

<연구논문>

## CdTe 표면의 산화과정의 초기단계

김형도 · 오세정

서울대학교 자연과학대학 물리학과  
(1991년 11월 11일 접수)

### The Initial Stages of the Oxidation of the CdTe surfaces

Hyeong-Do Kim and Se-Jung Oh

Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received November 11, 1991)

**요약**—X선 광전자 분광방법(XPS)에 의하여 CdTe의 절개된 (110) 표면과 스퍼터링된 표면을 산소에 노출시키면서 CdTe 표면의 산화과정의 초기단계에 대하여 고찰하였다. Te  $3d_{5/2}$ , Cd  $3d_{5/2}$ , O 1s, Cd MNN 오제 스펙트럼 등의 분석으로부터 산화의 초기단계에서 산소원자 두 개가 Te 원자 한 개에 결합하고 있음을 보았다.

**Abstract**—By means of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), the initial stages of the oxidation of the cleaved CdTe (110) surface and the sputtered CdTe surface with oxygen exposure are investigated. From the analyses of the spectra of Te  $3d_{5/2}$ , Cd  $3d_{5/2}$ , O 1s and Cd MNN Auger lines, it is shown that two oxygen atoms bond to one Te atom at the initial stages.

### 1. 서 론

반도체 표면에서의 산화물의 형성은 반도체의 전기적·화학적 안정성을 위한 표면의 불활성화 및 반도체 소자의 제작을 위하여 필요하다. CdTe의 경우 Si이나 GaAs처럼 많은 연구가 이루어지지는 않았지만, 화합물 반도체의 이온결합도(ionicity)에 따른 성질 연구와 적외선 검출기로 사용되는  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 의 성질 연구를 위한 기초로서 몇몇 연구가 이루어졌다.

듀크(Duke) 등의 CdTe (110) 표면의 저에너지 전자회절(LEED) 연구에 의하면, CdTe (110) 표면의 구조는 본질적으로 GaAs (110)면의 구조와 같고, 단지 맨 위층의 반도체 원자간의 결합간에 약간의 차이를 보여준다[1]. GaAs (110) 표면은 재배열되어 덩어리(bulk)와는 달리 Ga은  $sp^2$ , As은  $s^2p^3$ 의 오비탈

배열을 형성하여, Ga의 세 오비탈과 As의  $p^3$  오비탈은 결합에 참여하고, As의 결합에 참여하지 못한 나머지 두 개의  $s^2$  전자는 산소와 쉽게 결합할 수 있어, 산화과정의 초기에는 As 산화물을 형성하게 된다. GaAs (110) 표면의 산화과정의 초기단계에 대한 광전자 분광방법(XPS)에 의한 연구에 의하면, 이러한 모형이 잘 맞음을 볼 수 있다[2-4].

CdTe (110) 표면도 GaAs (110) 표면과 비슷한 구조를 보이고 있어 위와 비슷한 방식으로 산화가 일어날 것으로 예상된다. 그런데, Cd-Te 이온결합도가 Ga-As 이온결합도보다 매우 커서 (필립스(Phillips) 스케일에 의하면,  $f(CdTe)=0.68$ 이고  $f(GaAs)=0.31$ 이다), [5] Te 원자의 결합에 참여하지 않는  $s^2$  전자는 이온결합에 의하여 As 원자의  $s^2$  전자보다 더 안정되어 있다고 볼 수 있으므로 산화속도가 GaAs보다

더 느려질 것으로 예상할 수 있다.

CdTe 표면의 산화과정에 대해서는 많은 연구가 행해지지 않았지만,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 의 경우에는 공학적 필요성 때문에 많은 연구가 이루어졌다. 전자에너지 손실 분광방법(EELS)과 오제전자 분광방법(AES)을 사용하여 에비나(Ebina) 등은 CdTe 표면의 경우에 초기단계에서 산소가 Cd-Te 결합을 깨뜨린 후 표면의 Te 원자에 선호하여 달라붙고, 다음에 산화는  $TeO_2$  층을 형성하며 진행되며, CdO나 Cd 원소( $Cd^0$ )의 형성에 대한 증거는 발견되지 않았다고 주장하였다[6].

$Hg_{1-x}Cd_xTe$  표면의 경우에는, 데이비스(Davis) 등이 양극처리(anodization)에 의해 형성된 산화막에 대한 심층분석(depth profile)을 통해, 산화막의 주된 성분이  $TeO_2$ 가 아니라  $CdTeO_3$ 임을 밝혔다[7]. 이 사실은 XPS에서 단지 Te 내각 전자의 에너지 준위의 화학적 이동(chemical shift)을 살펴보는 것으로는 알 수 없다. 왜냐하면,  $TeO_2$ 나  $CdTeO_3$ 의 화학적 이동이 거의 같은 값을 가지고 있기 때문에 XPS에서는 두 개의 피크(peak)가 분해되지 않기 때문이다. 데이비스 등은 이를 X선에 의해 생긴 Cd MNN 오제 스펙트럼의 분석을 통해 알아내었다. 최와 루코프스키(Lucovskyy)는 CdTe의 초기 산화과정에 대한 연구에서 이 Cd 오제 스펙트럼의 변화를 봄으로써, Cd 산화물이 형성된다고 주장하였다[8].

실버만(Silberman) 등은 방사광 광전자 분광방법에 의해 CdTe, HgTe,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  등의 표면의 산화과정에 대한 연구를 수행하였는데[9], 그들의 결과에 의하면 CdTe 표면의 산화과정은  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 와는 다른 양상을 보인다.  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  표면의 산화율이  $1-x$ 의 값에 정확히 비례하므로,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  표면의 경우에는 Hg-Te 결합이 깨어지는 것이 주된 산화과정의 메카니즘이며 Cd-Te 결합은 산화과정에 별다른 기여를 하지 않는다.

이 논문에서 우리는 CdTe 표면의 초기 산화과정을 알아보기 위해 산소의 노출에 따른 Te  $3d_{5/2}$ , Cd  $3d_{5/2}$ , O  $1s$  내각 전자의 XPS 스펙트럼과 Cd MNN 오제 스펙트럼을 살펴볼 것이다.

## 2. 실험

실험에 이용된 장비는 VSW사에서 제작된 XPS/

AES 시스템으로 세 개의 진공실과 시료를 분석하거나 준비하는 데에 필요한 기구들로 구성되어 있다. 두 개의 주진공실은 시료분석실(SAC)과 시료준비실(SPC)이고 각각은 독립된 펌프 시스템을 가지고 있으며 게이트 밸브(gate valve)로 차단되어 있다. 나머지 한 진공실은 전체 진공을 깨뜨리지 않더라도 시료를 SAC까지 옮겨갈 수 있게 하기 위한 시료주입실(fast entry chamber)로 SPC로부터 게이트 밸브에 의해 분리되어 있다. 펌프 시스템은 로타리 펌프, 콜드 트랩(cold trap)이 부착된 기름확산 펌프, TSP(titanium sublimation pump) 등으로 구성되어 두 주진공실이 초고진공(UHV:  $10^{-8}$  Torr 이하)을 유지할 수 있도록 되어 있다. 그리고 X선총과 SAC 사이의 Al 창을 보호하기 위해 X선총은 이온펌프에 의해 따로 진공을 얻는다.

실험에 사용한 X선총은 쌍양극(twin-anode) X선총으로 필요에 따라 Mg K $\alpha$ 선이나 Al K $\alpha$ 선을 선택할 수 있는데, 더 좋은 분해능을 얻기 위해 에너지가 1253.6 eV인 Mg K $\alpha$ 선을 사용하였다.(X선폭(FWHM, 이하 모두 동일함): Mg 0.70 eV, Al 0.85 eV) Mg K $\alpha$ 선을 사용할 경우 Cd  $M_{45}N_{45}$  오제 피크와 T  $3p_{1/2}$  피크가 겹치게 되는데, Cd 오제 피크의 변화를 관찰하는 데에 별다른 지장을 주지는 않는다. 전자의 운동에너지 분석장치는 동심반구형 분석기(CHA)로 전자의 운동에너지가 변해도 선폭이 일정한 FAT(fixed analyser transmission) 방식으로 다중 채널 검출기를 사용하였고, 통과에너지는 Te과 Cd  $3d_{5/2}$  스펙트럼은 10 eV, O  $1s$  스펙트럼은 22 eV이고, Cd MNN 오제 스펙트럼은 절개된 면은 90 eV, 스퍼터링된 면은 44 eV이다.

$6 \times 7 \text{ mm}^2$ 의 단면적을 가지는 CdTe 직각형 막대를 SPC에서 절개하여 약간의 흡집이 있지만 거울같은 (110) 표면을 얻었다. 이 절개된 면에 처음에는 SPC에서  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  L ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec}$ )의 산소( $O_2$ )를 흘려주었다. 이 때 SPC의 이온 게이지(ion gauge)는 감춰져 있어서 시료표면과 산소의 반응에 영향을 미치지 않는다[9].  $10^6$  L까지 산소를 흘려주어도 XPS 스펙트럼을 찍어본 결과, 큰 변화가 없었다. 그래서 이 시료를 SAC로 옮겨 1 mA의 방출 전류를 갖는 이온게이지와 직접 마주보게 하면서  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $5 \times 10^4$ ,  $10^5$  L의 산소를 흘렸다. 이 때 산소분자는 여기되어 반응을 활성화시킴이 알려져 있다[2, 9].

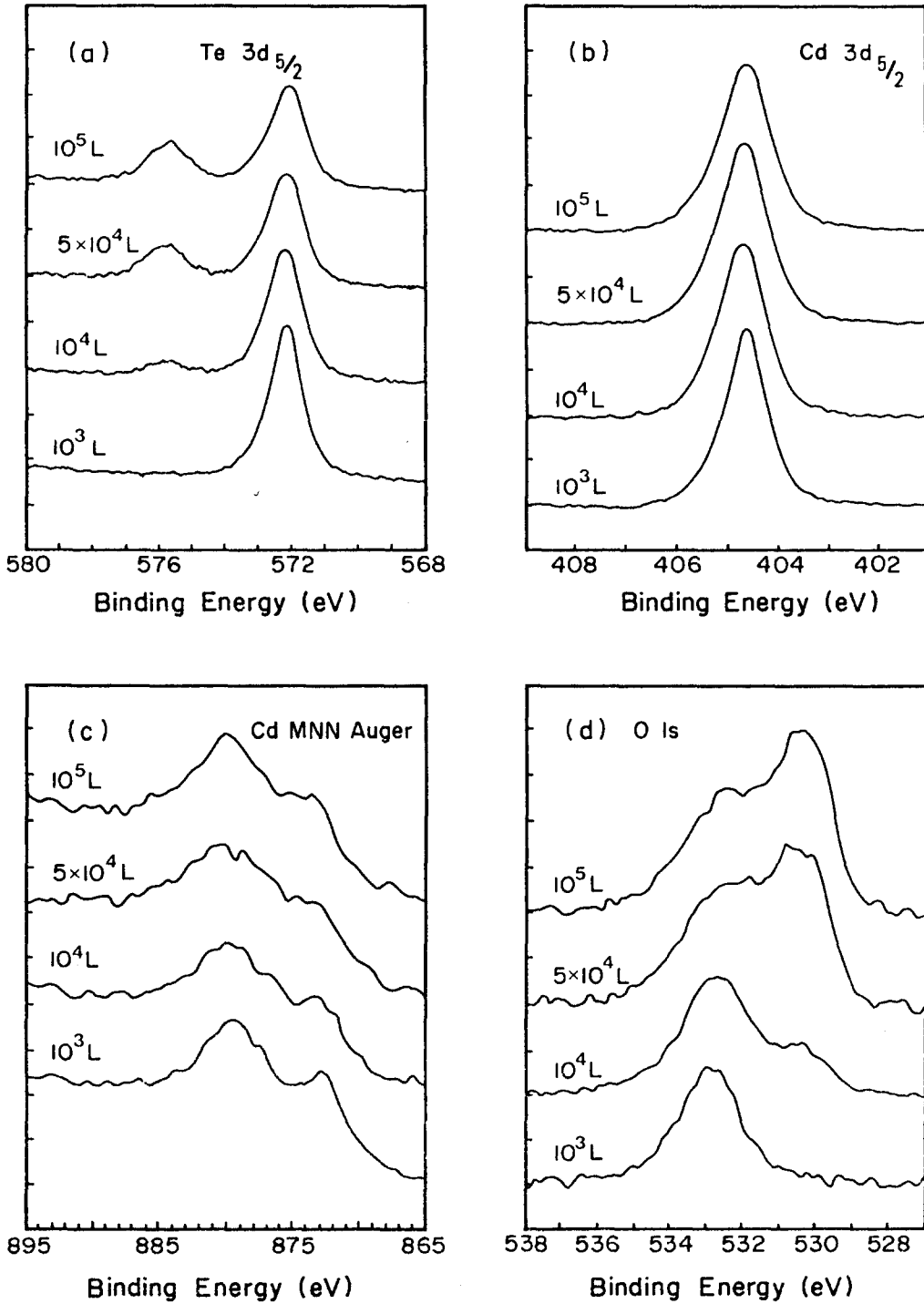


Fig. 1. 절개된 CdTe (110) 표면을 이온 게이지로 활성화시키면서 산소에 노출시켰을 때의 XPS 스펙트럼. (a) Te  $3d_{5/2}$  (b) Cd  $3d_{5/2}$  (c) Cd MNN 오제 (d) O 1s.

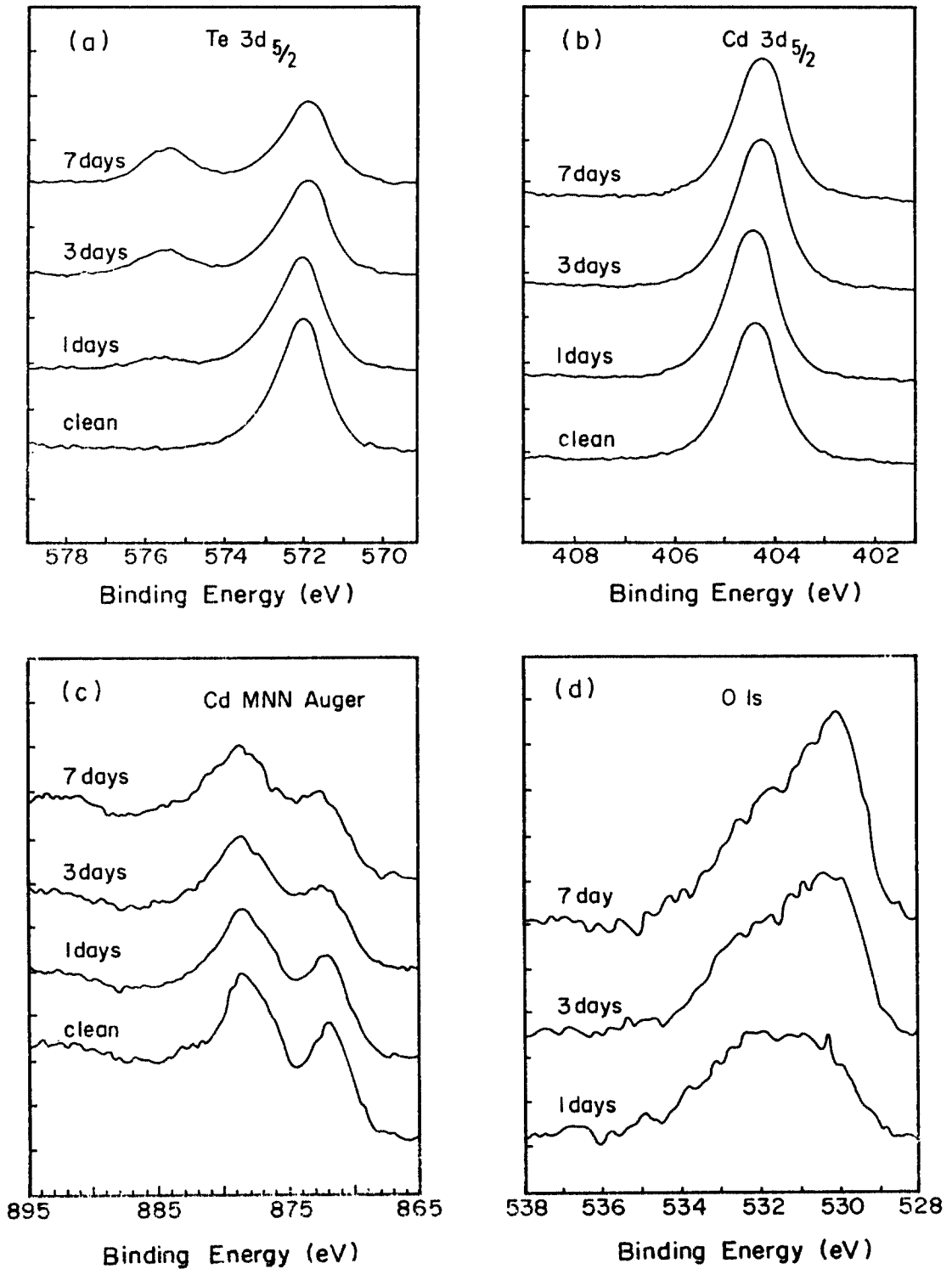


Fig. 2. 스퍼터링된 CdTe 표면을 공기 중에 방치시키면서 산화시켰을 때의 XPS 스펙트럼. (a) Te  $3d_{5/2}$  (b) Cd  $3d_{5/2}$  (c) Cd MNN 오제 (d) O 1s.

이로부터 Te 3d 스펙트럼의 뚜렷한 변화를 볼 수 있었다. 이때의 결과가 Fig. 1에 주어져 있다.

다음은 스퍼터링(sputtering)한 시료표면의 산화과정을 알아보기 위한 실험을 하였다. 시료를 실험장치에서 꺼내 표면을 사포로 밀고 메탄올로 에칭한 후, 다시 SPC에 넣어 2 keV의 Ar<sup>+</sup> 이온으로 스퍼터링하여 표면에 붙어 있는 산소나 다른 불순물들을 제거하여 깨끗하고 무질서한 표면을 얻었다. 이 시료를 공기 중에 꺼내 1, 3, 7일간 방치하면서 각각 XPS 스펙트럼을 얻었는데, 이 결과는 Fig. 2에 있다.

모든 스펙트럼에서 결합에너지는 절개된 CdTe의 Te 3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지를 572.5 eV로 하여 기준을 잡았다. 또한 절연체나 반도체의 경우에 광전효과에 의해 시료가 전자를 잃어버림으로써 생기는 대전효과(charging effect)는 스펙트럼 전체에서 관찰되지는 않았고, 이는 CdTe 시료가 도핑(doping)이 많이 되어 전기전도율이 좋기 때문인 것으로 보인다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 표면 페르미 준위의 이동

SPC에서 이온 게이지에 의한 영향이 없이 산소를 CdTe 표면에 노출시켰을 때, 별다른 변화는 보이지 않았으나 각각의 내각 전자의 에너지 준위가 전체적으로 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하고 있음을 보여 준다. 이온 게이지의 영향을 받은 경우는 이 이동이 보이지 않으나, 공기 중에서 산화시킨 경우에는 이 이동이 관찰되었다. 이 두 경우의 Te 3d<sub>5/2</sub> 피크의 이동이 Fig. 3에 주어져 있다.

이 내각 전자의 에너지 준위의 이동은 산소분자가 CdTe 표면에 붙으면서 생긴 새로운 표면상태에 의해 표면의 페르미 준위가 움직여서 생기는 것으로 생각할 수 있다. 표면의 페르미 준위와 덩어리의 페르미 준위는 일치해야 하므로 내각 전자의 에너지 준위가 낮은 결합에너지 쪽으로 움직였다는 것은 원래의 표면 페르미 준위가 낮아졌음을 의미한다. 절개된 면은 산화가 되지 않았음에도 불구하고 페르미 준위의 이동이 생겼는데, 스퍼터링된 면은 산화과정 중에 페르미 준위의 이동이 생겼다. 이는 절개된 면과 스퍼터링된 면의 표면상태가 다르거나 산화를 시킨 방법의 차이 때문인 것으로 생각된다. GaAs (110) 표면의

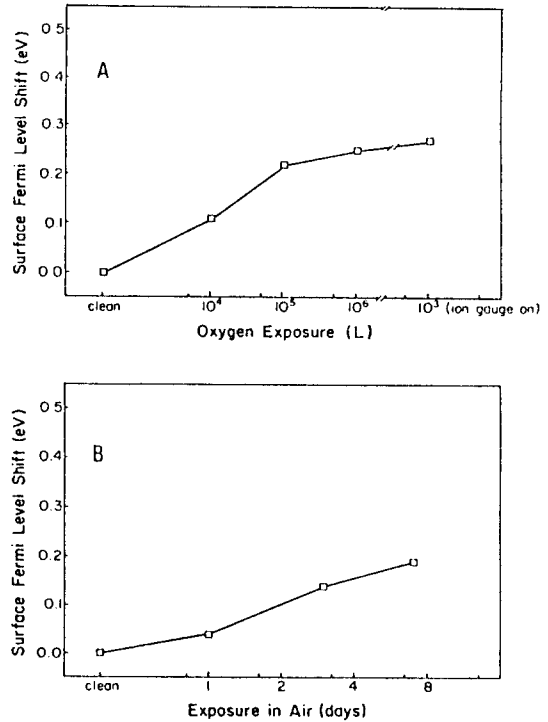


Fig. 3. 표면 페르미 준위의 이동. A. 절개된 CdTe (110) 표면 B. 스퍼터링된 CdTe 표면.

경우에도 접촉 전위(contact potential)를 직접 측정하여 적은 양의 산소의 노출에 대하여 Fig. 3과 비슷한 표면 페르미 준위의 이동을 관찰한 것이 보고되어 있다[10].

#### 3.2. Te 3d<sub>5/2</sub> 스펙트럼의 분석

Te 3d<sub>5/2</sub> 스펙트럼은 이온 게이지에 의해 활성화된 상태에서 산소의 노출에 따라 현저한 이동을 보이는 피크가 점점 커지는 것을 보여준다. 이 이동된 피크는 덩어리 피크로부터 3.65 eV 떨어져 있는데, 이 값은 잘 알려진 TeO<sub>2</sub> 또는 CdTeO<sub>3</sub>의 Te<sup>4+</sup> 피크와 비슷한 위치에 있어 이 둘 중의 하나로 판정할 수 있다.

CdTe와 CdTe 산화물 사이의 계면이 갑자기 변한다고 하고 CdTe와 CdTe 산화물에서의 전자의 평균 자유행로가 같다고 가정하면, 이 Te<sup>4+</sup> 피크의 크기로부터 산화물의 두께를 다음과 같은 식으로 근사하여 계산할 수 있다.

**Table 1.** CdTe 표면의 산화물의 두께.

(a) 절개된 표면 (여기된 산소에 노출), (b) 스퍼터링된 표면 (공기 중에 노출).

10 <sup>4</sup> L	5×10 <sup>4</sup> L	10 <sup>5</sup> L
2.2Å	5.7Å	6.8Å

(a)

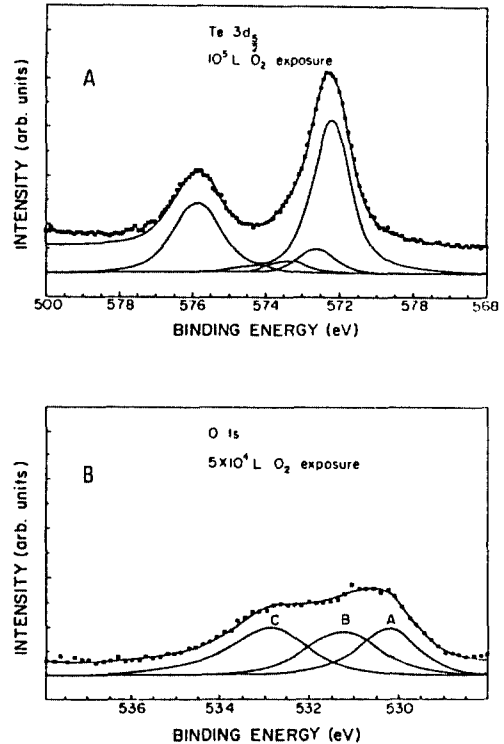
1일	3일	7일
1.6Å	4.2Å	6.3Å

(b)

$$\frac{T}{\lambda} = \ln\left(1 + \frac{I(\text{산화물})}{I(\text{덩어리})}\right)$$

여기서 T는 산화물의 두께, λ는 평균자유행로, I는 피크의 크기를 나타낸다. CdTe 시료에서 전자의 운동에너지가 670 eV 정도일 때의 평균자유행로가 약 19Å 정도이므로[11], 윗 식에서 CdTe 산화물의 두께를 계산할 수 있다. 그 결과가 Table 1에 주어졌다. 시료 표면의 점착계수(sticking coefficient)는 표면에 흡착된 기체의 양(L) 당 표면에 쌓인 기체의 두께(ML: mono layer)로 주어진다. CdTe 표면에 흡착된 산소의 양은, 이온 게이지에 의해 활성화된 산소의 경우에는 진공실의 압력에, 공기 중에 노출시킨 경우에는 대기 중의 산소 분압(약 760 torr×0.2)에 노출시간을 곱하면 된다. 그리고 표면에 쌓인 기체의 두께는 1 ML의 경우 보통 ~2Å의 두께를 보여줄 것이므로 Table 1에 보인 결과에서 점착계수를 계산하면 이온 게이지에 의해 활성화된 산소의 경우는 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> 정도이고 스퍼터링된 면을 공기 중에 노출시킨 경우는 10<sup>-13</sup>~10<sup>-14</sup> 정도임을 알 수 있다. 이는 활성화되지 않은 산소의 GaAs 표면의 점착계수가 10<sup>-9</sup> 정도임을 고려하면[2-4], CdTe 표면이 GaAs 표면보다 매우 안정되어 있음을 보여준다.

다음은 Te 3d<sub>5/2</sub> 피크를 곡선 맞추기한 것에 대해 살펴보자. XPS 스펙트럼의 피크는 로렌쯔 곡선을 가우스 곡선으로 컨벌루션(convolution)한 것으로, 로렌쯔 곡선의 폭은 내각 구멍(hole)의 수명에 의해, 가우스 곡선의 폭은 실험장치 및 시료의 상태에 의해 각각 결정된다. 시료가 균일하다고 하면 가우스 곡선의 폭은 실험장치에 의해 결정될 것이다. Mg Kα



**Fig. 4.** XPS 스펙트럼의 곡선 맞추기.  
A. Te 3d<sub>5/2</sub>, B. O 1s.

선의 폭이 0.7 eV이고 분석장치에 의한 폭이 FAT 방식에서 통과에너지가 10 eV일 때 0.21 eV로 주어지므로 전체 가우스 곡선의 폭은 0.73 eV가 된다. 가우스 곡선의 폭을 결정한 후에 로렌쯔 곡선의 폭은 절개된 CdTe 표면의 Te 피크를 곡선 맞추기 하여 0.76 eV를 얻었다. 10<sup>3</sup> L의 산소에 노출된 경우는 앞의 곡선을 가지고 하나의 피크로 잘 맞출 수 있었으나, 10<sup>4</sup> L의 경우에는 덩어리 피크에 높은 에너지 쪽으로 약간의 등성이(shoulder)가 존재하여 하나의 피크로는 잘 맞출 수 없었다. 5×10<sup>4</sup> L와 10<sup>5</sup> L의 경우에도 마찬가지였고, 결국 Fig. 4의 A와 같이 전부 네 개의 곡선으로 맞추었다. 덩어리 피크에 있는 세 개의 곡선은 로렌쯔 곡선과 가우스 곡선의 폭을 일정하게 하였고, 3.65 eV 이동된 피크는 가우스 곡선의 폭을 덩어리 피크보다 더 넓은 1.08 eV로 하였다. 그 이유는 산화과정이 CdTe 표면에서 균일하게 이루어지지 않기 때문인 것으로 생각된다.

먼저 이온 게이지에 의해 활성화시킨 산소에 의해

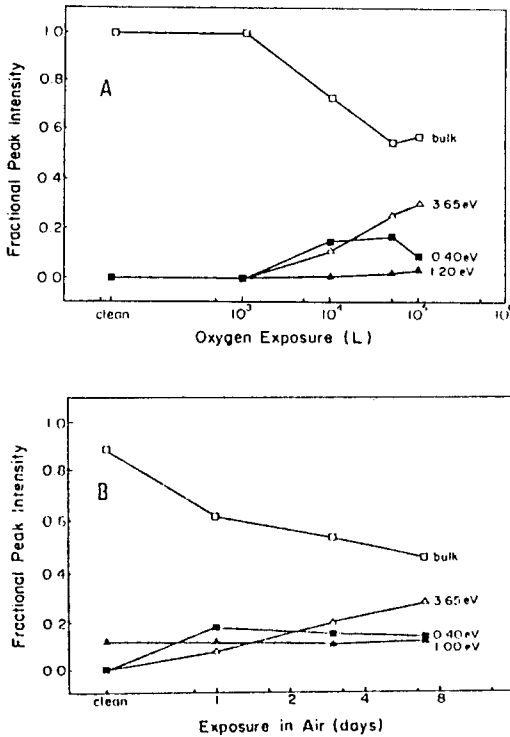


Fig. 5. 산소 노출에 따른 Te  $3d_{5/2}$  피크의 크기 변화.  
 A. 절개된 CdTe (110) 표면 (여기된 산소에 노출)  
 B. 스퍼터링된 CdTe 표면 (공기 중에 노출).

CdTe 표면이 산화된 경우를 보자. 덩어리 피크의 세 피크와 3.65 eV 이동된 산화물 피크의 산소 노출에 따른 크기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림을 보면 3.65, 1.2 eV 떨어진 피크는 산소의 노출에 따라 계속해서 증가하는 반면, 0.4 eV 떨어진 피크는 그 크기가 처음에는 증가하였다가  $10^5$  L에서는 오히려 떨어짐을 볼 수 있다. GaAs (110) 표면의 산화과정에 대해서도 이와 비슷한 결과가 얻어졌다[4].

버트니스(Bertness) 등의 설명에 의하면[4], 이 작은 이동을 보이는 피크는 산소와 결합해 있는 반도체 원자들로부터 나오는 것이 아니라, 산소와 결합하지는 않았지만 산소와 결합한 반도체 원자와 결합하고 있는 반도체 원자들로부터 나오는 것이다. 산소와 결합한 원자는  $Te^{2+}$ 라 생각할 수 있는데, 그러면 대개의 경우 산소원자 한 개와 결합한 원자의 내각 전자의 에너지 준위의 화학적 이동은 산소원자 두 개와 결합한 원자의 화학적 이동의 반 정도가 된다. 그러나 0.4 eV는 3.65 eV에 비해 그 값이 너무 작으

므로  $Te^{2+}$ 에서 나오는 피크로 보기 힘들다. 또한 산소와 결합한 원자라면 산소의 노출에 따라 그 크기가 계속 증가해야 하는데,  $10^5$  L에서는 오히려 그 크기가 상당히 감소하므로 산소와 결합하지 않은 원자들에 의한 것이라는 주장을 뒷받침한다. 이 작은 이동을 보이는 피크가 산소와 결합하지 않은 첫번째, 두번째 층의 원자들로부터 나온 것이라면 산소의 노출에 따른 크기 변화는 쉽게 설명할 수 있다. 처음 산화가 진행될 때에는 첫번째 층이 다 산화되지 않았으므로 첫번째 층과 두번째 층 모두가 이 피크에 기여를 하지만, 산화가 매우 진행되어 첫번째 층이 포화되면 첫번째 층은 이 피크에 기여를 하지 못하므로 피크의 크기가 줄어들게 된다.

1.2 eV 떨어진 피크는 그 크기가 매우 작기 때문에 피크의 위치나 크기가 정확한 것이라고 볼 수 없지만 피크의 존재는 확실한 것으로 보인다. 덩어리 피크로부터 떨어진 양을 볼 때,  $Te^{2+}$ 나  $Te^0$ 에 의해 생기는 것으로 생각할 수 있고, 그 크기가 작은 것으로 미루어 보아 절개된 표면의 상태가 좋지 않아서(스텝(step) 등) 생긴 것으로 보인다.

3.65 eV의 화학적 이동을 보이는 피크는 앞서 말한 바와 같이  $Te^{4+}$ 에 의한 것으로 산소의 노출에 따라 그 크기가 점점 증가한다. 그러나 이 Te 산화물 피크의 크기는 산소의 노출에 비례하여 증가하지는 않지만, Fig. 5의 A와 같이 로그 비율로 그린 그래프에서 비례하는 경향을 보인다. 산화과정의 초기에는 산소와 결합할 수 있는 Te 원자가 많으므로 반응속도가 빠른 반면, 산화가 이루어짐에 따라 산소와 결합할 수 있는 Te 원자의 수가 점점 줄어들어 반응속도가 점점 느려져 Fig. 5의 A와 같은 경향을 보이게 된다.

다음은 스퍼터링한 CdTe 표면을 공기 중에서 산화시킨 경우를 보자. 절개된 CdTe (110) 표면은 Cd : Te = 0.5 : 0.5의 성분비를 보여주므로 이를 기준으로 하여 스퍼터링된 CdTe 표면의 성분비를 계산해 보니, Cd : Te = 0.52 : 0.48로 스퍼터링의 선호도가 Cd이나 Te의 경우에 별로 차이가 없음을 알 수 있다. 그런데, Fig. 5의 B에서 나타난 것과 같이 스퍼터링된 표면의 Te  $3d$  피크가 한 개의 곡선으로는 맞출 수 없고 1.0 eV 떨어진 피크를 더 넣어야 했는데, 공기 중에 방치된 시간이 길어져도 그 크기가 거의 변하지 않는 것으로 볼 때 스퍼터링에 의해 Te 원소( $Te^0$ )나 다른

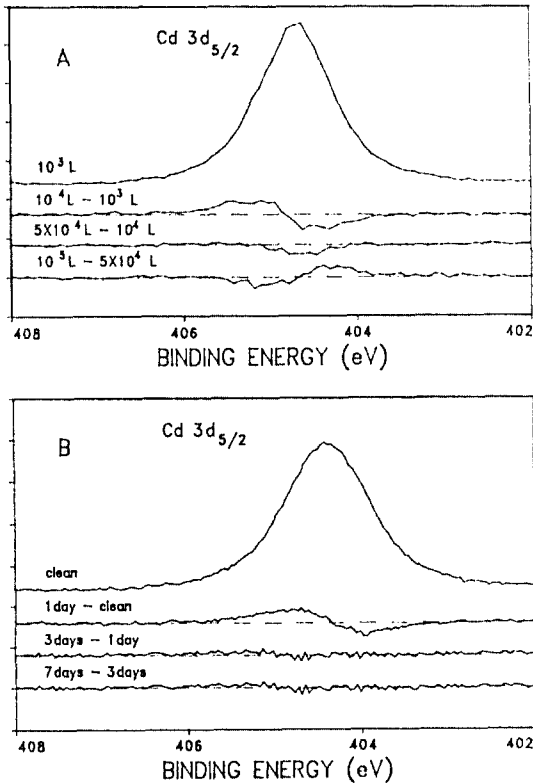


Fig. 6. Cd  $3d_{5/2}$  스펙트럼의 차이 곡선.  
A. 절개된 CdTe (110) 표면 (여기된 산소에 노출)  
B. 스퍼터링된 CdTe 표면 (공기 중에 노출).

안정된 상태의 Te이 형성된 것으로 생각된다. 스퍼터링된 표면의 경우에도 절개된 면과 같이 0.4 eV 정도 떨어진 피크로 곡선 맞추기할 수 있었는데, 절개된 면과 같은 현저한 변화를 보이지는 않고 산화 과정의 초기에는 증가하였다가 서서히 감소함을 보여준다. 그 이유로는 스퍼터링된 표면이 매우 무질서하여 산화가 상당히 진전된 후에도 산소와 결합하지 않은 반도체 원자들이 많이 존재하기 때문인 것으로 보인다.

### 3.3. Cd $3d_{5/2}$ 스펙트럼과 Cd MNN 오제 스펙트럼의 분석

Cd  $3d_{5/2}$  피크는 CdO의 경우 대개의 산화물의 경우와는 달리 CdTe의 경우보다 결합에너지가 약 1.0 eV 정도 작은 것으로 알려져 있고[12] CdTeO<sub>3</sub>의 경우에는 정확한 값은 모르나, 그 양이 매우 작은 것으로 알려져 있어 XPS 스펙트럼에서는 각각의 피

크들이 분해가 되지 않는다. 그런데, CdTeO<sub>3</sub>의 경우에는 Cd MNN 오제 스펙트럼에 뚜렷한 변화가 있는 반면, CdO인 경우에는 그렇지 않다는 것이 데이비스 등에 의해 알려졌다[7].

먼저 절개된 CdTe 표면에 대해서 살펴보자. Cd  $3d_{5/2}$  스펙트럼에 뚜렷한 변화는 볼 수 없으나, 피크의 폭이 약간 넓어지는 것이 보인다. 이를 곡선 맞추기에 의해 분석하기 위해 덩어리 피크 외에 한 개의 피크를 더 넣어 최소자승법에 의한 곡선 맞추기를 시도하였으나, 세 개의 스펙트럼에 대하여 일관성있게 맞추기 어려웠다. 이는 스펙트럼이 두 개의 피크 외에 다른 피크가 더 있다는 것을 보여준다. 세 개의 피크로 이를 분석하는 것은 임의성이 너무 많으므로 각 스펙트럼의 차이를 살펴보았다. Cd  $3d_{5/2}$  피크의 크기를 규격화(normalization)한 후, 각각의 산소의 노출 사이의 Cd  $3d_{5/2}$  피크들의 차이를 Fig. 6의 A에 보였다. 이를 보면, 높은 결합에너지 쪽은 처음에는 피크의 폭이 넓어지다가 나중에는 줄어드는 반면, 낮은 결합에너지 쪽은 이와 반대의 현상을 보여줌을 알 수 있다. Te  $3d_{5/2}$  피크의 경우처럼 높은 결합에너지 쪽의 피크가 늘어나는 것이, 산소와 결합하지는 않지만 산소와 결합한 Te 원자와 결합되어 있는 Cd 원자에서 나온 것으로 생각하면, 그 경향이 Te  $3d_{5/2}$  스펙트럼의 0.4 eV 떨어진 피크와 비슷한 양상을 보임을 알 수 있다.

Cd MNN 오제 스펙트럼을 보면, 산소의 노출에 따라 M<sub>5</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub>와 M<sub>4</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub>의 높은 결합에너지 쪽에 크기가 증가하는 부분을 볼 수 있는데, 이는 데이비스 등[7]에 의해 밝혀진 것과 같이 CdTeO<sub>3</sub>나 그와 유사한 형태의 화합물의 형성에 의한 것으로 생각된다.

스퍼터링된 표면의 Cd  $3d_{5/2}$  스펙트럼과 Cd MNN 오제 스펙트럼도 절개된 표면과 비슷한 양상을 보임을 Fig. 2와 Fig. 6의 B에서 알 수 있다.

### 3.4. O 1s 스펙트럼의 분석

산소의 1s 스펙트럼은 CdTe 표면에 화학결합된 산소, 물리적으로 부착된 산소, 시료 받침대에 붙어 있는 산소 등으로 인해 매우 복잡한 형태를 보여주며, 또한 산소의 원자민감도(atomic sensitivity factor)가 Te이나 Cd에 비해 매우 작아 좋은 스펙트럼을 얻기가 힘들다. 그러나, 얻어진 스펙트럼으로부터 Fig. 4의 B와 같이 3~4개의 곡선으로 맞출 수 있었다. 그림에서 보듯이 계산된 곡선과 스펙트럼 사이에 차이가



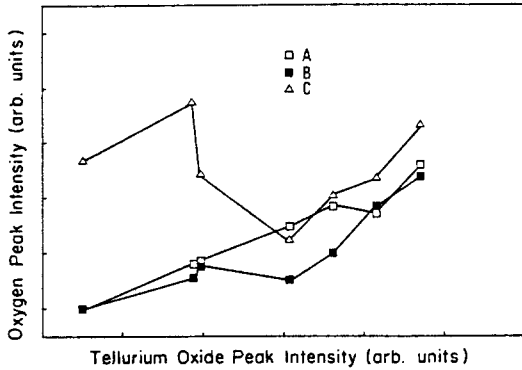


Fig. 7. Te 산화물의 3d<sub>5/2</sub> 피크의 크기와 산소 1s 피크와 크기비교.

많아 로렌츠 곡선이나 가우스 곡선의 폭을 정확히 맞추는 것이 의미가 없으므로 각각의 폭의 크기를 적당히 조절하였다. Fig. 7은 이로부터 얻어진 산소의 피크 A, B, C 등의 크기와 Te 산화물의 3d<sub>5/2</sub> 피크의 크기를 비교한 것이다. 이를 보면 A 피크가 Te 산화물 피크의 크기와 좋은 선형관계가 있음을 알 수 있다. 이로부터 A 피크가 Te 원자와 결합한 산소원자로부터 나오는 것으로 생각할 수 있다. Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 표면을 공기중에 방치하거나, 플라즈마 산소를 이용하거나, 양극처리(anodization)에 의해 형성된 산화막의 산소 1s 스펙트럼을 분석할 때에도 이와 비슷한 결합에너지(530.3 eV)의 피크를 Te 원자와 결합한 산소로 판정할 예가 있다[13].

시료에서 나오는 각각의 원소의 피크의 크기 I는 내각 전자의 광이온화 단면적 σ, 그 원소의 단위 부피당 개수 N, 시료 내에서의 전자의 평균자유행로 λ, 전자가 분석장치를 지날 때의 투과율 T 등에 비례한다 [12]. 평균자유행로나 분석장치의 투과율 등은 시료나 실험장치에 많이 의존하는 것으로 정확한 식은 없으나, 평균자유행로의 경우 많은 실험 데이터로부터 운동에너지가 큰 전자의 평균자유행로는 운동에너지의 제곱근에 비례하는 경향이 있음이 알려져 있다 [14]. 또한 분석장치의 투과율은 대략 전자의 운동 에너지에 반비례하는 것으로 알려져 있다[12]. 이로부터 A와 B원소의 성분비를 계산할 수 있는 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{I_B \sigma_A E_B^{1/2}}{I_A \sigma_B E_A^{1/2}}$$

Table 2. Te 산화물과 CdTe 표면에 결합된 산소의 비율

(a) 절개된 표면 (여기된 산소에 노출), (b) 스퍼터링된 표면 (공기 중에 노출).

10 <sup>4</sup> L	5×10 <sup>4</sup> L	10 <sup>5</sup> L
2.3	1.7	2.4

(a)

1일	3일	7일
2.3	2.3	2.2

(b)

절개된 CdTe 표면의 Cd 3d<sub>5/2</sub> 피크와 Te 3d<sub>5/2</sub> 피크에 대해 윗 식을 적용한 결과, Cd : Te=0.59 : 0.41로 각각의 원소에 대해 18%의 오차를 보여주었다. 이 오차는 산소 1s 피크와 Te 산화물 피크의 경우에는 상당히 줄어들 것이라고 생각되는데, 그 이유는 윗 식에서 가장 많은 오차를 주는 부분이 전자의 운동 에너지와 관련된 곳인데, 산소 1s 전자의 운동에너지는 719 eV, Te 산화물의 3d<sub>5/2</sub> 전자의 운동에너지는 674 eV로, Cd 3d 전자와 같이 큰 차이를 주지 않기 때문이다. Mg Kα선에 대한 광이온화 단면적은 산소 1s 전자가 0.063이고, Te 3d 전자는 0.672이며[15], Te 3d<sub>3/2</sub> 피크의 크기를 고려하지 않으므로 Te의 단면적에 0.6을 곱해야 한다. 또한 분석장치에서의 통과에너지가 산소의 경우는 22 eV이고 Te의 경우는 10 eV였으므로 그것에 대한 보정값 0.578을(이 보정값은 통과에너지가 10 eV, 22 eV일 때의 Te 3d<sub>5/2</sub> 피크의 크기를 각각 구하여 얻었다) 산소의 크기에 곱해야 한다. 이로부터 윗 식을 이용하여 계산한 산소와 Te 산화물의 성분비를 각각의 산소 노출에 대하여 Table 2에 나타내었다. 이 분석으로부터 Te 원자 한 개당 산소원자가 약 두 개 정도 결합되어 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

이상의 논의에서 다음과 같은 CdTe (110) 표면의 산화과정의 초기단계에 대한 모형을 생각할 수 있다. 먼저, Te 3d 스펙트럼과 산소 1s 스펙트럼으로부터 Te 원자 한 개당 두 개 정도의 산소가 결합하여 Te 원자는 +4가의 이온이 된다는 것을 알 수 있다. 그

러나, 이 산화물은  $\text{TeO}_2$  덩어리와 같은 상(phase)은 아니며, 이  $\text{TeO}_2$  형태의 산화물은 첫번째 층이나 두번째 층의 Cd 원자와 결합되어 있다. 이는 Cd MNN 오제 스펙트럼으로부터 알 수 있다. 즉, CdTe 표면의 산화물은 그 초기단계에서  $\text{CdTeO}_2$ 와 비슷한 형태로 형성된다.

이 연구는 한국과학재단 목적기초연구비(91)에 의해 지원되었음을 감사하게 생각합니다.

### 참고문헌

1. C. B. Duke, A. Paton, W. K. Ford, A. Kahn, and G. Scott, *Phys. Rev.* **B24**, 3310 (1980).
2. P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner, and W. Spicer, *Phys. Rev.* **B18**, 2792 (1978).
3. C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. R. Skeath, and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **B25**, 4045 (1982).
4. K. A. Bertness, J.-J. Yeh, D. J. Friedman, P. H. Mahowald, A. K. Wahi, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **B38**, 5406 (1988-1).
5. J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 317 (1970).
6. A. Ebina, K. Asano, and T. Takahashi, *Phys. Rev.* **B22**, 1980 (1980).
7. G. D. Davis, T. S. Sun, S. P. Buchner, and N. E. Byer, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 472 (1981).
8. S. S. Choi and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 1198 (1988).
9. J. A. Silberman, Ph. D. thesis, Stanford University (1986).
10. A. Ismail, J. M. Palau, and L. Lassabatere, *J. Appl. Phys.* **60**, 1730 (1986).
11. J. Szajman, R. C. G. Leckey, J. Liesegang, and J. G. Jenkin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 323 (1980).
12. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons (1983).
13. D. R. Rhiger and R. E. Kvass, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 168 (1982).
14. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
15. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , Stanford University (1985).