

# Application News

No. A428K

## Spectrophotometric Analysis

### 반도체화합물의 밴드갭 측정

### -확산반사 스펙트럼으로부터의 밴드갭 결정-

### Measurement of Band Gap in Compound Semiconductors

### -Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-

#### ■ 서론

재료에서의 밴드갭 측정은 고체 상태의 물리적 기초 정보를 얻는데 있어 중요하다. 밴드갭은 전자로 채워진 밸런스 밴드 (Valence band) 의 상단과 전자가 없는 전도 밴드(Conduction band)의 하단 사이의 에너지 차이를 나타낸다. 밴드갭은 재료의 전기전도도와 관련이 있다.

일반적으로 금속에는 밴드갭이 없지만, 절연체에서의 밴드갭 값은 큰 것으로 알려져 있으며, 반도체에서의 밴드갭 값은 일반적으로 금속과 절연체 사이의 중간값 정도이다.

이 뉴스레터에서는 반도체 화합물로 구성된 시료의 확산 반사 스펙트럼으로부터 얻어진 토크 플롯을 이용하여 밴드갭 값을 측정한 예를 소개한다. 시료는 류코쿠 대학의 과학기술부인 와다 연구소에서 제공되었으며, 실험 또한 와다 연구소의 협력으로 진행하였다.

#### ■ 분석에 사용된 시료, 장비, 약세사리

시료는 구리(Cu), 인듐(In), 셀레늄(Se), 갈륨(Ga) 으로 구성된 세 종류의 파우더 시료( $CuInSe_2$ ,  $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ ,  $CuGaSe_2$ )를 사용하였다. 이 화합물들은 최근 태양전지 분야에서 반도체 화합물로 주목받고 있다. 시료는 황산바륨 파우더 층 위에 소량을 쌓은 후에 유리 막대를 이용하여 얇은 층 형태로 균일하게 펼쳐서 준비하였다. 측정을 위한 시료 준비 및 최종 시료 상태는 그림 1 및 그림 2에 나타내었다.

그림 3과 같이 ISR-3100 적분구를 UV-3600 UV-VIS-NIR 분광광도계에 장착하였으며, 황산바륨을 표준물질로 하여 준비된 시료의 확산 반사율 스펙트럼을 기록하였다. 측정된 UV-VIS-NIR 스펙트럼은 그림 4와 같으며, 분석 조건은 표 1과 같다. 각 스펙트럼에서 흡수단(반사율이 감소하는 위치)의 위치 차이가 있음을 확인 할 수 있다. 이 차이는 시료간의 밴드 갭의 차이를 나타낸다.



그림 1. 황산바륨 파우더 위의 시료

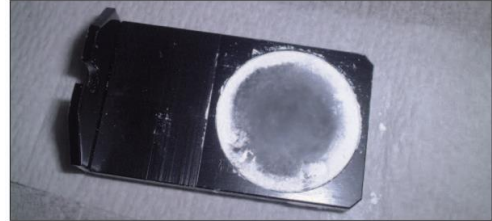


그림 2. 황산바륨 파우더 위에 펼쳐진 시료

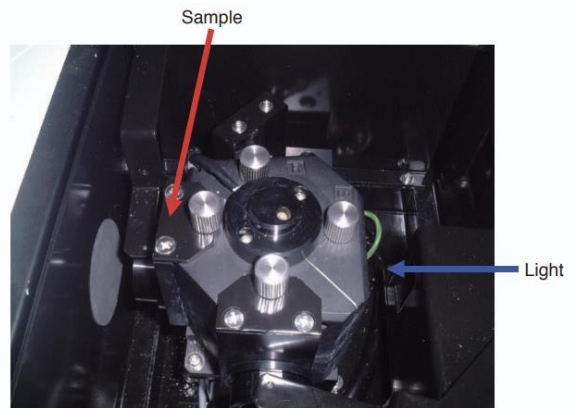


그림 3. ISR-3100 적분구에 장착된 시료

표 1. 분석조건

Measurement Wavelength Range	: 600 nm – 1800 nm
Scan Speed	: Medium
Sampling Pitch	: 1.0 nm
Photometric Value	: Reflectance
Slit Width	: (20) nm
Grating Switching Wavelength	: 720 nm
Detector Switching Wavelength	: 830 nm

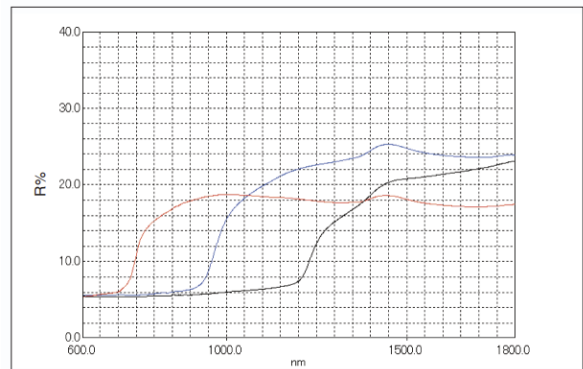


그림 4. 확산반사 스펙트럼

(빨강:  $CuGaSe_2$ , 파랑:  $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ , 검정:  $CuInSe_2$ )

### ■ 토크플롯을 이용한 밴드갭 계산

토크플롯 방법은 밴드갭을 결정하는데 널리 사용되는 방법이다. 다음은 토크플롯을 사용하여 확산반사 스펙트럼에서 밴드갭을 결정하는 과정을 보여준다.

### ■ 토크플롯을 이용한 밴드갭 계산 과정

(1) Tauc, Davis 와 Mott에 의해 제안된 다음의 관계식이 사용된다.

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(1)$$

h: 프랑크상수,  $\nu$ : 진동 횟수  $\alpha$ : 흡광 계수,  $E_g$ : 밴드갭,

A: 비례 상수

지수 n의 값은 시료의 전이성질에 따라 달라진다.

직접허용전이 ..... n=1/2

직접금지전이 ..... n=3/2

간접허용전이 ..... n=2

간접금지전이 ..... n=3

이 실험에서 사용된 시료는 직접허용전이 이므로, n=1/2을 사용하였다.

(2) 얻어진 확산반사 스펙트럼은 Kubelka-Munk 수식으로 변환된다. 수직축은 양  $F(R\infty)$  로 변환되며, 이것은 흡수계수에 비례한다. 토크플롯 수식의  $\alpha$ 는  $F(R\infty)$ 로 치환된다. 그러므로 실제 실험에서는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$(hvF(R\infty))^2 = A(hv - E_g) \dots\dots\dots(2)$$

(3) Kubelka-Munk 수식에서,  $(hvF(R\infty))^2$  는  $h\nu$ 에 대비하여 표기된다. 수평축  $h\nu$ 와 수직축  $(hvF(R\infty))^2$  에  $(h\nu - (hvF(R\infty))^2)$  이 표기되어 곡선이 그려진다. 여기서  $h\nu$ 의 단위는 eV(electron volts)이며, 파장  $\lambda$  (nm)는  $h\nu = 1239.7 / \lambda$  가 된다.

(4) 위 (3)번의 곡선의 변곡점에서 접선 A라인 을 그린다. 접선과 수평축의 교차점이  $h\nu$  값이며, 이것이 밴드갭 에너지 값이다.

주의: 곡선의 도함수를 취함으로써 변곡점을 찾을 수 있다. 증가 후 첫번째 도함수 계수의 값이 감소하기 시작하는 점이 변곡점이다.

단계 (3),(4) 절차에 따라  $(h\nu - (hvF(R\infty))^2)$ 의 값과 각 접선을 나타내는 곡선을 각 시료에 대해 그림 5 - 그림 7에 나타내었다. 표시된 곡선 변곡점에 그린 접선과 수평축( $h\nu$  축)의 교차점이 밴드갭  $E_g$  값이 된다. 시마즈의 UV probe 소프트웨어와 스프레드시트 소프트웨어를 사용하여 얻은  $E_g$  값을 표 2에 나타내었다. 밴드갭 값은 일반적으로 eV 단위를 사용하여 표기하지만, 실제 확산 반사 스펙트럼의 데이터와 비교하기 위해 괄호 안에 nm 단위로 표기하였다. nm 로 표기된 값이 그림 4의 확산 반사 스펙트럼의 흡수 파장과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 본 측정에서는 3 종류의 반도체 화합물 재료(CuInSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>)에 대해 밴드갭을 측정하였다.

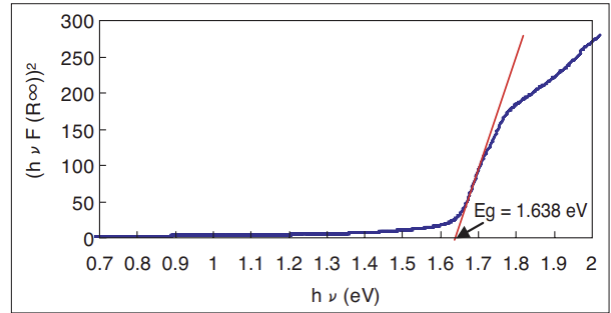


그림 5. CuGaSe<sub>2</sub>의  $h\nu - (hvF(R\infty))^2$  곡선

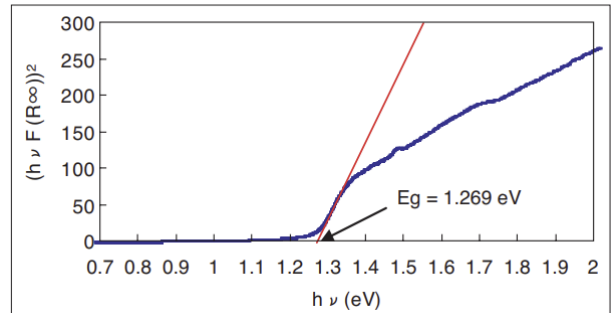


그림 6. CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> 의  $h\nu - (hvF(R\infty))^2$  곡선

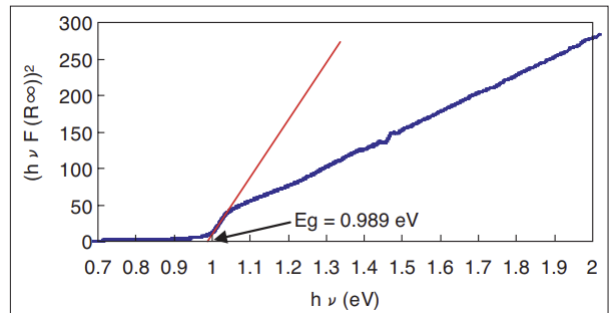


그림 7. CuInSe<sub>2</sub> 의  $h\nu - (hvF(R\infty))^2$  곡선

표 2. 각 시료의 밴드갭 에너지

시료 이름	밴드갭 에너지
CuGaSe <sub>2</sub>	1.64 eV (757 nm)
CuIn <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub>	1.27 eV (977 nm)
CuInSe <sub>2</sub>	0.99 eV (1253 nm)

이들은 반도체 화합물을 기반으로 한 태양 전지 분야에서 기능성 소재로 사용되고 있으며, 결과에서 보는 것과 같이 서로 다른 밴드갭 값을 가지고 있다.

이와 같이 토크 관계식을 적용하면 확산 반사 스펙트럼을 사용하여 파우더 형태 시료의 밴드갭을 측정할 수 있다.

### ■ 참고문헌

- 1) J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Status Solidi, 15 627 (1966).
- 2) J. Tauc (F. Abeles ed.), Optical Properties of Solids, North-Holland (1972).
- 3) E. A. Davis and N. F. Mott, Philos. Mag., 22 903 (1970).

