

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 $a=4.025 \text{ \AA}$, $c=28.771 \text{ \AA}$ 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 반도체중 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 진성결합 반도체이다. 이 진성 결합은 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], 전기전도도가 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
(광주 광역시 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 5회전한 후 반전하도록 제작된 수평관상 전기로의 중앙에 장치하였다. 전기로의 온도를 100°C/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°C/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 단결정 성장용 앰플을 만들었다. 이 앰플을 중앙부의 온도가 900°C 로 일정하게 유지된 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 시료를 용융시킨 후 앰플을 5mm/hr 의 속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 검은색을 띤 층(layered) 구조로 $[100]$ 축에 수직인 방향으로 벽게되었다.

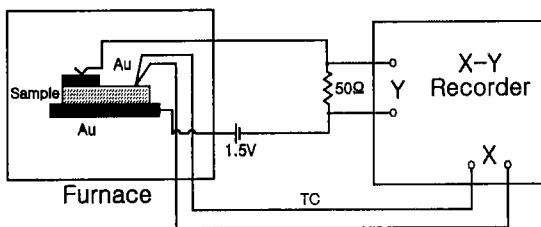


그림 1. 전기전도도 측정장치의 개략도.
Fig. 1. Diagram of the electrical conductivity.

$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 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 Au을 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°C/min 의 속도로 시료를 가열하였으며, 25°C 까지 5°C/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)	c(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.

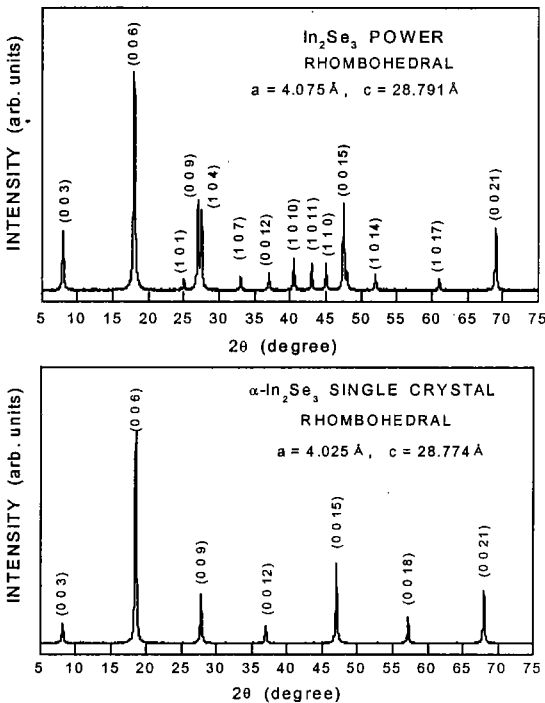


그림 2. α - In_2Se_3 단결정의 X-선회절 무늬.
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a α - In_2Se_3 single crystal.

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.

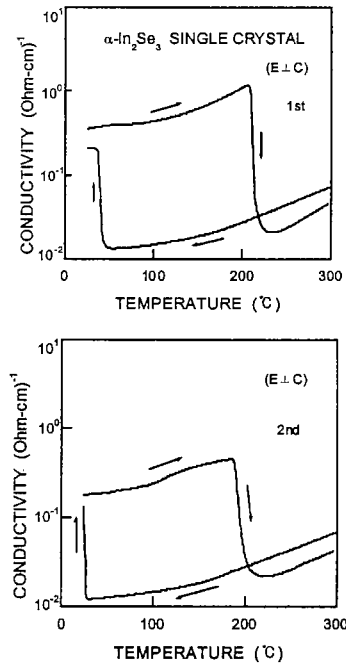


그림 3. α - In_2Se_3 단결정의 전기전도도의 온도의존성.
 Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity in α - In_2Se_3 single crystal.

5mole% indium이 과잉 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 짐차 예리해짐을 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

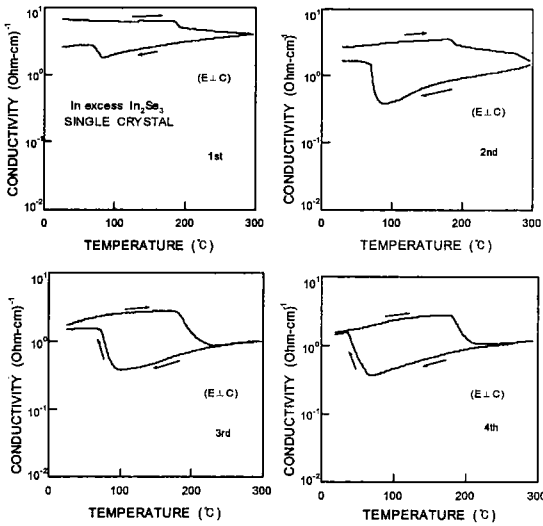


그림 4. In을 과잉첨가한 α - In_2Se_3 단결정의 전기 전도도의 온도의존성.

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 수직한 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.

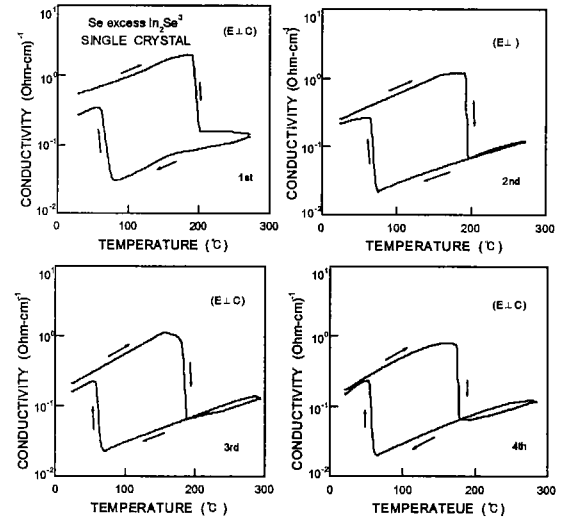


그림 5. Se을 과잉첨가한 α - In_2Se_3 단결정의 전기 전도도의 온도의존성.

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 측정하여 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수직 Bridgman 방법으로 성장시킨 α - In_2Se_3 단결정은 α 상으로 rhombohedral 구조였으며, 격자상수는 $a=4.025\text{\AA}$, $c=28.771\text{\AA}$ 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.