

전기화학적 환원법에 의한 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 재료의 표면특성 개선에 관한 연구

A Study of Improvement the Surface Properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ material by using Electro-Chemical Reduction

이 상 돈*, 김 봉 흠*, 강 형 부*

Sang-Don Lee, Bong-Heub Kim, Hyung-Boo Kang

최 경 구**, 정 용 태**, 박 회 숙**, 김 홍 국**

Kyung-Ku Choi, Yong-Taek Jeoung, Heesook-Park Kim, Hong-Kook Kim

* 한양대학교 전기공학과

* Department of Electrical Engineering, Han-Yang University

** 국방과학연구소 기술연구본부

** ATRC, Agency for Defense Development

Abstract

The method of passivation for protecting the $Hg_{1-x}Cd_xTe$ surface is important device fabrication process, because the surface components are highly reactive leading to its chemical and electrical instability. Especially, the material of which composition is $x=0.2$ or 0.3 , is narrow bandgap semiconductor and used as detector of infrared radiation. The device performance of narrow bandgap semiconductors are largely governed by the properties of the semiconductor surface. The electro-chemical processing of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ allows rigorous control of the surface chemistry and provides an in-situ monitor of surface reaction. So electro-chemical reduction at specific potential can selectively eliminate the undesirable species on the surface and manipulated to reproducibly attain the desired stoichiometry. This method shows to assess the quality of chemically treated $Hg_{1-x}Cd_xTe$ good surface.

1. 서론

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 표면을 보호하기 위한 passivation공정은 소자제조공정에 있어서 매우 중요하다. 왜냐하면 표면의 원소들은 반응성이 매우 커서 화학적, 전기적 불안정성을 야기시키기 때문이다. 특히 $x=0.2$ 혹은 $x=0.3$ 재료는 밴드갭이 매우 작은 협대역 반도체가 되며 적외선 탐지용 재료로서 사용된다. 이러한 협대역 반도체는 반도체 표면의 특성에 의해 소자성능이 크

게 좌우된다. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 의 전기화학적 환원처리는 표면의 화학적 상태를 정밀하게 조절할 수 있으며 표면에서의 반응을 직접적으로 관찰할 수 있는 방법이다. 특정 전압에서 정전압법으로 전기화학적 환원과정을 수행하게 되면 표면에 생성되어 있는 원치않는 원소들을 제거할 수 있을뿐 아니라 원하는 성분비를 재현성있게 얻을 수 있게 조절도 가능하다. 따라서 본논문에서는 전기화학적 환원처리를 한 시편의 Te 화학적 상태를 XPS로 관찰하여 전기화학적 환원처리법에 의하여 Te 선택적 제거와 화학적 안정 상태의 표면을 얻을 수 있음을 보여 주었다.

2. 실험 방법

가. Cyclic voltammogram 및 전기화학적 환원 처리

재료의 전기화학적 반응을 얻기 위하여 Cyclic Voltammogram을 실시하였다. 여러논문에서 보고된 용액은 주로 anodic oxidation 혹은 anodic sulfidation을 위한 강산성 용액이었으나 Te와 Hg 원소를 수용액에서 녹여내는 강산성 용액은 피하고 pH 5.0 용액이 가장 적절할것으로 선정되었다. 반응용기(cell)에 일본 Yakuri사 pH 5.0 buffer solution을 채운 다음 질소 가스로 약 30분 정도 bubbling을 하여 용액속에 녹아있을 산소를 제거하고 준비된 시편을 cathode에 연결하고 anode에는 Pt전극을 설치하였다. 이때에도 공기중의 산소가 용액에 침투하지 못하도록 수면위에 계속 질소를 풀어넣었다. 주사속도(scan velocity)는 50 mV/s로 하였다. 또한 전기화학적 환원처리는 cyclic voltammogram에서 얻은 결과로부터 -0.67 V 근처에서 정전압법에 의하여 60분간 수행하였다.

나. X-Ray Photo-Electron spectroscopy 측정

양극산화 시킨 산화막층 표준시편에서 Te의 산화 peak(Te^{4+})를 얻었고 또한 XPS chamber내에서 Ar 이온 스퍼터링(ion sputtering)으로 시편의 표면을 깎아내어 벌크 내부의 Te^{-2} peak를 얻었다. 1% Br-Methanol 식각용액에 30초간 식각을 하여 공기중에 6시간을 방치한 시편과 전기화학적 환원처리를 수행한 후 같은 조건하에서 공기중에 6시간을 방치한 시편에 대해 Te의 화학적 상태를 측정 비교하였다.

다. Lifetime

소수운반자의 lifetime을 측정하기 위하여 photo decay method를 이용하였다. 광원으로는 He-Ne laser를 이용하였고 digital oscilloscope와 computer를 연결하여 data를 얻었다. 표면처리 전후의 시편을 진공 저온용기(dewar)에 장입하여 77 K 에서 lifetime을 측정 비교 하였다.

3. 측정결과 및 고찰

가. Cyclic voltammogram 및 전기화학적 환원 처리

THM법으로 성장시킨 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 재료를 wire saw를 이용하여 7 mm x 4 mm로 절단하여 호마이카 수지로 molding한 후 0.3 μm , 0.05 μm 알루미늄 파우더로 연마하였다. 연마시 생긴 미세한 scratch는 1% Br-Methanol 식각용액에 30초간 식각을 하여 electro-chemical reduction process를 수행하였다.

그림 1.에서와 같이 F peak는 원소 Te가 Te^{-2} 혹은 $\text{HTe}^{-}(\text{aq})$ 로 변환 되는 환원 peak이다. 그림의 각 peak를 문헌에서 조사한 결과 A,B,C,D,E,F,G peak는 다음과 같다.

A peak : $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{+2} + 2e$

B peak : $\text{Hg}, \text{Cd}, \text{Te} \Rightarrow \text{HgO}, \text{CdO}, \text{TeO}_2$

C peak : $\text{Hg}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Hg}$

D peak : $\text{TeO}_2 \Rightarrow \text{Te}$

혹은 $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{Te} \uparrow(\text{g})$

E peak : $\text{Te} + 2e \rightarrow \text{Te}^{-2}$

혹은 $\text{Te}^{-2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HTe}^{-}(\text{aq})$

F peak : unknown peak (?)

G peak : $\text{Te} \Rightarrow \text{TeO}_3^{-2}$

F peak는 현재로서는 본 실험에서 사용한 용액에서만 검출된 것으로서 아직 해석이 되지 않고있는 환원 peak이다.

그림 2.는 전기화학적 환원 처리를 -0.7 V(SCE전압 기준)에서 60분간 수행한 후 cyclic voltammogram을 측정한 결과로 Br-MeOH용액에서 식각한 시편에서는 나타나지만 전기화학적 환원처리한 시편에서는 Te의

환원 peak가 나타나지 않고 있음을 보여 주고 있다.

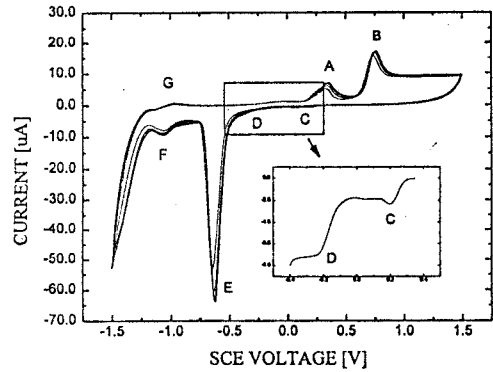


그림 1. pH 5.0 buffer solution 을 이용한 HgCdTe 재료의 산화 환원 cyclic voltammogram 측정도.

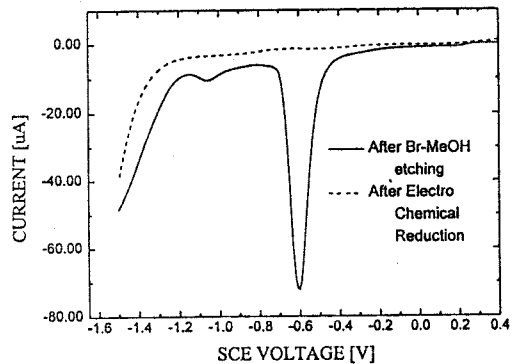


그림 2. Br-methanol용액에서 식각한 시편(실선) 및 전기화학적 환원처리를 수행한 시편(점선)의 cathodic cyclic voltammogram.

나. X-Ray Photo-Electron spectroscopy 측정

그림 3.은 공기중에 6시간 방치된 시편들의 Te 산화 상태를 관측한 결과이다. Br-methanol로 식각한 시편(실선)에서는 과다 Te가 공기중의 산소와 결합하여 Te^{4+} 인 산소화합물로 되어있는 peak와 안정된 Te^{-2} peak 모두 나타나고 있지만 전기화학적 환원처리 후 공기중에 방치 시킨 시편(점선)에서는 산화 peak가 매우 작아져 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 전기화학적 환원처리 방법이 표면을 식각한 후 생성된 과다 Te를 선택적으로 제거 하였고 또한 표면의 Te를 환원시킨 상태를 유지시켜 줌으로써 일정시간 동안 산화막을 형성시키는 것을 억제시켜 주는 것으로 사료된다.

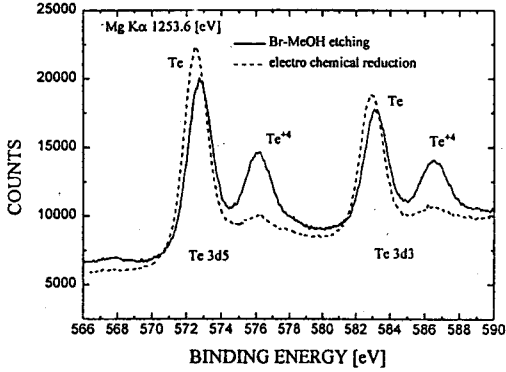


그림 3. Br-methanol용액에서 식각한 시편(실선) 및 전기화학적 환원처리를 수행한 시편(점선)의 XPS 측정 결과.

다. Lifetime 측정

그림 4.는 액체 질소 온도에서 측정한 소수 캐리어 lifetime 을 측정한 결과로서 표면을 환원 시키기 전은 0.32 us 이었으나 환원 시킨 후 측정해본 결과 0.39 us 이었다. 이 값은 측정 장치의 한계치에 가까운 측정 값으로서 나아진 정도 만을 알 수 있었다.

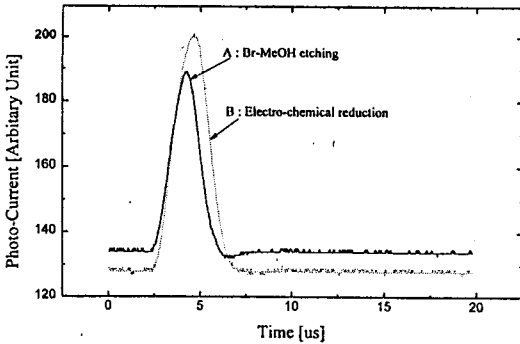


그림 4. Electro-chemical reduction을 이용하여 표면을 처리 전후의 lifetime 측정 결과.

4. 결론

본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 강산성 용액보다 pH 5.0 용액에서 Te가 환원되는 peak가 선택적으로 큰 값을 얻을 수 있었다.
- 표면을 reduction 시키기 전후의 시편에 대한 lifetime 측정 결과 크게 증가한 결과는 못 얻었지만 향상될 수 있음을 알 수 있었다.
- 본 실험 결과로 부터 전기화학적 환원 처리법에 의하여 표면상태를 향상 시킬 수 있음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) Y. Nemirovsky and G. Bahir, "Passivation of mercury cadmium telluride surfaces.", J. Vac. Sci. Technol., vol. A7, 1989 pp450-459.
- 2) M. Seelmann-Eggebert and H. J. Richter, "Depth-compositional analyses (angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy) of degradations on etched mercury cadmium telluride." J. Vac. Sci. Technol., vol. A6, 1988 pp2699-2709.
- 3) J. A. Silberman, D. Laser, I. Lindau, and W. E. Spicer, and J. A. Wilson, "Initial stages of oxide formation on HgCdTe exposed activated oxygen.", J. Vac. Sci. Technol., vol. A1, 1983 pp1706-1711.
- 4) S. Menezes, W. V. McLevig, E. R. Blazejewski, W. E. Tennant, and J. P. Ziegler, "Electrochemical approaches to cleaning, reconstruction, passivation, and characterization of HgCdTe surface.", J. Vac. Sci. Technol., vol. B9, 1991 pp1874-1878.