

Electrical Conduction Characteristics of Fe-doped Silicon Carbides

Kwang Joo Kim* and Jongho Park

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

Young-Wook Kim

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 02504, Korea

(Received 18 November 2017, Received in final form 28 December 2017, Accepted 3 January 2018)

Electrical resistivity measurements were performed on Fe-doped bulk silicon carbide specimens in the 5~300 K temperature range. The $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04$) specimens have zincblende structure and exhibited diluted ferromagnetic properties. The electrical resistivities of the specimens were in the $10^0\sim 10^1 \Omega\text{cm}$ range, decreasing with increasing temperature. The resistivity decreased with increasing Fe composition in the whole temperature range with more decrease as the temperature is lowered. The temperature characteristics of the resistivity were explained in terms of the polaronic hopping conduction model.

Keywords : silicon carbide, diluted ferromagnetism, electrical resistivity, polaron

철 도핑된 실리콘 카바이드의 전기 전도 특성

김광주* · 박종호

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 능동로 120, 05029

김영욱

서울시립대학교 신소재공학과, 서울시 동대문구 서울시립대로 163, 02504

(2017년 11월 18일 받음, 2017년 12월 28일 최종수정본 받음, 2018년 1월 3일 게재확정)

철(Fe) 도핑되어 덩치(bulk) 형태로 제작된 실리콘 카바이드(SiC) 물질에 대한 전기 비저항(electrical resistivity)을 5~300 K 온도 범위에서 측정하였다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04$) 시료들에서는 zincblende 결정구조 및 희박 강자성(diluted ferromagnetism)이 관측되었다. 시료들의 비저항은 $10^0\sim 10^1 \Omega\text{cm}$ 범위에서 온도가 증가함에 따라 감소함을 보였다. 또한, Fe 도핑량이 증가함에 따라 온도 전구간에서 비저항이 감소함이 나타났으며 온도가 낮아질수록 더 큰 폭의 감소가 관측되었다. 이와 같은 실리콘 카바이드 비저항의 온도 특성을 폴라론(polaron) 호핑(hopping) 전도 이론을 토대로 해석하였다.

주제어 : 실리콘 카바이드, 희박 강자성, 전기 비저항, 폴라론

I. 서 론

실리콘 카바이드(SiC) 화합물은 높은 열전도성, 낮은 열팽창율, 높은 기계적 강도를 나타내며, 이를 이용한 각종 기계 부품, 반도체 공정, 보호 코팅 등으로의 응용성이 알려져 있다. SiC는 다양한 격자구조를 가지며, 그 이론적 전자구조에서는 채워져 있는 가전자띠(valence band)와 비어 있는 전도

띠(conduction band) 사이에 밴드갭(band gap) 에너지가 zincblende 구조를 갖는 3C-SiC에서 2.4 eV, hexagonal 구조를 갖는 6H-SiC에서 3.0 eV, 4H-SiC에서 3.3 eV, 2H-SiC에서 3.4 eV 등으로 다양하게 변화하는 것으로 알려져 있다[1].

또한, 실리콘 카바이드를 기반으로 하여 다양한 전기 전도성을 나타내는 물질의 제작도 가능하며, 큰 밴드갭을 나타냄에도 불구하고 불순물 도핑을 이용하여 전기 비저항(resistivity)의 변화가 가능하여 이를 이용한 전자 소자의 응용성도 기대할 수 있다. 그러나 제작 시 고온, 고압 조건이 필요한 실리콘 카바이드 덩치(bulk)의 경우 불순물 도핑이 가

능한 물질과 그 농도가 순수한 실리콘(Si)에서의 경우와 달리 아직 몇 가지 물질에 제한되어 있으며, 그 중 질소(N) 도핑에 의한 전기 전도성 증대에 대한 연구가 주목받고 있다[2]. 질소는 SiC에서 C site를 주로 치환하게 되며, 이 때 생겨나는 밴드갭 내의 donor 준위는 3C-SiC의 경우 전도띠 바닥으로부터 ~60 meV 낮은 에너지를 갖는 것으로 알려져 있다[3]. 이와 같은 질소 도핑을 통하여 SiC 물질의 전기 비저항을 $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 수준으로 저하시킬 수 있음이 보고되고 있다[4].

실리콘 카바이드에 Fe를 비롯한 3d 전이금속 도핑에 관한 실험적 연구결과는 아직 그리 많이 보고되고 있지 않으며, Fe 도핑의 경우 희박 강자성(diluted ferromagnetism) 관측 및 제작과정에서 소량의 Fe_3Si 이차상(secondary phase)이 생성될 수 있음이 보고되었다[5, 6]. 3C-SiC에 3d 전이금속 도핑에 관한 이론적 연구 결과에서는 전이금속 이온이 C site보다는 Si site를 치환하는 것을 선호하는 것으로 예측되었으며, 이 때 3d 전자들에 대한 사면체 결정장(tetrahedral crystal field) 에너지가 스핀분극(spin splitting) 에너지보다 커서 3d 이온은 low-spin 상태를 선호하는 것으로 예측되었다[7]. 그러나 전이금속 도핑된 SiC의 전기적, 자기적 성질에 관한 실험적 관측 결과는 그리 많이 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 Fe 도핑된 실리콘 카바이드 덩치 시료를 제작하여 그 전기 전도도의 온도 의존성에 대하여 5~300 K 범위에서 측정을 수행하였다. 전기 전도도 변화의 물리적 이해를 위하여 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04$) 시료들에 대하여 X-ray diffraction(XRD), Raman spectroscopy를 이용하여 그 구조적 성질을 관측하였고, 자기이력 곡선(magnetic hysteresis curve) 측정을 통하여 그 자기적 성질을 조사하였다. 시료들에 대한 전기 전도성 측정 결과 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 전기 비저항은 $10^0 \sim 10^1 \Omega\text{cm}$ 범위에서 변화하였고, 온도가 감소함에 따라 비저항 증가 폭이 전형적인 반도체 물질들에 비하여 작게 나타났다. 이와 같은 관측 결과를 폴라론(polaron) 전도 모형을 토대로 해석하였다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 철 도핑된 실리콘 카바이드 덩치들은 고열 압력(hot pressing) 방법을 이용하여 제작되었다. 원료로는 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 크기의 β -SiC powder, 5~8 μm 크기의 Fe powder 및 C powder를 이용하였으며, 성분비가 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04$)가 되도록 세 파우더를 혼합하였다. 제작된 powder compact에 대하여 온도 1850 °C, 압력 20 MPa를 가하면서 상압의 Ar 분위기 하에서 1 h 동안 hot pressing 함으로써 실리콘 카바이드 덩치를 제작하였다.

제작된 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들의 격자구조 조사를 위하여 XRD

pattern을 Cu K α 선을 이용하여 θ -2 θ 방법으로 측정하였으며, Ar-ion laser를 이용한 Raman spectroscopy 측정을 수행하였다. 시료들에 대한 자기이력 곡선은 superconducting quantum interference device(SQUID) 방법을 이용하여 70 kOe 까지 변화 가능한 자기장 내에서 측정하였다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들에 대한 비저항 측정은 1 mm \times 1 mm \times 10 mm 크기로 제작된 시료들에 대하여 four-probe 방법을 이용하여 5~300 K 온도 범위에서 약 0.1 K 온도 간격으로 수행하였다. 각 온도가 안정된 후, DC 1 mA를 공급하면서 두 단자간에 발생하는 전위차를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

$\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들에 대한 XRD 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 관측된 피크(peak) 위치들로부터 시료들이 격자 상수 0.436 nm zincblende 구조(JCPDS 29-1129)를 갖고 있음을 알 수 있다. 시료 내 Fe 농도(x)가 증가함에 따라 $2\theta = 45.3^\circ$ 근처에서 3C-SiC와 관련이 없는 새로운 피크가 나타나는데, cubic Fe_3Si 상에 의한 (220) 피크에 의한 것으로 해석된다. Fe_3Si 는 큐리 온도(Curie temperature) 823 K인 강자성(ferromagnetism)을 나타내며, 격자상수는 0.565 nm(JCPDS 45-1207)이다.

$\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들에 대한 Raman scattering 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시료들에서 796 cm^{-1} 및 971 cm^{-1} 에서 관측된 Raman shift 피크들은 각각 3C-SiC에서 나타나는 TO(transverse optical) 및 LO(longitudinal optical) phonon에 의한 것으로 해석된다. 또한, $x = 0.02$ 및 0.03 시료들에서는 3C-SiC 피크들과 함께 $800, 788, 766 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크들이 관측되는데, 각각 hexagonal 구조의 6H-SiC에서의 zone-

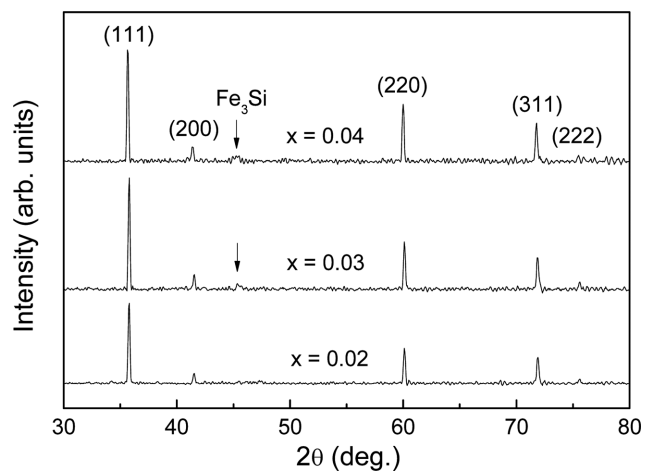


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ specimens from ref. 6.

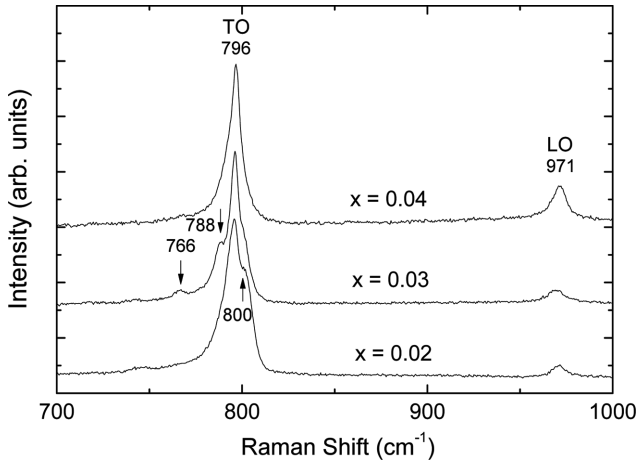


Fig. 2. Raman scattering spectra of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ specimens.

center TO(TO_0) 및 folded TO($\text{FTO}_{2/6}$ 및 $\text{FTO}_{6/6}$) phonon들에 의한 것으로 해석된다[8]. 이와 같은 Raman spectroscopy 측정 결과로부터 XRD 측정으로는 관측되지 않았던 6H-SiC 상이 미량 존재함을 알 수 있으며, $x=0.04$ 시료에서는 그 흔적이 거의 나타나지 않고 3C-SiC 상이 지배적임을 알 수 있다. 그러나 3C-SiC 상이 지배적인 $x=0.04$ 시료에서는 Fe_3Si 상의 존재가 XRD 측정 결과 관측되었으며, 따라서 XRD 및 Raman 측정 결과들로부터 Fe 도핑량의 증가에 따르는 덩치 시료에서의 상 변화 과정을 구체적으로 파악할 수 있었다.

$\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들에 대하여 SQUID 방법을 이용한 자기이력 곡선을 300 K에서 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 외부 자기장 70 kOe에서 시료들의 자기화(magnetization) M 값을 비교해보면 $x=0.02$ 및 0.03 시료들은 $\sim 6 \text{ emu/cm}^3$ 의 유사한 값을 보이며, $x=0.04$ 시료에서는 증대된 $\sim 10 \text{ emu/}$

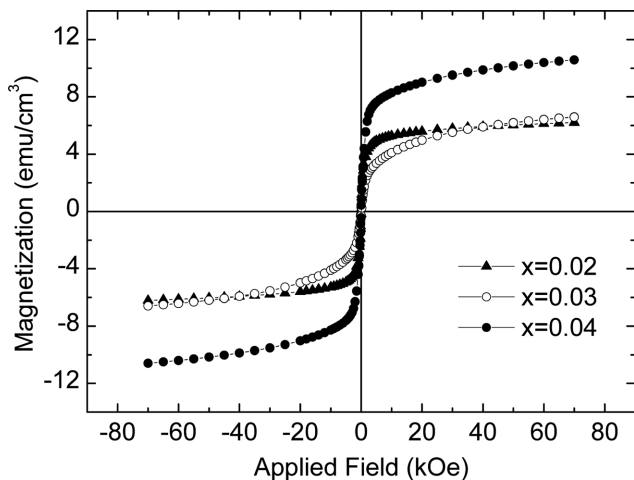


Fig. 3. Magnetic hysteresis curves of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ specimens from ref. 6.

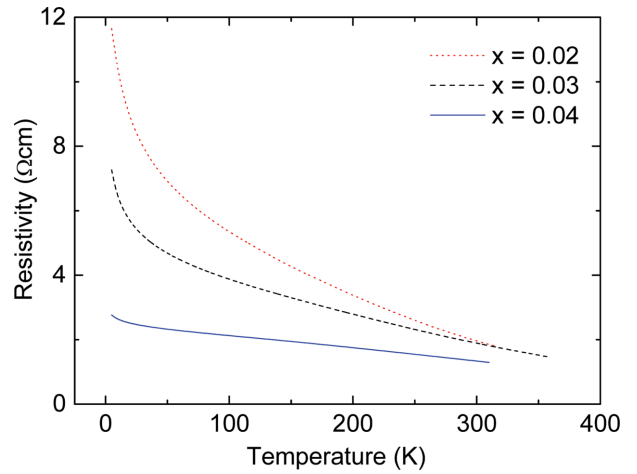


Fig. 4. (Color online) Temperature dependence of electrical resistivity of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ specimens.

cm^3 의 값을 보인다. 3C-SiC host 내에서의 Fe 이온들은 주로 Si site를 치환하며, 이런 Fe_{Si} 이온들은 주로 $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ 상태로 존재함이 보고되었다[5]. 따라서 관측된 M 값의 증대는 Fe_{Si} 이온들의 스핀 정렬에 의한 희박 강자성이 기여하는 것으로 해석된다. 또한, $x=0.03$ 시료는 낮은 외부 자기장 영역($< 20 \text{ kOe}$)에서 $x=0.02$ 시료와는 다른 M 값 증가 추세를 보이는 반면, $x=0.04$ 시료와는 유사한 변화 모습을 보이는데, 이러한 결과는 $x=0.03$ 시료부터 관측되는 Fe_3Si 상의 영향에 의한 것으로 이해될 수 있다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들이 나타내는 자기화 값에서 Fe_{Si} 이온들에 의한 희박 강자성은 $\sim 40\%$ 정도를 기여하는 것이 실험적으로 관측되었다[6].

Fe 성분비 변화에 따르는 시료들의 전기 비저항이 5~300 K 온도 범위에서 변화하는 것을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시료들에서 비저항은 온도가 감소함에 따라 $10^0 \sim 10^1 \Omega\text{cm}$ 범위에서 증가함을 보였다. 이와 같은 저온 영역에서의 비저항 증가 폭은 Fe 도핑량이 증가함에 따라 작아짐이 관측되었다. 이와 같은 저온에서의 비저항 증가 비율의 둔화 현상은 폴라론 전도 이론을 이용하여 이해할 수 있다. 폴라론은 carrier와 포논(phonon) 간의 Coulomb 상호작용에 의하여 형성되는 준입자(quasiparticle)이며, 폴라론이 전기 전도에 기여하는 고체 물질에서 온도 T 의 변화에 따르는 비저항 ρ 의 변화는 이론적으로 아래의 관계식으로 표현되었다[9].

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta$$

위의 비저항 모델에서 전기 전도가 nearest-neighbor hopping 방식인 경우 $\beta=1$ 이고 variable-range hopping 방식인 경우 $\beta=0.25$ 인데, 전자는 주로 고온 영역 후자는 저온 영역에서 잘 적용되는 것으로 알려져 있다[10]. 시료들에 대한 $\ln(\rho)$

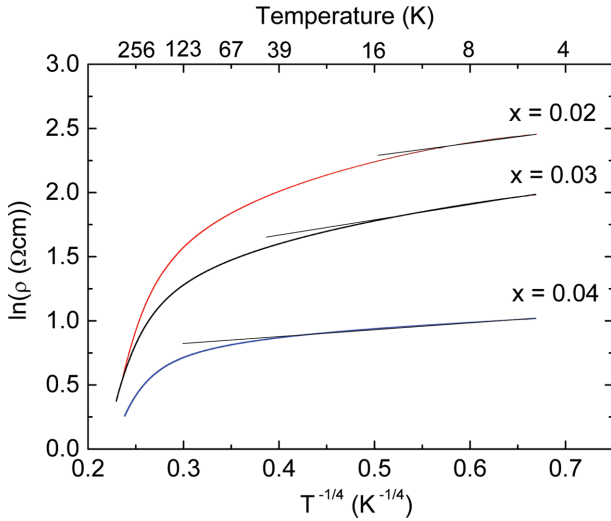


Fig. 5. (Color online) $\ln(\rho)$ vs. $T^{-1/4}$ curves of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ specimens. The straight lines drawn along with the experimental data are for showing linearity of $\ln(\rho)$ with $T^{-1/4}$.

vs. $T^{-1/4}$ 상관관계를 Fig. 5에 도시하였는데, 저온 영역에서 두 양 사이의 선형관계가 두드러졌으며, Fe 도핑량이 증가함에 따라 선형 온도 영역이 넓어짐을 볼 수 있다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 시료들에 대한 상온에서의 Hall-effect 측정 결과, 시료들에 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 농도로 p-type carrier들이 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 hole carrier들은 Fe_{Si} 이온들이 가전자띠 근처의 밴드갭 영역에 acceptor 준위들을 형성함에 의하여 생성되는 것으로 해석된다. 따라서 Fe 성분비가 증가할수록 hole-phonon 준입자에 의한 hopping이 저온 영역에서의 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 비저항의 증가를 둔화시키는 한 원인으로 해석할 수 있다.

IV. 결 론

Fe 도핑된 덩치 실리콘 카바이드 시료들에 대한 구조적 성질 조사 결과, Fe 성분비가 증가함에 따라 6H 이차상이 소멸되고 3C 구조가 지배적인 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 물질이 얻어지지만,

Fe 성분비 증가로 인하여 Fe_3Si 이차상이 생성되었다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 에 대한 자기이력 곡선 관측 결과 Fe 성분비가 증가함에 따라 자기화의 크기가 증가하였으며, Si 자리를 치환한 Fe 이온들에 의한 희박 강자성이 부분적으로 기여하는 것으로 해석된다. $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 에 대한 전기 비저항을 5~300 K 온도 범위에서 측정한 결과, Fe 성분비가 증가함에 따라 전 온도 구간에서 비저항이 감소함이 나타났다. 또한, Fe 성분비가 증가할수록 비저항의 감소 폭이 저온 영역에서 더 크게 나타났다. 이와 같은 $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 비저항의 온도 의존성은 Fe_{Si} acceptor에 의하여 생성된 hole carrier가 관련된 폴라론 호핑 전도 이론을 토대로 설명될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 건국대학교의 연구년교원 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] C. Persson and U. Lindefelt, *J. Appl. Phys.* **82**, 5496 (1997).
- [2] K. J. Kim, K.-Y. Lim, and Y.-W. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3216 (2011).
- [3] M. Ikeda, H. Matsunami, and T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **22**, 2842 (1980).
- [4] K. Onoue, T. Nishikawa, M. Katsuno, and N. Ohtani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2240 (1996).
- [5] B. Song, J. K. Jian, H. Li, M. Lei, H. Q. Bao, X. L. Chen, and G. Wang, *Physica B* **403**, 2897 (2008).
- [6] K. J. Kim and Y.-W. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1149 (2012).
- [7] M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **68**, 125204 (2003).
- [8] S. Nakashima and H. Harima, *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 39 (1997).
- [9] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [10] T. T. L. Anh, S. S. Yu, Y. E. Ihm, D. J. Kim, H. J. Kim, S. K. Hong, and C. S. Kim, *Physica B* **404**, 1686 (2009).