

# Electro-Chemical Reduction에 의한 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 재료의 특성 고찰

## A Research of the Characteristics of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te material by using Electro-Chemical Reduction

이 상 돈\*, 김 봉 흡\*\*, 강 형 부\*\*

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

\* 국방과학연구소 기술연구본부

\* ATRC, Agency for Defense Development

\*\* 한양대학교 전기공학과

\*\* Department of Electrical Engineering, Han-Yang University

### Abstract

The method of passivation for protecting the Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te surface is important device fabrication process. Because the surface components are highly reactive leading to its chemical and electrical instability. Especially, the material of detecting for infrared radiation, of which composition is x=0.2 or 0.3, is narrow bandgap semiconductor. The narrow bandgap semiconductors are largely governed by the properties of the semiconductor surface. The electro-chemical processing of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te allows rigorous control of the surface chemistry and provides an in-suit monitor of surface reaction. So electro-chemical reduction at specific potential can be selectively eliminated the undesirable species on the surface and manipulated to reproducibly attain the desired stoichiometry. This method shows to assess the quality of chemically treated good Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te surface.

### 1. 서론

II-VI 화합물 반도체인 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 재료의 표면을 보호하기 위한 처리방법(surface passivation)은 매우 중요한 공정이다. 적외선 탐지소자의 재료로 사용되는 경우 Cd 조성이 x=0.2 ~ 0.3 범위로 이때의 에너지 밴드갭은 77 K에서 E<sub>g</sub>=0.01 ~ 0.21 eV인 협대역 에너지 밴드(narrow energy bandgap semiconductor) 구조를 갖게 되는데 이러한 협대역 반도체는 표면 특성에 의해 소자특성이 크게 좌우된다.<sup>1)</sup>

특히 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 재료는 상온에서 Hg가 높은 증기압으로 인해 표면에서 빠져나감으로써 표면의 성분비(stoichiometry)가 맞지 않게 되며 연마(polishing)중에 기계적 손상을 받기 쉬워 이로 인하여 표면은 상당히 많은 양의 전하트랩(trap)들과 damage 영역이 존재하게 된다. 또한 삼원소(Hg, Cd, Te)로 이루어진 재료이기 때문에 각 원소들의 서로 다른 식각률(etching rate)에 의하여 화학용액에 의해서도 쉽게 침범을 당하여 표면상태가 바뀌게 되는데 이중 가장 많이 사용되는 표면 식각용액(etching solution)인 Br-methanol용액은 식각후 얇은 Te

층이 형성된다고 보고되어 있다.<sup>2)</sup> 이때 생성되어진 Te층은 Te 혹은  $Te^{2-}$  이었던 화학적상태가  $Te^{4+}$  로 되어 쉽게 공기중의 산소와 결합하여  $TeO_2$ ,  $TeO_3$  등의 원치 않는 산화물막이 형성되어 주변의 Cd, Hg등의 산화를 유도하게 되어 불안정한 산화막이 표면에 존재하게 된다.<sup>3)</sup>

따라서 성분비가 벗어난 표면과 기계적 손상을 입은 표면을 Br-methanol용액으로 식각한 후 남아있는 불안정한 Te층을 벗겨내고 표면의 성분비와 화학적 성질이 벌크(bulk) 내부와 같은 상태로 식각시킬 수 있는 방법으로써 전기화학적 산화 환원법(electro chemical anodic and cathodic method)에 의한 표면 식각(electro chemical etching), 표면 재복구(reconstruction) 및 전기화학적 환원(electro chemical reduction)등에 관하여 근래에 많이 연구를 시작하고 있는 실정이다.<sup>4)</sup>

## 2. 실험 방법

### 가. 재료의 특성

실험에 사용할  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  재료는 THM(travelling heater method)으로 성장시킨  $\phi 10$  mm 재료와 LPE(liquid phase epitaxial growth)법에 의한 약  $30 \mu m$  두께를 가진 시편을 준비 하였다. 시편의 조성은 FTIR로 측정된 결과 각각  $x=0.21, 0.20$  이었고 Hall 측정 결과 77 K에서 n형 특성을 보여 주었다.

### 나. 측정방법

#### - Cyclic voltammogram

재료의 전기화학적 반응을 얻기 위하여 Cyclic Voltammogram을 실시하였다. 반응용기(cell)에 일본 Yakuri사 pH 5.0 buffer solution을 채운 다음 질소 가스로 약 30분 정도 bubbling을 하여 용액속에 녹아있는 산소를 제거하고 준비된 시편을 cathode에 연결하고 anode에는 Pt전극을 설치하였다. 이때에도 공기중의 산소가 용액에 침투하지 못하도록 수면위에 계속 질소를 불어넣었다. 주사속도(scan velocity)는 50 mV/s로 하였다.

#### - Lifetime

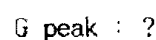
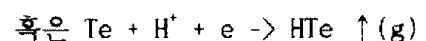
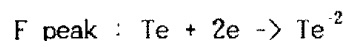
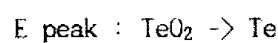
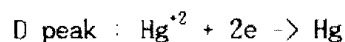
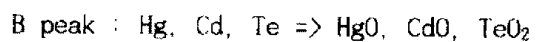
소수 운반자의 lifetime을 측정하기 위하여 photo decay method를 이용하였다. 광원으로는 He-Ne laser를 이용하였고 digital oscilloscope와 computer를 연결하여 data를 얻었다. 표면처리 전후의 시편을 진공저온용기(dewar)에 장입하여 77 K에서 측정하였다.

## 3. 측정결과 및 고찰

### 가. Cyclic voltammogram

THM법으로 성장시킨  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  재료를 wire saw를 이용하여 7 mm x 4mm로 절단하여 호마이카 수지로 molding한 후  $0.3 \mu m, 0.05 \mu m$  알루미나 파우더로 연마하였다. 연마시 생긴 미세한 scratch는 1% Br-Methanol 식각용액에 30초간 식각을 하여 electro-chemical process를 수행하였다. 여러논문에서 보고된 용액은 주로 anodic oxidation 혹은 anodic sulfidation을 위한 강산성 용액이었으나 pH 5.0용액을 선택 하였다. 본 연구에서는 Br-Methanol 식각용액에서 식각한 후 생성된 원치 않는 Te층의 제거와 표면의 stoichiometry를 맞출 수 있기 위하여 Te와 Hg 원소를 수용액에서 녹여내는 강산성 용액은 피하고 pH 5.0 용액이 가장 적절한 것으로 선정되었다.

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



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

#### 나. Lifetime 측정

그림 2.는 액체 질소 온도에서 측정한 소수 캐리어 lifetime 을 측정한 결과로서 표면을 reduction 시키기 전은 0.32 us 이었으나 reduction 시킨 후 측정해본 결과 0.39 us 이었다. 이값은 측정 장치의 한계치에 가까운 측정값으로서 나아진 정도만을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 강산성 용액보다 pH 5.0 용액이 Te가 환원되는 peak가 선택적으로 큰 값을 얻었다
- 표면을 reduction 시키기 전후의 시편에 대한 lifetime 측정 결과 크게 증가한 결과는 못 얻었지만 향상될 수 있음을 알 수 있었다.
- 본 실험 결과로부터 표면 상태를 향상시킬 수 있다고 사료된다.

#### 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.

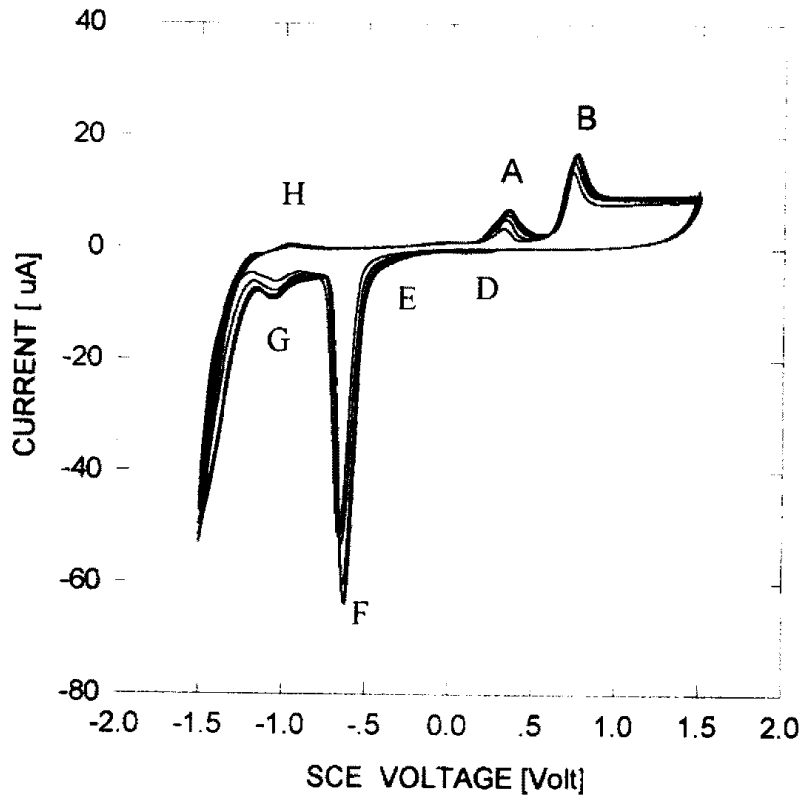


그림 1. pH 5.0 buffer solution 을 이용한 HgCdTe 재료의 산화 환원 과정도.

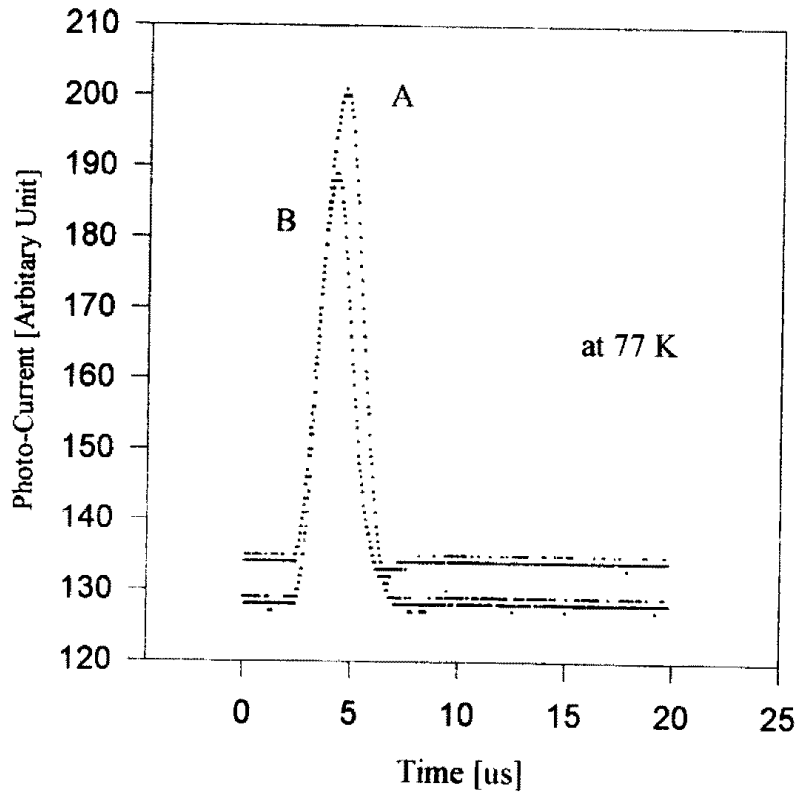


그림 2. Electro-chemical reduction을 이용하여 표면을 처리 전후의 lifetime 측정 결과.