Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 3, No. 2, June 1994, pp. 234-238

〈연구논문〉

a-Ge : H에서의 스핀밀도의 온도의존성

이 정 근

전북대학교 물리학과

(1994년 4월 21일 접수)

Temperature-Dependent Spin Densities in a-Ge : H

J.-K. Lee

Department of Physics, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received April 21, 1994)

요 약 – 전자스핀 공명(ESR)으로 측정된 수소화된 비정질 게르마늄(a-Ge : H)의 D-센터에 대한 스핀밀도의 온도의존성이 77~350 K의 온도범위에서 보고된다. a-Ge : H의 D-센터에 대하여 이 온도범위에서 온도가 증가함에 따라 스핀밀도의 감소가 관측되었으며, 그 결과는 전자상관에너지와 열적 이온화효과에 근거하는 결함 모델들의 예상치와 비교되었다. a-Ge : H에서의 스핀밀도의 감소는 전자상관에너지 모델로서는 이해될 수 없었고, 상온에서의 결함계의 열적 이온화에 기인할 수 있는 것으로 생각된다.

Abstract – Temperature-dependent electron spin resonance (ESR) measurements on the D-center are reported for hydrogenated amorphous germanium (a-Ge : H) in the range 77~350 K. A decrease in the spin density with temperature over this temperature-range was observed. The results are compared with the predictions of defect models based on electronic correlation energy and thermal ionization effects. The decrease of the spin density with temperature in a-Ge : H is not interpretable using the correlation energy model, but may be attributed to thermal ionization of the defect system near room temperature.

1. 서 론

수소화된 비정질 실리콘(a-Si : H)에서의 결함(defect)에 대한 가장 단순하고 표준적인 모델에 의하면, 결함의 상태밀도(density of states)는 띠간격내의 중간부근에 형성되게 된다. 그리고 D-센터라고 불리우는 그 결함은 비어 있거나, 한 개의 전자로 채워지거나, 아니면 반평행(antiparallel) 스핀을 갖는 두 개의 전자로 채워질 수 있으며, 각각 +, 0, −의 전하를 갖게 된다. 그 중에서 중성 상태만이 전자스핀 공명(electron spin resonance : ESR)에 의하여 관측되는데 보통 이 중성상태의 비공유된 전자들의 밀도를 "스핀밀도"라고 표현한다. 그리고 결함계는 전하상태의 변화에 관련된 두 개의 에너지준위를 가지게 되는데, 그 첫번째 준위는 일차결합에너지준위 $E^{(+/0)}$이며 두번째 준위는 에너지 $E^{(+/0)}+U$에 위치하는 $E^{(0/-)}$이다. 여기에서 두 준위 사이의 에너지 차이 U는 그 결함의 유효전자상관에너지(electronic correlation energy)이다. 이 상관에너지모델은 a-Si : H에서 결함문제를 수반하는 많은 광학적 전기적 측정결과들을 설명할 수 있었다[1, 2].

만약 전자상관에너지가 상온부근에서의 열에너지와 견주될만 하다면, ESR로 측정되는 스핀밀도는 거기에 상응하는 온도에 대한 의존성을 보여야할 것이다. a-Si : H에 대해서는 온도가 증가함에 따라 스핀밀도가 증가하는 것이 관측되었으며, a-Si : H 스핀밀도의 미

약한 온도의존성으로부터 전자상관에너지 U가 양의 값을 가지고 그 크기는 $U=0.2-0.3$ eV인 것으로 추정되었다[3, 4].

한편 a-Ge : H에서의 중간 띠간격의 전기적 구조에 대한 과기 모델은 상태밀도가 Gauss 분포를 갖고 상관에너지가 0.1 eV보다 작다는 것이었다[2, 5]. 이 논문에서 우리는 a-Ge : H에서의 스핀밀도의 온도의존성을 조사하여 보고한다. a-Ge : H에서 Ge D-센터에 대한 측정결과는 스핀밀도가 온도가 증가함에 따라 상온부근에서 현저히 감소함을 보여주었다. 이 것은 기본적인 상관에너지모델과 부합되지 않았다. 우리는 a-Ge : H에서의 상대적으로 얕은 결함들(shallow defects)의 전자들이, ESR로 검출되지 않는 전도띠 상태로 들뜨게 되었다는 것을 제안한다.

2. 실험방법

a-Ge : H 샘플들은 plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) 장치(Plasma Technology, Inc. "Plasmalab")를 사용하여 준비되었다. 가스는 GeH_4를 사용했으며 압력은 200 mtorr였다. 샘플 성장시 기판온도는 250℃ 였으며 샘플들은 유리(Corning, Inc. type 7059), 혹은 Al박 위에 성장되었다. 박막의 두께는 적외선 투과로 측정된 간섭무늬를 분석하여 구하였다[6]. ESR 샘플들은 Al박 위에 성장된 샘플을 묽은 HCl산으로 용해시킨 다음 얻어진 박막절편들을 고운 가루로 만들어 ESR 시료관에 담아 사용하였다.

우리가 사용한 ESR 기기는 Varian, Inc. Model E-9 이었으며, 측정은 X-band (진동수=8.8－9.6 GHz)에서 수행되었고 자기장 변조주파수는 100 kHz였다. 상온에서의 스핀밀도는 ESR 스펙트럼에서의 공명면적의 크기를 약한 표준피치(weak pitch standard)의 값과 비교하여 구하였다.

우리는 샘플온도를 77～350 K 범위에서 변경하기 위하여 석영 공동(cavity) 안에 시료관을 놓고 사용하였다. 이 장치는 액체질소를 통하여 나온 질소 가스가 흘러서 오직 공동과 샘플만을 냉각시킨다. 우리는 공동 온도를 변화시킴으로써 수반되는 공동의 quality factor Q의 변화를 측정하였는데 온도가 300 K와 77 K 사이에서 변화할 때 그 변화의 크기는 약 4% 정도였다. 그리고 루비(0.1% Cr^{3+})는 77 K와 300 K 사이에서 2%의 어긋남을 보였다. 우리는 나중에 Q의 변화에 대한 보정을 했으며, 샘플온도 측정은 시료관에 끼워진 chromel-alumel 열전대(thermocouple)를 사용하여 이루어졌다. 또 ESR 측정시 저온에서 마이크로파의 포화효과가 일어날 수 있는데 이 경우에는 낮은 온도에서의 ESR 신호들의 세기가 높은 온도에서의 신호들 보다 줄어들게 된다. 우리는 본 실험에서 가장 낮은 온도인 77 K 부근에서, 마이크로파 일률(microwave power)에 대한 ESR 신호 의존성을 측정함으로써, 포화효과에 의한 신호의 감소를 고려하였고, 저온에서의 이러한 포화효과를 피하기 위하여 측정은 마이크로파 에너지 0.004 mW에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 우리는 한 개의 a-Ge : H 샘플(G#1)과 루비($Cr^{3+}:Al_2O_3$)에 대하여 얻어진 ESR 신호의 세기를 역온도($1/T$)의 함수로서 보이고 있다. 여기에서 신호란 ESR 스펙트럼의 진폭의 크기에 비례하는 값을 말하며, 모든 신호들은 낮은 온도 영역에서 직선상에 놓여지도록 규격화되었다. 스핀밀도가 N_0인 한 고립된 스핀에 대하여, 마이크로파 에너지 $hf \ll kT$인 경우에, 공명자기감수율(resonant magnetic susceptibility) χ는, $\chi \propto N_0/T$의 관계에 있게 된다[7]. 여기서 h는 Planck 상수, f는 ESR 마이크로파의 진동수, k는 Boltzmann 상수이다. 그러므로 X-band(8.8－9.6 GHz)에 대해서 이 관계식은 액체질소 온도 이상의 온도에서는 충분히 유효하게 된다. 그러므로 만약 어떤 샘플의 스핀밀도 N_0가 일정하다면, $\chi \propto 1/T$의 관계, 즉 Curie의 법칙이라고 알려진 관계를 따르게 된다. 루비는 한 고립된 스핀을 가지며, 온도를 변환시키는 ESR 측정에서 Curie의 법칙을 따르는 대표적인 표준샘플이다[3]. 그러므로 한 이상적인 ESR 기기는, 마이크로파의 포화효과가 없고 또 측정된 공명선폭의 변화가 없을 때, 루비와 같은 표준 샘플에 대하여 역온도에 비례하는 신호 S를 나타내야 할 것이다. 우리의 실험에서 루비와 a-Ge : H은 전 측정온도 범위에서 어느 것도 공명선폭의 변화는 보이지 않았다. 그림 1에서 루비에 대한 신호는 대체로 Curie 법칙(원점을 지나는 직선)을 따르고 있음을 보여주며, a-Ge : H의 경우는 온도가 올라갈수록 신호가 Curie 선으로부터 벗어나 줄어들고 있고, 특히 상온부근 이상에서의 그 벌어짐

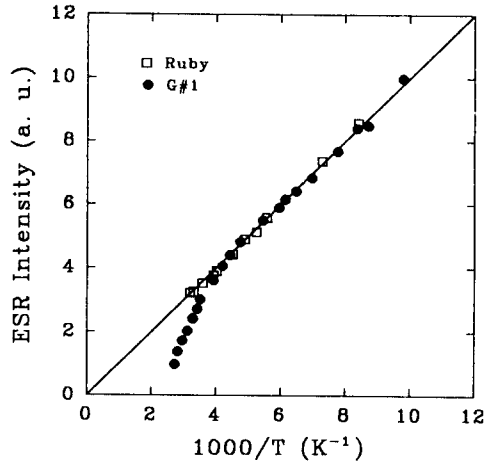

그림 1. a-Ge : H(G#1)과 루비에 대하여 얻어진 ESR 신호의 세기의 온도의존성. ESR 신호들은 낮은 온도 영역에서 직선상에 놓여지도록 규격화되었다.

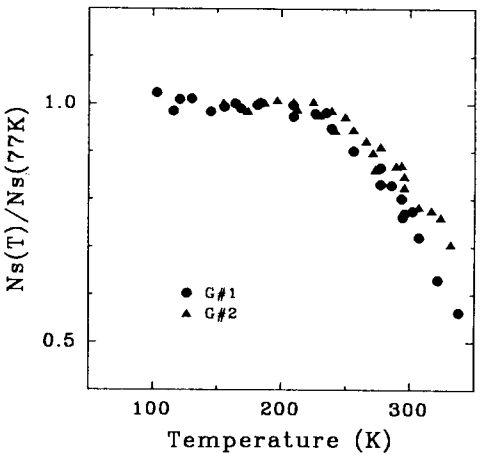

그림 2. 두 개의 a-Ge : H 샘플들(G#1, G#2)에 대한 스핀밀도의 온도의존성. 각 샘플들에 대한 스핀밀도 값들은 $T=0$ K 극한에서 1.0이 되도록 규격화되었다. 각 샘플들의 상온에서의 스핀밀도와 두께는 다음과 같았다. G#1 : 5.3×10^{18} cm^{-3}, 3 μm; G#2 : 4×10^{18} cm^{-3}, 2.3 μm.

은 스펙트로미터의 어떤 감도의 변화로 설명되기에는 너무 크다.

a-Ge : H 샘플에 있어서 이러한 non-Curie 결과가 나타날 수 있는 가능한 점을 살펴본다면 첫째로 온도가 내려감에 따라 나타날 수 있는 마이크로파 포화효과이지만, 그러나 앞에서 이야기한대로 신호는 포화되지 않았고, 또 공명선폭의 변화도 없었으며, 샘플의 양도 캐비티 로우딩(cavity loading)을 일으키지 않을 정도로 충분히 작았음을 확인했다. 우리는 또한 이 효과들이 온도변화 속도 즉 냉각 혹은 가열 속도에 의존하는 것인지 확인하는 테스트를 하였다. 왜냐하면 a-Si : H에서 수소원자 이동에 의한 효과 때문에 여분의 전자스핀들이 동결될 수 있다는 것이 잘 알려져 있기 때문이다[8, 9]. 그러나 급냉실험에서 아무런 다른 효과를 얻을 수 없었으며 또 샘플온도를 올리거나 내리며 바꾸는데 있어서도, a-Ge : H 샘플을 110℃ 이상 올리면 신호의 세기가 비가역적으로 변화하는 것 외에는, 100℃를 넘지 않는 우리 실험온도 범위에서는 재현성과 가역성에 대한 아무런 어려움이 없었다. 그러므로, 곧 이러한 non-Curie 결과들은 원자들의 이동에 의한 것이 아닌, 전자들의 다른 상태로의 천이의 결과로서 해석된다. 또 한 가지, 스핀밀도의 온도의존성에 대한 가능한 효과는 샘플의 불균일성문제, 즉 샘플표면의 스핀들의 효과이다. 그러나 결함밀도가 무척 큰 a-Ge : H에 대해서 표면스핀밀도의 효과는 무시될 수 있다.

그림 2에서 우리는 두 개의 a-Ge : H 샘플들(G#1, G#2)에 대하여 얻어진 스핀밀도의 변화를 온도의 함수로서 나타내었다. 여기에서 보여주는 스핀밀도 $N_s(T)$는 ESR 신호의 크기 $S(T)$와 온도 T와의 곱이며, 이 것은 $S(T)$의 Curie 법칙 의존성을 보상해 준다. 그리고 모든 결과치는 77 K에서 단위값으로 규격화되었다. 그림 2에서 a-Ge : H에서의 스핀밀도는 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 보여주며, 상온 정도에서도 a-Ge : H의 스핀밀도는 현저히 감소하고 350 K 부근에서는 그 감소의 정도가 거의 50%임을 알 수 있다.

a-Si : H에서의 스핀밀도의 온도의존성으로부터는, 전자상관에너지 U가 양의 값을 가지며, 그 크기는 약 $U=0.2-0.3$ eV인 것으로 추정되었는데, 거기에서 사용되었던 모델 즉, 스핀밀도의 온도의존성과 전자상관에너지를 관련짓는 표준모델을 잠시 살펴보면, D-센터에서 첫번째 결합에너지준위 $E^{(-/0)}=E$의 분포함수 $g(E)$는 E_0를 중심으로 하는 Gauss 분포를 갖는 것으로 생각할 수 있고, 그리고 모든 결함들은 동일한 상관에너지 U를 갖는 것으로 가정되었다. 이 모델에서 온도 T, 화학퍼텐셜에 대한 스핀밀도 N_s는

$$N_s=\int_{\varepsilon}^{\infty} g(E)\, f_1(E,\ \mu,\ T)dE$$

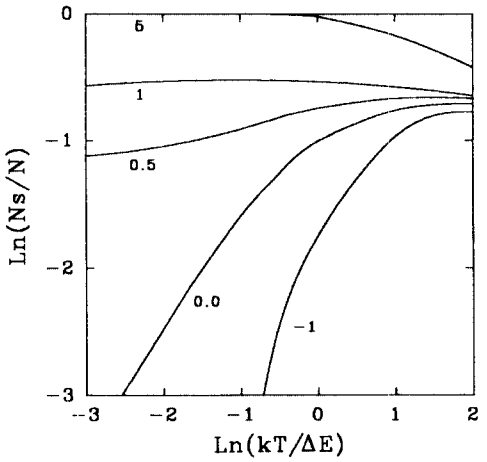

그림 3. 상관에너지모델에 대해서 계산된 상대적인 스핀밀도 N_s/N의 온도의존성. N은 그 결함계에서의 총결함밀도이고 E는 상태밀도의 분포 폭을 나타낸다. 그리고 각 곡선들은 옆에 표시된 값들 $U/2\Delta E$에 대하여 계산되었다.

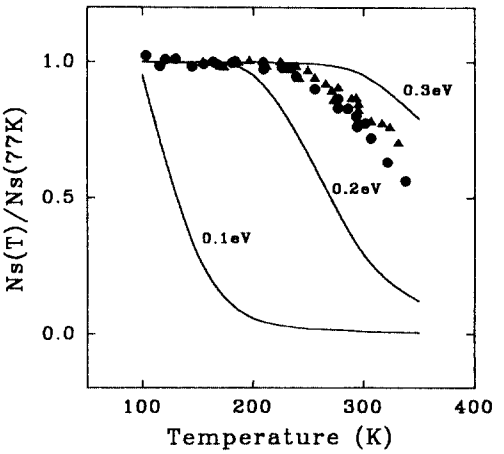

그림 4. 이온화모델에서 서로 다른 활성화에너지 값들에 대한 계산된 스핀밀도와 a-Ge : H 샘플들에 대하여 ESR로 측정된 스핀밀도 결과와의 비교.

로 주어지며, 여기에서 f_1은 첫번째 결합에너지준위를 갖는 D-센터가 한 개의 전자를 가질 확률로서

$$f_1(E,\ \mu,\ T)=\left[1+\frac{1}{2}\,e^{(E\ \ \mu)/kT}+\frac{1}{2}\,e^{(E\ \ \mu+U)/kT}\right]^{-1}$$

로 주어진다[3]. 또한 결함계에서 각 결함당 한 개의 전자가 있을 경우 화학퍼텐셜은 $\mu=E_0+U/2$가 된다. 그림 3은 표준모델에 대해서 계산된, 상대적인 스핀밀도 N_s/N의 온도의존성을 보여준다. N은 그 계에서의 총 결함밀도이다. 각 곡선들은 선들 옆에 표시된 $U/2\Delta E$값들에 대하여 $kT/\Delta E$의 함수로 그려졌으며, 여기에서 ΔE는 $g(E)$ 분포의 폭을 나타내는 양이다. 그림 3에서, 잘 알려진 0.3 eV 정도의 FWHM값을 주는 ΔE의 크기와 우리의 실험온도 범위를 고려할 때, 온도에 따라 감소하는 a-Ge : H의 스핀밀도에 대해서, a-Si : H 분석에 사용된 상관에너지모델은 어떤 만족스러운 설명도 줄 수 없었다.

a-Ge : H에서의 스핀밀도의 온도의존성에 대해서는 상관에너지 모델을 가지고는 어떤 만족스러운 분석결과도 얻을 수 없었지만, 우리는 a-Ge : H의 스핀밀도가 지수함수적으로 감소하는 것을 알 수 있었으며, 실제로 함수 $N_s(T)/N_s(77\ \mathrm{K})=1/(1+Ae^{E_a/kT})$가 만족스러운 설명을 주는 것을 알 수 있었다. 이 관계식은 도우핑된 반도체에서 얕은 주게(shallow donors)들에 대한 스핀밀도의 온도의존성에 대해 제시된 것이며, 이 주게들은 온도가 증가함에 따라 이온화된다. 도우핑된 반도체에서의 얕은 주게들과 전도띠 사이의 열적평형을 고려할 때, 이온화되지 않은 주게들의 비율 α는

$$\alpha=\frac{1}{1+\beta(N_c/N_d)\,e^{-E_a/kT}}$$

으로 주어진다[10, 11]. 여기에서 β는 불순물준위 스핀축퇴의 역수이고, N_c는 전도띠에서의 유효상태밀도, 그리고 N_d는 주게의 밀도이다. E_a는 한 주게를 이온화하는데 필요한 활성화에너지이다.

D-센터의 경우 주게 준위가 한 개의 전자에 의하여 spin up 혹은 down의 두 가지 방법으로 채워질 수 있으므로 $\beta=1/2$이 된다. 또 Ge은 $4.4\times10^{22}\ \mathrm{cm}^{-3}$의 원자들을 함유하고 있으므로, 두 개의 원자에 대하여 네 개씩의 전도띠와 원자가띠 상태가 형성된다고 생각할 때, 전도띠에서의 유효상태밀도는 약 $9\times10^{22}\ \mathrm{cm}^{-3}$으로 놓을 수 있다. 또 G#1, G#2 샘플에서 관측된 스핀밀도의 온도에 따른 변화관계로부터 두 샘플에 대하여 $N_c/N_d=$약 2×10^4 정도로 놓을 수 있다. 그림 4의 곡선들은 활성화에너지 $E_a=0.1,\ 0.2,\ 0.3$ eV에 대해 계산된 결과들을 보여준다. 관측된 a-Ge : H 스핀밀도와 비교가 되는 이 계산된 곡선들의 형태는 변수 A의 값보다도 기본적으로 E_a의 값에 좌우되었다. 결국 최선의 비교 결과치는 $E_a=0.27$ eV로서

이것은 a-Ge : H에서 주게들의 에너지준위들이 전도띠끝에서 밑으로 약 0.3 eV 곳에 위치함을 의미한다.

과거에 보고된 다른 연구들에서 a-Si : H에서의 $E^{(+/0)}$ 준위들은 전도띠 끝 밑으로 약 0.9 eV에 위치하며[12], a-Ge : H에서의 준위는 전도띠 끝 밑으로 약 0.5 eV 정도[2]인 것으로 추정되었다. 또한 a-Ge : H에서 중간 띠간격의 전기적 구조에 대한 모델은 전자상관에너지가 0.1 eV보다 작다는 것이다[2, 5]. 그러므로 상온 부근에서의 온도변화에 대하여, a-Si : H에 대해서는 U=0.2−0.3 eV의 전자상관에너지 효과가 나타나지만, a-Ge : H에서의 상대적으로 얕은 준위의 결함들에 대해서는 0.1 eV보다 작은 U의 효과보다, 이온화에너지(0.3−0.5 eV)가 더욱 두드러진 역할을 할 수 있을 것이다. 또한 결정체에서 전도 전자(conduction electron)에 의한 스핀공명은 검출하기 어려우므로, 온도가 올라감에 따라 스핀 신호가 사라지는 경향이 있다. 그러므로 a-Ge : H에 대한 스핀밀도의 온도의존성은, 상대적으로 얕은 결함들(shallow defects)의 전자들이, ESR로 검출되지 않는 전도띠 상태로 들뜨게 되는, 결함계의 열적 이온화에 기인할 수 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

a-Ge : H의 D-센터에 대한 스핀밀도의 온도의존성이 77∼350 K의 온도범위에서 ESR로 측정되었다. 이 온도범위에서 온도가 증가함에 따라 스핀밀도가 감소하였으며, 350 K 부근에서 그 감소 정도는 거의 50% 정도임을 알 수 있었다. 이러한 a-Ge : H에서의 스핀밀도의 온도의존성은 통상적인 전자상관에너지 모델로서는 이해될 수 없었고, 결함계의 열적 이온화효과 모델로 이해될 수 있었다. 이 것은 a-Ge : H에서의 전자상관에너지가 0.1 eV 이하이고 결함의 일차결합 에너지준위는 전도띠 끝 밑으로 0.3−0.5 eV 정도이기 때문에, 상온 부근에서의 온도변화에 대하여, 상관에너지의 효과보다 이온화에너지가 주된 역할을 하기 때문인 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 준 E. A. Schiff 교수님께 감사를 드린다.

참고문헌

1. R. A. Street, D. K. Biegelsen, W. B. Jackson, N. M. Johnson and M. Stutzmann, *Phil. Mag.* **B52**, 235 (1985).
2. L. Chen, J. Tauc, J.-K. Lee and E. A. Schiff, *Phys. Rev.* **B43**, 11694 (1991).
3. J.-K. Lee and E. A. Schiff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2972 (1992).
4. M. J. Powell and S. C. Deane, *Phys. Rev.* **B48**, 10815 (1993).
5. M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, *Phys. Stat. Sol. (b)* **115**, 141 (1983).
6. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
7. C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1983).
8. R. A. Street and K. Winer, *Phys. Rev.* **B40**, 6236 (1989).
9. S. Zafar and E. A. Schiff, Phys. Rev. **B40**, 5235 (1989).
10. J. S. Blakemore, *Semiconductor Statics*, (Pergamon Press, Oxford, 1962).
11. D. A. Fraser, *The Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979).
12. M. Kocka, M. Vanecek and F. Schauer, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 715 (1987).