

## 비정질 게르마늄(a-Ge:H)의 전기전도 활성화에너지 및 결함밀도의 온도의존성

조우성·유종훈

고려대학교 자연과학대학 물리학과, 충남 399-800

### Temperature Dependence of the Electrical Activation Energy and Defect Density in Undoped Amorphous Germanium (a-Ge:H)

Woosung Cho and Jonghun Lyon

Korea University, College of Science and Technology, Department of Physics, Chungnam 399-800

**논문개요** 수소화된 비정질 게르마늄 (a-Ge:H)에 대해 전기전도율이 297-423K 사이에서 연구되었다. 측정된 전기전도율의 Arrhenius 구성에 의해 pre-exponential 인수  $\sigma_0$  및 활성화에너지  $E_c-E_f$ 가 결정되었다. 튀어오름(kink) 온도의 존재로 인해 전기전도율의 arrhenius 구성이 두 exponential 함수에 의해 표현되었고, 이에 의해 결정된 페르미준위의 통계이동계수  $\gamma_f$ 는 약  $8.65 \times 10^{-3}$  eV/K이었으며,  $\sigma_0$ 는 약  $2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다. 전기전도율 데이터로부터 결함밀도가 수치해석적 방법에 의해 계산되었고, 결함밀도는 측정된 온도영역하에서 약 2배 정도 변화하였다.

**Abstract** The temperature dependence of the dark conductivity was studied on undoped hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) over the range from 297 to 423 K. The pre-exponential factor  $\sigma_0$  and activation energy  $E_c-E_f$  are determined by an Arrhenius plot. The Arrhenius plot of the electrical conductivity shows a kink around the kink temperature and then is composed of two exponential functions. The obtained statistical shift  $\gamma_f$  was about  $8.65 \times 10^{-3}$  eV/K and the pre-exponential factor  $\sigma_0$  was about  $2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . A temperature dependent defect density is numerically calculated from the conductivity data. A change of the defect density is observed in the factor of about two in the range of the experimental temperature.

### 1. 서론

비정질 실리콘에 대한 연구가 1960년대 이후 시작된 이래로 이에대한 연구는 태양에너지의 응용, TFT 등과 관련하여 많은 관심을 일으켜왔다. 비정질 실리콘 연구와 관련하여 비정질 게르마늄은 특히, 태양전지의 전환효율을 높이기 위한 좁은 에너지 띠간격의 필요성으로 연구가 계속되어져 왔다. 그러나 비정질 게르마늄의 광전자적(photo-electronic) 성질은 비정질 실리콘에 비해 상당히 떨어지고, 결함상태밀도(defect density)의 분포 또한 잘 알려져 있지 않다.

한편 전기전도율에 대한 관련성으로 전기전도율에 대한 Arrhenius 구성은 상태밀도에 관

한, 특히 결함상태의 변화를 아는데 많은 도움을 준다. 상온 이상에서는 일반적으로 전도이동도 가장자리  $E_c$  위로 여기된 전자에 의해 전도가 행해지기 때문에 전기전도율은 Arrhenius 구성에 의해

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_c - E_f)/kT} \quad (1)$$

과 같이 표현된다. 식 (1)에서  $\sigma_0$ 는 pre-exponential 인수,  $E_f$ 는 페르미준위,  $k$ 는 Boltzmann 상수, 그리고  $T$ 는 절대온도 단위의 온도이다. 일반적으로 활성화에너지에 해당하는  $E_c-E_f$ 는 온도의존성을 갖게되는데 그 이유로는<sup>1)</sup>, 1) 페르미준위  $E_f$ 의 온도에 따른 변화, 2) 에너지 띠간격  $E_c$ 의 온도에 따른 변화, 그리고 3) 전자 및 포논결합에 의한  $E_c$ 의 온도에 대

한 변화등을 들 수 있다.

식 (1)에서 pre-exponential인수  $\sigma_0$ 와 활성화 에너지  $E_C - E_F$ 는 비정질 게르마늄의 전기적 성질을 이해하는데 매우 중요하다. 비정질 실리콘의 경우,  $\sigma_0$ 는  $100-200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 값을 갖는다고 알려져 왔으며<sup>2)</sup>, 비정질 게르마늄의 경우에도  $\sigma_0 \sim 50-100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 일 것으로 추측되어 왔다<sup>3)</sup>. 한편 활성화에너지의 온도의존성은 온도계수  $\gamma$ 에 의해 표현되는데, 비정질 실리콘의 경우,  $\gamma$ 가 약  $3k \sim 6k$ <sup>4)</sup> (여기서  $k$ 는 Boltzmann 상수)인 것으로 알려져 왔으나, 비정질 게르마늄의 경우에는 실험데이터가 충분치 않아 잘 알려져 있지 않고 다만 비정질 실리콘의 경우와 비슷할 것으로 추측되고 있다.

전기전도율의 Arrhenius 구성에 있어서 위 또는 아래를 향하는 튀어오름(전기전도율의 높은 온도와 낮은 온도의 liner plot의 교점)이 가끔 관측되어지는데 이는 활성화에너지의 온도의존에 기인하는 것으로 알려지며, 특히 튀어오름(kink) 온도 이하에서는 상태들이 평형에 도달하기까지 오랜시간이 걸리기 때문에 페르미준위가 온도의존성을 갖게되어 활성화에너지와 pre-exponential 인수는 통계적 이동에 의해 강하게 영향을 받는다<sup>5)</sup>. 그래서 본 논문에서는 비정질 게르마늄의 경우에 전기전도율에 대한 온도의존성의 실험데이터로부터 Arrhenius 구성이 이루어지고, 이로부터 활성화에너지의 온도의존성이 얻어지며, 이와함께 pre-exponential 인수  $\sigma_0$ 와 페르미준위의 통계이동계수  $\gamma_F$ 가 얻어진다.

한편 Smith 등이<sup>6)</sup> 열적 평형상태에서 결합밀도가 온도 증가에 따라 단순히 증가한다는 것을 설명한 이래 전기전도율의 열적 교란에 의한 준안전성 효과에 관한 연구는 최근 몇 년동안 깊은 관심을 끌어왔다. 특히 Redfield<sup>7)</sup> 등은 빛의 교란에 의해 생성된 결합밀도는 온도에 따라 단순히 증가하지 않고 400과 450K 사이에서 극소를 갖음을 보고하기도 하였다. 그러므로 본 논문에서는 비정질 게르마늄의 측정된 전기전도율로부터 얻어진  $E_C - E_F$ 의 온도의존성과 전하에 대한 중립조건에 의해 결합밀도의 온도의존성이 결정 및 논의되어진다.

## II. 실험 방법

PECVD 방법에<sup>8)</sup>에 의해 Corning 7059 glass에 증착된 비정질 게르마늄 시료가 전기전도율 실험을 위해 사용되었다. 시료의 전기적 특성은 증착조건에 따라 달라질 수 있는데, 본 연구에서는 좋은 광전자적 특성(여기서 좋은 광전자적 성질은 비록 실험실의 정의에 따라 다르기는 하지만, 양자효율  $\times$  이동도  $\times$  수명이 약  $5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ , 그리고 광전도율에 대한 암흑전도율 비율이  $5 \times 10^{-2}$ 에 비교될 수 있는 값을 가질 때를 의미한다)을 갖는 전형적인 시료들이 사용되었다. 시료의 제작시 사용된 증착 조건으로 기판온도는  $200^\circ\text{C}$ , rf 출력은 30W, 기체의 총기압은 0.95Torr,  $\text{GeH}_4 : \text{H}_2$ 의 비는 1 : 40이었고 증착시간은 약 100분이었다. 이와같은 증착을 통해 시료의 두께는 5.41  $\mu\text{m}$ , 그리고  $E_0$ (비정질 게르마늄의 경우, 띠틈격을 정의할 때 광학띠간격과 전기띠간격이 다르기 때문에 대신 광학흡수계수가  $1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 일 때의 에너지에 해당하는 값을 사용한다.)는 1.24eV였다. 전기전도율의 측정을 위해 비정질 게르마늄 박막말에 two-probe coplanar 전극형태의 Cr 접촉이 증발증착 (evaporated) 되었고 이 때의 전극간의 거리는 0.2mm, 길이는 2.0mm, 측정에 사용된 전기장의 세기는 250V/cm였다.

## III. 결과 및 논의

서론에서 언급된 바와 같이 활성화에너지는 주로 에너지 띠틈격과 페르미 에너지준위의 온도의존성때문에 온도의 함수로서,

$$E_a = E_C - E_F = (E_C - E_F)_0 - \gamma kT \quad (2)$$

로 표현된다. 여기서  $(E_C - E_F)_0$ 는 절대온도 영도에서의  $E_C - E_F$ 로서 온도에 대해 상수이고, 온도계수  $\gamma$ 는 에너지 띠틈격 이동계수  $\gamma_G$ 와 페르미준위의 통계이동계수  $\gamma_F$ 에 의해

$$\gamma \sim \frac{\gamma_G}{2} + \gamma_F \quad (3)$$

이다. 그러면 전기전도율은 Arrhenius 구성에 의해 식 (2)로부터

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)_0 / kT]$$

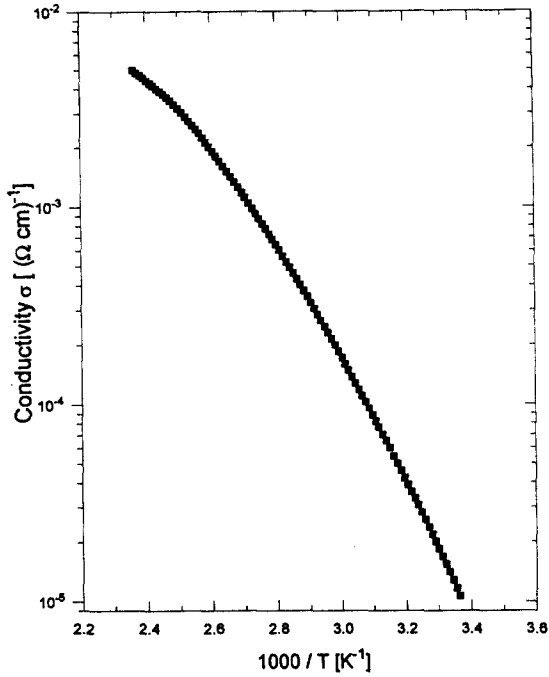


그림 1. 비정질 게르마늄의 전기전도율에 대한 온도의 존성. 섭씨 100°C 근처에서 튀어오름(kink)이 존재.

$$= \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

이고, 여기서

$$\sigma_0 = \sigma_0 e^{\gamma} \quad (5)$$

및

$$E_a = (E_c - E_f)_0 \quad (6)$$

이다.

그림 1에서 전형적인 양질의 비정질 게르마늄 (위에서 양자효율 × 이동도 × 수명의 곱에 의해 정의하였다)의 전기전도율의 온도변화에 대한 데이터가 보여진다. 이 때 전기전도율에 대한 튀어오름(전기전도율의 높은 온도와 낮은 온도의 linear plot의 교점)이 약 100°C에서 보여지는데, 이는 튀어오름 온도 이하에서 상태밀도 (density of state)가 온도변화에 대해 더 이상 변하지 않기 때문에 생기는 것으로 알려져 왔다. 그림 1에서 보이는 바와 같이 튀어오름 온도를 기준으로 양쪽에서 활성화에너지는 다른 값을 갖는 것이 보여진다. 일반적으로 튀어오름 온도 이상에서는 페르미 준위의 통계이동이 거의 없는 반면에 낮은 온도에서는 통계이동이 존재하는 것으로 알려져

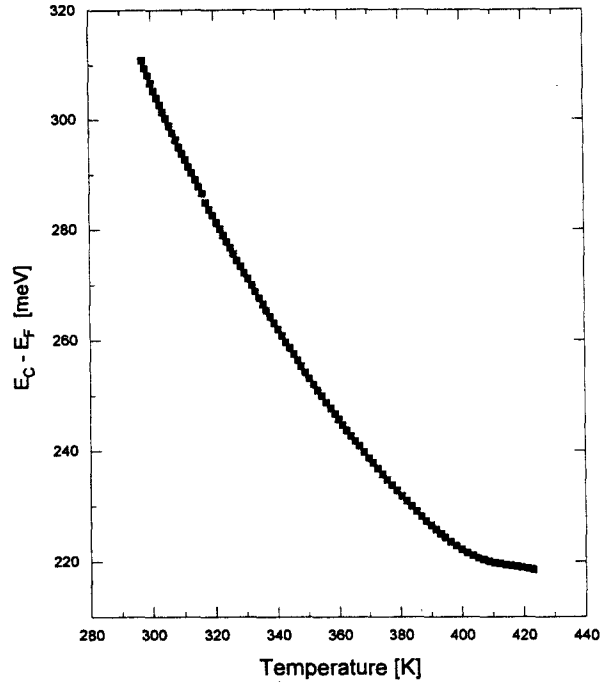


그림 2. 비정질 게르마늄의 활성화에너지에 대한 온도의 존성. 튀어오름 온도를 전후로 활성화에너지가 낮은 온도에서는 0.62eV이고, 높은 온도에서는 0.28eV이다.

왔다<sup>5)</sup>. 그러므로 우리는 비정질 게르마늄에서의 전기전도율이 두가지 전기수송경로에 의해 표현할 수 있다고 가정하여

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (7) \\ &= \sigma_{0H} \exp(-E_{aH}^*/kT) + \sigma_{0L} \exp(-E_{aL}^*/kT) \end{aligned}$$

로 쓸 때  $\sigma_{0H}$ 와  $\sigma_{0L}$ 는 각각 높은 온도 (튀어오름 온도근처) 및 낮은 온도(튀어오름 온도 이하)에서의 pre-exponential 인수로,  $E_{aH}^*$ 와  $E_{aL}^*$ 는 각각 높은 온도 및 낮은 온도에서의 활성화에너지로 정의하였다. 이와같은 정의에 의해 얻어진 pre-exponential 인수와 활성화 에너지는 각각 표 1에서 주어진다.

식 (5)에서 정의된 바와같이  $\sigma_{0H} \sim \sigma_0 \exp((\gamma_H)/k)$  및  $\sigma_{0L} \sim \sigma_0 \exp(\gamma_L/k)$ 로 주어지고, 이 때  $\gamma_H$  및  $\gamma_L$ 는 각각 높은 온도 및 낮은 온도

$\sigma_{0H}(\Omega^{-1}cm^{-1})$	$E_{aH}^*(eV)$	$\sigma_{0L}(\Omega^{-1}cm^{-1})$	$E_{aL}^*(eV)$
12.357	0.28	$5 \times 10^5$	0.63

표 1. 비정질 게르마늄에서 튀어오름(kink)를 전후로, 각각 낮은 온도 및 높은 온도에서의 pre-exponential 인수와 활성화에너지.

에서의 온도계수이기 때문에, 위에서 언급한 튀어오름 온도 이상의 높은 온도에서 통계이동이 존재하지 않는다는 이유에 의해

$$\gamma_H = \frac{\gamma_G}{2} \quad \text{및} \quad (8)$$

$$\gamma_L = \frac{\gamma_G}{2} + \gamma_F$$

을 얻게 되고, 이를 통하여  $\gamma_F \sim \ln \frac{\sigma_{oL}}{\sigma_{oH}}$  에 의해  $\gamma_F \sim 10k$ 를 얻게 된다. 한편 비정질 실리콘의 경우,  $\gamma_G \sim 5k(4.4 \times 10^{-4} eV/K)$ 인 것으로 알려지고 있기 때문에<sup>9)</sup>, 비정질 게르마늄의 경우에도 이 값과 크게 다르지 않을 것으로 추측되어진다. 특히 결정질 게르마늄에 대한 에너지간격 이동계수  $\gamma_G$ 는  $\ln(n_i/T^{3/2})$  vs  $(1/T)$ 에 대한 실험치로<sup>10)</sup>부터, 약  $3.7 \times 10^{-4} eV/K$ 인 것으로 알려지므로 우리는 비정질 게르마늄의 경우에도 이와 비슷한 값인  $\gamma_G \sim 4k$ 를 사용하게 되면 pre-exponential인수  $\sigma_o \sim 2\Omega^{-1}cm^{-1}$ 을 얻게된다. 그러므로 식(7)에 의해 우리는  $E_C - E_F$ 의 온도의존성을 결정하게 되고, 그 결과가 그림 2에서 보여진다.

한편 전기전도율은 상태밀도와 관련되기 때문에 위에서 얻어진 온도함수로서의  $E_C - E_F$ 의 값을 이용하여 에너지 띠틈간격에 놓여진 결함 밀도를 구할 수 있다<sup>11)</sup>. 이를 위하여 Gaussian 형태의 결함밀도 분포를 가정하여

$$N_D(E, T) = \frac{N_D(T)}{\sqrt{\pi}W_D} \exp[-(E - E_D)^2/W_D^2] \quad (9)$$

으로 쓸 수 있다. 여기서  $E_D$ 는 결함밀도 상태 에너지로서 비정질 게르마늄의 경우에는 0.62eV의 값을 갖고,  $W_D$ 는 결함밀도 에너지 분포의 넓이(Full Width Half Maximum)로서 0.21eV이며,  $N_D(T)$ 는 결함밀도의 온도함수에 해당하며, 그리고 국소화 상태의 에너지분포는

$$f_D(E, T) = 2 \frac{e^{-(E - E_F)/kT} + e^{-[2(E - E_F) + U]/kT}}{1 + 2e^{-(E - E_F)/kT} + e^{-[2(E - E_F) + U]/kT}} \quad (10)$$

으로 주어진다. 식 (10)에서  $U$ 는 비정질 게르마늄에 대한 상관에너지로서 0.1eV이다<sup>12)</sup>.

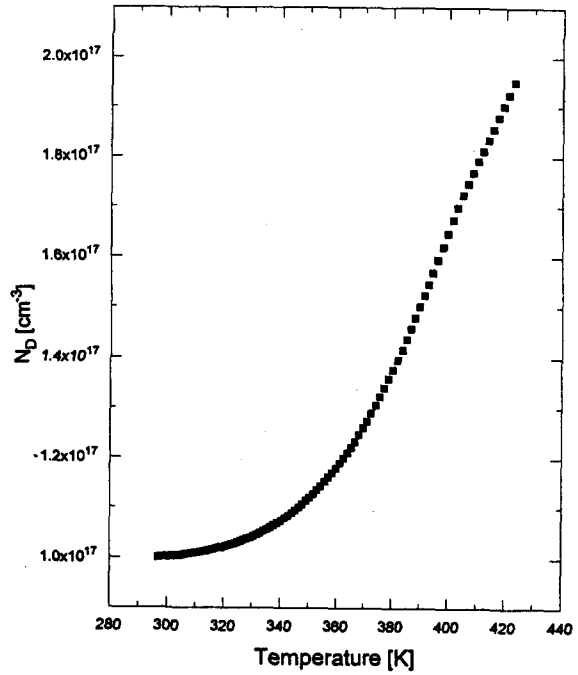


그림 3. 비정질 게르마늄의 결함밀도의 온도에 대한 변화, 특히 높은 온도에서 결함밀도가 급격히 증가한다. 전체의 온도영역에서는 결함밀도가 약 2배 만큼 증가한다.

그러면 우리는 전하중립조건

$$\int g_c(E, T)f(E, T)dE - \int g_v(E, T)[1 - f(E, T)]dE + \int N_D(E, T)f_D(E, T)dE = \text{일정} \quad (11)$$

에 의해  $N_D(T)$ 를 계산하게 되어 온도의 함수로서 결함밀도를 얻게된다.  $N_D(T)$ 를 계산하기 위해 exponential 형태의 전도띠꼬리 (conduction band tail)와 원자가 전자띠꼬리 (valence band tail)를 가정하였고, 전도띠와 원자가띠 가장자리에서의 상태밀도는 각각  $3.3 \times 10^{20}cm^{-3}$ 을, 띠틈에 대한 exponential 분포의 에너지 경사도는 전도띠와 원자가띠에 대해 각각  $W_C = 0.026$  및  $0.051eV$ 을<sup>13)</sup>, 상온에서 결함밀도  $1 \times 10^{17}cm^{-3}$ 의 값을 각각 사용하였다.

위의 값들을 식 (11)에 대입하여 수치해석적 방법으로 풀게되면, 결함밀도의 온도에 대한 변화  $N_D$ 가 얻어지고 그 결과는 그림 3에서 보여진다. 그림 3으로부터 결함밀도는 특히 튀어오름 온도 이상에서 급격히 증가하는

것을, 그리고 측정온도 297과 423K 사이에서는 약 2배 정도 증가됨을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본연구에서는 비정질 게르마늄에 대하여 전기전도율이 측정되었고, 측정된 전기전도율로부터 Arrhenius구성에 의해 pre-exponential 인수  $\sigma_0 = 2(\Omega\text{cm})^{-1}$  및 페르미 준위의 통계이동 계수  $\gamma_F \sim 10k(8.65 \times 10^{-3} eV/K)$ 가 결정되었다. 측정된 전기전도율로부터 결함밀도의 온도의존성이 수치해석 방법에 의해 계산되었는데 특히, 튀어오름 온도 이상에서 결함밀도가 크게 증가하였고 측정온도의 영역에서 온도의 증가에 따라 약 2배만큼 증가함이 보여졌다. 비정질 실리콘의 경우에, ESR(Electron Spin Resonance) 실험에 의해 온도의존성이 조사되었는데 180°C와 400°C 사이에서 결함밀도가 약 4배만큼 증가함이 보고되어지기도 하였고, 약결합(weak bounds)으로부터 깨어진 중성결함(neutral defects)의 생성이 그에대한 이유로서 설명되었다<sup>14)</sup>.

#### V. 감사의 글

본연구는 1993년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 시료 및 데이터를 제공해 준 Harvard 대학의 William Paul 교수 등에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W.E. Spear, D. Allen, P.G. LeComber, and A. Ghaith, *J. Non-Cryst. Solids* 35 & 36, 357 (1980).
2. N.F. Mott, *Phil. Mag.* 22, 7 (1970).
3. R. Meaudre, M. Meaudre, and J. Chanel, *Phys. Rev.* B38, 8371 (1988).
4. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
5. J. Kakalios and R.A. Street, *Phys. Rev.* B34, 6014 (1986).
6. Z.E. Smith, S. Aljishi, D. Slobodin, V. Chu, S. Wagner, P.M. Lenahan, R.R. Arya, and M.S. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2450 (1986).
7. D. Redfield, *Appl. Phys. Lett.* 52, 6 (1988).
8. W. Paul, S.J. Jones, F.C. Margues, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, P. Wickboldt, and J.H. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 219, 211 (1991).
9. G.D. Cody, in *Hydrogenated Amorphous silicon*, ed. J. I. Pankove (Academic Press, NY, 1984), *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21B, 46.
10. F.J. Morin and J.P. Marita, *Phys. Rev.* 96, 28 (1954).
11. T. Drüsedau, V. Kirbs, and H. Fiedler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 219, 123 (1991).
12. M. Stutzmann, J. Stuke, and H. Dersch, *Phys. Stat. Sol.* B115, 191 (1983).
13. K.D. Mackenzie, J.H. Burnett, J.R. Eggert, Y.M. Li, and W. Paul, *Phys. Rev.* B38, 6120 (1988).
14. R.A. Street and K. Winer, *Phys. Rev.* B40, 6236 (1989).