

광음향효과에 의한 화합물 반도체의 물성연구

윤 화 중, 금 채, 양 준 무
충남대학교 이과대학 물리학과

A Study on the Physical Properties of
Compound Semiconducts by Photoacoustic Spectroscopy

Wha - Joong Yoon, Chae Kum, Joon - Mook Yang
Department of physics, College of Sciences,
Chungnam National University, Daejeon, Korea.

Abstract

When chopped light impinges on some condensed matters such as HgS, HgI₂ and GaSe semiconductors, in an enclosed cell, the acoustic signals are produced within the cell. These acoustic signals were detected by using a gas-phase microphone in order to investigate the physical properties of the samples. In order to carry out investigation, PA-cell was first designed and made so as to produce higher sensitivity to acoustic signals. Second, an analysis of the photoacoustic spectrum of the various compounds was carried out to obtain the intensity of the PA-signal in terms of light wavelength and to calculate the energy band gaps occurring according to energy transitions.

The agreement between the results obtained by this conventional PAS technique and the results obtained by the optical spectrum method was good. In additional analysis conducted on the basis of the R-G theory and the Sze theory are capable of determining the characteristics of energy transition of semiconductors.

I. 서 언

광음향 (Photoacoustic 또는 Optoacoustic) Spectroscopy (PAS) 기법을 이용한 응집체의 물성연구는 1970년대에 들어오면서 눈부신 발전을 거듭해 오고 있다. 초기에는 Harsharger와 Robin (1973), Rosenwaig (1973), Kyeuzer (1971) 등에 의해서 detector로서 gas-phase microphone을 사용하여 많은 연구가 수행되어 이를 gas-phase photoacoustic spec-

troscopy work 라고 부르게 되었다. 이들은 주로 Chopping 된 광선의 물질에서의 광흡수계수를 여러가지 진동수에 따라 측정했고 아울러 그 열적성질을 연구했다. 또한 J.G. Parker (1973)⁽¹⁾, Rosenwaig (1976, 1977)⁽²⁾⁽³⁾, Gersho (1976)⁽⁴⁾, Aamodt (1977, 1978)⁽⁵⁾⁽⁶⁾ 및 McDonald와 Westel (1978)⁽⁷⁾ 등은 Parker theory 및 R-G theory를 개발발전시키는 등 더욱 진보된 연구를 수행하였다. 그러나 사실에 있어서 응집체에 광선이 쏘여졌을 경우 주된 현상은 광열 (photothermal) 현상이고, 광음향 (photoacoustic) 현상에 관한 것은 부수적인 것이어서 그 음향효과와 감지는 매우 어려운 일이다. 그리하여 그후 몇몇 사람들이 detector로서 microphone 대신 Piezoelectric Transducer (PZT)를 사용해서 보다 높은 감지도를 나타내는 광음향 기술을 개발하는데 성공을 하였고, L.C. Aamodt 등은 음향 Spectrum의 감지도를 높이기 위하여 PA-Cell의 개량을 시도한 바가 있다. Hordvik와 Schlossbeg⁽⁸⁾는 고체시료를 대상으로 또한 Farrow등⁽⁹⁾은 액체시료를 대상으로 매우 감지도가 높은 PAS 기술을 개발하는데 성공했다. 이들은 투사광으로서 낮은 진동수대에서 Chopping되는 광선을 택하여 사용했다.⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 또한 더욱 근래에 들어와서는 Patel과 Tam (1979)⁽¹²⁾⁽¹³⁾은 Pulsed laser 광을 사용해서 더욱 높은 감지도를 나타내는 Pulsed Photoacoustic Spectroscopy 기술을 개발하는데 성공했다. 물론 detector로서는 PZT를 사용했다. 그리하여 흡수율측정 범위를 $10^{-6} \text{cm}^{-1} \sim 10^{-2} \text{cm}^{-1}$

까지 가능하게 만들었다.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ 이리하여 결국 PAS는 Optical Spectroscopic 기법보다도 더욱 정밀하고 또한 조사 불가능한 영역까지도 해낼 수 있는 새로운 기법으로서 각광을 받게 되었다. 예를 들면 Optical Spectroscopy로서 측정하기 어려운 불투명한 물체에 대한 물성연구까지도 담당하게 된 것이다.

본 연구에서는 앞에서 열거한 여러 사람들이 시도했던 것과 같이 gas-phase microphone 기법을 이용하여 대체적으로 다음과 같은 두가지 점에 주안점을 두고 연구를 수행하였다. 첫째는 음파의 감지도를 높이기 위해서 PA-Cell을 설계 제작하는데 주안점을 두었고⁽⁴⁾ 둘째는 위의 PA-Cell을 이용하여 몇가지 화합물 반도체 (HgS, GaSe, HgI₂)에 대한 광음향 Spectrum을 얻어내고 이를 분석하여 이들 각각의 energy band gap을 구하고 또한 각각의 energy 전이 성격을 규명하였다.

II. 이론적 배경

주기적으로 Chopping된 단색광이 밀폐된 PA-Cell 내의 고체시료에 흡수될 때 고체내에서 에너지여기상태변화가 일어나지 않는 상태 (deexcitation)에서는 그 광에너지는 열로 변환된다. 이 때 발생된 열로 인하여 시료에는 열팽창 현상이 일어나고 따라서 PA-Cell 내부의 기체에는 압력변화가 형성되어 PA-Signal이 발생하게 된다.

A. Rosencwaig와 A. Gersho가 전개한 즉 R-G 이론에 따르면⁽¹⁾ solid와 gas 경계층에서 (X=0) 주기적으로 일어나는 온도 복소진폭은 다음과 같이 표시된다.

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{-\alpha_s l} - (r+1)}{(g+1)(b+1)e^{\alpha_s l} -} \right. \\ \left. \frac{(b-1)e^{-\alpha_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g-1)(b-1)e^{-\alpha_s l}} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 1에 표시된 그림을 참조하여 각각의 기호를 설명하면 다음과 같다.

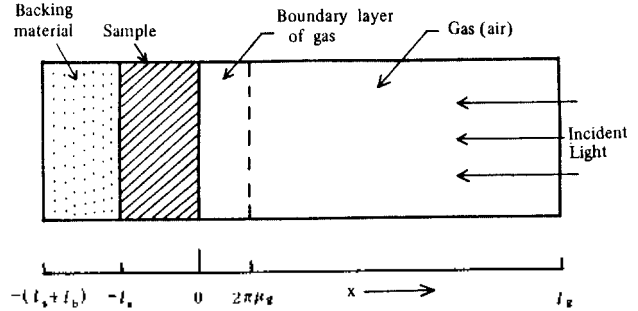


Fig. 1. Cross-section view of a simple cylindrical photoacoustic cell.

- I_0 : incident conductivity of material S
- B : optical absorption coefficient of the solid sample (in cm^{-1})
- μ_s : $\frac{1}{\beta}$ optical absorption
- K_s : thermal conductivity of the material S
- σ_s : $\sigma_s = (1+j)a_s$
- a_s : $(\omega/2\alpha_s)^{\frac{1}{2}}$ thermal diffusion coefficient of the material S
- α_s : $\alpha_s = -A/\beta^2 = \frac{K_s}{\rho_s C_s}$, $A = \beta l_0 \eta / 2K_s$
- ρ_s : density of material S (g/cm^3), C_s : specific heat of material S ($\text{Cal}/\text{g}^\circ\text{C}$)
- r : $(1-j)\frac{\beta}{2a_s}$
- $b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}$
- $g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s}$
- η : converting efficiency to heat

또한 gas 영역에서 온도함수 ϕ 의 주기적 성분은

$$\phi_{ac} = \theta e^{i(\omega t - \mu_g x)} \dots \dots \dots (2)$$

$$\bar{\phi}_{ac} = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx \cong \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \theta e^{i(\omega t - \frac{x}{2})} \dots \dots \dots (3)$$

이다. 경계층에서 주기적인 가열현상으로 인하여 PA-Cell내의 gas에는 압력변화가 발생한다. 단열과정 $PV^\gamma = \text{const}$ 를 적용하면 미소 압력변화량 $\delta P(t)$ 는

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \frac{x}{2})} \dots \dots \dots (4)$$

(1)식을 적용하면 PA-signal amplitude Q는

$$Q = \frac{B I_0 P_0}{2\sqrt{2} K_g I_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{r\sigma_s t}}{(g+1)(b+1)e^{r\sigma_s t}} - \frac{(r+1)(b-1)e^{-r\sigma_s t} + 2(b+r)e^{-\beta t}}{-(g-1)(b-1)e^{-r\sigma_s t}} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

가 된다. 그런데 금속과 gas의 thermal conductivity 특성에 의하면 $g < b$, $b \sim 1$ 즉 $b_g a_g < K_{b,a}, K_{b,a} \sim K_{g,a}$ 임을 알 수 있다.

본 실험에서 택한 Carbon-black, HgS, HgI₂, GaSe 등의 powder는 광학적으로 불투명하고 열적으로 두꺼운 고체 즉,

$$g < b, \quad b \sim 1, \quad \mu_g \ll l, \quad \mu_s \ll \mu_g$$

이 때는 $e^{-\beta t} \cong 0$, $e^{-r\sigma_s t} \cong 0$ 이므로

$$Q = - \frac{j\beta\mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{K_s} \right) Y \dots\dots\dots (6)$$

여기서, $Y = \frac{rP_0 I_0}{2\sqrt{2} I_g T_0}$

즉 이 때는 시료의 열적 성질인 μ_s , K_s 의 영향을 받으며 β 에 비례하고 $\omega^{-1/2}$ 에 비례한다.

S₂₂⁽¹⁶⁾의 이론에서 광학적 흡수계수 $\beta \sim (h\nu - E_g)^r$ 와 상기 Q값과 관계를 표시하면 다음과 같이 분류하여 표기할 수 있다. 즉,

- i) $(Qh\nu)^2 \approx h\nu - E_g$
- ii) $(Qh\nu)^3 \approx h\nu - E_g$
- iii) $(Qh\nu)^{1/2} \approx h\nu - E_g \dots\dots\dots (7)$

- i)은 허용된 직접전이 (allowed direct transition), $r = \frac{1}{2}$ 인 경우이고
- ii)는 금지된 직접전이 (forbidden direct transition), $r = \frac{2}{3}$ 인 경우이며
- iii)은 간접전이 (indirect transition), $r = 2$ 를 의미하며 E_g 는 energy band gap을 표시한다.

III. 실험

3-1. PA-Cell 제작

PA-Cell은 그 동안 여러 연구자들에 의하여 그 의도하는 목적에 따라 다양하게 설계 제작되어 왔다. 그러나 대체적으로 그 특성의 공통된 점은 PA-signal의 감지도가 첫째는 입사광의 세기에 정비례한다는 점⁽¹⁵⁾이고, 둘째는 PA-cell내의 기체기둥의 제작에 반비례한다는 점이다.⁽¹⁶⁾ 이러한 점들을 고려하여 본 연구에서는 Fig. 2에서와 같은 PA-cell을 고안제

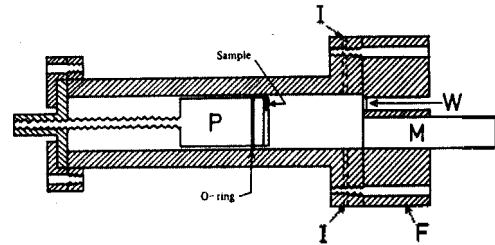


Fig.2. Cross-section of the PAS cell.
P: plunger, M:microphone, W>window, F: flange, I: inlets for gas exchange.

작하였다. 대체적인 모양과 크기는 gas cavity의 직경이 약 3.8cm가 되는 원통형이다. 재료는 광반사율이 양호하고 열전도율이 낮으며 비율이 큰 sus 304 stainless steel을 사용했다. plunger (P)를 앞뒤로 움직이면서 gas 채적을 조절할 수 있도록 했으며 plunger 앞면에 시효분말을 균일하게 부착시킬 수 있도록 만들었다.

광선은 창W를 통하여 입사되며 창은 광투과율이 좋은 quartz를 사용했다. cell의 상하부에 약 0.03cm크기의 작은 구멍을 뚫어 (I)여러가지 종류의 gas를 주입시킴으로 인하여 gas cavity의 gas 압력을 변화시킬 수 있도록 했다. 입사광으로 인하여 생성된 광음향 signal은 microphone (M)에 의하여 감지되도록 했으며 microphone은 1 inch가 되는 것을 사용할 수 있게 만들었다.

3-2. 실험장치 및 방법

실험에 필요한 장치 및 배열은 Fig.3에서 보는

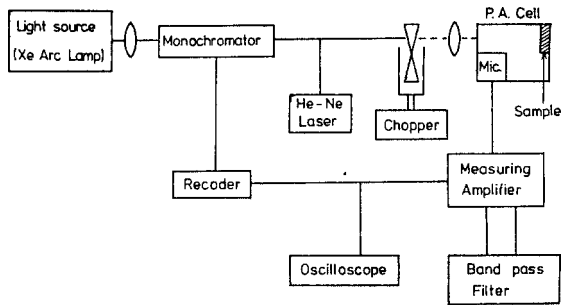


Fig. 3. Block diagram for measurements of Pa-signal.

바와 같다. 광선은 75 watt의 Xe-arc lamp를 사용했고 light chopper는 PAR model 192의 variable chopper를 사용했다. monochromator는 Jarrrell-Ash (#82-020) 0.5 meter를 사용했고 Corning glass filter를 이용하여 higher order diffraction의 영향을 충분히 제거하도록 했다. Monochromatic light intensity를 증가시키기 위하여 광입사 window 앞에 lens를 설치하여 광을 focusing시켰다. 실험이 진행되는 동안에 야기되는 acoustic noise와 vibrational noise를 최소한으로 제거하기 위하여 PA-cell을 흡음률이 좋은 흡음재료로 만든 상자속에 넣고 Optical bench에 설치하여 실험을 했으며 실험은 주로 한밤중(23시~오전 4시)에 실시하였다.

실험은 1 inch condenser microphone (B & K, #4133)을 사용하여 measuring amplifier (B & K, #2607)에 연결하여 PA-signal을 검출했다.

Band Filter (B & K, #1618)로 signal을 여과한 후 Lock-in Amplifier (ITHACO, #391A)로 증폭하여 Graphical Recorder (MP-1207)로 기록하였다.

Cell에서 거리변화에 따른 PA-signal의 감지도 조사시에는 light source로서 출력 1 mW의 He-Ne laser (Metrologic 1mW)를 사용했고 시료는 carbon-black를 사용했다.

IV. 결과 및 고찰

4-1. PA-Cell의 성능

실험 3-1.에서 언급한 바와 같이 PA-Cell은 주로 다음과 같은 점에 치중하여 설계 제작하였다.

(1) 종전에 사용했던 gas-phase microphone (직경 1/2 inch)보다 성능이 양호한 직경 1 inch의 것을 사용할 수 있도록 원통 diameter를 3.8 cm로 하여 PA-signal의 감지도를 높였다. 원통 diameter를 3.8 cm로 한것은 특정한 이유는 없고 다만 1 inch (2.54 cm) microphone을 사용할 수 있도록 하기 위함이고 나머지 1.26 cm는 입사광이 들어오는 창(창의 직경에 해당되어 폭이 다른 여러가지 입사광이 들어오는데 충분하도록 하기 위해서이다.

(2) 입사광이 들어오는 창과 시료사이의 거리를 조절할 수 있도록 하여 최적대 감지도를 나타내는 점을 찾았다. 결과는 Fig.4에서 보는 바와 같이 L의 값이 증가할수록 S_{PAS} 의 값은 감소함을 알 수 있으며 최적치는 $L = 1$ mm인 곳을 확인할 수 있었다. 1 mm이하로 내려가면 S_{PAS} 는 다시 감소하는 경향을 보인다.

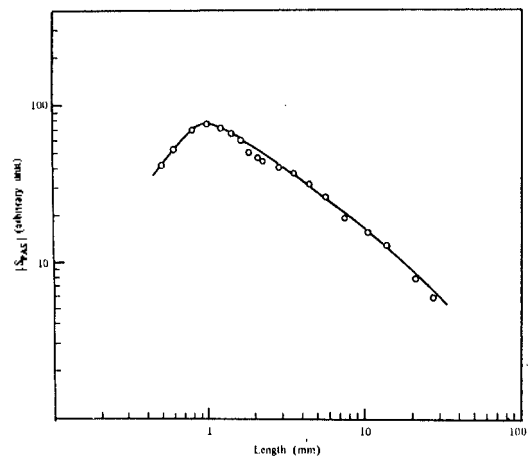


Fig. 4. Experimental values of PAS magnitude vs cell length.

4-2. 에너지 Band gap 및 전이 (transition)

본 실험에서 시료로 택한 화합물 반도체인 HgS, HgI₂, GaSe에 대한 광흡수 곡선을 PAS기법에 의하여 각각 얻은 다음 이 곡과 carbon black에 대한 광흡수곡선과 비교하여 각 파장에 따라 normalized시켜 광흡수 signal의 intensity곡선을 Fig.5와 같이

일었다. Fig.5에 의하면 HgS는 파장 6250Å에서 흡수가 급격히 증가하기 시작하여 5750 Å 근처에서 최고에 달하며 이 때의 에너지는 2.15 eV를 얻었다. HgI₂는 파장 6000 Å에서 흡수가 급격히 증가하여 최고점은 5650 Å이며 에너지는 2.19 eV이고 GaSe는 파장 6250 Å에서 부터 6100 Å에서 최고에 달하여 에너지는 2.03 eV가 됨을 알 수 있었다.

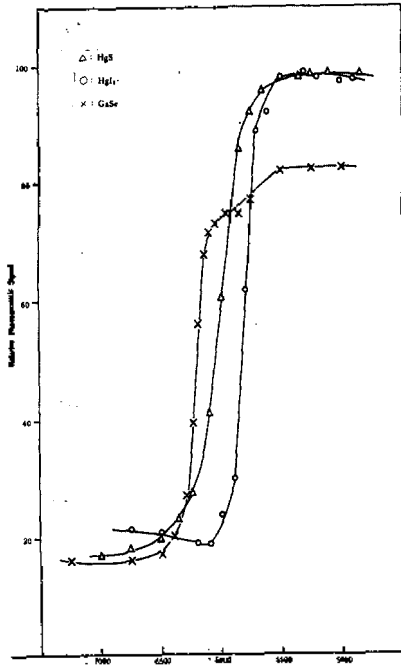


Fig.5. Photoacoustic spectra at 295 K.

A. Rosencwaig⁽¹²⁾에 의하면 화합물 반도체는 direct band gap semiconductor와 indirect band gap semiconductor의 두가지로 분류할 수 있다. 그 분류 식별은 photon energy와 광음향 signal intensity와의 관계곡선의 Slope의 경사도로 구분한다. Fig.5에 따르면 HgS, HgI₂, GaSe 시료는 전부가 그 곡선의 slope에 비추어서 direct band gap semiconductor임을 짐작할 수가 있다.

다음에 각 시료의 에너지 band gap의 값을 구하기 위하여 R-G theory⁽¹³⁾와 Sze⁽¹⁴⁾의 광흡수계수 $\beta \sim (h\nu - E_g)^\gamma$ 를 결합한 식 7을 적용하여 Fig.6 Fig.7을 얻었다. Fig.6은 $\gamma = \frac{1}{2}$ 인 경우 즉, direct transition의 경우이고, Fig.7은 $\gamma = 2$ 인

경우 즉 indirect transition에 해당된다. Fig.6과 Fig.7을 살펴보면 HgS의 에너지 band gap의 값은 이미 보고된 값 2.0 eV⁽¹⁵⁾와 일치하는 값을 Fig.6에서 찾아 볼 수 있으므로 이 시료는 앞에서 추측한 바와 같이 direct band gap semiconductor임을 확인할 수가 있었다. 같은 방법으로 HgI₂, GaSe에 이러한 해석법을 적용하면 이들도 전부 direct band gap semiconductor임을 알 수가 있었다. 유감스럽게도 indirect band gap semiconductor에 대한 실험 확인을 하지 못한 점은 시료구하기에 예로가 있었음을 명기해 둔다.

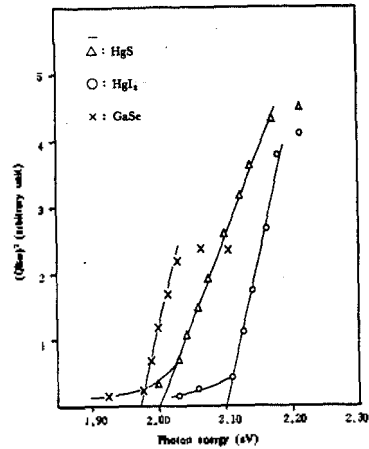


Fig.6. Plot of $(Qh\nu)^2$ vs photon energy.

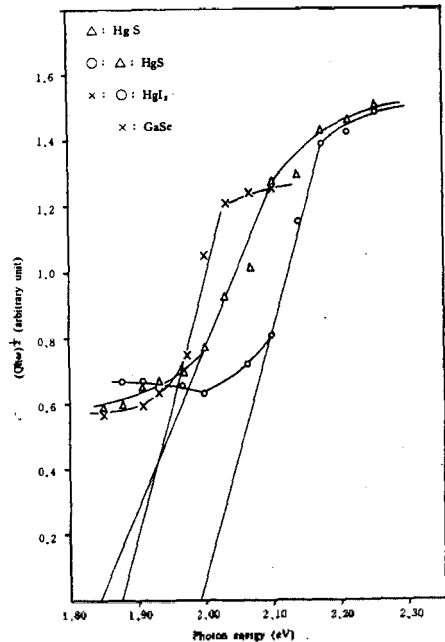


Fig.7. Plot of $(Qh\nu)^2$ vs photon energy.

V. 결 론

화합물 반도체 (HgS, HgI₂, GaSe) 에 Xe-arc lamp 로 부터 나오는 광선을 쪼여 발생하는 광음향 spectrum 을 추적 감지하여 이것을 여러가지 면에서 분석하여 그 시료들의 물리적 성질을 고찰하였다. 이에 앞서, 보다 높은 감도를 나타내는 추적 PA-cell 을 직접 본 실험에서는 교안제작하였다. 제조한 PA-cell 의 성능을 조사하기 위해서 입사광으로는 Carbon black 을 사용하여 조사하였다. 그리하여 그 성능이 우수함을 확인하였다. PAS 기법으로 얻어낸 고체시료의 spectrum 은 R-G 이론과 Sze 의 이론을 연결시켜 빛을 흡수할 때 생기는 에너지 천이 현상을 설명할 수 있었고, 그 에너지 band gap 값을 얻을 수가 있었다. 결과적으로 HgS, HgI₂, GaSe 화합물 반도체는 전부 허용된 직접천이 (allowed direct transition) 를 하는 direct band gap semiconductor 임이 확인되었으며 각각의 energy bad gap 은 2.0 eV, 2.1 eV, 1.97 eV 임이 확인되었다. 즉 본 연구에서 시행한 PAS 기법을 적용하면 여러가지 화합물 반도체의 energy band gap 에 따른 에너지 천이 현상을 설명할 수가 있다.

사 사

본 연구는 1983년도 문교부 특성화분야 연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 당국에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. J.G. Parker, (1973) App. Opt. 12, p.12.
2. A. Rosencwaig, (1977) Rev. Sci. Instrum, 49, 1132.
3. A. Rosencwaig and A. Gersho, (1976) J. Appl. Phys. 47, 64.
4. L.C.Aamodt, J.C. Murphy and J.G. Parker, (1977) J. Appl. Phy. 48, 927.
5. McDonald F.A. and G.C. Wetsel Jr., (1978) J. Appl. Phys. 49, 2313.

6. Aamodt L.C. and J.C. Murphy, (1977) J. Appl. Phys. 48, 3502.
7. A. Hordvik and H. Schlossburg, (1977) Appl. Opt. 16, 1.
8. Michael M. Farrow et al., (1978) Appl. Opt. 17, 7.
9. C.K.N. Patel and A.C. Tam, (1979 a) Appl. Phys. Lett. 34, 467.
10. C.K.N. Patel and A.C. Tam, (1981) Rev. Mod. Phys. 53, 3.
11. J.F. McClelland and R.N. Kniseley, (1976) Appl. Opt. 15, 12.
12. Chae Kum, (1982) Chungnam J. of Sciences, 9, 1.
13. Allan Rosencwaig and Allen Gersho, (1976) J. Appl. Phys. 47, 1.
14. A. Hordvik and L. Skolnik (1977) Appl. Opt. 16, 11.
15. S.I. Yoon, (1980) J. K. P. S. 13, 74.
16. S.M. Sze, (1969) Physics of Semiconductor Devices WILEY, pp50.
17. A. Rosencwaig, (1980) Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, pp170.
18. 半導體ハンドブック編纂委員会, (1963) 半導體ハンドブック, pp109.