

Ag₂Te 단결정의 Hall 효과 특성

김남오^{*} 김형곤^{*} 전형석^{*} 김병철^{*} 오금근^{*} 김덕태^{***}
^{*}조선이공대학 ^{**}조선대학교 ^{***}동아인재대학

The Hall Effect in Silver Telluride Single Crystal

N. O. Kim, H. G. Kim, H. S. Jun, B. C. Kim, G. K. Oh, D. T. Kim

Abstract - The results of investigations of Ag₂Te crystal is presented. Ag₂Te crystal was grown by the Bridgman method. The Ag₂Te crystal was an monoclinic structure with lattice constance a=8.1686, b=9.0425, c=8.0065. Hall effect shows a n-type conductivity in the Ag₂Te crystal. The electrical resistivity values was 1.080e⁻³cm and electron mobility was -5.4810³cm²/Vsec at room temperature(RT).

1. 서 론

2원 화합물 Ag₂Te은 공용체내의 혼합이온전자 전도의 물질로 monoclinic(β) 구조와 cubic(α) 구조로 140[$^{\circ}$ C] 온도영역에서 상전이[1]를 갖는다. 이들은 상의 경우 20meV-90meV 정도로[2] 낮은 에너지 띠 간격과 높은 전자 이동도 그리고 낮은 격자 열전도도를 나타내며, 상에서는 높은 전도도를 갖는다[3]. 이들 에너지 띠 간격을 용이하게 제어 할 수 가 있어 광도전 현상 및 광전자방출을 이용하는 광기전력효과 또는 광전효과(Photovoltaic Effect)의 원리에 의하여 전기적 에너지를 발생시키는 장치로 전자빔, 광기전력, 열전소자, 자기저항소자[4,5] 등에 이용될 수 있는 재료로 부상되고 있다.

최근에는 MR(Large positive magnetoresistance) 효과가 Ag-rich Ag₂Te(n-type)와 Te-rich Ag₂Te(p-type) 결정과 박막에서 보고되어 나노소자(nanodevices)로 자기 센서[3]의 응용성이 기대되고 있다. 그러나 단결정 성장의 어려움 때문에 이온주입법, 이온빔합성법, MBE, Laser ablation법[6, 7] 등을 사용한 박막에서 주로 연구가 이루어지고 있으며, Bulk에서의 특성은 거의 연구가 이루어지지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ag₂Te 단결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시키고 아직까지 규명되지 못하고 있는 전기적 특성과 광학적인 특성을 규명함으로써 Ag₂Te 재료의 반도체 응용성 기반 기술을 확립할 수 있다고 본다.

2. 실험

고순도(5N)의 Ag, Te 원소를 15[gram] 정도 되도록 총량하여, 깨끗이 내부 세척한 투명 석영관(2mmx10mm)내에 넣고, 210⁻⁴[torr]의 진공 상태에서 봉입하여 합성용 앰풀을 제작하였다. 합성된 앰풀은 온도 구배 없이 온도를 가열할 수 있게 제작한 수평 전기로의 중앙에 장치하여 1[rpm]의 속도로 좌우로 7회전씩 계속 회전하도록 하였다.

수평전기로의 온도를 50[hr]의 속도로 300[$^{\circ}$ C]까지 승온시킨 다음 앰풀의 파괴를 막기 위하여 12시간동안 유지시킨 후, 50[hr]의 속도로 600[$^{\circ}$ C]까지 승온시키고, 600[$^{\circ}$ C] 전후에서 발열반응으로 인한 온도상승으로 인하여 앰풀의 파괴를 막기 위하여 12시간 유지시킨다. 12시간

유지가 끝나면 50[hr]의 속도로 900[$^{\circ}$ C]까지 승온시키고, 100[hr]의 속도로 1200[$^{\circ}$ C]까지 승온시켜, 50시간 동안 시료를 완전히 용융시킨 후 서냉시켜 Ag₂Te을 합성한다.

합성한 시료는 수직 Bridgman 전기로에 장착하여 단결정 성장부의 온도구배가 20[cm]가 되도록 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 투명석영관의 끝을 뾰족하게 세공하여 만든 단결정 성장용 Ag₂Te 앰풀을 장치한 후 10시간 용융시킨 후, 23[mm/hr]의 하강속도로 단결정 성장용 앰풀을 수직 Bridgman 전기로의 하단까지 하강시킨 후 앰풀을 꺼내고, 앰풀 내부의 단결정이 손상되지 않도록 주의 깊게 앰풀을 파괴하여 석영관을 제거하여 단결정을 얻는다. 이때 얻어진 결정은 직경 1cm길이 5cm의 원추형 모양의 결정으로 결정의 색은 검은 회색을 나타내었다.

전기적인 특성을 측정하기 위하여 수직 Bridgman 방법으로 성장된 Ag₂Te 단결정을 crystal cutter의 지지대 위에 clear wax로 부착한 후 성장축에 수직하게 두께 1[mm]로 절단하여 원형 시편제작용 시편을 만든다. 절단된 시편의 표면을 1000, 1200회의 SiC paper로 연마하고 5[μ m], 1[μ m], 0.5[μ m], 그리고 0.3[μ m]의 Al₂O₃ powder를 사용하여 경면 연마를 한 후 화학용액으로 에칭하여 양면이 깨끗한 경면으로 된 전기적광학적 측정용 시편을 제작한다.

본 논문에서는 성장된 결정의 결정구조와 격자상수를 X-ray diffractometer (Rigaku, Gigerflex)를 사용하여 분말 X-선 회절법으로 얻은 X-선 회절무늬로부터 구하였다. Ag₂Te 결정의 Hall 효과는 HL5500PC Hall 계수 측정기(Bio-Rad)를 사용하여 측정하였다. Hall 효과로부터 Carrier 농도를 환산했으며, 전기저항 측정치와 Carrier의 농도로부터 Hall 이동도를 측정했다. 이때 측정온도는 78K에서 300K까지 온도영역에서 실행했다.

3. 실험결과 및 검토

Bidgman 방법으로 성장한 Ag₂Te 결정의 결정립의 형태를 관찰하기 위하여 전자현미경 SEM(JEOL, JSM5400)으로 분석하여 그림 1에 나타내었다. 측정시 4 10⁻⁴Torr 상태에서 시료를 코팅하여 상온에서 단색광을 조사하여 촬영한 결정 사진으로 입자의 크기가 균일하게 분포하고 있으며, 이는 Ag 이온과 Te 이온이 완전히 용융되어 하나의 입자로 결정이 형성되었으며, 구조적으로 안정함을 알 수 있다.

결정의 성분조성 분석을 위하여 EDX 스펙트럼을 분석하여 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보이는 바와 같이 각각 Ag와 Te에 해당되는 피크가 나타나고 있으며, 이들 피크의 면적을 계산하면 Ag가 64.3%이고 Te는 36.7%로 측정된 결과는 2:1의 비율 보다 약간 많게 Ag 음이온이 첨가되어 결정이 형성되었으며, 이는 Ag-rich Ag₂Te 결정이 성장되어 n-type임을 알 수 있다.

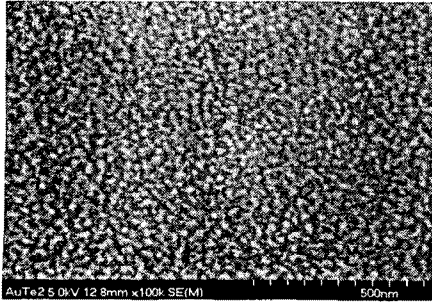


그림 1. Ag₂Te 단결정의 표면구조 사진

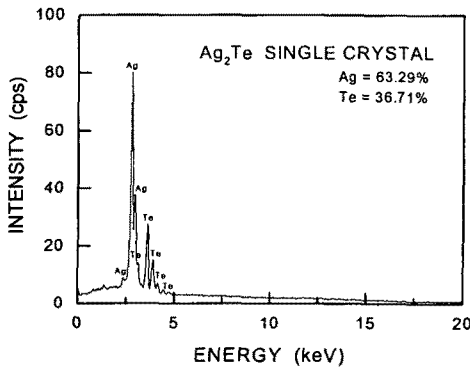


그림 2. Ag₂Te 단결정의 성분분석

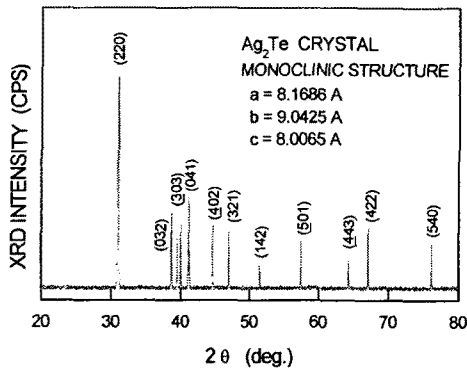


그림 3. Ag₂Te 결정의 X선 회절무늬.

성장된 단결정의 구조를 구하기 위하여 성장된 Ag₂Te 결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 그림 3과 같다. Ag₂Te 결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 단사정계 (monoclinic) 구조를 갖고, (220), (032), (303), (041), (402), (321), (142), (501), (443), (422), (540) 면이 뚜렷이 나타난다. 이들 회절무늬의 면간격 d값과 2간의 관계로부터 Ag₂Te 결정의 격자상수는 Nelson-Riley의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하면 a = 8.1686, b = 9.0425, c = 8.0065로 주어졌으며, 이들 격자상수의 값은 JCPDS card(34-0142)에서 제시한 a = 8.1698, b = 8.940, c = 8.0653의 값과 비교해 보면, 본 연구에서 성장된 Ag₂Te 결정은 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

Ag₂Te 결정의 비저항 측정용 소자를 78K에서부터 300K까지의 온도영역에서 자속밀도를 인가하면서 (B=0.5T) 측정된 비저항의 온도의존성은 그림 4에서와

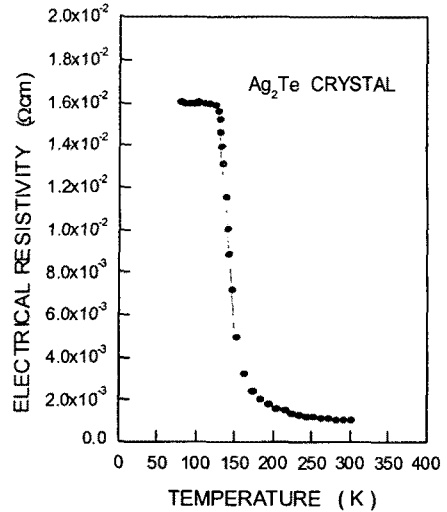


그림 4. Ag₂Te 결정에서 비저항의 온도의존성.

같이 300K에서 $1.080 \times 10^{-3} \text{cm}$ 이었고, 측정 온도가 증가함에 따라 전기저항은 감소하였으며, 저온영역인 78K에서 $1.58 \times 10^{-2} \text{cm}$ 로 최대 값을 나타냈다. 성장된 결정의 경우 전이온도가 140K 영역에 있으며, 전이점이 뚜렷하게 나타나고 있고, 모든 온도영역에서 반도체 성질을 나타내고 있다. 한편, 150K 온도영역 이하와 170K 온도영역 이상에서는 온도에 거의 의존하지 않은 포화 현상을 보이고, 모든 측정 온도영역에서 Ag₂Te 결정은 부(negative) 특성으로 140K 이상에서는 n-type 반도체 특성을 나타내고 이것은 주 캐리어가 전자이기 때문이다.

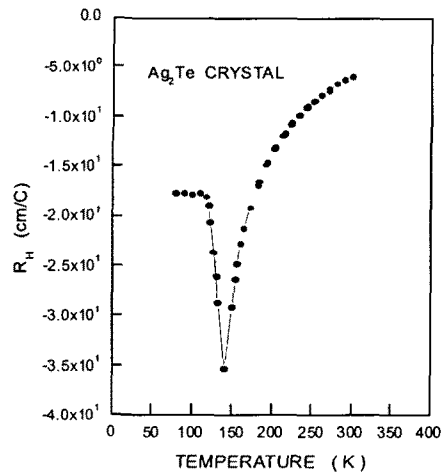


그림 5. Ag₂Te 결정에서 Hall 계수의 온도의존성.

Ag₂Te 결정의 Hall 계수 측정시 자계의 밀도(B=0.5T)를 인가하면서 상온에서 78K 온도영역에서 측정된 Hall 계수를 그림 5에 나타내고 있다. 78K에서 300K까지의 온도영역에서 Ag₂Te 결정의 Hall 계수(R_H)는 78K에서 $-17.74 \text{cm}^3/\text{C}$ 로 나타나고 있고, 상온 300K에서는 $-5.922 \text{cm}^3/\text{C}$ 로 임을 보였다. 100K 온도 아래 영역에서는 축퇴 현상을 보이고 있으며, 100K에서 140K 온도영역에서는 감소하였으며, 140K 이상에서는 Hall 계수가 증가하고 140K에서 상전이를 나타내고 있으며 이는 p-type에서 n-type으로 전이하는 특성을 보이고 있다.

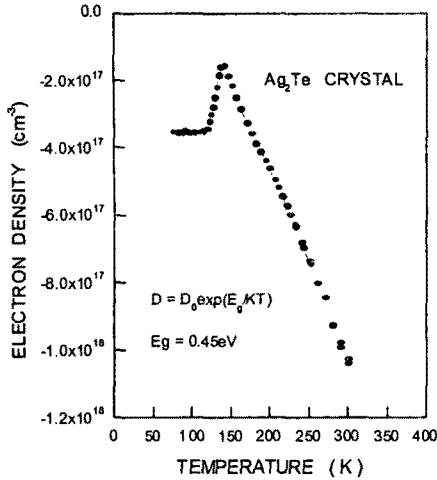


그림 6. Ag₂Te 결정에서 캐리어 농도의 온도의존성.

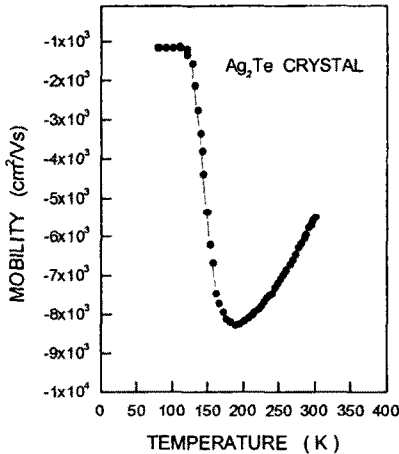


그림 7. Ag₂Te 결정에서 전자 이동도의 온도의존성.

자유 캐리어 농도 $n_i = 1/(qR_H)$ 는 Hall 계수로부터 얻을 수 있으며, 여기서 q 는 전자의 전하량이고 R_H 는 Hall 계수이다. 78K에서 300 K까지의 온도영역에서 Ag₂Te 정의 Hall 효과 (R_H)로부터 구한 carrier는 전자이고, 전자 농도의 온도의존성은 그림 6과 같이 300K 온도에서 $-1.02810^{19} \text{cm}^{-3}$ 정도이었고, 78K에서는 $-3.51710^{15} \text{cm}^{-3}$ 로 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 140K 아래 온도에서는 증가하였으며, 140K 이상 온도에서 상온까지는 전자의 농도가 감소함을 보였다. 이와 같은 현상은 140K 온도 영역에서 donor 불순물로 Ag 이온의 과잉 집중으로 인하여 상전이를 일으키기 때문으로 생각된다. 상온에서 Ag₂Te 결정에서 10^{19}cm^{-3} 정도로 높은 전자 캐리어 밀도는 축퇴 반도체에서 부분적으로 나타나는 현상이다. 그림 6으로부터 측정 온도 영역에서 캐리어 농도는

$$n_i = C \exp^{-\Delta E_g / kT} \quad (1)$$

을 만족하고 있으며, k 는 Boltzman 상수, E_g 는 활성화 에너지, T 는 시편의 온도이다. 이 식으로부터 선형변화 영역에서 구한 활성화 에너지는 $E = 0.45 \text{ eV}$ 로 주어졌다.

비저항 값과 캐리어 농도로부터 구한 Hall 이동도를 78K에서 300K 온도영역에서 온도의존성을 그림 7에 나

타내었다. Hall 이동도는 상온에서 $-5.4810^3 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 이었고, 주위 온도가 감소하면 전자 이동도는 증가하여 78K에서 $-1.12103 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었고, 상온에서 Sakakibara 등[8]이 구한 $1.40 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 보다 약간 낮게 나타나고 있는데 이와 같이 이동도가 낮은 이유는 전자-포논과 자유 전자의 유효질량이 강하게 결합되어 있기 때문이며, Hall 이동도는 포논에 의하여,

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn_H} \quad (2)$$

을 만족한다. 이때 σ 는 전기전도도, n_H 는 전자의 이동도다. 온도계수는 170K 이하에서는 부의 특성을 보이고 있고, 170K 이상에서는 이동도가 증가하는 현상을 나타내고 있는데 이는 캐리어의 농도에서와 같이 170K 영역에서 p-type에서 n-type으로 전이를 일으키기 때문에 부(-)특성에서 정(+)으로 기울기를 나타내고 있다. 이러한 이동도는 $T^{3/2}$ 관계를 만족하고 있으며, 이는 광학적 포논에 의한 산란과 이온화 불순물에 의하여 나타난다고 생각된다[9].

4. 결 론

Bridgman 방법으로 Ag₂Te 결정을 성장 시켜 전기적인 특성으로 다음과 같은 특성을 규명하였다.

- [1] 성장된 결정은 n-type으로 단사정계 구조를 나타내었으며, 격자 상수는 $a = 8.1686$, $b = 9.0425$, $c = 8.0065$ 임을 알 수 있었다.
- [2] 비저항은 300K에서 $1.080 \times 10^{-3} \text{cm}$ 이었고, 측정 온도가 증가함에 따라 전기저항은 감소하였으며, 저온영역인 78K에서 $1.58 \times 10^{-2} \text{cm}$ 로 최대 값을 나타냈다.
- [3] 전자의 농도는 상온에서 $-1.02810^{19} \text{cm}^{-3}$ 정도이었으며, 78K에서는 $-3.51710^{15} \text{cm}^{-3}$ 로 주위 온도가 상승함을 보였다.
- [4] 전자의 이동도는 상온에서 $-5.4810^3 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 이었고, 주위 온도가 감소하면 전자 이동도는 증가하여 78K에서 $-1.12103 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. 한편, 캐리어 농도로부터 구한 활성화 에너지는 $E = 0.45 \text{ eV}$ 이었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Marhoun Ferth and Tiro Nagao, "Thermoelectric properties of Ag₂Te_xSe_{1-x} ternary compounds", American Institute of Physics, pp.1513-1517, 2000.
- [2] P. P. Petrov, V. Vassilev, and Z. Boncheva-Mladenova, "Transport Properties of Monocrystalline Silver Telluride", Phys. Stat. Sol. (a) 99, p.237, 1987.
- [3] Ruizhi Chen, Dongsheng Xu, Guolin Guo, and Linlin Gui, "Silver telluride nanowires prepared by dc electrodeposition in porous anodic alumina templates", J. Mater. Chem., 12, pp.2435-2438, 2002.
- [4] I. S. Chuprakov and K. H. Dahmen, Large positive magnetoresistance in thin films of silver telluride, Appl. Phys. Lett. 27 April. 1998.
- [5] Y. Tregouet and J. C. Bernede, Silver movements in Ag₂Te Thin films : switching and memory effects, Thin Solide films, 57, pp.49-54, 1979.
- [6] Y. Tregouet, J. C. Bernede, M. Naciri, G. Goureaux, Formation and properties of ionic semiconductor thin films at the Ag-Te interface prepared by thermal wvaporation, Conf. Solid Surfaces, pp.1987-1990, 1977.
- [7] Satoru Ohno, John E. Enderby, at, Electrical properties of Molten AgCl-Ag₂Te Mixtures, J. Phys. Soc. Jap., Vol. 68, NO. 7, July, pp. 2338-2343, 1999.
- [8] Tsutomu Sakakibara, at, Hall mobility in AgBiTe₂-Ag₂Te composites, Jpn. J. Phys. Vol. 41, pp. 2842-2844, 2002.
- [9] P. P. Petrov, V. Vassilev, and Z. Boncheva-Mladenova, Transport properties of monocrystalline silver telluride, Phys. stat. sol. (a) 99, pp.237-242, 1987.