

InSe 短結晶의 電氣的 光學的 特性에 관한 研究 (Electrical and Optical Properties of InSe Single Crystals)

金 昌 大* , 李 喆 基* , 趙 東 山*
(Chang Dae Kim, Chul Ki Lee and Tong San Cho)

要 約

Bridgman 방법으로 InSe 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 rhombohedral 구조를 가지고 있으며 격자 상수는 $a=4.02\text{\AA}$, $c=24.96\text{\AA}$ 이고 전기 전도도는 300°K 에서 $\sim 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 50°K 에서 $\sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 이다. 전기 전도형은 n형으로 도우너(donor) 준위는 전도대 밑 0.072eV 되는 점에 위치하고 있다. 광전도도는 840nm 부터 1120nm 까지의 영역에서 감도를 가지고 있으며 광투과 특성으로부터 구한 InSe의 에너지 갭(gap)은 1.21eV 이다.

Abstract

Single crystals of InSe were obtained by the Bridgman method. The crystal structure was rhombohedral (R3m) with lattice parameter $a=4.02\text{\AA}$, $c=24.96\text{\AA}$.

At 300°K the electrical conductivity was about $\sim 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, at $50^\circ\text{K} \sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, respectively. The electrical conductivity type was n-type. The donor level located at 0.072eV below the conduction band.

The photosensitivity was observed in range from 840nm to 1120nm . The energy gap of InSe single crystal measured from the photoconductivity and the optical transmittance spectrum was 1.20eV , 1.21eV , respectively.

I. 序 論

InSe는 GaSe, GaS 등을 포함한 III-VI 족 층상화합물 반도체로서 태양 에너지 스펙트럼 영역에서 광전 변환에 적합한 에너지 갭(gap)을 가지고 있으며 In-Se의 높은 캐리어(carrier) 이동도 및 높은 광전 감도는 태양 전지로서 적합한 층상 반도체임이 밝혀지면서 부터 최근 많은 연구자들에게 깊은 연구 대상이 되고 있다.^[1~4]

본 연구는 InSe 단결정의 기본 물성 구명에 관한

연구로 Bridgman 방법에 의해 InSe 단결정을 성장시키고 20°K 부터 300°K 까지의 온도 영역에서 전기 전도도를 측정하였으며 단색광 조사시 나타나는 광전도 특성과 광투과 특성을 조사하여 InSe의 전기적 광학적인 기본 특성을 구명하였다.

II. 實 驗

1. InSe 단결정 성장

순도가 높은 In(99.999%, ESPI), Se(99.999%, ESPI)를 조성비로 측정하고 고화될 때 석영관과의 반응을 피하기 위하여 석영관내에 탄소 피막을 입힌 석영관에 넣고 $2 \times 10^{-5} \text{mmHg}$ 에서 진공 봉입하였다. 봉입된 석영으로 만든 ampoule은 $\sim 10^{-5} \text{mmHg}$ 의 전기

* 正會員, 全南大學校 師範大學 物理教育科
(Dept. of Physics Education, Chonnam Univ.)
接受日字: 1982年 2月 15日

로(Lindberg, 54259-V)에 넣고 700°C에서 10시간 동안 반응시킨 후 그림 1의 온도 분포로된 Bridgman 전기로(three zone)의 상부로 부터 0.5cm/hr의 속도로 천천히 하강시켜 ampoule이 전기로의 중앙 660°C에 도달하게 한 다음 660°C에서 20시간 유지시켜 충분히 용융되도록 하였다. 660°C에서 충분히 용융되게 한 후 0.2cm/hr의 속도로 ampoule을 다시 하강시키면서 전기로의 150°C 부분에 도달되면 정지시키고 자연 냉각하여 InSe 단결정을 성장시켰다. 성장된 InSe 단결정은 그림 2와 같다.

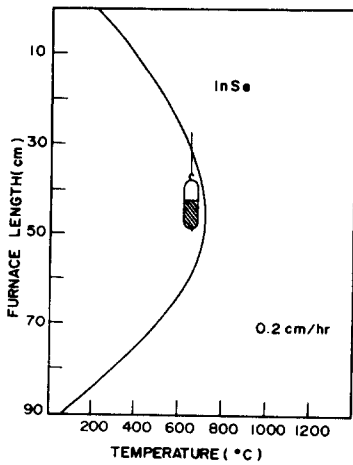


그림1. Bridgman 전기로의 온도 분포 곡선
Fig.1. Temperature profile of Bridgman furnace.

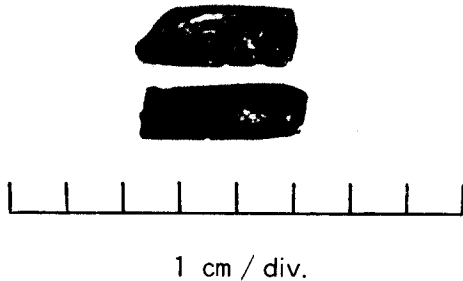


그림2. Bridgman 방법으로 성장시킨 InSe 단결정 사진
Fig.2. Single crystals of InSe grown by the Bridgman method.

2. 전기 전도도 특성 측정

Bridgman 방법으로 성장된 InSe 단결정을 $0.34 \times 1.95 \times 5.98 \text{mm}^3$ 크기로 절단하여 경면 연마한 다음 30

$\text{HNO}_3 - 0.1\text{HCl} - 10\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 에칭한 후 In-Ga 합금으로 ohmic 전극을 형성하고 운모판으로 전기적 절연을 시킨 Cu 판에 부착하여 전도도 측정용 셀을 만들었다.

전기 전도도는 He cryogenerator (air product, csc 202B)를 사용하여 20°K~300°K의 온도범위에서 측정하였으며 시료 양단의 전류, 전압은 각각 electrometer (keithley, 610C), null voltmeter로 측정하였다.

3. 광투과 특성 측정

InSe 단결정을 c축에 평행한 방향으로 썬겨하여 $0.15 \times 9.2 \times 12.5 \text{mm}^3$ 크기로 절단하고 $30\text{HNO}_3 - 0.1\text{HCl} - 10\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 에칭한 다음 아크릴판에 부착하여 광투과 측정용 셀을 만들었다.

광투과 측정은 high intensity monochromator (B & L, f=25cm)로 150 Watt Xe Arc lamp (ORIEL, 85-00)의 광을 분광하여 단색광이 InSe 셀에 도달되도록 하였고 InSe 셀을 투과한 단색광이 Si 솔라 셀에 조사되도록 하여 Si 솔라 셀에 연결한 스트립 차트 레코더(Yokogawa, 303g)로 InSe 광투과 특성을 측정했다.

4. 광전도도 특성 측정

C축에 평행하게 썬겨된 InSe 단결정을 $0.5 \times 1.84 \times 6.12 \text{mm}^3$ 크기로 절단하여 경면 연마하고 $30\text{HNO}_3 - 0.1\text{HCl} - 10\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 에칭한 다음 In-Ga 합금으로 ohmic 전극을 형성하여 광전도도 측정용 셀을 만들었다. 전극간의 간격은 1mm 정도로 하였다.

InSe 광전도도 측정은 150Watt Xe Arc lamp의 광을 high intensity monochromator로 분광하여 단색광이 셀에 도달되도록 하고 이때 전기 전도도의 변화에 의해 나타나는 광전류를 electrometer (keithley, 600 B)로 측정했다.

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

1. InSe 결정 구조

본 실험의 Bridgman 방법으로 성장된 InSe 단결정은 C축에 평행한 방향으로 썬겨되었으며 연마할 필요가 없을 만큼 벽개성이 좋은 InSe 단결정(직경 9.3 mm × 길이 30.2mm)을 성장시켰다.

InSe 단결정의 구조를 구명하기 위하여 성장된 단결정을 분쇄하여 InSe 분말을 만들고 X-ray diffractometer로 회절선을 기록한 결과 그림 3과 같다. 그림 3으로부터 (2 2 2), (1 1 0), (3 3 3), (4 4

4), (4 3 3), (3 2 1) 면의 회절무늬가 뚜렷이 나타나 본 실험에서 성장된 InSe 단결정은 rhombohedral (R 3m) 구조임을 확인했다.^[5]

본 실험의 Rhombohedral InSe 격자 상수 a, c 는 hexagonal과 Rhombohedral과의 관계식^[6]으로 부터 계산했다.

Hexagonal 과 Rhombohedral 과의 관계식

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h_H^2 + K_H^2 + h_H K_H}{a_H^2} \right) + \frac{\ell_H^2}{c_H^2} \right] \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} h_H &= h_R - \ell_R \\ K_H &= K_R - h_R \\ \ell_H &= h_R + K_R + \ell_R \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} a_H &= 2a_R \sin \frac{\theta}{2} \\ c_H^2 &= 9a_R^2 - 3a_H^2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

으로 부터 본 실험 결과인 그림 3의 θ , h_R , K_R , ℓ_R 의 값을 대입하여 계산한 격자 상수는 $a=4.02\text{\AA}$, $c=24.96\text{\AA}$ 이며, 이 결과는 Likforman 등^[7]의 Bridgman 방법으로 성장된 InSe 단결정의 격자상수 $a=4.00\text{\AA}$, $c=24.85\text{\AA}$ 과 잘 일치한다.

Schubert 등이 처음으로 InSe 결정 구조에 대하여 격자상수 $a=4.02\text{\AA}$, $c=25.65\text{\AA}$ 인 Rhombohedral 구조임을 결정한 이래 최근 Nagpal 등^[8]은 격자상수 $a=4.0046 \pm 0.0005\text{\AA}$, $c=24.960 \pm 0.004\text{\AA}$ 을 갖는 rhombohedral (R 3m) 구조임을 결정했다. 이상의 Likforman, Schubert, Nagpal 등의 결과와 본 실험 결과를 비교하여 볼 때 본 실험의 Bridgman 방법으로 성장된 InSe 단결정의 구조는 Rhombohedral (R 3m) 구조임을 확인했다. 또한 InSe는 그림 4와 같이 Se-

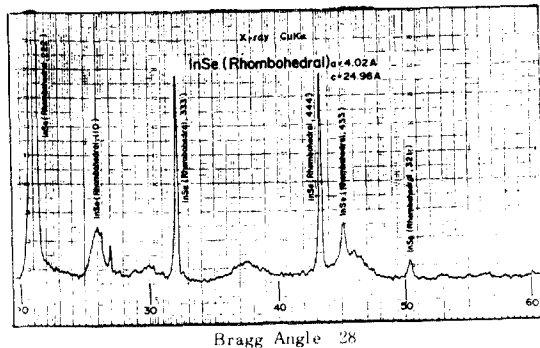


그림 3. InSe 단결정 분말의 X-ray 회절 사진
Fig. 3. Powder diffraction pattern of InSe single crystal.

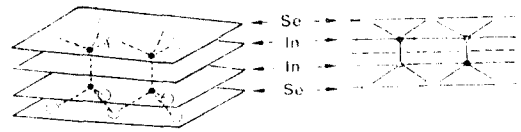


그림 4. InSe의 층상 구조
Fig. 4. Layer structure of InSe.

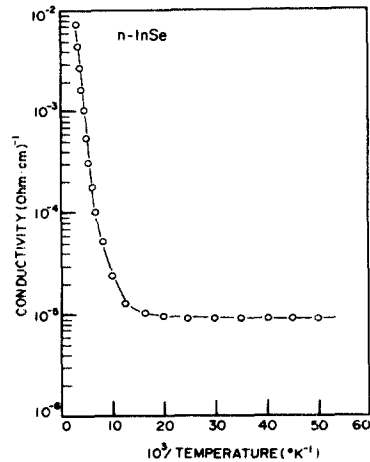


그림 5. n-형 InSe 단결정의 전기 전도도의 온도 의존성
Fig. 5. Electrical conductivity as a function of temperature for n-type InSe.

In-In-Se의 연속적인 2층층으로 형성되어 있으며 각 단위층이 van der waals 형의 약한 힘에 의해 결합되어 있어 쉽게 벗겨가 일어나는 원인이 되고 있다.

2. InSe 전기 전도도

20° K부터 300° K까지의 온도영역에서 InSe의 전기 전도도에 대한 온도 의존 특성은 그림 5와 같다.

전기 전도도 log σ와 1/T과의 함수로서 도시한 그림 5로 부터 300° K에서 전기 전도도는 7 × 10⁻² (Ω · cm)⁻¹이며 저온으로 내려감에 따라 전기 전도도는 감소하여 80° K에서의 전기 전도도는 2 × 10⁻⁵ (Ω · cm)⁻¹이다. 50° K 이하에서는 전기 전도도가 9.5 × 10⁻⁶ (Ω · cm)⁻¹로서 거의 변화가 없다. 이것은 자유 전자들이 극저온에서 donor 중심으로 동결되어 버린 상태로서 직접 전도에 기여하지 못하기 때문이며 이 영역이 exhaustion 영역이라 생각된다.

Donor의 이온화 에너지는 전기 전도도식^[9]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- (E_c - E_0) / 2kT \right] \quad (4)$$

으로 부터 계산할 수 있었으며 그 결과는 0.072eV이다. 이와 같이 전도대 아래 0.072eV되는 곳에 donor

준위가 존재하고 있는 것은 결정 성장 과정에서 증기량이 높은 Se이 증발되므로 stoichiometric한 조성이 되지 못하고 파인된 In이 불순물로서 작용하여 나타나는 준위라고 보여지며 성장된 InSe 단결정의 전기전도형은 열 기전력 방법으로 측정할 때 n-type의 전도형을 나타내고 있다.

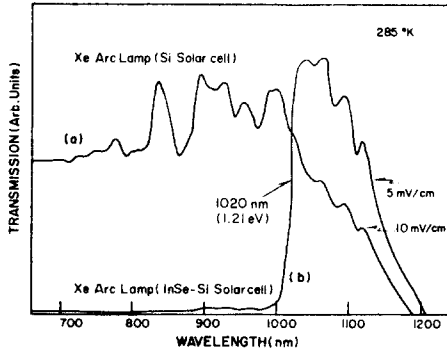


그림6. InSe의 광투과 특성
Fig. 6. Optical transmittance spectrum of InSe.

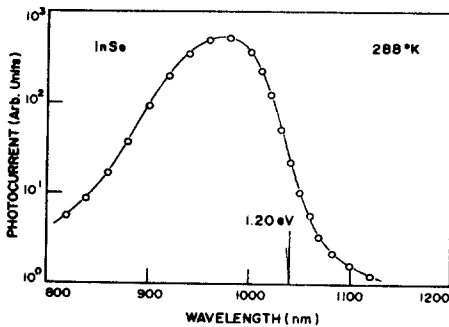


그림7. InSe 광전도도의 분광 특성
Fig. 7. Photoconductivity spectrum of InSe.

3. InSe 광투과 특성

InSe cell을 Si 솔라 셀에 부착하여 150Watt Xe Arc lamp로 광을 조사할 때의 InSe 광투과 특성은 그림 6과 같다.

그림 6 (a)는 Si 솔라 셀의 광투과 특성이며, 그림 6 (b)는 Si 솔라 셀 위에 InSe 셀을 부착하여 측정된 InSe의 광투과 특성이다. 그림 6 (b)의 광투과 특성으로부터 구한 InSe 단결정의 에너지 gap은 1.21eV이다.

4. InSe 광전도도

InSe 반도체 전극에 단색광을 조사할 때 광전류의 분광 감도 특성은 그림 7과 같다.

그림 7로 부터 InSe는 입사단색광의 파장이 840nm 인 영역에서 광전류가 증가하기 시작하여 1120nm 영역

까지 광전류가 나타나고 있으며 980nm에서 광전류 peak가 나타나 InSe는 840nm에서 부터 1120nm까지의 광에너지 영역에서 광전감도를 가지고 있다.

광전감도의 분광 감도 곡선 그림 7로 부터 측정된 InSe에너지 gap은 1.20eV이다. 이 값들은 Chevy등^[1]의 광흡수 측정으로부터 구한 에너지 gap 1.23eV와 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다.

IV. 結 論

이상에서 본 실험 결과로부터 Bridgman 방법으로 성장시킨 InSe 단결정의 전기적 광학적 기본 특성은 다음과 같다.

1) InSe 단결정의 구조는 rhombohedral(R 3m) 구조이며 격자상수는 $a=4.02\text{\AA}$, $c=24.96\text{\AA}$ 이다.

2) 전기적 특성은 300°K에서 전기 전도도가 $7 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 이며 저온으로 내려감에 따라 전기 전도도는 감소하여 50°K 이하에서는 $9.5 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 로서 거의 변화가 없다. 또한 donor의 이온화 에너지는 0.072eV이며 전기전도형은 n-type이다.

3) 광학적 특성은 840nm영역에서 부터 1120nm 영역까지의 광전 감도를 가지고 있으며 980nm에서 광전류 peak가 나타났고 광전 감도의 분광감도 곡선으로부터 측정된 에너지 갭은 1.20eV이다. 또한 광투과 곡선으로부터 측정된 에너지 갭은 1.21eV로서 이 값들은 타당한 값이다.

參 考 文 獻

[1] A. Chevy, A. Kuhn and M. S. Martin: *Journal of Crystal Growth* 38, 118, 1977.
 [2] J. Camassel, P. Merle and H. Mathieu: *Physical Review B* 1712, 4718, 1978.
 [3] A. Segura, A. Chevy, J. P. Guesdon and J. M. Besson: *Solar Energy Materials* 2, 159, 1980.
 [4] K. Ando and A. Katsui: *Thin Solid Films* 76, 141, 1981.
 [5] H. Hashimoto and H. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (6), 1163, 1981.
 [6] B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction (2nd)*, p504 Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1978.
 [7] A. Likforman and M. Guittard: *Compt. Rend.* 279 (Paris), 33, 1974.
 [8] K. C. Nagpal and S. Z. Ali: *Indian J. Pure Appl. Phys.* 13, 258, 1975.
 [9] R. A. Smith: *Semiconductor(2nd)*; p94 Cambridge University Press, London, 1978.