

α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정의 전기적 광학적 특성 연구

김형곤\*, 김남오\*, 김병철\*, 이우선\*\*  
\*조선이공대학 전기과, \*\*조선대학교 공과대학 전기공학과

Electrical and Optical Properties of the α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Single Crystal.

Hyung-Gon Kim\*, Nam-Oh Kim\*, Byung-Chul Kim\*, Woo-Sun Lee\*\*

\*Department of Electricity, Chosun college of Science & Technology, Kwangju 501-744

\*\*Department of Electrical Engineering Chosun University, kwangju 501-759

**Abstract** - Optical and electrical properties of the In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals grown by use of the Bridgman technique were examined in the transition temperature range between α-phase and β-phase. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 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 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystal is 10<sup>-2</sup>Ωcm<sup>-1</sup> according to the specimens. However it varies rapidly in the transition region.

1. 서 론

Layered 구조를 갖는 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(A=Ⅲ, B=Ⅵ)족 화합물 반도체중 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>는 전기전도도가 크고, 1.36eV의 에너지 갭을 갖기 때문에 solid solution electrodes와 근적외선 검출기 활용 가능성이 기대되는 반도체이다[1]. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>는 intrinsic defects semiconductor로서 전류 운반자와 phonons의 운동 및 산란에 큰 영향을 미치고 열적 특성과 전기적 특성에 특이한 영향을 미치게 된다 [2]. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>는 최소한 α, β, γ-phase의 세가지 결정 구조를 갖고 있으며[3], 전기전도가 큰 α-phase는 육면체 또는 능면체 구조를 제작조건에 따라 결정되어진다. 또한, 200℃에서 진성반도체의 전도형태를 갖고, wurtzite 형태의 육면체 구조를 갖는 β-phase로 상전이 된다[3].

본 연구는 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 물성변화를 규명하기 위한 기초 연구로 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 단결정에 Se(5mole%), In(5mole%)를 과잉첨가하여 ingot를 합성하고, 수직 Bridgman 방법으로 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정을 성장시켜 결정구조를 규명하고 상전이 온도영역에서 저항 및 전기전도도 특성을 조사하여 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정의 α→β 그리고 β→α 상전이 특성을 규명하였다.

2. 실험

2.1 α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 합성 및 단결정 성장 측정방법

내경 10mm×두께 2mm×길이 300mm인 투명 석영관의 내부를 유기세제로 세척하고, 석영관 내부를 1×10<sup>-6</sup> Torr 진공도를 유지하면서 석영관을 1000℃로 가열하여 석영관 내부의 잔유부유물을 제거하여 봉입용 석영관을 만들었다. 고순도(6N)의 indium과 selenium을 mole비로 측량한 후 석영관에 넣고 배기하여 진공도가 2×10<sup>-6</sup> Torr 이하로 될 때 봉입하여 합성용 ampoule을 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 ampoule을 온도 분포가 합성영역에서 균일하고 좌·우로 각각 1rpm의 속도로 5회전 한 후 반전하도록 제작된 수평관상 전기로

의 중앙에 장치하였다. 전기로의 온도를 100℃/hr의 속도로 400℃까지 승온시켜 급격한 온도상승에 따른 Selenium의 증기압에 의해 발생하는 관 파열을 막기 위해서 400℃에서 24시간 유지한 후, 다시 100℃/hr의 속도로 1100℃까지 승온시켰다. 이 온도에서 24시간 용융시켜 균일한 화합물이 되도록 한 후 실온까지 서냉시켜서 합성용 ampoule을 꺼냈다.

합성된 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Se excess In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 및 In excess In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ingot를 결정성장용 투명석영관에 넣고 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 중앙부의 온도가 900℃로 일정하게 유지된 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 시료를 용융시킨 후 ampoule을 5mm/hr의 속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 검은색을 띤 layered 구조로 [100]축에 수직한 방향으로 벽개되었다.

2.2 α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정의 특성 측정방법

α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정의 결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer(Rigaku, DMAX:2000)로 측정하고 회절선을 해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였다. 성장된 단결정의 전기전도도 측정을 위하여 α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정을 c축의 수직면에 은(Ag)을 진공증착하여 전극을 만들어 전기전도도 측정용 셀을 준비하였다. 전기전도도를 측정하기 위하여 그림 1과 같은 장치를 이용하여 1.5×10<sup>-4</sup> Torr의 진공도를 유지하면서 two-probe method으로 전기전도도를 측정하였다. 시료와 전극 사이의 접촉은 point contacts를 사용하였으며 온도에 따른 전기전도도의 변화를 X-Y 기록계를 이용하여 X-축을 온도축으로 하여 thermocouple 전압을 연결하였으며, Y-축에 저항에 의한 전압 강하량을 기록하였다. 전기전도도의 온도존성은 25℃~300℃까지 10℃/min의 속도로 시료를 가열하였으며, 냉각관에 물을 통과시킴으로써 25℃까지 5℃/min의 속도로 냉각시켰다.

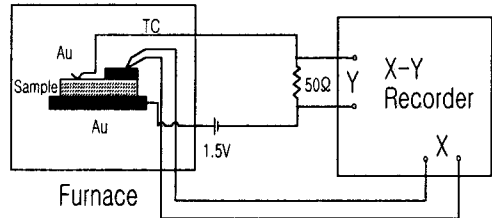


그림 1. 전기전도도 측정장치.

Fig. 1 Diagram of the electrical properties.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 단결정을 사용하여 얻은 X-선 회절 무늬를 그

림 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(stoichiometric)  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 경우  $a = 4.025 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.774 \text{ \AA}$ 로 나타났으며, Se (5mole%) 과잉 첨가한 경우는  $a = 4.010 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.752 \text{ \AA}$ 로 주어졌으며, In(5mole%) 과잉 첨가한 경우는  $a = 4.068 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.782 \text{ \AA}$ 으로 주어졌으며, 격자상수 값을 표 1에 나타내었다.

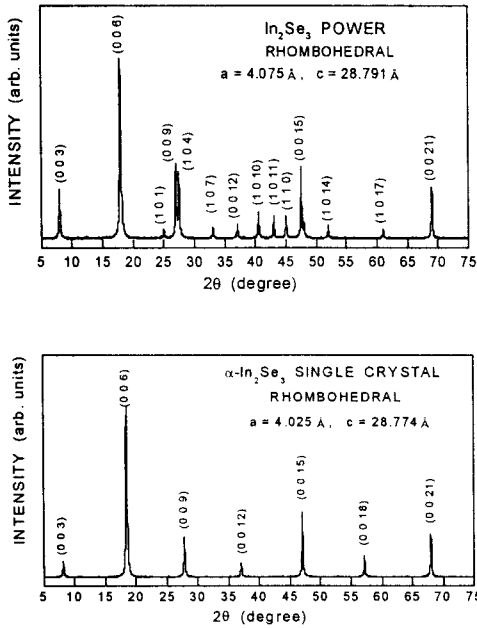


그림 2.  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 X-선회절 무늬  
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of a  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  single crystal.

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)
$\text{In}_2\text{Se}_3$ powder	rhombohedral	4.075	28.791
Stoichiometric $\text{In}_2\text{Se}_3$ single crystal	rhombohedral	4.025	28.774
Se excess $\text{In}_2\text{Se}_3$ single crystal	rhombohedral	4.010	28.752
In excess $\text{In}_2\text{Se}_3$ single crystal	rhombohedral	4.068	28.782

합성된  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ingot의 전기전도도의 온도의존성 곡선을 그림 3에 나타내었다.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 C-축에 수직한 전기전도도 곡선으로서 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 증가하여  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도에 이르면 전기전도도는 급격히 감소하여  $\beta$  상 영역에 이르면 진성반도체의 전도 형태를 보였다.  $\beta$  상 온도영역인  $200^\circ\text{C}$  이상 온도까지 가열된 시료를 서서히 냉각하면 전기전도도는 증가하여 상온에서  $\alpha$  상의 전기전도도인  $2 \times 10^1 \Omega\text{cm}^{-1}$  값을 갖게 된다.

그림 4는 5mole% indium이 과잉 첨가된  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단

결정의 전기전도도 곡선으로 처음 온도를 상승시킬 때 온도가 증가함에 따라 전도도는 감소하여 금속과 같은 전도 특성을 보인다. 가열-냉각 횟수가 많아질수록 전도도의 온도의존성은 진성반도체의 특성을 나타내고, 상전이 온도영역도 약간 감소함을 보이고,  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는  $184.4^\circ\text{C}$ 으로 이력곡선을 나타냄을 알 수 있었다. 이와 같은 상전이는 층면체 구조의  $\alpha$  상에서 우르쯔광 형태의 육면체 구조인  $\beta$  상으로 상전이하고 이러한 두 구조간의 상전이 때문에 열적·전기적 특성에 이력곡선이 나타난다고 사료된다. 또한, 전기전도도는 점차 감소하여 일정한 값에 이르게 되고 C-축에 수직한 전도도는 상온에서  $1.8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^{-1}$ 이었고 상전이 온도영역에서 전도도의 변화형태가 점차 예리해짐을 볼 수 있다.

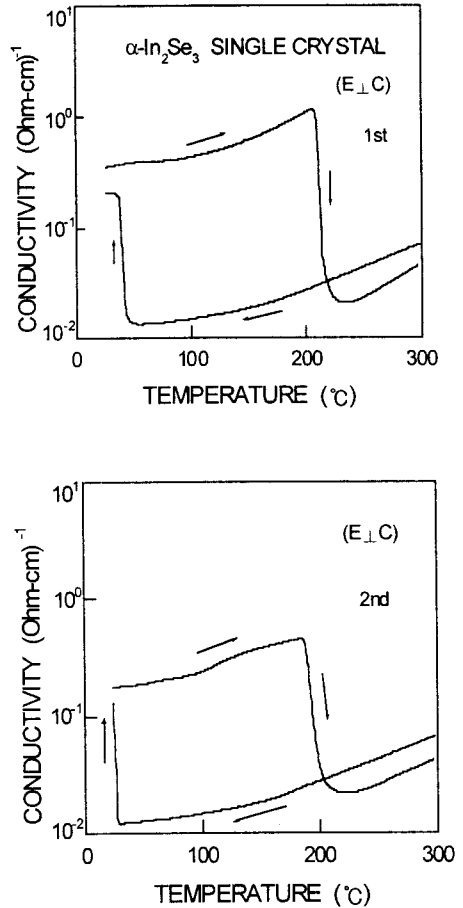


그림 3.  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 전기전도의 온도의존성  
Fig. 3. Temperature dependence electrical conductivity of  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  single crystal.

5mole%의 selenium이 과잉 첨가한  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 경우 전도도의 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 전도도는 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  $204.8^\circ\text{C}$ 로 이력곡선을 나타낸다. 이상의 결과로부터 stoichiometric  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도인  $198.8^\circ\text{C}$ 를 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  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 는 Semiletov[5]에 의해서  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이는 원자의 재배열에 의해 이루어지고 결정내부의 질서도가 증가되어 나타난 현상이라고 설명하는데 C. Jullien과 K. Kambas는[2] 양이온의 격자점이 질서를 유지함으로써 캐리어의 수를 줄이고 전기전도도가 강해된다고 보고하였다. 전기전도도 특성으로부터 구한  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 그리고  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이 온도를 표 2에 수록하였다.

Table 2. Phase transition temperature of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  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

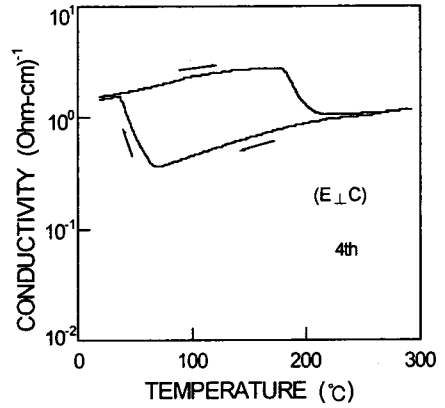
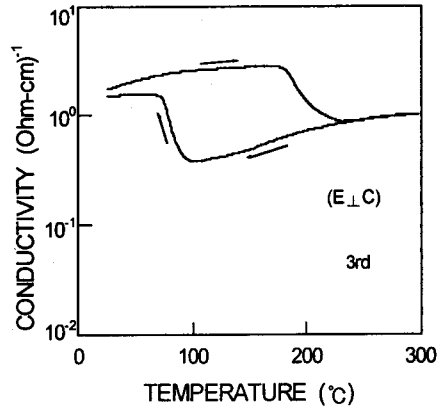
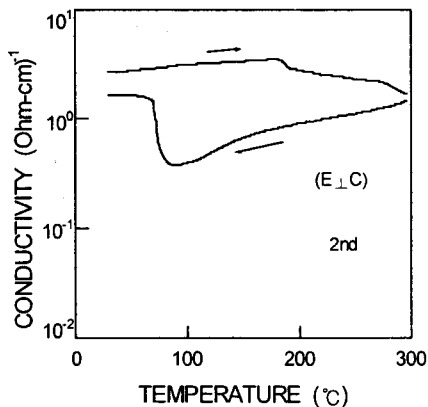
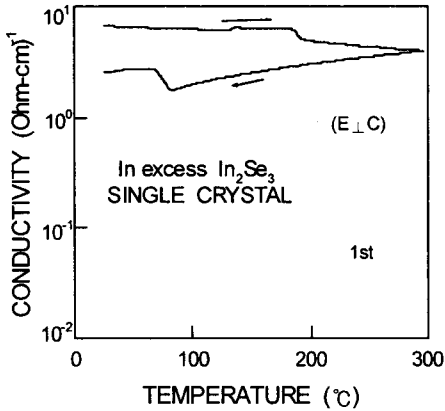
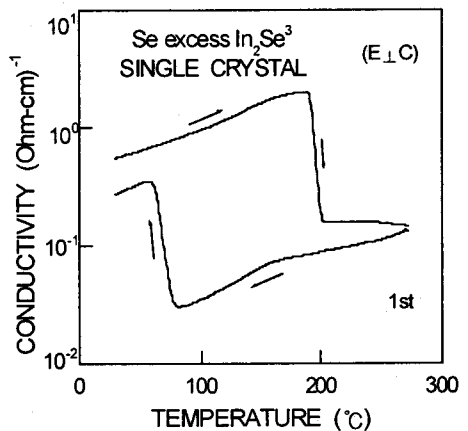


그림. 4 In을 과잉첨가한  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  단결정의 전기전도도의 온도 의존성

Fig. 4. Temperature dependence electrical conductivity of In excess  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  single crystal.



#### 4. 결 론

반도체  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 전기적 특성을 규명하기 위하여 수직 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수직 Bridgman 방법으로 성장시킨  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정은  $\alpha$  상으로 rhombohedral 구조였으며, 격자상수는  $a=4.025\text{\AA}$ ,  $c=28.771\text{\AA}$  이었다.
2. Stoichiometry  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정은  $198.8^\circ\text{C}$ 에서  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 하고 In을 과잉첨가하였을 때  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는 낮아졌으며, Se을 과잉 첨가하였을 경우는 높아졌으며,  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이 온도는  $97.3^\circ\text{C}$  이었다.
3.  $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정은 상전이 온도영역에서 전기전도도가 크게 변화였으며, 가열·냉각 횟수를 늘려갈수록  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는 낮아지고,  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이 온도는 높아졌다.
4. 상전이 온도에서 전기저항은  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는 높아지고,  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이 온도는 낮아짐을 알 수 있었다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] P. Becla and Z. Gumieny, Optical Applica. XII, pp.2, 1982.
- [2] C. Jullien, M. Eddrief and M. Balkanish, Phys. Stat. Sol.(a), 88, pp.687, 1985.
- [3] S. Popovic, A. Tonic and B. Grzeta-Plenkovic, J. Appl. Cryst. 12, pp.416, 1979.
- [4] A. Likeforman and P. H. Fourcroy, J. Sold. Stat. Chem., 33, pp.99, 1980.
- [5] S. A. Semiletov, Soviet Phys. Cryst., 5, pp.158, 1960.

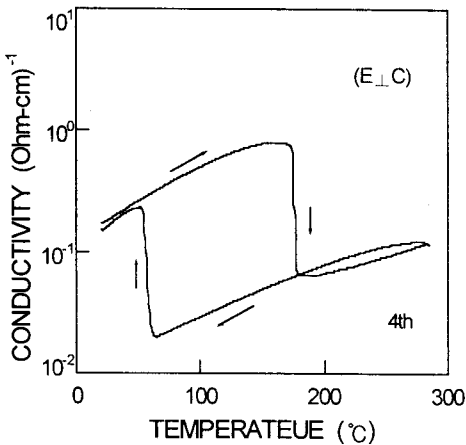
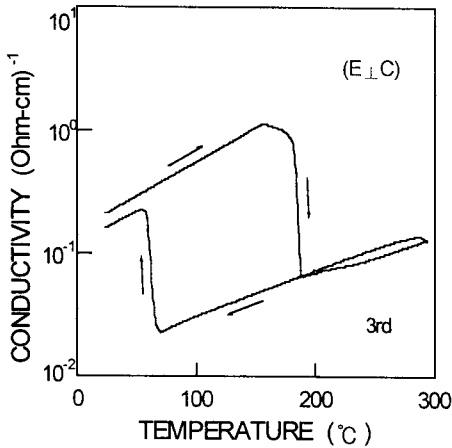
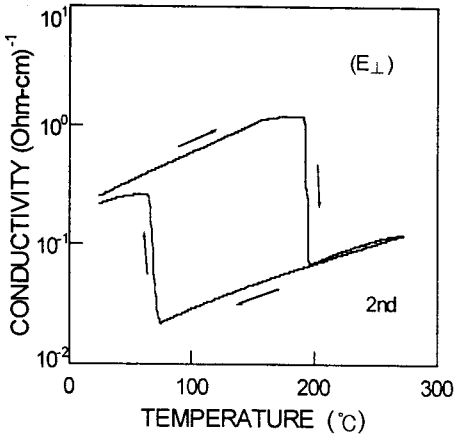


그림 5 Se을 과잉첨가한  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  단결정의 전기전도의 온도의존성

Fig. 5. Temperature dependence electrical conductivity of Se excess  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  single crystal.