

Ag₂Se 단결정의 전기적 특성

論 文

53P-1-5

The Electrical Properties of Ag₂Se Single Crystal

金南伍* · 閔完基** · 金亨坤*** · 吳金坤§ · 玄承哲§§

(Nam-oh Kim · Wan-Ki Min · Hyung-gon Kim · Gum-kon Oh · Seung-cheol Hyun)

Abstract - The results of investigations of Ag₂Se single crystal are presented. Ag₂Se crystal was grown by the Bridgman method. The Ag₂Se single crystal was an orthorhombic structure with lattice constance a = 4.333 Å, b = 7.062 Å, c = 7.764 Å. Hall effect shows a n-type conductivity in the Ag₂Se single crystal. The electrical resistivity 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).

Key Words : Ag₂Se single crystal, Bridgman Method, Orthorhombic, Hall Effect, Conductivity, Mobility

1. 서 론

Ag₂Se은 407K 이하의 온도에서는 P₂1₂1₂ 공간군을 이루는 Orthorhombic(β) 결정구조로 0K에서 에너지띠 간격이 70meV로 좁은 띠간격을 나타내는 반면, 407K 이상의 온도에서는 cubic(α) 결정구조로 상전이[1]를 갖는다. β -Ag₂Se은 높은 전기 전도도(2000S/cm)와 지백계수(-150 μ V/K) 특성을 보이고 낮은 격자열전도도(5mW/cmK)를 나타내[2]는 반면, α -Ag₂Se은 superionic 전도성[3]을 나타내는 물질로 1960년도에 연구되어 왔으나 최근에 관심을 보이고 있다[4]. 또한, Ag₂Se은 비선형 광소자, photochargeable 2차 전지, ion-selective 전극[5], 열전소자, 자기저항소자[5] 등에 이용될 수 있는 재료로 부상되고 있으며, 최근에는 Ag₂Se 결정과 박막에서 MR(Large positive magnetoresistance) 효과가 있음이 보고되어 나노소자(nanodevices)로 자기 센서로의 응용성이 기대되고[2] 있다.

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

2. 실험

2.1. Ag₂Se Ingot 합성

* 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 助教授

** 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 副教授

*** 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授

§ 正 會 員 : 朝鮮大學校 電氣工學科 教授

§§ 正 會 員 : 聲華大學 안경광학과 助教授

接受日字 : 2003年 11月 4日

最終完了 : 2004年 2月 26日

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 수평 전기로의 중앙에 장치하여 1[rpm]의 속도로 좌·우로 7회전씩 계속 회전하도록 하였다. 수평전기로의 온도를 50[°C/hr]의 속도로 300[°C]까지 승온시킨 다음 앰풀의 파괴를 막기 위하여 12시간동안 유지시킨 후, 50[°C/hr]의 속도로 600[°C]까지 승온시키고, 600[°C] 전후에서의 발열반응으로 인한 온도상승 때문에 앰풀이 파괴되는 것을 막기 위하여 12시간 유지시킨다. 12시간 유지가 끝나면 50[°C/hr]의 속도로 900[°C]까지 승온시키고, 100[°C/hr]의 속도로 1000[°C]까지 승온시켜, 50시간 동안 시료를 완전히 용융시킨 후 서냉시켜 Ag₂Se을 합성한다.

2-2. Ag₂Se 단결정 성장

합성한 시료는 수직 Bridgman 전기로에 장착하여 단결정 성장부의 온도구배가 20[°C/cm]가 되도록 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 투명석영관의 끝을 뾰족하게 세공하여 만든 단결정 성장용 Ag₂Se 앰풀을 장치한 후 1000°C에서 10시간 용융시키고 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, 색은 검은 회색을 나타내었다. 전기적인 특성을 측정하기 위하여 수직 Bridgman 방법으로 성장된 Ag₂Se 단결정을 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 화학용

액으로 에칭하고 Au을 전극으로 진공증착을 하였으며 ohmic 접촉을 위해 300°C에서 5분 동안 열처리하여 측정용 시편을 제작한다.



그림 1 Ag₂Se 단결정의 사진
Fig. 1 Image of Ag₂Se single crystal.

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 300K까지의 온도영역에서 실행했다.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 단결정의 구조를 구하기 위하여 성장된 Ag₂Se 결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 그림 2와 같다. Ag₂Se 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 회절 무늬의 면간격 d값과 2θ간의 관계로부터 Ag₂Se 결정의 격자상수는 Nelson-Riley의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하면 a = 4.329 Å, b = 7.038 Å, c = 7.721 Å로 주어졌으며, 이들 격자상수의 값은 JCPDS card(24-1041)에서 제시한 a = 4.333 Å, b = 7.062 Å, c = 7.764 Å의 값과 비교해 보면, 본 연구에서 성장된 Ag₂Se 결정은 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

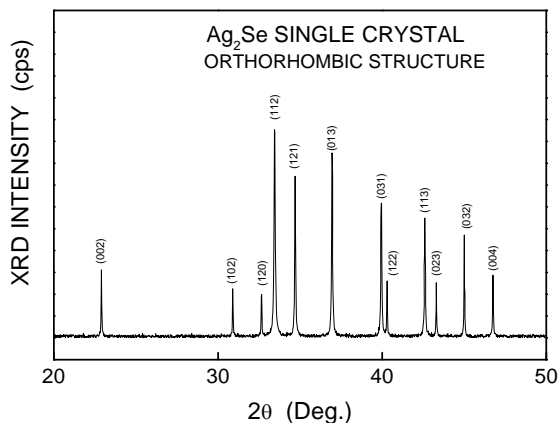


그림 2 Ag₂Se 단결정의 X선 회절무늬
Fig. 2 X-ray diffraction patterns in Ag₂Se single crystal

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 71.8%이고 Se는 28.2%로 측정된 결과는 2:1의 비율 보다 약간 많게 Ag 음이온이 첨가되어 결정이 형성되었으며, 이는 Ag-rich Ag₂Se 결정이 성장되었음을 알 수 있다. 이는 940°C 온도영역에서 결정이 성장되었을 때 Ag₂Se 결정의 혼합 비율이 2:1로 결정이 형성되는데 본 실험에서는 1000°C에서 결정이 형성되어 혼합비율중 Ag 이온이 940°C일때보다 과잉첨가 되는 것으로 판단된다[6].

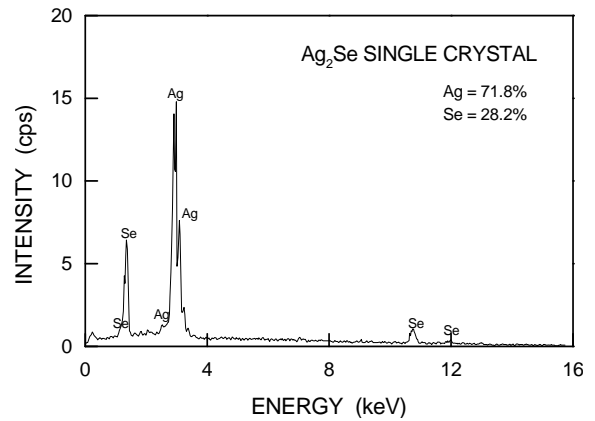


그림 3 Ag₂Se 단결정의 성분분석
Fig. 3 EDX pattern of sintered Ag₂Se single crystal

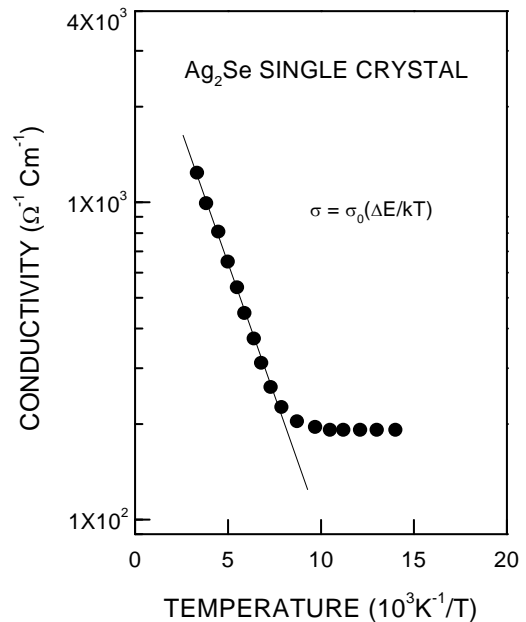


그림 4 Ag₂Se 단결정에서 전기전도도의 온도의존성
Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity in Ag₂Se single crystal

Hall 측정으로부터 Ag₂Se 단결정은 n-type 반도체 특성을 나타냈으며, 10 K에서 300 K까지의 온도영역에서 전기저항 측정으로부터 이를 환산하여 전기전도도를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서와 같이 78 K에서 $1.08 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 300 K에서 $1.25 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 증가하였으며, 140K 근처에서부터 캐리어가 활성화되기 시작하여 캐리어 농도

증가로 인한 비저항의 감소하기 시작하며, 140K 이하에서 포화 현상을 보였다. 이 결과로부터 전기전도도의 온도에 대한 활성화 에너지(Eg)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, E는 활성화 에너지, k는 boltzman 상수를 나타낸다. (3)식으로부터 1000/T에 대한 $\ln \sigma$ 의 관계는 직선을 나타내며 이 직선의 기울기는 (E/k)로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 그림 4에 보인바와 같이 활성화 에너지는 $\Delta E=0.319\text{eV}$ 로 주어졌다.

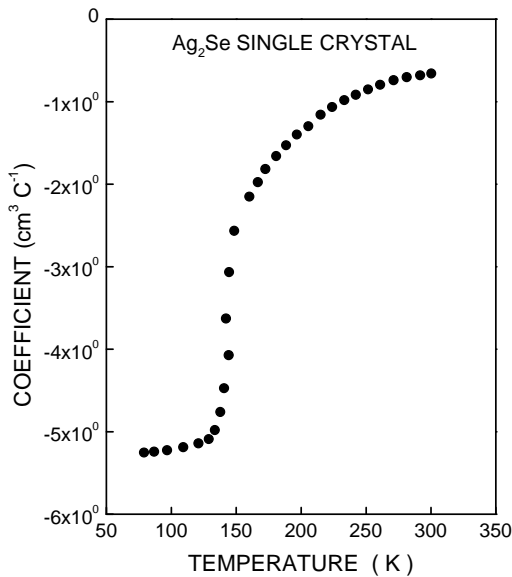


그림 5 Ag₂Se 단결정에서 Hall 계수의 온도의존성
Fig. 5 Temperature dependence of Hall coefficient in Ag₂Se single crystal

Ag₂Se 단결정의 Hall 계수 측정시 자계의 밀도(B=0.5T)를 인가하면서 상온에서 78K 온도영역에서 측정된 Hall 계수를 그림 5에 나타내고 있다. 78K에서 300 K까지의 온도영역에서 Ag₂Se 단결정의 Hall 계수(R_H)는 78K에서 $-5.16\text{cm}^3/\text{C}$ 로 나타나고 있고, 상온 300K에서는 $-0.66\text{cm}^3/\text{C}$ 로 임을 보였다. 100K 온도 아래 영역에서는 축퇴 현상을 보이고 있으며, 100K에서 140K 온도영역에서는 거의 감소하지 않았으며, 140K 이상에서는 Hall 계수가 증가하고 140K에서 상전이 특성을 보이고 있다.

자유 캐리어 농도 $n=1/(qR_H)$ 는 Hall 계수로부터 얻을 수 있으며, 여기서 q는 전자의 전하량이고 R_H는 Hall 계수이다. 78K에서 300 K까지의 온도영역에서 Ag₂Se 정의 Hall 효과(R_H)로부터 구한 carrier는 전자이고, 전자 농도의 온도의존성은 그림 6과 같이 300K 온도에서 $-9.59 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 정도이었으며, 78K에서는 $-1.27 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 로 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 140K 아래 온도에서는 포화현상을 보

였으며, 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 Ag₂Se 결정에서 10^{18}cm^{-3} 정도로 높은 전하 캐리어 밀도는 축퇴 반도체에서 부분적으로 나타나는 현상이다.

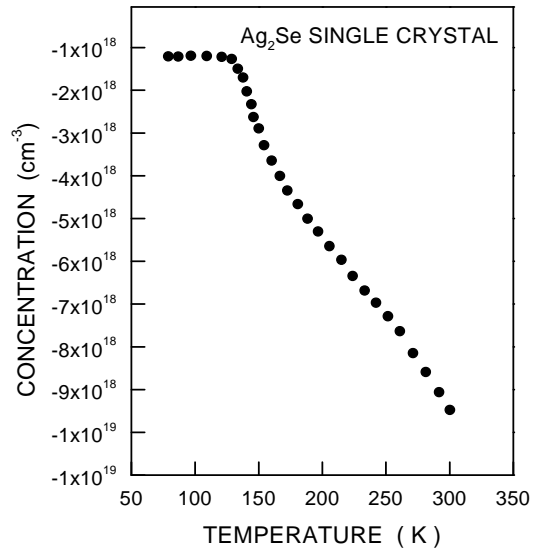


그림 6 Ag₂Se 단결정에서 캐리어 농도의 온도의존성
Fig. 6 Temperature dependence of carrier concentration in Ag₂Se single crystal

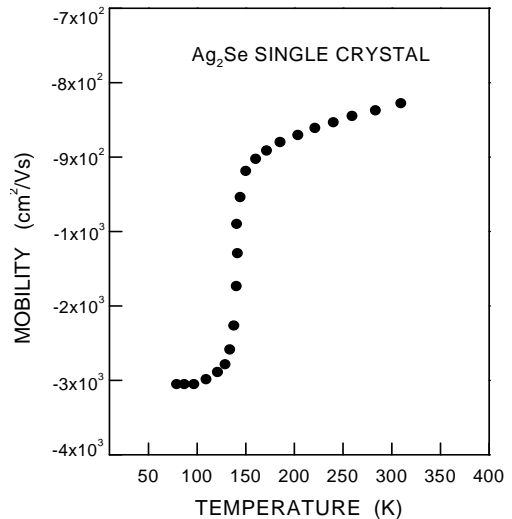


그림 7 Ag₂Se 단결정에서 전자 이동도의 온도의존성
Fig. 7 Temperature dependence of electron mobility in Ag₂Se single crystal

비저항 값과 캐리어 농도로부터 구한 Hall 이동도 μ 를 78K에서 300K 온도영역에서 온도의존성을 그림 7에 나타내었다. Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 감소하여 78K에서 $-3.19 \times 10^3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. 이와 같이 낮은 이동도는 전자-포논과 자유전자의 유효질량이 강하게 결합되어 있기 때문이며,

광학적 포논에 의한 산란에 의하여 나타난다고 생각된다.

표 1 Ag₂Se 단결정의 특성

Table 1 Characteristics of Ag₂Se single crystal.

	CONDUCTIVITY ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	MOBILITY (cm^2/Vs)	CONCENTRATION (cm^{-3})
78K	$1.08 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$-3.19 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$	$-1.75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
300K	$1.25 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$-8.25 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$	$-1.09 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Activation energy(eV) = 0.319eV			

4. 결 론

Bridgman 방법으로 Ag₂Se 단결정을 성장 시켜 결정구조와 Hall 효과 측정으로부터 전기적인 특성으로 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 78 K에서 $1.08 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이고 300 K에서 $1.25 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 증가하였으며, 이로부터 구한 활성화 에너지는 $\Delta E = 0.319\text{eV}$ 이었다.
- (3) Hall 이동도는 상온에서 $-8.25 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었고, 주위 온도가 감소하면 전자 이동도 μ 는 78K에서 $-3.19 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 감소함을 나타내었다.
- (4) 전자 농도의 온도의존성은 300K 온도에서 $-1.09 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 정도이었으며, 78K에서는 $-1.75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 로 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도가 감소함을 보였으며, 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 140K 아래 온도에서는 변화가 없이 축퇴 현상을 나타내었다

본 논문은 2003년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] V. Buschmann and G. Van Tendeloo, Structural characterization of colloidal Ag₂Se nanocrystals, American Chemical Soci. Langmuir 14, pp. 1528-1531, 1998.
- [2] Marhoun Ferhat and Jiro nagao, Thermoelectric and transport properties of β -Ag₂Se 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 Ag₂E(E=S, Se) dendrites, J. Mater. Chem., Vol. 12, PP. 1148-1151, 2002.
- [4] K Somogyi and G Safran, Mobility variations in semiconducting Ag₂Se 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.

저 자 소 개



김 남 오 (金南伍)

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현 조선이공대학 전기과 조교수

Tel : 062) 230-8388

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



민 완 기 (閔完基)

1965년 5월 15일생. 충북대학교 전기공학과 졸업. 1993년 충북대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사) 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현 조선이공대학 전기과 부교수

Tel : 062) 230-8357



김 형 곤 (金亨坤)

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대 대학원 물리학과 졸업(이박). 현 조선이공대학 전기과 교수

Tel : 062) 230-8383

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



오 금 곤 (吳金坤)

1946년 1월 17일생. 1968년 조선대 전기공학과 졸업. 1994년 동신대학교 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기전자공학부 졸업(공학박). 현 조선대학교 전기공학과 교수

Tel : 062) 230-7033

E-mail : gkoh@mail.chosun.ac.kr



현 승 철 (玄承哲)

1965년 5월 18일생. 1988년 제주대학교 물리학과 졸업. 1995년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 2000년 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 현 성화대학 안경광학과 조교수

Tel : 061) 430-5221

E-mail : schyun@netian.com