

Ag₂Se 단결정의 전기적 특성

김남오 · 민완기 · 김병철 · 전형석 · 김형곤 · 신석두 · 장성남 · 이광석
조선이공대학 전기과

The Electrical Properties of Ag₂Se Single Crystal

N. O. Kim · W. K. Min · B. C. Kim · H. C. Chun · H. G. Kim · S. D. Shin · S. N. Jang · K. S. Lee
Chosun College of Science & Technology

Abstract - The results of investigations of Ag₂Se single crystal is presented. Ag₂Se crystal was grown by the Bridgman method. The Ag₂Se single crystal was an orthorhombic structure with lattice constance a = 4.1686 Å, b = 9.0425 Å, c = 8.0065 Å. Hall effect shows a n-type conductivity in the Ag₂Se single crystal. The electrical resistivity values was $1.25 \times 10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and electron mobility was $-5.48 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ at room temperature(RT).

1. 서 론

Ag₂Se은 407K 이하의 온도에서는 P₂₁₂₁₂ 공간군을 이루는 orthorhombic(β) 결정구조로 0K에서 에너지 띠허격이 70meV로 좁은 띠허격을 나타내는 반면, 407K 이상의 온도에서는 cubic(α) 결정구조로 상전이[1]를 갖는다. β -Ag₂Se은 높은 전기 전도도(2000S/cm)와 지백 계수(-150 $\mu\text{V}/\text{K}$) 특성을 보이고 낮은 격자열전도도(5mW/cmK)를 나타내[2]는 반면, α -Ag₂Se은 superionic 전도성[3]을 나타내는 물질로 1960년도에 연구에 되어왔으나 최근에 관심을 보이고 있다[4]. 또한, Ag₂Se은 비선형 광소자, photochargeable 2차전지, ion-selective 전극[5], 열전소자, 자기저항소자[5] 등에 이용될 수 있는 재료로 부상되고 있으며, 최근에는 Ag₂Se 결정과 박막에서 MR(Large positive magnetoresistance) 효과가 있음을 보고되어 나노소자(nanodevices)로 자기 센서의 응용성이 기대되고[2] 있다.

따라서 본 논문에서는 Ag₂Se 단결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시키고 결정구조를 규명하고 Hall 계수와 전기 전도도 특성을 조사하여 반도체 소자의 응용성을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1. Ag₂Se Ingot 합성

고순도(5N)의 Ag, Se 원소를 10[gram] 정도 되도록 측정하여, 깨끗이 내부 세척한 투명 석영관(2mm×10mm)내에 넣고, 2×10^{-6} [torr]의 진공 상태에서 봉입하여 합성용 앰풀을 제작하였다. 합성된 앰풀은 온도 구배 없이 온도를 가열할 수 있게 자작한 수평 전기로의 중앙에 장치하여 1[rpm]의 속도로 좌·우로 7회전씩 계속 회전하도록 하였다.

수평전기로의 온도를 50[$^{\circ}\text{C}/\text{hr}$]의 속도로 300[$^{\circ}\text{C}$]까지 승온시킨 다음 앰풀의 파괴를 막기 위하여 12시간동안 유지시킨 후, 50[$^{\circ}\text{C}/\text{hr}$]의 속도로 600[$^{\circ}\text{C}$]까지 승온시키고, 600[$^{\circ}\text{C}$] 전후에서 발열반응으로 인한 온도상승으로 인하여 앰풀의 파괴를 막기 위하여 12시간 유지시킨다. 12시간 유지가 끝나면 50[$^{\circ}\text{C}/\text{hr}$]의 속도로 900[$^{\circ}\text{C}$]까지 승온시키고, 100[$^{\circ}\text{C}/\text{hr}$]의 속도로 1000[$^{\circ}\text{C}$]까지 승온시켜, 50시간 동안 시료를 완전히 용융시킨 후 서냉시켜 Ag₂Se을 합성하였다.

2.2. Ag₂Se 단결정 성장

합성한 시료는 수직 Bridgman 전기로에 장착하여 단결정 성장부의 온도구배가 20[$^{\circ}\text{C}/\text{cm}$]가 되도록 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 투명석영관의 끝을 뾰족하게 세공하여 만든 단결정 성장용 Ag₂Se 앰풀을 장치한 1000[$^{\circ}\text{C}$]에서 10시간 용융시킨 후, 2~3[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 1cm×길이 5cm의 원추형 모양의 결정으로 결정의 색은 검은 회색을 나타내었다.



Ag₂Se SINGLE CRYSTAL

그림 1. Ag₂Se 단결정의 사진

Fig. 1. Image of Ag₂Se single crystal.

전기적인 특성을 측정하기 위하여 수직 Bridgman 방법으로 성장된 Ag₂Se 단결정을 결정 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[μm], 1[μm], 0.5[μm], 그리고 0.3[μm]의 Al₂O₃ powder를 사용하여 경면 연마를 한 후 화학용액으로 에칭하여 양면이 깨끗한 경면으로 된 전기적·광학적 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. Ag₂Se 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 고찰

성장된 단결정의 구조를 구하기 위하여 성장된 Ag₂Se 결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 그림 2와 같다. Ag₂Te 결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 Orthorhombic

구조를 갖고, (002), (102), (120), (112), (121), (013), (031), (122), (113), (023), (032), (004) 면이 뚜렷이 나타난다. 이들 회절무늬의 면간격 d 값과 2θ 간의 관계로부터 Ag_2Se 결정의 격자상수는 Nelson-Riley의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하면 $a = 4.329 \text{ \AA}$, $b = 7.038 \text{ \AA}$, $c = 7.721 \text{ \AA}$ 로 주어졌으며, 이들 격자상수의 값은 JCPDS card(24-1041)에서 제시한 $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$ 의 값과 비교해 보면, 본 연구에서 성장된 Ag_2Se 결정은 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

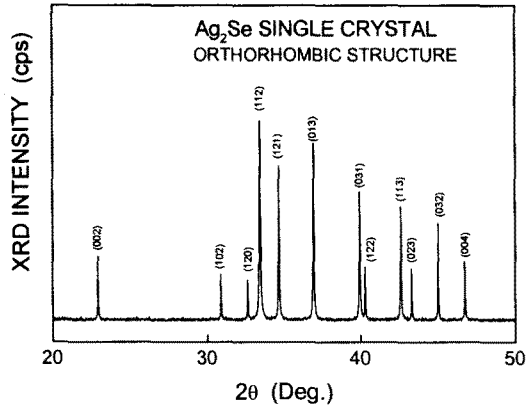


그림 2. Ag_2Se 결정의 X선 회절무늬.
Fig. 2. X-ray diffraction patterns in Ag_2Se crystal.

결정의 성분조성 분석을 위하여 EDX 스펙트럼을 분석하여 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 각각 Ag와 Se에 해당되는 피크가 나타나고 있으며, 이들 피크의 면적을 계산하면 Ag가 71.2%이고 Se는 28.2%로 측정된 결과는 2:1의 비율 보다 약간 많게 Ag 음이온이 첨가되어 결정이 형성되었으며, 이는 Ag-rich Ag_2Se 결정이 성장되었음을 알 수 있다. 이는 940°C 온도영역에서 결정이 성장되었을 때 Ag_2Se 결정의 혼합비율이 2:1로 결정이 형성되는데 1000°C에서 결정이 형성되어 혼합비율이 Ag 이온이 과잉첨가 되는 것으로 판단된다[6].

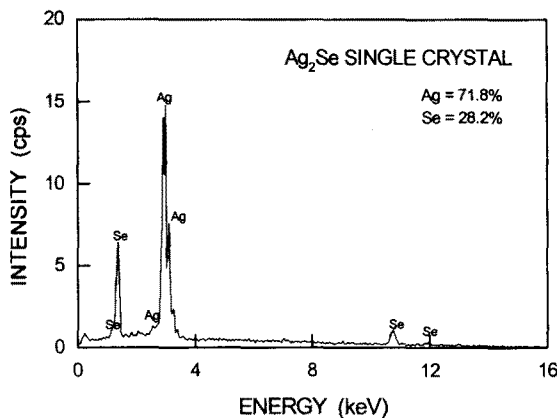


그림 3. Ag_2Se 단결정의 성분분석
Fig. 3. EDX pattern of sintered Ag_2Se single crystal

Hall 측정으로부터 Ag_2Se 단결정은 n-type 반도체 특성을 나타냈으며, 10 K에서 300 K까지의 온도영역에서 전기비저항 측정으로부터 이를 환산하여 전기전도도를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서와 같이 78 K에서 $1.08 \times 10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이고 300 K에서 $1.25 \times 10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로

증가하였으며, 140K 이상에서 포화 현상을 보였다. 이 결과로부터 전기전도도의 온도에 대한 활성화 에너지 (E_g)를 구하기 위하여 다음 식을 사용하였다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E}{kT} \quad (2)$$

여기서 σ 는 전기전도도, E 는 활성화 에너지, k 는 boltzman 상수를 나타낸다. (3)식으로부터 $1000/T$ 에 대한 $\ln \sigma$ 의 관계는 직선을 나타내며 이 직선의 기울기는 (E/k)로부터 활성화 에너지를 수할 수 있다. 그림 4에 보인바와 같이 활성화 에너지는 $\Delta E = 0.319\text{eV}$ 로 주어졌다.

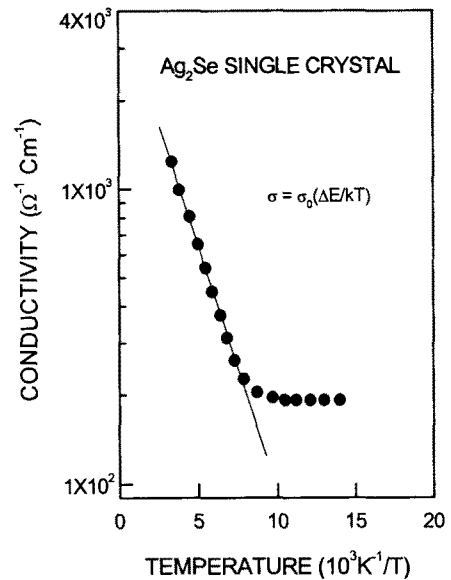


그림 4. Ag_2Se 결정에서 전기전도도의 온도의존성.
Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity in Ag_2Se crystal.

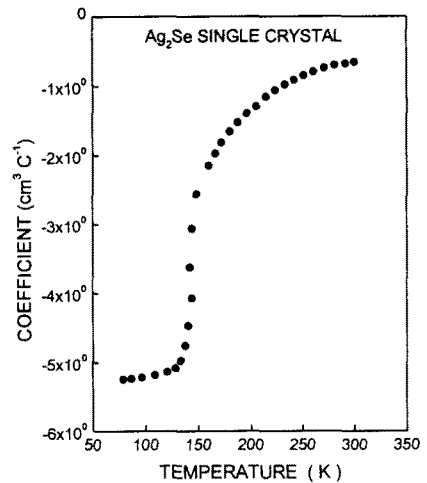


그림 5. Ag_2Se 결정에서 Hall 계수의 온도의존성.
Fig. 5. Temperature dependence of Hall coefficient in Ag_2Se crystal.
 Ag_2Se 단결정의 Hall 계수 측정시 자계의 밀도

($B=0.5T$)를 증가하면서 상온에서 78K 온도영역에서 측정된 Hall 계수를 그림 5에 나타내고 있다. 78K에서 300K까지의 온도영역에서 Ag_2Se 단결정의 Hall 계수(R_H)는 78K에서 $-5.16cm^3/C$ 로 나타나고 있고, 상온 300K에서는 $-6.66cm^3/C$ 로 임을 보였다. 100K 온도 아래 영역에서는 축퇴 현상을 보이고 있으며, 100K에서 140K 온도영역에서는 감소하였으며, 140K 이상에서는 Hall 계수가 증가하고 140K에서 상전이 특성을 보이고 있다.

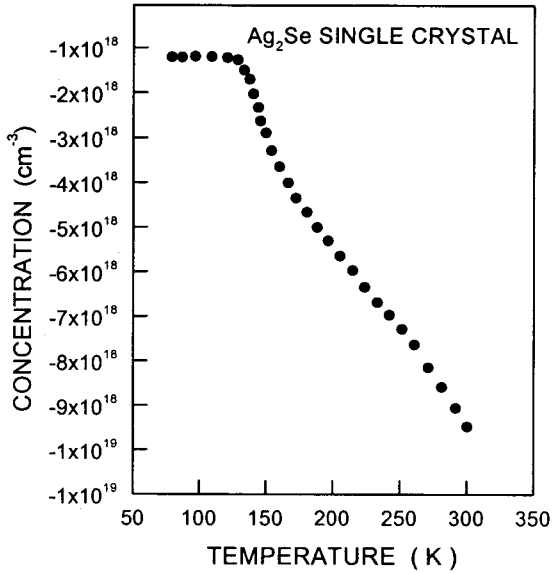


그림 6. Ag_2Se 결정에서 캐리어 농도의 온도의존성.
Fig. 6. Temperature dependence of carrier concentration in Ag_2Se crystal.

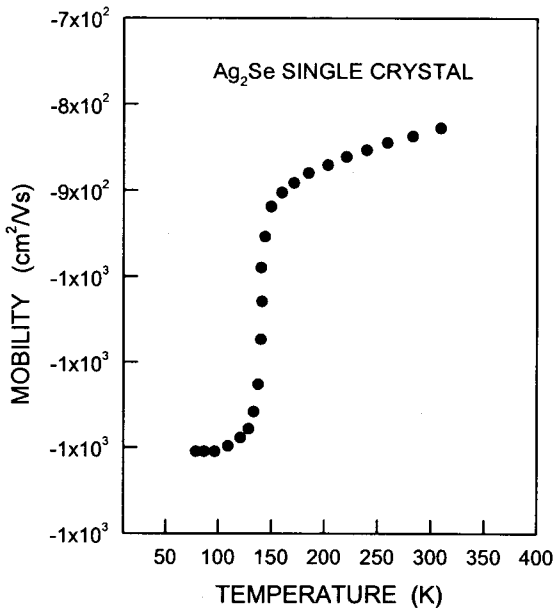


그림 7. Ag_2Se 결정에서 전자 이동도의 온도의존성.
Fig. 7. Temperature dependence of electron mobility in Ag_2Se crystal.

자유 캐리어 농도 $n=1/(qR_H)$ 는 Hall 계수로부터 얻을 수 있으며, 여기서 q 는 전자의 전하량이고 R_H 는 Hall 계수이다. 78K에서 300K까지의 온도영역에서 Ag_2Se 단결

정의 Hall 효과 (R_H)로부터 구한 carrier는 전자이고, 전자 농도의 온도의존성은 그림 6과 같이 Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 증가하여 78K에서 $-1.19 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 140K 아래 온도에서는 변화가 없이 축퇴 현상을 보이다가, 140K 이상 온도에서 상온까지는 전자의 농도가 감소함을 보였다.

비저항 값과 캐리어 농도로부터 구한 Hall 이동도 μ 를 78K에서 300K 온도영역에서 온도의존성을 그림 7에 나타내었다. Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 증가하여 78K에서 $-1.19 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 이와 같이 낮은 이동도는 전자-포논과 자유전자의 유효질량이 강하게 결합되어 있기 때문이며, 광학적 포논에 의한 산란과 이온화 불순물에 의하여 나타난다고 생각된다.

4. 결 론

Bridgman 방법으로 Ag_2Se 양질의 단결정을 성장시켜 결정구조와 Hall 효과 측정으로부터 전기적인 특성을 다음과 같이 규명하였다.

- [1] 성장된 결정은 n-type으로 Orthorhombic 구조를 나타내었으며, 격자 상수는 $a = 4.329 \text{ \AA}$, $b = 7.038 \text{ \AA}$, $c = 7.721 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있었다.
- [2] 전기 전도도는 78K에서 $1.08 \times 10^2 \text{ ohm}^{-1}cm^{-1}$ 이고 300K에서 $1.25 \times 10^3 \text{ ohm}^{-1}cm^{-1}$ 로 증가하였으며, 이로부터 구한 활성화 에너지는 $\Delta E = 0.319eV$ 이었다.
- [3] Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 증가하여 78K에서 $-1.19 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 140K 아래 온도에서는 변화가 없이 축퇴 현상을 나타내었다.
- [4] Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 증가하여 78K에서 $-1.19 \times 10^2 cm^2/Vs$ 이었다.

{참 고 문 헌}

- [1] V. Buschmann and G. Van Tendeloo, Structural characterization of colloidal Ag_2Se nanocrystals, American Chemical Soci. Langmuir 14, pp. 1528-1531, 1998.
- [2] Marhoun Ferhat and Jiro nagao, Thermoelectric and transport properties of $\beta-Ag_2Se$ compound, Journal of Appl. Phys., Vol. 88, No 2, pp. 813-816.
- [3] jianping Xiao, Yi Xie, Rui Tang and Wei Luo, Template-based synthesis of nanoscale $Ag_2E(E=S, Se)$ dendrites, J. Mater. Chem., Vol. 12, PP. 1148-1151, 2002.
- [4] K Somogyi and G Safran, Mobility variations in semiconducting Ag_2Se layers, Rese. Insti. for Techn. Phys. of the Hungarian Acade. of Scie., Vol. 46, No. 8-10, pp. 1055-1058, 1995.
- [5] I. S. Chuprakov and K. H. Dahmen, Large positive magnetoresistance in thin films of silver telluride, Appl. Phys. Lett. 27 April. 1998.
- [6] Y. Tsuchiya, Sound velocity in the liquid $Ag-Se$ system, J. Non-Crystalline Sol., 205-207, pp.94-97, 1996.