

## $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 전기적 광학적인 특성

### Optical and Electrical Properties of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Single Crystals

김남오\*, 김형곤\*, 이우선\*\*

(Nam-Oh Kim\*, Hyung-Gon Kim\*, Woo-Sun Lee\*\*)

#### Abstract

Plate-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals were grown using FeSi<sub>2</sub>, Fe, and Si as starting materials by the chemical transport reaction method. The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal was an orthorhombic structure. The direct optical energy gap was found to be 0.87eV at 300K. Hall effect shows a n-type conductivity in the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal. The electrical resistivity values was 1.608 $\Omega$ cm and electron mobility was  $3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  at room temperature.

**Key Words** :  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, single crystal, chemical transport reaction, orthorhombic, hall effect, conductivity, optical energy gap

#### 1. 장

반도체 규소 화합물에 속하는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물은 Seebeck 계수가 크기 때문에 고온 열전소자로 사용하기 위한 연구가 다수 이루어졌으며,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물은 전기저항이 IC 소자의 저항소자에 적합하여 Si 기판위에 reactive deposition epitaxy, MBE, 이온 빔 및 Laser 증착 등의 방법을 사용하여  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 박막을 성장시켜 물리학적 특성에 대한 연구가 활발히 이루어 졌다[1].  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물은 화학적으로 안정하고, 무독성, 및 자원이 풍부하기 때문에 생태학적으로 환경반도체로서 관심의 대상이 되고 있다 [2].  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 결정은 사방정계(orthorhombic) 구조로 직접전이형 에너지 갭이 0.87 eV[3]로 광파이버의 최저 광손실 영역인 1.5  $\mu\text{m}$ 과 대응되어서 1.5  $\mu\text{m}$ 의 광을 발광하는 LD 소자 재료로서 적합하여 고효율의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> LD 소자 제작에 대한 연구가보고 되고

있다[4].  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물을 LD 소자 등의 광전소자에 응용하기 위해서는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정 성장과 광학적 전기적 특성 규명이 필수적임으로  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정 성장에 대한 연구가 화학수송방법(chemical transport reaction)을 사용하여 연구되었다[5]. 그러나 고순도의 단결정 성장은 발표되지 못하고 있다. 따라서 본 논문에서는 양질의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정을 성장시키기 위한 기초 연구의 하나로, 다양한 조건에서 CTR 방법으로  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정을 성장시켰으며, 성장된  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 결정구조, 광흡수 그리고 전기적 특성인 Hall 효과의 온도의존성을 규명하였다.

#### 2. 실험

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정은  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(99.9%)와 Fe(99.99%) 및 Si(99.9999%)를 석영관 앰플 내에 넣고  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 결정 성장용 앰플을 만들었으며, Iodine(99.999%)을 수송매체로 사용하여 화학수송법으로 성장시켰다.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정 성장시 결정성장부의 석영관 내부를 깨끗이 열처리하였으며, 시료 증발부의 온도를 1050  $^{\circ}\text{C}$ 로 하였고 결정성

\* : 조선이공대학 전기과  
(광주 광역시 서석동 조선이공대학,  
Fax : 062-233-1135  
E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr)

\*\* : 조선대학교 전기공학과  
2001년 6월 22일 접수, 2001년 7월 5일 1차심사완료  
2001년 7월 20일 2차심사완료

장부의 온도는 850 ℃가 되게 하여 10일간 유지하여 단결정을 성장하였다. 이때, 수송매체인 Iodine량은 5mg/cc를 사용하였다. 성장된 단결정의 크기는  $3.47 \times 8.68 \times 0.18 \text{ mm}^3$  정도의 판형  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정을 얻을 수 있었으며, 성장된 단결정의 전기전도형을 Hall 측정으로부터 n-형임을 알았다.

성장된 단결정의 결정구조와 격자상수를 X-ray diffractometer(Rigaku, Gigerflex)를 사용하여 분말 X-선 회절법으로 얻은 X-선 회절무늬로부터 구하였다.  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정의 광흡수는 UV-VIS-IR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 측정하였으며, 광학적 에너지 갭은 band edge 영역의 기초흡수단으로부터 환산하여 구하였다.  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정의 Hall 효과는 HL5500PC Hall 계수 측정기(Bio-Rad)를 사용하여 측정하였다. Hall 효과로부터 Carrier 농도를 환산했으며, 전기저항 측정치와 Carrier의 농도로부터 Hall 이동도를 환산하였다. 이때 측정온도는 78K~300K 온도영역에서 실행했다.

### 3. 실험결과 및 고찰

성장된 단결정의 구조를 구하기 위하여 성장된  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정 분말에서 구한 X-ray 회절 무늬는 그림 1과 같다.

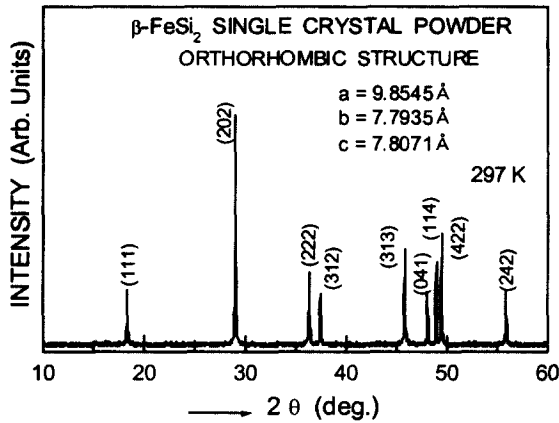


그림 1.  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정 분말의 X-선 회절무늬.  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\beta\text{-FeSi}_2$  single crystal powder.

$\beta\text{-FeSi}_2$  단결정에서 구한 X-ray 회절 무늬는 orthorhombic 구조를 갖고, (111), (202), (222), (312), (313), (041), (114), (422), (242) 면이 뚜렷

이 나타난다. 이들 회절무늬의 면간격  $d$ 값과  $2\theta$  간의 관계로부터  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정의 격자상수는 Nelson-Riley의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하면  $a = 9.8545 \text{ Å}$ ,  $b = 7.7935 \text{ Å}$ ,  $c = 7.8071 \text{ Å}$ 로 주어졌으며, 이들 격자상수의 값은 JCPDS card (20-532)에서 제시한  $a = 9.879 \text{ Å}$ ,  $b = 7.799 \text{ Å}$ ,  $c = 7.839 \text{ Å}$ 의 값과 비교해 보면, 본 논문에서 성장된  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정은 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

성장된  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정에서 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 기초흡수단 영역에서 구한 광흡수 스펙트럼은 그림 2와 같이 주어진다. 1425 nm 파장영역에서 직접 전이형 밴드 갭(direct band gap)에 대응하는 흡수가 일어났다.  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정은 직접 전이형 밴드 갭을 갖고 있기 때문에[6] 에너지 갭( $E_g$ )을 구하기 위하여 입사광 에너지( $h\nu$ )와 광흡수계수  $\alpha$ 와의 관계식인[7]

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

을 사용했다. 입사광 에너지  $h\nu$ 와 흡수계수  $\alpha$ 를 그림 2로부터 구하고 ( $h\nu$ )와  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  사이의 관계를 구하면 그림 3과 같다. 식 (1)에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  일 때  $h\nu = E_g$ 이기 때문에 그림 2의 외삽곡선으로부터  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  일 때  $h\nu$  값을 구하면

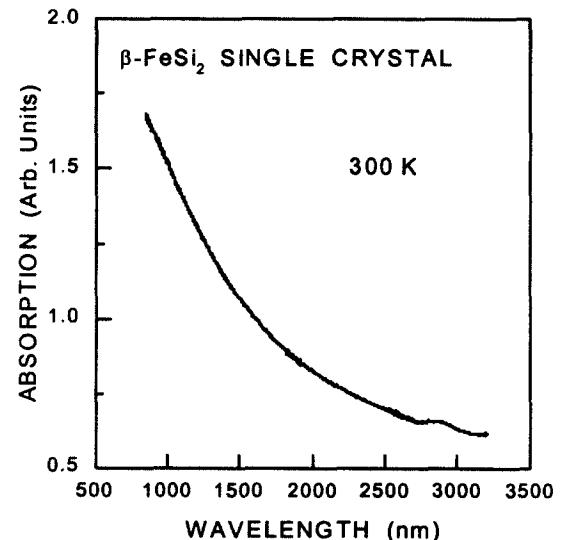


그림 2. 상온에서  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정의 광흡수 특성.  
Fig. 2. Optical absorption spectrum of  $\beta\text{-FeSi}_2$  single crystal at room temperature.

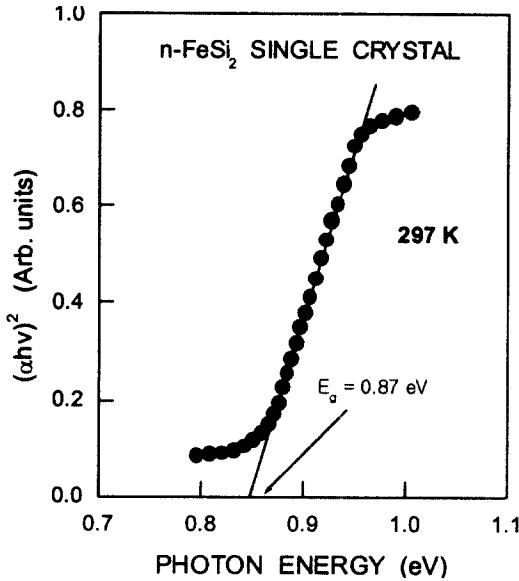


그림 3. 상온에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 광 에너지와  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계.

Fig. 3. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs. the incident photon energy  $h\nu$  in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal at room temperature.

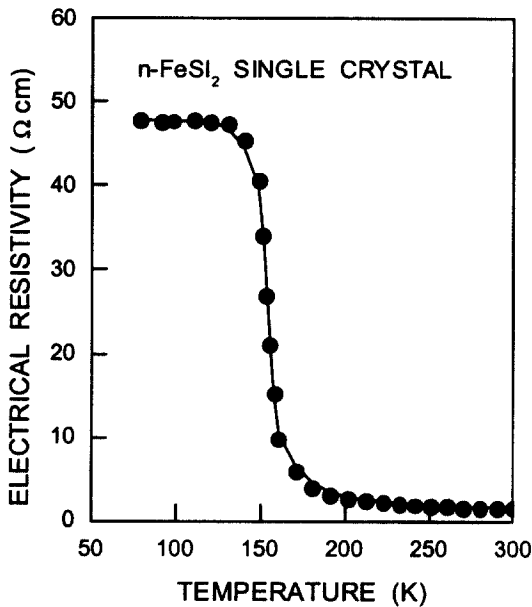


그림 4.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정에서 전기저항 온도의존성.

Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistivity of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal.

0.87 eV로 광학적 에너지 갭에 대응된다. 이 값은 Bost 등[8]의 실험결과와 일치하였다.

자유 캐리어 농도  $n=1/(qR_H)$ 는 Hall 계수로부터 얻을 수 있으며, 여기서  $q$ 는 전자의 전하량이고  $R_H$ 는 Hall 계수이다. 78K~300 K 온도영역에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 Hall 효과 ( $R_H$ )로부터 구한 carrier0립 5와 같이 300K 온도에서  $4.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  정도이였으며, 78K 온도에서는  $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 로 주위 온도가 상승함에 따라 전자의 농도는 증가하였으며, 상온에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정에서  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  정도로 높은 전하 캐리어 밀도는 축퇴 반도체에서 부분적으로 나타나는 현상이다. 그림 5로부터 측정온도 영역에서 캐리어 농도는  $n_i = Ce^{\Delta E_g/2kT}$ 을 만족하고 있다. 여기서 C는 상수,  $k$ 는 Boltzman 상수,  $\Delta E_g$ 는 활성화 에너지, T는 시편의 온도이다. 이때 선형변화 영역에서 구한 활성화 에너지는  $\Delta E = 0.56 \text{ eV}$ 로 주어 졌다.

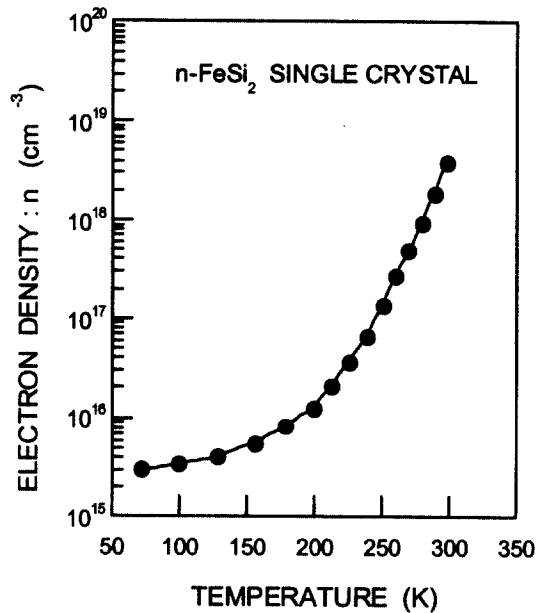


그림 5.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정에서 캐리어 농도의 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of carrier concentration of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal.

전기저항 값과 캐리어 농도로부터 Hall 이동도  $\mu$ 를 78K에서 300K 온도영역에서 온도의존성을 그림 6에 나타냈다. Hall 이동도는 상온에서  $3 \times$

$10^{-1} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  이었고, 주위온도가 감소하면 전자 이동도  $\mu$ 는 증가하여 78K에서  $3.1 \times 10^1 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  이었고, 상온에서 Arushanov 등[9]이 구한  $10 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  보다 낮게 나타나고 있는데 이와 같이 이동도가 낮은 이유는 전자-포논과 자유전자의 유효질량이 강하게 결합되어 있기 때문이며, Hall 이동도  $\mu$ 는 포논에 의하여,

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

을 만족한다.  $\sigma$ 는 전기전도도,  $n_H$ 는 전자의 농도이다. 온도계수는 부의 특성을 보이고 있고, 이동도는  $\mu \propto \alpha T^{3/2}$  관계를 나타냈고, 이는 광학적 포논에 의한 산란과 이온화 불순물에 의하여 나타난다고 생각된다.

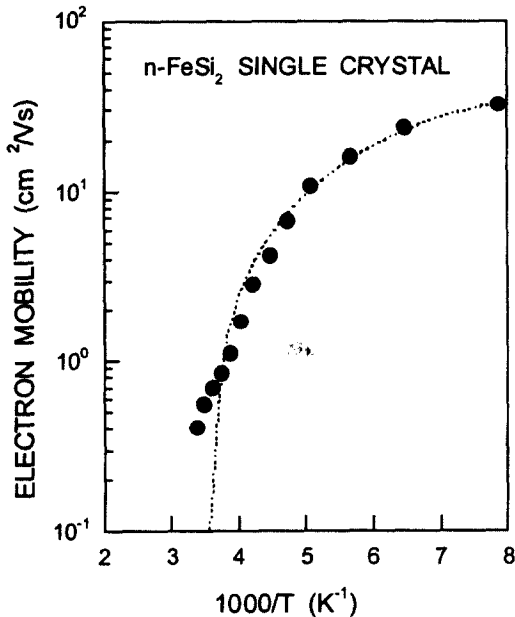


그림 6.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정에서 전자 이동도의 온도 의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of electron mobility of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal.

#### 4. 결론

화학수송방법으로 판형  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 n-형으로 orthorhombic 구조를 갖고 있었다. 광흡수 측정으로부터 구한 에너지

지 갭은 300 K에서 0.87 eV 이었다. 에너지 밴드 구조는 직접전이형 밴드 구조였다. 전기저항은 300 K에서 1.608  $\Omega\text{cm}$ 이었으며, 전자의 이동도  $\mu$ 는 상온에서  $3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 나타났고, 캐리어의 농도는  $4.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  정도로 주위온도가 증가함에 따라 전자의 농도는 증가하였다. 한편, 캐리어 농도로부터 구한 활성화 에너지는  $\Delta E = 0.56 \text{eV}$  이었다.

#### 참고 문헌

- [1] R. T. Tung, K. Maex, P. W. Pellegrimi and L. H. Allen, Silicide Thin Films-Fabrication Properties and Applications, (MRS, Pittsburgh, 1996)
- [2] Kmiyake, and koohashi, High purity Fe study leady leading to semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> devices, 평년10년 응용물리학회관계연합강연회, 28p-ZR-1, 2000.
- [3] H. Lange, Properties and perspectives of semiconducting transition metal silicides, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 402, 349, 1996.
- [4] P. Muret and K. Lefki, Comment on effect of sub-band-gap illumination on  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/n-type Si diodes under reverse, Appl. Phys. Lett. 63(15), 1993.
- [5] S. Bocelli, G. Guizzetti, F. Marabelli, G. B. parravicini, M. patrini, W. henrion, H. Lange, and Y. Tomm, Anisotropic optical response in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals and thin films, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 402, 349, 1996.
- [6] Haruhiko Udono, and Isao Kikuma, Solution growth of single-phase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> bulk crystal, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, L225-L226, 2000.
- [7] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, (Dover Pub., New York, 1975), 35.
- [8] Hirofumi Kakemoto, Yunosuke Makita, Shiro Sakuragi, and Takeyo Tsukamoto, Synthesis and properties of semiconducting iron disilicide  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 38. 5192. 1999.
- [9] E. Arushanov, Ch. Kloc, and E. Bucher, Impurity band in p-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, American Phys. Soc. Rev. B, Vol. 50, 2653, 1994.