

혼합 반도체 Ag_2S 의 단결정 성장 및 특성에 관한 연구

김병국, 신명균, 윤종규

서울대학교 금속공학과, 서울, 151-742

A Study of the Single Crystal Growth of Ag_2S Mixed Conductor and its Characteristics

Byeong-Kuk Kim, Myung-Kyun Shin, Jong-Kyu Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University Seoul, 151-742

요 약

열전 재료로 사용되는 Ag_2S 의 단결정을 밀폐된 석영관내에서 고상의 Ag_2S 가 분해되면서 성장 계면에 Ag^+ 이온과 전자를 공급하고, 휘발성이 강한 황은 vapour 상태로 전송되면서, Ag_2S 계면에서부터 단결정이 성장하는 고상에서의 전기 화학적인 방법을 이용한 vapour 성장법으로 성장시켰다.

고상에서의 Ag^+ 이온의 확산이 성장을 지배하는 온도 영역에서는 bulk Ag_2S 단결정을 얻었으며, Ag 분해 온도가 높을수록, Ag 분해 온도와 성장 계면의 온도 차이가 클수록 성장속도가 빠름을 확인하였다. 한편 기상으로의 황의 확산이 성장을 지배하는 영역에서는 whisker Ag_2S 가 성장되었으며 황의 포화 압력이 증가할수록 성장속도는 증가하였다. 또한, 열전재료의 효율을 결정하는 물성치인 전기 전도도를 측정된 결과 고온상에서 다결정의 전기 전도도가 단결정보다 크게 나타나며, 따라서 열전 효율은 다결정이 우수하다고 생각된다.

ABSTRACT

β - Ag_2S (high temperature phase) was grown by solid/vapour reaction growth based on solid-state electrochemistry. In S/V growth, one of the reactants, silver ion, is supplied to the growth surface through the solid Ag_2S from one side and the other reactant, sulfur, is transported in the phase of vapour from the other side.

With the sufficient supply of S vapour, the growth rate increased as increasing T_d (decomposition temperature of Ag_2S) and ΔT between T_d and T_g (temperature of growth surface). At low S vapour pressure, growth rate decreased with decreased vapour pressure and β - Ag_2S was grown in the form of whisker, when Ag^+ ion is sufficiently supplied. The measured values of electronic conductivity of β - Ag_2S showed that electronic conductivity of the poly crystal was larger than that of single crystal.

1. 서론

열전 재료에서 에너지 변환 효율(η)을 결정짓는 함수는 Z값 즉, figure of merit 이며 Z값이 커지면 효율은 증가하게 된다. Z는 $\frac{\alpha^2\sigma}{k}$ (α : 열 기전력, σ : 전기 전도도, k : 열 전도도)로 표시되는데 Ag 화합물은 열 기전력의 값이 크고 열 전도도값이 작다는 일반적인 특징을 갖고 있어서 Z값을 크게 하는 재료로 알려져 있다.

oxide 계통의 화합물 등 열전재료의 관점에서 흔히 다루고 있는 대부분의 재료는 이온에 의한 전도도가 거의 없고 전자에 의한 전도도만을 가지는 electronic conductor이다. 반면, 이상적인 화학양론적 조성을 가지는 alkali halides 계통의 화합물은 ionic conductor라고 알려져 있지만 조성적으로 금속 성분이 많거나 비금속 성분인 halogen이 많을 경우 이온 전도도 뿐만 아니라 전자의 전도도를 함께 소유하는 mixed conductor의 성격을 가지게 된다[1]. Ag_2S 역시 solid state electrolyte에 쓰이는 ionic conductor에 가까운 이온 전도도 값을 소유할 뿐만 아니라 매우 큰 전자의 전도도 값을 가지는 재료로 알려져 있다[2,3]. Ag_2S 는 온도가 상승함에 따라 두 번의 고상변태를 거치게 된다[4,5]. α 상에서 고온상인 β 상으로의 고상변태를 할 때 전체 전도도의 변화 양상을 그림 1에 나타내었다[2]. 고상 변태후 급격한 전체 전도도의 증가뿐 아니라, 저온상에서는 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하지만 고온상에서는 온도에 따른 전도도의 기울기가 음의 값을 나타내는 특징을 가진다[3]. 즉, 온도가 올라갈수록 Ag^+ 이온과 전자의 mobility가 감소되어 나타나는 현상이라고 생각할 수 있다. 또한 Ag_2S 가 금속상의 Ag와 평형 상태를 이루는 불균일 계가 고체나 액체 황과 평형상태를 이루는 불균일 계보다 10^2 배 정도의 큰 전체

전도도값을 나타낸다.

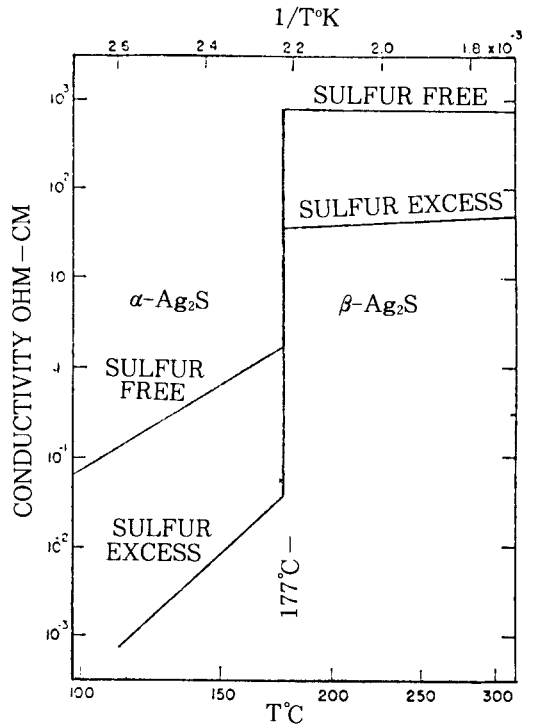


Fig 1. Electrical conductivity of Ag_2S vs temperature. ref.[2]

이와 같은 특이한 성질로 인하여 고체 전기 화학적인 관점에서의 Ag_2S 연구는 학문적으로 큰 의미를 갖는다.

열전재료에서의 효율은 미세조직과도 큰 관계가 있는데, 단결정과 다결정 시편을 비교하여 볼 때, 단결정이 큰 열 전도도 값을 가짐으로 인하여 오히려 효율면에서는 다결정이 우수함이 확인되었다. 그러나 열전 재료의 적외선 센서등으로 사용할 경우, sensibility가 phonon-grain boundary scattering 기구와 밀접한 관계를 가지고 있으므로[6] 센서 소자를 목적으로 정밀성이 요구되는 경우에는 단결정을 사용하는 것이 유리하다.

따라서 본 연구에서는 Ag 화합물중 이온과

전자에 의한 전도도를 동시에 가지고 있는 mixed conductor인[2,4] Ag_2S 단결정 제조과정 중 성장 속도에 영향을 미치는 인자에 대하여 연구하고, 열전 재료의 효율을 결정하는 물성치 중 하나인 전기 전도도를 측정하여 Ag_2S 다결정 시편과 비교해 보았다.

2. 실험 방법

2.1. Ag_2S 단결정 성장

용융 성장법으로의 Ag_2S 단결정 제조시 고상으로의 응고 후 두 번의 고상변태 과정을 거치는 동안 격자구조의 변화, 시료의 열팽창을 변화등으로 새로운 핵들이 생성될 가능성이 크기 때문에 용융 성장법의 Ag_2S 단결정 제조는 매우 어렵다고 알려져 있다[7]. 따라서, 본 연구에서는 Ag 이온과 황을 독립적으로 성장 계면에 공급하여 계면 반응에 의해서 Ag_2S 단결정이 성장해 나가는 일종의 전기 화학적인 방법을 이용한 기상 성장법[8,9]을 채택하였다. 고상에서의 Ag^+ 이온의 확산과 기상에서의 황의 확산에 의한 성장 계면반응은 다음과 같다.

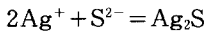


그림 2는 단결정 성장장치의 개략도이다. 저항열을 이용한 관상로의 구조는 triple-zone system으로서 Ag 분해 온도와 황의 기상화 온도조절뿐만 아니라 성장 계면의 온도조절도 가능하도록 하였다. 성장 계면에서 기상의 황이 충분히 공급된다고 가정한다면 성장속도 결정 기구는 $\beta-Ag_2S$ 를 통하여 확산되는 Ag^+ 이온이다. 그런데 S/V 계면 반응에 의한 결정 성장 방법은 seed로 쓰이는 재료가 이온 전도도와 전자의 전도도를 모두 가지고 있는 즉, 결정 성장 온도에서 Ag^+ 이온의 mobility가 좋은 혼합 반도체일때만 가능하다.

혼합 반도체는 전기적 중성의 성질때문에 이온화된 Ag^+ 이온과 전자가 원자라는 형태로

같은 방향으로 동시에 움직인다. 따라서 Ag 원자의 flux는 전자와 Ag^+ 이온의 flux의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J_{Ag^+} + J_e = J_{Ag}$$

이와 같이 두 전하가 서로의 반응없이 자발적으로 전송될때 이것을 ambipolar diffusion 이라고 한다[8,9].

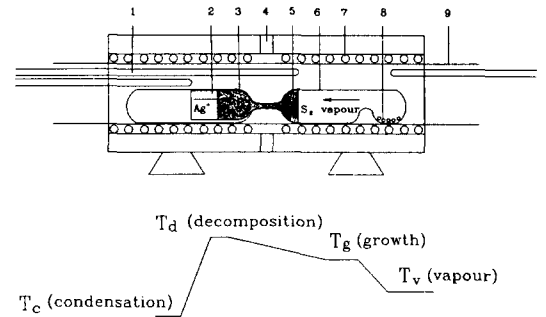


Fig 2. Apparatus for solid/vapour growth method and temperature profile.

- (1. Thermocouple 2. Seed crystal of Ag
3. Seed crystal of Ag_2S 4. Baffle 5. Growth part of Ag_2S 6. Quartz ampoule
7. heat element 8. Solid S 9. Quartz tube)

성장 앰플에 장입되는 seed crystal의 모양을 만들기 위하여 예비작업으로 시료를 주조, 용접하였다. 본 실험에서 Ag_2S 를 용융점 이상으로 가열하게 되면 휘발성이 강한 황은 증발하게 되어 정확한 조성이 될 수 없으므로 앰플 내부를 진공상태나 불활성 또는 환원성가스를 넣은 상태로 밀봉할 필요가 있다. 그림 3의 (a) 앰플에 Ag_2S 분말을 장입한 후 로터리 펌프를 사용하여 10^{-2} - 10^{-3} torr 정도의 진공도를 앰플내에 유지시켜 주고 아세틸렌 가스 불꽃을 사용하여 밀봉한 후 녹여서 neck 부위의 뾰족한 모양을 만들며, (b)앰플에 Ag 봉을 녹여서

성장 앰플과 같은 직경의 Ag 를 주조하였다. Ag_2S 와 Ag 를 원하는 길이만큼 자르고 난 뒤, seed crystal에서 Ag 이온이 성장계면으로 원활히 공급되도록 Ag_2S 와 Ag 의 접촉부를 용접하였다.

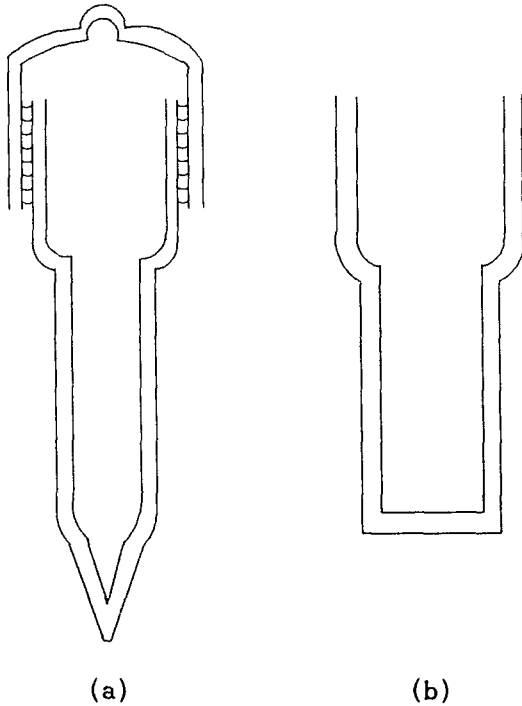


Fig 3. Ampoules used for casting.

((a) Ag_2S casting (b) Ag casting)

분말의 S 를 $0.0001g$ 까지 정확히 측정하여 세척한 성장 앰플 뒤쪽 돌출부를 통하여 장입한 후 밀봉하였다. 주조 및 용접작업으로 제작한 Ag_2S-Ag seed crystal을 neck 부위까지 위치시키고 주조작업과 마찬가지로 황의 휘발을 방지하기 위하여 성장 앰플 내부를 진공상태로 유지시킨 후 밀봉하였다. 이상과 같은 작업을 거친 앰플은 성장용 노에 장입된다. 앰플 장입 후 동일한 시각에 노내 온도가 Ag 의 분해 온도와 황의 기화 온도로 도달하도록 노를 승온

시킨 후 원하는 시간만큼 성장시켰다.

온도에 따른 결정 성장 속도를 예측하기 위하여 Ag 의 분해 온도(T_d), Ag 의 분해 온도와 성장 계면 온도와의 차이(ΔT), 고상의 Ag^+ 이온의 확산이 충분할때 기상 S 의 휘발온도를 실험 변수로 하였다. 또한 각 부위에서의 온도를 고정시키고 neck의 직경과 seed crystal로 장입된 Ag_2S-Ag 길이의 비를 변화시켰을 때 성장 속도의 변화를 측정하였다. 각 온도는 SCR 방식의 온도 조절기를 사용하여 $\pm 2^\circ C$ 오차 범위에서 조절하였으며 성장 작업이 완료된 후에는 정확한 성장 속도를 예측하기 위하여 노로부터 바로 앰플을 꺼내어 급냉시켰다.

2.2. 물성치 측정

성장시킨 Ag_2S 시편과 주조하여 급냉시킨 미세조직의 Ag_2S 시편에 대하여 D.C 4 probe method를 사용하여 온도의 변화에 따른 전자의 전도도를 측정하였다. 각 시편은 저속 절단기(low speed diamond saw)를 사용하여 커팅하였고 직육면체 모양의 시편 양끝으로부터 2mm정도 떨어진 모서리에 작은 V자 홈을 만들어 직경 0.01인치의 백금선을 감은 후 꼬아서 시편과 백금선의 접합을 용이하게 만들었다. 시편의 단면적(A)은 $0.001mm$ 까지 측정할 수 있는 마이크로 미터를 사용하였고, 내부 전극간의 거리(L)는 $0.05mm$ 까지 측정 가능한 버어니어 캘리퍼스를 사용하여 한 시편에 대하여 각 길이를 7회 이상 반복 측정하여 얻은 평균값으로 시편의 geometric factor (L/A)를 결정하였다.

$Pt | Ag_2S | Pt$ 전극의 외부에서 걸어주는 전원으로 D.C voltage current standard 를 사용하였고, 시편 내부에서 발생할 수 있는 온도 구배에 의한 열 기전력의 영향을 제거하기 위하여 $0.5mA$ 에서부터 $3.5mA$ 까지 약 $0.5mA$ 간격으로 전류의 방향을 바꾸어가며 양단의 Pt 선을 통하여 전류를 흘렸다. cell을 포함하는 로의 온도를 일정한 승온 속도로 고상 변태점이

상으로 올리면서 각 전류에 대한 Ag_2S 시편내의 전극에 걸리는 전압 강하를 측정하여 최소자승법을 이용하여 저항(R)을 구하고 다음 식에 의하여 전자의 전도도를 계산하였다.

$$\sigma = S \cdot C$$

$$C : \text{conductance} (= \frac{1}{R})$$

$$S : \text{geometric factor} (= \frac{L}{A})$$

또한, 두 시편 모두 고온에서 일정 시간동안 유지시킨 후, 동일한 냉각 속도로 노냉시키면서* 승온때와 같은 방법으로 온도의 변화에 따른 전도도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

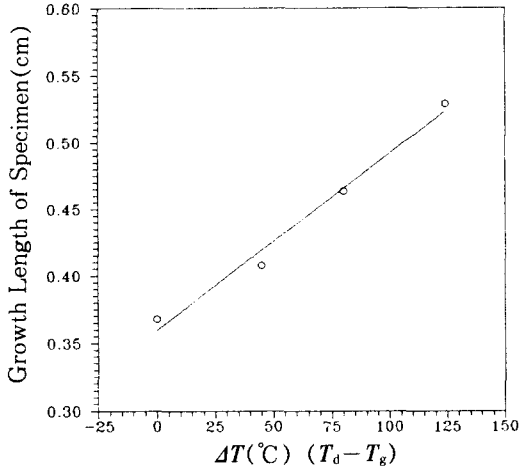
3.1. 단결정 성장 실험

기체 상태로 성장 계면에 공급되는 황의 휘발 온도를 충분히 높게 유지하고 Ag_2S - Ag seed각 부위의 온도, neck diameter, Ag_2S/Ag 길이의 비를 각각 변화시키며 실험하였다. 각 변수들에 대한 성장 속도는 그림 4와 같다. 성장 속도의 예측은 단위 부피($1cm^3$)당 Ag_2S 가 성장된 길이로 환산된 값을 이용하였다. 실험 결과 모두 bulk 형태로 Ag_2S 가 성장계면에서부터 neck을 통하여 성장되었다. (a)그림은 황을 기체 상태로 성장 계면에 충분히 공급시키면서 Ag 분해 온도와 성장 계면에서의 온도 차이만 변화시키면서 실험한 결과이다. 황의 공급이 충분하므로 성장 속도를 지배하는 인자는 고상으로 확산되어 오는 Ag^+ 이온이며 Ag^+ 이온이 성장 계면에 도달하는 즉시 기상의 황과 반응하여 새로운 Ag_2S 를 성장해 나간다. 그림에서 보듯이 ΔT 가 증가할수록 성장속도가 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있었으며, 따라서 성장 계면에 도달하는 Ag 이온의 flux도 선형적으로 증가한다.

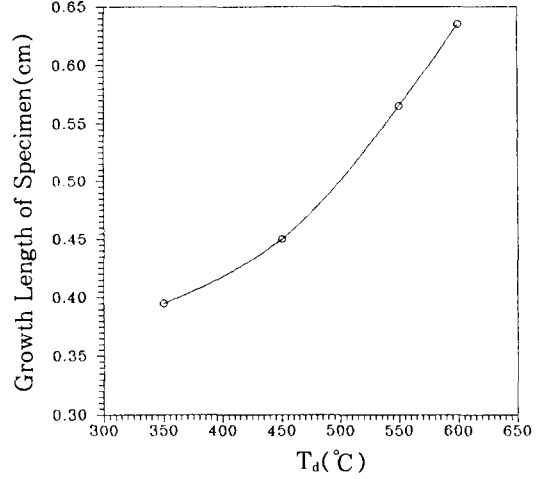
Ag 의 분해 온도는 고정시키고 성장계면의

온도를 계속 떨어뜨림에도 불구하고 성장 속도가 증가함은 성장속도를 지배하는 단계가 계면에서의 반응이 아니라 고상에서의 Ag^+ 이온의 확산이라는 관점에서 볼 때, 확산 계수의 온도에 의한 영향보다는 계면 온도가 내려감에 따라 성장계면과 Ag 가 분해되는 seed끝 부위간의 화학 포텐셜차이가 점차 커짐에 기인한 것으로 생각된다. 금속 표면의 산화 속도를 유도한 Wagner의 이론식과 그의 실험에서 금속과 산화 계면과의 화학 포텐셜의 차이가 클수록 산화막의 두께가 커짐이 확인되었다[10]. (b)그림은 Ag 분해 온도와 계면과의 온도 차이는 일정하게 유지하면서 성장 앰플을 전체적으로 승온시켰을 때 즉, seed 각 끝의 온도를 동일하게 상승시켰을때의 성장 속도를 측정한 결과이다. 성장 계면과 Ag 분해 위치에서의 화학 포텐셜은 ΔT 가 일정하므로 절대값은 증가하지만 그 차이는 일정할 것이므로, 온도의 함수인 확산 계수의 변화가 계면으로 전송되는 Ag^+ 이온의 확산 속도를 지배한다. 실험 결과 Ag 분해 온도가 증가할수록 성장속도는 지수 함수적으로 증가함을 확인하였다.

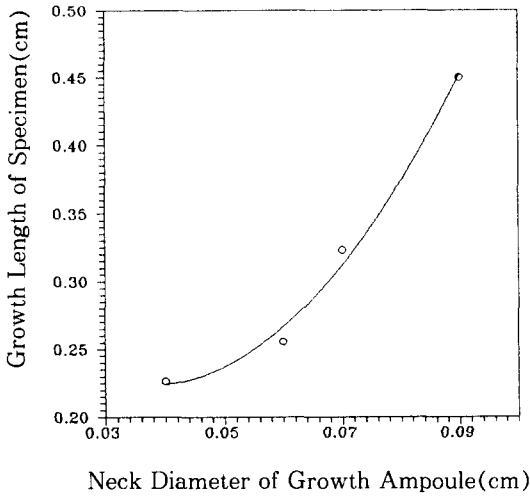
앰플내의 모든 온도와 seed의 전체 길이를 고정시키고 neck직경과 Ag_2S/Ag 길이의 비만 변화시켰을때의 성장 속도에 대한 실험 결과를 (c), (d)에 나타내었다. neck 직경이 커질수록 성장 속도는 이차 함수적으로 증가하였으며, seed crystal로 사용한 Ag_2S , Ag 길이의 변화는 성장 속도에 아무런 영향을 미치지 못했다. 이는 초기에는 같은 속도로 성장하다 성장 부위가 neck을 통과하게 되면 단위시간당 neck을 통하여 확산되는 Ag^+ 이온의 flux는 neck의 단면적에 비례하기 때문이다. 또한, 성장 완료 후 Ag seed의 길이만 줄어든 사실로 미루어 보아 성장 계면에서의 Ag 이온이 기상의 황과 반응하게 되면 부족한 Ag 는 용접한 부위를 통하여 Ag seed에서 Ag_2S seed로 공급되는 것으로, Ag_2S 는 확산경로의 역할만 함을 확인하였다.



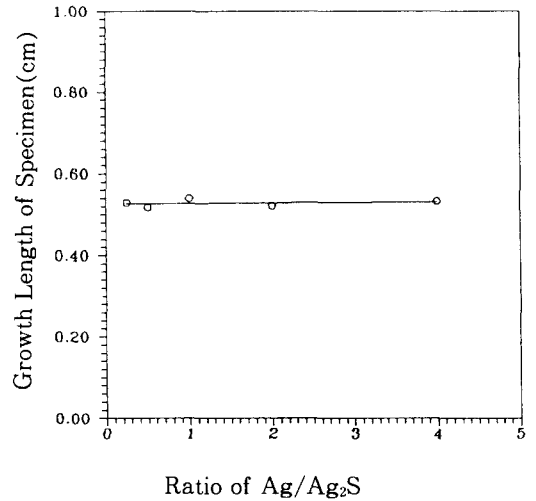
(a) $T_d = 590^{\circ}\text{C}$, $T_v = 300^{\circ}\text{C}$, neck diameter = 0.4mm, growing time = 48hr



(b) $T_v = 300^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 60^{\circ}\text{C}$, neck diameter = 0.55mm, growing time = 40hr



(c) $T_d = 550^{\circ}\text{C}$, $T_g = 470^{\circ}\text{C}$, $T_v = 300^{\circ}\text{C}$, growing time = 25hr



(d) $T_d = 590^{\circ}\text{C}$, $T_g = 470^{\circ}\text{C}$, $T_v = 300^{\circ}\text{C}$, neck diameter = 0.4mm, growing time = 48hr

Fig 4. Variation of the growth length of specimen with each variables.

한편, 고상에서의 Ag^+ 이온은 성장 계면에 충분히 공급되지만 황의 공급이 불충분할때 즉, 황이 성장 계면에 포화되는 정도가 성장속도를 지배하는 기구에서의 성장 양상을 알아보기 위하여 나머지 인자들은 고정시키고 T_v (Temperature of S evaporation)만 $100^\circ C$ 간격으로 변화시키면서 실험을 하였다. 그림 5의 (a), (b)에서 알수 있듯이 T_v 의 온도가 낮을 경우에는 성장 초반 계면으로부터 whisker 형태의 결정이 성장되었으며 Ag_2S seed 앞쪽에는 S가 충분치 못하여 미처 반응을 하지 못한 Ag^+ 이온들로 인하여 표면에 Ag가 석출되었다. 일정한 시간이 경과하면 앰플 내의 황은 포화되어 Ag_2S 는 bulk로 성장하였다.

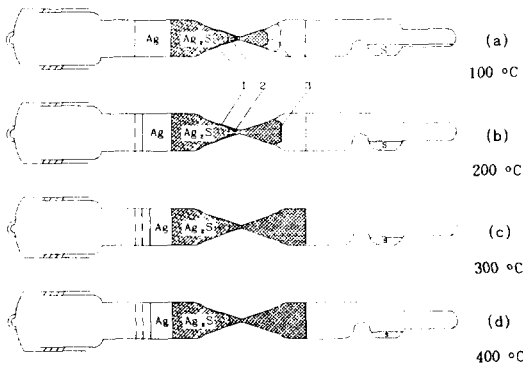


Fig 5. Schematic diagram of grown Ag_2S as variation of T_v .

(1 : Ag coated, 2 : whisker, 3 : polygonal surface)

사진 1은 성장 계면에 포화되는 황의 양이 적은 경우 성장된 Ag_2S 시편을 접사로 촬영한 것이다. 성장 끝 부위가 polygon 형상의 우측 시편을 분석한 결과 사진 2의 (a)에서 볼 수 있듯이 Ag_2S 단결정이 충분히 성장되지 않은 상태로서 성장 방향은 $\langle 111 \rangle$ 방향이었고 성장 실험시 형성되는 $\beta-Ag_2S$ (bcc structure)의 최조밀면인 (110)면들이 $\langle 111 \rangle$ 방향을 중심

으로 성장되었으며 그 바깥쪽으로 (100)면들이 성장되었다. 성장 시간을 보다 길게 하였을 경우, 사진 2의 (b), (c), (d)에서 볼 수 있듯이 상대적으로 성장이 빠른 (110)면들이 먼저 소멸되고 성장속도가 낮은 (100)면들이 facet 형태로 존재하다가 결국은 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 (111)면만 성장되었음을 확인하였다. 한편, 사진 3은 성장 초기의 whisker들 중 일부를 200 배로 확대 관찰한것으로, 사진 2(a)의 bulk 성장때와 마찬가지로 각각의 whisker들도 일정한 면들을 소유하면서 성장되었음을 알 수 있었다.

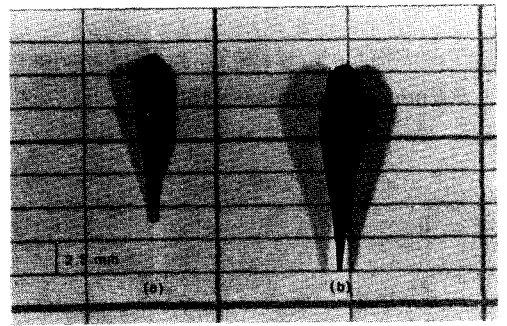
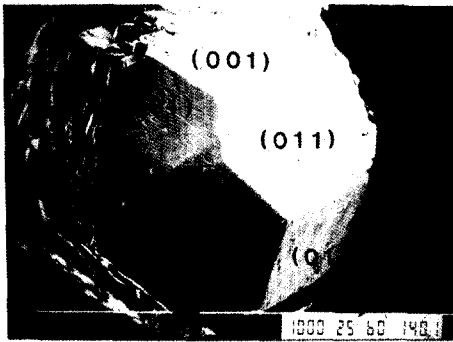


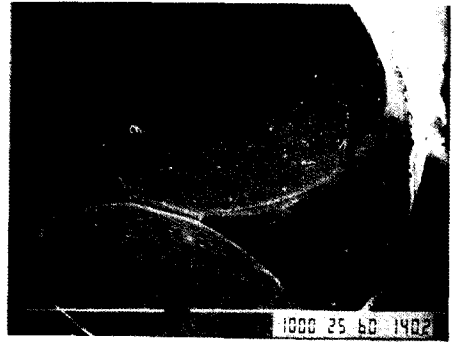
Photo 1. Photograph of the grown Ag_2S single crystal.

($T_d=590^\circ C$, $T_g=470^\circ C$, neck diameter = 0.4mm, growing time=30hr, $T_v=100^\circ C$ (a), $200^\circ C$ (b))

그림 5의 (c), (d)는 T_v 를 $300^\circ C$, $400^\circ C$ 로 하였을때 성장 양상을 나타낸 그림으로 (a), (b)보다는 많은 양의 황의 공급으로 인하여 Ag_2S 의 충분한 성장이 이루어졌음을 보여준다. 또한, 황의 포화 압력이 약 10^{-2} order 이상 되면 황은 성장 계면에 충분히 공급되며 이같은 성장 조건에서는 성장 속도론적인 관점에서 볼때, Ag^+ 이온의 확산이 성장 속도를 지배하는 영역이므로 성장된 길이는 T_v 의 영향을 받지 않고 동일하였다. 온도(T_v)의 함수인 앰플내의



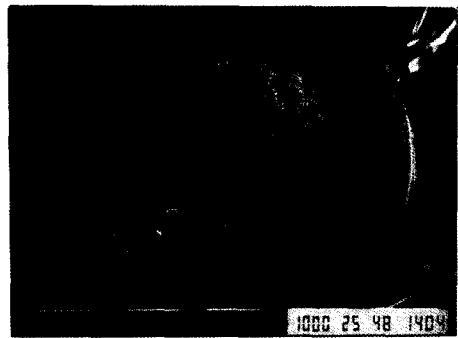
(a) 30hr



(b) 40hr



(c) 48hr



(d) 55hr

Photo 2. SEM photograph of Ag_2S single crystal morphology with growing time.

[Line length(μm), Accelerated voltage(KV), Holder type, Photo. number]

$T_d=590^{\circ}C$, $T_g=470^{\circ}C$, $T_v=200^{\circ}C$,
neck diameter=0.4mm

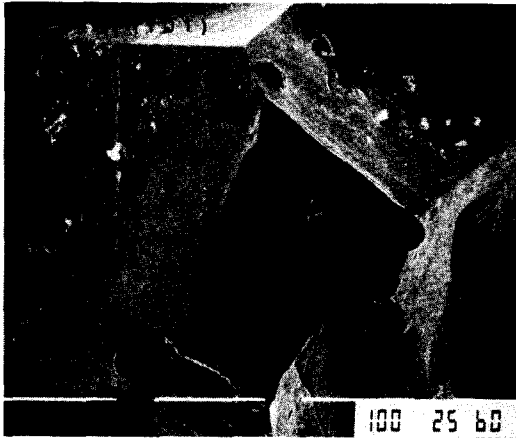


Photo 3. SEM photograph of Ag_2S whisker.

[Line length(μm), Accelerated voltage(KV), Holder type]

$T_d=590^\circ\text{C}$, $T_s=470^\circ\text{C}$, $T_v=200^\circ\text{C}$,
neck diameter=0.4mm, growing time
=30hr

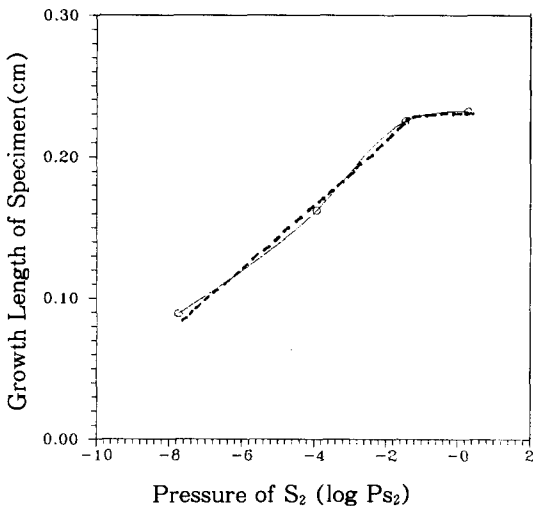


Fig 6. Variation of the length of specimen with pressure of S_2 .

($T_d=590^\circ\text{C}$, $T_s=470^\circ\text{C}$, neck diameter = 0.4mm, growing time=30hr)

황의 포화 압력에 대해서 성장된 길이를 측정 한 결과를 그림 6에 나타내었다.

3.2. 미세 조직과 전도도의와의 관계

성장된 단결정 시편을 D.C 4 probe method를 이용하여 상온에서 530°C 까지 승온시켰을때의 온도에 따른 전도도의 변화를 측정한 결과 저온상인 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 에서는 거의 0에 가까운 10^{-2} 정도의 전자의 전도도를 소유하다가 $\alpha\text{-}\beta$ 고상 변태온도인 177°C 를 경계로 하여 전도도는 급격하게 증가하였다. 전자에 의한 전도도가 전체 전도도라고 볼 수 있는 고온상에서[4] 온도가 올라갈수록 전도도는 떨어졌으며 이로 미루어

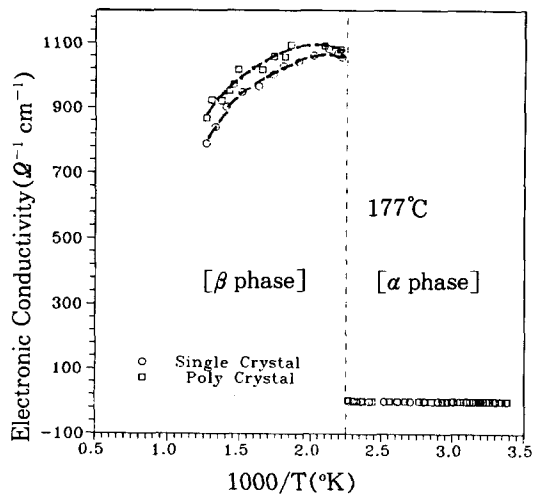


Fig 7. Comparison of the electronic conductivity with single and poly crystal.

보아 고온상인 $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ 는 대부분의 금속처럼 band를 통하여 전하(carrier)가 이동한다고 볼 수 있다.

그림 7은 Ag_2S 다결정 시편과 단결정 시편을 동일한 속도로 승온, 고온에서 일정시간 유지한 후 노냉시키면서 측정한 전자의 전도도값으로, 다결정이 단결정보다 전도도가 높음을 보여준다. 전도도는 전하의 갯수(n), 전하량(e),

전하의 mobility(μ)의 곱으로 나타낼 수 있다. mobility만 고려한다면 다결정인 경우 결정립계에서의 Ag⁺이온의 석출과 입계 산란 효과가 전하의 이동을 방해하는 요소로 작용하므로 단결정이 더 큰 전도도를 가질 것으로 예상되나, Ag₂S와 같이 고온상에서 Ag 원자의 용해도가 다결정이 크고 미세한 조성의 변화가 전도도에 크게 영향을 미치는 재료에서는 동일 온도에서 전하의 총 수는 다결정이 많은 것이며, 따라서 μ 의 영향보다는 n이 전도도에 미치는 효과가 더 크게 작용할 것이다. 결론적으로 고온상에서 전자에 의한 전도는 단결정보다 다결정이 우수하다고 판단된다.

4. 결 론

고상에서의 전기 화학적인 방법을 이용한 vapour 성장법으로 Ag₂S 단결정을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ag 이온의 확산이 성장 속도를 지배하는 경우 Ag 분해온도가 높을수록, Ag 분해 온도와 성장 계면 온도와의 차이가 클수록 성장 속도가 컸다.
- 2) 황의 확산이 성장 속도를 지배하는 저온의 경우 초기에 whisker 형태의 Ag₂S가 성장되었으며 온도의 함수인 앰플 내부의 황의 압력이 10⁻²까지는 압력이 높을수록 성장 속도가 증가하였지만 그 이상의 압력에서는 황은 성장 계면에 충분히 공급되어 동일한 성장 속도를 유지하였다.
- 3) 성장 속도는 neck부위의 단면적을 통과하는 Ag⁺ 이온의 flux에 비례한다.
- 4) 미세조직이 전도도에 미치는 영향은 조성의

변화가 전도도에 미치는 영향에 비하여 적었으나, 조성이 동일한 경우 다결정이 단결정보다 전도도가 좋음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C. Wagner, *Electrochemistry of Semiconductors*, (1956) 361.
- [2] Malcolm H. Hebb, *The J. of Chemical Physics*, 20(1952) 185.
- [3] Hideo Okazaki, *J. of the Physical Society of Japan*, 23(1967) 355.
- [4] H. Schmalzried, *Solid St. Chem.*, 13 (1980) 119.
- [5] H. Schmalzried and H. Reye, *Ber. Bunsenger. Phy. Chem.*, 83 (1979) 53.
- [6] I. B. Cadoff and E. Miller, *Thermoelectric Materials and Devices*, (Newyork Univ. 1960) P. 98.
- [7] Roy L. Allen and Walter J. Moore, *J. of Phy. Chem.*, 63 (1959) 223.
- [8] T. Ohachi and I. Yamamoto and I. Taniguchi, *J. of Crystal Growth*, 40 (1977) 109.
- [9] T. Ohachi and I. Taniguchi, *J. of Crystal Growth*, 24/25 (1974) 576.
- [10] Karl. Hauffe, *Oxidation of Metals*, (Plenum press, Newyork, 1965) P.87.