

Technical Review

Historical Background on the Electrical Properties of Carbon Materials

Won-Chun Oh[◆]

Department of Chemistry, Institute of Advance Materials, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

[◆]e-mail: wc_oh@hanseo.ac.kr

(Received June 10, 2002; accepted June 17, 2002)

1. 서 론

탄소는 20세기 전반의 근대물리학의 형성과정에서 고비가 되는 중요한 실험으로, 그예로써 Edison-Richardson 효과, Debye-Scherrer 회절고리, Compton 효과 등의 발견에 각각 유일한 역할들이 부과 되어 왔다. 제 2차 대전말기의 중성자 감속에 의한 핵분열 연쇄반응의 달성(원자력의 해방)은 그들을 계기로 하여 미국을 위시한 선진국에서 공적 연구자금이 탄소 과학의 각 분야에 넓게 지속적으로 투입되었지만, 20세기 후반이 되어서야 물성연구의 잠을 깨는 발전의 계기가 되었다.

그런데 고체내전자의 정상상태는 일반적으로 격자주기에서 변조된 파(Bloch파)라고 표현되지만, 밴드구조의 설명에는 바로 그의 결정구조와 전자배치를 완전히 파악할 필요가 있다. 탄소의 대표적인 결정상으로 하는 흑연의 Bernal 구조(육방정)는 1924년에 비약 확정되었지만, 여기에 그의 육방망면의 적층부정에 해당하는 능면체정이 X-선[1] 및 전자회절[2]에 의하여 발견되어진 것은 1940년에 이르러서였다.

그들의 지식을 대상으로 즉 단일 육각망평면(2차원흑연)의 파이 밴드에 대한 이론이 1947년 Wallace[3]에 의해 제시되었다. 그들은 이른바 본격적인 드에 대한 이론적인 계산이 시작

되었고, 그에 관한 성공의 예로서 당시 대단한 주목을 집중한 논문이었다. 한편 Coulson 등[4, 5]은 흑연을 방향족의 특성이 축합반응에 의해 이들이 극한까지 진행된 거대평면 분자라고 보고하였고(Fig. 1), 원자궤도 파동함수를 1차 결합으로 하는 방법으로 계산하여 이들 이론을 설명하였다. 양자는 실질적으로 한가지 방법으로 가전자 밴드와 전도밴드의 상하단이 서로 마주보며, 소위 반도체가 되는 것이라는 결과와 잘 일치하고 있다.

2차원적인 흑연의 단위포에는 2개의 탄소원자가 배열되어 있고, 여기에 π 전자는 육각형의 제1 Brillouin zone를 중심으로 zone의 간격을 원점으로 파수(k)와 에너지(E)를 표시하면 (Fig. 2)분산계수와 상태밀도 분포(N_0)는 다음 식으로 나타내어진다.

$$E = \pm \sqrt{3} / 2 \gamma_0 \alpha k \tag{1}$$

$$N_0(E) = 8 | E | / 3 \pi r_0^2 \alpha^2 \tag{2}$$

여기서 α_0 는 단위격자방향지수이고, γ_0 는 인접원자의 π 궤도간의 공명적분 상호작용 에너지이다. 또 그러한 선형 근사가 성립되는 것은 k, p 섭동이 통용되는 작은 k의 영역이 존재하고, 여기에 에너지 준위와 σ 밴드도 포함되어 폭넓은 계산이 되어진 것은 1950년대 중반 이후의 일이었다[6, 7].

Fig. 3는 전체 에너지 영역에 걸쳐있는 상태분포의 개략그림을 나타낸 것이다. ϵ_F 는 페르미준위를 나타낸다. 상하단에 상호 인접하는 두 개의 π 밴드는 각각 결합 및 반결합 상태에 존재하는 σ^+ , σ^- 밴드와 수 eV의 폭이 중첩되어 있고, 후자의 간격의 깊은 면내결합의 해리 에너지의 2배에 해당하는 -6 eV

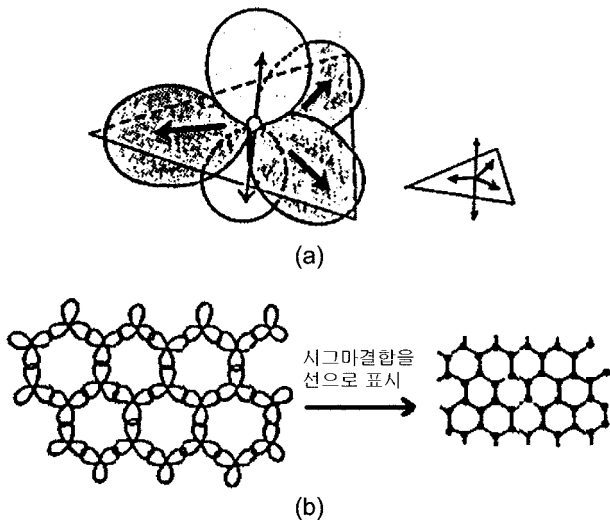


Fig. 1. sp^2 hybrid orbital and graphite basal plane (a) black: σ electrons, white: π electrons, (b) arrangement of σ electrons.

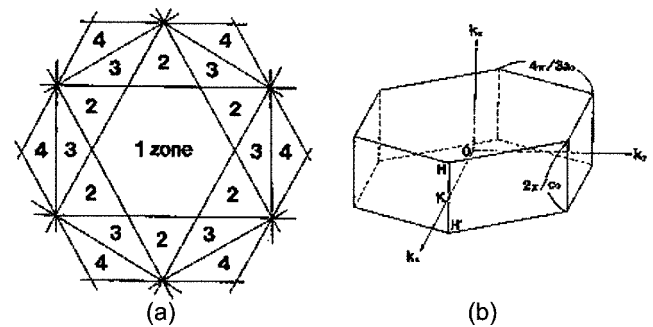


Fig. 2. The first Brillouin zone.

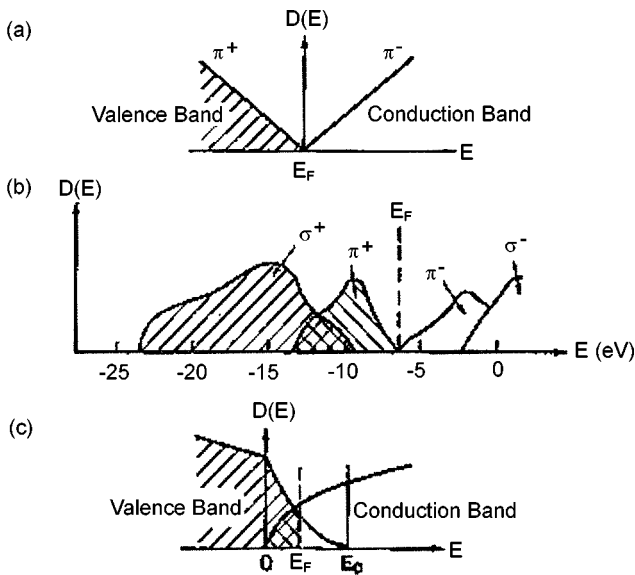


Fig. 3. A sketch of the state distribution on the energy bands of graphite.

에 상당한다. 3차원 흑연에서 면간 상호작용에 의해 π 밴드 끝은 근소하게 겹쳐져 합쳐져 있지만, 겨우 0.04 eV 정도이고 Fig. 3의 세로축의 스케일에서는 무시하여 나타내었다. 그러한 분포를 뒷받침하는 X-선 스펙트럼의 관측은 Wallace, Coulson 등의 이론에 의하여 1940년에 행하여 졌다[8, 9]. 이들은 후에 쓰여진 Ganghui-Krishnan[10]의 반자성 대자율의 관측이 전시 중인 1941년에 이르러서야 탄소의 물성연구의 역사에 중요한 업적이었다. 그의 설명에서는 위에 서술된 바와 같이 세기전반의 탄소연구의 맹아기에서 60~60년대의 개화기를 거쳐, 70대 이후의 결실기에 이르는 전자물성 연구의 흐름을 up-to-date한 문제로 연관시켜서 이론을 종합할 수 있다.

2. 흑연화과정에서 전자물성 이론

상기의 연구이론이 고조된 가운데에서 1950년대 초기에서 실험면에서 연구에 새로운 혁신을 이룬 것은 Mrozowski를 지도자로 Buffalo 탄소연구 Group에서 나타났다. 그들의 연구의 특징은 양질의 시료 선택이 어려운 흑연 단결정에서는 어려움이 있었고, 시판되는 탄소 precursor에서는 공업적인 생산방법과 유사한 방법으로 조제하여 일반탄소재료의 전자물성을 폭넓게 관측하였다. 이들의 탄소화, 흑연화 과정에 대한 전자구조의 추이를 Wallace 등이 연구했던 에너지 밴드의 형태를 상당히 명쾌하게 설명하였다. Mrozowski 문하하의 탄소박사 1호인 Kmetoko 등이 관측한 Soft Carbon(연질 탄소)재료의 상온에서 Hall 계수(R_H)와 비저항(ρ_0)의 열처리온도(HTT) 의존성을 Fig. 4 및 5에 각각 나타내었다[11].

HTT가 1000°C 이하의 시료는 유기반도체(Polyacene Semi-

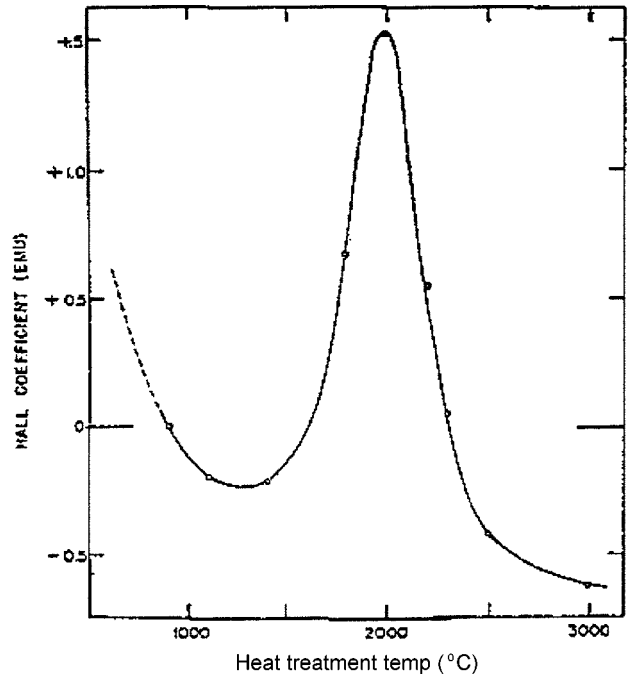


Fig. 4. Hall coefficient for a soft carbon as a function of heat treatment temperature.

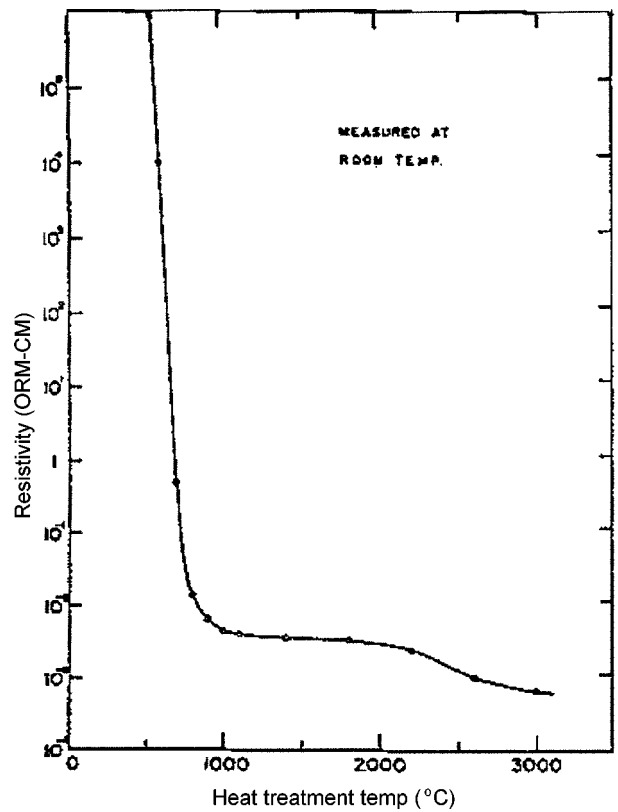


Fig. 5. Electrical resistivity of a soft carbon at room temperature as a function of heat treatment temperature.

conductor)의 부류에 속하고[12] 방향족면의 주기에서 H나 O 등의 불순물이 열분해에 의해 이탈되어 불포화 σ 결합을 남긴다. 그 각각의 장소에 π 전자가 갇히게 되고 이온화 전자대를 형성하여 같은 수의 정공이 가전자 밴드에 생겨서 Hall 계수는 양의 값을 가진다. 1000°C가 넘으면 갇히게 되는 π 전자가 증가하기 때문에 페르미준위는 밴드내에 깊게 잠기고, 캐리어는 전자로 되어 Hall계수의 부호를 음으로 바꾼다. $HTT > 1400^\circ\text{C}$ 에서는 불순물의 생성은 없어지고 분자는 결정자를 형성하여 성장한다. 그 때문에 주기의 갇혀있는 σ 전자수는 감소하여, 페르미 준위는 밴드 끝에 근접하여 다시 정공을 생성하여 Hall 계수의 부호도 양으로 된다. 이 단계의 시료는 난층 구조를 가지며 Wallace의 2차원 밴드 모양에 각각 적용하는 계로 보여진다고 할 수 있다.

Hall 계수의 절대치는 캐리어 밀도에 반비례하므로 HTT 가 약 2200°C 의 부근에서의 정피크를 가질 때 정공수의 최소값을 나타내며, 즉 페르미 준위가 끝 부근에서 올라가는 상태에 이르게 된다. 이들 이상의 HTT 온도에서는 3차원 적층질서의 형성에 반하여 먼간 상호작용에 의해 두 개의 π 밴드의 상하 끝이 중첩되기 때문에 전도전자가 공급되어 Hall 계수의 부호도 최종적으로 양에서 음으로 바뀌게 된다고 할 수 있다. HTT 의존성은 당연히 열전도 형태와 관련하여 나타나지만, 열전도 특성을 연구했던 Loebner는 기전력의 부호를 다르게 보고하였기 때문에 말이 완전히 뒤바뀌게 되고 Mrozowski는 논문 발표 후에 전도밴드를 가전자 밴드에 전자를 정공으로, Donner를 Acceptor로 변경하는 크나 큰 오류를 남게되는 처지에 이르렀다[13].

전기 비저항에 대해서는 즉 HTT 가 -1000°C 까지의 급속한 변화는 절연체에서 전도체로의 전이에 해당하고 그 후에 이르러서 2000°C 부근에는 결정자 길이(L_a) 증가로 인하여 갇혀진 σ 전자수의 감소와 캐리어의 평균 자유전자의 증가로 인하여 상호 상쇄되는 효과를 나타내게 되고, 또한 $2200\sim 3000^\circ\text{C}$ 사이에서는 현저한 3차원 흑연구조의 완성에 이르게 된다. 여기에 이러한 종류에서 나타나는 시료의 비저항의 측정온도 의존성은 실온 이하에서는 실제로는 반도체형이 되어 보이지만, 이것도 페르미 준위가 밴드 끝에 근접하기 때문에 페논 산란이 경계산란에 우선하는 온도에 다다르게 되어 $\Lambda=L_a$ 의 식에서 일정하게 유지되는 것과 같은 복합효과로써 이들을 같은 모형으로 설명할 수 있다.

이 모델은 상당히 광범위하게 여러 가지 탄소소재의 전자물성을 포괄적으로 기술하였던 것이었고, 현재도 하나의 지도 원리로써 명맥을 유지하고 있는 중요한 개념으로 있지만 문제가 없다고는 할 수 없다. 예로는 캐리어의 평균자유이동에 기여하는 난층구조의 L_a 는 X-선회절에 의하여 측정하여 보면 약 10\AA 대에 있고, 전자의 페르미 파장을 완전히 받아들이기에는 의심스러운 점이 있다. 또한 경계산란 완화시간이 극도로 짧은 에너지의 부정확한 $E \approx \hbar/\tau$ 가 밴드폭에 가깝기 때문에 방정식을 완화시간을 사용하여 근사값으로 풀기가 곤란한 점이 있다. 또 한가지 곤란한 점은 반자성 대자율에서도 찾아 볼 수

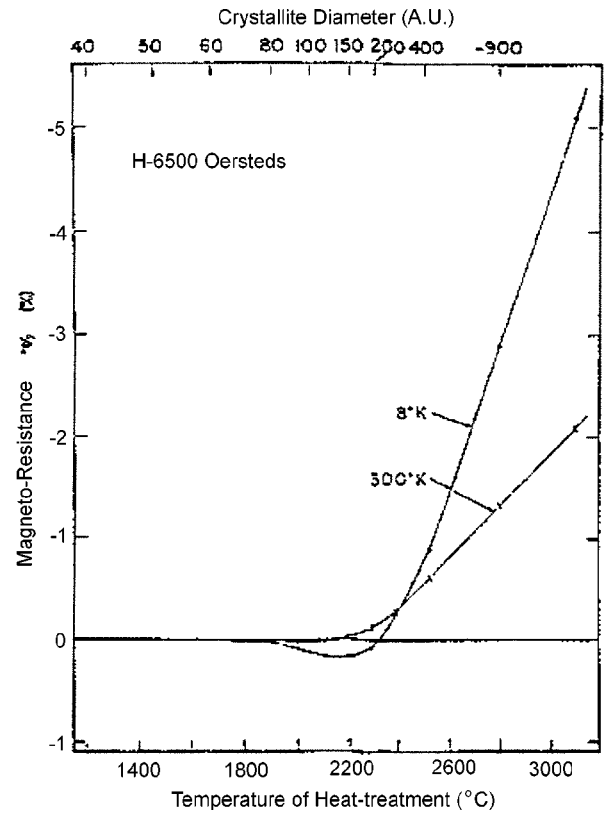


Fig. 6. Magneto-resistance of a soft carbon at 78K and 300K as a function of heat treatment temperature; the magnetic field intensity is 6.5 kOe.

있고, HTT 의 상승이 유기화합물의 London 반자성이 낮은 레벨(약 10^6 emu/g 이하)에서 형성되기 때문이라고 할 수 있다. 이들의 kOe대의 자장 존재하에서 캐리어의 회전운동이 고전 반경보다도 작게 나타나고, 이러한 경우 결정내에서 Landau 반자성을 가지게 되는 궤도 양자화 특성이 합쳐져서 나타나게 될 것이라는 의문이 생긴다.

이 문제와 관련하여, Mroarwski-Chabarski[14]에 의해 측정되어진 자기저항의 HTT 의존을 Fig. 6에 나타내었다. 여기에 사용된 시료는 전극용의 연질탄소, Fig. 5의 Hall 계수 측정에 사용된 시료와 동일한 것은 아니지만 동종의 소재이며, 일반적으로 대응하는 관계에 나타내 보이는 것이 좋으므로 이를 선택하여 사용한 것으로 되어 있다. 측정온도는 78K 및 300K에서 시도하였으며, 자장의 강도는 6.5kOe이었다. Fig. 7의 세로축의 밑으로 HTT , 위로 X-선 회절로 측정된 L_a 를 나타내었다. 자기저항은 Lorentz 힘에 의한 전류경로의 굴곡이 원인이 되어 일어나는 현상이므로, $\Delta\rho/\rho_0$ 로 되지만, 전자의 정공을 각각 같은 수를 가지는 계에서는 홀(Hall) 전압이 각각 생성되지 않으므로 저항이 상당히 커지게 된다. 따라서 $HTT > 2300^\circ\text{C}$ 이상의 영역에서 보여지는 단순증가 경향성은 흑연구조의 형성과 같이 페르미 준위가 상하 밴드의 중첩된 영역의 중앙부분에 이르게 되면 전자수와 정공수의 균형이 없어지는 과정에

이르게 된다. 이에 대하여 HTT-2200°C 이하의 결정자에서 반경이 80~250Å의 영역에서 나타나는 음의 자기 저항은 통상 전도이론이 설명되기는 어렵고, 반도체의 불순물 전도에 의해서 일어나는 한가지 현상이 보여지지만 이러한 현상은 탄소에서 나타나는 특유의 전자물성에 속한다. Hall 효과, 열전도 효과, 반자성 효과 등에서 밴드형태가 자기 저항에 대하여 앞에서 서술한 밴드이론의 적용조건에 관한 조건과 상당히 밀접한 관련이 있음이 나타났다. 탄소소재는 고체물리에서 취급되어진 다른 물질에 비교하면 구조의 완전성이 떨어지고, 다결정 흑연의 종류에서도 물성치가 단결정이 가지는 격자 특성과 비교하면 정확한 물성치를 얻어내기가 어려운 실정이다. 이런 의미에서는 오히려 "highly defective soild"라고 부르는 별개의 계로 보는 것이 좋을 것이며, 물성진반에 일관된 설명을 주는 종래의 방법보다는 새로운 접근이 필요할 것으로 여겨진다. 이들 결과로부터 음의 자기저항은 Fig. 6에 나타내어진 좁은 HTT 영역의 시료영역에 머물러 있지 않고 이들 보다 저온도 및 저자기장하에서 좀더 결정성이 높은 것으로 나타났다. 단결정 흑연 또는 그들에 준하는 높은 결정성을 가지는 시료에서는 $\Delta\rho/\rho_0 > 0$ 으로 된다.

3. 근대 흑연단결정 전자구조

3.1. 큰 반자성 밴드구조

흑연 단결정의 고유의 구조를 확인하는 것은 완전한 분석 방법과 결정성이 좋은 시료의 입수가 곤란하였기 때문에 분석이 용이하지 않았을 것이며, Ganguli-Krishnan[10]에 의한 인상 천연흑연구조의 반자성 상자율(χ)의 측정은 50년이 지난 지금도 표준 데이터로서 적용하는 귀중한 실험결과 이다. 이미 서술한 바와 같이 흑연의 큰 값은 측면에 수직인 자장 성분하에서 π 전자의 궤도 양자화에 기인하는 Landau-Peierls 반자성에 의존한다고 할 수 있다. 기본공식을 Wallace의 2차원 밴드, 또는 간단한 2차원 자유 전자계에 간단하게 적용되므로 측정 데이터의 온도 의존성(90~900K 사이의 상태변화)이 잘 재현되었지만, 실측치의 경우 1/100정도에 해당하는 작은 값이 얻어진다[15, 16]. 이들 결과에 대한 모순은 당시 Perma의 UCC-탄소연구소에 있는 McClure[17]의 연구업적에 의해 기본적으로 해결되었다. Wallace의 2차원 밴드에 입각한 도해를 Fig. 7에 나타내었다. 즉 자장 $H=0$ 에서 상하밴드는 Fig. 7(a)에 의하여 $E=E_u$ 에서 축퇴되고, 상태밀도 N_0 는 (2)식에 의거하여 $|E|$ 에 비례하여 증가한다. 자장 $H>0$ 에서는 궤도 양자화에 의하여 Fig. 7(b)와 같은 Landau 준위가 형성되지만, 축퇴점을 통하여 전자 밴드간 전이가 가능하기 때문에 $N_0=0$ 에서 양자수 $n=0$ 으로 지정되는 새로운 준위가 생성되고, 그 즉시 근간에 존재하는 페르미 에너지 준위(E_F)에서 다수의 캐리어가 공급되어 큰 χ 를 제공한다. 밴드간 전이를 고려하지 않은 계산에서는 각각의 밴드의 페르미 준위(E_F)에서 떨어지므로 $n \geq 1$ 의 Landau 준위가 형성되고 작은 χ 값의 변이를 나타낸다.

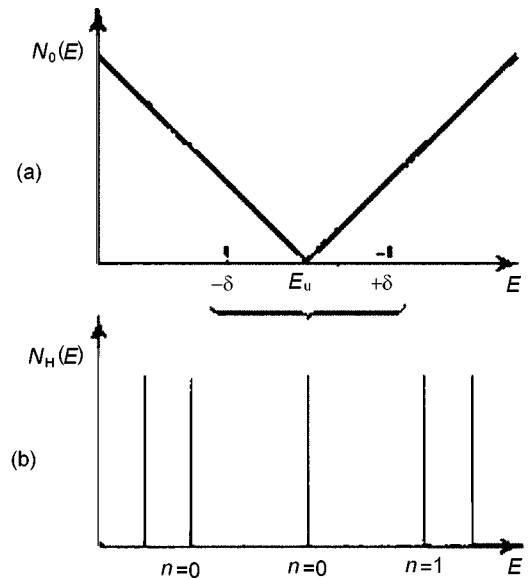


Fig. 7. Origin of the large diamagnetism of two-dimensional graphite; density of states in the (a) absence and (b) presence of a magnetic field along the c-axis.

Ganguli-Krishnan의 상온에서의 실측치는 $\chi_{obs} = -21 \times 10^{-6}$ emu/g로 나타났고, $E_F = -0.02$ eV, $T=300$ K일 때 계산치는 $\chi_{cal} = -36 \times 10^{-6}$ emu/g로 계산되었다. 이러한 차이는 기저면간의 3차원 상호작용을 고려하는 것으로 해결되었지만 후년에 개발된 열분해 흑연의 경우에 난층구조에서 결정격자의 c축이 각각 평행으로 되어 있는 재료에서는 그러한 결함에 대응하는 2차원 반자성을 통계적으로 나타내는 것이 Fishbach[18]에 의해 연구되어 졌다.

흑연의 밴드구조의 3차원성은 Wallace의 논문 중에서도 부분적으로 고려되어 연구되어진 바 있으며 그 이후의 몇몇 편의 논문이지만 1950년대의 후반에 들어서도 Slonczewski-Weiss[19]는 k,p 섭동과 군론(group theory)을 이용하여 적절한 계산식(Hamiltonian)을 제시하였고, 또 McClure[20]는 면간 상호작용이 작은 것에 착안하여 z방향으로 Fourier 전개하여 에너지의 해석적 표현을 도입하였다. 3차원 흑연의 단위 격자에는 4개의 원자가 들어가 있는 것으로 4종의 π 밴드가 있고, Fig. 8에 나타낸 것처럼 2차원 밴드의 γ_0 에 더하여 제1, 제2 인접층상의 5개의 근접원자와의 상호작용에 의하여 중적분한 값 γ_1 에서 γ_5 까지 2종류의 격자점 A, B의 차이에 의한 shift Δ 가 에너지의 표현식으로 나타내어졌다. 이들 파라미터의 수치는 종종 실험치와 비교를 통하여 직간접적으로 평가되지만, eV단위로서 $\gamma_0 \approx 3$, $\gamma_1 \approx 0.4$, $\gamma_2 \approx -0.02$, $\Delta \approx 0.01$ 로 나타낼 수 있으며 γ_3 이상의 기여를 무시한다면 분산관계는

$$\begin{aligned} E_{1\pm} &= 1/2 \cdot (E_1 + E_3) \pm [1/4 \cdot (E_1 - E_3)^2 + (\gamma_0 \sigma)^2]^{1/2} \\ E_{2\pm} &= 1/2 \cdot (E_2 + E_3) \pm [1/4 \cdot (E_2 - E_3)^2 + (\gamma_0 \sigma)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

으로 쓰여질 수 있다. 여기에 $\sigma = \sqrt{3}/2ak$, $k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ 는 면

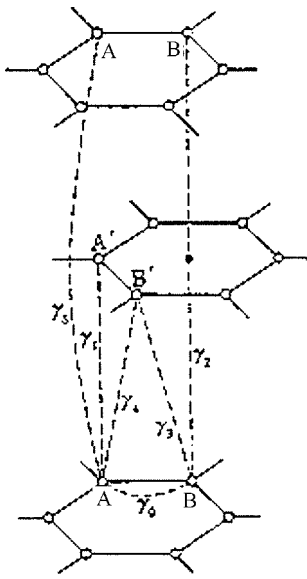


Fig. 8. Slonczewski-Weiss's band parameters representing the three-dimensional interactions in graphite lattice.

방향파수이고

$$\begin{aligned} E_1 &= \Delta + 2\gamma_1 \cos(k_z C_0) \\ E_2 &= \Delta - 2\gamma_1 \cos(k_z C_0) \\ E_3 &= 2\gamma_2 \cos^2(k_z C_0) \end{aligned} \quad (4)$$

는 육각형의 Brillouin zone의 간격의 능선($00k_z$)에 부합하는 분산관계를 나타낸다. E_3 밴드는 축퇴되어 있고, 능선에서 밖으로 E_1^- 밴드와 E_2^+ 밴드의 갈라져 있다. Fig. 9에 Brillouin zone, 페르미 면과 (3), (4)식으로 표현되어진 분산곡선을 나타낸 것이다. 식과 Fig. 9에서 설명되어진 것처럼 상하밴드의 중첩은 제2 인접층과 상호작용에 의하여 생성되고 페르미 준위의 깊이는 시료에 따라 다소 차이가 있지만 전자와 정공이 같은 수에서 $E_F \approx \gamma_2$ 로 상당히 작다. 즉 능선 HKH의 중앙에 전자, 양단면에 정공에 작은 페르미 면이 존재한다. 이런 의미에서 흑연은 제5 족 원소 Bi, As, Sb 등과 같은 반금속에 속하지만, 전자면과 정공면이 인접하여 존재하고 밴드간 전이가 용이하게 일어나는 것이 다른 반금속에서 보이지 않는 크나 큰 특징으로 되어있다. 이러한 밴드의 특성에 기초로 하여 반자성 상자율의 이론은 McClure[21]에 의해 정리되었고, Ganguli-Krishnan[10]의 실측치와 상당한 일치를 보였다. 당시에 Slonczewski-Weiss의 파라메타 γ_2 의 부호는 양값으로 다루고 나타났고, Fig. 9과는 완전히 반대 zone의 능선 HKH의 중앙에 정공면이 존재하고 양끝쪽에 전자면이 존재하는 것으로 생각해왔다. 이러한 현상을 보정하여 여기에 γ_3 의 인자(factor)도 포함시킨 Shrama-Johnson-McClure[22]의 이론이 완성된 것은 1970년대에 들어서였다.

Fig. 10에 Matsubara[23]가 측정한 키시흑연(KG), 고배향 열분해 흑연(HOPG), 2100°C 및 2300°C에서 deposit시킨 열분

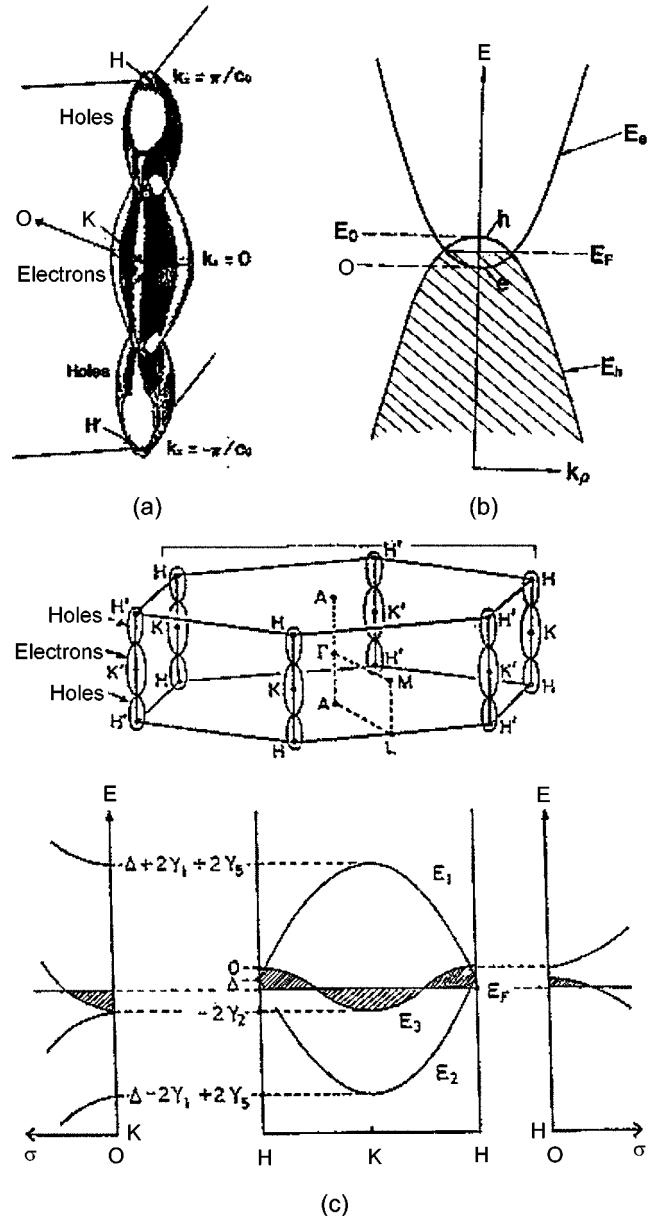


Fig. 9. Fermi surfaces in the Brillouin zone and dispersion curves in Slonczewski-Weiss's band model for three-dimensional graphite.

해 흑연(PG-2100, PG-2300)의 4.2-300K 사이의 χ 의 최신데이터를 나타내었다. KG, HOPG의 거동은 3차원밴드에 대한 이론으로 100% 재현시켰다. 또 PG-2100, PG-2300의 χ 는 방위에 관한 약간에 보정을 가한 후, 2차원밴드에 제 1 인접층과 약한 상호작용을 개입시킨다면, 아주 재현성이 좋았던 것으로 나타났다. 이러한 곡선 그림도 50K 이하에서는 한점으로 약하게 피크가 나타났고, 이에 준하는 이차원적 시료의 χ 값이 특히 저온에서 3차원흑연의 약 2배에 도달하는 것이 관찰되어졌다. 전자는 E_F 에서 $n=0$ 일때 Landau 준위에서의 전자의 열적 거동과 Fermi-Dirac 분포와 겹쳐져서 나타나는 경우도 있

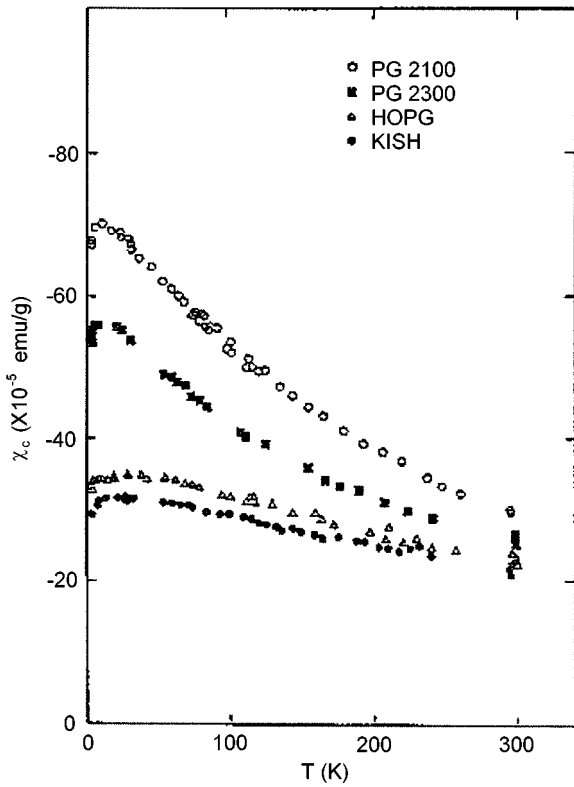


Fig. 10. Diamagnetic susceptibilities of three-dimensional and quasi two-dimensional graphite specimens between 4.2K and 300K.

으며, 후자는 2차원 밴드에서는 $n=0$ 일때 Landau 준위가 영자장에서 상태수가 제로의 상태에 놓이게 되고, 중첩된 3차원 밴드에서는 일정수의 상태를 나타낸다.

3.2. 수송현상과 캐리어구성

Landau 준위의 흩어진 간격은 자장(H)과 같이 증가하므로, 준위가 E_F 를 cross over하기 때문에 χ 의 크기가 변하고, $1/H$ 의 변화에 대하여 페르미 면의 자장에 수직으로 잘린 구(口)의 최대, 최소치에 비례하여 주기적으로 진동한다. 이것을 de-Haas-van-Alphen효과라고 부르며 측정은 오로지 열적 거동이 작은 저온 영역에서 행하여 진다. Schoenberg[24]와 Berlincourt-Steele[25]는 천연흑연의 박편에 대하여 실험을 행하였으며 전자와 정공에 각각 대응하는 2종의 주기를 관측 하였다. 이런 형태의 진동은 동시에 일어나므로 Hall 계수와 자기저항의 자장 의존에 있어서도 나타났다(Subnikov-de Hass 효과라고 불려지고 있다.). McClure와 같은 UCC Parma 연구소의 일원으로 있는 Soule[26]는 뉴욕주 Essex시의 석암탄의 광상군에서 석출, 성장시킨 천연흑연에서 단결정시료를 정선 압출하여 이들의 전류자기장효과를 관측하였다. 이중에서도 최고로 고질 품으로 판정된 2종의 시료 EP-14, EP-7 및 키시흑연, 천연흑연의 전기 비저항의 온도 의존 및 4.2K, 77K, 298K에서 저자장 홀계수와 고자장에서의 자기저항을 Fig. 11 및 12, 13에 각각

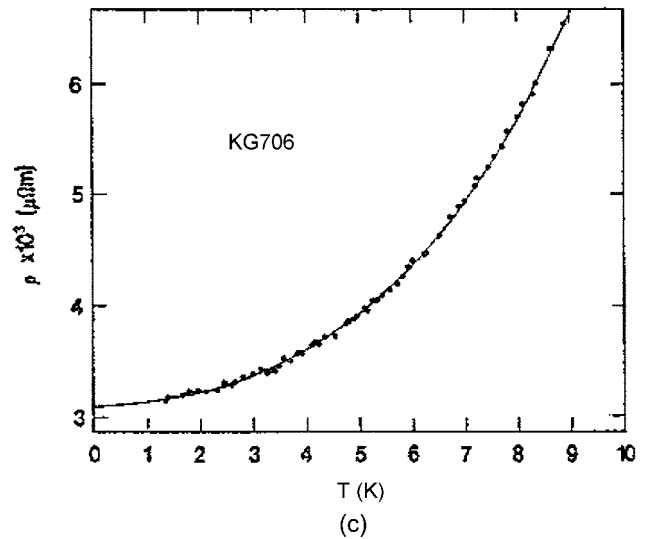
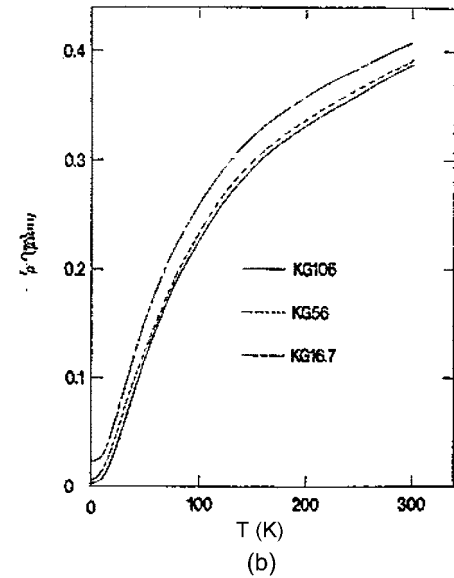
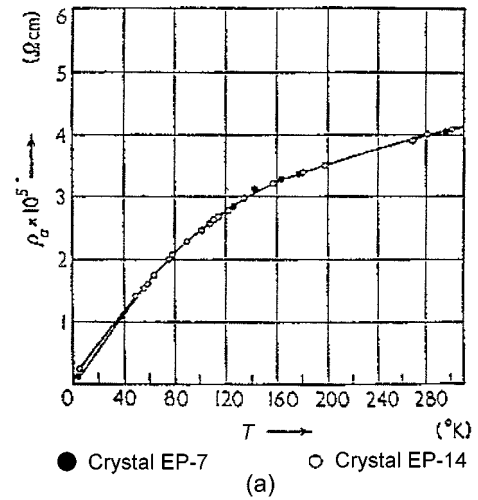


Fig. 11. Electrical resistivity vs. temperature for single-crystal graphite and Kish graphite.

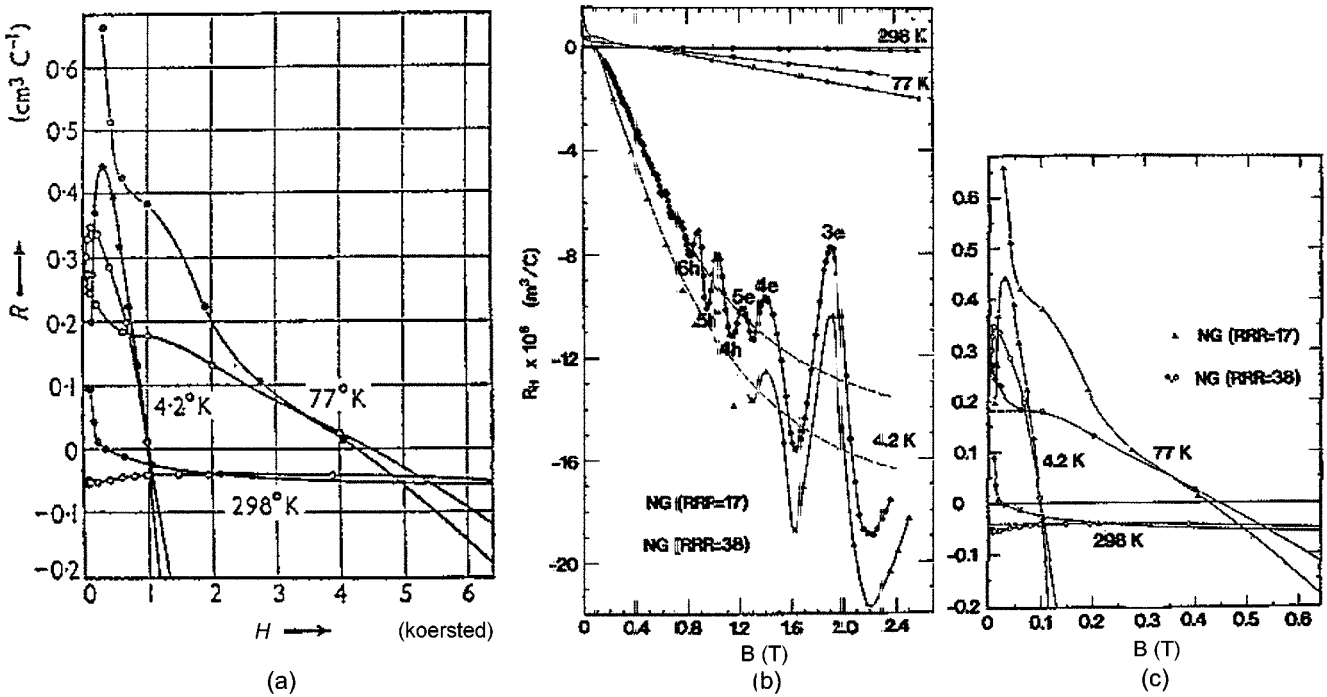


Fig. 12. Magnetic field dependence of the Hall coefficients of single-crystal graphite.

나타내었다. Fig. 13에서는 큰 de Hass진동이 보여지지만, Soule는 여기에 주기의 자장 방위 의존을 비교하여 페르미 면 전체의 모델과 방법을 결정하였다[27]. Hall계수와 자기저항은 전자와 정공과의 미소한 균형에 의존하는 양으로 흑연 고유의 성질을 하나로 정하는 것은 어렵지만, Soule의 EP-14를 채취하는데 시간적 여유가 있기때문에 안정성이 높고, 현재도 표준 데이터를 나타내는데 사용되고 있다.

McClure는 이들의 실험을 종합적으로 해석하였고[28, 29] 전기적 밴드 파라미터 값, 전도 캐리어의 유효질량과 그의 방향에 따라 비율이 다른 성질, 각 온도에서의 캐리어수와 이동도 등의 평가를 행하였다. 또 (3), (4)식에서는 유효질량은 이질장(field)에 포함되어 있지는 않지만, 전술한 바와 같이 γ_2 의 부호 정정을 도입하여 결과를 얻어낸 값으로 면내에서는

$$m_e = 0.057m_0, m_h = 0.039m_0$$

와 전자 정공의 대소 관계가 고려되어져 있다. 후자는 페르미면의 장단축비의 제곱정도에 해당하지만, de Hass 주기의 데이터를 재해석하여 최종결정을 내려진 축비는 전자면이 17.1/1, 정공면이 12.1/1으로 각각 나타내 보였다[30]. 특별히 고려할 요소가 없다면, 유효 질량비는 전기 저항에 반영된 것으로 Primak 등이 천연흑연을 사용하여 다결정박편을 사용하여 얻어진 c축방향의 저항은 면내의 저항의 110~170배로써 잘 맞았다[31, 32]. 그러나 그후의 문제는 적층질서의 무질서함 때문에 재현성이나 재시도의 문제가 논의 되어진 것은 없다[33, 34, 35]. 한편 캐리어수는 페르미준위의 깊이에 의존하는

것으로 시료에 따라 약간의 차이가 있지만, 전자, 정공에 공히 4.2K에서는 약 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 으로 상온에서는 이것에 약 3배가 되었다. 캐리어의 유효질량의 결정에는 싱크로트론 공명이 크게 이용되었지만, 흑연에서는 반도체보다 조건이 복잡하여 γ_2 의 부호를 관련시킨 일련의 결과에 대한 혼란이 Galt[36] 등의 실험에 대한 Nozieres[37]의 해석의 틀렸음을 입증하였다. 그러나 이런점을 보정한다면 유효질량의 크기의 평가는 타당하게 상기의 값과 각각 일치한다. 또, McClure의 해석에서는 유효질량과 질량수가 아주 낮은 수의 정공(소수정공)과 전자에서 존재함을 보고하고 있다. 이와 같은 소수정공의 대하여 Brillouin zone이 능선의 상하점을 둘러싼 형태에서 존재하는 것이 후년의 연구에서 확실시되었지만, 소수전자에 대해서는 지금도 확실하지 않다라고 보고하고 있다[38, 39]. 페르미면의 상방 대칭점을 나타낸 파라미터 γ_3 가 상당히 크다면, 중앙의 다수 전자면의 회전으로 위성상의 소수전자 포켓이 나타나는 것으로 여겨지고 있다. 전자 수송에 대한 산란의 과정은 페르미면의 성질에 의해 크게 지배된다. 이것은 단적으로 표현되는 물성을 가지는 격자비열의 이론적 연구와 관련하여 Komatsu [40, 41, 42] 등이 1950년 대에 일찍이 연구하였고, 여러 가지 이론이 나타났지만, 저온지역을 제어한 데이터의 대부분은 면내 및 면외 진동 모드에 대한 Debye 온도를 각각 2000K, 1100K 정도로 하는 것에 의해 재현되었다. 또 이것과 관련하여 밴드이론에 기초하여 전자비열의 평가 등도 시험되었지만 [43], 아직 결론이 나지 않았고 이들에 관해서는 60년대 이후에 나타나게 된다.

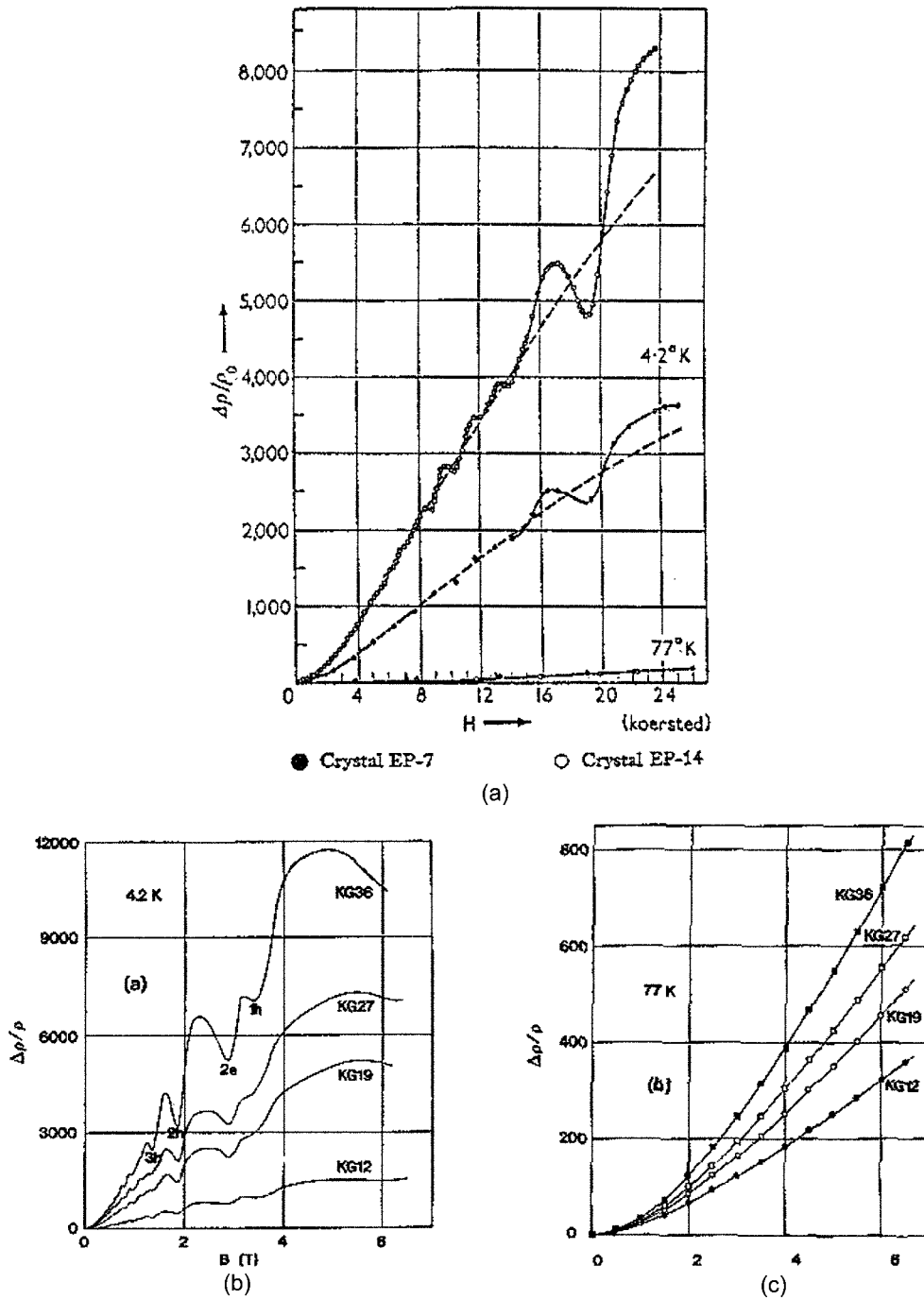


Fig. 13. Field dependence of the magneto-resistance of single-crystal graphite and kish graphite.

4. 결 어

탄소 및 흑연결정에서 탄소나노튜브에 이르기까지 전자물성의 측정은 이들의 특성을 파악하는데 중요한 데이터로 이용되고 있다. 이들에 전기 전자적 거동은 국내 연구분야에서 미진한 부분이며, 이들에 대한 연구 결과가 뒷받침된다면 이들 분

야에 응용성에서도 획기적인 계기가 마련 될 것으로 예상된다. 지금까지 서술된 전자물성에 관한 역사적인 고찰은 지금까지 발표된 논문 및 리뷰, 기타의 학술지 등을 근거로 하여 편집된 것이며, 다음 기회가 주어진다면 그 후편의 내용을 서술할 예정이다. 따라서 독자 여러분들께서 이론적인 심도있는 내용을 다루지 못한 점 양해해주시기 바란다.

참고문헌

- [1] Lipson, H.; Stokes, A. R. *Proc. Roy. Soc.* **1942**, *A181*, 93.
- [2] Hoemi, J.; Weigle, J. *Nature* **1949**, *164*, 1088.
- [3] Wallace, P. R. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622.
- [4] Coulson, C. A. *Nature* **1947**, *159*, 265.
- [5] Coulson, C. A.; Taylor, R. *Proc. Phys. Soc.* **1952**, *65*, 815.
- [6] Lomer, W. M. *Proc. Roy. Soc.* **1955**, *A227*, 330.
- [7] Corbato, F. J. *Proc. Roy. 3rd Conf. Carbon* (Pergamon, 1959) p. 173.
- [8] Skinner, H. W. B. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1940**, *A279*, 95.
- [9] Chalkin, F. C. *Proc. Roy. Soc.* **1948**, *A194*, 42.
- [10] Ganguli, N.; Krishnan, K. S. *Proc. Roy. Soc.* **1941**, *A177*, 168.
- [11] Kmetko, E. A. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 2152.
- [12] 오원춘, 김범수, 이충로, 박승혁, 한국탄소학회 -학술 발표회 및 한일 공동 세미나 논문집, 2000, pp. 88-89.
- [13] Mrozowski, S. *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 609.
- [14] Mrozowski, S.; Chabarski, A. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 74 and Seldin, E. J. *Proc. 1st and 2nd conf. Carbon* **1956**, p. 117.
- [15] Hishiyama, Y. *Carbon* **1970**, *8*, 259, and Komatsu, Y. *Carbon* **1969**, *7*, 177.
- [16] Hove, J. E. *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 645.
- [17] Pacault, A.; Marchand, A. *Proc. 3rd Conf. Carbon* (Pergamon, 1959) p. 37.
- [18] McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 666.
- [19] Fischbach, D. B. *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 1613.
- [20] Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 636, and **1958**, *109*, 272.
- [21] McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 612.
- [22] McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1960**, *109*, 606.
- [23] Sharma, M. P.; Johnson, L. G.; McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1974**, *B9*, 2467.
- [24] 松原恵子, 日本大學大學院學位論文, 1992.
- [25] Shoenberg, D. *Phil. Trans Roy. Soc. (London)* **1952**, *245*, 1.
- [26] Berlincourt, T. G.; Steele, M. G. *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 956.
- [27] Soule, D. P. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 698, 708.
- [28] Soule, D. P. *Proc. 4th Conf. Conbon* **1960**, p. 183.
- [29] McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1956**, *101*, 1042.
- [30] McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 715.
- [31] Soule, D. E.; McClure, J. W.; Smith, L. B. *Phys. Rev.* **1964**, *134*, 453.
- [32] Primak, W.; Fuchs, L. M. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 22.
- [33] Primak, W. *Phys. Rev.* **1956**, *118*, 544.
- [34] Ono, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1976**, *40*.
- [35] Kawamura, K.; Ouchi, Y.; Oshima, H.; Tsuzuku, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, *46*, 578.
- [36] Matsubara, K.; Sugihara, K.; Tsuzuku, T. *Phys. Rev.* **1990**, *B41*, 949.
- [37] Galt, J. K.; Yager, W. A.; Dail, H. W. *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 1586, and *Proc. 3rd Conf. Carbon* (Pergamon, 1959) p. 193.
- [38] Nozieres, P. *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 1510, and *Proc. 3rd Conf. Carbon* (Pergamon, 1959) p. 197.
- [39] Woollam, J. A. *Phys. Rev.* **1971**, *B4*, 3394.
- [40] Williams, S. J.; Foner, S.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1429.
- [41] Komatsu, K.; Nagamiya, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1951**, *6*, 438; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1457.
- [42] Komatsu, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1955**, *10*, 346.
- [43] Komatsu, K. *J. Phys. & Chem. Solids* **1958**, *6*, 380.
- [44] Bowman, J.; Krumhansl, J. A. *J. Phys. & Chem. Solids* **1958**, *6*, 367.