

## 化合物半導体のバンドギャップ測定 — 拡散反射スペクトルからバンドギャップを求める —

### Measurements of Bandgap for Compound Semiconductors

物質のバンドギャップ（禁制帯幅）を求めることは物性物理における基本的な測定として重要なものです。バンドギャップとは、電子の充満した価電子帯の最上部と電子の存在しない伝導帯の最下部との間のエネルギー差を指します。これは物質の電気伝導性に関係する量であり、一般に金属ではバンドギャップが無く、絶縁体はバンドギャップが大きな値となることが知られています。

半導体はその中間的な値を取ります。

今回、龍谷大学理工学部 和田研究室からご提供いただいた化合物半導体材料に対し拡散反射測定を行い、Taucプロットから各試料のバンドギャップを求めましたので紹介致します。本実験は龍谷大学和田研究室のご協力の元に行なわれたものです。

M. Sugioka

#### ■測定に使用した試料、装置、付属装置

Samples, Instrument and Attachment Used for the Measurement.

銅(Cu)、インジウム(In)、セレン(Se)、ガリウム(Ga)から成る、太陽電池材料として注目されている3種類の化合物半導体 ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ) の粉体を試料として用いました。少量を硫酸バリウム白板上に盛り、ガラス棒で薄く引き伸ばして測定用試料としました。試料作製の状況をFig. 1, Fig. 2に示します。

Fig. 3のように紫外可視近赤外分光光度計UV-3600に積分球付属装置ISR-3100を装着して、作製した試料の拡散反射スペクトルを測定しました。基準として硫酸バリウムを使用しました。測定結果をFig. 4に、測定条件をTable 1に示します。試料によって、吸収端（反射率の低下している位置）が違っていることがわかります。この違いが試料間におけるバンドギャップの違いを表しています。

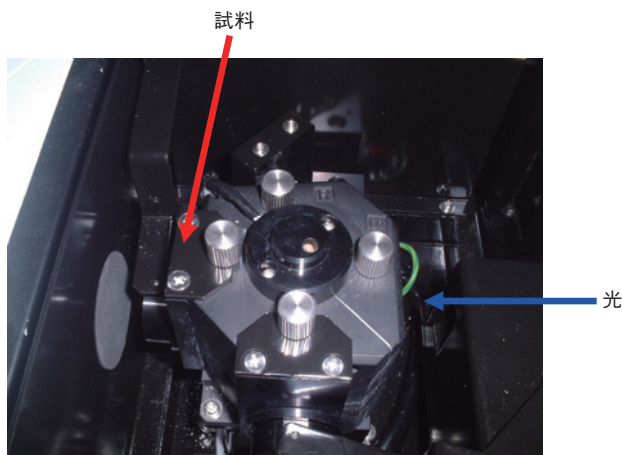


Fig. 3 積分球ISR-3100に試料を設置した状態  
Sample Set in ISR-3100 Integrating Sphere



Fig. 1 硫酸バリウム上に試料を盛った状態  
Sample Put on  $\text{BaSO}_4$  Powders

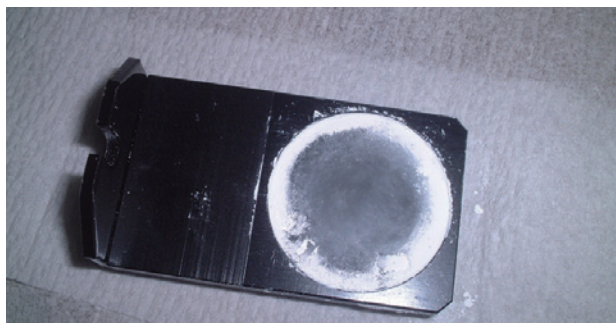


Fig. 2 試料を押し広げた状態  
Sample Spread on  $\text{BaSO}_4$  Powders

Table 1 測定条件  
Measurement Parameters

測定波長範囲	: 600 nm ~ 1800 nm
スキャン速度	: 中速
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
測光値	: 反射率
スリット幅	: (20) nm
グレーティング切替波長	: 720 nm
検出器切替波長	: 830 nm

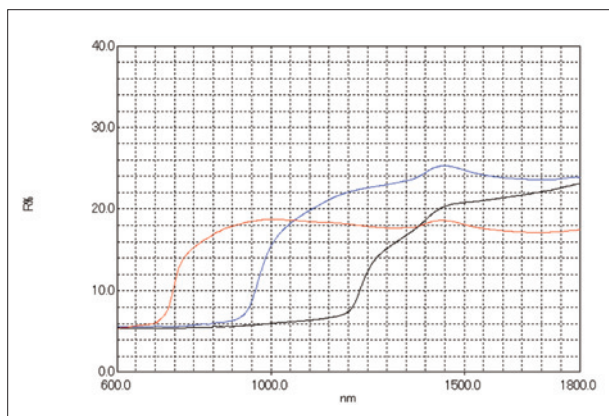


Fig. 4 拡散反射スペクトル (赤:  $\text{CuGaSe}_2$ , 青:  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ , 黒:  $\text{CuInSe}_2$ )  
Diffuse Reflectance Spectra  
(Red:  $\text{CuGaSe}_2$ , Blue:  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ , Black:  $\text{CuInSe}_2$ )

## Taucプロットによるバンドギャップの計算

### Calculation of Bandgap by Tauc Plot

Taucプロットはバンドギャップを求める場合に広く用いられている手法です。Taucプロットを用いて拡散反射スペクトルからバンドギャップを求める手順を次に示します。

## Taucプロットによるバンドギャップの計算手順

### Process to Obtain Bandgap by Tauc Plot

#### ① Tauc やDavis, Mott らが提案した関係式

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

を利用します。ここで、

$h$ : プランク定数,  $\nu$ : 振動数,  $\alpha$ : 吸光係数,

$E_g$ : バンドギャップ,  $A$ : 比例定数

$n$  は試料の遷移の種類によって決まります。

直接許容遷移の場合…………… $n=1/2$

直接禁制遷移の場合…………… $n=3/2$

間接許容遷移の場合…………… $n=2$

間接禁制遷移の場合…………… $n=3$

本実験で使用した試料の遷移は直接許容遷移ですので、今回の試料では $n=1/2$ となります。

#### ② 取得した拡散反射スペクトルをKubelka-Munk変換します。

縦軸は吸光係数に比例した量 $F(R_\infty)$ に変換されます。Taucらの関係式の $\alpha$ を $F(R_\infty)$ で置き換えます。これより本実験で使用する関係式は、 $n=1/2$ を考慮して(1)式より、

$$(h\nu F(R_\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (2)$$

となります。

#### ③ Kubelka-Munk変換したスペクトルの横軸(波長nm)と縦軸( $F(R_\infty)$ 値)の値をそれぞれ $h\nu$ 値, $(h\nu F(R_\infty))^2$ 値に変換します。

横軸 $h\nu$ , 縦軸 $(h\nu F(R_\infty))^2$ のグラフ上に $(h\nu, (h\nu F(R_\infty))^2)$ の値をプロットした曲線を描きます。

ここで、 $h\nu$ の単位はeV(エレクトロン・ボルト)であり波長 $\lambda$ (nm)との関係は、 $h\nu = 1239.7/\lambda$ となります。

#### ④ ③の曲線における変曲点の位置で接線を引き、横軸と接線が交わる点の $h\nu$ 値がバンドギャップ $E_g$ 値となります。

注意: 変曲点の位置は曲線の一次微分を取って見つけます。一次微分係数の値が増加から減少に転じるポイントが変曲点となります。

手順③,④における各試料の $(h\nu, (h\nu F(R_\infty))^2)$ プロット曲線と接線をFig.5～Fig.7に示します。プロット曲線の変曲点における接線が横軸( $h\nu$ 軸)と交わっている点の値がバンドギャップ $E_g$ 値となります。島津UVProbeソフトウェアと市販の表計算ソフトウェアを用いて求めた $E_g$ 値をTable 2に示します。バンドギャップは通常eV単位で表示されたものが使用されますが、実データの拡散反射スペクトルと比較するためカッコ内にnm単位でも表示しました。nm単位の値が、Fig.4の拡散反射スペクトルにおける吸収端の波長とほぼ一致していることがわかります。

本測定では3種類の化合物半導体材料(CuInSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>)のバンドギャップを求めました。これらは化合物系の太陽電池用材料としてよく用いられるものですが、3種類でそれぞれ異なる値を持つことがわかりました。本例のようにTaucの関係式を適用することで、粉体試料の拡散反射スペクトルからそのバンドギャップを求めることが可能となります。

#### [謝辞]

本測定のご指導と試料提供に関して、龍谷大学工学部物質化学科の和田隆博先生、山添誠司先生に多大なご支援とご協力を賜りました。深く感謝申し上げます。

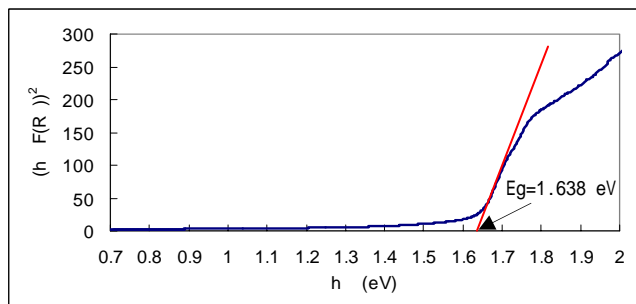


Fig.5 CuGaSe<sub>2</sub>の $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$ プロット曲線  
 $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$  Curve of CuGaSe<sub>2</sub>

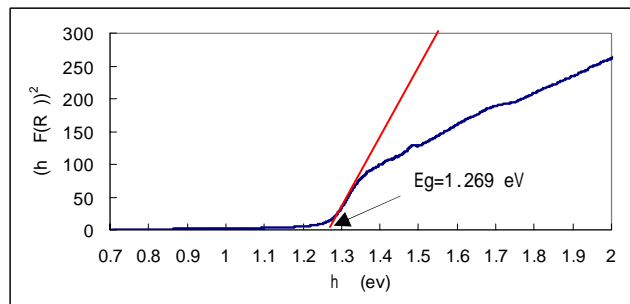


Fig.6 CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>の $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$ プロット曲線  
 $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$  Curve of CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>

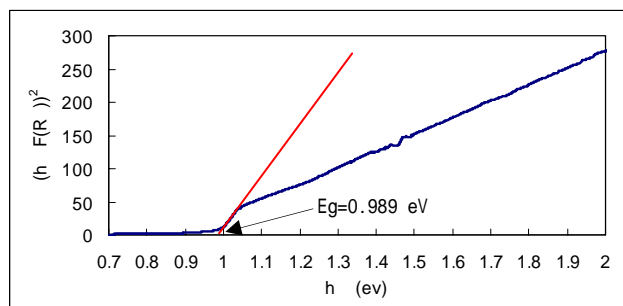


Fig.7 CuInSe<sub>2</sub>の $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$ プロット曲線  
 $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2$  Curve of CuInSe<sub>2</sub>

Table 2 各試料のバンドギャップ $E_g$ 値  
Bandgap  $E_g$  of CuGaSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>

試料名	バンドギャップ $E_g$ 値
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)

#### [参考文献]

- 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).

初版発行: 2010年10月  
改訂版発行: 2011年2月

☎ 0120-131691 (携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号 (075) 813-1691

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。