

HoSi₂ 소결체의 전기적 특성 연구

이우선*, 오금곤*, 김형곤**

*조선대학교 공과대학 전기공학과, **조선이공대학 전기과

Electrical properties of sintered HoSi₂

Woo-Sun Lee*, Guem-Kon Oh*, Hyung-Gon Kim**

*Department of Electrical Engineering Chosun University, kwangju 501-75

**Department of Electricity, Chosun college of Science & Technology, Kwangju 501-744

Abstract - The HoSi₂ compounds prepared by codeposition of Si and Ho, and HoSi₂ by sintering method were investigated electrical and Hall effect. The crystal structure of samples showed a orthorhombic structure, and lattices constant is a = 9.8545 Å, b = 7.7935 Å, c = 7.8071 Å. Hall effect shows a n-type conductivity in the sintered HoSi₂. The electrical resistivity values was 1.608Ωcm⁻¹ and carrier mobility was 6.9×10¹cm²/V·sec at low room temperature.

1. 서 론

Si과 희토류(RE, rare eath) 금속의 화합물은 전기적, 자기적, 그리고 다른 특성들이 중요하게 여겨지고 있다. RE silicide는 높은 온도에서 안정하고, n형 Si과 결합시 낮은 쇼트키 장벽(φ = 0.4 eV)의 특성[1]을 가지고 있다. 이러한 silicide 화합물 중 반도체 특성을 갖는 HoSi₂ 화합물은 IR detectors[2]에 응용성이 높고 전자소자 재료로 micro-electronics 분야에 대한 관심이 높다. 그러나 물리적인 특성은 아직까지 보고된바 없다. 그러므로 HoSi₂ 결정은 전자소자와 광학적 소자에 응용하기 위해서는 기본 물성 규명이 필요하다. 한편, HoSi₂ 혼합물의 결정구조는 사방정계 α-GdSi₂ 구조[3]와 육방정계 AlB₂ 구조[4]로 보고되고 있다. 이것은 Si의 혼합량에 따라서 결정지어지며, 혼합물의 α-GdSi₂ 구조는 1:2(HoSi₂)의 비율에서 구조를 보이고, AlB₂ 구조는 Si이 60%로 혼합되었을 때 나타낸다고 보고되고 있다.

본 논문에서는 HoSi₂(99.99%) 시료를 소결하여 표면 연마한 후 전기적인 특성을 측정하였다. HoSi₂ 소결체를 제조한 후 전기적인 특성을 규명하기 위하여 Hall 효과 특성에 따른 전기저항(ER) 온도의존성에 따른 캐리어 농도의 온도의존성을 측정하여 HoSi₂ 소결체의 전기적인 기본 물성을 규명하였다.

2. 실험

HoSi₂의 화합물은 HoSi₂(99.9%)와 Ho(99.9%) 및 Si(99.999%)를 사용하여 칭량하여 소성법으로 시편을 제조하였다. 분말에 PVA를 5wt% 비율로 첨가하여 1,000kg/cm²의 압력으로 직경 10mm의 성형기에 넣어 원형의 시편을 제조하였다. 성형된 시료를 석영관에 넣은 후 1×10⁻⁶torr의 진공상태에서 봉입한 후 승·하강온도를 10℃/h로 하여 1050℃로 50시간 동안 열처리하여 소결하였다. 소결된 시료를 두께 0.4mm로 연마한 후 Indium을 전극으로 형성하여 측정에 이용하였다.

HoSi₂ 소결체의 결정구조를 파악하기 위해서 x-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Gigerflex, Japan)장치를 사용하여 분말 x-ray 회절방법으로 회절무늬를 관측하였다. 이때 x-ray 파장이 1.5405Å인 CuKα선으

로 측정각 2θ를 20°~90°의 측정영역에서 scanning 하였다. X-ray 회절무늬에서 보여준 회절 피크는 Bragg 식으로 나타낸다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

여기서, d : 두 격자면간의 거리, λ : 사용된 x-ray의 파장, θ : x-ray의 반사각 n은 정수이다. 합성된 시료가 사방정계 구조이므로 면간 거리 d와 a와 c의 관계식은 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

여기서, h, k 그리고 l은 Miller 지수이다. 식 (1)에서 구한 각각의 회절 피크에 대응하는 면지수 값을 식 (2)에 대입하여 격자상수 값을 결정하였다. 이때 격자상수 값은 θ 값에 따라 다음 식과 같이 보정해야 한다.

$$\Delta\lambda = 2\Delta d\sin\theta + 2d\sin\theta\Delta d \tag{3}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \cot\theta \cdot \Delta\theta \tag{4}$$

사용된 x-ray 파장은 단일파장이므로 Δλ = 0 이고 식 (4)은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \tag{5}$$

따라서, θ가 90°에 가까워짐에 따라 cotθ가 0에 가까워지므로 Δθ/d가 0에 근사 되어 θ = 90° 부근에서의 반사에 의해 얻어진 피크들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. Nelson-Riley[5]는 격자상수는 다음 식과 같이 일차 비례함을 보였다.

$$\frac{\cos^2\theta}{2} \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \tag{6}$$

식 (2)을 사용해 구한 격자상수 값들을 식 (6)의 함수로 그려서 외삽법으로 오차가 가장 적은 격자상수 값을 구한다.

소결체의 Hall 효과를 규명하기 위하여 HL5500PC(Bio-Rad)를 사용하여 Hall 효과 특성을 Van der Pauw 법으로 측정하였다. 홀 효과는 전류와 자장의 쌍방에 수직전계가 유기되는 현상으로 이동도 μ_H는

$$v_x = \mu_H E_x \tag{7}$$

$$J_x = n_H e v_x = n_H e \mu_H E_x = \sigma E_x \tag{8}$$

으로 나타내어지며, J_x는 전류밀도, n_H는 밀도, μ_H는 전기전도도, 그리고 e는 전자의 전하량이다. 식 (7)과 식 (8)으로부터 Hall 계수 R_H는

$$R_H = \frac{1}{en_H} \tag{9}$$

로 주어진다.

또한, 조성분석은 energy dispersive X-ray analyzer(EDX:Link, An-10000) 장치를 사용하여 각 조성 성분에 특성 X-ray의 세기를 측정하여 조성을 결정하는 방법을 사용했다. HoSi₂ 소결체의 Hall 효과는 HL5500PC(Bio-Rad)를 사용하여 저항, 캐리어 농도 의 온도의존성을 van der Pauw's(VDP) 법으로 78 K

에서 300 K의 온도 범위에서 4 단자법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1과 같이 HoSi₂ 소결체에서 구한 X-ray 회절 무늬는 사방정계(orthorhombic) 구조로 (111), (202), (222), (312), (313), (041), (422) 및 (242)면의 peaks가 뚜렷이 나타났으며, G. Petö 등[6]이 제시한 결정구조 같다. 이들 회절면의 peaks를 식 (2)으로부터 해석하여 구한 HoSi₂ 단결정의 격자상수는 a = 9.8545 Å, b = 7.7935 Å, c = 7.8071 Å로 주어졌으며, 이들 격자상수의 값은 JCPDS card(20-532)에서 제시한 a = 9.879 Å, b = 7.799 Å, c = 7.839 Å의 값과 비교해 보면 잘 일치한 값이다.

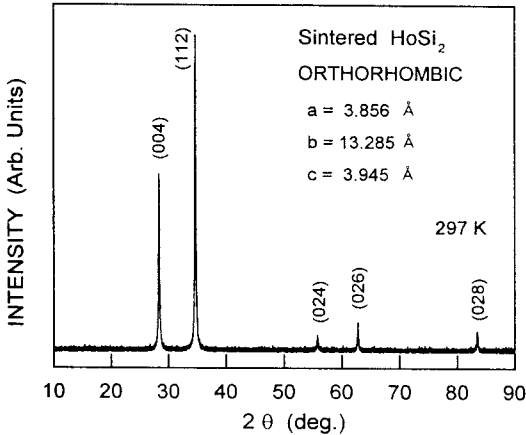


그림 1. HoSi₂의 X-선 회절무늬.
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of HoSi₂.

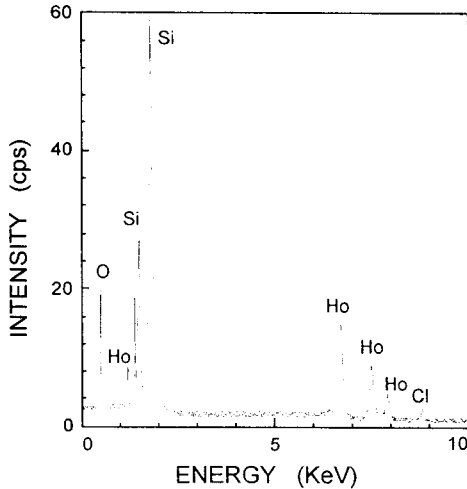


그림 2 HoSi₂ 소결체의 성분분석.
Fig. 2 EDX pattern of sintered HoSi₂.

성분조성 분석은 EDX 스펙트럼을 분석하여 구하였으며, 그림 2는 HoSi₂ 소결체의 성분 및 조성을 보여주고 있으며, Ho과 Si에 해당하는 피크가 나타나고 있으며, 산소의 피크가 나타나고 있다. 이는 silicide의 소결시 산

화의 원인으로 생각된다. 또한 이들 피크 면적을 계산하여 보면, Ho이 36.7%이고 Si이 64.3%로 측정된 결과는 1:2의 비율로 나타나고 있다. 이는 그림 1의 결과와 비교하여 보면 G. Petö 등[6]이 제시한 α-GdSi₂ 결정구조와 잘 일치하는 결과를 보이고 있다.

그림 3은 1050°C 온도에서 열처리한 HoSi₂ 소결체의 미세구조를 나타낸 주사전자현미경(Scanning electron microscope)의 표면 사진으로 결합과 구조를 관찰하였다. 결정립의 형성이 뚜렷하지 않으며, 전기적으로 불안한 상태로 구조적으로 갈라진 틈이 보이고 있다. 이는 열처리 온도를 높게 하고 열처리 시간을 증가함으로써 결정립의 형성이 구조적으로 안정된다고 생각된다.



그림 3. HoSi₂ 소결체의 표면사진.
Fig. 3 SEM surface image sintered HoSi₂.

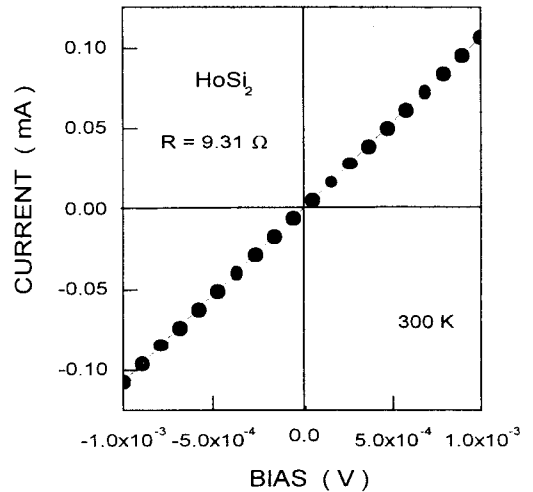


그림 4. I-V 접촉저항.
Fig. 4. Current vs. Voltage in contact resistance.

반도체를 이용한 소자에서 Hall 효과 측정시 오차를 최소화하기 위해서는 저항접촉(Ohmic contact)이 형성되어야 하며, 전류는 인가전압의 선형함수 여야 한다. 그림 4에서 보이는 바와 같이 온 전극을 형성하여 200°C에서 2분간 열처리하여 나타낸 전압-전류 곡선으로 전압에 따른 전류의 증가가 선형적인 증가로 저항접촉 특성을 보이고 있으며, 접촉저항 값은 9.31Ω 정도로 낮은 접촉저

항 값임으로 홀 효과 측정시 오차범위가 적었음을 알 수 있었다.

HoSi₂ 소결체의 전기저항 측정용 시편을 78K에서부터 300K까지의 온도영역에서 측정한 전기저항의 온도의존성은 그림 5에서 300K에서 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 이었고, 측정 온도가 증가함에 따라 전기저항은 증가하였으며, 낮은 온도영역인 78K에서 $7.23 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 최소 값을 나타내었다. 한편, 140K 온도영역에서 상전이 변화를 나타내었으며, 140K 이하에서 온도에 거의 의존하지 않는 포화 현상을 보이고 있다. 이는 입계 결함 상태에서 캐리어의 트랩에 의한 과도한 전하 발생으로 인한 높은 전위장벽 때문으로 생각된다. HoSi₂ 소결체의 활성화 에너지는 $\ln \rho = f(1/T)$ 로부터 0.89eV로 환산되었으며, 시료는 n-type의 전도 특성을 나타내었다.

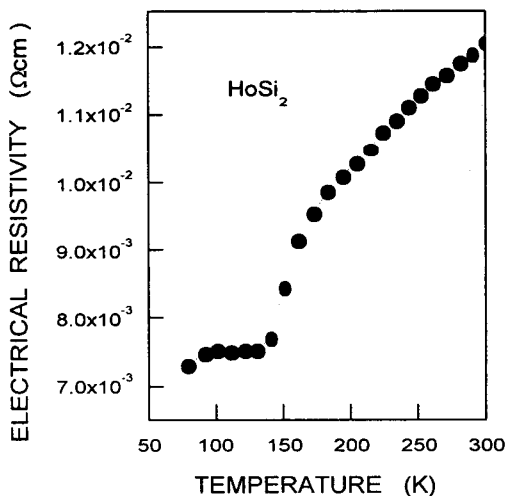


그림 5. HoSi₂의 전기저항의 온도의존성.
Fig. 5. Temperature dependence of resistivity of HoSi₂.

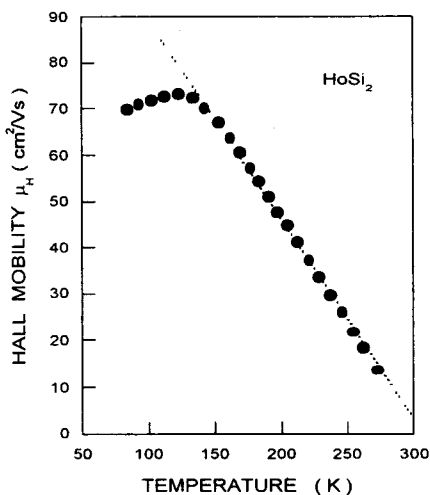


그림 6. HoSi₂의 Hall 이동도의 온도의존성.
Fig. 6. Temperature dependence of Hall mobility of HoSi₂.

78K에서 300K 온도영역에서 측정한 Hall 이동도 μ 의 온도의존성은 그림 6과 같이 250K에서 $1.8 \times 10^1 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었고, 주위온도가 감소하면 캐리어 이동도 μ 는 증가하여 78K에서 $6.9 \times 10^1 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 주어졌고, 최대 값은 120K에서 나타났다. HoSi₂ 소결체에서 캐리어 이동도는 $\mu \propto \alpha T^{-3/2}$ 관계를 만족하고 있으며, 이는 이온화 불순물의 영향에 의하여 나타내어진다.

4. 결론

HoSi₂ 소결체를 제작하였다. 소결된 시편은 n-type의 전도도 나타났으며, 사방정계(orthorhombic) 구조를 임을 확인하였다. X-선회절로부터 구한 HoSi₂ 소결체의 격자상수는 $a = 9.8545 \text{ \AA}$, $b = 7.7935 \text{ \AA}$, $c = 7.8071 \text{ \AA}$ 이었고, 홀 측정시 접촉저항 값은 9.31Ω 정도로 낮은 접촉저항 값을 나타내었다. 한편, 전기저항은 300K에서 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 이었으며, 캐리어의 이동도는 78K에서 $6.9 \times 10^1 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 정도로 주위온도가 증가함에 따라 캐리어의 이동도는 감소함을 알 수 있었다.

(참고문헌)

- [1]. V. N. Eremenko, V. E. Listovnichii, S. P. Luzan, Y. I. Buyanov, and P. S. Martsenyuk, *J. Alloys and compounds*, 219, 181-184, 1995.
- [2]. O. Thomas, E. Houssay, A. Ronault, R. Madar, and J. P. Senateur, *Appl. Surface Sci.*, 38, 156, 1989.
- [3]. I. P. Mayer, E. Banks, and B. Post, *J. Phys. Chem.*, 66, 693, 1962.
- [4]. J. Pierre, B. Lambert-Andron, and J. L. Sonbeyroun, *J. Magn. Mater.*, 81, 39, 1989.
- [5]. J. B. Nelson, and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc., London* 57, 160, 1945.
- [6]. G. Petö, G. L. Molnar, Z. E. Horváth, E. Zsoldos, N. Q. Khanh, J. Gyula, and J. Kansk, *Thin Solid Films*, 318, 168, 1998.