

수직 Bridgman법으로 제작한 β - In_2Te_3 단결정의 광학적 전기적 특성

논문
58P-4-15

Optical and Electrical Property of β -Phases In_2Te_3 Single Crystal by Vertical Bridgman Method

김 남 오* · 이 강 연† · 정 병 호** · 최 연 옥*** · 신 화 영§ · 조 금 배§§

(Nam-Oh Kim · Kang-Yeon Lee · Byeong-Ho Jeong · Youn-Ok Choi · Hwa-Young Shin · Geum-Bae Cho)

Abstract - The β - In_2Te_3 single crystal was grown by vertical Bridgman method. The β - In_2Te_3 single crystal had a face centered cubic(fcc) structure. The lattice constants were found to be $a = 0.617 \text{ \AA}$. The direct optical energy gap (E_g) was found to be 1.11 eV at 300 K. Raman spectra peak of β - In_2Te_3 single crystal showed the low E_{LO} mode at 105 cm^{-1} . The electrical conduction type was measured by the thermal method and was p-type. The electrical conductivity was found to be $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 300 K. The activation energy was found to be 0.51 eV.

Key Words : Raman Spectra, Activation Energy, Lattice Constants, Vertical Bridgman Method, β - In_2Te_3 Single Crystal

1. 서 론

III_2VI_3 화합물 반도체인 In_2Te_3 은 zinc blende 결정구조를 가지며, [1] 이 화합물 반도체는 결정성장시 두 가지 형태의 상(phase) 변화 특성을 가지며, 이는 낮은 온도에서는 α -상으로 높은 온도(940 K 이상) 영역에서는 β -상에 부합하는 특성을 나타낸다. [2,3,4] 이들 구조의 상전이는 캐리어와 포논(phonon)의 전송 메커니즘의 영향과 캐리어의 활성화 에너지에 차이를 보이고 있다. [5] 또한, 반도체의 결정상에 따라 광전 특성, 스위칭 특성 그리고 메모리 특성을 나타낸다. [6,7,8]

최근에는 $\text{A}_2\text{B}_3\text{V}$ 화합물 반도체를 이용하여 광전자 소자와 태양광 소자에 접목시키기 위한 연구가 진행되어지고 있다. 그러나 아직 α -상과 β -상의 박막과 다결정에 대하여는 많은 연구가 보고 되어지고 있지만 β -상 단결정에 대하여는 결정구조에 대한 보고가 되어 있는 실정이며 아직까지는 광학적·전기적 특성에 관한 보고가 되었지 않는 실정이다. 따라서 디바이스 응용 기반을 확립하고자 β -상의 단결정을 제조하여 기초물성에 관하여 연구하였다.

본 논문에서는 수직 Bridgman (VB) 방법으로 양질의 β - In_2Te_3 단결정을 제작하여 광학적 및 전기적인 특성을 규명하고, 한편, 단결정의 광학적 특성은 XRD 측정으로 격자

구조를 규명하고 SEM 측정으로 표면형상을 규명하고 광흡수 특성으로 에너지 갭을 구하였으며, 라만 스펙트라를 측정하였다. 그리고 Hall 효과를 측정하여 단결정의 전기전도도 특성을 규명함으로써 β - In_2Te_3 결정의 전자 디바이스 응용성에 대하여 규명하고자 한다.

2. 실험

단결정을 제조하기 위하여 결정성장용 석영관(직경 : 10 mm, 두께 : 2 mm, 길이 : 300 mm) 내부를 HF 용액과 증류수로 세척하고, $\sim 10^{-6}$ Torr의 진공에서 약 1000 °C로 열처리하여 석영관 내부의 잔유 부유물을 제거하여 봉입용 석영관을 만들었다. 고순도(6N)의 indium과 tellurium을 mole 비로 측량한 후 석영관에 넣고 배기하여 진공도가 2×10^{-6} torr 이하에서 봉입하여 합성용 앰플(ampoule)을 제작하였다. 합성용 전기로는 회전 가능한 수평전기로를 사용하여 진공 봉입된 시료 앰플을 수평관상 전기로의 중앙에 장치하였다. 전기로의 온도를 100 °C/hr의 속도로 400 °C까지 승온시켜 급격한 온도상승에 따른 tellurium의 증기압에 의해 발생하는 관 파열을 막기 위해서 400 °C에서 24시간 유지한 후, 다시 100 °C/hr의 속도로 1000 °C까지 승온시켰다. 이 온도에서 24시간 용융시켜 균일한 화합물이 되도록 한 후 실온까지 서냉 후 합성용 앰플을 꺼냈다.

합성된 In_2Te_3 잉곳(ingot)을 결정성장용 투명석영관에 넣고 진공 봉입하여 단결정 성장용 앰플을 제작하였다. 이 앰플을 수직 Bridgman 전기로의 중앙부 온도가 900 °C로 일정하게 유지된 상태에서 중앙부에 장치하고 시료를 용융시킨 후 앰플을 5 mm/hr의 속도로 하강시켜서 β - In_2Te_3 단결정을 성장시켰으며, 이때 성장된 단결정은 검은색을 띠었다.

β - In_2Te_3 단결정의 결정구조는 X-ray 회절기(Rigaku, DMAX-2400)로 측정하고 X-선 회절무늬를 해석하여 결정구조

* 정 회 원 : 조선이공대학 전기과 부교수 · 공박

† 교신저자, 정 회 원 : 조선대학교 전기공학과 겸임교수 · 공박

E-mail: space122@hanmail.net

** 정 회 원 : 남부대학교 전임강사 · 공박

*** 정 회 원 : 조선대학교 전기공학과 연구교수 · 공박

§ 정 회 원 : 한국전력기술인협회 처장

§§ 시니어회원 : 조선대학교 전기공학과 교수 · 공박

접수일자 : 2009년 9월 9일

최종완료 : 2009년 9월 30일

와 격자상수를 구하였다. 광흡수 특성은 상온에서 UV-VIS-NIR 분광기 (Hitachi, U3501)를 사용하여 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 상온에서 라만 스펙트럼은 SPEX 1403 double grating monochromator를 이용하여 측정하였다. 전기전도도는 Hall 측정 장치 (Lakeshore, 9505)로 10 K에서 300 K로 까지 가변하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

수직 Bridgman법으로 성장한 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 SEM (scanning electron microscopy)과 결정사진을 그림 1에 나타내었다. 양질의 단결정은 직경 1 cm, 길이 4 cm 크기로 성장하였으며, 결정형태는 얇은 층상구조로 성장되었고, 색깔은 검은색을 보였다. 성장된 단결정의 성분조성 분석을 EDX로 분석한 결과 In가 39.8%이고 Te는 60.2%로 화학량론적으로 조성되었음을 알 수 있었다.

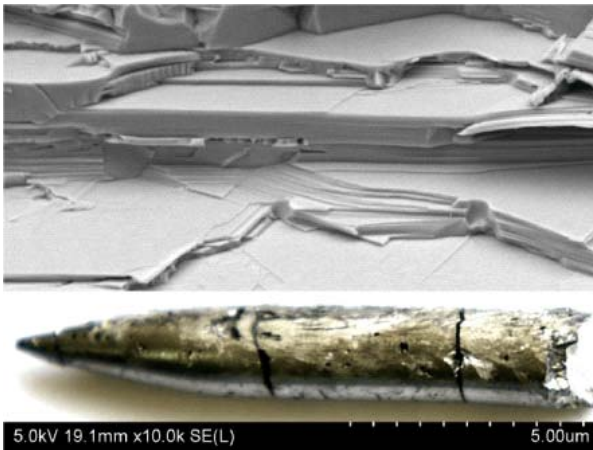


그림 1 수직 Bridgman 방법으로 제작한 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 SEM과 결정사진

Fig. 1 SEM and photograph of the $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystals by vertical Bridgman method

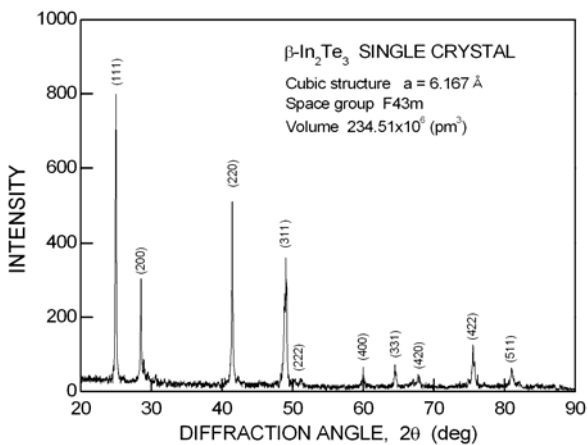


그림 2 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 X-ray 회절무늬

Fig. 2 X-ray diffraction pattern the $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal

$\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정에서 구한 X-ray 회절무늬는 cubic(fcc)

구조를 갖고, (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), 그리고 (511) 면이 그림 1에서와 같이 뚜렷이 나타내었다. 이들 회절무늬의 면간격 d 값과 2θ 간의 관계로부터 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 격자상수는 Nelson-Riley의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하면 $a = 0.617\text{Å}$ 로 주어졌으며, 이 값은 JCPDS(89-2894) 카드에서 제시한 $a = 0.610\text{Å}$ 의 값과 비교하여 보면, 본 논문에서 성장된 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정은 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

성장된 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정에서 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 기초흡수단 영역에서 구한 광흡수 스펙트럼은 그림 3과 같이 주어진다. 1100 nm 파장영역에서 직접 전이형 밴드 갭 (direct band gap)에 대응하는 흡수가 일어났다. $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정은 직접 전이형 밴드 갭을 갖고 있기 때문에 에너지 갭을 구하기 위하여 입사광 에너지 ($h\nu$)와 광흡수 계수 (α)와의 관계식인 (1)

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

을 사용하였다.[9] $h\nu$ 와 α 를 그림 3으로부터 구하고 ($h\nu$)와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 사이의 관계로부터 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 일 때 $h\nu$ 값을 구하면 1.11 eV로 광학적 에너지 갭에 대응된다. 이 값은 Sen 등[5]의 실험결과와 일치하였다.

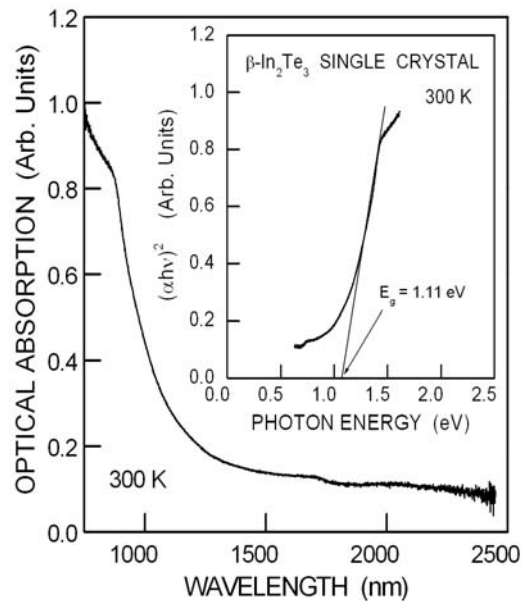


그림 3 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 광흡수 스펙트럼과 에너지 밴드 갭(300 K)

Fig. 3 Optical absorption spectrum and energy band gap of the $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal at 300 K

성장된 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 Raman 스펙트라를 그림 4에 나타내었다. 이들 피크는 상온에서 각각 85 cm^{-1} , 105 cm^{-1} , 132 cm^{-1} , 148 cm^{-1} , 165 cm^{-1} , 181 cm^{-1} , 그리고 194 cm^{-1} 나타났으며, 그 결과를 표 1에 나타내었으며 α -상 Bulk와 Polycrystalline 박막에서[10] 보고 된 결과와 일치한 결과를 나타내었다. 이 라만 피크에서 polycrystalline 박막과 일치한 105 cm^{-1} 은 낮은 E_{LO} (LO: Longitudinal Optical) 모드에 부합한다.

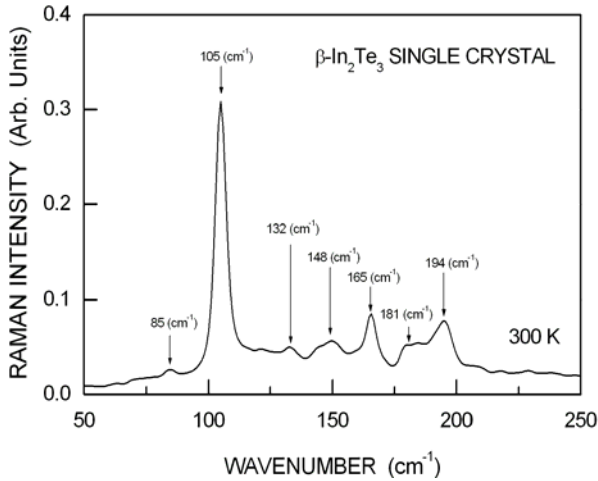


그림 4 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 라만 스펙트라 (300 K)
 Fig. 4 Raman spectra of the $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal at 300 K

표 1 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 라만 스펙트라 결과 비교

Table 1 Raman scattering results for $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal.

Our result ($\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal)	Peak position (cm^{-1})	
	α -type Bulk[10]	Polycrystalline [10]
85	-	88
-	-	94
105	103	105
-	-	119
132	125	126
148	142	155
165	157	-
194	194	194
-	-	198
-	22	22

$\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 전기적 전도 형태는 p형 반도체 특성을 나타내었다. 10 ~ 300 K 온도영역에서 단결정의 Hall 효과 (R_H)로부터 구한 전기전도도를 그림 5에 나타내었다. 이들 전기전도는 10 K에서 $6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 그리고 300 K에서는 $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 전기전도도로부터 활성화 에너지는 다음 식 (2)으로부터 구할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (2)$$

여기서 σ_0 는 상수, k 는 Boltzmann 상수, ΔE 는 활성화 에너지, T 는 시편의 온도이다. 이때 선형변화 영역에서 구한 활성화 에너지는 0.51 eV로 주어졌으며 이는 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 벌크 (bulk) 결정에서 Hegab 등이 구한 0.56 eV 보다 약간 낮게 나타내었다.

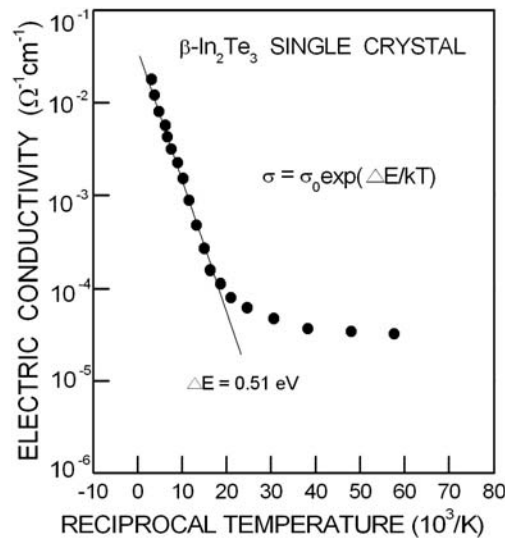


그림 5 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 전기전도도의 온도의존성
 Fig. 5 Temperature dependences of electrical conductivity of the $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ single crystal

4. 결 론

수직 Bridgman 방법으로 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정을 성장하여 광학적인 특성과 전기적인 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

성장된 $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정은 화학량론적으로 양질의 단결정이 성장되었으며, 색깔은 검은색으로 p형의 반도체 특성을 나타냈다. 또한, 결정구조는 cubic 구조로 격자 상수 값은 $a = 0.617 \text{ \AA}$ 로 나타났다.

상온에서 측정된 광흡수 특성으로부터 산출한 에너지 밴드 갭은 1.11 eV로 주어졌다. 라만 피크는 105 cm^{-1} 에서 낮은 E_{LO} 모드에 부합하였다. $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 단결정의 전기전도도는 $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었으며, 이때 활성화 에너지는 0.51 eV로 주어졌다. 이들 결과는 광전자 소자와 태양광 소자에 활용 가능성이 높다고 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] M.A.M. Seyam, "Dielectric relaxation in polycrystalline thin film of In_2Te_3 ", App. Sur. Sci., 181, p.128, 1980.
- [2] N. A. Hegab, M. A. Afifi, A. E. El-Shazly, and A. E. Bekheet, "Effect of annealing on the structure and electrical properties of In_2Te_3 ", J. Mater. Sci., 33, p.2441, 1998.
- [3] R. R. Desai, D. Lakshminarayana, P. B. Patel, P. K. Patel, and C. J. Panchal, "Growth and structural properties of indium sesquiterelluride In_2Te_3 thin films", Mater. Chemi. Phys., 94, p.308, 2005.
- [4] R. Goto, F. Shimojo and K. Hoshino, "Temperature dependence of the microscopic structure of liquid In_2Te_3 : Ab Initio molecular-dynamics simulation", J. Phys. Soc. Japan, 72, p.320, 2003.

- [5] J. Nagao and M. Ferhat, "Low temperature electrical properties of β - $\text{In}_{2(1-x)}\text{Bi}_{2x}\text{Te}_3$ semiconductors", AIST, MITI, 73, p.14, 1999.
- [6] M. A. Afifi, N. A. Hegab and A. E. Bekheet, "The switching phenomenon in amorphous In_2Te_3 thin films", Vacuum, 47, p.265, 1996.
- [7] I. J. No, J. S. Lim, P. K. Shin and C. Lee, "Structural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films prepared by Nd:YAG-PLD technology", Trans. KIEE. 56, 9, 2007.
- [8] S. N. Chu, J. C. Park, J. Y. Kwon and H. Y. Lee, "Electrical conduction mechanism of AlN insulator thin film fabricated by reactive sputtering method for the application of MIS device", Trans. KIEE. 56, 4, 2007.
- [9] J. J. Pankove, "Optical process in semiconductors" (Dover, NY, 1971), 39.
- [10] M. Emziane, J. C. Berned, J. Ourfelli, H. Essaïde, and A. Barreau, "A novel method for preparing a $\text{-In}_2\text{Te}_3$ polycrystalline thin films", Mater. Chemi. Phys. 61, pp.229-236, 1999.

저 자 소 개



김 남 오 (金南伍)

1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 조선이공대학 전기과 부교수

Tel : 062-230-8388

E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr



이 강 연 (李康淵)

1997년 조선대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1999년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2005년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 조선대학교 전기공학과 겸임교수.

Tel : 062-230-8350

E-mail : space122@hanmail.net



정 병 호 (鄭炳湖)

1997년 전남대학교(여수) 기관공학과 졸업. 1999년 조선대학교 전기공학과(석사). 2006년 조선대학교 전기공학과(박사). 2006~2009년 (주)기영미다스 선임연구원. 2009~현재 남부대학교 전임강사.

Tel : 062-970-0254

E-mail : energy@nambu.ac.kr



최 연 옥 (崔然玉)

1995년 조선대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1997년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 조선대학교 전기공학과 연구교수.

Tel : 062-230-7256

E-mail : yochoi@chosun.ac.kr



신 화 영 (辛華詠)

1950년 8월 17일 생. 2005년 서울시립대학교 대학원 전자전기 공학과 졸업. 2009년 10월 현재 조선대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 한국전력기술인협회 회원지원 처장

Tel : 062-230-7863

E-mail : shin@keea.or.kr



조 금 배 (曹錦培)

1980년 조선대 전기공학과 졸업. 1995년 건국대 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1986년~1987년 Univ. of Oklahoma 객원연구원. 1988년~1999년 Oregon State Univ. 교환교수. 현재 조선대학교 전기공학과 교수. 전력전자학회 감사, 대한전기학회 학술위원장

Tel : 062-230-7031

E-mail : gbcho@chosun.ac.kr