

## Synthesis of iron disilicide single crystal by chemical vapour transport

Chung-Hyo Lee<sup>†</sup>, Dae-Seok Hong, Sang-jin Lee, Jong-Koen Choi\* and Pan-Chae Kim\*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan-gun 534-729, Korea

\*Advanced Materials Engineering Department, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received October 31, 2001)

**Abstract** The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals were synthesized by chemical vapour transport (CVT) using iodine as a transporting agent from the commercially available FeSi<sub>2</sub> powder. The FeSi<sub>2</sub> powder together with iodine were sealed in an evacuated quartz ampoule and the ampoule then being placed in two-zone electrical furnace for growing crystal. The CVT of FeSi<sub>2</sub> with iodine yielded  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals at deposition temperature of 750 and 950°C respectively. The source temperature was 1050°C in both cases. The crystals of the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase were typically plate shaped with dimensions of about 10×10 mm<sup>2</sup>, whereas the crystals of orthorhombic  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase grew predominantly in the form of thin needle of about 10 mm in length. The composition of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> crystal determined by electron probe microanalysis (EPMA) resulted in Si-rich FeSi<sub>2.58</sub>. Furthermore, the CVT  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> crystal was found to be transformed to the high temperature  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase above 930°C.

**Key words** Iron disilicide, Chemical vapour transport, X-ray diffraction, EPMA

## 기상성장법(CVT)에 의한 Iron disilicide 단결정의 합성

이충효<sup>†</sup>, 홍대석, 이상진, 최종건\*, 김판채\*

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

\*동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2001년 10월 31일 접수)

**요약** Iodine (I<sub>2</sub>)을 이용한 기상성장법(chemical vapour transport : CVT)으로 상용 FeSi<sub>2</sub> 분말로부터  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정을 제조하였다. FeSi<sub>2</sub> 분말은 Iodine과 함께 석영 ampoule에 넣은 후 진공배기하여 two-zone 전기로 내에서 기상성장시켰다. CVT법에 의한 기상성장시 고온부분의 source측 온도는 1050°C이었으며  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>와  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정이 얻어지는 성장측 온도는 각각 750°C 및 950°C이었다. 이때 얻어진  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정은 10×10 mm<sup>2</sup> 크기의 판상결정이었고 orthorhombic 구조의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정은 길이 10 mm의 needle형 결정임을 알 수 있었다.  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 조성을 EPMA로 조사한 결과 Si이 화학양론비보다 많은 FeSi<sub>2.58</sub>이었다. CVT법으로 합성된  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 결정의 승온에 따른 상의 안정성을 조사한 결과 930°C 이상에서  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>로 상변태함을 알 수 있었다.

### 1. 서론

Iron disilicide,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 오래전부터 고온용 열전변환 재료로서 주목을 받아온 재료이다[1, 2]. 최근  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 energy band 구조가 직접천이형(direct interband transition)의 가능성이 지적되면서 차세대 적외선 영역의 광학소자용 반도체 재료로 많은 관심이 집중되고 있다[3, 4]. 특히  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 direct band gap의 크기가 0.85~0.9 eV 정도이며[5] 보호피막이 없는 상태에서도 고온에서 열에 의한 성능변화가 없이 안정하고 우수한 내산화성을 나

타낸다. 이와 같은 우수한 고온특성, 작은 band gap의 크기 및 반도체적인 성질 때문에  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 새로운 적외선 센서재료로서 더욱 그 응용이 기대되는 재료이다.

현재 적외선 검출용 재료로서 사용되고 있는 受光素子 재료로는 HgCdTe와 PbS 등이 있다[6]. 그러나 이들 재료의 구성원소 중에는 독성원소를 포함하고 있고 열여기(thermal exciting)에 의한 noise를 감소시키기 위하여 사용할 때 냉각시킬 필요가 있다[7]. 한편  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 독성원소를 포함하지 않고 자원이 풍부하며 고온에서 그 특성이 안정하기 때문에 장래 화합물 반도체의 대체재료로서 관심이 모아지고 있다[8]. 또한 현실적으로 점차 엄격해져 가는 환경기준의 측면에서도 이에 관한 연구개발은 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

지금까지  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물에 대한 연구는 열전변환재료

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-61-450-2491  
Fax: +82-61-450-2490  
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

로의 응용을 위한 bulk 소결체에 관하여 많은 연구보고가 있다[9-11]. 또한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 박막성장에 관한 연구로는 다결정막의 상변태, 성장기구, MBE막에서 기판과의 결정학적 상관 등에 관한 연구내용이 보고되고 있다[12, 13]. 한편  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물을 적외선 검출용 광학소자재료로서 응용하기 위해서는 bulk 단결정의 제조에 관한 연구가 매우 중요하다. 그러나 지금까지 이와같은 Fe-Si계 silicide bulk 단결정 제조에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 적외선 영역의 광학소자용 반도체 재료로 응용할 목적으로 bulk 단결정 재료를 제조하는 연구를 하고자 한다. 이를 위하여 FeSi<sub>2</sub> 원료분말의 낮은 증기압을 고려 quartz ampoule 내에서 Iodine(I<sub>2</sub>)을 이용하여 기상성장시키는 방법(chemical vapour transport : CVT)을 적용하였으며 특히  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정의 합성조건을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

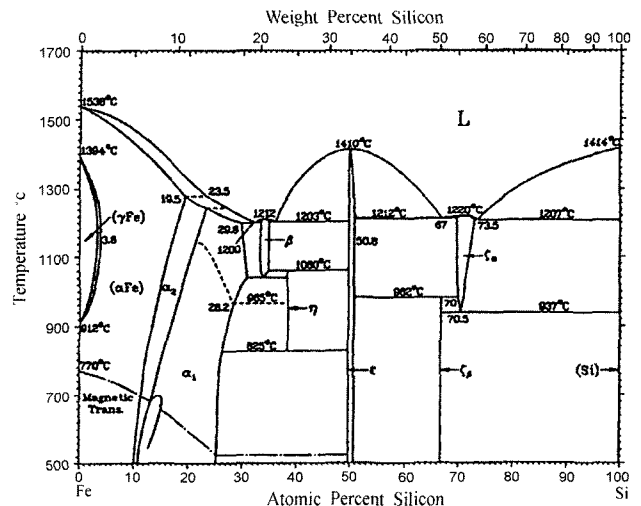
본 연구에서는 출발원료로 고순도화학적 FeSi<sub>2</sub>(Powder, 순도 99.9%)를 사용하였다.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정 제조를 위하여 quartz ampoule에 출발원료와 수송제 I<sub>2</sub>(grain, 순도 99.99%)를 봉입후 two-zone electrical furnace 내에서 온도차를 이용하여 기상성장시켰다. 이때 고온부에서는 I<sub>2</sub> 화합물이 생성하며 저온부에서는 역반응이 일어나 결과적으로 원료가 고온부에서 저온부로 이동되어 단결정이 얻어지게 된다. Table 1에 나타낸 바와 같이 CVT 용 quartz ampoule은  $\Phi$ 18 mm×250 mm을 사용하였고 ampoule 내부는  $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr까지 진공배기하였다. 또한 quartz ampoule 제조시 Iodine의 증발을 억제하기 위하여 capillary 내에 봉입 후 석영관에 삽입시켜 진공배기하였고 전기로에 넣기전에 흔들여 capillary를 파쇄함으로써 Iodine이 원료분말과 섞이도록 하였다. 결정성장시 원료가 공급되는 고온부 및 단결정이 생성되는 저온부의 온도는 각각 1050°C 및 750°C로 하여 기상성장시켰다. 또한 원료분말과 수송제양 및 기상성장시간을 변화시켜 단상의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단결정 합성조건을 조사하였다. 이렇게 얻어진 Fe-Si계 단결정에 대하여 X선 회절, 주사 전자현미경, EPMA 등을 통하여 상동정, 성분분석 및

형상관찰을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe-Si계의 평형 상태도를 나타내었다[14]. 그림에서 알 수 있듯이 이 합금계에는 금속간화합물 Fe<sub>2</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\epsilon$ -FeSi이 존재한다. 이 중에서  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\epsilon$ -FeSi 화합물은 각각 정방정계(tP3) 및 입방정계(cP8)로 비교적 단순한 결정구조이며 금속성을 나타낸다. 한편  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 Fe-Si계에서 유일하게 반도체성을 나타내는 화합물로서 결정구조는 사방정계 저심격자(oC48)로 단위격자에 48개의 원자를 포함하고 있다. 또한 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물은 incongruent melting 조성으로 단결정 제조를 위해서는 용액성장이 불가능하며 용매로부터 직접성장 또는 기상성장법에 의하여 얻을 수 있다.

Fig. 2에는 CVT 기상성장법에 의하여 얻어진 FeSi<sub>2</sub> 단결정을 나타내었다. 그림에서 보여주 듯이 약 1 mm×10 mm의 침상결정[Fig. 2(a), (b)]은 quartz ampoule의 성장측 끝부분에서 그리고 약 10 mm×10 mm의 판상결정[Fig. 2(c)]은 quartz ampoule의 중간부분에서 얻어졌다. 이때 얻어진 단결정 시료의 X선 회절패턴을 출발원료와 함께 Fig. 3에 나타내었다. 용융법으로 제조된 출발원료의 경우 대부분  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>이며  $\epsilon$ -FeSi 상이 소량 존재함을 알 수 있다. 이것은 평형상태도에서 보여주는 바



Phases	Composition	Pearson symbol
$\epsilon$ -FeSi	50	cP8
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	66.7	oC48
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	69.5~73.5	tP3

Fig. 1. Equilibrium phase diagram and compounds for Fe-Si alloy system.

Table 1  
Ampoule preparation and the starting material FeSi<sub>2</sub> and iodine for CVT growth

Starting material	FeSi <sub>2</sub> powder, 99.9 %, 100 $\mu$ m
Transport agent	Iodine grain, 99.99 %, 300 $\mu$ m
Ampoule dimension	quartz 18 mm (inner dia.)×250 mm
Evacuated pressure	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr

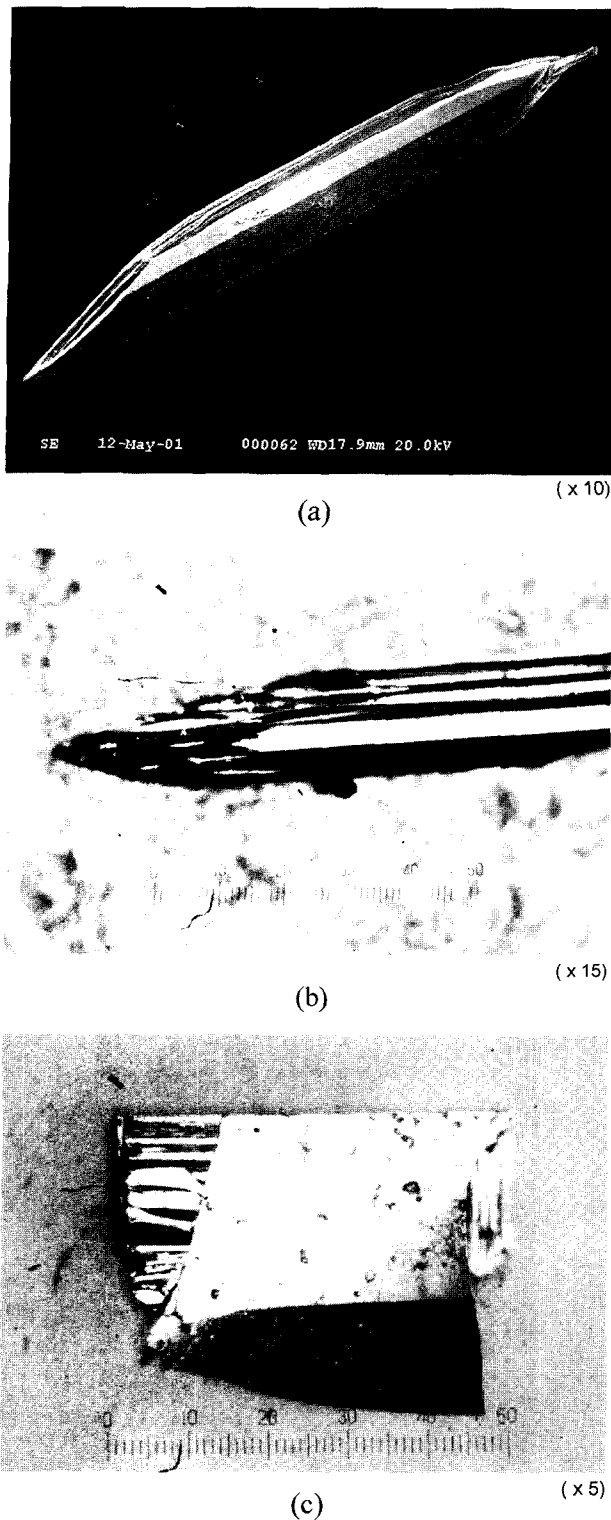


Fig. 2. (a) SEM and (b) optical micrographs for the needle-like  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal and (c) that of the plate-like  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal grown by chemical vapour transport.

와 같이 Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> 조성의 경우 고온에서 ( $\alpha + \epsilon$ )이며  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 incongruent 조성으로 통상의 용융법으로는 균일한 합금제조가 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 한편 침상

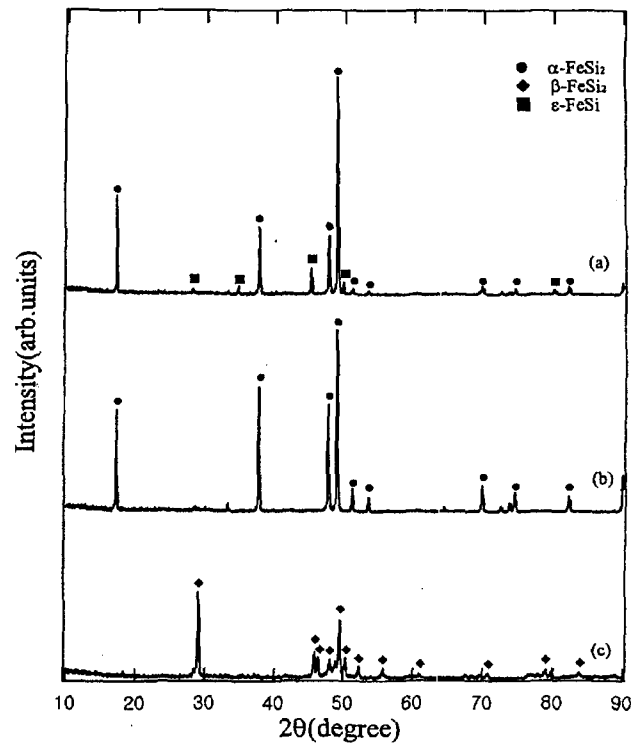


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) the commercial FeSi<sub>2</sub> powder (Kozundo Kagaku, Japan), (b) the plate-like  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal and (c) the needle-like  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystal by CVT method.

Table 2

The process parameters for CVT growth together with resulting crystals

CVT growth run	Ts (°C)	Tg (°C)	Growth time (h)	FeSi <sub>2</sub> : I <sub>2</sub> (g)	Observed phases
No. 1	1050	750	144	5 : 1	$\alpha + \beta$
No. 2	1050	750	288	4 : 1	$\beta$

결정 및 판상결정은 X 회절패턴으로부터 각각  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>임을 확인 할 수 있었다.

Table 2에는 CVT 기상성장법에 의하여 FeSi<sub>2</sub> 단결정이 얻어진 조건을 나타내었다. 표에서 보여주 듯이 고온부 및 저온부의 온도가 각각 1050°C 및 750°C이고 원료분말과 수송제양의 비가 5 : 1, 144시간 성장시킨 경우에는  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 결정이, 원료분말과 수송제양의 비가 4 : 1, 288시간 성장시킨 경우는 단상의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 결정이 얻어짐을 알 수 있었다. 즉 단상의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 결정을 얻기 위해서는 원료분말과 수송제양의 비가 4 : 1 이 적당하였고 충분한 시간동안 기상성장시키는 것이 유리하였다. 또한 수송제양을 더욱 증가시켜 결정성장을 행한 결과 기상성장시키는 도중에 모두 ampoule이 파손되는 경향을 보였다. 이것은 수송제인 I<sub>2</sub>의 증기압 증가에 의한 것으로 사료된다.

Table 3  
The composition of CVT single crystals determined by electron probe microanalysis (EPMA)

CVT growth run	Observed phases	Compositioin	Remarks
No. 1	$\alpha$	$\text{FeSi}_{2.58}$	plate-like
	$\beta$	$\text{FeSi}_{2.1}$	needle-like
No. 2	$\beta$	$\text{FeSi}_{2.1}$	needle-like

이때 얻어진  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정 시료는 모두 ampoule의 끝부분인 750°C 부근에서 관찰되었으며 판상의  $\alpha\text{-FeSi}_2$  결정은 ampoule 중간의 비교적 고온부인 950°C 부근에서 생성됨을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 1의 상태도로부터 알 수 있는 바와 같이 ampoule 중간부분의 온도가 고온  $\alpha\text{-FeSi}_2$  상이 생성될 만큼 온도가 높으며 ampoule의 끝부분은  $\alpha \rightarrow \beta$  상으로의 상변태 온도인 937°C 보다 충분히 낮아 저온  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정이 생성된 것으로 여겨진다.

Table 3에는 CVT 기상성장법으로 얻어진  $\alpha\text{-FeSi}_2$  및  $\beta\text{-FeSi}_2$  결정의 EPMA에 의한 조성분석 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 침상의  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정은 거의 화학양론조성인  $\text{Fe} : \text{Si} = 1 : 2$ 이나 판상의  $\alpha\text{-FeSi}_2$  단결정은 매우 Si rich인 조성합금임을 알 수 있었다.

CVT 기상성장법으로 얻어진  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정에 대하여 고온에서의 상변화를 조사하기 위하여 1000°C까지 DTA 분석을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 930°C 및 990°C에서 2단계의 흡열반응을 관찰할 수 있다. 이때 흡열반응에 의한 상변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 750°C까지의 열분석후 X선 회절분석에서는  $\beta\text{-FeSi}_2$  단상만을 관찰할 수 있다. 한편 1000°C까지 열분석하였을 경우  $\alpha\text{-FeSi}_2 + \beta\text{-FeSi}_2$ 의 혼합상이 관찰되었다. 즉 흡열반응은  $\beta \rightarrow \alpha$  상으로의 상변화임을 알 수 있다. Fig. 1의 상태도에서 보여주는

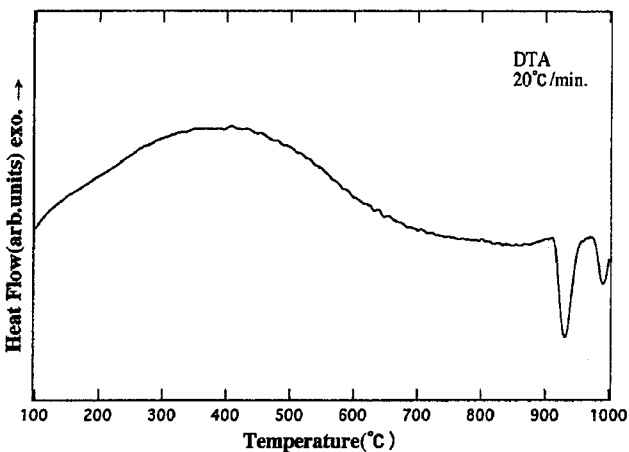


Fig. 4. DTA spectrum for the  $\beta\text{-FeSi}_2$  single crystal grown by chemical vapour transport.

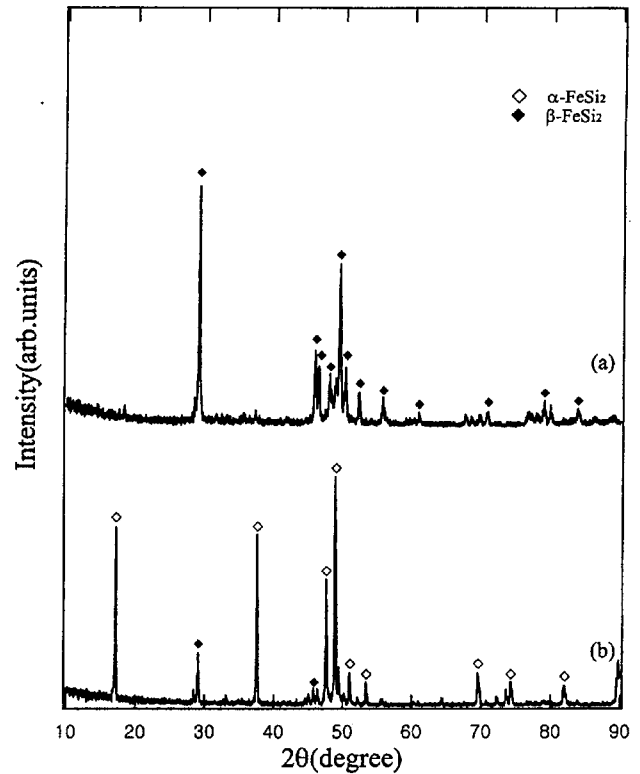


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the  $\beta\text{-FeSi}_2$  single crystal heated up to (a) 750°C, and (b) 1000°C in the DTA measurement.

바와 같이 982°C 이상의 온도에서는  $\beta\text{-FeSi}_2$  상은 존재할 수 없다. 여기서 1000°C까지 승온시  $\beta$ 상이 잔존하는 이유는 아직 흡열반응이 끝나지 않아 평형상태에 도달하지 못하였기 때문이며 이것은 열분석시 승온속도 20°C/min로의 연속가열에 의한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

1) CVT법에 의하여 온도구배 300°C(1050°C~750°C),  $\text{FeSi}_2 : \text{I}_2 = 4 : 1$ 로 하여 288시간 동안 기상성장시킨 결과 저온영역인 750°C에서 단상의  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정이 생성되었다. 또한 같은 방법으로  $\text{FeSi}_2 : \text{I}_2 = 5 : 1$ 로 하여 144시간 동안 기상성장시킨 경우에는 비교적 고온영역인 950°C 부근에서  $\alpha\text{-FeSi}_2$  단결정이 얻어졌으며, 저온영역인 750°C에서는  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정이 각각 생성되었다.

2) 생성된  $\alpha\text{-FeSi}_2$  단결정은 비교적 큰 판상의 결정이었으며  $\beta\text{-FeSi}_2$ 는 가늘고 긴 형태의 침상결정이었다. 또한 EPMA에 의한 성분분석에서는  $\alpha$ 상이  $\beta$ 상보다 매우 Si rich인 조성합금임을 알 수 있었다.

3) CVT법으로 제조된  $\beta\text{-FeSi}_2$  단결정에 대하여 고온에서의 상변화를 조사한 결과 930°C 부근에서  $\beta \rightarrow \alpha$  상으로의 상변화에 따른 흡열반응을 관찰할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1998년도 특정기초연구과제(98-0300-05-01-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] T. Kajikawa, "Progress on thermoelectric materials", *Ceramics* 33 (1998) 151.
- [ 2 ] M. Umemoto, "Application of mechanical alloying for FeSi<sub>2</sub> thermoelectric materials", *J. Jpn. Powder and Powder Metallurgy*, 42 (1995) 135.
- [ 3 ] Ch. Kloc, E. Arushanov and E. Bucher, "Preparation and properties of FeSi,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals", *J. Alloys and Compound* 219 (1995) 93.
- [ 4 ] H. Katsumata, Y. Makita and A. Obara, "Optical absorption and photoluminescence studies of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> prepared by heavy implantation of Fe<sup>+</sup> ions into Si", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 5955.
- [ 5 ] H. Kakemoto, Y. Tsai and Y. Imai, "Structural properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> bulk crystal grown by horizontal gradient freeze method," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 402 (1996) 331.
- [ 6 ] Y. Yamamoto, "Handbook of crystalline engineering" (Kyoritsu, 1985) p. 705.
- [ 7 ] T. Makiguchi, "Handbook of advanced materials" (Maruzen, 1987) p. 687.
- [ 8 ] D.J. Oostra, C.W.T. Bulle-Lieuwma, D.E.W. Vandenhoudt, F. Felten and J.C. Jans, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4347.
- [ 9 ] H. Komatsu, "Handbook of crystal growth" (Kyoritsu, 1995) p. 455.
- [10] T. Kojima, M. Okamoto and I. Nishida, *Proc. 5th Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion, Arlington* (1984) 56.
- [11] H. Katsumata, Y. Makita and S. Uekusa, "Effect of multiple-step annealing on the formation of semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Si (100) by ion beam synthesis", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 2802.
- [12] H.C. Cheng, T.R. Yew and J.L. Chen, "Interfacial reactions of iron thin films on Si", *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 5246.
- [13] J. Derrien, J. Chevrier, L.T. Vinh, I. Berbezier, C. Gianini and S. Lagomarsino, *Appl. Surf. Sci.* 73 (1993) 90.
- [14] T.B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams", 2nd ed. ASM (1990) 1772.