감소 추세를 보였다. 또한, 그림 4와 그림 5의 결과로부터 활성화 에너지 ΔE 는 selenium을 과잉 첨가한 경우가 indium을 과잉 첨가한 경우보다 높게 나타났다.

4. 결 론

반도체 α - In_2Se_3 단결정의 전기적 특성을 규명하기 위하여 수직 Bridgman 방법으로 α - In_2Se_3 단결정과 selenium을 과잉 첨가한 α - In_2Se_3 단결정, indium을 과잉 첨가한 α - In_2Se_3 단결정을 성장시켜 전기전도 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수직 Bridgman 방법으로 성장시킨 α - In_2Se_3 단결정은 α 상으로 rhombohedral 구조였으며, 격자 상수는 $a=4.025\text{Å}$, $c=28.771\text{Å}$ 이었다.
2. Stoichiometry α - In_2Se_3 단결정은 198.8°C 에서 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 하고, In 과잉첨가시 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 낮아졌으며, Se 과잉 첨가하였을 경우는 상전이 온도가 높아졌으며, $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 온도는 97.3°C 이었다.
3. α - In_2Se_3 단결정은 상전이 온도영역에서 전기전도도가 크게 변화였으며, 가열·냉각 횟수를 늘려갈수록 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 온도는 낮아지고, $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이 온도는 높아졌다.
4. 활성화 에너지는 indium을 과잉 첨가하였을 경우보다 selenium을 과잉 첨가한 경우가 높게 나타났다.

참고 문헌

- [1] J. Herrero and J. Ortega, Solar Energy Mater. 16, 477, 1987.
- [2] M. S. Whittingan, Solid states chem. 12, 41, 1978.
- [3] D. Bidjin, S. Popovic, and B. Celustka; phys. stat. sol.(a). 6, 295, 1975.
- [4] C. Julien, M. Eddrief, M. Balkanski, E. Hatzikraniotis, and K. Kambas; phys. stat. sol.(a). 88, 687, 1985.
- [5] C. Julien, A. Chery, and D. Siapkas; phys. stat. sol.(a). 118, 553, 1990.
- [6] J. Ye, S. Soeda, Y. Nakamura., and O.

Nittono; Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4264, 1998.

- [7] C. Jullien, M. Eddrief and M. Balkanish, Phys. Stat. Sol.(a), 88, 687, 1985.
- [8] S. Popovic, A. Tonic and B. Grzeta-Plenkovic, J. Appl. Cryst. 12, 416, 1979.
- [9] A. katty, C. A. Castro, J. P. Odile, S. Soled, and A. Wold; J. Solid State chem. 24, 107, 1978.
- [10] S. A. Semiletov, Soviet Phys. Cryst., 5, 158, 1960.
- [11] C. Jullien, M. Eddrief and M. Balkanish, Phys. Stat. Sol.(a), 88, 687, 1985.