



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA

RAZVOJ NEHLAĐENOG INFRACRVENOG DETEKTORA NA BAZI OLOVO SELENIDA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: prof. dr Vladimir V. Srdić

Kandidat: Jovana Stanojev

Novi Sad, 2020. godine

UNIVERZITET U NOVOM SADU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
НАЗИВ ФАКУЛТЕТА Технолошки факултет Нови Сад

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Jovana Stanojev
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor
Naslov rada: NR	Razvoj nehlađenog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida
Jezik publikacije: JP	Srpski
Jezik izvoda: JI	srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2020
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	(broj poglavlja / stranica / slika / grafikona / referenci / priloga) 7 poglavlja / 126 stranica / 98 slika / 9 tabela / 108 referenci
Naučna oblast: NO	Tehničko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Olovo selenid, infracrveni detektori, poluprovodnik p-n tipa, višeslojne ugljenične nanocevi, tehnika sloj-po-sloj
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakluteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	Razvoj infracrvenih detektora je bitan zbog primene u vojnoj industriji (detekcija letelica i laserskog zračenja), kao i kod molekularne spektroskopije, analize gasova, detekcije eksploziva, pesticida, analize hrane, analize lekova itd. Halkogenidi olova, u čiju grupu spada i olovo selenid (PbSe), predstavljaju poluprovodnike IV-VI grupe sa uskom energijom zabranjene zone, koja za PbSe iznosi 0,27 eV na sobnoj temperaturi, što odgovara talasnoj dužini 4,8 μm. Zbog navedenog, ali i drugih posebno3sti (visoka detektivnost na sobnoj temperaturi, relativno jednostavna tehnologija izrade itd), olovo selenid je jedan od dominantnih materijala za razvoj nehlađenog infracrvenog detektora, koji radi u srednjoj oblasti infracrvenog zračenja od 1 do 5 μm. U tehnologiji izrade detektora danas preovlađuju strukture polikristalnih filmova. Metode za izradu polikristalnih filmova na bazi olovo selenida su termičko naparavanje i hemijska depozicija. Nezavisno od procesa dobijanja, film PbSe mora da se termički tretira u kontrolisanoj atmosferi kiseonika ili kiseonika i halogena da bi postao osetljiv na infracrveno zračenje. Dakle, performanse detektora su usko povezane sa parametrima sinteze i termičkog procesiranja kao što su: veličina kristalita, morfologija, fazni sastav, temperatura i atmosfera termičkog tretmana itd.

	<p>Komercijalno dostupni infracrveni detektori na bazi olovo selenida su uglavnom fotoprovodni infracrveni detektori. Cilj ove doktorske disertacije je zapravo razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida, koji poseduje p-n homospoj. Upotrebom impulsnog izvora svetlosti, kao što su laser ili ksenonska lampa, dolazi do formiranja temperaturnog gradijenta duž poprečnog preseka polikristalnog filma olovo selenida, gde se na površini dostiže temperatura potrebna za senzitivaciju i difuziju kiseonika, dok površina koja je vezana za supstrat ostaje na sobnoj temperaturi.</p> <p>Paralelno su procesirani fotoprovodni i fotonaponski detektori na bazi olovo selenida. Strukturna, morfološka i električna karakterizacija su vršene u cilju poređenja različitih procesa senzitivacije.</p> <p>Predložena nova struktura je „sendvič“ struktura sa olovo selenidnim aktivnim filmom između kolektorskih elektroda. Ovakva lateralna struktura ima potencijal da bude bolji izbor od standardno koiršćene podužne strukture, koja se koristi u fotoprovodnim infracrvenim detektorima.</p> <p>Drugi deo ove doktorske disertacije je bio fokusiran na razvoj elektrode na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi, koja je transparentna u srednjem IC opsegu. Jednostavnom i ekonomski isplativom tehnikom sloj-po-sloj su procesirani tanki filmovi višeslojnih ugljeničnih nanocevi i polietilen imina. Ispitivan je uticaj debljine filmova na transparentnost u srednjem infracrvenom opsegu i na otpornost. Dobijeni su filmovi transparentnosti oko 70% u srednjem infracrvenom opsegu. Naredni korak će biti nanošenje transparentnih elektroda na filmove olovo selenida u kojima je formiran p-n spoj duž poprečnog preseka. Finalno će svi uzorci biti podvrgnuti strukturnoj i funkcionalnoj karakterizaciji.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	02.07.2018.
Datum odbrane: DO	

<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>predsednik: dr Željka Cvejić, redovni profesor, Prirodno- matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član/mentor: dr Vladimir V. Srđić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Marija Milanović, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Ivan Stijepović, naučni saradnik, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Branimir Bajac, naučni saradnik, Institut BioSens, Novi Sad</p>
---	---

University of Novi Sad
Faculty
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Jovana Stanojev
Mentor: MN	Dr Vladimir V. Srđić, full professor

Title: TI	Development of uncooled infrared detector based on lead selenide
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	eng. / srp.
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2020
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	7 chapters / 137 pages / 98 figures / 9 tables/ 108 references
Scientific field SF	Chemical-Technological sciences
Scientific discipline SD	Material science
Subject, Key words SKW	Lead selenide, infrared detectors, semiconductor p-n type, multilayered carbon nanotubes, layer-by-layer technique
UC	
Holding data: HD	Library of faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Note: N	None
Abstract: AB	Development of the infrared detectors is essential for military purposes (aircraft detection and laser detection), as well as for molecular spectroscopy, gas analysis, explosive detection, pesticide detection, food and drugs analysis etc. Lead chalcogenides, such as lead selenide (PbSe), are in the group

of IV-VI semiconductors with narrow bandgap, that is 0,27 eV for PbSe at room temperature, which corresponds to wavelength 4,8 μm . Considering everything mentioned above and some other features (high detectivity at room temperature, easy processing technology etc.), lead selenide is one of the dominant materials for development of uncooled infrared detectors, operating in the mid-infrared range from 1 to 5 μm . In the detector manufacturing technology prevail structures such as polycrystalline films. Methods for synthesis of polycrystalline films based on lead selenide are thermal evaporation and chemical deposition. After the synthesis, PbSe film needs to be thermally treated in controlled oxygen atmosphere or mixture of oxygen and chalogen in order to become infrared sensitive. Therefore, detector performances are tightly connected with synthesis parameters and thermal processing such as: grain size, morphology, phase composition, temperature and atmosphere of the thermal treatment etc.

Commercially available lead selenide based infrared detectors are usually photoconductive infrared detectors. The goal of this PhD thesis is actually the development of the photovoltaic infrared detector based on lead selenide, that has p-n homojunction. Using pulsed source of the electromagnetic radiation, such as laser or xenon lamp, thermal gradient will form across the cross section of the polycrystalline lead selenide film, where surface reaches the temperature necessary for the thermal treatment and oxygen difusion, while the surface connected to the substrates remains at the room temperature.

In this thesis in paralell were developed both photoconductive and photovoltaic detectors based on lead selenide. Structural, morphological and electrical characterization were used for comparison of different processing techniques. New proposed "sandwich" structure consists of lead selenide film in the middle of collector electrodes. This lateral structure has a potential to be a better

	<p>choice in comparison to longitudinal structure, used for photoconductive infrared detectors.</p> <p>Second part of this PhD thesis was focused on development of the electrode based on multi-walled carbon nanotubes, transparent in the mid-infrared range. Layer-by-layer technique that is simple and low-cost was used for processing of the thin films based on multi-walled carbon nanotubes and polyethyleneimine. Influence of the film thickness on the transparency in the mid-infrared range and sheet resistance was examined. Processed films had 70% transparency in the mid-infrared range. Next step will be deposition of the transparent electrode onto the lead selenide films made with p-n homojunction. Finally, all samples will be characterized for their structural and functional properties.</p>
Accepted on Senate on: AS	02.07.2018.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>president: dr Željka Cvejić, full professor, Faculty of Natural Sciences, University of Novi Sad</p> <p>membet/mentor: dr Vladimir V. Srdić, full professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: dr Marija Milanović, assistant professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: dr Ivan Stijepović, research fellow, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: dr Branimir Bajac, research fellow, BioSense Institute, Novi Sad</p>



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA

Razvoj nehlađenog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Vladimir V. Srdić

Kandidat:
Jovana Stanojev

Novi Sad, 2020.

Sadržaj

Slike.....	iv
Tabele.....	viii
Izvod.....	ix
Abstract	xi
1. Uvod	1
2. Teorijski deo.....	5
2.1 Istorija razvoja infracrvenih detektora.....	5
2.2 Podela infracrvenih detektora.....	7
2.3 Fizika infracrvenih detektora.....	9
2.4 Fotoprovodljivost i mehanizmi rekombinacije infracrvenih detektora	14
2.5 Olovo halkogenidi	19
2.6 Olovo selenid.....	21
2.6.1 Sinteza olovo selenidnih filmova.....	22
2.7 Senzitivizacija olovo selenida.....	24
2.8 Nove metode pripreme olovo selenidnih filmova za fotodetektore.....	31
2.8.1 Ksenonska lampa	36
2.8.2 Laser.....	37
2.9 Razvoj transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi.....	38
2.9.1 Ugljenične nanocevi.....	39
2.9.2 Sloj-po-sloj tehnika	40
2.10. Razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida.....	42
3. Materijali i metode	43
3.1 Sinteza	43
3.2 Metode karakterizacije.....	44
3.2.1 Strukturna karakterizacija	45
3.2.2 Morfološka karakterizacija	47
3.2.3 Optička karakterizacija	48
3.2.4 Električna karakterizacija.....	49
3.3 Elektrode.....	50
3.4 Komora za termičko naparavanje	51
3.5 Postavka za senzitivizaciju olovo selenidnih filmova pomoću ksenonske lampe	52

3.6 Matematičko modelovanje i simulacije	53
4. Eksperimentalni deo	54
4.1 Priprema olovo selenidnog filma.....	55
4.2 Senzitivizacija.....	60
4.3 Priprema transparentne elektrode	67
4.3.1 Elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi	67
4.3.2 Elektrode na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a	70
5. Rezultati i diskusija	72
5.1 Olovo selenid – standardna senzitivizacija.....	72
5.1.1 Strukturna karakterizacija	73
5.1.2 Morfološka karakterizacija	78
5.1.3 Električna karakterizacija.....	83
5.2 Olovo selenid – senzitivizacija impulsnim izvorom svetlosti	88
5.2.1 COMSOL simulacije	89
5.2.2 Strukturna karakterizacija	92
5.2.3 Morfološka karakterizacija	95
5.2.4 Električna karakterizacija.....	98
5.3 Transparentna elektroda.....	102
5.3.1 Karakterizacija elektroda na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi	102
5.3.2 Karakterizacija elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a	104
Strukturna karakterizacija	104
Morfološka karakterizacija	105
Optička karakterizacija	107
Električna karakterizacija.....	109
6. Zaključci.....	111
7. Reference.....	115

Slike

Slika 1. 1 Prikaz talasnih dužina na kojima dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja za određene organske funkcionalne grupe.....	2
Slika 1. 2 Šematski prikaz infracrvenog spektrofotometra	3
Slika 1. 3 Zavisnost energije zračenja crnog tela od temperature	3
Slika 2. 1 Izgled komercijalno dostupnih infracrvenih detektora.....	7
Slika 2. 2 Šematski prikaz fotodetektora.....	8
Slika 2. 3 Pregled infracrvenih detektora različitih detektivnosti [13].....	12
Slika 2. 4 Relativni spektralni odzivi za fotonske i termalne detektore sa: a) konstantnom snagom upadnog zračenja; b) fotonskim fluksom.....	13
Slika 2. 5 Šematski prikaz fotodiode [18].....	15
Slika 2. 6 Mehanizmi rekombinacije u olovo selenidu	18
Slika 2. 7 Mineral galena.....	20
Slika 2. 8 Kristalna rešetka PbSe	21
Slika 2. 9 Šematski prikaz procesa hemijske depozicije olovo selenida.....	23
Slika 2. 10 Šematski prikaz procesa termičkog naparavanja u komori pod vakuumom.....	24
Slika 2. 11 Šematski prikaz PbSe/PbO heter- spojeva, po drugom modelu [53].....	26
Slika 2. 12 Šematski prikaz modela razdvajanja nosilaca naelektrisanja u PbSe, a) predložen model; b) model polikristalnog PbSe koji je korišćen u simulacijama, gde jedna sfera predstavlja jedno zrno; c) model jednog zrna PbSe, gde je D prečnik sfere, R_0 je radijus sfere, d_p je veličina p-regiona, a d_n n-regiona, a $D=d_p + 2d_n$ [56]	27
Slika 2. 13 HRTEM mikrografi uzoraka olovo selenida pre procesa senzitivacije (gore levo), nakon procesa senzitivacije u trajanju od 1 h (gore desno), nakon procesa senzitivacije u trajanju od 2 h (dole levo) i nakon procesa senzitivacije u trajanju od 3 h (dole desno) [57]..	29
Slika 2. 14 U/I krive filma PbSe senzitivovanog 1 h (a), 2 h (b) i 3 h (c) [57]	30
Slika 2. 15 Šematski prikaz fotoprovodnih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida, jezgro-omotač strukture.....	32
Slika 2. 16 Izgled fotonaponskog detektora sa p-n spojem obrazovanim epitaksijom [64].....	33
Slika 2. 17 Šematski prikaz fotonaponskog detektora sa p-n hetero-spojem [65].....	34
Slika 2. 18 Predlog fotonaponskog infracrvenog detektora sa p-n hetero-spojem [65].....	34
Slika 2. 19 Šematski prikaz fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida sa p-n homo-spojem, koji je razvijen u okviru ove teze.....	35
Slika 2. 20 Šematski prikaz n-sloja u fotonaponskom infracrvenom detektoru, detalj sa slike 2.19	35
Slika 2. 21 Promena temperature sa debljinom filma kod uzoraka podvrgnutih fotonskom sinterovanju [72]	37
Slika 2. 22 Šematski prikaz formiranja ugljeničnih nanocevi [96]	40
Slika 2. 23 Izgled ugljeničnih nanocevi u zavisnosti od broja slojeva [97]	40
Slika 2. 24 Šematski prikaz tehnike sloj-po-sloj [102]	41
Slika 3. 1 Uređaj Rigaku MiniFlex 600.....	46
Slika 3. 2 DXRTM Raman Microscope firme Thermo Fisher Scientific	47

Slika 3. 3 Uređaji za optičku karakterizaciju, a) UV/Vis spektrofotometar; b) FTIR	48
Slika 3. 4 Uređaj za električna merenja.....	49
Slika 3. 5 Uređaj za Hall merenja.....	49
Slika 3. 6 Mikropozicioneri, a) izgled celog mikropozicionera; b) izgled igle mikropozicionera.....	50
Slika 3. 7 Mikroprobe koje su napravljene na Institutu BioSens	51
Slika 3. 8 Komora za termičko napažavanje olovo selenida, a) zatvorena komora; b) otvorena komora, gde se vidi grejač koji se koristi za zagrevanje supstrata.....	52
Slika 3. 9 Ksenonska lampa	52
Slika 3. 10 Postavka eksperimenata za senzitivizaciju uzoraka olovo selenida pomoću ksenonske lampe, a) ksenonska lampa je isključena; b) ksenonska lampa je uključena.....	53
Slika 4. 1 Čančić sa komadićima olovo selenida, pogled od gore.....	56
Slika 4. 2 Uzorci olovo selenidnih filmova na silicijumskom supstratu, sa koplarnim elektrodama	57
Slika 4. 3 Maske od Kaptona, za napažavanje olovo selenida	57
Slika 4. 4 Maske na silicijumskom supstratu, napravljene klasičnim foto-postupkom; a) dizajn sa koplarnim elektrodama, b) dizajn sa „sendvič“ strukturom	57
Slika 4. 5 Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa koplarnim elektrodama, a) pogled sa strane; b) pogled od gore.....	59
Slika 4. 6 Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa zlatnim elektrodama „sendvič struktura“, a) pogled sa strane; b) pogled od gore.....	59
Slika 4. 7 Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa donjom zlatnom elektrodom i gornjom transparentnom elektrodom PEI-MWCNT, „sendvič struktura“, a) pogled sa strane; b) pogled od gore.....	59
Slika 4. 8. Cevna peć za termičku senzitivizaciju uzoraka olovo selenida	60
Slika 4. 9 Jod u čvrstom agregatnom stanju.....	62
Slika 4. 10 Uzorak PbSe-I2 koji je nagrižen jodom.....	62
Slika 4. 11 Uzorak PbSe-I4, nakon tretmana u atmosferi joda i kiseonika.....	63
Slika 4. 12 Šematski prikaz laserskog snopa, koji ozračuje neku površinu, a) laserski snop je u fokusu na površini uzorka; b) fokus laserskog snopa je iznad površine uzorka	65
Slika 4. 13 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-L1, nakon tretmana sa fokusiranim laserskim snopom.....	65
Slika 4. 14 Šematski prikaz dva načina koji su korišćeni za tretman laserom, a) fokusirani laserski snop; b) defokusirani laserski snop.....	66
Slika 4. 15 Modifikovane ugljenične nanocevi, a) karboksilne ugljenične nanocevi; b) amino ugljenične nanocevi.....	67
Slika 4. 16 Strukturne formule polielektrolita, a) polietilen imin (PEI); b) 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTES)	68
Slika 4. 17 Šematski prikaz procedure deponovanja ugljeničnih nanocevi na supstrat, tehnikom sloj-po-sloj.....	69
Slika 4. 18 Šematski prikaz elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi	69
Slika 4. 19 Šematski prikaz elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a	71
Slika 5. 1 Difraktogram uzorka PbSe-1.....	74

Slika 5. 2 Difraktogram uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta.....	75
Slika 5. 3 Difraktogram uzorka PbSe-3 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 60 minuta.....	75
Slika 5. 4 Difraktogram uzorka PbSe-I3 nakon termičkog tretmana u atmosferi joda i kiseonika.....	77
Slika 5. 5 Difraktogram uzorka PbSe-I4 nakon termičkog tretmana u atmosferi joda i kiseonika.....	78
Slika 5. 6 AFM topografija uzorka PbSe-1 pre procesa senzitivacije; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz.....	79
Slika 5. 7 AFM topografija uzorka PbSe-2 nakon nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz.....	79
Slika 5. 8 AFM topografija uzorka PbSe-3 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 60 minuta; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz.....	80
Slika 5. 9 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta.....	80
Slika 5. 10 SEM mikrograf poprečnog preseka uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta.....	81
Slika 5. 11 SEM mikrograf i EDS analiza površine uzorka PbSe-I3.....	82
Slika 5. 12 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-I4.....	82
Slika 5. 13 SEM mikrograf i EDS analiza površine uzorka PbSe-I4.....	82
Slika 5. 14 U/I zavisnost uzorka PbSe-1; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja.....	84
Slika 5. 15 Grafik U/I zavisnosti uzoraka PbSe-1, PbSe-7, PbSe-8 i PbSe-6.....	85
Slika 5. 16 U/I karakteristika uzorka PbSe-7 koji je termički tretiran na 300 °C u trajanju od 3h; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja.....	87
Slika 5. 17 U/I karakteristika uzorka PbSe-8 koji je termički tretiran na 400 °C u trajanju od 3h; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja.....	87
Slika 5. 18 U/I karakteristika uzorka PbSe-I4; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja.....	88
Slika 5. 19 Modelovani prikaz interakcije laserskog snopa sa površinom olovo selenidnog filma, a) kada je laser u fokusu na površini uzorka; b) kada je fokus lasera ispod površine uzorka.....	90
Slika 5. 20 Grafik vremenske zavisnosti promene temperatura na površini uzorka olovo selenida tokom tretmana sa fokusiranim laserom (plava linija) i tokom tretmana sa defokusiranim laserom (crvena linija).....	90
Slika 5. 21 Grafik promene temperature na površini uzorka olovo selenidnog filma tokom tretmana sa defokusiranim laserom u periodu od 6 minuta.....	91
Slika 5. 22 Profil temperature u filmu PbSe koji se formira tokom tretmana defokusiranim laserom.....	92
Slika 5. 23 Difraktogram uzorka PbSe-Xe1 ozračivanog ksenonskom lampom.....	93
Slika 5. 24 Difraktogram uzorka PbSe-L3.....	94
Slika 5. 25 Difraktogram uzorka PbSe-L5.....	94
Slika 5. 26 AFM topografija uzorka PbSe-L3; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz.....	95
Slika 5. 27 AFM topografija uzorka PbSe-L5; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz.....	96

Slika 5. 28 SEM mikrograf; a) poprečnog preseka uzorka PbSe-L3, b) poprečnog preseka uzorka PbSe-L5	97
Slika 5. 29 EDS analiza uzorka PbSe-L3	98
Slika 5. 30 U/I karakteristika uzorka olovo selenida ozračivanog ksenonskom lampom PbSe-Xe1; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja	99
Slika 5. 31 U/I karakteristika uzorka olovo selenida ozračivanog ksenonskom lampom PbSe-Xe2; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon ozračivanja ksenonskom lampom.....	99
Slika 5. 32 U/I karakteristika uzorka PbSe-L2; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja.....	100
Slika 5. 33 U/I karakteristika uzorka PbSe-L4; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja.....	101
Slika 5. 34 U/I karakteristika uzorka PbSe-L5; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja.....	101
Slika 5. 35 Raman spektar uzorka elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi	102
Slika 5. 36 Analiza površine uzorka KAGAG; a) SEM mikrograf površine uzorka KAGAG, b) AFM topografija uzorka KAGAG	103
Slika 5. 37 Transmisioni spektar uzorka KAGAG u Vis, NIR i IR spektru	104
Slika 5. 38 Raman spektar uzorka PEI-MWCNT	105
Slika 5. 39 SEM i TEM mikrofotografije uzoraka PEI-MWCNT(2) i PEI-MWCNT(4); a) SEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT(4), b) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (4), c) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (2), d) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (2), detalj sa slike 5.41 c)	106
Slika 5. 40 UV/Vis transmisioni spektar uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6).....	108
Slika 5. 41 FTIR transmisioni spektar uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6).....	109
Slika 5. 42 U/I karakteristika uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6)	110

Tabele

Tabela 2. 1 Podela infracrvenih detektora.....	9
Tabela 4. 1 Tabelarni prikaz uzoraka filmova PbSe koji su tretirani na povišenoj temperaturi u atmosferi kiseonika, u različitim vremenskim intervalima	61
Tabela 4. 2 Tabelarni prikaz uzoraka filmova PbSe koji su tretirani u atmosferi joda, a zatim u atmosferi kiseonika.	63
Tabela 4. 3. Tabelarni prikaz uzoraka olovo selenidnih filmova, koji su tretirani laserom kombinacijom različitih procesnih parametara	64
Tabela 4. 4 Tabelarni prikaz uzoraka olovo selenidnih filmova, koji su tretirani ksenonskom lampom kombinacijom različitih procesnih parametara	67
Tabela 5. 1 Rezultati Holovih merenja za uzorke PbSe.....	84
Tabela 5. 2 Vrednosti otpora za uzorke olovo selenidnih filmova pre procesa senzitivizacije...	85
Tabela 5. 3 Vrednosti otpornosti za uzorke olovo selenidnih filmova nakon procesa senzitivizacije u atmosferi kiseonika na povišenoj temperaturi	86
Tabela 5. 4 Vrednosti transparentnosti filmova u infracrvenom spektru i odgovarajuće vrednosti slojne otpornosti, za uzorke PEI-MWCNT 2, PEI-MWCNT 4 i PEI-MWCNT 6.	110

Izvod

Razvoj infracrvenih detektora je bitan zbog primene u vojnoj industriji (detekcija letelica i laserskog zračenja), kao i kod molekularne spektroskopije, analize gasova, detekcije eksploziva, pesticida, analize hrane, analize lekova itd. Halkogenidi olova, u čiju grupu spada i olovo selenid (PbSe), predstavljaju poluprovodnike IV-VI grupe sa uskom energijom zabranjene zone, koja za PbSe iznosi 0,27 eV na sobnoj temperaturi, što odgovara talasnoj dužini 4,8 μm . Zbog navedenog, ali i drugih posebnosti (visoka detektivnost na sobnoj temperaturi, relativno jednostavna tehnologija izrade itd), olovo selenid je jedan od dominantnih materijala za razvoj nehlađenog infracrvenog detektora, koji radi u srednjoj oblasti infracrvenog zračenja od 1 do 5 μm . U tehnologiji izrade detektora danas preovlađuju strukture polikristalnih filmova. Metode za izradu polikristalnih filmova na bazi olovo selenida su termičko naparavanje i hemijska depozicija. Nezavisno od procesa dobijanja, film PbSe mora da se termički tretira u kontrolisanoj atmosferi kiseonika ili kiseonika i halogena da bi postao osetljiv na infracrveno zračenje. Dakle, performanse detektora su usko povezane sa parametrima sinteze i termičkog procesiranja kao što su: veličina kristalita, morfologija, fazni sastav, temperatura i atmosfera termičkog tretmana itd. Komercijalno dostupni infracrveni detektori na bazi olovo selenida su uglavnom fotoprovodni infracrveni detektori. Cilj ove doktorske disertacije je zapravo razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida, koji poseduje p-n homospoj. Upotrebom impulsnog izvora svetlosti, kao što su laser ili ksenonska lampa, dolazi do formiranja temperaturnog gradijenta duž poprečnog preseka polikristalnog filma olovo selenida, gde se na površini dostiže temperatura potrebna za senzitivaciju i difuziju kiseonika, dok površina koja je vezana za supstrat ostaje na sobnoj temperaturi.

Paralelno su procesirani fotoprovodni i fotonaponski detektori na bazi olovo selenida. Strukturna, morfološka i električna karakterizacija su vršene u cilju poređenja različitih procesa senzitivacije. Predložena nova struktura je „sendvič“ struktura sa olovo selenidnim aktivnim filmom između

kolektorskih elektroda. Ovakva lateralna struktura ima potencijal da bude bolji izbor od standardno koirščene podužne strukture, koja se koristi u fotoprovodnim infracrvenim detektorima. Drugi deo ove doktorske disertacije je bio fokusiran na razvoj elektrode na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi, koja je transparentna u srednjem IC opsegu. Jednostavnom i ekonomski isplativom tehnikom sloj-po-sloj su precesirani tanki filmovi višeslojnih ugljeničnih nanocevi i polietilen imina. Ispitivan je uticaj debljine filmova na transparentnost u srednjem infracrvenom opsegu i na otpornost. Dobijeni su filmovi transparentnosti oko 70% u srednjem infracrvenom opsegu. Naredni korak će biti nanošenje transparentnih elektroda na filmove olovo selenida u kojima je formiran p-n spoj duž poprečnog preseka. Finalno će svi uzorci biti podvrgnuti strukturnoj i funkcionalnoj karakterizaciji.

Abstract

Development of the infrared detectors is essential for military purposes (aircraft detection and laser detection), as well as for molecular spectroscopy, gas analysis, explosive detection, pesticide detection, food and drugs analysis etc. Lead chalcogenides, such as lead selenide (PbSe), are in the group of IV-VI semiconductors with narrow bandgap, that is 0,27 eV for PbSe at room temperature, which corresponds to wavelength 4,8 μm . Considering everything mentioned above and some other features (high detectivity at room temperature, easy processing technology etc.), lead selenide is one of the dominant materials for development of uncooled infrared detectors, operating in the mid-infrared range from 1 to 5 μm . In the detector manufacturing technology prevail structures such as polycrystalline films. Methods for synthesis of polycrystalline films based on lead selenide are thermal evaporation and chemical deposition. After the synthesis, PbSe film needs to be thermally treated in controlled oxygen atmosphere or mixture of oxygen and chalogen in order to become infrared sensitive. Therefore, detector performances are tightly connected with synthesis parameters and thermal processing such as: grain size, morphology, phase composition, temperature and atmosphere of the thermal treatment etc. Commercially available lead selenide based infrared detectors are usually photoconductive infrared detectors. The goal of this PhD thesis is actually the development of the photovoltaic infrared detector based on lead selenide, that has p-n homojunction. Using pulsed source of the electromagnetic radiation, such as laser or xenon lamp, thermal gradient will form across the cross section of the polycrystalline lead selenide film, where surface reaches the temperature necessary for the thermal treatment and oxygen difusion, while the surface connected to the substrates remains at the room

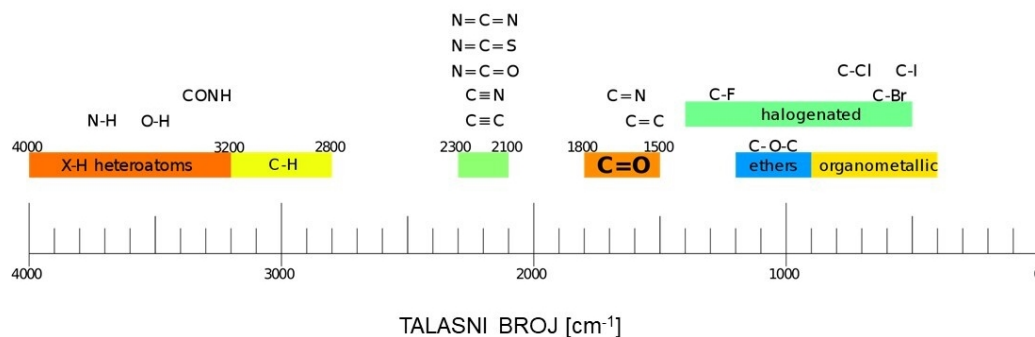
temperature. In this thesis in parallel were developed both photoconductive and photovoltaic detectors based on lead selenide. Structural, morphological and electrical characterization were used for comparison of different processing techniques. New proposed “sandwich” structure consists of lead selenide film in the middle of collector electrodes. This lateral structure has a potential to be a better choice in comparison to longitudinal structure, used for photoconductive infrared detectors. Second part of this PhD thesis was focused on development of the electrode based on multi-walled carbon nanotubes, transparent in the mid-infrared range. Layer-by-layer technique that is simple and low-cost was used for processing of the thin films based on multi-walled carbon nanotubes and polyethyleneimine. Influence of the film thickness on the transparency in the mid-infrared range and sheet resistance was examined. Processed films had 70% transparency in the mid-infrared range. Next step will be deposition of the transparent electrode onto the lead selenide films made with p-n homojunction. Finally, all samples will be characterized for their structural and functional properties.

1. Uvod

Živimo u vremenu kada je usled velikog zagađenja u atmosferi i konstantnih temperaturnih i vremenskih oscilacija sve manje kvalitetne hrane, koja je bezbedna za jelo. Danas je nemoguće zamisliti proizvodnju biljnih kultura i uzgajanje životinja bez dodataka različitih aditiva, đubriva i pesticida. Sve te hemijske supstance utiču na kvalitet i sastav hrane koju naknadno unosimo u naš organizam. Sa druge strane, farmaceutska industrija, koja je jedna od najprofitabilnijih grana industrije 21. veka, konstantno radi na razvoju novih lekova i suplemenata, koji će poboljšati kvalitet života čoveka modernog doba. Analiziranje hrane i lekova predstavlja neizostavni korak u kontroli njihovog razvoja. Hromatografske i spektroskopske metode su najpogodnije za analiziranje lekova, biljnih i životinjskih namirnica. Hromatografske metode (tečna hromatografija, gasna hromatografija, masena spektrometrija) iako su preciznije metode za analizu, zahtevaju donošenje uzoraka u laboratoriju, pripremu i analiziranje uzoraka koje je vremenski zahtevno, a pored toga i skupo. S druge strane, spektroskopske metode analize (UV/Vis spektroskopija, FTIR) su ekonomski isplativije i ne zahtevaju toliko vremena za pripremu uzoraka za analizu. Postoje i brojni komercijalno razvijeni portabilni spektrometri, pomoću kojih se analize mogu uraditi brzo i na licu mesta, na terenu. Infracrvena spektroskopija je jedna od spektroskopskih metoda analize i detekcije organskih molekula, koja se sve više primenjuje kada je u pitanju analiza lekova, hrane i sirovina.

Infracrvena spektroskopija se zasniva na interakciji infracrvenog zračenja sa materijom. Ova metoda se zove još i vibraciona spektroskopija, jer se vibracione frekvencije molekula

poklapaju sa frekvencijama apsorbovanog infracrvenog zračenja. Na osnovu apsorbovanog dela infracrvenog spektra, može se identifikovati koji molekuli su prisutni u uzorku, analiziranjem transmitovanog zračenja, slika 1.1. Infracrvena spektroskopija može ujedno da predstavlja i kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Različite veze i organski molekuli apsorbuju infracrveno zračenje različitih talasnih dužina. Kao što se može videti na slici 1.1, svaki molekul poseduje karakterističnu talasnu dužinu apsorpcije. Na osnovu ovoga se može reći da infracrveni spektar analiziranog materijala predstavlja zapravo njegov „otisak prsta“. Dakle, na osnovu karakterističnih veza i funkcionalnih grupa, infracrvenom spektroskopijom se mogu identifikovati različita organska jedinjenja.



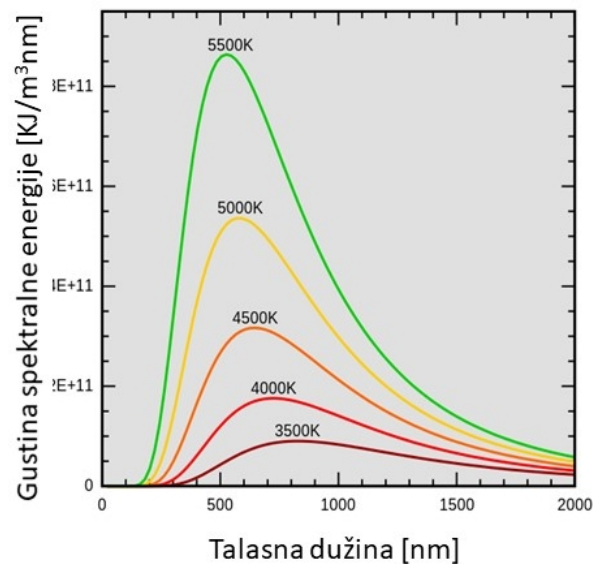
Slika 1. 1 Prikaz talasnih dužina na kojima dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja za određene organske funkcionalne grupe

Srednji deo spektra infracrvenog zračenja predstavlja opseg za analizu organskih jedinjenja s obzirom da obuhvata mnoge organske veze i molekule. Razvoj portabilnog infracrvenog senzora koji radi u srednjem opsegu infracrvenog spektra je veoma značajan za analiziranje kvaliteta biljnih i životinjskih namirnica na terenu. Ovim načinom analize, mogu da se izbegnu skupe i dugotrajne laboratorijske analize. Kao i svaki senzor, infracrveni senzor se sastoji od infracrvenog izvora zračenja i infracrvenog detektora, slika 1.2. Izvor infracrvenog zračenja može da bude zagrejano crno telo, LED dioda koja radi na određenoj talasnoj duži ili kvantni kaskadni laser. S druge strane, infracrveni detektor je optički uređaj dizajniran da meri intenzitet infracrvenog zračenja koje dođe na površinu detektora, prevodeći zračenje u električni signal. Ideja Instituta BioSens je da se razvije jeftini portabilni infracrveni senzor, koji će se koristiti u analizi biljnih i životinjskih namirnica. Kako je tehnologija proizvodnje kvantnih kaskadnih lasera skupa i kompleksna, a LED diode ne pokrivaju širok spektar talasnih dužina, zagrejano crno telo će se koristiti kao izvor infracrvenog zračenja. S obzirom da

intenzitet zračenja crnog tela eksponencijalno opada sa talasnom dužinom, potrebno je razviti veoma osetljiv detektor infracrvenog zračenja koji će nadomestiti mane izvora. Na slici 1.3. su prikazane razlike gustine zračenja sa talasnom dužinom na različitim temperaturama crnih tela koja emituju energiju. Tako je, na primer, temperatura Sunca 5800 K, a 3200 K je temperatura svetla u studiju.



Slika 1. 2 Šematski prikaz infracrvenog spektrofotometra



Slika 1. 3 Zavisnost energije zračenja crnog tela od temperature

Motivacija za razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida je nastala zbog zastoja u istraživanju poluprovodničkih materijala na bazi olovo selenida. U trenutnom stanju tehnike, više pažnje se posvećuje razvoju fotoprovodnih i fotonaponskih infracrvenih detektora na bazi živa kadmijum telurida - HgCdTe (*eng. Mercury Cadmium Telluride, MCT*), InAs i InAsSb, nego razvoju fotonaponskih detektora na bazi olovo halkogenida. Spora brzina odziva i niske vrednosti detektivnosti olovo selenida i drugih olovo

halkogenida, uticale su na to da se više pažnje posvećuje prethodno nabrojanim materijalima. Dakle za sada se na tržištu mogu pronaći uglavnom fotoprovodni infracrveni detektori na bazi olovo selenida. Iako su fotoprovodni detektori na bazi olovo selenida najzastupljeniji na tržištu pored MCT, InAs i InAsSb, veoma malo pažnje se posvećuje daljem istraživanju i razvoju fotonaponskih PbSe detektora. Prednosti fotonaponskih detektora u odnosu na fotoprovodne detektore će biti detaljnije objašnjene u sledećem poglavlju. U ovoj doktorskoj disertaciji, pristupiće se novim načinima procesiranja olovo selenida, u cilju dobijanja fotonaponskog infracrvenog detektora, koji će imati potencijalno bolje performanse u odnosu na fotoprovodne infracrvene detektore. U pitanju su novi procesi senzitivacije pomoću impulsnog izvora elektromagnetnog zračenja, ksenonske lampe i lasera, kojima će se dobiti lateralna struktura i p-n homospoj u olovo selenidu. S druge strane, istraživaće se i razvoj elektrode transparentne u infracrvenom delu spektra. Elektroda je procesirana u formi tankog filma na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi.

Olovo i njegova jedinjenja su štetni za čoveka i za životnu sredinu. Prevelika izloženost olovu i njegovim jedinjenjima može da izazove ozbiljne fizičke probleme za čoveka. Olovo može da izazove oštećenja na mozgu i u bubrežima, ali utiče i na druge sisteme organa u ljudskom organizmu. S druge strane, industrijska eksploatacija olova u velikim količinama je dovela do zagađenja životne sredine, vode i zemljišta. Nagomilavanje olova u zemljištu ima negativan uticaj na rast i razvoj biljki. Zbog svega navedenog, u svetu postoji trend da se smanji upotreba olova i jedinjenja olova. Kako je jedinjenje na bazi olova tema ove doktorske disertacije, neophodno je naglasiti da su zadovoljene sve mere zaštite i bezbednosti tokom pripreme uzoraka. Uzorci su procesirani u komori pod visokim vakuumom i istraživači su poštovali sve bezbednosne protokole tokom eksperimentalnog rada sa uzorcima (korišćenje zaštitne opreme, rad u čistoj sobi, rad u digestoru itd).

2. Teorijski deo

2.1 Istorija razvoja infracrvenih detektora

Infracrveno zračenje je otkrio Vilijem Heršel pre više od 2 veka. Ipak, razvoj infracrvenih detektora nije se desio sve do 20. veka kada su u Nemačkoj za vreme Drugog svetskog rata razvijani fotootpornici na bazi olovo sulfida korišćeni u sistemima za navođenje [1-3]. Posle Drugog svetskog rata, sistemi olovo sulfida su dalje razvijani u vojne svrhe i u drugim državama (Sjedinjenje Američke Države, Rusija itd.). Fotoprovodnički detektori na bazi olovo selenida i olovo telurida počeli su kasnije da se razvijaju [4].

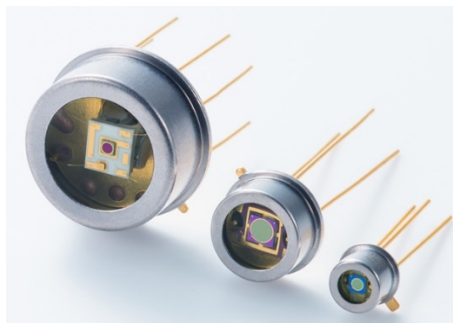
Prvi infracrveni detektori koji su razvijani u prošlom veku bili su termalni detektori, kod kojih usled upadnog zračenja dolazi do promene temperature uređaja. Uređaji koji rade na ovom principu su: termopili, Golejeve ćelije, otpornički bolometri i piroelektrični detektori. Prednost termalnih detektora je ta što rade na sobnoj temperaturi i relativno su jeftini, ali njihovi nedostaci su to što su spori i nedovoljno osetljivi na infracrveno zračenje [5]. Zbog navedenih nedostataka termalnih detektora, vremenom je počelo više pažnje da se usmerava na istraživanje i razvoj poluprovodničkih fotonskih detektora. Kod poluprovodničkih sistema upadno infracrveno zračenje se apsorbuje i dolazi do promene gustine slobodnih nosilaca naelektrisanja u materijalu i ta promena je lako merljiva. Oni su brzi i osetljivi, ali imaju i nedostatke. Nedostatak poluprovodničkih detektora je nekvalitetan i neadekvatan rad na sobnoj temperaturi, te ovi uređaji mnogo bolje rade u kriogenim uslovima [5]. U poređenju sa UV i

vidljivim elektromagnetnim zračenjem, energije infracrvenog zračenja su male, npr. 1,24 eV na 1 μm , a 0,12 eV na 10 μm . Kako bi se povećala efikasnost detekcije infracrvenog zračenja, detektor se najčešće hladi. Pothlađeni poluprovodnički detektori su našli široku primenu u industriji, u sistemima za daljinsko merenje temperature, u spektrometrima i u sistemima za obradu slike. Ipak, njihova prvenstvena primena je u vojne svrhe: u sistemima za praćenje i detektovanje vrućih objekata na velikim udaljenostima, u sistemima za noćno posmatranje i posmatranje tokom dana kada vremenski uslovi nisu odgovarajući zbog magle ili vatre [5]. Finansiranja iz vojne industrije su najviše doprinela razvoju materijala za infracrvene detektore. Pored ovih primena, spektar infracrvenog zračenja može da obezbedi i veliki broj informacija u vezi sastava medijuma koji apsorbuje zračenje. Energije veza mnogih materijala, naročito organskih molekula, imaju rezonantne frekvencije u infracrvenom regionu. Dakle, infracrvena spektroskopija je značajna za detekciju hemijskih veza u molekulima i koristi se za analizu brojnih organskih jedinjenja [1,6].

Među prvim infracrvenim detektorima bili su polikristalni detektori na bazi halkogenida olova. Oni spadaju u grupu IV-VI poluprovodnika. Sredinom 60-ih godina je istraživanje u oblasti IV-VI uskozonalnih poluprovodnika dobilo novi podsticaj. Osim olovo halkogenida (PbS, PbSe i PbTe) istraživanja su vršena i u oblasti drugih materijala, poput SnTe, SnSe i legure HgCdTe. Razvijaju se takođe i dopirani sistemi halkogenida (PbSSe, SnSeTe...) [1,7,8]. Pored IV-VI poluprovodnika, razvijaju se i poluprovodnici tipa III-V ($\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$) i tipa II-VI ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$). Fundamentalne osobine uskozonalnih poluprovodnika su: visoka apsorpcija, velika mobilnost nosilaca naelektrisanja i niska stopa proizvodnje toplote [1]. Na kraju prošlog milenijuma, najviše su se proizvodili detektori na bazi kadmijum živa telurida i indijum antimonida. Danas se takođe velika pažnja posvećuje i razvoju kvantnih tačkastih infracrvenih detektora (QDIP i QWIP), ali o njima neće biti reči u ovoj doktorskoj disertaciji [9].

Od početka 21. veka sve više pažnje se posvećuje razvoju nehladenih infracrvenih detektora, sistema koji mogu da rade na sobnoj temperaturi. Nehlađeni detektori ne moraju da imaju kompleksne sisteme za hlađenje, što znatno smanjuje cenu, a povećava i fleksibilnost dizajna samih detektora. Veliki potencijal za razvoj i istraživanje u ovoj oblasti imaju upravo sistemi na bazi olovo halkogenida. Sistemi na bazi olovo halkogenida mogu da rade neometano na sobnim temperaturama ukoliko se tokom procesiranja proizvedu sistemi u kojima će se težiti da se maksimalno smanji uticaj mehanizama rekombinacije. Na tržištu postoji veliki broj

komercijalnih infracrvenih detektora, koji rade na različitim talasnim dužinama. Neke od firmi koje proizvode infracrvene detektore su „Vigo sistem“ (eng. „*Vigo System*“), „Hamamacu“ (eng. „*Hamamatsu*“), „Lumeks“ (eng. „*Lumex*“), „Agiltron“, „Sajnstek“ (eng. „*Sciencetech*“) i drugi. Izgled komercijalnih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida je predstavljen na slici 2.1. U dalji razvoj sistema infracrvenih detektora se i danas ulaže mnogo novca. S tim u vezi, može se zaključiti da se teži poboljšanju performansi ovih sistema i da ima prostora za njihov tehnološki napredak. Vođeni tom logikom, u okviru ove doktorske disertacije smo odlučili da se bavimo razvojem nehlađenog sistema infracrvenog detektora na bazi olovo selenida novog dizajna.



Slika 2. 1 Izgled komercijalno dostupnih infracrvenih detektora

2.2 Podela infracrvenih detektora

Infracrveni detektori se mogu podeliti u dve kategorije, u zavisnosti od mehanizma detekcije:

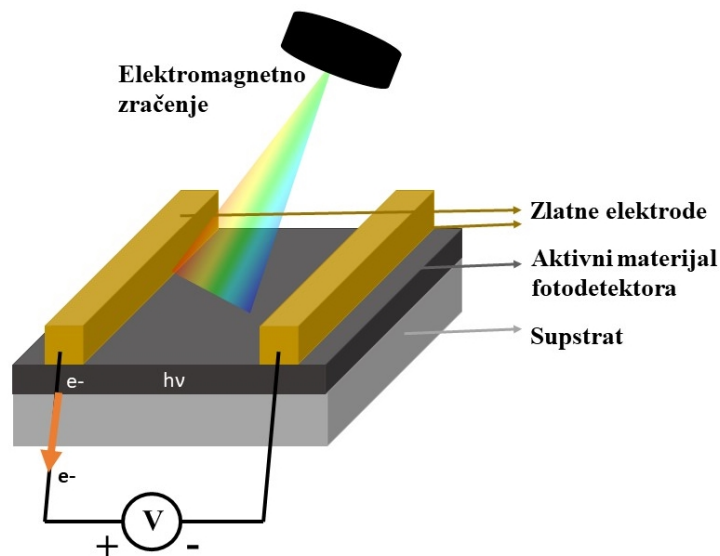
1. termalni detektori
2. fotonski detektori

Eliot *i sar.* pored ove dve grupe infracrvenih detektora smatraju da postoji još jedna, treća grupa, a to su radijacioni detektori [5]. Detektori koji spadaju u treću grupu zavise isključivo od radijacionog polja. Ovo su detektori sa izuzetnom brzinom odgovora.

Kod termalnih detektora dolazi do povećanja temperature materijala usled apsorpcije upadnog infracrvenog zračenja. Kao izlazni signal se posmatra promena u nekoj temperaturno-zavisnoj karakteristici materijala [10,11]. Termalni efekti su nezavisni od talasne dužine, zato što se zračenje apsorbuje na tamnoj površini (eng. *black body surface*). Termalni detektori se mogu podeliti u dve grupe: feroelektrični-piroelektrični i otpornički (Tabela 2.1). Kod

termalnih detektora protok toplote definiše temperaturne promene, a samim tim i performanse ovih detektora. Termalni detektori se odlikuju mogućnošću da neometano rade pri sobnim uslovima. Termalni detektori preko površine apsorbuju infracrveno zračenje usled čega dolazi do povećanja temperature. Toplota se dalje prenosi u okruženje kondukcijom, konvekcijom ili radijacijom [5,10,11].

Sa druge strane, kod fotonskih detektora infracrveno zračenje se apsorbuje kvantnim procesom. Kada se apsorbuje foton čija je energija veća od određene energije koja je potrebna za fotonsku apsorpciju, foton pobuđuje elektron i izbacuje ga na viši energetski nivo. Na taj način se stvaraju parovi elektron-šupljina ili se povećava broj elektrona u provodnoj zoni [10]. Novo-generisani nosioci naelektrisanja se nakon pobuđivanja usmeravaju do elektroda usled uspostavljenog električnog polja i stvaraju električni signal. Drugim rečima, apsorbovani fotoni generišu slobodne nosioce naelektrisanja, koji uspostavljaju tok struje (slika 2.2) [12]. Za rad fotonskih detektora na talasnim dužinama iznad $3\ \mu\text{m}$, neophodno je da se snizi temperatura i da se uspostave kriogeni uslovi za rad kako bi se smanjili prisutni toplotni efekti [5]. U zavisnosti od načina na koji se generisani nosioci naelektrisanja transportuju, fotodetektori se mogu podeliti u nekoliko kategorija: fotoprovodnici, p-n fotodiode, Šotkijeve fotodiode, itd. (Tabela 1).



Slika 2. 2 Šematski prikaz fotodetektora

Tabela 2. 1 Podela infracrvenih detektora

INFRACRVENI DETEKTORI	TERMALNI DETEKTORI	FEROELEKTRIČNI- PIROELEKTRIČNI	
		OTPORNIČKI- TERMALNI	BOLOMETRI
	FOTONSKI DETEKTORI	UNUTRAŠNJI	IV-VI (PbSe)
			III-VI (HgCdTe)
			III-V (InSb, InAsSb)
		SPOLJAŠNJI	Si:In, Si:Ga, Ge:Hg
		SLOBODNI NOSIOCI	PtSi, PtIr, Šotkijeve barijere
		KVANTNE ŠUPLJINE	Tip I (GaAs/AlGaAs)
	Tip II (InSb/InAsSb)		

Olovo halkogenidi, o kojima će biti više reči u daljem tekstu, spadaju u grupu unutrašnjih poluprovodnika. Kod unutrašnjih poluprovodnika usled zračenja energijom većom od energije zabranjene zone poluprovodnika dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina. Na taj način dolazi do promene provodljivosti u ovim materijalima [5]. Najznačajnija osobina unutrašnjih poluprovodnika je to što ne zahtevaju dodatno hlađenje i imaju zadovoljavajuće performanse i pri radu na sobnim temperaturama.

2.3 Fizika infracrvenih detektora

Svi objekti koji imaju apsolutnu temperaturu veću od nule emituju neku količinu infracrvenog zračenja. Energija infracrvenog zračenja je određena temperaturom i stanjem površine objekta koji zrači. Energija infracrvenog zračenja se iskazuje sledećom jednačinom [13]:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad [1]$$

gde je h Plankova konstanta i iznosi $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js, c je brzina svetlosti i ona iznosi $c = 3 \times 10^8$ m/s.

Glavne karakteristike koje ukazuju na performance detektora su: fotoosetljivost, ekvivalentna snaga šuma i detektivnost. Fotoosetljivost je izlazni napon (ili izlazna struja) po jedinici upadne energije, ako šum možemo da zanemarimo:

$$R = \frac{S}{P \cdot A} [V/W] \quad [2]$$

gde je S izlazni signal [V], P je upadna energija [W/cm²], a A je aktivna površina detektora [cm²]. Izlazni signal fotonaponskih detektora je najčešće fotostruja, tako da je fotoosetljivost iskazana u jedinicama A/W. Kada svetlost određene talasne dužine stigne do fotonaponskog detektora, fotostruja I_{sc} se iskazuje sledećom jednačinom [13]:

$$I_{sc} = \eta \rho \frac{PA}{h \frac{c}{\lambda}} = \frac{\eta \rho PA \lambda}{hc} \quad [3]$$

a fotoosetljivost:

$$R \lambda = \frac{I_{sc}}{PA} = \frac{\eta \rho \lambda}{hc} = \frac{\eta \lambda}{1.24} \quad [4]$$

i kvantna efikasnost:

$$\eta = 1.24 \frac{R \lambda}{\lambda} \quad [5]$$

Izlazni signal fotoprovodnog detektora je napon, a fotoosetljivost se iskazuje jedinicama V/W. Izlazni napon se definiše kao:

$$V_0 = \frac{R_L}{R_d + R_L} V_B \quad [6]$$

gde je V_B napon napajanja, R_D vrednost otpora u mraku, a R_L vrednost otpora kada uređaj detektuje zračenje.

Promena napona se definiše kao:

$$\Delta V_0 = - \frac{R_L V_b}{(R_d + R_L)^2} \Delta R_d$$

[7]

$$\Delta R_d = - R_d \frac{\rho(\mu_e + \mu_h)\eta\tau\lambda PA}{\sigma lwdhc} \quad [8]$$

gde je τ vek trajanja nosilaca naelektrisanja, σ je električna provodljivost, w je dužina aktivne površine detektora, μ_e i μ_h su dužine puta koji pređu elektroni i šupljine, respektivno. Zbog toga je fotoosetljivost izražena kao [13]:

$$R_\lambda = \frac{\Delta V_0}{PA} = \frac{\rho\eta\tau\lambda(\mu_e + \mu_h)}{\sigma lwdhc} \frac{R_L R_d V_B}{(R_d + R_L)^2} \quad [9]$$

Ekvivalentna snaga šuma, ili skraćeno *NEP* (eng. *Noise Equivalent Power*), predstavlja količinu upadnog zračenja jednaku nivou unutrašnjeg šuma detektora. Drugim rečima, to je količina upadnog zračenja kada je odnos signala i šuma jednak 1 [13]:

$$NEP = \frac{PA}{N} \sqrt{\Delta f} [W/Hz^{1/2}] \quad [10]$$

gde je N [V] izlazni šum, a Δf [Hz] je prag šuma.

Detektivnost, D^* , predstavlja fotoosetljivost po jedinici aktivne površine detektora. Što je veća vrednosti detektivnosti, to je bolji detektorski aktivni element:

$$D^* = \frac{S/N\sqrt{\Delta f}}{P\sqrt{A}} = \frac{\sqrt{A}}{NEP} [cmHz^{1/2}/W] \quad [11]$$

Kao što je već spomenuto prethodno u tekstu, kada se detektuje infracrveno zračenje javlja se šum. Poreklo ovog šuma može biti od detektora, od radnog kola ili od fluktuacija u pozadini. Pretpostavićemo da šum koji dolazi od infracrvenog detektora i kola može da se zanemari u poređenju sa šumom koji nastaje usled fluktuacija u pozadini. Ova pojava se zove pozadinski ograničena infracrvena fotodetekcija (eng. *Background Limited Infrared Detection*, skr. BLIP) i u vezi je sa detektivnošću [13]:

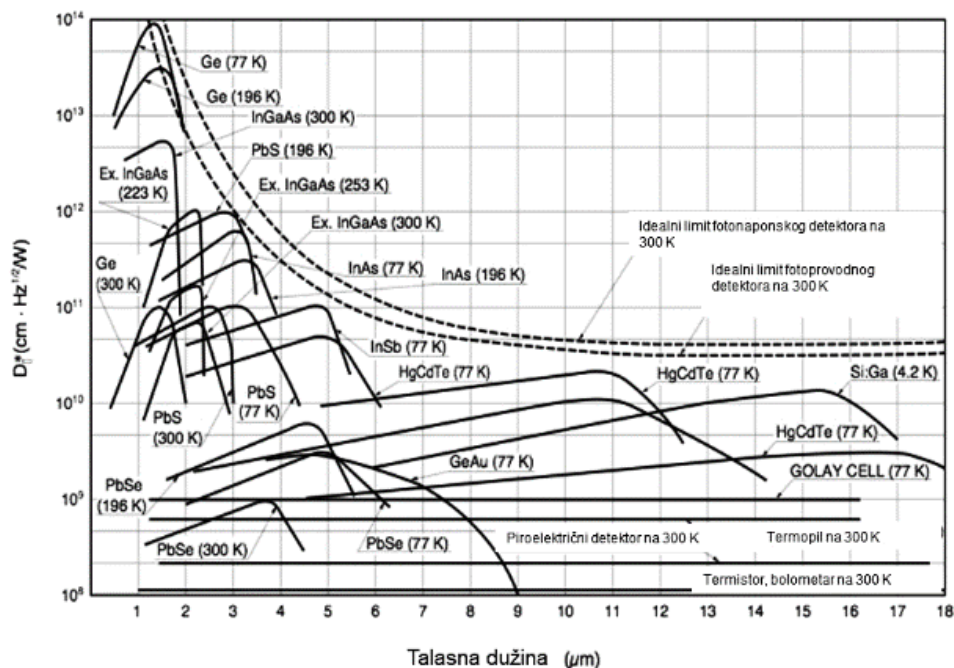
$$D^* \text{ fotonaponski detektor} = D_\lambda^* = \frac{\lambda\sqrt{\eta}}{hc\sqrt{2Q}} [cmHz^{1/2}/W] \quad [12]$$

$$D^* \text{ fotoprovodni detektor} = D_\lambda^* = \frac{\lambda\sqrt{\eta}}{2hc\sqrt{Q}} [cmHz^{1/2}/W] \quad [13]$$

gde je λ talasna dužina, η je kvantna efikasnost, h je Plankova konstanta, c je brzina svetlosti a Q je fluks pozadinskog zračenja.

Infracrveno zračenje objekata iz okoline detektora, pored signala koji treba da se detektuje, proizvodi i pozadinski signal, koji predstavlja detektorsku smetnju i zapravo određuje krajnju osetljivost detektora. Kada se eksperimenti izvode u normalnim

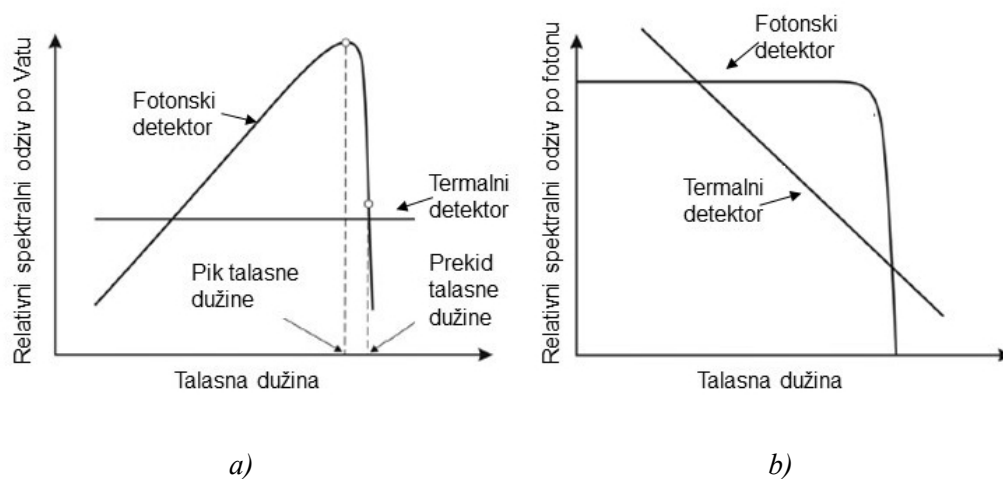
ambijentalnim uslovima, detektor prima zračenje iz okoline na oko 300 K. Ovo zračenje ima maksimalnu talasnu dužinu na oko 10 μm . S obzirom da je pozadinski signal u najvećem broju slučajeva stabilan i konstantan, može da se zanemari, ali će uvek uticati na fluktuacije u intenzitetu zračenja koje treba da se detektuje. Idealni detektor se posmatra u uslovima kada nema okolnih zračenja ili šuma koji utiče na detektivnost. Na slici 2.3 su prikazane karakteristike spektralnih odziva različitih infracrvenih detektora, u odnosu na idealne fotoprovodne i fotonaponske infracrvene detektore. Izračunate vrednosti za idealni detektor najčešće su izražene kao NEP što predstavlja snagu upadnog signala potrebnu za dobijanje izlaznog signala jednakog signalu koji nastaje od pozadinskih fluktuacija. Drugi način za iskazivanje vrednosti detektora je na osnovu detektivnosti, koja predstavlja recipročnu vrednost NEP -a. Kod stvarnog detektora, NEP ili D^* će zavistiti od talasne dužine, frekvencije signala i od površine detektora, a imaće vrednosti manje od idealnog detektora [14].



Slika 2. 3 Pregled infracrvenih detektora različitih detektivnosti [13]

Na grafiku na slici 2.3 su isprekidanim linijama predstavljene vrednosti detektivnosti za idealne fotoprovodne i fotonaponske detektore, koji rade na sobnoj temperaturi. Fotonski detektori pokazuju značajnu zavisnost odgovora po jedinici upadnog zračenja od talasne

dužine. Odziv detektora je proporcionalan brzini dolaska fotona, zato što je energija fotona obrnuto proporcionalna talasnoj dužini. Zbog toga spektralni odziv fotonskih detektora linearno raste sa porastom talasne dužine dok se ne dostigne prekid talasne dužine, slika 2.4a. Talasna dužina prekida je najčešće specificirana kao najduža talasna dužina pri kojoj odziv detektora pada na 50% pika. S druge strane, termalni detektori su nezavisni od talasne dužine i zbog toga su njihove vrednosti detektivnosti konstantne u celom opsegu talasnih dužina. Kod termalnih detektora je spektralna kriva ravna jer je njihov odziv proporcionalan apsorbovanoj energiji, u slučaju kada je upadna snaga zračenja konstantna, slika 2.4a, a kada je promenljiva snaga upadnog zračenja, spektralna kriva termalnih detektora linearno opada, 2.4b.



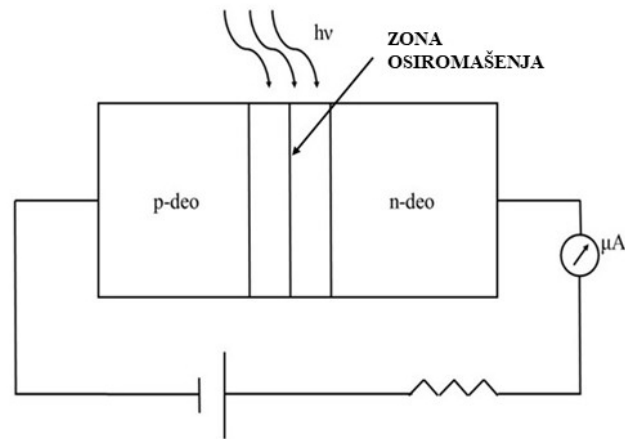
Slika 2. 4 Relativni spektralni odzivi za fotonske i termalne detektore sa: a) konstantnom snagom upadnog zračenja; b) fotonskim fluksom

Kao što može da se zaključi na osnovu grafika na slici 2.3, svi realni detektori imaju manje vrednosti detektivnosti u odnosu na idealne detektore i imaju pik na određenim talasnim dužinama nakon koga dolazi do pada u detektivnosti. Takođe, sa grafika na slici 2.3, može se zaključiti da je oblast rada fotoprovodnih detektora na bazi olovo halkogenida od 1 μm do 5 μm , u zavisnosti od materijala i da su vrednosti detektivnosti nekoliko redova veličine niže u odnosu na detektore na bazi MCT ili InSb. Takođe, vrednosti detektivnosti kod fotonaponskih infracrvenih detektora su veće u odnosu na fotoprovodne infracrvene detektore. Zbog toga je evidentno da postoji prostor za poboljšanje detektivnosti nehladenih detektora na bazi olovo halkogenida ukoliko se proizvedu u obliku fotonaponskih detektora. Detaljnije će biti reči o karakteristikama i mehanizmima rada uskozonalnih detektora u nastavku teksta.

2.4 Fotoprovodljivost i mehanizmi rekombinacije infracrvenih detektora

Fotoprovodljivost predstavlja postepenu promenu u električnoj provodljivosti poluprovodnika ili izolatora tokom ozračivanja. Faktori koji utiču na fotoprovodljivost, kao što su fotonska energija, intenzitet svetlosti, temperatura, vreme i drugi, mnogo govore o generisanju nosilaca naelektrisanja u materijalu, mehanizmima transporta naelektrisanja i procesima rekombinacije [4,16,17]. Fotoprovodljivost predstavlja značajnu karakteristiku za ispitivanje kod poluprovodnika i izolatora. Apsorpcijom fotona upadnog zračenja u materijalu se generišu slobodni nosioci naelektrisanja, elektroni i šupljine, a njihovo kretanje kroz materijal zavisi od električnog polja i mehanizama rekombinacije. Određivanje fotoprovodljivosti, odnosno promene provodljivosti unutar materijala usled saopštavanja određene količine elektromagnetnog zračenja, nije jednostavno jer zavisi od dosta različitih faktora. Mehanizmi rekombinacije su jedni od glavnih faktora koji utiču na procese koji se odvijaju u materijalu, a najčešće istovremeno postoji više procesa rekombinacije. Zbog kompleksnosti ovih procesa, neophodno je izvršiti detaljnu analizu materijala koji se koriste za detektore i uraditi korelaciju faktora koji utiču na različite osobine, kako bi se moglo zaključiti koji su dominantni procesi u određenom materijalu [16].

Slobodni nosioci naelektrisanja, koji se generišu tokom ozračivanja materijala, utiču na porast provodljivosti poluprovodnika. Fotoprovodljivost u materijalu ne može beskonačno da raste, jer se generisani nosioci naelektrisanja (elektroni i šupljine) vremenom rekombinuju. Procesom rekombinacije dolazi do eliminisanja slobodnih elektrona i šupljina. Na principu fenomena fotoprovodljivosti rade uređaji kao što su fotoprovodnici (odnosno, fotootpornici), fototranzistori, a fotodiode rade na principu fotonaponskog efekta (eng. *photovoltaic effect*). Fotodiode su uređaji koji se koriste za detekciju optičkog signala, te su poznate i pod nazivom fotodetektori. S druge strane, mali broj infracrvenih detektora radi na principu fotonaponskog efekta, iako su takvi fotonaponski detektori mnogo kvalitetniji u odnosu na fotoprovodne detektore. Najčešće korišćeni fotonaponski detektor sadrži p-n spoj, gde duž spoja postoji jako električno polje čak i u odsustvu zračenja. Upadni fotoni proizvode parove elektron-šupljina, koji su razdvojeni unutrašnjim električnim poljem duž p-n spoja, stvarajući promenu napona duž otvorenog kola ili stvarajući struju kod kratkog spoja [18]. Sama konstrukcija i način procesiranja fotodioda poskupljuju i otežavaju izradu ovih sistema za infracrvene detektore. Na slici 2.5 je prikazana šema fotodiode.



Slika 2. 5 Šematski prikaz fotodiode [18]

Fotodioda je element koji sadrži p-n spoj i može da radi pod obrnutom polarizacijom [18]. Kada se fotodioda ozrači svetlošću energije veće od energije zabranjene zone poluprovodnika, generišu se elektron-šupljina parovi usled apsorbovanih fotona. Dioda je konstruisana tako da se generisanje elektron-šupljina parova odvija u zoni ili blizu zone osiromašenja. Elektroni se nagomilavaju kod n-dela poluprovodnika, a šupljine kod p-dela. Kada se priključi spoljašnji izvor, dolazi do protoka struje. Magnituda fotostruje će zavisiti od intenziteta upadnog zračenja. Zbog ovoga se fotodioda može koristiti kao fotodetektor za detekciju optičkog signala. Fotodiode rade na principu fotonaponskog efekta na potencijalnoj barijeri. Postoji takođe i fotomagnetni efekat, koji neće biti razmatran u ovoj disertaciji.

Veoma je bitno napraviti razliku između spoljašnjih i unutrašnjih poluprovodnika. Unutrašnji poluprovodnici se odlikuju lakšim prelazom elektrona iz valentne u provodnu zonu na temperaturama višim od apsolutne nule. Valentni elektroni koji pređu u provodnu zonu, ostavljaju u materijalu šupljine. Provodljivost poluprovodnika, iako raste sa porastom temperature, na sobnoj temperaturi je veoma mala [18]. Da bi se povećala provodljivost ovih unutrašnjih poluprovodnika, često se vrši dopiranje materijala. Dopirani poluprovodnici se nazivaju još i spoljašnji poluprovodnici [18]. Dopanti ne smeju da dovedu do distorzije kristalne rešetke. Distorzija kristalne rešetke stvara defekte u kristalnoj rešetki i dolazi do stvaranja napona u materijalu koji mogu da utiču na određena svojstva (mehanička, električna). U zavisnosti od valentnosti dopanta, poluprovodnici postaju pozitivno ili negativno naelektrisani (p-tip i n-tip poluprovodnika).

Razlika u veku trajanja elektrona i šupljina javlja se usled postojanja centara rekombinacije, tzv. zamki, gde se vrši rekombinacija nosilaca naelektrisanja. Nosioci naelektrisanja mogu biti zarobljeni u zamci sve dok zamka ne zarobi nosioca naelektrisanja suprotnog znaka, što rezultuje u rekombinaciji, ili sve dok se zarobljeni nosilac naelektrisanja ne vrati u svoju dozvoljenu zonu [4]. Slobodni nosioci naelektrisanja doprinose fotoprovodljivosti. Ukoliko se u zamkama zarobi veliki broj manjinskih nosilaca naelektrisanja i oni u zamkama ostanu duže vreme, otežava se proces rekombinacije. Samim tim se povećava gustina slobodnih nosilaca naelektrisanja i zbog toga raste fotoprovodljivost. Stanje na površini materijala takođe utiče na fotoprovodljivost. Rekombinacije na površini redukuju efektivni vek trajanja nosioca naelektrisanja generisanih na površini. Stoga, fotoprovodljivost opada sa opadanjem talasne dužine u apsorbujućem regionu [4]. Ukoliko manjinski nosioci naelektrisanja mogu da se zadrže na površini, kao i u unutrašnjosti materijala, povećava se efektivni životni vek većinskih nosilaca naelektrisanja, a samim tim i fotoprovodljivost. S druge strane, ako u materijalu nema zamki, vek trajanja elektrona i šupljina je podjednak. Vek trajanja nosilaca naelektrisanja se može izračunati na osnovu studije o kinetici fotoprovodljivosti.

Primarna dva procesa koja se odvijaju tokom ozračivanja su: generisanje nosilaca naelektrisanja (apsorpcija) i rekombinacija nosilaca naelektrisanja (vek trajanja). Praćenje drugog procesa je značajno za podešavanje parametara prvog procesa. Na osnovu istraživanja Hamfrija [19], razlikujemo dva tipa generisanja naelektrisanja:

1. generisanje elektron-šupljina parova
2. generisanje nosilaca naelektrisanja samo jednog znaka, prelaskom iz nečistoća.

Takođe, možemo da razlikujemo i tri različita vremenska roka postojanja nosilaca naelektrisanja:

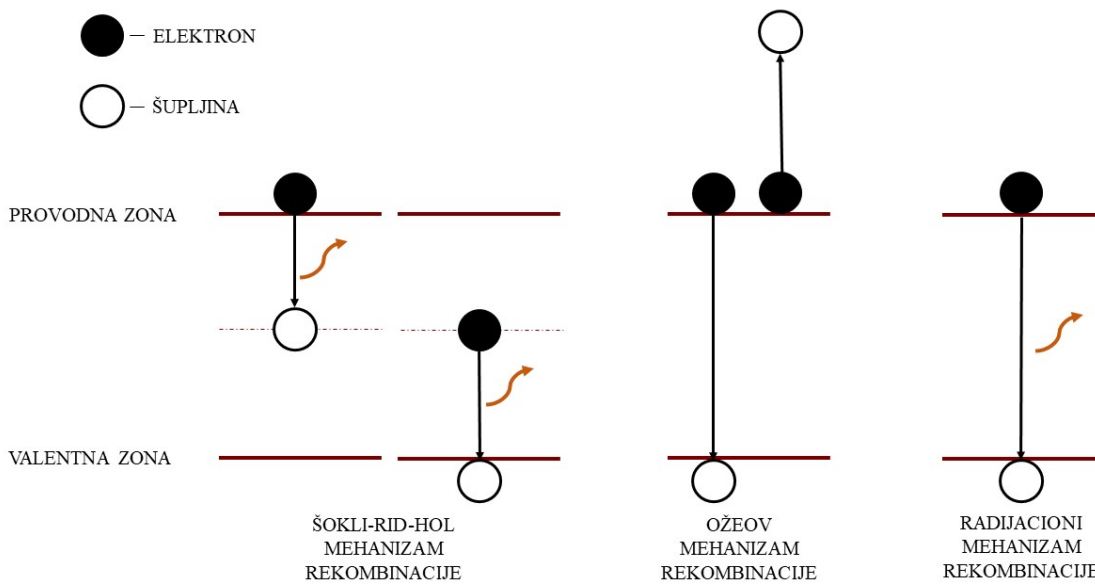
1. vek trajanja unutrašnjih nosilaca naelektrisanja (elektron-šupljina)
2. vek trajanja manjinskih nosilaca naelektrisanja
3. vek trajanja većinskih nosilaca naelektrisanja

Kod modela manjinskih nosilaca naelektrisanja, fotoprovodljivost zavisi od prisustva p-n spoja u materijalu. Difuzija manjinskih nosilaca naelektrisanja kroz p-n spoj utiče na smanjenje barijere na p-n spoju. Na taj način se obezbeđuje tok struje kroz p-n spoj i samim tim se pojačava odgovor materijala, odnosno pojačava intenzitet fotoprovodljivosti. U procesu

rekombinacije elektrona i šupljina u rekombinacionim centrima (zamkama), manjinski nosioci naelektrisanja najpre uđu u centre, nakon čega se većinski nosioci naelektrisanja brzo rekombinuju sa manjinskim. Brzina rekombinacije zavisi od brzine ulaženja manjinskih nosilaca naelektrisanja u centre za rekombinaciju. Manjinski nosioci mogu i izaći iz rekombinacionih centara ukoliko budu termalno ekscitovani i ne dođe pre toga do rekombinacije. Oni će se iz zamki pomeriti u provodnu ili valentnu zonu. U zonama će doći do rekombinacije sa većinskim nosiocima naelektrisanja. Ovo znači da vek trajanja većinskih nosilaca naelektrisanja zapravo zavisi od vremena koje manjinski nosioci naelektrisanja provedu u zamkama. Ukoliko se poveća vreme zadržavanja manjinskih nosilaca u zamkama, usporava se proces rekombinacije i raste brzina odgovara sistema.

U poluprovodnicima u kojima nisu prisutni dopanti moguća je jedino rekombinacija među zonama, dok se u dopiranim uzorcima rekombinacija odvija preko intermedijera [4]. Postoji više mehanizama rekombinacije. Ovde će biti reči samo o tri mehanizma rekombinacije koji su prisutni u uskozonalnim IV-VI poluprovodnicima, kao što je olovo selenid. Tri rekombinaciona mehanizma su najčešće prisutna u uskozonalnim poluprovodnicima i to su: Šokli-Rid-Hol rekombinacija (dalje u tekstu ŠRH), Ožeova rekombinacija i radijaciona rekombinacija [7,20]. Precizni eksperimentalni rezultati koji potvrđuju ove mehanizme rekombinacije i dalje ne postoje. Najčešće je u materijalu prisutno više od jednog mehanizma rekombinacije. Jasno je jedino da ovi mehanizmi nesumnjivo imaju uticaj na performanse samih detektora. Sva tri mehanizma rekombinacije će biti detaljnije objašnjena.

ŠRH rekombinacija se zasniva na teoriji rekombinacije preko rekombinacionih centara. Defekti u kristalnoj rešetki, koji nastaju usled vakansi ili nečistoća, mogu da imaju elektronska stanja sa energetske nivoima u procepu. Rekombinacija se dešava kada se u rekombinacionom centru nađu elektron i šupljina, koji su suprotnog naelektrisanja. Energija koja se oslobodi tokom rekombinacije će se emitovati u vidu elektromagnetnog zračenja ili će se preneti na kristalnu rešetku u vidu elastične energije (slika 2.6). Energija rekombinacije je često nekoliko redova veličina veća od tipične energije fotona. Naučnici Šokli i Rid su prvi razvili statističku teoriju rekombinacije preko rekombinacionih centara [21]. Hol je takođe došao do ovih saznanja i tako je teorija ovog mehanizma rekombinacije dobila ime po svoj trojici naučnika – ŠRH [22]. Ovde se takođe radi o neradijacionoj rekombinaciji. ŠRH mehanizam dominira u materijalima sa direktnom zabranjenom zonom u uslovima male gustine nosilaca naelektrisanja ili u materijalima sa velikim brojem zamki.



Slika 2. 6 Mehanizmi rekombinacije u olovo selenidu

Drugi mehanizam rekombinacije je Ožeova rekombinacija, slika 2.6. Ovaj vid rekombinacije se zasniva na Kulonovim interakcijama slobodnih nosilaca naelektrisanja. Energija nastala usled rekombinacije elektrona i šupljine se prenosi na trećeg nosioca (elektron ili šupljina). Slobodni nosilac usled primljene energije prelazi u ekscitovano stanje u provodnoj ili valentnoj zoni [20]. Ožeov efekat može da izazove direktan prelaz između provodne i valentne zone, ili može da učestvuje u prethodno objašnjenom ŠRH procesu. U ovom procesu su uključene dve šupljine i jedan elektron ili dva elektrona i jedna šupljina. Brzina rekombinacije će zavistiti od gustine nosilaca naelektrisanja. Energija koja se oslobodi Ožeovom rekombinacijom se prenosi drugom elektronu ili šupljini i ne generiše se foton [5]. Mehanizam Ožeove rekombinacije u uskozonalnim IV-VI poluprovodnicim je veoma značajan, ali nije jasno razjašnjen i eksperimentalno potvrđen. Razlike u eksperimentalnim rezultatima koje su predstavile različite istraživačke grupe moguće je da potiču od razlika u pripremi uzoraka i u različitim metodama za merenje veka trajanja [7].

Treći mehanizam rekombinacije je radijacioni mehanizam. Radijacioni mehanizmi rekombinacije se javljaju u bilo kom poluprovodniku koji ima direktnu zonu, što znači da su minimum provodne zone i maksimum valentne zone na istoj k -vrednosti Brilloune zone (*fra. Brillouin zone*). Tokom radijacione rekombinacije dolazi do spontane emisije tako što se

energija apsorbirana od strane materijala emituje u vidu fotona (slika 2.6) [20]. Ovi fotoni poseduju isto ili manje energije od upadnih fotona. Kod LED dioda se svetlost proizvodi upravo korišćenjem ovog efekta.

2.5 Olovo halkogenidi

Olovo halkogenidi su grupa materijala koja spada u IV-VI poluprovodnike. Predstavnici olovo halkogenida su olovo sulfid (PbS), olovo selenid (PbSe) i olovo telurid (PbTe). Njihova kristalna rešetka je kubna, nalik na NaCl, $m3m$ klase simetrije. Jedinična ćelija je površinski centrirano kubna (PCK) i koordinacioni broj svih atoma je šest. Konstanta kristalne rešetke se razlikuje kod sva tri materijala ove grupe: za olovo sulfid je 5.94 Å, za olovo selenid 6.12 Å, a za olovo telurid je 6.50 Å. Vrednosti gustine za PbS, PbSe i PbTe su 7.6, 8.3 i 8.2 g/cm³, respektivno. Olovo halkogenidi su neprozirni materijali i imaju karakterističan metalni sjaj. Olovo halkogenidi su veoma kruti materijali i lako pucaju po (100) ravnima. Pukotine se lakše stvaraju na nižim temperaturama, a na višim temperaturama, iznad 300 °C gotovo da ne dolazi do cepanja. Dugo i detaljno je istraživana priroda veze u olovo halkogenidima i razmatralo se koji tip veze je dominantniji [23]. Ravič *i sar.* su razmatrali prirodu veze kod olovo halkogenida. Neko vreme se smatralo da je jonski tip veze dominantniji u olovo halkogenidima [4]. Ipak, 60-ih i 70-ih godina je utvrđeno da je zapravo kovalentni tip veze taj koji dominira. Jaka polarizabilnost olovo halkogenida takođe ukazuje na dominantan kovalentni tip veze.

Mineral olovo halkogenida koji je nađen u prirodi je mineral olovo sulfida – galena (slika 2.7). Olovo sulfid je i materijal iz grupe halkogenida olova sa kojim su u prošlom veku i počela prva istraživanja svojstava poluprovodnika i proizvodnja prvih uređaja. Energija zabranjene zone olovo halkogenida je između 0,15 eV i ,4 eV za sve binarne sisteme, što odgovara opsegu talasnih dužina iznad 3 µm do 30 µm [5]. PbS i PbSe su ograničeni na dosta uži opseg talasnih dužina od 3 µm do 5 µm. Olovo halkogenidi su, kao što je već pomenuto, direktni uskozonalni poluprovodnici, čije su zone u L-tačkama Brillouinovih zona [5,24]. Mase elektrona i šupljina su skoro iste zbog simetričnih zona. Kada se olovo halkogenidi ohlade sa sobne temperature na 4 K, energija zabranjene zone opada na 150 meV. Zbog ove karakteristike, olovo halkogenidi su se dugo koristili u sistemima senzora, detektora i lasera u pothlađenom stanju [5].



Slika 2. 7 Mineral galena

Vrednosti dielektričnih konstanti olovo halkogenida za PbS, PbSe i PbTe iznose 172, 206 i 380, respektivno. Vrednosti dielektrične konstante su velike zato što se IV-VI poluprovodnički materijali nalaze blizu faznog prelaza ka romboedarskoj, odnosno feroelektričnoj fazi. Ove vrednosti permitivnosti su veće u pothlađenom stanju [5,24]. Mobilnosti elektrona i šupljina su skoro jednake, čak i pri niskim temperaturama. Pri snižavanju temperature, mobilnost raste otprilike sa $T^{-5/2}$, jer se povećava broj slobodnih nosilaca naelektrisanja. Kod uzoraka sa malim koncentracijama nosilaca naelektrisanja, pri niskim temperaturama (4 K, 77 K) dolazi do zasićenja mobilnosti, usled prisustva dislokacija i rasejavanja nejonizovanih nečistoća. Minimalna koncentracija nosilaca naelektrisanja u olovo halkogenidima je oko 10^{17} cm^{-3} . Apsorpcija slobodnih nosilaca naelektrisanja zavisi od talasne dužine, koeficijenta apsorpcije (koji je proporcionalan koncentraciji nosilaca naelektrisanja), kvadratu talasne dužine i obrnuto proporcionalno efektivnoj mobilnosti slobodnih nosilaca naelektrisanja [24]. Vek trajanja manjinskih nosilaca naelektrisanja u olovo halkogenidima je najčešće limitiran Ožeovim efektom. Ožeov efekat, i drugi mehanizmi rekombinacije koji su prisutni u olovo halkogenidima i direktno utiču na kvalitet fotoprovodljivosti, glavni su razlog zašto su ovi sistemi pothlađivani.

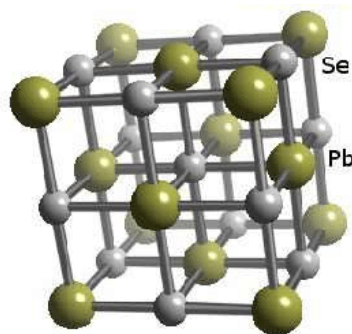
Soli olovo halkogenida su veoma meke, zbog čega je potrebno voditi računa o rukovanju, posebno uzoraka većih dimenzija. Koeficijenti termalnog širenja su veliki, $\alpha \sim 2 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Zbog relativno česte razlike u koeficijentima termalnog širenja olovo halkogenida i različitih supstrata (silicijum, kvarc), dolazi do pucanja i raslojavanja tokom hlađenja. Kako bi se što više smanjio uticaj razlike koeficijenata termalnog širenja olovo halkogenida i supstrata, neophodno je supstrat zagrejati na određenu temperaturu iznad sobne u toku depozicije sloja olovo halkogenida. O ovom procesu će svakako više reći biti kasnije. Vrednosti termalne

provodljivosti PbS, PbSe i PbTe na 300 K su: 1,66, 1,01 i 1,91 W/mK, respektivno [25]. Ove vrednosti termalnih provodljivosti se poklapaju i sa drugim literaturnim podacima, sa manjim odstupanjima [26].

Za razliku od drugih poluprovodničkih materijala koji se koriste u proizvodnji infracrvenih detektora, olovo halkogenidi se najčešće koriste u formi polikristalnih tankih filmova, prosečne debljine 1 μm , gde su dimenzije kristalita između 0,1 μm i 1 μm . Pripremaju se hemijskom sintezom ili termičkim naparavanjem. Bitno je naglasiti da deponovani nemodifikovani filmovi olovo halkogenida nisu fotoprovodljivi. Usled toga se koristi proces senzitivacije u atmosferi kiseonika ili kiseonika i joda, kao drugi korak u proizvodnji tankih filmova olovo halkogenida, čime se postiže željena osetljivost i fotoprovodljivost [27].

2.6 Olovo selenid

Olovo selenid je materijal iz grupe olovo halkogenida, koji će biti predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Hemijska formula olovo selenida je PbSe. PbSe pripada grupi IV-VI poluprovodnika i poseduje odlične optoelektrične osobine. Tamno sive je boje, karakterističnog metalnog sjaja. U prirodi se nalazi u formi minerala klaustalita. Kao i drugi olovo halkogenidi, poseduje PCK kristalnu rešetku, slika 2.8. Energija zabranjene zone (E_g) olovo selenida je 0,27 eV na sobnoj temperaturi, za tanke filmove [28]. Olovo selenid detektuje infracrveno zračenje na talasnim dužinama od 1,5 μm do 5,2 μm , odnosno u srednjem infracrvenom opsegu (eng. *mid-infrared range*). Zbog svojih dobrih fizičkih, optičkih i električnih osobina, olovo selenid se koristi u proizvodnji uređaja kao što su: infracrveni detektori, svetleći uređaji, tranzistori, termoelektrični sistemi, solarne ćelije [28-34].

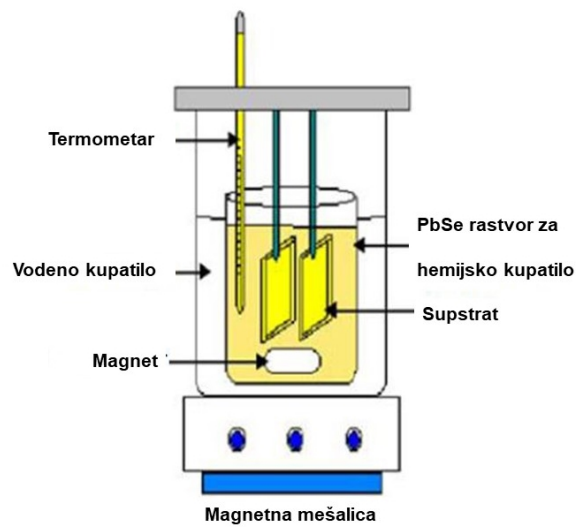


Slika 2. 8 Kristalna rešetka PbSe

U zavisnosti od procesnih parametara prilikom sinteze i depozicije, olovo selenid može da se javi u formi p-tipa ili n-tipa poluprovodnika. Ova karakteristika je značajna za dizajn sistema infracrvenog detektora i o ovome će više reći biti kasnije, kroz eksperimentalni deo i rezultate i diskusiju.

2.6.1 Sinteza olovo selenidnih filmova

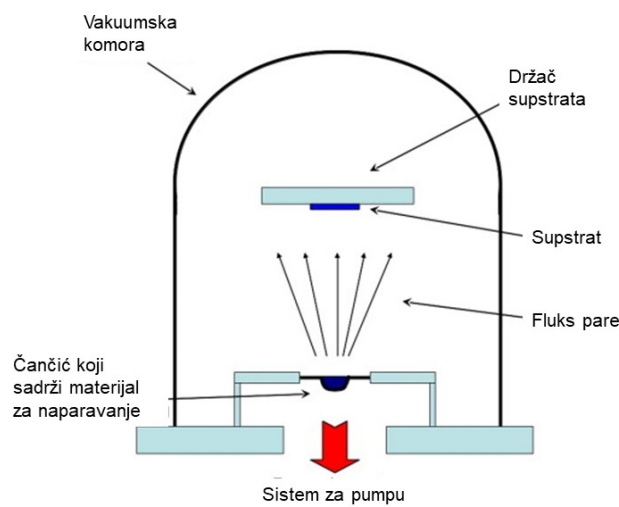
Prva metoda koja je korišćena za sintezu olovo halkogenida je bila hemijska depozicija iz tečne faze. Hemijska depozicija iz tečne faze predstavlja jednostavan i ekonomski isplativ proces. Sastoji se u pravljenju hemijskog kupatila od prekursora olovo halkogenida i rasta slojeva olovo halkogenida na supstratima (slika 2.9). Na ovaj način su se još za vreme Drugog svetskog rata proizvodili prvi uređaji za detekciju infracrvenog zračenja na bazi olovo selenida. Prekursori koji su se u početku koristili za dobijanje olovo selenida su bili olovo acetat i selenourea. Olovo selenid je deponovan na supstrate sa tankim slojevima olovo sulfida, kako bi se promovisao rast. Kasnije je umesto selenouree korišćena N,N-dimetilselenourea (DMS) zbog veće stabilnosti, a umesto olovo-acetata, počeo je da se koristi olovo nitrat. Pored DMS-a, u literaturi se mogu naći i podaci o hemijskim kupatilima na bazi selenosulfata [35]. Debljina deponovanog sloja zavisi od parametara sinteze, kao što su temperatura, koncentracija prekursora, itd. Zabeleženi su podaci depozicije na sobnoj temperaturi i na temperaturama od 60 °C i 70 °C, čak i do 90 °C [36]. Na povišenim temperaturama je brža depozicija. Tehnikom depozicije u hemijskom kupatilu su deponovani filmovi olovo selenida na različite supstrate, kao što su silicijum, kvarc, polimerni supstrati [37]. Nakon depozicije, PbSe filmovi se uglavnom odgrevaju na 350 °C u vazduhu, kako bi došlo do rekristalizacije sistema [38]. Jedna od mana hemijskog procesa depozicije PbSe je neponovljivost i nedovoljno objašnjena kinetika procesa depozicije. Templeman *i sar.* [39] su istraživali uticaj hemijskih reakcija na sintetisane filmove i kritičnu ulogu interakcije supstrata i rastvora prekursora. Takođe, uticaj ima i redosled dodavanja reaktanata u hemijsko kupatilo.



Slika 2. 9 Šematski prikaz procesa hemijske depozicije olovo selenida

Danas je termičko neparavanje jedan od najčešće korišćenih procesa u mikroelektronskim tehnologijama zato što je u potpunosti kompatibilan sa fotolitografskim procesom [40]. Termičkim neparavanjem se dobijaju filmovi velike otpornosti i dobrih performansi [41]. Na slici 2.10 je šematski prikazan proces termičkog neparavanja, uniforman za neparavanje svakog materijala koji može da isparava tokom zagrevanja. U vakuumskoj komori se u čančić postavi materijal koji želi da se neparava. Iznad čančića za neparavanje se nalazi držač sa pripremljenim supstratom na koji će se deponovati uzorak koji isparava. Kada se u čančiću dostigne temperatura potrebna za isparavanje određenog materijala, materijal isparava i njegove pare se deponuju na supstrat. Silicijumski supstrati se najčešće koriste u poluprovodničkoj industriji za proizvodnju mikroelektronskih komponenti, te su našli primenu i kao supstrati za deponovanje PbSe filmova. Pre depozicije, neophodno je silicijumske monokristalne supstrate oksidisati, kako bi se na površini stvorio sloj SiO_2 . Neretko je u literaturi predstavljeno nanošenje slojeva kalcijum fluorida i barijum fluorida, kao inicijalnih slojeva na koje se nanosi sloj olovo selenida [41,42]. Potreba za nanošenjem međusloja na silicijumski supstrat pre depozicije olovo selenida se može objasniti činjenicom da postoje razlike u temperaturnim koeficijentima širenja Si i PbSe i neslaganje u kristalnim rešetkama. Na ovaj način se obezbeđuje bolja adhezija sloja PbSe na supstrat i unošenje određenih napona u strukturu. Drugi način na koji se može poboljšati kristalna orijentacija deponovanog PbSe je

zagrevanje supstrata prilikom depozicije. Vagner *i sar.* su zagrevali silicijumske supstrate na temperaturama između 300 °C i 400 °C, i pokazali da se zagrevanjem supstrata postiže kubna kristalna struktura PbSe orijentacije (011) [43]. Deponovanjem PbSe na supstrat koji nije zagrejan, postiže se orijentacija (111) u olovo selenidu. Olovo selenid koji se koristi za naparavanje je uglavnom materijal visoke čistoće (99.99%) [43,44]. Jang *i sar.* su pokazali, na osnovu Hol merenja, da ukoliko se PbSe deponuje na supstrate čija je temperatura ispod 120 °C dobijaju se filmovi p-tipa, a oni koji se deponuju na temperaturama iznad 120 °C su n-tipa [45].



Slika 2. 10 Šematski prikaz procesa termičkog naparavanja u komori pod vakuumom

2.7 Senzitivacija olovo selenida

Fotoprovodljivi filmovi na bazi olovo selenida proteklih decenija se koriste kao funkcionalni materijali u uređajima koji rade u srednjem infracrvenom opsegu. Da bi olovo selenidni film mogao da zadovolji funkcionalne zahteve, ovaj materijal mora da bude osjetljiv na infracrveno zračenje. Velika osjetljivost na infracrveno zračenje se postiže procesom senzitivacije. Senzitivacija je postala neizostavni korak u pripremi olovo selenida, pa i drugih olovo halkogenida. Senzitivacija se sastoji u odgrevanju olovo selenidnog filma nakon depozicije, na povišenoj temperaturi i u atmosferi vazduha, kiseonika ili smeše kiseonika i joda [46]. Uloga kiseonika kao dopanta u procesu senzitivacije je veoma značajna. Kiseonik se inkorporira u strukturu olovo selenida i igra glavnu ulogu u postizanju fotoprovodljivosti i

osetljivosti prema infracrvenom zračenju. Međutim, još uvek nije detaljno objašnjen mehanizam delovanja kiseonika na olovo selenid i postoji dosta neslaganja. Postoji više razvijenih teorija i modela koji objašnjavaju procese koji se odvijaju tokom senzitivizacije olovo selenida. Senzitivizacijom se menja mikrostruktura, fazni sastav i osobine PbSe, koje određuju mehanizme fotoprovodljivosti u materijalu. Tokom senzitivizacije u atmosferi kiseonika ili vazduha, može se uočiti formiranje nove, perovskitne, olovo selenitne faze (PbSeO₃) [47-49]. Takođe, može da dođe i do stvaranja oksidne faze olova (PbO), što je zabeleženo u nekim radovima [50,51].

Petric [52] je razmatrao fotoprovodljivost u poluprovodničkim filmovima i izneo je svoju teoriju na osnovu tri modela, koji će sada biti objašnjeni:

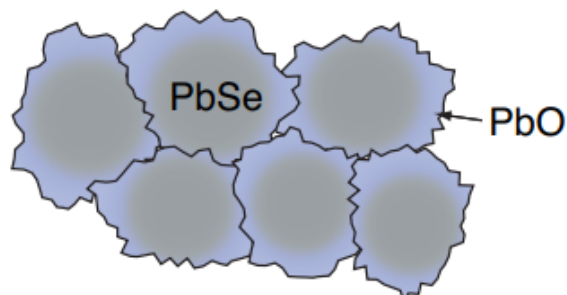
1. Prvi model je najjednostavniji i u njemu se pretpostavlja da promena provodljivosti zavisi od gustine nosilaca naelektrisanja u kristalitima. Ovde je zanemarena uloga nekristalnih barijera i naelektrisanih regiona.
2. U drugom modelu je akcenat na naelektrisanim regionima na površini, dok su međukristalne barijere zanemarene. Deponovani film olovo halkogenida je inicijalno poluprovodnik n-tipa, a nakon termalnog zagrevanja u atmosferi kiseonika može delimično da pređe u poluprovodnik p-tipa i tako omogući formiranje p-n spoja u samom filmu. Ukoliko dođe do visokog stepena oksidacije poluprovodnika, stvaraju se kvazi-unutrašnji regioni u poluprovodniku i materijal poseduje karakteristike unutrašnjih poluprovodnika. Kod ovog modela se smatra da se zbog procesa apsorpcije fotona dešava unutrašnja tranzicija elektrona u kristalitima.
3. Treći model se fokusira na kiseonične međukristalne barijere, gde se smatra da dolazi do apsorpcije fotona. Promene u otpornosti su povezane sa menjanjem potencijalne barijere, što zavisi od gustine naelektrisanja na barijeri. Ovaj model je ubrzo odbačen s obzirom da se apsorpcija odvija u kristalitima, a ne na barijeri.

Petric i saradnici su nakon ova tri modela, razvili model koji je dugo korišćen za objašnjavanje promena u strukturi olovo halkogenida koje se dešavaju usled inkorporiranja kiseonika tokom senzitivizacije i koji objedinjuje prethodno navedeni prvi i treći model [52]. Za početak, Petric je pretpostavio da je primarni foto efekat apsorpcija svetlosti i generisanje parova elektron-šupljina u kristalima olovo halkogenida. Efekti pojačanja zbog mogućih razlika u potencijalu međukristalnih barijera, u koje je inkorporiran kiseonik, su razmatrani u

ovoj teoriji, ali naelektrisani regioni u kristalima nisu razmatrani. Smatra se da se struja obezbeđuje preko većinskih nosilaca naelektrisanja. Ova činjenica svakako ne znači da je prisustvo manjinskih nosilaca naelektrisanja zanemarljivo. Naprotiv, teorijski rad i eksperimentalni rezultati ukazuju na to da zadržavanje manjinskih nosilaca naelektrisanja u zamkama povećava vek trajanja većinskih nosilaca naelektrisanja. Ipak, direktan doprinos manjinskih nosilaca naelektrisanja struji je u ovom modelu zanemaren.

Drugi model, koji je predstavljen kasnije, početkom 21. veka [53], objašnjava formiranje PbSe/PbO hetero-spojeva na površini olovo selenidnih zrna, slika 2.11. Takođe, objašnjava transformaciju olovo selenida od poluprovodničkog n-tipa, do poluprovodničkog p-tipa materijala. Formiranje PbSe/PbO sloja utiče na stvaranje p-n spoja u materijalu, koji efikasno razdvaja nosioce naelektrisanja, smanjuje gubitke tokom rekombinacije i povećava detektivnost.

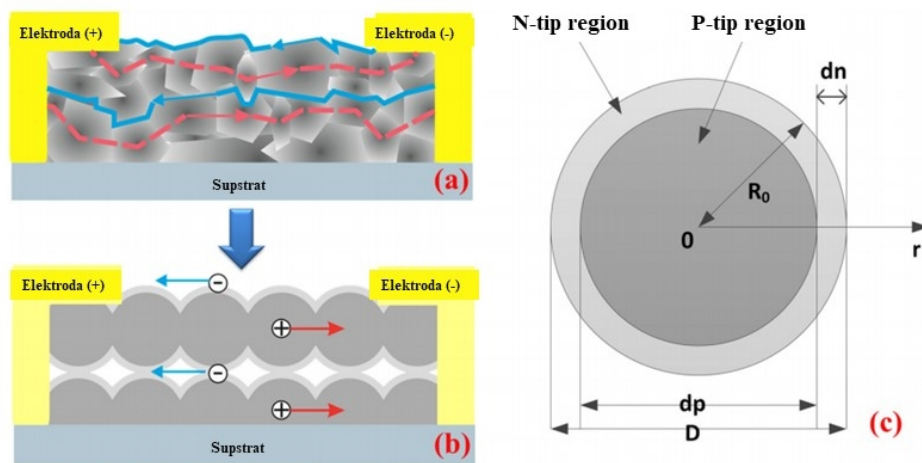
Treći model predlaže prisustvo kiseoničnih-međukristalnih barijera [54]. Ovaj model jasno objašnjava zašto se javlja velika otpornost zbog kiseoničnih barijera i zašto dolazi do promene provodljivosti tokom ozračivanja, usled hvatanja manjinskih nosilaca naelektrisanja u zamke u barijerama. Do sada ne postoje eksperimentalne studije koje mogu u potpunosti da objasne bilo koji od ovih modela. Zbog toga je od velikog značaja posedovati jasne podatke o strukturi i hemijskom sastavu PbSe [46].



Slika 2. 11 Šematski prikaz PbSe/PbO hetero-spojeva, po drugom modelu [53]

Osim odgrevanja u atmosferi kiseonika, za senzitivizaciju olovo halkogenida se koristi i odgrevanje u atmosferi halogena. Halogeni elementi, a najčešće jod, su našli značajno mesto u ovom procesu. Ulogu joda tokom senzitivizacije su pokušale da objasne pojedine naučne grupe. Veng *i sar.* su uspeli na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata da delimično potvrde teoriju formiranja p-n spoja tokom senzitivizacije [55]. Oni uvode termin spoja na kome dolazi do

razdvajanja naelektrisanja [55,56]. Tokom senzitivacije, u p-tipu polikristalnog PbSe dolazi do formiranja spoljašnjeg sloja kristalnog zrna koji se usled procesa jodizacije transformiše u poluprovodnički n-tip. Na taj način se nakon senzitivacije formira zrnasta struktura sa međusobno povezanim zrnima, gde je unutrašnjost zrna p-tip, a spoljašnjost zrna n-tip. Ova struktura je nalik strukturi jezgro-omotač, gde je jezgro poluprovodnik p-tipa, a omotač je poluprovodnik n-tpa. U ovakvim sistemima dolazi do prostornog razdvajanja fotoindukovanih elektrona i šupljina, zbog električnog potencijala. Elektroni će ići u n-deo, a šupljine u p-deo. Model prostornog razdvajanja u olovo selenidu je prikazan na slici 2.12, gde je jedno zrno, jezgro-omotač strukture, sfernog oblika. Ovaj model je korišćen za simulacije i matematičko modelovanje koncentracije nosilaca naelektrisanja u materijalu. Usled prostornog razdvajanja, znatno se smanjuje koncentracija manjinskih nosilaca naelektrisanja, što dovodi do smanjenja mogućnosti za rekombinaciju i samim tim do produžavanja veka trajanja većinskih nosilaca naelektrisanja i boljeg foto-odgovora. Ova istraživačka grupa takođe smatra da jod igra ključnu ulogu u formiranju p-n spoja.



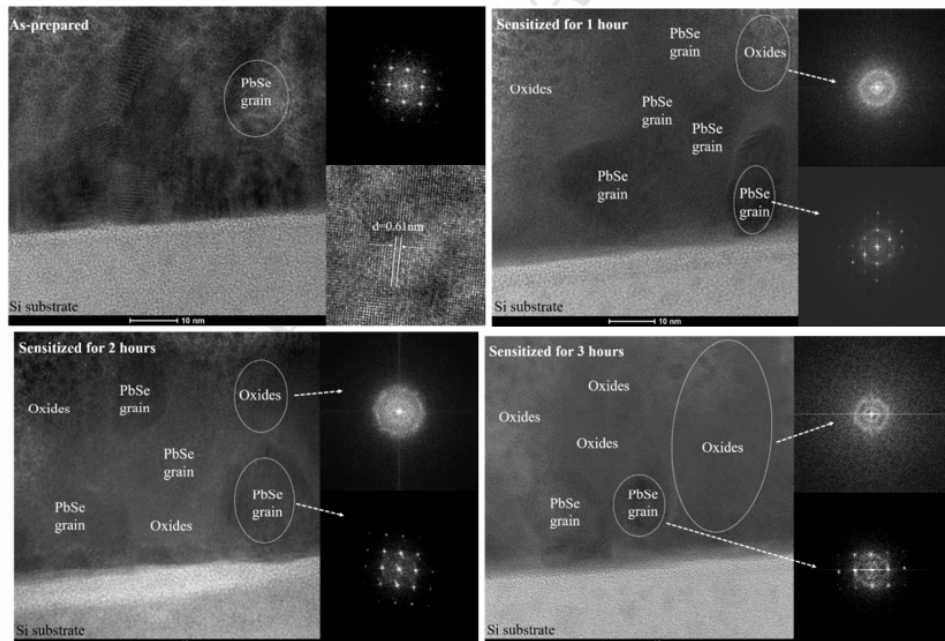
Slika 2. 12 Šematski prikaz modela razdvajanja nosilaca naelektrisanja u PbSe, a) predloženi model; b) model polikristalnog PbSe koji je korišćen u simulacijama, gde jedna sfera predstavlja jedno zrno; c) model jednog zrna PbSe, gde je D prečnik sfere, R_0 je radijus sfere, d_p je veličina p-regiona, a d_n n-regiona, a $D = d_p + 2d_n$ [56]

Totalna brzina rekombinacije se može predstaviti sledećom formulom [55]:

$$R_{total} = r_{rad}np + r_{Aug-e}n^2p + r_{Aug-h}n^2p + \frac{N_{rec}}{\tau_{SRH-e}} + \frac{P_{rec}}{\tau_{SRH-p}} \quad [14]$$

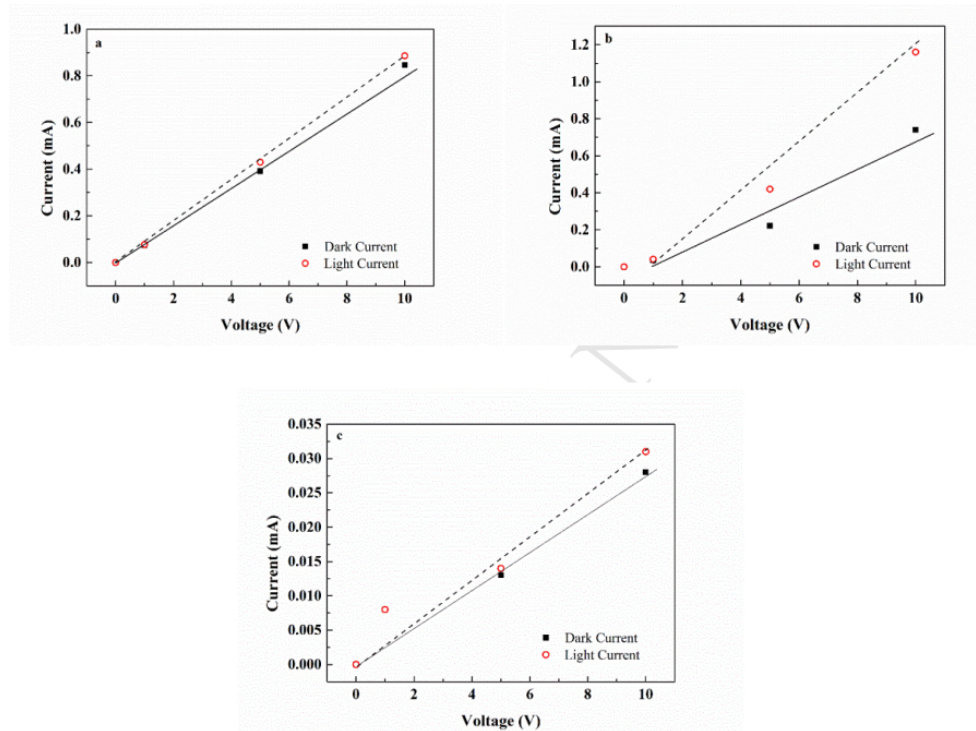
gde su r_{rad} koeficijent radijacione rekombinacije, n je koncentracija elektrona, a p koncentracija šupljina; r_{Aug-e} je koeficijent Ožeove rekombinacije elektrona, a r_{Aug-h} je koeficijent Ožeove rekombinacije šupljina; τ_{SRH-e} je vek trajanja elektrona tokom ŠRH rekombinacije, a τ_{SRH-h} je vek trajanja šupljina tokom iste vrste rekombinacije, dok su N_{rec} i P_{rec} koncentracije rekombinovanih centara elektrona i šupljina, respektivno.

Grupa naučnika Rena je nedavno potvrdila formiranje jezgro-omotač strukture u polikristalnim zrnima olovo selenida, nakon procesa senzitivacije [57]. U okviru ovih eksperimenata, proces senzitivacije je vršen u atmosferi kiseonika na povišenoj temperaturi u vremenskim periodima od 1 h, 2 h i 3 h. Pri senzitivaciji uzoraka olovo selenida u prisustvu kiseonika na povišenoj temperaturi, dolazi do formiranja nove faze (Pb_3O_4 i $PbSeO_3$) oko jezgra, dok jezgro ostaje u formi PbSe. U zavisnosti od načina vođenja procesa sinteze i senzitivacije, može doći do formiranja jezgro omotač strukture, gde je jezgro p-tip, a omotač n-tip i obrnuto. Na slici 2.13 su prikazani HRTEM mikrografi filmova olovo selenida pre senzitivacije i nakon procesa senzitivacije u trajanju od 1 h, 2 h i 3 h. Za uzorke koji su senzitivovani 1 h i 2 h, uočava se formiranje amorfnе oksidne faze duž granica zrna olovo selenida, dok veći deo samog PbSe zrna ostaje nepromenjenog sastava. Vremenom, oksidni sloj se formira oko svakog zrna, obrazujući strukturu jezgro-omotač.



Slika 2. 13 HRTEM mikrografi uzoraka olovo selenida pre procesa senzitivacije (gore levo), nakon procesa senzitivacije u trajanju od 1 h (gore desno), nakon procesa senzitivacije u trajanju od 2 h (dole levo) i nakon procesa senzitivacije u trajanju od 3 h (dole desno) [57]

Nakon 3 h senzitivacije, amorfni oksid je zamenio većinu PbSe polikristalnih zrna. Ovaj fenomen ukazuje na pretpostavku da oksidacija nakon 2 časa tretmana počinje da se odvija i unutar zrna, a ne isključivo duž granice. Drugi način na koji je potvrđen model razdvajanja nosilaca naelektrisanja i formiranja jezgro-omotač strukture utvrđen je neposredno, električnim merenjima strujno-naponske zavisnosti u mraku i tokom ozračivanja IC izvorom. Značajni pad u struji mraka se primećuje tokom dužeg vremena senzitivacije. Ovaj fenomen može biti pripisan formiranju oksidnih slojeva, koji su barijera za transport nosilaca naelektrisanja. Tokom IC ozračivanja, fotostruja prvo raste, a zatim opada ukoliko se produži vreme senzitivacije, slika 2.14.



Slika 2. 14 U/I krive filma PbSe senzitiviranog 1 h (a), 2 h (b) i 3 h (c) [57]

Promena U/I karakteristike kod ovih uzoraka se može objasniti modelom razdvajanja nosilaca naelektrisanja. Nakon senzitivacije, velika količina atoma kiseonika, koja je služila za elektronske zamke, je dopirana u PbSe kristalnu rešetku. Na osnovu distribucije oksidnih regiona u polikristalnom PbSe filmu, kao što se vidi na HRTEM mikrografima (slika 2.12), iscrpljivanje elektrona se prvo dešava na površini n-tipa PbSe zrna i oksidisana p-ljuska je zarobila n-zrna. Dolazi do stvaranja potencijala između p-tipa i n-tipa. Formiranje p-tipa ljuske može da teži formiranju n-p-n barijera između susednih PbSe zrna, što povećava struju mraka. Tokom IC ozračivanja, fotoindukovani elektron-šupljina parovi se prostorno razdvajaju. Prostorno razdvajanje nosilaca naelektrisanja može da spreči rekombinaciju elektrona i šupljina, zbog čega najverovatnije dolazi do povećanja fotoprovodljivosti. U strukturi u kojoj postoji razdvajanje nosilaca naelektrisanja, kao što je slučaj u primeru iznad navedenom (jezgro-omotač struktura), infracrveni detektor bi trebalo da ima duži vek trajanja nosilaca naelektrisanja i samim tim da zadovolji bolje performanse.

Među naučnicima koji se bave poluprovodničkim infracrvenim detektorima se i dalje vodi rasprava i podeljena su mišljenja koju ulogu u procesu senzitivacije ima kiseonik, a koju jod [58]. Par grupa smatra da je jod taj koji ima ključnu ulogu tokom senzitivacije [55,59,60].

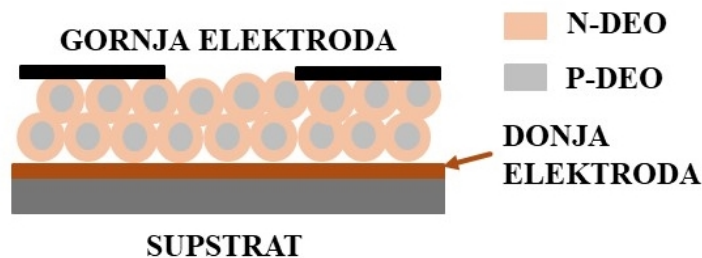
Razlika između kiseonika i joda je ta što kiseonik stvara donorske nivoe koji služe kao zamke za manjinske nosioce naelektrisanja. Sa druge strane, jod iako stvara donorske nivoe, ovi nivoui nisu efektivne zamke za manjinske nosioce naelektrisanja. Torkemada, Montoho *i sar.* [59] su eksperimentalno potvrdili da jod, osim kiseonika, igra značajnu ulogu u senzitivizaciji. Uzorci koji su, pored kiseonika, tretirani jodom su mnogo osjetljiviji na infracrveno zračenje. Ova grupa je iznela svoju pretpostavku da je uloga halogena kao transportnog agenta tokom rasta kristala PbSe. Kako je objašnjeno, rast kristala se odvija u prisustvu kiseonika, koji se simultano inkorporira u strukturu mikrokristalnih PbSe zrna. Dakle, nakon senzitivizacije sa jodom, kiseonik se inkorporira u površinsku strukturu PbSe za vreme rasta i ne difunduje unutar zrna. Jod promoviše brže formiranje velikih zrna PbSe. Još jedna grupa je došla do sličnih zaključaka, da je jod taj koji igra ključnu ulogu u procesu senzitivizacije, a da kiseonik, iako je neophodan, služi samo da poboljša senzitivizaciju [61].

Jang *i sar.* su demonstrirali metod jonske implantacije, kao još jedan od načina za inkorporiranje kiseonika u strukturu olovo selenida [62]. Ovaj metod se pokazao kao dobar način da se obezbedi povećana koncentracija nosilaca naelektrisanja. Metoda se sastojala u jonskom bombardovanju uzoraka olovo selenida sa kiseoničnim O^+ jonima. Engl *i sar.* su patentirali metod i uređaj za pripremu fotoprovodljivih i fotonaponskih filmova na bazi olovo halkogenida, sa poboljšanim performansama [63]. Oni su predstavili metod koji se sastoji od spaterovanja željenih komponenata, odnosno depozicije iz parne faze (eng. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*). Patentirani sistem pored pripreme olovo halkogenidnih filmova, može da se koristi i za njihovu senzitivizaciju zato što poseduje i kanale za uvođenje željenih gasova u vakuumski sistem. Takođe, postoji mogućnost i za spaterovanje više različitih materijala. Filmovi olovo halkogenida, koji su pripremljeni ovom metodom, su pokazali da imaju bolji odgovor na infracrveno zračenje, a samim tim i bolju fotoprovodljivost.

2.8 Nove metode pripreme olovo selenidnih filmova za fotodetektore

U prethodnom poglavlju su objašnjene standardne metode senzitivizacije olovo selenida, koje su se koristile u procesu dobijanja fotoprovodnog olovo selenidnog materijala osjetljivog na infracrveno zračenje. Većina metoda senzitivizacije se sastoji u temperaturnom zagrevanju filmova olovo selenida na povišenim temperaturama (350 – 450 °C) u trajanju od 15 min, pa čak i do par sati, u atmosferi vazduha, kiseonika, joda [55, 58]. U početku se senzitivizacija vršila

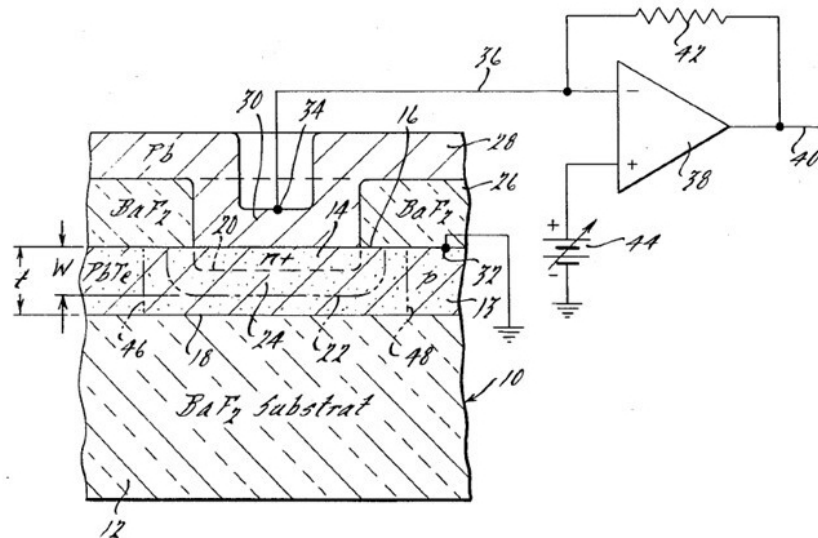
isključivo u atmosferi vazduha, ali vremenom je dokazano da atmosfera halogena, najčešće joda, promoviše dobijanje osetljivog fotoprovodnog PbSe materijala [58 – 60]. Ovom metodom se dobijaju filmovi koji imaju razdvojene delove p-tipa i n-tipa, odnosno, pretpostavka je da se u svakom zrnu polikristalnog PbSe filma formira struktura jezgro-omotač. Jezgro je p- ili n-tip, a omotač je n- ili p-tip [55 – 57]. U zavisnosti od procesnih parametara i atmosfere u kojoj se vrši senzitivizacija, u literaturi je pokazano da je moguće formiranje i n-omotača u p-jezgru i obrnuto [55 – 57]. Kod ovakvih sistema prilikom ozračivanja materijala infracrvenim zračenjem, dolazi do promene otpornosti u sistemu. Izgled ovakve strukture je pokazan na slici 2.15 [55].



Slika 2. 15 Šematski prikaz fotoprovodnih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida, jezgro-omotač strukture

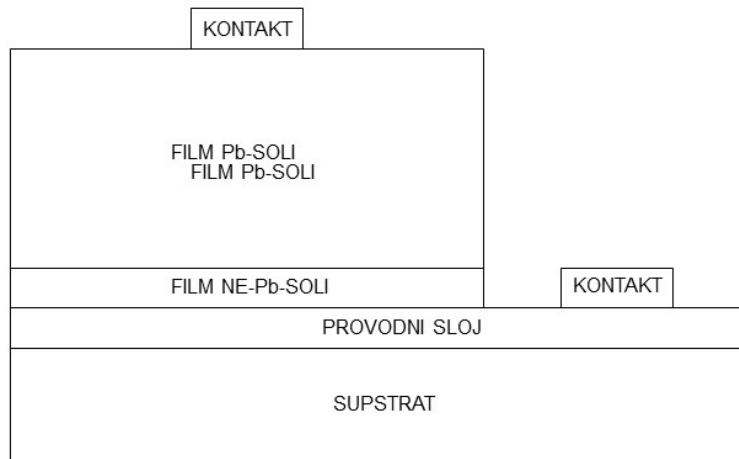
Fotoprovodni detektori inherentno imaju manju osetljivost i detektivnost od fotonaponskih detektora i zbog toga je i počeo razvoj fotonaponskih detektora [13]. Olovo selenid je poluprovodnički materijal koji se koristi za razvoj nehlađenih fotoprovodnih, ali i fotonaponskih infracrvenih detektora. Olovo selenid ima veliku dielektričnu konstantu kao što je već naglašeno i zbog toga su nehlađeni fotoprovodni detektori na bazi olovo selenida najčešće sporog odziva. Jedan od načina da se poveća brzina odziva infracrvenih detektora na bazi olovo selenida je obrazovanje strukture sa p- i n-delom i formiranje p-n spoja, usled kog će doći do smanjenja kapacitivnosti i samim tim se povećati brzina odziva. Jedan od prvih patenata na ovu temu je US4080723 [64], gde je epitaksijalnim rastom n-sloja Pb na p-sloju PbTe, formiran p-n spoj i zona iscrpljenja. Na slici 2.16 prikazan je poprečni presek fotonaponske diode i propratnog električnog kola. Ideja iza dizajna prikazanog na slici 2.15 je da se formira tanak sloj suprotnog naelektrisanja na površini poluprovodničkog materijala. Na

taj način se ostvaruje kontakt između p- i n-regiona i formira se fotonaponska dioda. Formiranjem p-n spoja u poluprovodničkom PbTe materijalu, koji kao i drugi halkogenidi ima veliku kapacitivnost, došlo je do značajnog smanjenja vrednosti kapacitivnosti, a samim tim i povećanja detektivnosti ($1.9 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$).

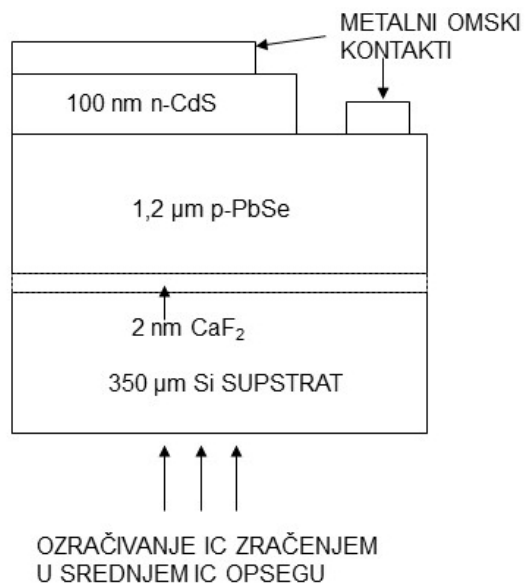


Slika 2. 16 Izgled fotonaponskog detektora sa p-n spojem obrazovanim epitaksijom [64]

Fotonaponski detektori, koji su počeli da se razvijaju u 21. veku su opisani u patentnim prijavama US2014/0252529A1 [60] i US2016/0111579A1 [65]. U patentnoj prijavi koja opisuje p-n fotonaponski detektor, fotodioda se sastoji od hetero-spoja, sačinjenog od p-tipa poluprovodnika (olovo selenida) i n-tipa poluprovodnika (kadmijum sulfida) [65]. Ova dva materijala obrazuju hetero-spoj, odnosno fotonaponsku diodu sa potencijalno boljim karakteristikama od fotoprovodnih detektora, slika 2.17. Na slici 2.18 prikazan je jedan od primera fotonaponskog detektora koji su razvili Shi i sar [65]. Problem kod ovih sistema je tehnološka kompleksnost procesiranja, koja značajno povećava cenu fotodetektora i otežava izradu.



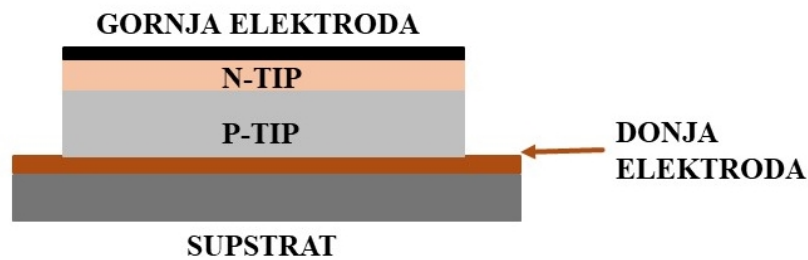
Slika 2. 17 Šematski prikaz fotonaponskog detektora sa p - n hetero-spojem [65]



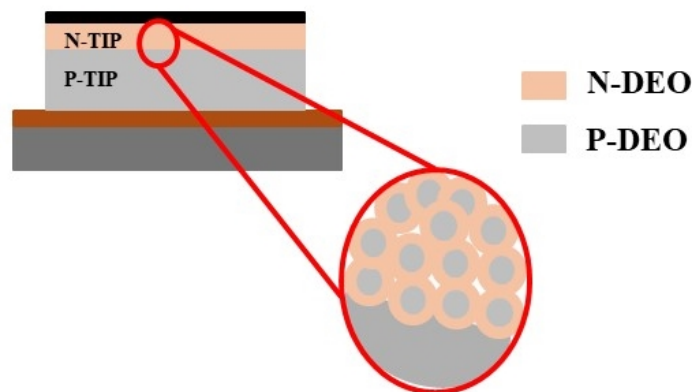
Slika 2. 18 Predlog fotonaponskog infracrvenog detektora sa p - n hetero-spojem [65]

Kao što je već rečeno prethodno u tekstu, mali broj infracrvenih detektora koristi fotodiodu kao aktivni materijal. Cilj ove doktorske disertacije je da se dobije fotonaponski infracrveni detektor, upotrebom novih načina za senzitivizaciju površinskog sloja olovo selenida. Kroz nove metode senzitivizacije će se predstaviti upotreba impulsnog izvora svetlosti za

zagrevanje površinskog sloja filma olovo selenida u atmosferi vazduha, umesto korišćenja peći za zagrevanje celog filma olovo selenida u atmosferi vazduha. Na taj način će se formirati p-n homo-spoj između dve površine, umesto u svakom pojedinačnom zrnju polikristalnog olovo selenidnog filma. Ideja je da se metodama ozračivanja impulsnim elektromagnetnim zračenjem, ksenonskom lampom ili laserom, promeni poluprovodnički tip olovo selenida iz p-tip u n-tip. Na ovaj način bi se formirao tanak n-sloj oko polikristalnih zrna PbSe u površinskom sloju. Formirana struktura jezgro-omotač na površini bi predstavljala n-tip PbSe. Ispod bi ostao p-sloj PbSe (slike 2.19 i 2.20), što znači da bi se formirao fotonaponski element, odnosno fotodioda. Dakle, kontaktna površina p-n spoja bi bila mnogo veća, a samim tim bi i transport nosilaca naelektrisanja bio povećan, a stepen rekombinacije smanjen. Implementiranje novih metoda senzitivizacije u poznatom sistemu olovo selenida u svrhe poboljšanja njegovih karakteristika će biti naučni doprinos ove doktorske disertacije. Dalje u tekstu će biti objašnjene obe metode senzitivizacije.



Slika 2. 19 Šematski prikaz fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida sa p-n homo-spojem, koji je razvijen u okviru ove teze

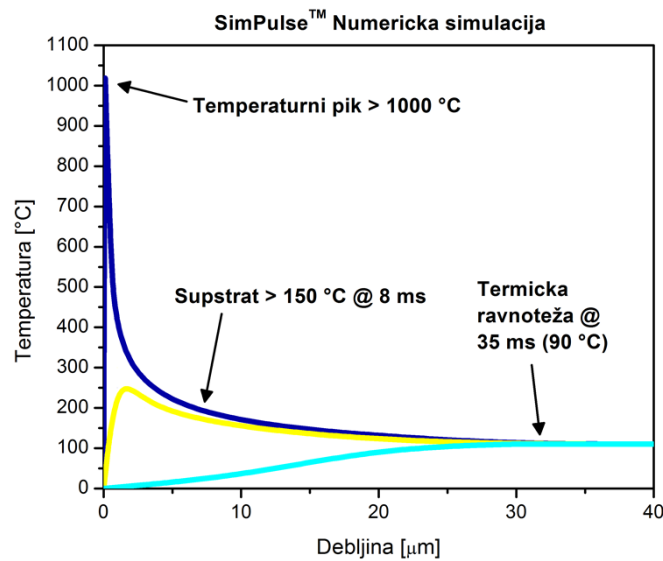


Slika 2. 20 Šematski prikaz n-sloja u fotonaponskom infracrvenom detektoru, detalj sa slike 2.19

U ovom sistemu će se koristiti dve vrste elektroda. Jedne će biti zlatne elektrode, za koje je već dokazano da obezbeđuju najbolji omski kontakt sa olovo selenidom [66,67]. Druge elektrode su elektrode transparentne u srednjem infracrvenom opsegu, koje su specijalno razvijene za potrebe razvijanja sistema infracrvenog detektora i biće detaljnije objašnjene u poglavljima koja slede [68].

2.8.1 Ksenonska lampa

Fotonsko sinterovanje (eng. *Photonic curing*) je metod za nisko-temperaturno sinterovanje koji se koristi za funkcionalizaciju tankih filmova nanočestica deponovanih na neki supstrat [69]. Proces fotonskog sinterovanja je razvijen od strane firme „Novacentrix“ iz Ostina, Teksas, SAD. Ovaj proces je prvi put predstavljen 2006. godine. Fotonsko sinterovanje se sastoji u ozračivanju deponovanog filma nanočestica sa ksenonskom lampom u kratkom vremenskom intervalu [70,71]. Vremenski intervali ozračivanja su najčešće kraći od 1 ms. Intenzitet svetlosti kojom se ozrači uzorak u ovako kratkom vremenskom intervalu obezbeđuje dovoljnu energiju za funkcionalizaciju nanočestica zlata ili srebra na supstratu. Jedna od glavnih prednosti ove metode sinterovanja tankih filmova je ta što se filmovi mogu sinterovati i na fleksibilnim supstratima. Tokom ovog procesa ne dolazi do topljenja i degradacije fleksibilnih supstrata, za razliku od termičkog sinterovanja. Na osnovu simulacija predstavljenih od strane kompanije „Novacentrix“, može se zaključiti da se adekvatnim postavljanjem parametara ksenonske lampe može postići temperatura od 1000 °C na površini filma. Na slici 2.21 je prikazan grafik temperaturnih promena sa debljinom filma. Ako se na površini ozračivanog filma dostigne temperatura od 1000 °C, temperatura eksponencijalno opada sa debljinom, na debljini od nekoliko mikrometara temperatura je jednaka sobnoj. Dakle, temperatura supstrata se ne menja u odnosu na promenu temperature filma koji se sinteruje [72]. Svetlosni impuls ksenonske lampe u kretkom vremenskom intervalu predaje dovoljnu energiju površini uzorka, da može da dođe do određenih temperaturnih promena u uzorku [70]. Ovaj proces se bazira na kratkotrajnom zagrevanju uzorka.



Slika 2. 21 Promena temperature sa debljinom filma kod uzoraka podvrgnutih fotonskom sinterovanju [72]

Fotonsko sinterovanje je našlo primenu u proizvodnji štampane elektronike. Prednosti procesa fotonskog sinterovanja su mogućnost korišćenja fleksibilnih i jeftinih polimernih supstrata, brzo sinterovanje filmova, implementiranje ove metode za primenu u sinterovanju i procesiranju velikog broja materijala [72]. Ksenonska lampa, koja se koristi kao pulsni izvor zračenja prilikom fotonskog sinterovanja, proizvodi svetlost prolaskom struje kroz jonizovani ksenonski gas pod visokim pritiskom. Ukoliko je lampa dobro dizajnirana, oko 30% energije se emituje u vidu svetlosti. Zbog dobre iskorišćenosti, ksenonske lampe su dobile prednost u procesima fotonskog sinterovanja u odnosu na laser [72].

2.8.2 Laser

Laser se već dugi niz godina koristi u proizvodnji elektronskih komponenti, za sečenje, ablaciju, graviranje, itd. Pored ovih primena, laser je počeo da se koristi i za kristalizaciju tankih amorfnih filmova. U ove svrhe je prvi put upotrebljen 70-ih godina prošlog veka. Uloga lasera u procesu kristalizacije tankih amorfnih filmova je trebala da zameni klasičan termički tretman sinterovanja, kojim se dobija kristalna struktura. Korišćenje lasera kao izvora energije za termički tretman amorfnih filmova ima prednosti kao što su: skraćeno vreme termičkog tretmana, kontrolisana količina energije koja se saopštava sistemu i kontrolisanje površine koja

će biti izložena tretmanu laserom. Tehnika sinterovanja pomoću lasera je dovela do razvoja polikristalnog silicijumskog MOSFET (eng. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) tranzistora [73]. Najveća prednost upotrebe lasera za kristalizaciju u odnosu na konvencionalne metode sinterovanja je ta što omogućava brzo zagrevanje i brzo hlađenje tankih filmova. Kontrolisan temperaturni profil lasera se podešava dužinom i intenzitetom pulsa lasera. Najčešće se koristi Nd:YAG laser koji radi na nekoliko talasnih dužina (946 nm, 1064 nm i 1319 nm). Rad lasera se zasniva na apsorbovanju dela laserskog zračenja od strane filma. Na taj način dolazi do stvaranja elektrona, koji u kratkom vremenskom periodu zagrevaju uzorak, dostižu temperaturni ekvilibrijum sa kristalnom rešetkom i prenose deo deponovane energije elektronima. Vremenom, toplota napreduje kroz uzorak preko fotona i difuzijom nosilaca naelektrisanja [73]. Pored sinterovanja i kristalizacije, laser može da se koristi i u svrhe rekristalizacije. Više grupa je koristilo lasere za kristalizaciju i rekristalizaciju u cilju dobijanja keramičkih filmova sa boljim performansama [73 – 76]. Lasersko sinterovanje se koristi i u svrhe odgrevanja olovo-selenidnih filmova, odnosno za uklanjanje liganada nakon hemijske depozicije [77]. Na ovaj način su dobijeni homogeni filmovi sa dobro povezanim nanokristalima. Vils *i sar* [78] su pored lasera koristili i pulsnu ksenonsku lampu za uklanjanje liganada iz nanokristalnih jezgro-omotač sistema PbSe/CdSe. Takođe su zabeležili poboljšanje performansi sistema. Jedna istraživačka grupa je zabeležila termički tretman olovo-sulfidnog filma CO₂ laserom i zapažali su promene osobina filma pre i posle laserskog tretmana [79].

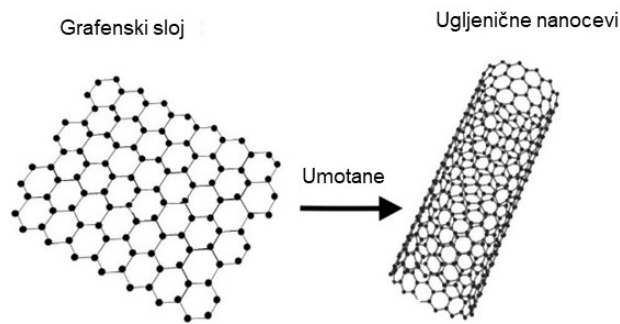
2.9 Razvoj transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi

Transparentne elektrode su značajne komponente u svakom optoelektronskom emiteru i detektoru. Bitna je uloga transparentnih elektroda u brojnim uređajima kao što su: solarne ćelije, organske LED diode, ekrani na dodir, infracrveni detektori i drugi uređaji [80 – 82]. Da bi elektrode zadovoljile funkcionalne zahteve optoelektronskih uređaja, moraju da poseduju određenu transparentnost u definisanom spektralnom opsegu, sa dovoljnom provodljivošću i stabilnošću u svakodnevnim radnim uslovima. Indijum kalaj oksid, skr. ITO (eng. *Indium Tin Oxide*) je standardni materijal koji se koristi za optički transparentne elektrode. Dobra provodljivost ITO stakla potiče od dopanata kalaja, a specifična otpornost ITO sloja iznosi između 10^{-4} i 10^{-3} Ωcm, što odgovara slojnoj otpornosti ispod 15 Ωcm² [83]. Međutim, postoje ograničenja u eksploataciji ITO stakla, kao što su: visoka cena indijuma, niska transmisija u

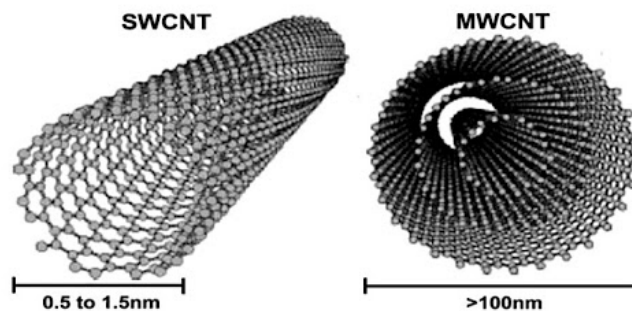
infracrvenom regionu, ograničenja u mogućnosti dizajna i krtoš. Šta više, za proizvodnju visoko-kvalitetnog ITO stakla potrebno je koristiti temperature iznad 300 °C, što je veoma visoka temperatura za mnoge primene. ITO staklo nije transparentno ukoliko se sintetiše na temperaturama ispod 300 °C [84]. Zbog svih gore navedenih ograničenja ITO stakla, ulažu se naponi u razvoj novih materijala koji će moći da nađu primenu kao provodne komponente u sistemima infracrvenih detektora koji rade na sobnim temperaturama. Zahtevi za elektrode koje postavlja tehnologija proizvodnje IC detektora su: zadovoljavajuća provodljivost, visoka transparentnost u srednjem IC opsegu (između 3 μm i 5 μm), sa energijom zabranjene zone između 0,41 eV i 0,25 eV, respektivno [10]. Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da je bitno razviti transparentnu elektrodu koja će zadovoljiti određene zahteve sistema infracrvenog detektora na bazi olovo selenida.

2.9.1 Ugljenične nanocevi

Od kada ih je naučnik Idžima sa svojim saradnicima 1991. godine otkrio, ugljenične nanocevi (eng. *Carbon Nanotubes*, skr. *CNT*) su privukle ogromnu pažnju naučnika i istraživača širom sveta [85]. Zahvaljujući brojnim dobrim karakteristikama, ugljenične nanocevi se neprestano istražuju. Ugljenične nanocevi su jednodimenzionalni materijali koji se sastoje od grafenskih slojeva uvijenih u formu cilindra (slika 2.22). CNT prečnik je najčešće između par nanometara i par desetina nanometara. U zavisnosti od broja koaksijalnih slojeva grafena, ugljenične nanocevi se mogu podeliti na: jednoslojne ugljenične nanocevi (eng. *single-walled carbon nanotubes*, skr. *SWCNT*), dvoslojne ugljenične nanocevi (eng. *double-walled carbon nanotubes*, skr. *DWCNT*) i višeslojne ugljenične nanocevi (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, skr. *MWCNT*) (slika 2.23) [86]. Zahvaljujući njihovoj odličnoj mehaničkoj, termičkoj i hemijskoj stabilnosti, kao i visokoj mobilnosti slobodnih nosilaca naelektrisanja [87,88], ugljenične nanocevi su našle primenu u: senzorima, biosenzorima, katalizi, elektronskim komponentama, membranama, elektrohemijomskom prečišćavanju voda, biomedicini i medicini [89-95].



Slika 2. 22 Šematski prikaz formiranja ugljeničnih nanocevi [96]

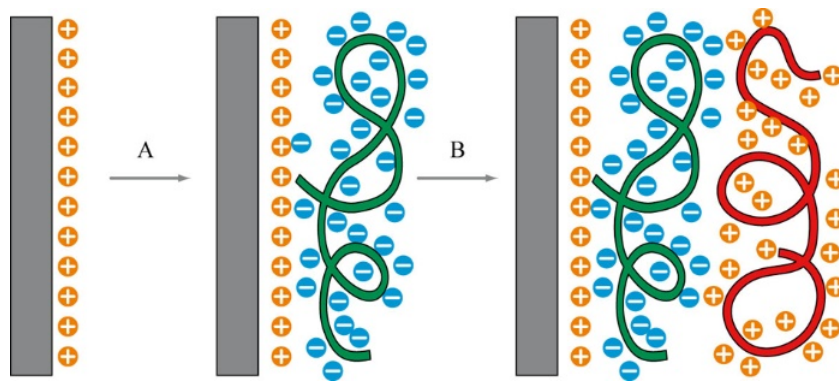


Slika 2. 23 Izgled ugljeničnih nanocevi u zavisnosti od broja slojeva [97]

2.9.2 Sloj-po-sloj tehnika

Dešer *i sar.* su 1991. godine objavili novi proces za proizvodnju ultratankih filmova [98,99]. Njihov pristup proizvodnji tankih filmova se bazira na elektrostatičkom privlačenju između jonskih jedinica suprotnih naelektrisanja i formiranju monomolekulskog sloja na većoj površini, supstratu. Takođe, kompleksne višeslojne strukture se mogu formirati tako što se katjonski i anjonski amfifili vezuju naizmenično jedni za druge, u više koraka. Pored ovoga, Dešer je objavio da za sintezu višeslojnih filmova mogu da se koriste polielektroliti suprotnih naelektrisanja. Ovaj proces je nazvan sloj-po-sloj tehnika organizovanja (eng. *layer-by-layer assembly*). Sloj-po-sloj tehnika je atraktivna zato što omogućuje kontrolu debljine deponovanog sloja u nanometrma i predstavlja jeftinu, jednostavnu i niskotemperaturnu metodu za fabrikaciju funkcionalnih filmova kontrolisane debljine, uključujući i tanke filmove na bazi funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi. Sloj-po-sloj tehnika se zasniva na

naizmeničnom deponovanju pozitivno i negativno naelektrisanih polielektrolita na odabranom supstratu, sa ispiranjem viška polielektrolita velikim količinama vode, slika 2.24. Ispiranje vodom je jedan od najznačajnijih koraka u ovom procesu, zato što se uklanjajući višak polielektrolita, koji nije elektrostatički vezan, obezbeđuje nanometarska debljina filmova. Pozitivno i negativno naelektrisane ugljenične nanocevi, SWCNT i MWCNT, su materijali koji se veoma dobro mogu deponovati tehnikom sloj-po-sloj [100]. Mamedov *i sar.* su predstavili pripremu membrana koje nisu vezane za supstrat, napravljenih od SWCNT i polielektrolita, koristeći upravo tehniku sloj-po-sloj [99]. Kao polielektrolit, korišćen je polietilenimin, koji će se koristiti i u okviru ove doktorske disertacije. Ksu *i sar.* su pripremali višeslojne tanke filmove na bazi SWCNT na silicijumskim supstratima, koristeći PDDA (poli-dialil-dimetil-diamonijum hlorid) kao polielektrolit [87].



Slika 2. 24 Šematski prikaz tehnike sloj-po-sloj [102]

Dakle, provodni, tanki filmovi na bazi ugljeničnih nanocjevi imaju niz prednosti: odličnu tvrdoću i čvrstoću, visoku provodljivost i dobru transparentnost, mogu se procesirati jeftinim tehnikama, kao što je sloj-po-sloj tehnika, i zbog toga su odlična zamena za ITO staklo. Kao komponenta u sistemu infracrvenog detektora, čiji je razvoj tema ovog istraživačkog rada, transparentna elektroda je procesirana od višeslojnih ugljeničnih nanocjevi sloj-po-sloj tehnikom. MWCNT filmovi su heterogeni zato što su nanocjevi neravnomerno raspoređene po supstratu. Ipak, nanocjevi su međusobno povezane i obezbeđuju lateralni tok struje kroz film. Poželjno je da se napravi što tanji film, jer sa porastom debljine filma raste i apsorpcija u IC regionu [105]. Lu *i sar.* su napravili visokokvalitetni tanki film na bazi ugljeničnih nanocjevi, koji ima nisku slojnu otpornost i visoku transmisiju u širokom spektralnom regionu, od

vidljivog dela spektra, sve do dalekog infracrvenog dela spektra. Transmisija koju su postigli u vidljivom regionu je iznosila 95%, a otpornost filmova je bila između 1,1 i 1,3 k Ω [104].

2.10. Razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida

Na osnovu svega navedenog u poglavljima 2.8 i 2.9, može se reći da je zadatak ove doktorske disertacije bilo sagledavanje postojećih problema kod fotoprovodnih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida i razvoj novog fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida pomoću metoda senzitivizacije koje do sada nisu korišćene u ovoj oblasti razvoja poluprovodničkih sistema. Cilj ove doktorske teze je bio razvoj fotonaponskog infracrvenog detektora kombinovanjem procesa poznatih u oblasti, sa procesima senzitivizacije koji do sada nisu korišćeni. Inovativni pristup razvoju fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida će biti detaljno objašnjen i prodiskutovan u poglavljima koja slede. Takođe, pored razvoja aktivnog materijala infracrvenog detektora, postojao je i motiv za razvoj elektrode transparentne u srednjem infracrvenom opsegu na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Atraktivan funkcionalni materijal na bazi ugljenika i jednostavan proces dobijanja bili su odličan spoj za uspešno procesiranje transparentne elektrode, koja će moći u budućnosti da bude implementirana kao deo fotonaponskog infracrvenog detektora. Razvoj ovog fotonaponskog detektora će se nastaviti i posle doktorske disertacije, tako da je u okviru ove teze predstavljen bitan deo rezultata multidisciplinarnog istraživanja u oblastima nauke o materijalima, fizike i elektrotehnike.

3. Materijali i metode

U delu teksta koji sledi biće biti predstavljeni materijali i metode korišćeni u okviru ove doktorske disertacije. Najpre će biti opisane hemikalije potrebne za procesiranje olovo selenidnog filma i transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi. Takođe, biće predstavljeni svi materijali koji su korišćeni za pripremu fotoprovodnih i fotonaponskih nehlađenih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida. Pored materijala, biće reči o metodama korišćenim za karakterizaciju uzoraka, kao i postavkama koje su pripremljene i osmišljene specijalno za ove eksperimente. Na kraju, biće predstavljen metod konačnih elemenata primenjen za razumevanje senzitivizacije olovo selenidnih filmova pomoću defokusiranog lasera, kao i njegov uticaj na zagrevanje površinskog sloja uzoraka i formiranje temperaturnog gradijenta po poprečnom preseku uzoraka deponovanog filma.

3.1 Sinteza

Olovo selenidni filmovi se mogu procesirati na dva načina. Termičkim napaivanjem i depozicijom iz hemijskog kupatila. Termičko napaivanje je metod koji se sastoji iz zagrevanja čistog olovo selenida i njegovog isparavanja i napaivanja na površinu supstrata. Olovo selenid koji je korišćen u ove svrhe je komercijalni olovo selenid, proizvođača Sigma Aldrich i čistoće 99.99%. Supstrati koji su korišćeni za napaivanje olovo selenida su od čistog kvarca i monokristala silicijuma, sa slojem SiO_2 . Zlatne elektrode korišćene za merenje električnih osobina olovo selenidnih filmova, napaivane su topljenjem i isparavanjem 24-karatnog zlata.

Proces depozicije iz hemijskog kupatila nije korišćen za pripremu filmova na bazi olovo selenida, jer se proces termičkog naparavanja pokazao kao mnogo brži, jednostavniji i bezbedniji za životnu sredinu.

Za sintezu transparentnih elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi korišćene su funkcionalizovane karboksilne i amino ugljenične nanocevi (Nanocyl SA, Belgija). Više o ovim ugljeničnim nanocevima će biti u poglavljima Eksperimentalni deo i Rezultati i diskusija. Komercijalni polietilenimin, 3-aminopropil trietoksisilan i natrijum dodecil sulfat (Sigma Aldrich). Takođe, korišćena je i poliakrilna kiselina (Sigma Aldrich). Za pravljenje transparentnih elektroda korišćeni su supstrati od čistog kvarca i standardna mikroskopska stakla (eng. *soda lime glass*). Pre pripreme filmova, supstrati su očišćeni izopropilom, acetonom i Pirana rastvorom. Pirana rastvor se koristi za odmašćivanje staklenih površina i za uklanjanje organskih slojeva. Pirana rastvor se priprema mešanjem vodonik peroksida (H_2O_2) i sumporne kiseline (H_2SO_4) u odnosu 1:3. Nakon čišćenja, supstrati su tretirani u ultrazvučnom kupatilu.

3.2 Metode karakterizacije

Karakterizacija materijala je jedan od osnovnih i nezaobilaznih koraka tokom projektovanja i proizvodnje nekog sistema, pri čemu pruža neophodne podatke o strukturi i faznom sastavu materijala, morfologiji, fizičko-hemijskim svojstvima, mehaničkim i drugim značajnim svojstvima. Na osnovu informacija koje se dobiju kroz karakterizaciju, mogu se definisati svojstva materijala, polje primene, definisati procesni parametri i način proizvodnje. Metode karakterizacije koje su korišćene u okviru ove doktorske disertacije se mogu podeliti na sledeći način: strukturna karakterizacija, morfološka karakterizacija, optička karakterizacija i električna karakterizacija. U svakoj kategoriji postoji više uređaja i više korišćenih metoda, radi što detaljnije i preciznije karakterizacije materijala. Svaka metoda će biti predstavljena u daljem tekstu. S druge strane, za potrebe električnih merenja filmova olovo selenida i transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi, proizvedene su mikroprobe, koje omogućuju dobijanje dobrih rezultata merenja bez mehaničkog oštećivanja površine uzoraka. Osim toga, projektovana je komora za termičko naparavanje olovo selenida, kao i postavka za senzitizaciju olovo selenidnih filmova ksenonskom lampom.

Za matematičko modelovanje procesa senzitivizacije filmova olovo selenida pomoću impulsnog izvora svetlosti, odnosno lasera, korišćen je program *COMSOL Multiphysics*, modul za prenos toplote (eng. *Heat Transfer Module*) i metoda konačnih elemenata (eng. *Finite Element Method - FEM*).

3.2.1 Strukturna karakterizacija

Strukturna analiza materijala se koristi u cilju ispitivanja faznog sastava materijala. Ova analiza je veoma značajna, naročito kod keramičkih i poluprovodničkih materijala radi utvrđivanja potencijalnog prisustva kristalnih faza. Na fazni sastav materijala se može uticati kroz sam proces sinteze ili naknadno, procesima sinterovanja i odgrevanja. Fazni sastav direktno utiče na funkcionalna svojstva. U ovoj disertaciji svrha primene strukturne karakterizacije je bila ispitivanje faznog sastava olovo selenidnih filmova i analiza ugljeničnih nanocevi kod transparentnih elektroda. Dve metode fazne karakterizacije su primenjene: rendgenostrukturalna analiza i Ramanova spektroskopija.

Rendgenostrukturalna analiza – XRD

Rendgenostrukturalna analiza, skraćeno XRD (eng. *X-Ray Diffraction*) predstavlja metod strukturne karakterizacije materijala na osnovu kog se određuje fazni sastav analiziranog materijala. XRD analiza spada u nedestruktivnu metodu analize materijala i posebno je pogodna za ispitivanje polikomponentnih kristalnih sistema.

Rendgenostrukturalna analiza olovo selenidnih filmova je rađena na uređaju Rigaku MiniFlex 600 (slika 3.1), koji se nalazi na Departmanu za fiziku, na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Uzorci su snimani sa korakom od $0,03^\circ$, sa zadržavanjem od 3 sekunde u intervalu 2θ od 10° do 80° .



Slika 3. 1 Uređaj Rigaku MiniFlex 600

Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija (nazvana po indijskom naučniku, dobitniku Nobelove nagrade, Čandrasekara Venkata Ramanu (1888 -1970)) je spektroskopska metoda koja se koristi za ispitivanje molekularne strukture materijala pomoću neelastičnog rasejavanja monohromatskog vidljivog, ultra-ljubičastog ili infracrvenog zračenja. Ovo je brza, nedestruktivna metoda karakterizacije koja se koristi za hemijsku analizu čvrstih, tečnih i gasovitih materijala, kao i za analizu molekularne strukture ispitivanih uzoraka.

Za analizu uzorka je upotrebljen uređaj DXRTM Raman Microscope firme Thermo Fisher Scientific, koji se nalazi na Departmanu za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu (slika 3.2). Uslovi tokom snimanja spektra su bili sledeći: apertura (50 pinhole), vreme ekspozicije (60 sekundi), broj ekspozicija (10), snaga zračenja (80 mW). Difrakciona rešetka je sa 900 zareza/mm. Za ozračivanje uzorka je korišćen zeleni laser 532 nm.



Slika 3. 2 DXRTM Raman Microscope firme Thermo Fisher Scientific

3.2.2 Morfološka karakterizacija

Skening elektronska mikroskopija (SEM) radi na principu interakcije elektronskog snopa i površine ispitivanog uzorka. Elektronski snop se kreće po površini uzorka i interreaguje sa materijalom emitujući dve vrste signala: elektronski i fotonski. Za formiranje slike uzorka koriste se povratno rasejani elektroni, sekundarni elektroni i X-zraci. X-zraci se koriste za EDS analizu. EDS predstavlja energetska disperzivnu spektroskopiju X-zraka i služi za određivanje prisustva i količine hemijskih elemenata u uzorku. Za SEM analizu korišćeni su elektronski mikroskop Univerziteta u Novom Sadu JEOL 6460LV i elektronski mikroskop Hitachi TM3030, koji se nalazi na Institutu BioSens. Takođe, bilo je neophodno koristiti i uređaje za preciznija ispitivanja mikrostrukture, a u tu svrhu korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRSEM). U tu svrhu korišćen je HRSEM JEOL JSM 7600F sa Instituta Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija.

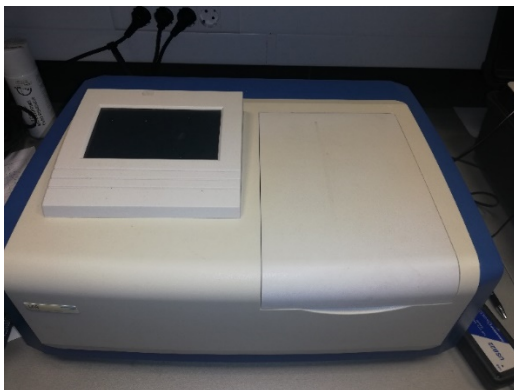
Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) pruža informacije o strukturi i morfologiji materijala na nanometarskoj skali. Ovom metodom može da se postigne veća rezolucija i uvećanje nego sa skenirajućom mikroskopijom. Kod TEM mikroskopije, elektronski zrak se transmituje kroz uzorak i na taj način se formira slika, koja se fokusira na ekranu. Posmatrani uzorak mora biti izuzetno tanak, debljine ispod 100 nm, zbog čega je i sam proces pripreme uzorka vrlo zahtevan. Uređaj koji je korišćen za TEM analize u okviru ove

doktorske disertacije je JEOL FX 2100, takođe sa Instituta Jožef Stefan u Sloveniji, a uzorci su pripremljeni standardnom metodom pripreme filmova za analizu na TEM-u.

Za utvrđivanje promene veličine kristalnog zrna uzoraka olovo selenidnih filmova pre i nakon različitih metoda senzitivizacije, korišćena je mikroskopija atomskih sila (*eng. Atomic Force Microscopy, AFM*). Uređaj za AFM, DII CPII, Veeco se nalazi na Katedri za tehnologije oblikovanjem i inženjerstvo površina, na Fakultetu tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.

3.2.3 Optička karakterizacija

Optička karakterizacija je korišćena za analiziranje transmisije filmova na bazi ugljeničnih nanocevi i olovo selenidnih filmova. Optička karakterizacija je rađena u vidljivom, u nisko-infracrvenom i u srednje-infracrvenom delu spektra. Kako bi se obuhvatio ovaj deo spektra elektromagnetnog zračenja, korišćena su dva uređaja: UV/Vis spektrofotometar i uređaj za FTIR spektroskopiju. UV/Vis spektrofotometar koji je korišćen za analize je DSH-L6-L6S i nalazi se na Institutu BioSens (slika 3.3a). FTIR spektrometar je portabilni uređaj, kompanije „Interspek“, model 301-X i takođe se nalazi na Institutu BioSens (slika 3.3b).



a)

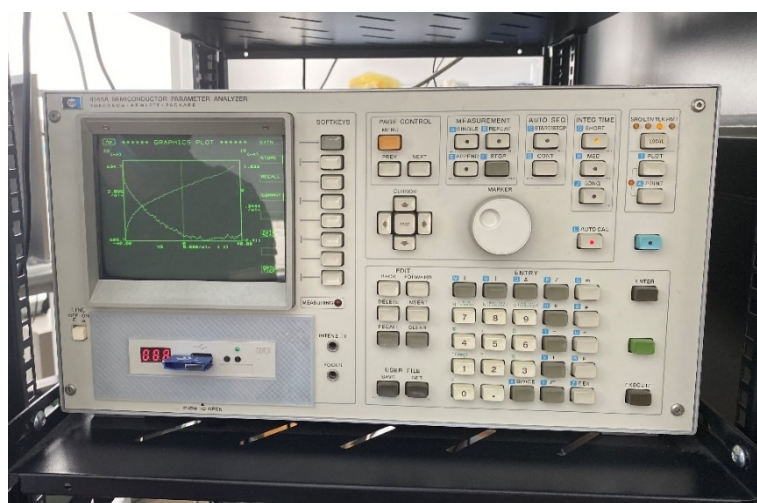


b)

Slika 3. 3 Uređaji za optičku karakterizaciju, a) UV/Vis spektrofotometar; b) FTIR

3.2.4 Električna karakterizacija

Za električnu karakterizaciju, odnosno merenje otpora i strujno/naponske zavisnosti korišćen je Semiconductor Parameter Analyzer HP 4145A (slika 3.4), a za ispitivanje prirode i količine nosilaca naelektrisanja korišćen je uređaj za Hall merenja – Hall Measurement System HMS-300 (slika 3.5).



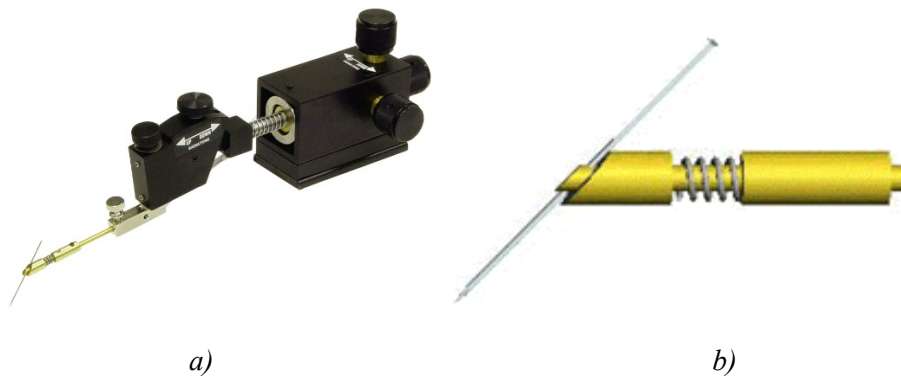
Slika 3. 4 Uređaj za električna merenja



Slika 3. 5 Uređaj za Hall merenja

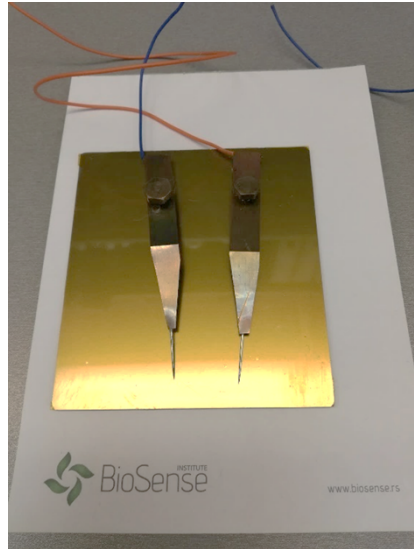
3.3 Elektrode

Za merenje električnih osobina tankih filmova i drugih struktura specifičnog dizajna, često se koriste mikropozicioneri (slike 3.6). Prednost ovakvih sistema je ta što obezbeđuju uspostavljanje direktnog kontakta u samo jednoj tački na površini uzorka. Mikropozicioneri su našli primenu kod uzoraka koji imaju specifično dizajnirane elektrode mikronskih dimenzija ili kod filmova nanometarskih debljina. Iz tog razloga mikropozicioneri su upotrebljeni i tokom ovog istraživačkog rada. Dimenzije naparenih zlatnih elektroda su 1 mm x 1 mm, debljine 100 nm, dok se debljina transparentnih filmova na bazi ugljeničnih nanocevi kretala od 100 nm do 400 nm.



Slika 3. 6 Mikropozicioneri, a) izgled celog mikropozicionera; b) izgled igle mikropozicionera

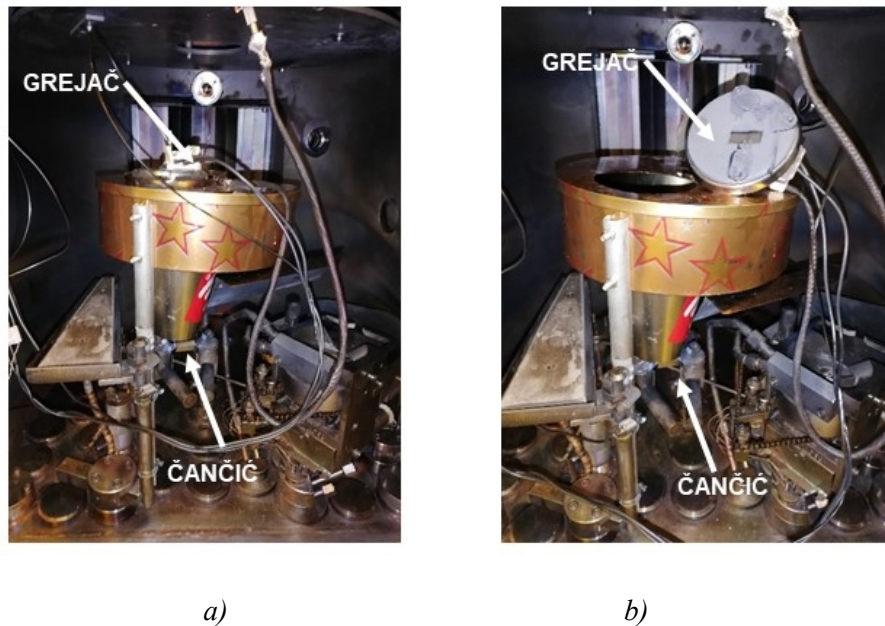
Nefleksibilne igle komercijalnih mikropozicionera mogu da izazovu mehanička oštećenja površine filmova. S obzirom da su naši uzorci podložni grebanju, za potrebe električnih merenja razvijene su mikroprobe koje nisu ostavljale ogrebotine na površini filmova (slika 3.7). Mikroprobe imaju kontaktnu silu 20 mg, što je znatno manje od komercijalnih mikropozicionera, i kompliansu 14000 mm/N. Takođe, kako bi se umanjili otporni gubici tokom merenja, na elektrode je deponovan sloj od 10 nm zlata.



Slika 3. 7 Mikroprobe koje su napravljene na Institutu BioSense

3.4 Komora za termičko naparavanje

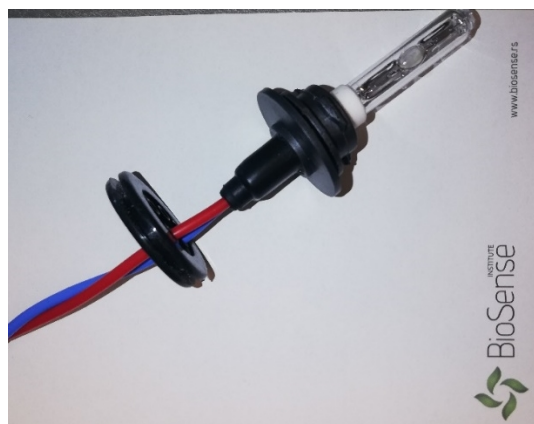
U uređaju za naparavanje tankih slojeva, pod vakuumom, „Leibold Heraus” (*eng. Leybold Heraeus*) projektovana je komora za termičko naparavanje. Svrha ove komore je bila da se smanji potrošnja materijala za naparavanje i da se ubrza sam proces naparavanja. Komora je bila cilindričnog oblika (slika 3.8a). Na vrhu komore za naparavanje je postavljen grejač sa ugrađenim preciznim termokontrolerom. Grejač je neophodan za zagrevanje supstrata prilikom naparavanja (slika 3.8b), koji ujedno služi i kao držač supstrata. Ispod grejača se nalazi čančić sa materijalom za naparavanje. Sa projektovanom komorom, vreme naparavanja olovo selenida je smanjeno za 50% u odnosu na vreme potrebno za naparavanje bez projektovane komore.



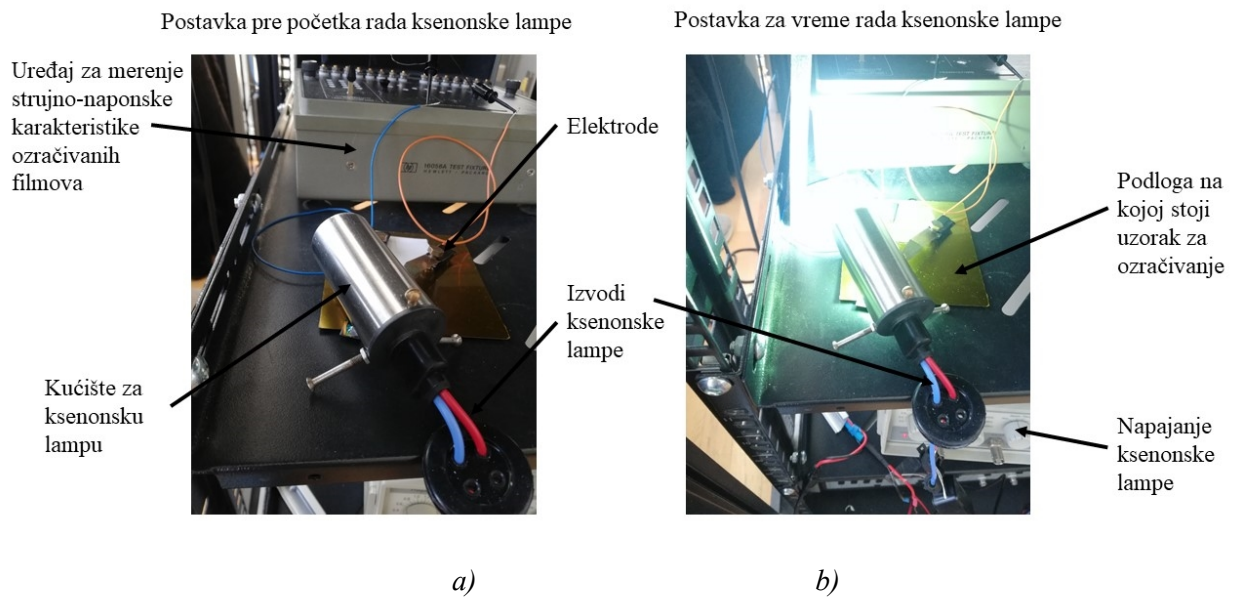
Slika 3. 8 Komora za termičko naparavanje olovo selenida, a) zatvorena komora; b) otvorena komora, gde se vidi grejač koji se koristi za zagrevanje supstrata

3.5 Postavka za senzitivizaciju olovo selenidnih filmova pomoću ksenonske lampe

Postavka za senzitivizaciju pomoću ksenonske lampe je sačinjena isključivo za potrebe eksperimenata u okviru ove doktorske disertacije. Ksenonska lampa (slika 3.9) je priključena na izvor napajanja, pomoću kog su kontrolisane frekvencija i snaga. Same postavke eksperimenata pre početka i tokom ozračivanja ksenonskom lampom u prikazane na slikama 3.10a i 3.10b. Metoda će biti detaljnije predstavljena u eksperimentalnom delu.



Slika 3. 9 Ksenonska lampa



Slika 3. 10 Postavka eksperimenata za senzitivizaciju uzoraka olovo selenida pomoću ksenonske lampe, a) ksenonska lampica je isključena; b) ksenonska lampica je uključena

3.6 Matematičko modelovanje i simulacije

Metod konačnih elemenata (skr. *FEM* – *Finite Element Method*) je često korišćeni metod za rešavanje matematičkih i inženjerskih problema. Problemi koji se najčešće rešavaju *FEM* metodom spadaju u oblasti strukturne analize, prenosa toplote, protok fluida, prenos mase i sl. *FEM* predstavlja numerički postupak za približno rešavanje graničnih i početnih problema, odnosno običnih ili parcijalnih diferencijalnih jednačina sa datim graničnim i početnim uslovima. *FEM* metod je implementiran kroz program „*COMSOL Multiphysics*“ i modul za prenos toplote. Kako bi se bolje razumeo proces senzitivizacije filmova olovo selenida laserom, korišćena je vremenski-zavisna *FEM* simulacija laserskog zračenja i njegovog uticaja na vreme i temperaturu zagrevanja filmova. Pored toga, na osnovu temperaturnog profila analiziran je temperaturni gradijent, koji se formira u filmu olovo selenida tokom zagrevanja. Takođe, simulacije su dale uvid u temperaturne promene koje se dešavaju u olovo selenidu korišćenjem različitih procesnih parametara lasera. Samim tim, skratile su vreme i broj eksperimenata, jer su optimalni procesni parametri lasera definisani na osnovu matematičkih simulacija.

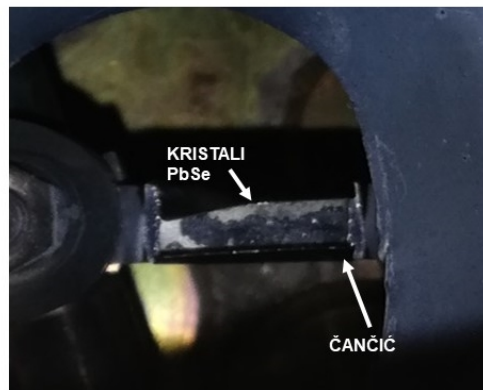
4. Eksperimentalni deo

Cilj ove doktorske disertacije je bio razvoj nehlađenog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida, odnosno procesiranje fotonaponskog detektora na bazi IV-VI poluprovodnika – olovo selenida, sa p-n homo-spojem u strukturi. S tim u vezi, bilo je neophodno razviti film olovo selenida, koji će da radi pri sobnim uslovima i poseduje p-n spoj. Razvoj ovakvog filma je sistematski isplaniran. Najpre su procesirani standardni filmovi na bazi olovo selenida, jezgro-omotač strukture, koji su poznati u oblasti već dugi niz godina i predstavljaju komponentu fotoprovodnih nehlađenih infracrvenih detektora. Neophodno je bilo ovladati tehnikama sinteze, a zatim i tehnikama senzitivacije u atmosferi dopanata (kiseonika i halogena) poluprovodničkog olovo selenida, kako bi se uspešno razvio novi sistem, do sada nerazmatran u oblasti. Zatim se pristupilo procesiranju fotonaponskih infracrvenih detektora. U eksperimentalnom delu rada će biti detaljno predstavljene procesi pripreme polikristalnog olovo selenidnog filma, kao i različiti načini senzitivacije filma olovo selenida.

Pored razvoja fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida, uporedo je razvijana i elektroda, na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi, transparentna u radnoj oblasti detektora. Transparentna elektroda će predstavljati deo sistema fotonaponskog detektora, što će kasnije biti objašnjeno. Elektroda transparentna u radnoj oblasti detektora treba da poseduje dobru električnu provodljivost i da poseduje hemijsku inertnost i temperaturnu stabilost. U okviru drugog dela poglavlja o eksperimentalnom radu, biće objašnjeno više načina pripreme transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi.

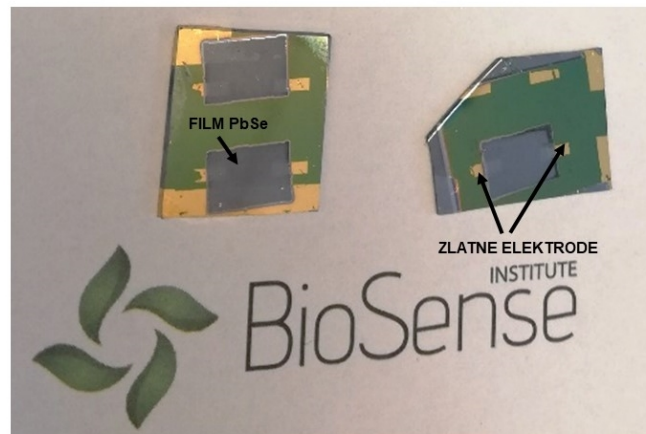
4.1 Priprema olovo selenidnog filma

Olovo selenidni filmovi su pripremljeni termičkim neparavanjem u uređaju za neparavanje tankih filmova. Priprema komore za neparavanje, koja je montirana u uređaju za neparavanje, je objašnjena u poglavlju 3.4 Materijali i metode. Supstrati koji su najčešće korišćeni za neparavanje PbSe filmova su bili silicijumski supstrati sa slojem SiO₂. Supstrati su pre neparavanja temeljno očišćeni u nekoliko koraka: ispiranje dejonizovanom vodom, acetonom i izopropanolom, a nakon toga i tretman u atmosferi plazme u trajanju od 10 minuta. Tretman čišćenja plazmom je takođe urađen u uređaju za neparavanje neposredno pre nanošenja filma. Opisan proces predstavlja standardni postupak za čišćenje supstrata, koji se pokazao kao najbolji za odmašćivanje površine i uklanjanje svih drugih ostataka prašine i nečistoća sa površine supstrata. Osim silicijumskih supstrata, korišćeni su i supstrati od kvarcnog stakla, koji su se takođe pokazali kompatibilnim za deponovanje PbSe filmova. Međutim, supstrati od kvarcnog stakla su veoma kruti i zbog svojih loših mehaničkih svojstava, koja su otežavala dalju manipulaciju sa uzorcima, za većinu eksperimenata korišćeni su silicijumski supstrati. Kao što je objašnjeno u teorijskom delu, bitan korak u termičkom neparavanju PbSe filma na silicijumski supstrat predstavlja zagrevanje supstrata ili deponovanje međusloja od barijum ili kalcijum fluorida. Olovo selenid i silicijum imaju različit koeficijent termičkog širenja, što unosi dodatne napone u strukturu materijala i zbog toga je neophodno pre deponovanja olovo selenida da se nanese međusloj od pomenutih materijala ili da se supstrat zagreje na temperaturu između 150 i 200 °C. Rezultati realizovanih eksperimenata pokazali su da zagrevanje silicijumskog supstrata na temperaturu od 200 °C tokom deponovanja olovo selenida daje najbolje rezultate, što je primenjivano do kraja eksperimentalnog rada. Nakon zagrevanja supstrata na 200 °C, zagreva se polazni olovo selenidni materijal, koji se nalazi u čančiću (slika 4.1).



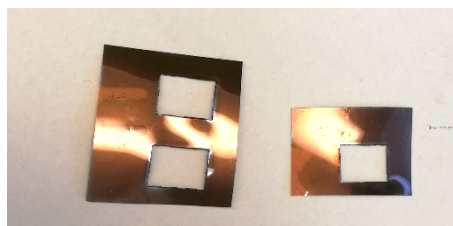
Slika 4.1 Čančić sa komadićima olovo selenida, pogled od gore

Proces termičkog naparavanja se odvija pod visokim vakuumom. Vrednosti pritiska unutar vakuumske komore Lejbolda su se kretale od 9×10^{-5} do 4×10^{-5} mbar. Brzina isparavanja olovo selenida zavisi od količine PbSe materijala koja je bila u čančiću i od pritiska u komori. Brzina naparavanja je varirala između 12 \AA/s – 20 \AA/s . Visoki vakuum je obezbeđivao odsustvo kiseonika i samim tim sprečavao njegovo ugrađivanje u kristalnu strukturu PbSe tokom depozicije. Debljina deponovanog sloja PbSe je varirala od 500 nm do 2000 nm. Veća debljina PbSe filma znači veću količinu materijala, koja samim tim obezbeđuje bolju apsorpciju infracrvenog zračenja, te je zbog eksperimenata i primene ovih filmova odlučeno da se prave uzorci debljina između 1 - 2 μm (slika 4.2). Debljina uzoraka je menjana na osnovu različitog vremena trajanja procesa naparavanja. Što je proces naparavanja bio duži, to su dobijani deblji filmovi. Ovako pripremljeni filmovi olovo selenida različitih debljina su bili uniformni, bez prisustva pukotina na površini.

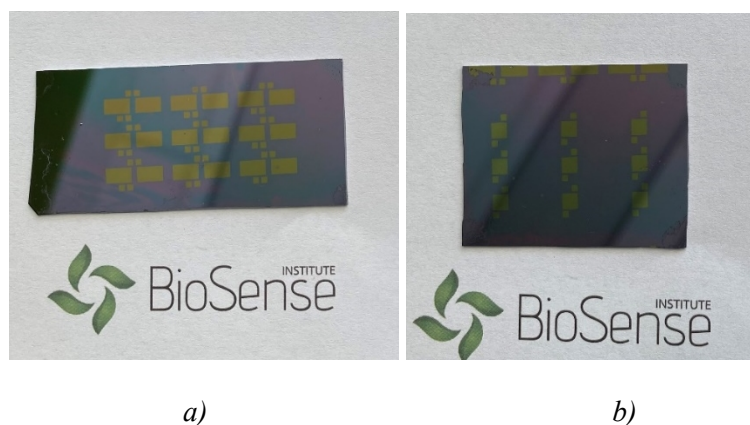


Slika 4. 2 Uzorci olovo selenidnih filmova na silicijumskom supstratu, sa koplanarnim elektrodama

Radi precizne kontrole geometrije naparenog filma olovo selenida, korišćene su maske od kaptona i silicijuma. Maske od kaptona su sečene laserom, a silicijumske maske su pripremljene standardnim foto-postupkom (slika 4.3), sa negativnim SU8 rezistom (4.4 a i 4.4 b).



Slika 4. 3 Maske od Kaptona, za naparavanje olovo selenida



a)

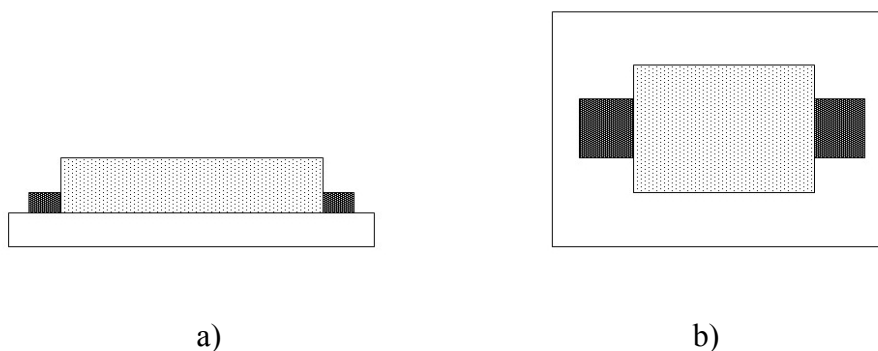
b)

Slika 4. 4 Maske na silicijumskom supstratu, napravljene klasičnim foto-postupkom; a) dizajn sa koplanarnim elektrodama, b) dizajn sa „sendvič“ strukturom

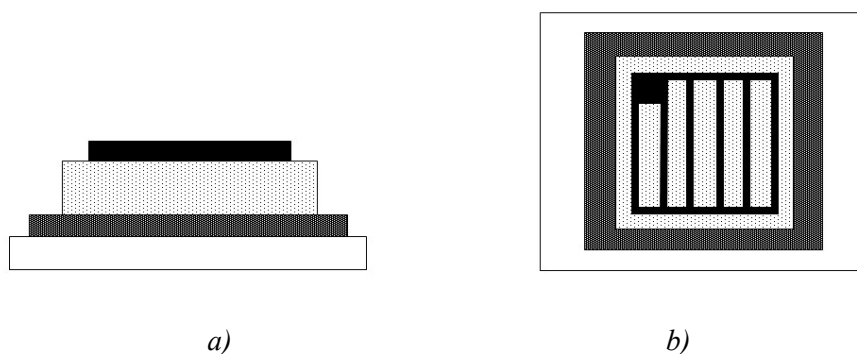
U cilju ispitivanja električnih karakteristika olovo selenidnih filmova, koje su u direktnoj vezi sa funkcionalnim karakteristikama, bilo je neophodno napariti elektrode ispod i iznad olovo selenidnog sloja. Na slici 4.4 je prikazan jedan od načina pripreme elektroda. Najpre se napare zlatne elektrode, zatim preko njih sledi olovo selenidni sloj. Zlatne elektrode su pripremljene takođe u komori za naparavanje sa vakuumskim sistemom. S obzirom da ovaj uređaj poseduje elektronski izvor koji zagreva metal do temperatura topljenja i isparavanja, priprema zlatnih elektroda je tehnika koja se već dugo koristi na Institutu BioSens. Pre nanošenja zlata na silicijumski supstrat, nanosi se sloj titanijuma ili hroma. Naime, poznato je da zlato ima lošu adheziju na silicijum i zbog toga je najpre deponovano 10 nm titanijuma ili hroma u funkciji međusloja. Nakon toga je deponovano 100 nm 24-karatnog zlata. Ovako pripremljene zlatne elektrode imaju odlična mehanička svojstva (otporne su na habanje, nisu podložne oštećenju prilikom više uzastopnih merenja, ne odvajaju se od supstrata) i izdržavaju povišene temperature (do 400 – 500 °C), slika 4.4. Dizajnirano je nekoliko struktura PbSe film – elektrode:

1. Koplanarne elektrode – klasična struktura (slika 4.5)
2. Donja elektroda – PbSe film – gornja elektroda, tzv. „sendvič struktura“ – nova struktura (slika 4.6)
3. Donja elektroda – PbSe film – gornja transparentna elektroda PEI-MWCNT, tzv. „sendvič struktura“ – nova struktura (slika 4.7)

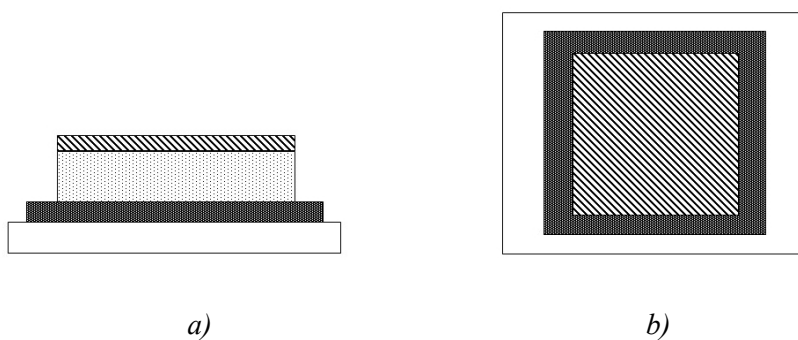
Pripremljeni uzorci olovo selenida su korišćeni za strukturnu, morfološku, optičku i električnu karakterizaciju i biće deo sistema infracrvenog detektora. Uređaji za ispitivanje svih nabrojanih svojstava su predstavljeni u poglavlju Materijali i metode. Napareni olovo selenid je p-tip poluprovodnika. Kako bi se deo PbSe filma transformisao u n-tip poluprovodnika, neophodno je izvršiti proces pod nazivom senzitivizacija. S tim u vezi, veliki broj uzoraka je dalje podvrgnut različitim načinima senzitivizacije u cilju dobijanja materijala osetljivog na infracrveno zračenje.



Slika 4. 5. Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa koplanarnim elektrodama, a) pogled sa strane; b) pogled od gore



Slika 4. 6 Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa zlatnim elektrodama „sendvič struktura“, a) pogled sa strane; b) pogled od gore



Slika 4. 7 Šematski prikaz uzoraka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu sa donjom zlatnom elektrodom i gornjom transparentnom elektrodom PEI-MWCNT, „sendvič struktura“, a) pogled sa strane; b) pogled od gore

4.2 Senzitivizacija

Senzitivizacija predstavlja način odgrevanja PbSe filmova u atmosferi dopanta, kiseonika ili kiseonika i halogena, u ovom slučaju joda, na povišenim temperaturama u određenom vremenskom intervalu. Senzitivizacija je neizostavan korak u procesiranju PbSe filmova koji su aktivni u infracrvenoj oblasti, odnosno aktivno apsorbuju infracrveno zračenje i generišu foto-odgovor. U okviru ove doktorske disertacije razmatrane su različite metode senzitivizacije. Najpre je izvršen niz eksperimenata senzitivizacije u atmosferi kiseonika na različitim temperaturama u različitim vremenskim intervalima. Odgrevanje uzoraka u atmosferi kiseonika vršeno je na 300 °C, 350 °C, 400 °C i 450 °C. U literaturi je potvrđeno da na temperaturama iznad 450 °C dolazi do distorzije u kristalnoj rešetki i faznih transformacija, zbog čega nisu uzete u obzir više temperature. Odgrevanje u atmosferi kiseonika se sastojalo od unošenja uzoraka olovo selenida u prethodno zagrejanu cevnu peć na zadatu temperaturu i zadržavanje u određenom vremenskom intervalu, u zavisnosti od definisanog temperaturnog profila (slika 4.8). U tabeli 4.1 prikazana je lista uzoraka i uslovi procesa senzitivizacije. Ovi eksperimenti imali su za cilj određivanje parametara optimalnog procesa pri kojima dolazi do difuzije kiseonika po granici zrna olovo selenida i formiranja olovo selenitne faze.



Slika 4. 8. Cevna peć za termičku senzitivizaciju uzoraka olovo selenida

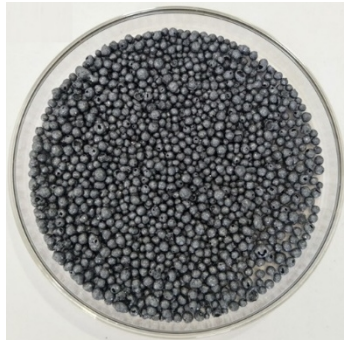
Tabela 4. 1 Tabelarni prikaz uzoraka filmova PbSe koji su tretirani na povišenoj temperaturi u atmosferi kiseonika, u različitim vremenskim intervalima

Redni broj	Naziv uzorka	Temperatura [°C]	Vreme [min]
1.	PbSe-1	Bez tretmana	
2.	PbSe-2	350	30
3.	PbSe-3	350	60
4.	PbSe-4	300	60
5.	PbSe-5	400	60
6.	PbSe-6	400	30
7.	PbSe-7	300	60,120,180*
8.	PbSe-8	400	60,120,180*

*Kod uzoraka PbSe-7 i PbSe-8 nakon svakih sat vremena termičkog tretmana odgrevanja u atmosferi kiseonika, vršeno je merenje otpornosti i strujno/naponske karakteristike.

Drugi način senzitivizacije uzoraka olovo selenida je bio u atmosferi joda i kiseonika. Odgrevanje je najpre vršeno u atmosferi joda između 5 minuta i 60 minuta na različitim temperaturama, od 350 °C do 400 °C, a zatim je vršeno odgrevanje u atmosferi kiseonika. Za oba koraka termičkog tretmana korišćena je ista cevna peć (slika 4.8). Kao izvor joda, korišćen je jod u čvrstom agregatnom stanju (slika 4.9). Obzirom na brzinu sublimovanja joda, eksperimenti sa jodom su morali da se izvode u digestoru, uz konstantan protok vazduha. Korišćene su staklene činije sa poklopcem, koje su hermetički zatvorene i mogu da izdrže visoke temperature. Uzorak PbSe filma je zajedno sa odmerenom količinom joda u čvrstom stanju unesen u prethodno zagrejanu cevnu peć. S obzirom da je jod, i generalno halogeni materijali, odličan rastvarač svih olovo halkogenida, bilo je neophodno uzeti vrlo malu količinu joda, koja neće nagristi/oštetiti uniformnu strukturu PbSe sloja, a opet će biti dovoljna za senzitivizaciju. Filmovi olovo selenida, koji su bili nagriženi jodom, nisu mogli dalje da se koriste

za eksperimente i karakterizaciju, jer je dolazilo do formiranja novih neželjenih kristalnih faza sa jodom (slika 4.10).



Slika 4. 9 Jod u čvrstom agregatnom stanju



Slika 4. 10 Uzorak PbSe-I2 koji je nagrižen jodom

Nakon tretmana jodom, uzorci su zagrevani u atmosferi kiseonika, postupkom koji je objašnjen u prethodnom delu. Uzorci PbSe filmova su termički tretirani na temperaturama od 350 °C do 400 °C, u različitim vremenskim intervalima. U okviru eksperimenata senzitivizacije sa jodom, bilo je mnogo više uzoraka koji su kako uspešno, tako i neuspešno procesirani, ali za potrebe ove doktorske disertacije biće predstavljena najznačajnija četiri uzorka. Uzorci od PbSe-I1 do PbSe-I4 (tabela 4.2) su podvrgnuti tretmanima senzitivizacije u atmosferi jod/kiseonik i nakon toga su vršena ispitivanja bitnih svojstava (kristalna struktura i fazni sastav, morfologija, strujno-naponska zavisnost), slika 4.11.



Slika 4. 11 Uzorak PbSe-I4, nakon tretmana u atmosferi joda i kiseonika

Tabela 4. 2 Tabelarni prikaz uzoraka filmova PbSe koji su tretirani u atmosferi joda, a zatim u atmosferi kiseonika.

Redni broj	Naziv uzorka	Količina joda (mg)	Temperatura [°C]	Vreme [min]	O ₂ – Temperatura [°C]	O ₂ – Vreme [min]
1.	PbSeI-1	35	350	60		
2.	PbSeI-2	35	400	60		
3.	PbSeI-3	5	350	15	375	15
4.	PbSeI-4	0.02	375	5	400	15

Gore predstavljenim načinima senzitivacije u atmosferi kiseonika ili kiseonika i joda, procesirani su fotoprovodni infracrveni detektori na bazi olovo selenida. Novi načini senzitivacije imaju za cilj da obezbede procesiranje fotonaponskih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida. Novi načini senzitivacije filma olovo selenida, realizovani u ovoj doktorskoj disertaciji, stastoje se u ozračivanju površinskog sloja olovo selenidnog filma kratkim impulsima elektromagnetnog zračenja. Ozračivanjem gornje površine, u filmu olovo selenida se stvara temperaturni gradijent po poprečnom preseku. To znači da površinski sloj dostiže temperaturu potrebnu za difuziju dopanata, kiseonika ili smeše kiseonika i halogenog elementa (350-450 °C), a donji sloj filma olovo selenida, koji je u kontaktu sa supstratom, je na znatno nižoj temperaturi.

Diodni laser je korišćen kao izvor impulsnog elektromagnetnog zračenja za ozračivanje površinskog sloja olovo selenidnog filma. Primenjen je Nd:YAG diodni laser (Rofin PowerLine D100), sa emisijom na 1064 nm. Senzitivizacija laserom se odvijala u atmosferskim uslovima. Kombinacijom različitih procesnih parametara lasera, odabrani su optimalni parametri za procesiranje p-n spoja u olovo selenidu. Podešavani procesni parametri bili su fokus, frekvencija, struja, brzina i broj ponavljanja. U tabeli 4.3 su prikazane različite kombinacije procesnih parametara na uzorcima.

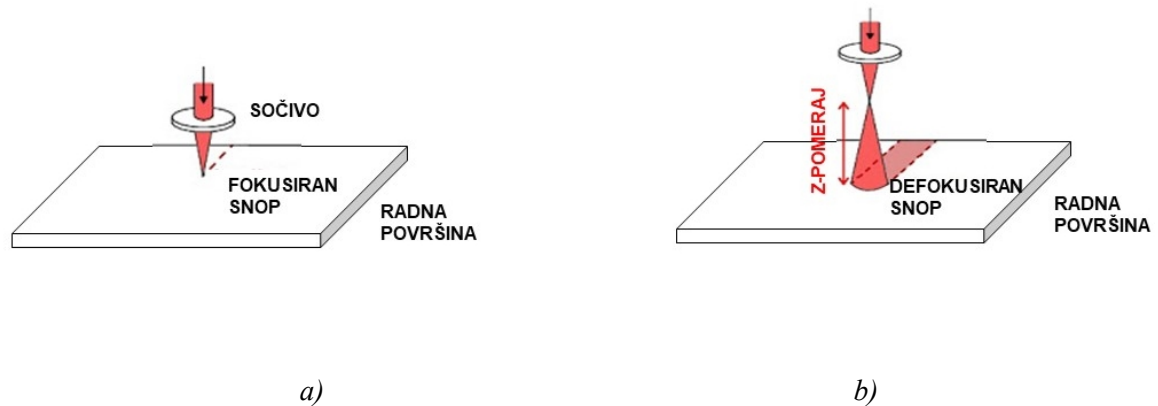
Tabela 4. 3. Tabela prikaz uzoraka olovo selenidnih filmova, koji su tretirani laserom kombinacijom različitih procesnih parametara

Redni broj	Naziv uzorka	Fokus	Frekvencija [Hz]	Struja [A]	Brzina [mm/s]	Broj ponavljanja
1.	PbSe-L1	Fokus	10000 *	25	10	1
2.	PbSe-L2	Defokus	0 **	28	3	7
3.	PbSe-L3	Defokus	0	28	3	8
4.	PbSe-L4	Defokus	0	28	3	15
5.	PbSe-L5	Defokus	0	28	3	20

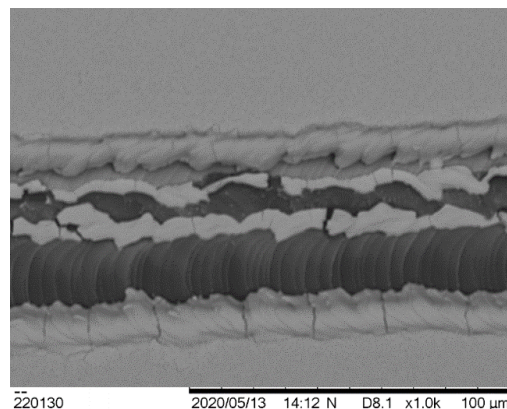
*Pulsni laserski snop; **kontinualni laserski snop

Kao što se može primetiti na osnovu tabele 4.3, najpre je korišćen fokusirani laserski snop. Kada je fokus laserskog snopa na površini uzorka, tada laser ima najveću gustinu energije (slika 4.12a). Fokusirani laserski snop je u uzorcima filmova olovo selenida pravio brazde. Na uzorku PbSe-L1 mogu da se primete brazde na površini, a i po dubini uzorka, usled interakcije fokusiranog laserskog snopa sa uzorkom (slika 4.13). Sa slike 4.13 se može primetiti da je fokusirani laserski snop napravio brazdu i unutar silicijumskog supstrata. Nakon toga je urađena serija eksperimenata sa defokusiranim laserskim snopom (slika 4.12b). Simulacijama

dobijenim pomoću *COMSOL Multiphysics* softverskog paketa, u modulu za prenos toplote (*Heat Transfer Module*), objašnjeno je zašto defokusirani laserski snop daje bolje rezultate pri senzitivizaciji površinskog sloja olovo selenida. Na osnovu simulacija, određeni su parametri lasera koji su neophodni za zagrevanje površinskog sloja olovo selenidnog filma na temperaturu između 350 – 450 °C i za formiranje temperaturnog gradijenta u filmu. O ovom delu će biti više reči u poglavlju Rezultati i diskusija.



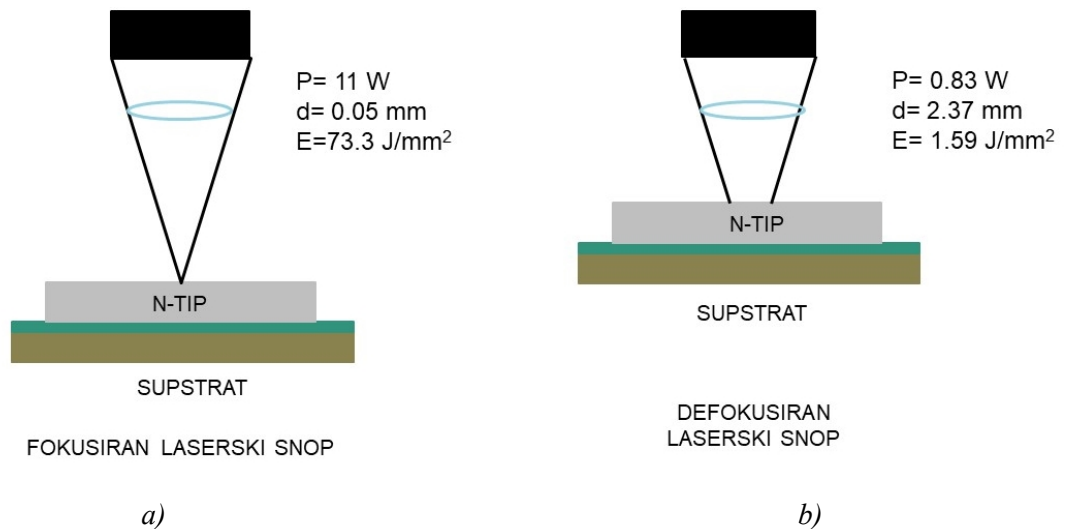
Slika 4. 12 Šematski prikaz laserskog snopa, koji ozračuje neku površinu, a) laserski snop je u fokusu na površini uzorka; b) fokus laserskog snopa je iznad površine uzorka



Slika 4. 13 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-L1, nakon tretmana sa fokusiranim laserskim snopom

Na slici 4.14a i 4.14b su prikazani parametri laserskog snopa u fokusu i defokusiranog laserskog snopa, gde je P snaga lasera, d je prečnik laserskog snopa, a E je gustina energije laserskog snopa. Pomeranjem glave lasera iznad ili ispod fokusne ravni, mogu da se menjaju snaga, prečnik laserskog snopa i energija zračenja. Evidentno je da se korišćenjem

defokusiranog laserskog snopa, koristi zrak čak 13 puta slabije energije. Ako na površinu uzorka pada manja količina energije, koja se u olovo selenidu apsorbira i pretvara u toplotu, ne može da dođe do pregrevanja uzorka i razaranja strukture, nego isključivo do zagrevanja na temperaturu do 450 °C.



Slika 4. 14 Šematski prikaz dva načina koji su korišćeni za tretman laserom, a) fokusirani laserski snop; b) defokusirani laserski snop

Drugi način za senzitivaciju površinskog sloja filma olovo selenida sa impulsnim izvorom elektromagnetnog zračenja je bio upotreba ksenonske lampe. Ksenonska lampa (slika 3.9), snage 35 W, u kratkim impulsima zračenja zagreva površinu olovo selenida. Postavka eksperimenata ozračivanja olovo selenidnog filma sa ksenonskom lampom je objašnjena u poglavlju 3.4 Materijali i metode. Frekvencije zračenja koje su korišćene su varirale od 0,5 Hz do 2 Hz i na taj način je korigovana brzina elektromagnetnog impulsa. Vreme senzitivacije je variralo od 30 minuta do 3 sata. Uzorci PbSe-Xe1 i PbSe-Xe2, čiji će rezultati biti predstavljeni i tumačeni u poglavlju Rezultati i diskusija, su bili tretirani ksenonskom lampom u trajanju od sat vremena, pri frekvencijama zračenja 0,8 Hz i 1 Hz, respektivno (tabela 4.4).

Tabela 4. 4 Tabelarni prikaz uzoraka olovo selenidnih filmova, koji su tretirani ksenonskom lampom kombinacijom različitih procesnih parametara

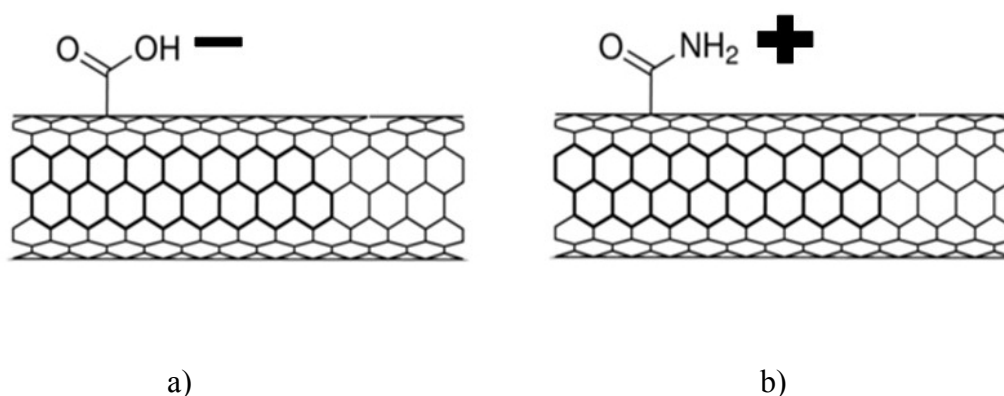
Redni broj	Naziv uzorka	Frekvencija [Hz]	Vreme [h]
1.	PbSe-Xe1	0,8	1
2.	PbSe-Xe2	1	1

4.3 Priprema transparentne elektrode

Transparentna elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi je proizvedena kao deo sistema nehlađenog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida. Ova elektroda treba da obezbedi visoku transmisiju infracrvenog zračenja i da poseduje dobru električnu provodljivost, kako bi mogla da se koristi umesto gornje zlatne elektrode „sendvič strukture“.

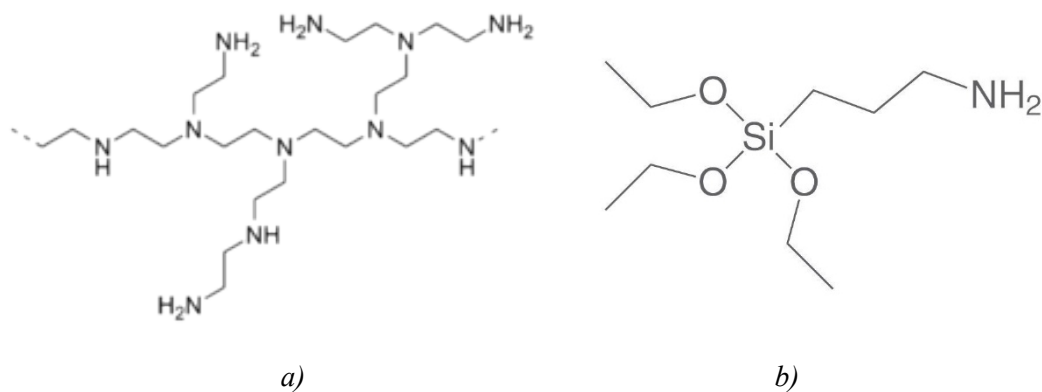
4.3.1 Elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi

Prvo je pokušano sa procesiranjem transparentne elektrode na bazi dve vrste ugljeničnih nanocevi: karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi. Karboksilne i amino višeslojne ugljenične nanocevi (kompanija Nanosil) su šematski prikazane na slikama 4.15a i 4.15b.



Slika 4. 15 Modifikovane ugljenične nanocevi, a) karboksilne ugljenične nanocevi; b) amino ugljenične nanocevi

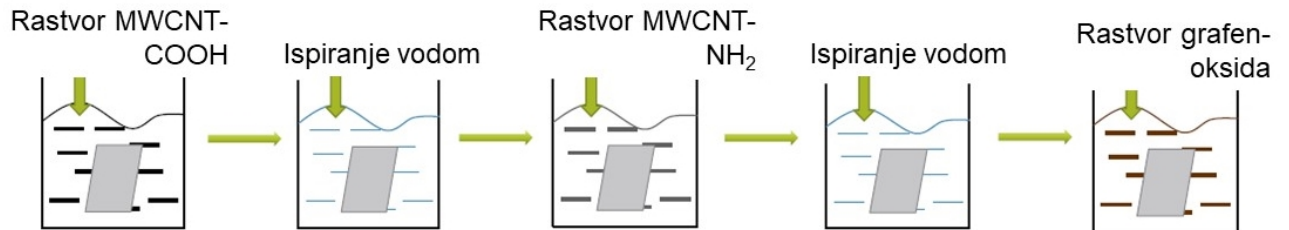
Višeslojne ugljenične nanocevi pozitivnog (amino) i negativnog (karboksilne) naelektrisanja naizmenično su nanošene na supstrate od natrijumskog stakla tehnikom sloj-po-sloj. Supstrati su očišćeni izopropanolom, acetonom i plazmom. Zbog što bolje adhezije ugljeničnih nanocevi na natrijumsko staklo, najpre je nanešen sloj polielektrolita. Funkcionalne grupe polielektrolita su trebale da obezbede bolju adheziju MWCNT. U našem slučaju, korišćeni su rastvori dva polielektrolita: polietilenimin (PEI) i 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTES), pri čemu oba jedinjenja poseduju pozitivne amino-grupe. Na slikama 4.16a i 4.16b prikazane su strukturne formule PEI i APTES polielektrolita. Korišćeni su 0.1%-ni rastvori PEI i APTES polielektrolita. Nakon detaljnog čišćenja supstrata, jedan deo uzoraka je uronjen u PEI rastvor, a drugi deo u APTES rastvor. U rastvorima su supstrati stajali 5 minuta. Nakon toga, supstrati se temeljno isperu vodom i nanosi se prvi sloj MWCNT-COOH.



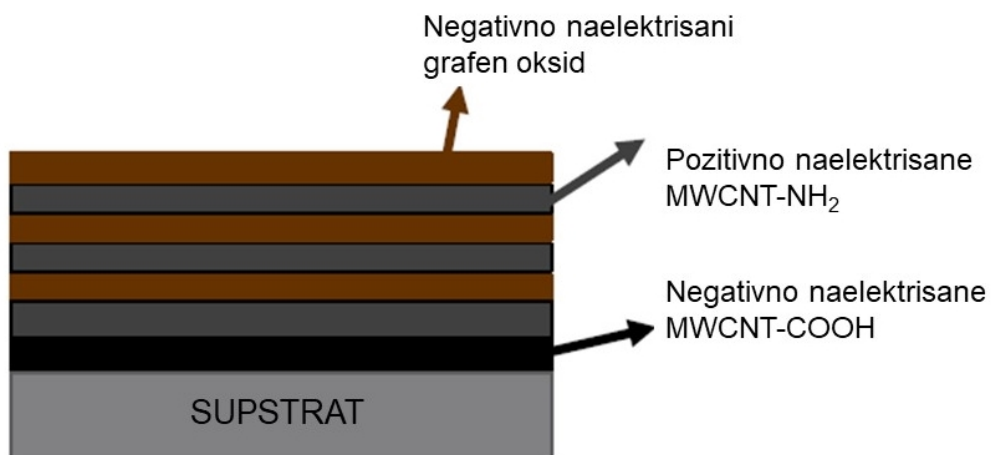
Slika 4. 16 Strukturne formule polielektrolita, a) polietilen imin (PEI); b) 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTES)

Zatim su se supstrati uranjali u rastvore ugljeničnih nanocevi i grafena. Korišćeni su 0,1 % rastvori MWCNT. Rastvori su dispergovani ultrazvučnim štapom u različitim vremenskim intervalima, od 15 minuta do 1 časa. Kraće vreme dispergovanja je obezbedilo dobijanje stabilnijih disperzija. Pokazalo se da su MWCNT-COOH stabilne u vodenim rastvorima. Međutim, za MWCNT-NH₂ je bilo neophodno dodati surfaktant kako bi se obezbedila stabilnost disperzije u dužem vremenskom periodu. Natrijum dodecil sulfat je korišćen kao surfaktant za dispergovanje MWCNT-NH₂. Nakon nanošenja slojeva MWCNT-COOH i MWCNT-NH₂, deponovan je sloj grafena radi povećanja provodljivosti tankog filma, a zatim je izvršen proces ispiranja destilovanom vodom. Kako bi se obezbedilo što bolje

elektrostatičko vezivanje slojeva jednih za druge, supstrat je bio uronjen u svaki rastvor po 30 minuta. Na slici 4.17 je predstavljen šematski prikaz procesa deponovanja, a na slici 4.18 i izgled uzoraka.



Slika 4. 17 Šematski prikaz procedure deponovanja ugljeničnih nanocevi na supstrat, tehnikom sloj-po-sloj



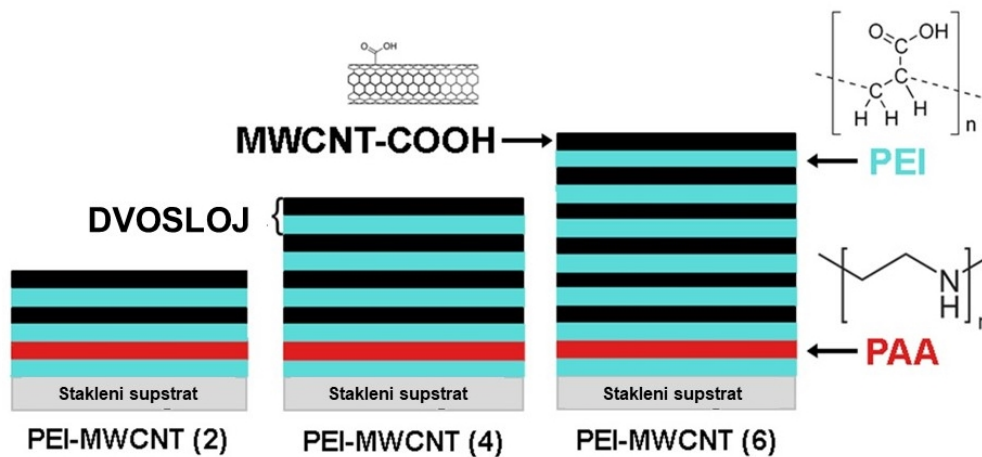
Slika 4. 18 Šematski prikaz elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi

Nakon nanošenja nekoliko slojeva, uzorci su najpre sušeni 200 °C/h, a zatim i termički tretirani u vakuumu na različitim temperaturama od 300 °C do 500 °C. Pripremljeni su uzorci sa različitim brojem slojeva, od 3 do 7 slojeva.

4.3.2 Elektrode na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a

Za drugi proces pripreme transparentne elektrode korišćena je takođe tehnika sloj-po-sloj. Proces se sastojao u naizmeničnom deponovanju slojeva polietilenimina i karboksilnih višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Prosečna dužina ugljeničnih nanocevi je 1 μm , a prosečni prečnik višeslojnih nanocevi oko 10 nm. S obzirom da su MWCNT-COOH zbog karboksilnih funkcionalnih grupa (-COOH) negativno naelektrisane, PEI je korišćen kao sloj suprotnog naelektrisanja. Zbog prisustva pozitivno naelektrisanih amino grupa (-NH₂), PEI je pozitivno naelektrisan u vodenim rastvorima. Natrijumsko staklo je korišćeno kao supstrat za pripremu transparentne elektrode.

Supstrati su detaljno očišćeni etanolom, acetonom i destilovanom vodom. Nakon toga, supstrati su tretirani Pirana rastvorom 10 minuta, nakon čega su sonifikovani u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta. Električna otpornost destilovane vode koja je korišćena u svim eksperimentima je 10 M Ω . Najpre su deponovani 1% rastvori PEI i poliakrilatne kiseline (PAA). Inicijalni slojevi su imali ulogu u povećanju stepena adhezije narednih PEI – MWCNT-COOH slojeva. Prvo je supstrat uronjen u rastvor PEI 10 minuta, nakon čega je uronjen u rastvor PAA 15 minuta. Na osnovu istraživanja grupe naučnika Mamedova [99], ovi slojevi poboljšavaju adheziju i uniformnost slojeva koji se naknadno nanose. Takođe, obezbeđuju i uniformnost debljine slojeva ugljeničnih nanocevi na većim površinama. Nakon nanošenja svakog sloja, supstrati su detaljno oprani destilovanom vodom. Kao što je već objašnjeno, na ovaj način se uklanja višak rastvora koji je vezan slabim van der Waalsovima silama i u teoriji ostvaruje formiranje monosloja. Nakon nanošenja inicijalnog PEI – PAA dvosloja, deponovan je funkcionalni sloj MWCNT-COOH. Pre svakog nanošenja novog sloja MWCNT-COOH, svaki put je deponovan sloj PEI. PEI sloj je osigurao vezivanje MWCNT-COOH. Šematski izgled filmova je prikazan na slici 4.19. Supstrat je bio uronjen u PEI sloj 10 minuta, a u MWCNT-COOH sloj 60 minuta. Između depozicije svakog sloja, ponovljen je proces ispiranja uzoraka sa destilovanom vodom. PEI-MWCNT je jedan dvosloj. U zavisnosti od broja dvosloja, napravljeni su uzorci različitih debljina.



Slika 4. 19 Šematski prikaz elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a

Nakon svake depozicije sloja MWCNT-COOH, uzorci su sušeni u sušnici na 120 °C u trajanju od 10 minuta. Nakon niza eksperimenata, uočeno je da korak sa sušenjem igra bitnu ulogu u održavanju strukture filmova. Napravljeni su filmovi sa 2, 4 i 6 PEI-MWCNT dvosloja. Nakon izvršene karakterizacije filmova, utvrđena je zavisnost transparentnosti u srednjem IC opsegu, kao i provodljivosti od debljine filmova.

Strukturne karakteristike svi filmova su analizirane Raman spektroskopijom. Kako bi se što bolje uspostavila veza između funkcionalnih osobina filmova i same morfologije, urađena je detaljna morfološka analiza mikrostrukture. Površina filmova je analizirana skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije, a poprečni presek filmova je snimljen transmissionom elektronskom mikroskopijom. Transparentnost filmova je merena UV/Vis spektrofotometrom i FTIR spektrometrom. Slojna otpornost je merena multimetrom, a strujno-naponska karakteristika uređajem za merenje poluprovodničkih parametara.

5. Rezultati i diskusija

Procesiranje i razvoj nehladenog infracrvenog detektora u okviru ove doktorske disertacije podrazumeva razvoj aktivnog poluprovodničkog materijala, olovo selenida, i razvoj tanke transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi. Samim tim i rezultati istraživanja su podeljeni u dve celine. U prvom delu u kom će biti predstavljeni i diskutovani rezultati razvoja filmova na bazi olovo selenida, biće reči o strukturnoj, morfološkoj i električnoj karakterizaciji ovih filmova. Biće razmotrene standardne metode senzitivizacije olovo selenidnih filmova za dobijanje fotoprovodnog infracrvenog detektora, koji će biti poređeni sa novim načinima senzitivizacije, razvijanim u cilju dobijanja fotonaponskog infracrvenog detektora sa p-n homospojem. U drugom delu će biti predstavljeni i prodiskutovani rezultati razvoja transparentne elektrode na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Prezentovani rezultati imaju za cilj da predstavljaju novi način procesiranja nehladenog infracrvenog detektora, koji do sada nisu razmatrani u literaturi.

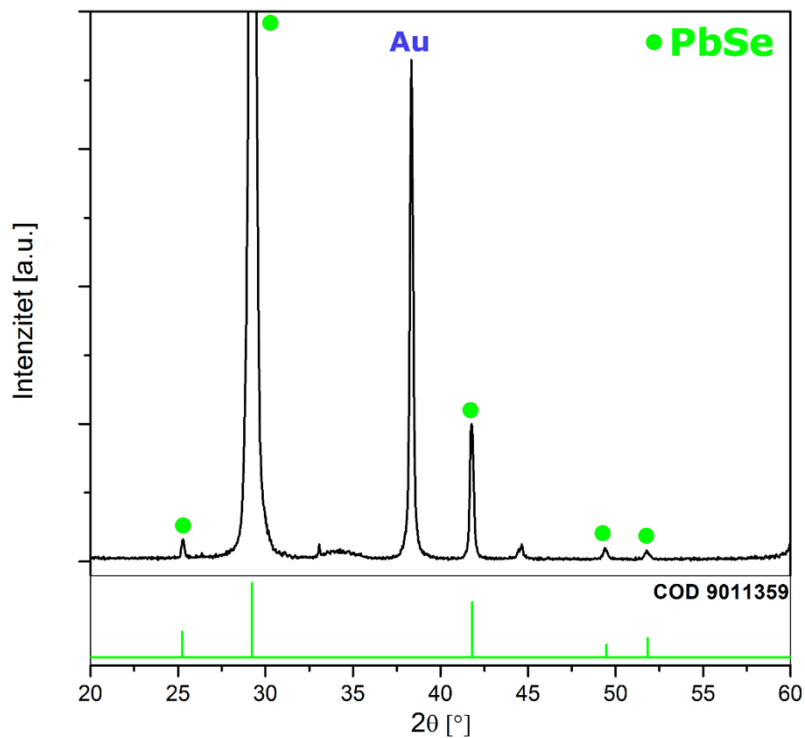
5.1 Olovo selenid – standardna senzitivizacija

U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati procesiranja olovo selenidnih filmova, pre i posle senzitivizacije, standardnom metodom u atmosferi vazduha i/ili smeše vazduha i joda. Ispitivaće se uticaj različitih procesnih parametara na strukturu i morfologiju olovo selenidnih filmova. Takođe, biće razmatran uticaj vrste i količine nosilaca naelektrisanja pre i nakon

senzitivizacije i na ponašanje olovo selenidnih filmova tokom infracrvenog ozračivanja. Senzitivizacija na povišenoj temperaturi u atmosferi vazduha i halogena predstavlja tehniku za dobijanje olovo selenidnih infracrvenih detektora, koja je već duže vreme poznata u literaturi i praksi, a rezultati koji su dobijeni su bili od vitalnog značaja za dalji razvoj novih metoda senzitivizacije. Rezultati su podeljeni na tri celine koje obuhvataju: strukturnu, morfološku i električnu karakterizaciju filmova olovo selenida.

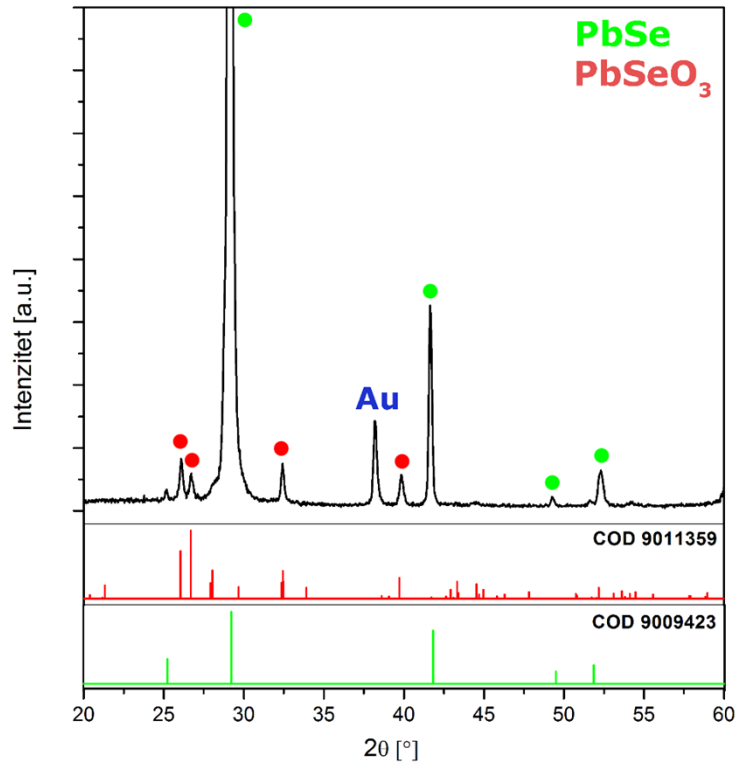
5.1.1 Strukturna karakterizacija

Analiziranje kristalne strukture olovo selenidnih filmova pre i nakon procesa senzitivizacije na povišenoj temperaturi sa različitim dopantima, pružilo je uvid u fazni sastav filmova. Ovi podaci su bili značajni za pronalaženje parametara optimalnih za dobijanje aktivnog olovo selenidnog filma koji se koristi u standardnim, komercijalno-dostupnim sistemima infracrvenih detektora. Fazni sastav filmova je ispitivan rendgenostrukturnom analizom uzoraka nakon termičkog naparavanja olovo selenida na silicijumski supstrat i nakon senzitivizacije na temperaturi od 350 °C u trajanju od 30 minuta i sat vremena. Na slici 5.1 je prikazan rendgenogram uzorka olovo selenida PbSe-1 nakon naparavanja termičkom evaporacijom u vakuumu, pre procesa senzitivizacije.

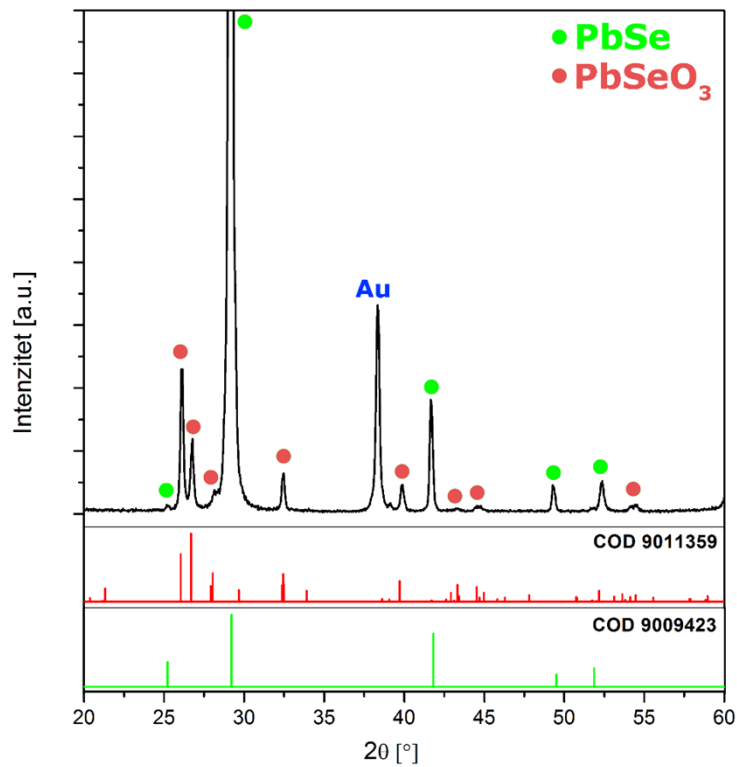


Slika 5. 1 Difraktogram uzorka PbSe-1

Sa difraktograma na slici 5.1 se uočavaju pikovi karakteristični za kubnu kristalografsku fazu olovo selenida. Najintenzivnije pik je na 29° koji potiče od kristalografske ravni PbSe (200). Zatim po intenzitetu slede pikovi na 42° (PbSe (220)), 25° (PbSe (111)) i 49° (PbSe (311)). Intenzivni pik na 38° potiče od zlatnih elektroda, koje su deo sistema infracrvenog detektora, kao što je prikazano na slici 4.2. Na slikama 5.2 i 5.3 su prikazani rendgenogrami uzoraka PbSe-2 i PbSe-3 nakon termičkog tretmana u atmosferi kiseonika na temperaturi od 350°C u trajanju 30 i 60 minuta, respektivno.



Slika 5. 2 Difraktogram uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta

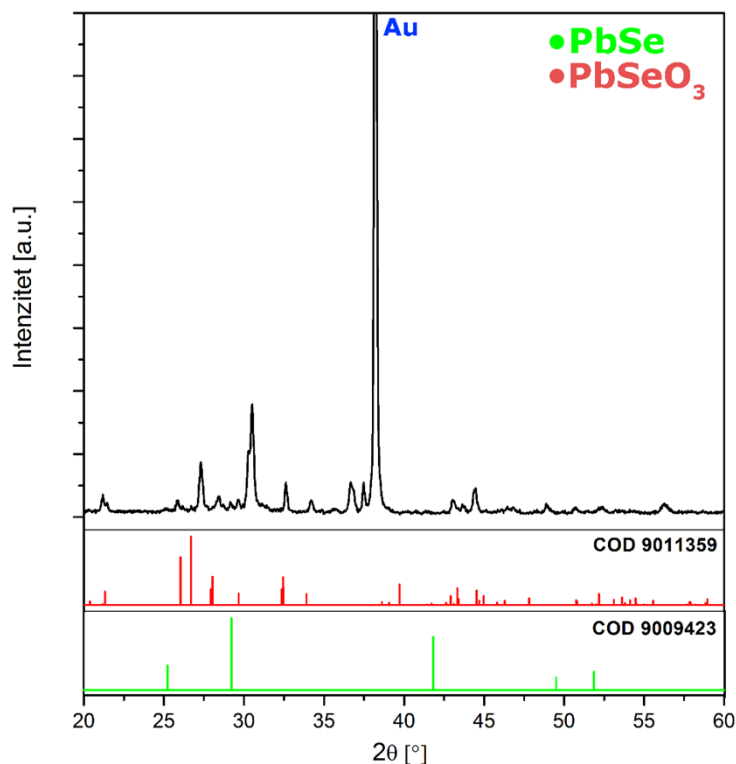


Slika 5. 3 Difraktogram uzorka PbSe-3 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 60 minuta

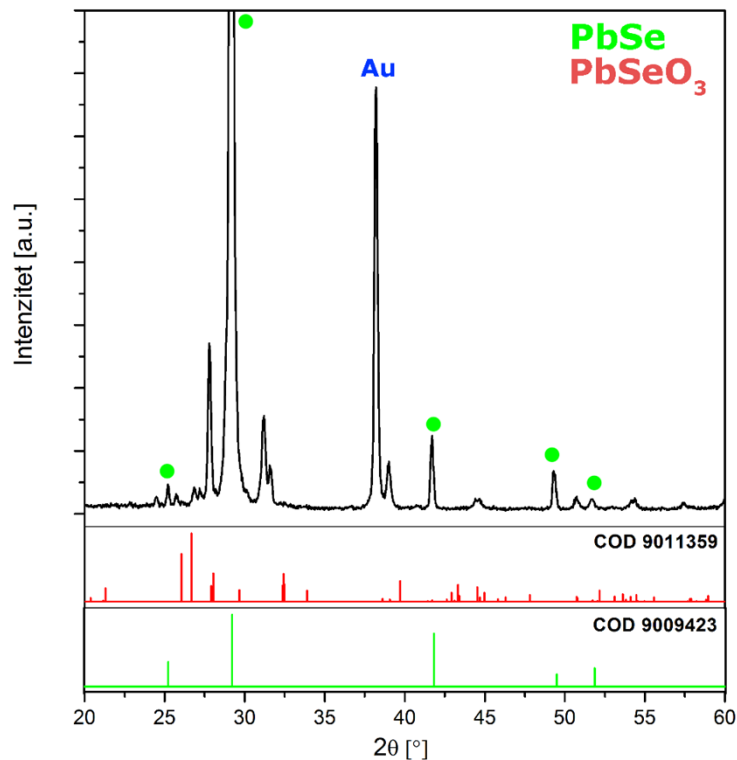
Na difraktogramima, koji su predstavljeni na slikama 5.2 i 5.3, mogu se uočiti pikovi kubne olovo selenidne faze, koji su već potvrđeni na slici 5.1, ali prisutni su i pikovi novonastale PbSeO_3 – olovo selenitne faze. To su pikovi na 27° , 28.5° i 40° . Pojava pikova olovo selenitne faze ukazuje na pretpostavku da je tokom termičkog tretmana u atmosferi kiseonika, kiseonik difundovao po granici zrna polikristalnih filmova olovo selenida i formirao perovskitnu PbSeO_3 fazu. Na rendgenogramu na slici 5.2 se detektuju isti pikovi kao i na rendgenogramu na slici 5.3, s tim što su pikovi na rendgenogramu na slici 5.3 izraženiji u odnosu na pikove na drugom rendgenogramu. Pretpostavka je da je tokom dužeg vremena sinterovanja, veća količina kiseonika difundovala po granici zrna olovo selenida i formirala veću količinu olovo selenitne faze, koja je prisutna u većoj meri u uzorku PbSe-3 u odnosu na uzorak PbSe-2. Pikovi su takođe uži i intenzivniji kod uzorka PbSe-3, u odnosu na uzorak PbSe-2, što takođe ide u prilog pretpostavci da je došlo do formiranja veće količine olovo selenitne faze u uzorku PbSe-3. Literaturni podaci ukazuju da se pri sličnim uslovima senzitivizacije dobijaju strukture nalik jezgro-omotač strukturi, gde je jezgro p- ili n-tip, a omotač je suprotnog naelektrisanja [55 – 57]. Na osnovu toga, može se pretpostaviti da formirani sistem PbSe - PbSeO_3 potencijalno ima jezgro-omotač strukturu, gde je jezgro olovo selenid, a oko njega je omotač od olovo-selenitne faze. Obzirom da je mehanizam difuzije kiseonika po granici zrna olovo selenida objašnjen u poglavlju Teorijski deo, rezultati rendgenostrukturalne analize uzoraka PbSe-2 i PbSe-3 su u potpunosti u skladu sa ovom teorijom.

Na slici 5.4 je prikazan rendgenogram uzorka PbSe-I3 čiji se tretman senzitivizacije sastojao od zagrevanja u atmosferi joda, a potom zagrevanja u atmosferi vazduha. Na slici se ne mogu uočiti pikovi kubne faze olovo selenida, koji su već detektovani na rendgenogramu uzorka PbSe-1 (slika 5.1). Prisutni su pikovi između 10° i 20° , koji su karakteristični za oksidna jedinjenja. Perovskitna forma jedinjenja olova i selena može se najverovatnije detektovati preko grupe pikova sa pozicijama između 21° i 22° , kao i pikova na oko 31° i 44° . Pik na 69° je karakterističan za silicijum. Formiranje nove oksidne faze je potvrđeno i SEM i EDS analizom, o kojima će biti reči dalje u tekstu. Na osnovu analize rendgenograma na slici 5.4 može se zaključiti da je zbog veće količine joda tokom senzitivizacije došlo do promene faznog sastava filma. Rendgenostrukturalnom analizom uzorka PbSe-I4 (slika 5.5) se može identifikovati PbSe faza, kao i PbSeO_3 faza, s tim što pikovi PbSeO_3 relativno slabijeg intenziteta. S druge strane, pik na 40° se ne može identifikovati na slici 5.5, koji je jedan od pikova olovo selenitne faze, ali se može identifikovati pik na 41.5° karakterističan za PbSe

(220) fazu. S tim u vezi, može se pretpostaviti da u uzorku PbSe-I4 nije došlo do formiranja velikog udela olovo selenitne faze. S druge strane, na difraktogramu uzorka PbSe-I3 (slika 5.4) se uočavaju pikovi koji se ne mogu uočiti na difraktogramu uzorka PbSe-I4 (slika 5.5). Iako ovi pikovi nisu identifikovani, na osnovu literaturnih podataka [57, 103], pretpostavlja se da neki od tih pikova potiču od jedinjenja nastalih inkorporiranjem joda i kiseonika u strukturu olovo selenida. Ovo ukazuje na pretpostavku da je za uzorak PbSe-I4 određena optimalna količina joda za termički tretman, jer jod nije ušao u strukturu PbSe nego je obezbedio rekristalizaciju olovo selenida i brži i efikasniji rast kristalnih zrna olovo selenida [57]. Takođe, isti literaturni podaci [57] ukazuju na verovatnoću da u slučaju senzitivacije u prisustvu joda ne dolazi isključivo do difuzije kiseonika po granici zrna, već i do direktnog inkorporiranja kiseonika u strukturu kristalnih zrna olovo selenida. Formiranje različitih oksidnih faza kod uzorka PbSe-I3 (slika 5.5) i uzoraka PbSe-2 i PbSe-3, se može uočiti i poređenjem njihovih rendgenograma. Uticaj joda na fotoosetljivost uzorka PbSe-I4 u odnosu na uzorke PbSe-2 i PbSe-3, biće razmatran dalje u tekstu.



Slika 5. 4 Difraktogram uzorka PbSe-I3 nakon termičkog tretmana u atmosferi joda i kiseonika

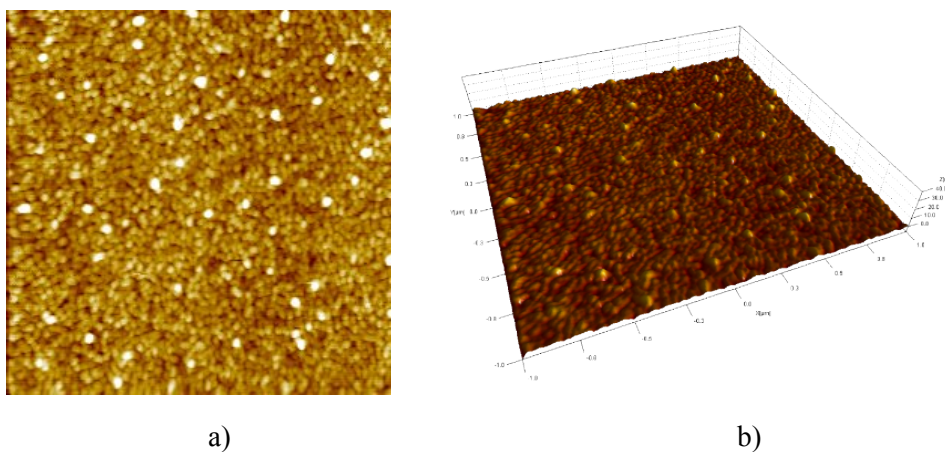


Slika 5. 5 Difraktogram uzorka PbSe-I4 nakon termičkog tretmana u atmosferi joda i kiseonika

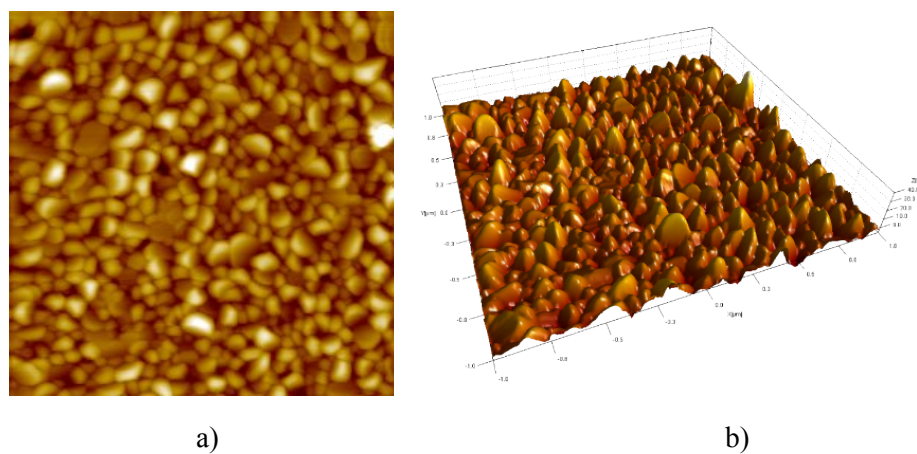
5.1.2 Morfološka karakterizacija

Analiziranje promene raspodele veličine zrna, analiziranje morfoloških karakteristika površine i poprečnog preseka filmova olovo selenida su uz strukturnu karakterizaciju, dali detaljniji uvid o elementarnom sastavu i morfološkim karakteristikama procesiranih filmova na bazi olovo selenida. Ovi podaci će biti od značaja i za poređenje sa uzorcima procesiranim novim metodama senzitivacije. Na slikama 5.6 – 5.8 je prikazana AFM analiza veličine zrna uzorka PbSe-1, pre senzitivacije, i dva uzorka olovo selenida nakon senzitivacije na temperaturi od 350°C u trajanju od 30 minuta i 1 časa, PbSe-2 i PbSe-3, respektivno. Na slici 5.6 se vidi da je kod uzorka olovo selenida pre procesa senzitivacije uniformna raspodela zrna i to u rasponu od 50 do 200 nm. Sa AFM snimka na slici 5.7 jasno se uočava povećanje veličine zrna, što ukazuje na činjenicu da tokom procesa senzitivacije na povišenoj temperaturi u prisustvu kiseonika dolazi do rasta ovog polikristalnog sistema. Ovi podaci su u skladu sa podacima XRD analize i činjenicom da je došlo do formiranja omotača olovo selenitne faze oko jezgra olovo selenidnih zrna. Veličina zrna uzorka nakon termičkog tretmana se povećala na vrednosti do $1\ \mu\text{m}$. Takođe, poređenjem slika 5.7 i 5.8, primećuje se da tokom dužeg termičkog

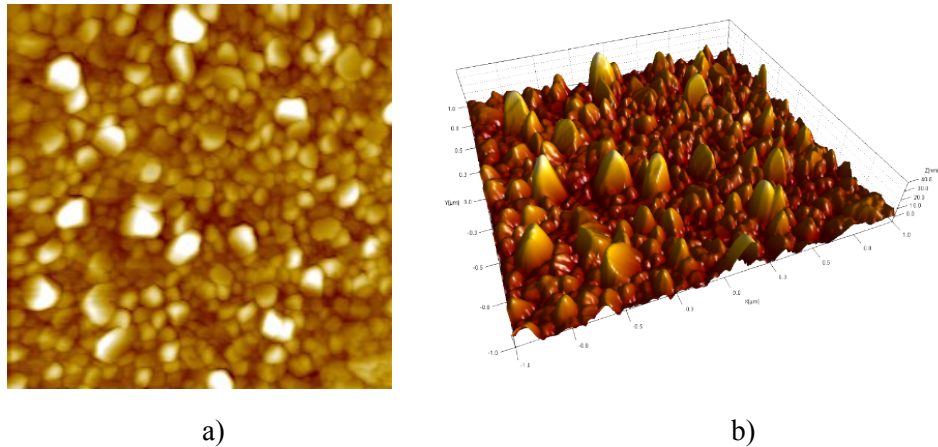
tretmana (1 h) dolazi do rasta i formiranja zrna koja su znatno veća u odnosu na druga zrna, dok se to ne može uočiti na slici uzorka PbSe-2. Može se pretpostaviti da se tokom određenog vremenskog perioda termičkog tretmana narušava uniformnost rasta zrna.



Slika 5. 6 AFM topografija uzorka PbSe-1 pre procesa senzitivacije; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz

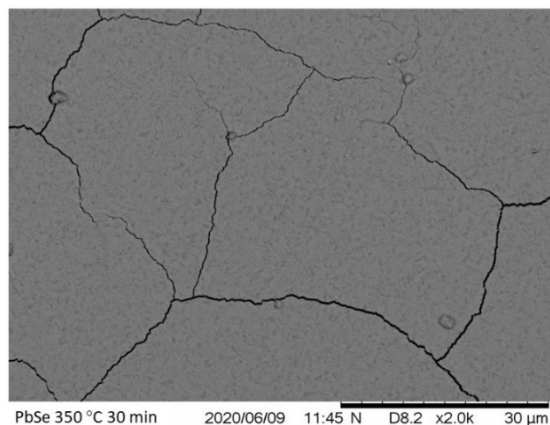


Slika 5. 7 AFM topografija uzorka PbSe-2 nakon nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz

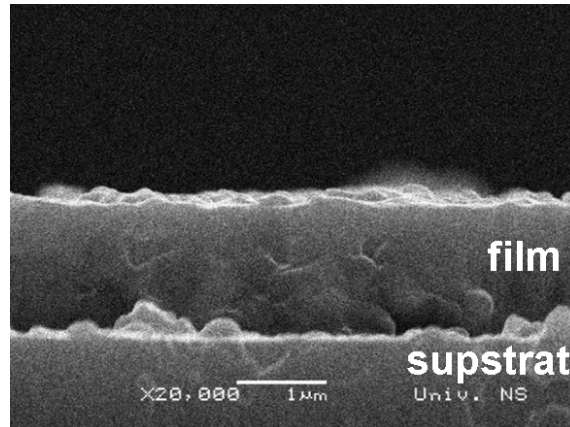


Slika 5. 8 AFM topografija uzorka PbSe-3 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 60 minuta; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je analiziran poprečni presek i površina olovo selenidnih filmova nakon senzitivacije u atmosferama kiseonika ili kiseonika i joda. Sa slike 5.9 se uočavaju pukotine na površini uzorka PbSe-2. SEM mikrograf poprečnog preseka uzorka PbSe-2 prikazan je na slici 5.10. Uočava se dobra adhezija filma sa silicijumskim supstratom, kao i uniformna debljina. Debljina filma ovog uzorka iznosi oko 1,5 μm . S obzirom da je debljina filma nakon depozicije iznosila oko 1 μm , evidentan je rast zrna, a samim tim i porast debljine filma. Na ovaj podatak je već ukazano AFM analizom.

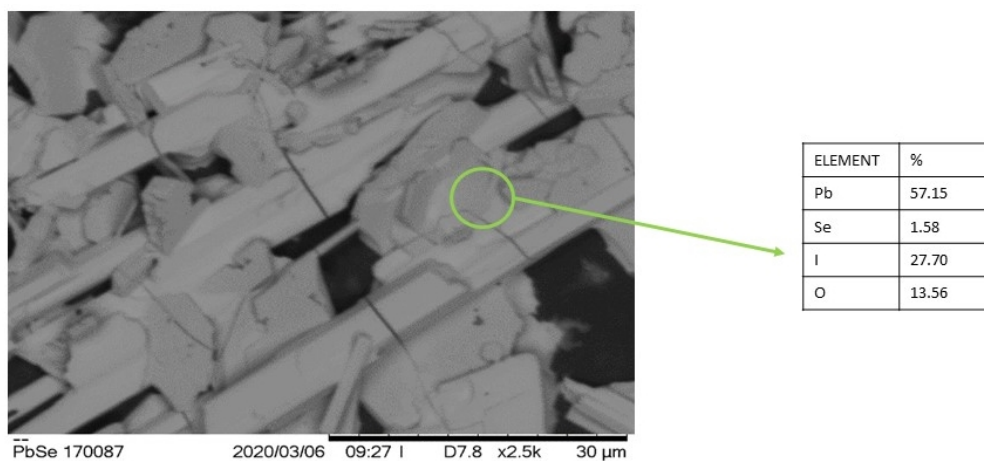


Slika 5. 9 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta

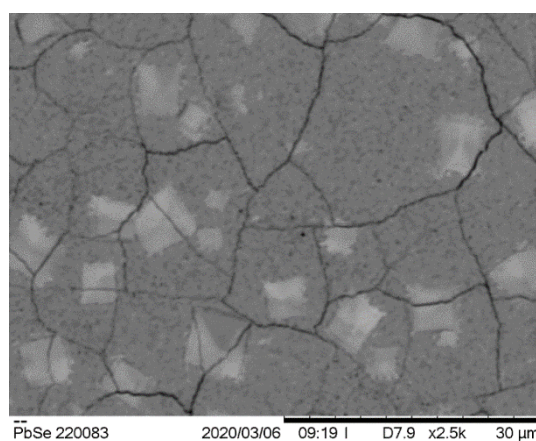


Slika 5. 10 SEM mikrograf poprečnog preseka uzorka PbSe-2 nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta

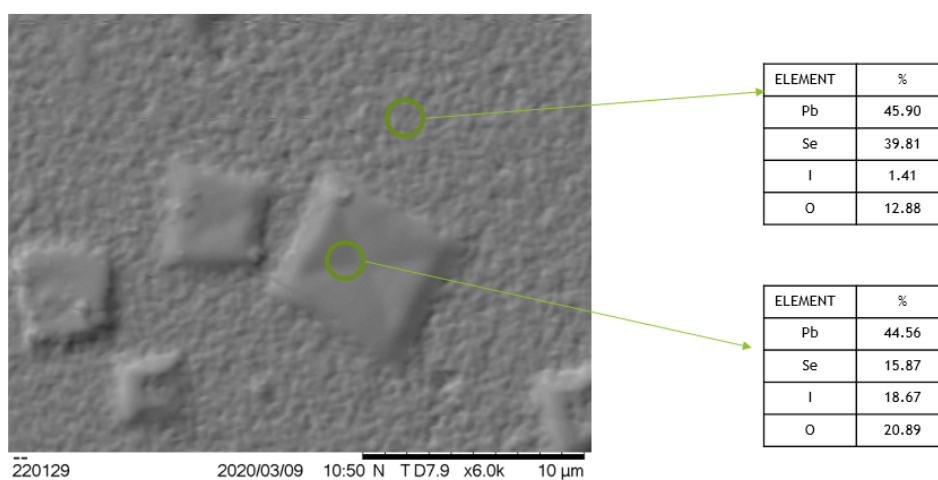
Dalje, analizirana je površina uzoraka tretiranih u atmosferi vazduha i joda. Eksperimenti senzitivizacije u atmosferi vazduha i joda su objašnjeni u Eksperimentalnom delu, ali je bitno i ovde naglasiti da su filmovi prvo bili tretirani u atmosferi joda na povišenoj temperaturi, a zatim u atmosferi vazduha, takođe uz zagrevanje. Pukotine se najverovatnije javljaju usled termičkog tretmana i napona u strukturi materijala, obzirom da dolazi do difuzije kiseonika u strukturu i rasta kristalnih zrna olovo selenida uz formiranje olovo selenitne faze, kao što je pokazano AFM analizom. Na slikama 5.11 i 5.12 prikazani su SEM mikrografi površine uzoraka PbSe-I3 i PbSe-I4, respektivno, koji su podvrgnuti tretmanu senzitivizacije na povišenoj temperaturi u atmosferi joda i vazduha. Na osnovu slike 5.11, može se zaključiti da je jod nagriza olovo selenid i da je došlo do rekristalizacije sistema, kao što je uočeno i na rendgenogramu (slika 5.4). EDS analizom uzorka PbSe-I3, uočava se značajan udeo joda (27.7%), a vrlo mali udeo selena (1.58%) u uzorku. S druge strane, na slici 5.12 je prikazan uzorak PbSe-I4 za čiju senzitivizaciju je korišćena manja količina joda i evidentno je da nije došlo do nagrivanja olovo selenida. Pored pukotina, koje su prisutne kao i kod uzorka na slici 5.10, uočava se i formiranje nove faze. EDS analizom regije izvan i unutar nove faze, može se konstatovati da novonastala faza sadrži jod, dok ostali deo uzorka ne sadrži jod, slika 5.13. Na osnovu ovoga se može izneti pretpostavka da je difuzijom joda u strukturu olovo selenida, došlo do formiranja faze koja sadrži olovo, selen, kiseonik i jod. Novonastala faza nije uniformno zastupljena po površini celog uzorka. Ostatak površine uzorka sadrži olovo, selen i kiseonik, što ukazuje na činjenicu da je na ostatku površine došlo do formiranja perovskitne faze olova, selena i kiseonika.



Slika 5. 11 SEM mikrograf i EDS analiza površine uzorka PbSe-I3



Slika 5. 12 SEM mikrograf površine uzorka PbSe-I4



Slika 5. 13 SEM mikrograf i EDS analiza površine uzorka PbSe-I4

5.1.3 Električna karakterizacija

Električna karakterizacija uzoraka olovo selenida, pre i nakon procesa senzitivacije, zagrevanjem u atmosferama vazduha ili vazduha i joda podrazumevala je analizu vrste i koncentracije nosilaca naelektrisanja, merenje otpornosti uzoraka, i kao najznačajnije, merenje strujno-naponske zavisnosti uzoraka u mraku i tokom ozračivanja izvorom infracrvenog zračenja. Vrsta i koncentracija nosilaca naelektrisanja u uzorcima je merena na uređaju za Holova merenja (eng. *Hall*). U tabeli 5.1 su prikazani rezultati merenja za uzorke PbSe-1, PbSe-7, PbSe-8 i PbSe-6. Uzorak PbSe-1 predstavlja film olovo selenida pre tretmana senzitivacije. Na osnovu Holovih merenja, može se zaključiti da je olovo selenid pre procesa senzitivacije p-tip poluprovodnika, sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja $4.59 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$. Uzorak PbSe-7 je termički tretiran na temperaturi od 300 °C u trajanju od 3 časa. Kod ovog uzorka primećuje se manji broj nosilaca naelektrisanja, a većinski nosioci naelektrisanja su šupljine. Zbog toga se kod uzorka PbSe-7 može pretpostaviti da nije došlo do formiranja značajnije količine n-tipa poluprovodnika. Ova pretpostavka se može obrazložiti tumačenjem da temperatura od 300 °C nije bila dovoljno visoka za značajnu difuziju kiseonika po granici zrna i formiranje olovo selenitne faze. Kod uzorka PbSe-8, koji je termički tretiran na maksimalnoj temperaturi od 400 °C u trajanju od 3 časa može se konstatovati da ima veći broj negativnih nosilaca naelektrisanja, pa je samim tim n-tip poluprovodnika. Ovo se objašnjava činjenicom da je preko jezgra, koje je poluprovodnički p-tip, formiran sloj n-tipa, te da se formirana struktura jezgro-omotač u električnom polju ponaša kao n-tip poluprovodnika. Takođe, može se uočiti da je u uzorku PbSe-8 veća koncentracija nosilaca naelektrisanja nego u uzorku PbSe-1. Uzorak PbSe-6 je takođe termički tretiran u atmosferi vazduha na maksimalnoj temperaturi od 400 °C, ali u vremenskom intervalu od 30 minuta, koji je značajno kraći nego kod uzorka PbSe-8. Primećuje se da su kod uzorka PbSe-6 većinski nosioci naelektrisanja šupljine, zbog čega se može zaključiti da se zadržavanjem uzorka 30 minuta na povišenoj temperaturi nije formirala dovoljna količina n-tipa poluprovodnika oko p-jezgra i da je potrebno duže vreme za formiranje jezgro-omotač strukture u celom filmu olovo selenida.

Tabela 5. 1 Rezultati Holovih merenja za uzorke PbSe

Uzorak	Koncentracija nosilaca naelektrisanja [$1/\text{cm}^3$]
PbSe1	4.59×10^{18}
PbSe-7	5.99×10^{17}
PbSe-8	-1.83×10^{19}
PbSe-6	2.79×10^{19}

Na slici 5.14 je prikazana strujno-naponska karakteristika uzorka PbSe-1. Kriva crne boje predstavlja U/I karakteristiku uzorka u mraku, a kriva crvene boje U/I karakteristiku tokom infracrvenog zračenja. Sa grafika na slici 5.14 se može zaključiti da ne dolazi do promene U/I krive tokom IC ozračivanja, što ukazuje na činjenicu da uzorak PbSe koji je p-tip poluprovodnika nije osetljiv na infracrveno zračenje. Ova činjenica je potvrđena mnogo puta u literaturi i to je glavni razlog zbog kog se vrši senzitivizacija uzoraka olovo selenida. U tabeli 5.2 su prikazani rezultati merenja otpora pre procesa senzitivizacije i vrednosti otpora su između 200 i 800 Ω . S obzirom da se klasičnim metodama senzitivizacije procesiraju fotoprovodni materijali, promena otpora pre i nakon procesa senzitivizacije je značajno svojstvo ovakvih sistema. Nakon procesa senzitivizacije očekuje se porast otpornosti na red veličina $\text{k}\Omega$ i $\text{M}\Omega$.

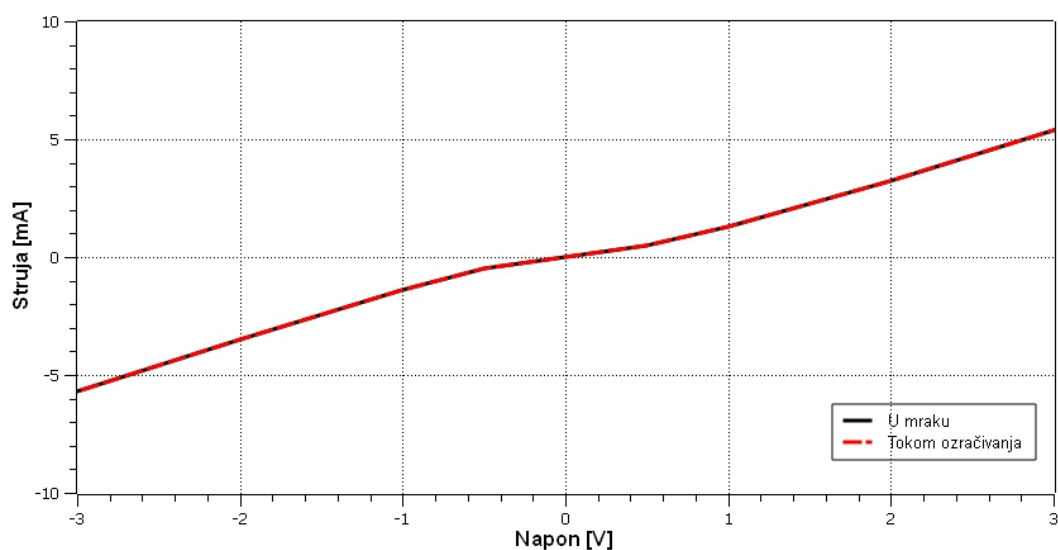
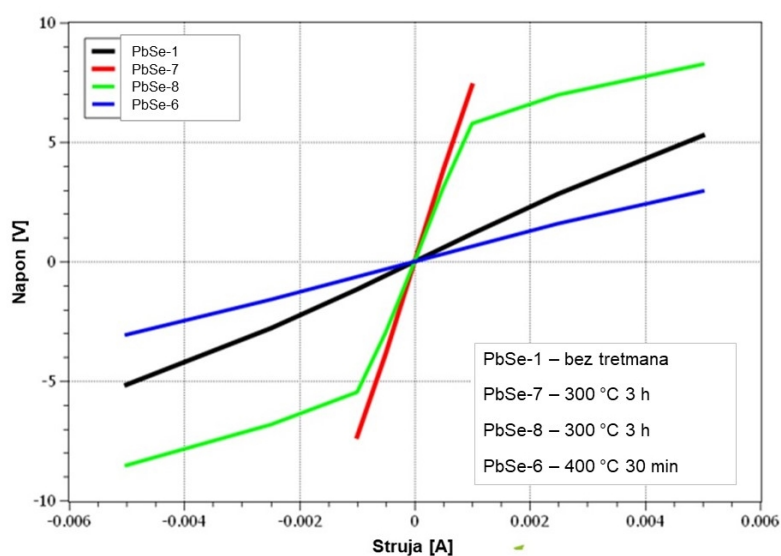
Slika 5. 14 U/I zavisnost uzorka PbSe-1; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja

Tabela 5. 2 Vrednosti otpora za uzorke olovo selenidnih filmova pre procesa senzitivacije

Uzorak	Otpor [Ω]
PbSe-2	200
PbSe-3	380
PbSe-4	500
PbSe-5	800
PbSe-6	300

Sa slike 5.15 se vidi promena otpora kod uzoraka pre i nakon procesa senzitivacije. Uzorci kod kojih je analizirana strujno-naponska zavisnost su termički tretirani na temperaturama od 300 °C i 400 °C u vremenskim intervalima od 30 minuta i 3 časa. Vrednosti povećanja otpora kod uzoraka nakon termičkog tretmana u atmosferi kiseonika su i tabelarno prikazane u tabeli 5.3. Najveće vrednosti otpora su izmerene kod uzoraka PbSe-4 i PbSe-6 i iznosile su 100 i 80 k Ω , respektivno.

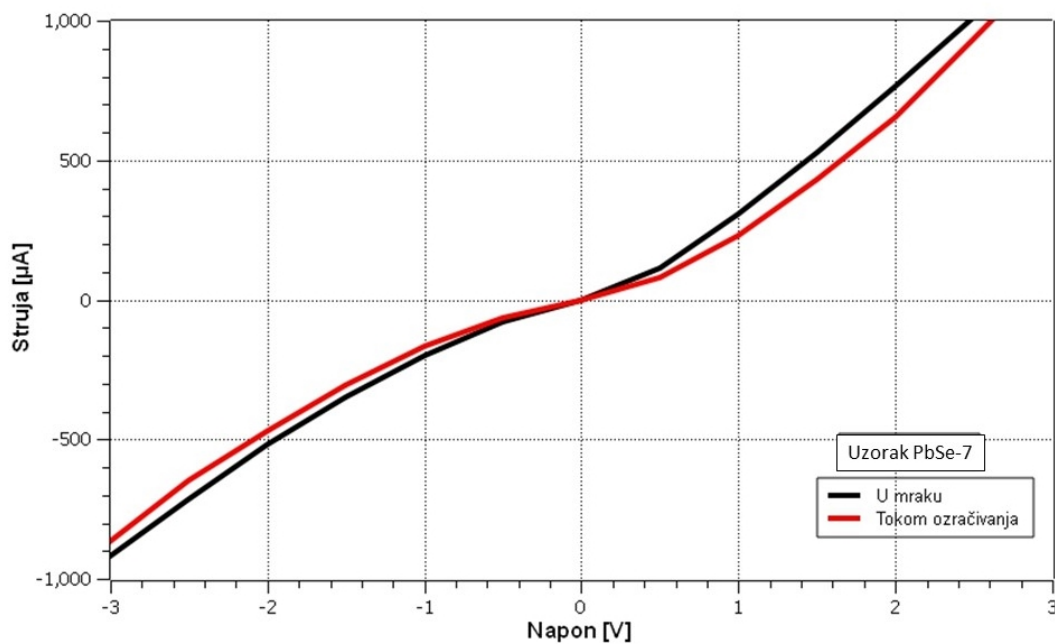


Slika 5. 15 Grafik U/I zavisnosti uzoraka PbSe-1, PbSe-7, PbSe-8 i PbSe-6

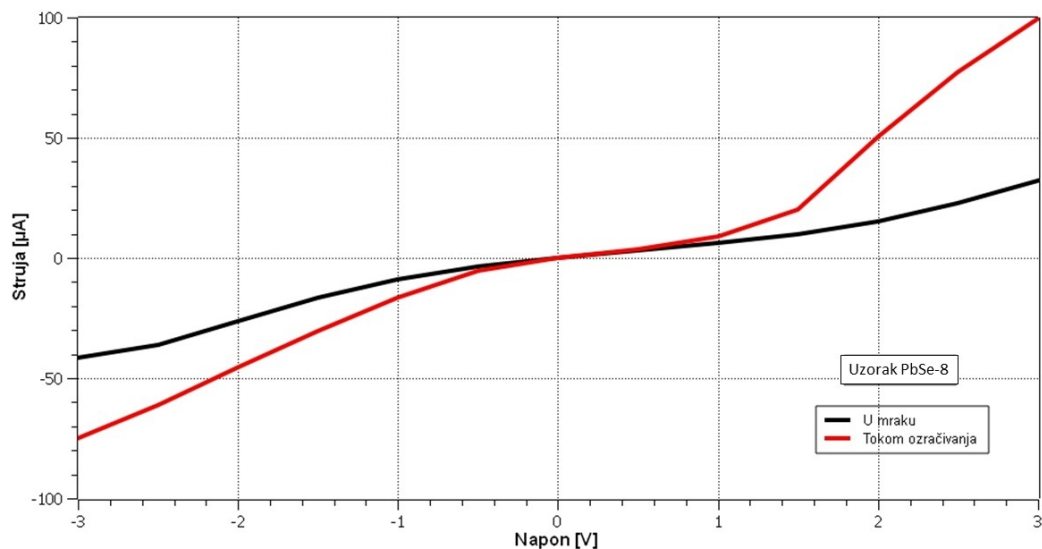
Tabela 5. 3 Vrednosti otpora za uzorke olovo selenidnih filmova nakon procesa senzitivacije u atmosferi vazduha na povišenoj temperaturi

Uzorak	Otpor [k Ω]
PbSe-2	2
PbSe-3	8
PbSe-4	100
PbSe-5	8
PbSe-6	80

Kod uzoraka PbSe-7 i PbSe-8 merena je promena strujno-naponske zavisnosti u mraku i tokom ozračivanja izvorom infracrvenog zračenja, slike 5.16 i 5.17. U/I karakteristika je merena u opsegu od -3 do 3 V. Na osnovu pomenutih U/I karakteristika, može se zaključiti da su uzorci tretirani u atmosferi kiseonika na povišenim temperaturama (300-400 °C), pokazali osetljivost na infracrveno zračenje. Promena izgleda i nagiba krive tokom ozračivanja infracrvenim zračenjem je vidljiva kod oba uzorka. Ovi rezultati su u skladu sa strukturnom i morfološkom karakterizacijom uzoraka termički tretiranih u atmosferi kiseonika i ukazuju na tumačenje da je difuzijom kiseonika i formiranjem nove olovo selenitne faze, došlo do obrazovanja sistema osetljivog na infracrveno zračenje. Bitno je napomenuti i da su ovi poluprovodnici n-tipa.



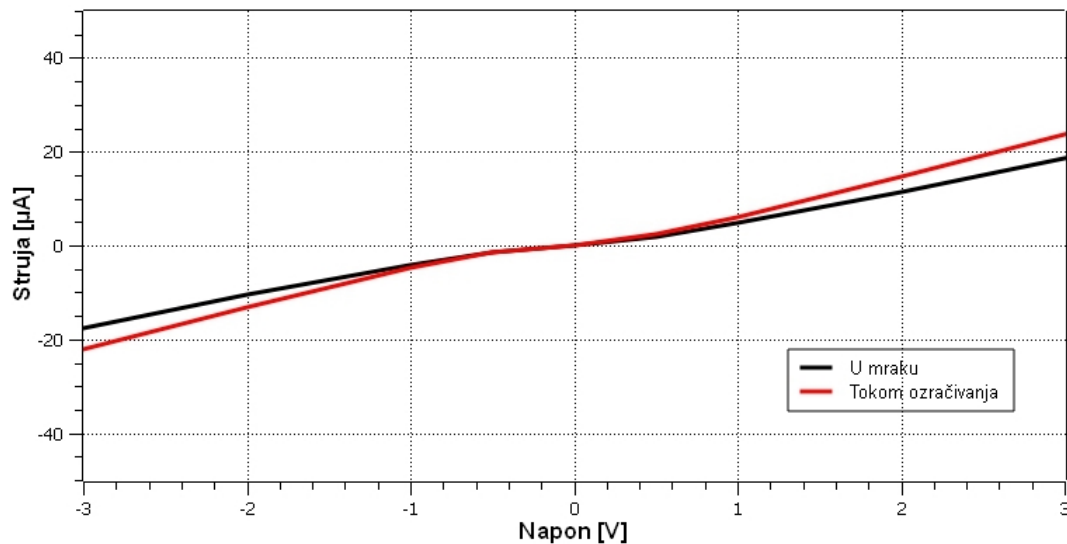
Slika 5. 16 U/I karakteristika uzorka $PbSe-7$ koji je termički tretiran na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 3h; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja



Slika 5. 17 U/I karakteristika uzorka $PbSe-8$ koji je termički tretiran na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 3h; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja

Na slici 5.18 je prikazana U/I zavisnost uzorka $PbSe-I4$, koji je termički tretiran u atmosferi joda, a nakon toga i u atmosferi kiseonika. Kod ovog uzorka se može uočiti da poseduje osetljivost na infracrveno zračenje, jer dolazi do promene nagiba i oblika krive. Promena nagiba krive je simetrična sa obe strane. Obzirom da je dokazano u istraživačkim

radovima [55] da je jod odličan promotor rekristalizacije kristalnih zrna olovo selenida i inkorporiranje kiseonika u strukturu PbSe kristalnih zrna, te da utiče na povećanje osetljivosti ovakvih sistema, ovaj grafik predstavlja potvrdu da je uspešno procesiran olovo selenidni film u atmosferi joda i kiseonika, koji pokazuje sposobnost detekcije infracrvenog zračenja.



Slika 5. 18 U/I karakteristika uzorka PbSe-I4; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja

5.2 Olovo selenid – senzitivizacija impulsnim izvorom svetlosti

Nakon pripreme i karakterizacije fotoprovodnih uzoraka olovo selenida, gde se može pretpostaviti da je jezgro poluprovodnik p-tipa, a omotač poluprovodnik n-tipa, pristupilo se procesiranju fotonaponskih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida. Ova procedura se zasniva na obrazovanju p-n homo-spoja u polikristalnom filmu IV-VI poluprovodnika p-tipa, tako da se samo deo zapremine tog filma ispod površine zagreje do temperature na kojoj dolazi do difuzije dopanta, kiseonika, čime zagrejani sloj postaje poluprovodnik n-tipa, uz pretpostavku da dolazi do formiranja jezgro-omotač strukture mikrokristalnih zrna na površini, gde je jezgro zrna p-tip, a omotač n-tip, dok sloj ispod dopiranog sloja ostaje nepromenjen, odnosno p-tip. Pretpostavka je da dopirani površinski sloj sa jezgro-omotač zrnima ima odlike n-tipa poluprovodnika, dok je drugi deo filma, koji nije bio podvrgnut tretmanu ostao poluprovodnik p-tipa. Potencijalno zadržavanje strukture jezgro-omotač sa p-n zrnima

doprinosi poboljšanju performansi detektora obzirom da takva struktura redukuje Ožeovu rekombinaciju manjinskih nosilaca naelektrisanja, što je objašnjeno kroz teorijski deo.

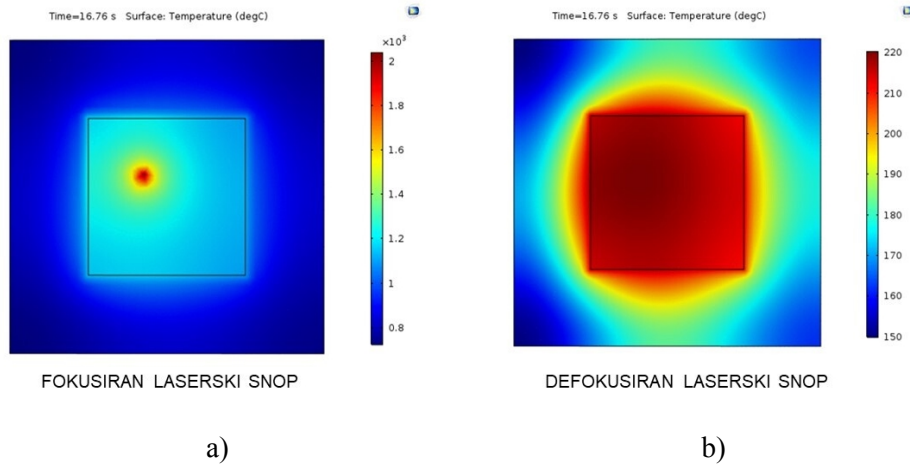
Kao izvor impulsnog elektromagnetnog zračenja ovde su korišćeni laser i ksenonska lampa. Talasna dužina zračenja, dužina trajanja impulsa, frekvencija impulsa i vreme trajanja procesa su birani tako da samo sloj poluprovodnika ispod ozračene površine dostigne temperaturu potrebnu za difuziju dopanta i koja se u slučaju olovo selenida kreće u granicama od 300 °C do 500 °C. Ovim procesom se na jednostavan i tehnički lako ostvarljiv način obrazovao p-n homo-spoj u olovo selenidu, odnosno dobio se fotonaponski detektor infracrvenog zračenja. Dalje u tekstu će biti predstavljeni i prodiskutovani rezultati sprovedenih eksperimenata.

5.2.1 COMSOL simulacije

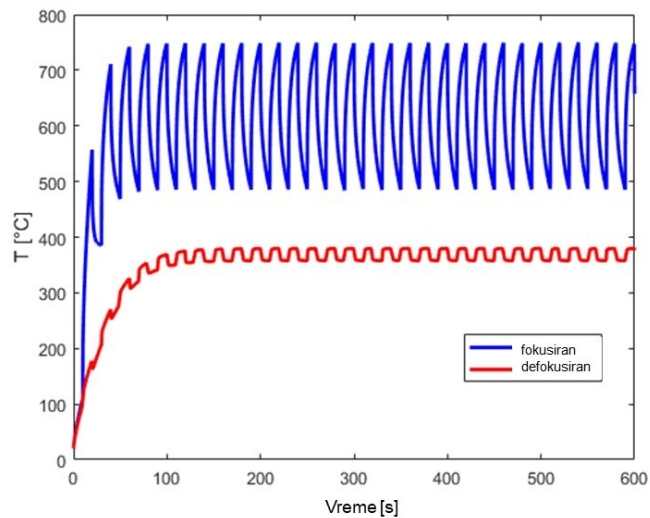
Kao što je već predstavljeno u poglavlju 3.5 Materijali i metode, *COMSOL Multiphysics* je korišćen za ispitivanje interakcije lasera i površinskog sloja filma olovo selenida na silicijumskom supstratu. Simulacije su rađene u modulu za prenos toplote. Korišćena je vremenski-zavisna FEM simulacija za ispitivanje uticaja snage, dužine i širine laserskog snopa i frekvencije laserskog zračenja na vreme i temperaturu zagrevanja filmova. Na slici 5.19 a se nalazi prikaz simulirane interakcije fokusiranog laserskog snopa sa površinom olovo selenidnog filma, dok je na slici 5.19 b prikazana interakcija defokusiranog laserskog snopa sa površinom filma. Na osnovu rezultata predstavljenih na slikama 5.19 a i 5.19 b, jasno se uočavaju razlike u temperaturama između tretirane površine sa fokusiranim i defokusiranim laserskim snopom. Fokusirani laserski snop ozračava vrlo mali deo površine uzorka, dok defokusirani laserski snop može da ozrači mnogo veći deo površine. Pošto je ideja iza korišćenja impulsnog zagrevanja površine olovo selenidnog filma laserom bila upravo da se temperatura na površini filma održava konstantnom, evidentno je zašto je defokusirani laserski snop bolja opcija za to. Podešavanjem visine glave lasera iznad ili ispod fokusne ravni lasera vrši se podešavanje defokusiranog laserskog snopa i to je fizički izvodljivo.

Na slici 5.20 je prikazana vremenska promena temperature na površini uzorka olovo selenidnog filma na silicijumskom supstratu za primenu fokusiranog i defokusiranog laserskog snopa. Sa ovog grafika je evidentno da se korišćenjem fokusiranog laserskog snopa ne može

precizno kontrolisati temperatura na površini uzorka i da se javljaju temperaturne oscilacije i preko 200 °C.

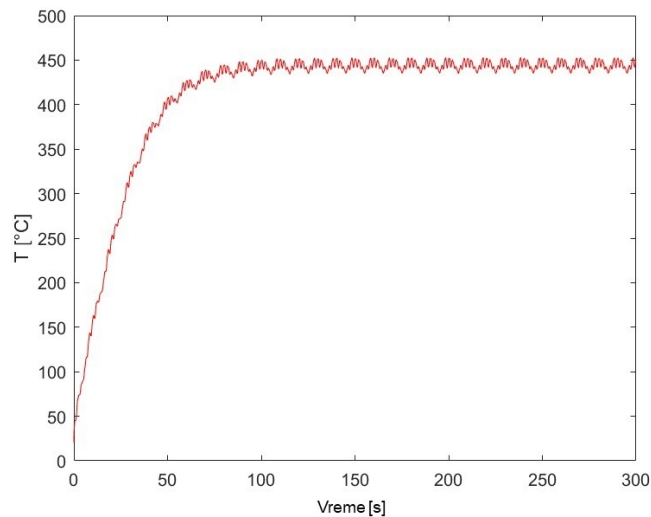


Slika 5. 19 Modelovani prikaz interakcije laserskog snopa sa površinom olovo selenidnog filma, a) kada je laser u fokusu na površini uzorka; b) kada je fokus lasera ispod površine uzorka



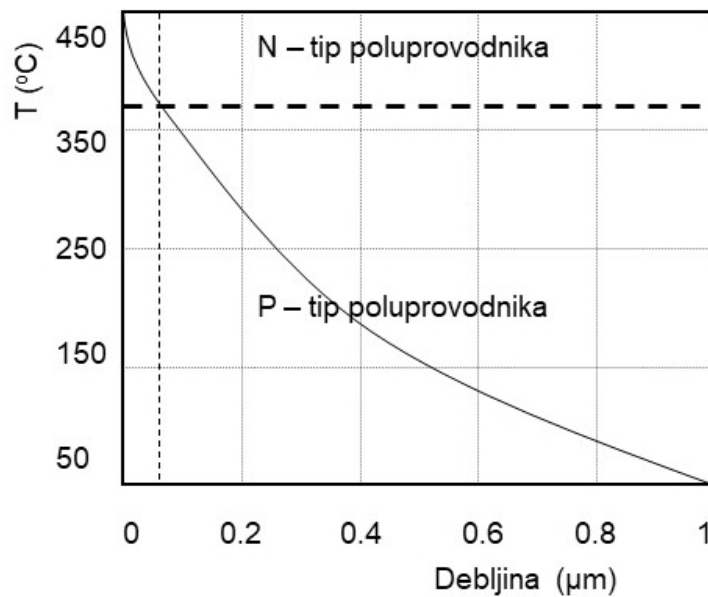
Slika 5. 20 Grafik vremenske zavisnosti promene temperatura na površini uzorka olovo selenida tokom tretmana sa fokusiranim laserom (plava linija) i tokom tretmana sa defokusiranim laserom (crvena linija)

S druge strane, primenom defokusiranog laserskog snopa mnogo su manji temperaturni skokovi i kreću se u rasponu od ± 20 °C, u vremenskom intervalu od 10 minuta. Na slici 5.21 je grafik koji predstavlja detaljniji prikaz promene temperature na površini filma olovo selenida sa vremenom za defokusirani laserski snop. Podaci ovih simulacija su ukazali na potencijalnu primenu defokusiranog laserskog snopa za zagrevanje površinskog sloja filma olovo selenida.



Slika 5. 21 Grafik promene temperature na površini uzorka olovo selenidnog filma tokom tretmana sa defokusiranim laserom u periodu od 6 minuta

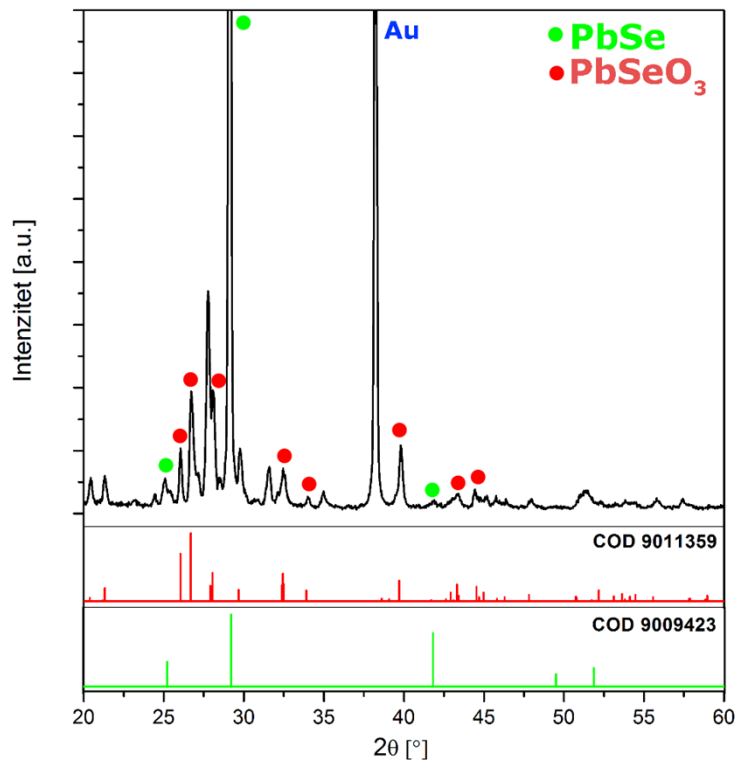
Pri ozračivanju slobodne površine filma olovo selenida dolazi do formiranja p-n homospoja u tom filmu, odnosno dolazi do difuzije kiseonika iz vazduha u površinski sloj i do formiranja n-tipa poluprovodnika u površinskom sloju. Apsorbovana elektromagnetna energija laserskog zračenja se pretvara u toplotu koja zagreva površinski sloj filma i ta toplota se kondukcijom prenosi na sloj filma ispod ozračene površine. S obzirom da je olovo selenid samo delimično transparentan za talasne dužine od $5 \mu\text{m}$ i ima visoki koeficijent apsorpcije takvog zračenja (laser je talasne dužine 1064 nm), zračenje se pretvara u toplotu koja se pretežno generiše po površinskom sloju poluprovodničkog PbSe. Površina PbSe filma se zagreva na temperature između $300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$, koja je potrebna za difuziju kiseonika i formiranje PbSeO_3 faze. Sloj PbSe koji se nalazi sa druge strane, odnosno koji je fizički i termički povezan sa supstratom, ostaje na temperaturi nižoj od temperature potrebne za difuziju. Na ovaj način se odabirom adekvatnih parametara lasera formira temperaturni gradijent duž poprečnog preseka filma PbSe. Na slici 5.22 je prikazan profil temperature u filmu dobijen modelovanjem prenosa toplote u strukturi. Sa slike 5.22 je evidentno da postoji temperaturni pad od gornje ka donjoj površini i da bi debljina gornjeg n-tipa poluprovodnika trebala da bude oko 50 nm .



Slika 5. 22 Profil temperature u filmu PbSe koji se formira tokom tretmana defokusiranim laserom

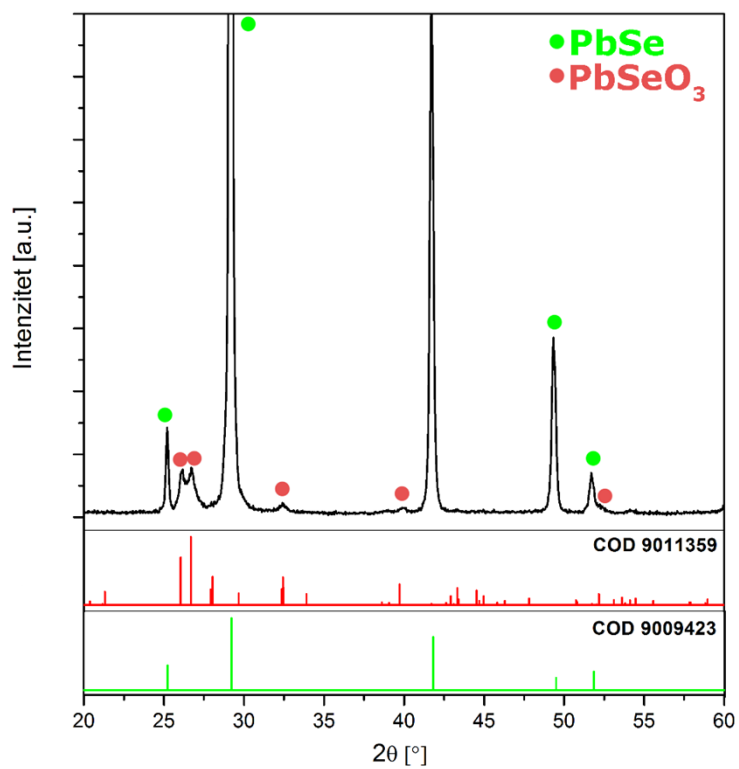
5.2.2 Strukturna karakterizacija

Rendgenostrukturalna analiza je rađena na uzorcima kod kojih je tretman senzitivizacije vršen sa ksenonskom lampom i defokusiranim laserom u cilju strukturne karakterizacije. Bilo je neophodno da se identifikuje prisustvo olovo selenitne faze, PbSeO_3 , kako bi se dokazalo da je difuzijom kiseonika došlo do ugrađivanja kiseonika u strukturu i formiranja nove oksidne faze. Na slici 5.23 je prikazan rendgenogram uzorka PbSe-Xe1, na kome je senzitivizacija vršena u atmosferi kiseonika ksenonskom lampom. Identifikovano je prisustvo PbSe, kao i PbSeO_3 faze, na osnovu čega se može pretpostaviti da je ozračivanje uzorka ksenonskom lampom u trajanju od 30 minuta najverovatnije bilo dovoljno za uspešnu difuziju kiseonika po granici zrna i formiranje kristalne strukture olovo selenita.

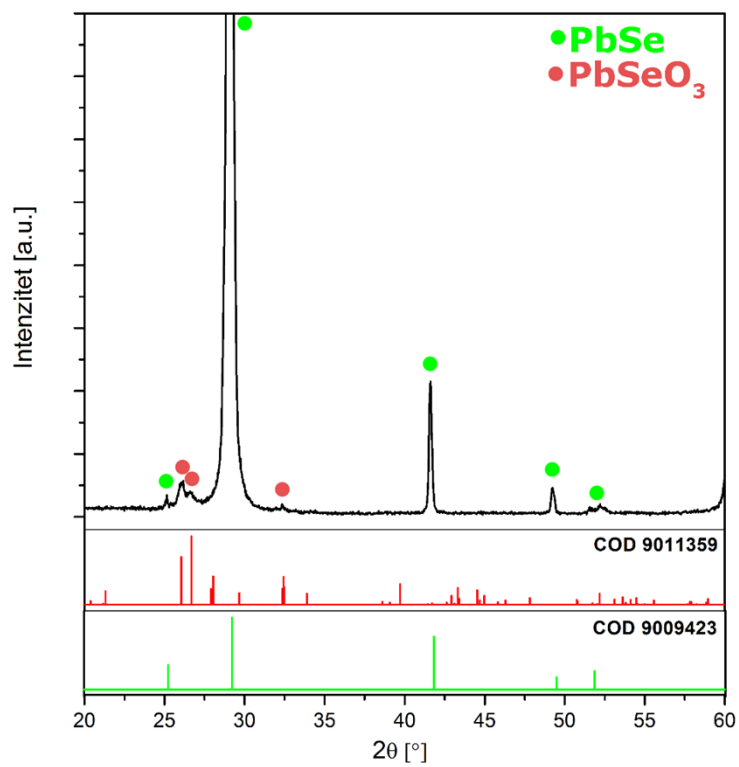


Slika 5. 23 Difraktogram uzorka PbSe-Xe1 ozračivanog ksenonskom lampom

Na sledeće dve slike, 5.24 i 5.25, prikazani su rendgenogrami uzorka PbSe-L3 i PbSe-L5, koji su podvrgnuti tretmanu senzitivacije korišćenjem defokusiranog laserskog snopa lasera Nd:YAG sa emisijom na 1064 nm. Na osnovu pikova karakterističnih za PbSe fazu (25° , 29° , 42° i 49°) za oba uzorka je potvrđeno prisustvo ove faze, a na osnovu karakterističnih pikova na 27° , 28.5° i 40° , potvrđeno je i prisustvo PbSeO_3 faze. Kao i u pasusu iznad, na osnovu rezultata XRD analize uzorka PbSe-L3 i PbSe-L5 mogu se izvući slični zaključci. Upotreba defokusiranog lasera kao metode za senzitivaciju uzorka olovo selenida impulsima elektromagnetnog zračenja se pokazala efikasnom za zagrevanje površinskog sloja uzorka PbSe filma, difuziju kiseonika i formiranje olovo selenitne faze. Senzitivacijom pomoću defokusiranog lasera se dobija vrlo čist sistem olovo selenida i olovo selenita, bez prisustva sekundarnih faza, što je veoma bitno za primenu ovog sistema kao detektora infracrvenog zračenja. Morfološkom i električnom karakterizacijom pokušaćemo da se potvrde pretpostavke rendgenostrukturne analize.



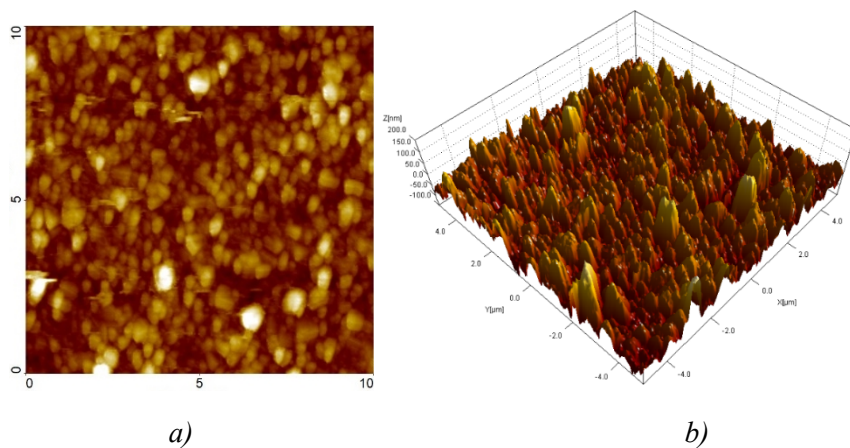
Slika 5. 24 Difraktogram uzorka PbSe-L3



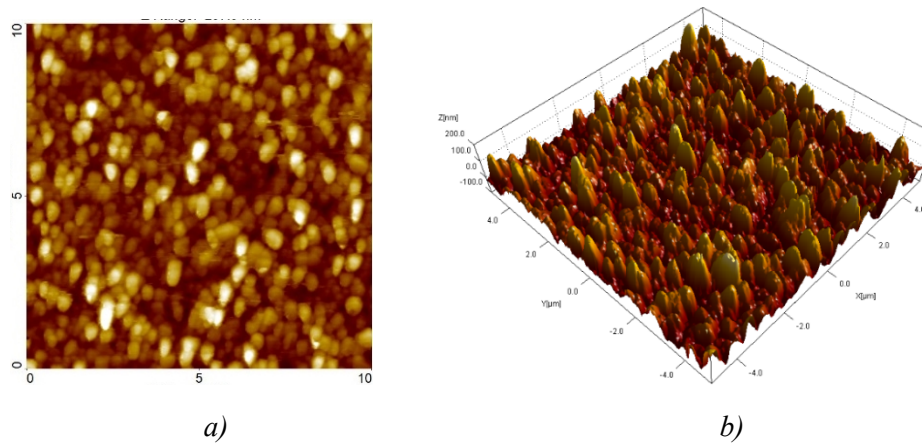
Slika 5. 25 Difraktogram uzorka PbSe-L5

5.2.3 Morfološka karakterizacija

Morfološka karakterizacija rađena je na uzorcima koji su podvrgnuti tretmanu laserske senzitizacije defokusiranim laserom. AFM, SEM i EDS metode dale su uvid u morfologiju uzoraka koji su tretirani laserom radi poređenja sa uzorcima kod kojih je senzitizacija vršena klasičnom metodom termičkog tretmana u atmosferi dopanta i radi potvrde da je došlo do ugradnje dopanta, u ovom slučaju samo kiseonika, u strukturu. Na slikama 5.26 i 5.27 su prikazane AFM slike uzoraka PbSe-L3 i PbSe-L5, nakon tretmana senzitizacije defokusiranim laserom. Upoređujući ove rezultate sa rezultatima na slikama 5.6 – 5.8, jasno je da je tokom tretmana defokusiranim laserom došlo do rasta zrna olovo selenida, kao što je bio slučaj i nakon termičkog tretmana na 350 °C u trajanju od 30 minuta i 1 časa. Kod uzorka PbSe-L3 rapsodela zrna je neuniformnija i može se uočiti nekoliko većih zrna na analiziranom delu uzorka, dok je kod uzorka PbSe-L5 došlo do uniformnijeg rasta zrna.



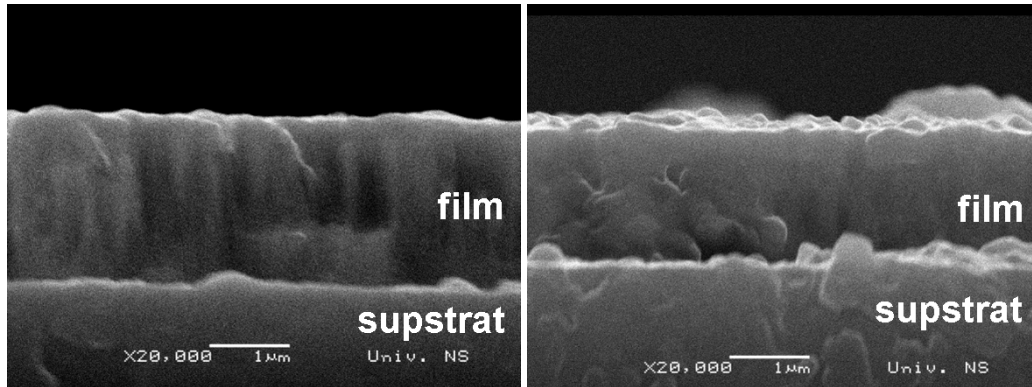
Slika 5. 26 AFM topografija uzorka PbSe-L3; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz



Slika 5. 27 AFM topografija uzorka PbSe-L5; a) 2D prikaz, b) 3D prikaz

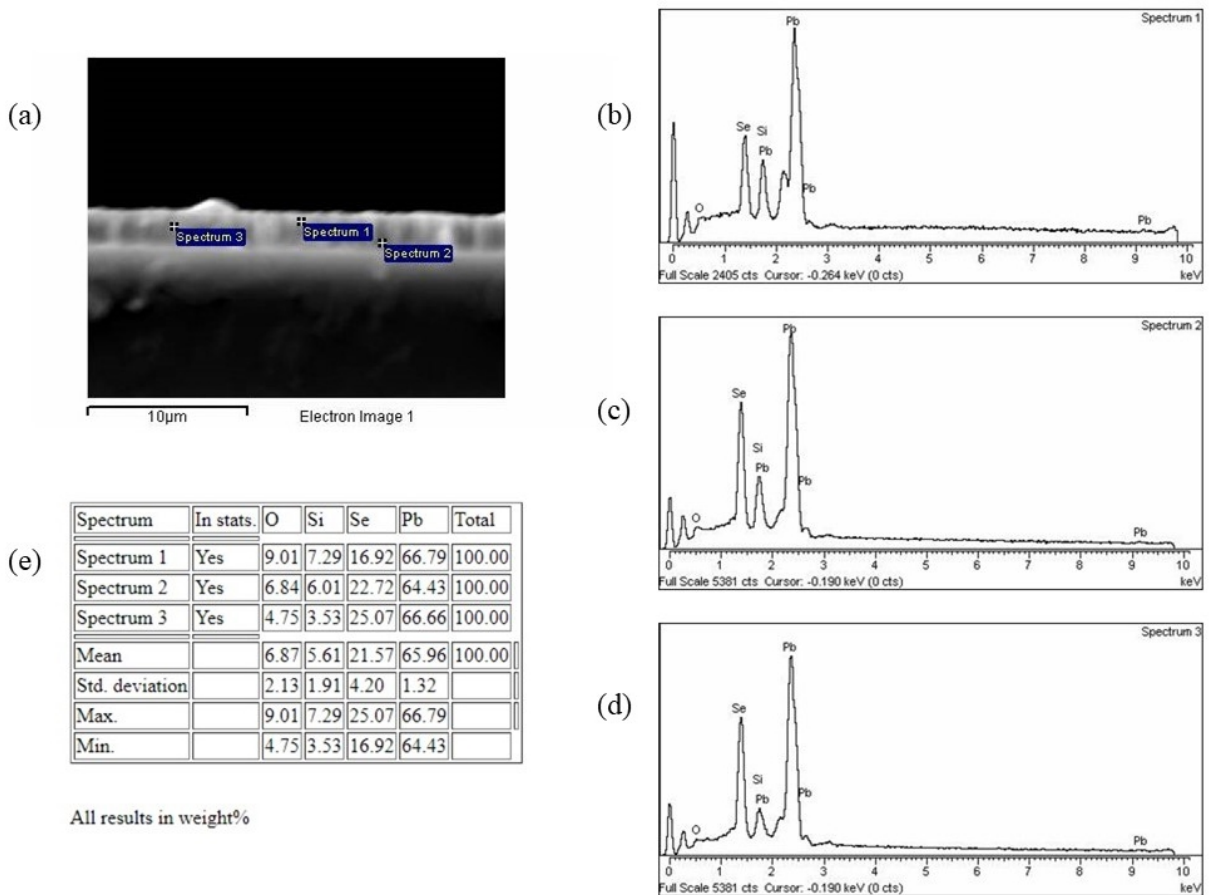
SEM i EDS analiza poprečnog preseka uzorka tretiranih defokusiranim laserom je imala za cilj da pruži uvid u morfologiju poprečnog preseka i da pruži informacije o elementarnom sastavu uzorka po poprečnom preseku. EDS analiza poprečnog preseka je veoma značajna jer daje mogućnost procene efikasnosti upotrebe defokusiranog lasera za difuziju kiseonika u površinski sloj.

Na slici 5.28 a je prikazan poprečni presek uzorka PbSe-L3. Debljina uzorka PbSe-L3 je uniformna i iznosi oko 2 μm . Sa slike 5.28 a se može jasno uočiti karakteristična stubasta struktura polikristalnog filma olovo selenida. Na slici 5.28b je prikazan poprečni presek uzorka PbSe-L5, čija debljina iznosi oko 1.5 μm . Na ovom mikrografu nije jasno uočljiva stubasta struktura, ali se može primetiti u nekim oblastima. Takođe, na osnovu slike 5.28 b se može zaključiti da film olovo selenida dobro prijanja uz supstrat i da je glatke površine. Evidentno je da tokom laserskog tretmana nije došlo do narušavanja strukture filmova i da je njihova adhezija sa silicijumskim supstratom i dalje dobra. Na osnovu analiziranja poprečnog preseka uzorka PbSe-L3 na više različitih mesta, može se pretpostaviti i da je debljina duž celog filma uniformna.



Slika 5. 28 SEM mikrograf; a) poprečnog preseka uzorka PbSe-L3, b) poprečnog preseka uzorka PbSe-L5

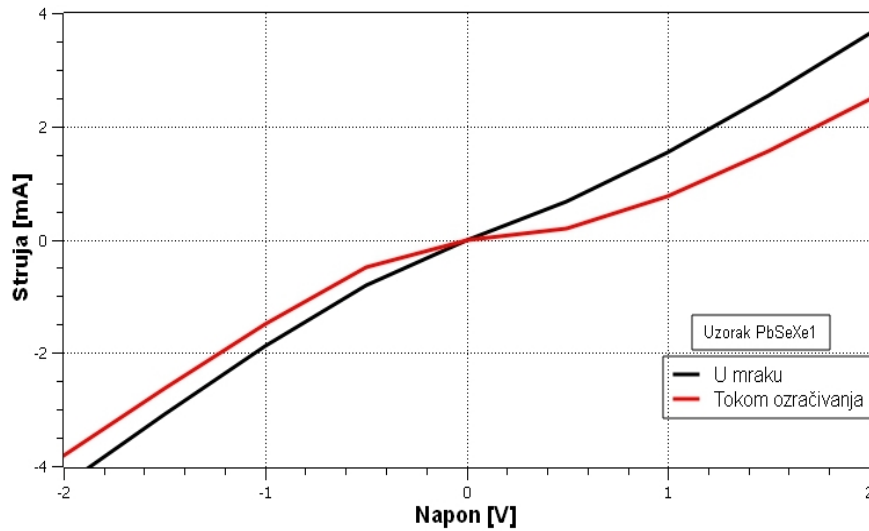
Kao što je već napomenuto, EDS elementarna analiza je rađena na poprečnom preseku uzorka PbSe-L3 u cilju određivanja udela određenih elemenata u blizini površine filma (spektar 1), na sredini poprečnog preseka (spektar 3) i u blizini kontaktne površine sa supstratom (spektar 2), slika 5.29. Gornja površina, koja je tretirana defokusiranim laserom, ima najveći udeo kiseonika (9 wt%) i na osnovu ovog podatka se može pretpostaviti da je difuzija kiseonika bila najintenzivnija neposredno pri površini filma, odnosno da je tretman defokusiranim laserom bio adekvatan za zagrevanje površinskog sloja filma PbSe. Na osnovu spektra 3, koji je na sredini poprečnog preseka i udela kiseonika od 4,75 wt%, pretpostavlja se da je manja količina kiseonika difundovala do središnjih delova filma. Podaci o smanjenju udela kiseonika idući od površinskog sloja ka središnjim slojevima filma, potvrđuju rezultate simulacije i pretpostavku da je došlo do formiranja temperaturnog gradijenta u uzorku olovo selenida. Udeo kiseonika na donjoj površini filma (spektar 2) je veći nego na sredini (6,84 wt%) što se može objasniti pretpostavkom da je film olovo selenida u kontaktu sa silicijumskim supstratom koji na površini ima sloj SiO₂, debljine oko 500 nm, koji je ušao u analiziranu oblast EDS metode i utiče na uvećan procenat kiseonika. Takođe, rezultati SEM/EDS analize su u skladu sa rezultatima XRD analize, jer je u oba slučaja potvrđeno prisustvo kiseonika u strukturi. Ove rezultate treba uzeti sa rezervom zbog male tačnosti primenjene EDS metode, ali su dobra indikacija da se metoda senzitivizacije PbSe defokusiranim laserskim snopom može koristiti za dopiranje olovo selenida kiseonikom u tehnički jednostavnom procesu.



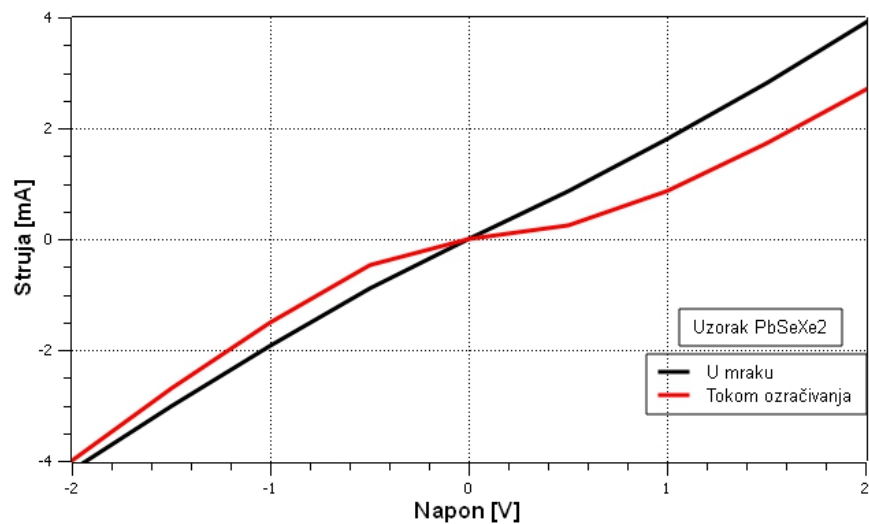
Slika 5. 29 EDS analiza uzorka PbSe-L3

5.2.4 Električna karakterizacija

Strujno-naponska zavisnost uzoraka olovo selenida, kod kojih je proces senzitivizacije vršen pomoću ksenonske lampe i defokusiranog laserskog snopa analizirana je u cilju ispitivanja fotodiodnog karaktera uzoraka i ispitivanja osjetljivosti na infracrveno zračenje. Kao potvrdu osjetljivosti na infracrveno zračenje, neophodno je zabeležiti promenu krive na U/I grafiku tokom snimanja u mraku i snimanja tokom IC zračenja. Na slikama 5.30 i 5.31 prikazani su grafici U/I karakteristike dva uzorka koji su tretirani sa ksenonskom lampom, pod različitim uslovima. Kod oba uzorka izgled U/I krive je karakterističan za fotodiodu i zabeležena je promena nagiba krive kada se uzorci ozrače sa izvorom infracrvenog zračenja. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da je tokom tretmana sa ksenonskom lampom u uzorcima PbSe-Xe1 i PbSe-Xe2 došlo do formiranja p-n spoja i da su osjetljivi na infracrveno zračenje. Vrednosti otpornosti uzoraka PbSe-Xe1 i PbSe-Xe2 su dostizale vrednosti oko 1 MΩ.

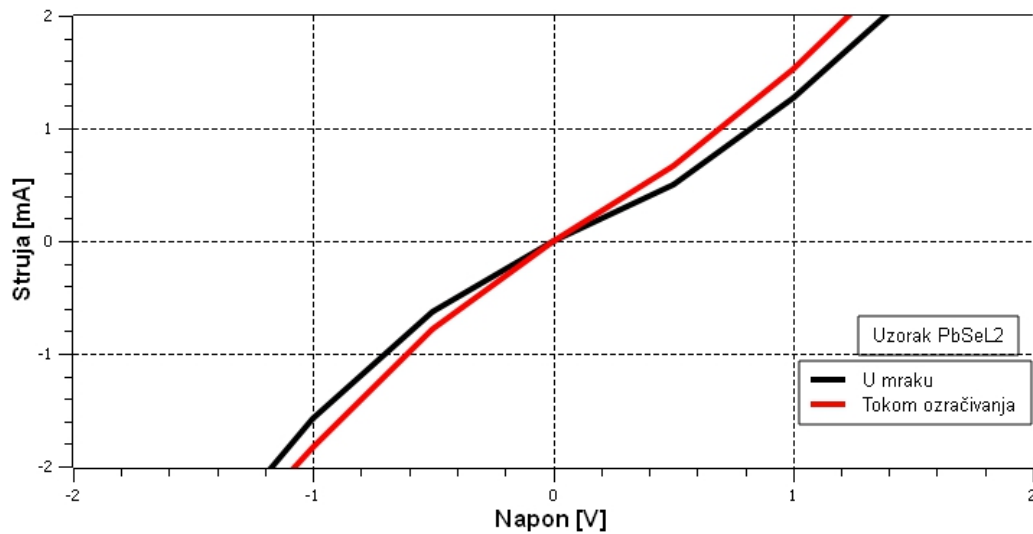


Slika 5. 30 U/I karakteristika uzorka olovo selenida ozračivanog ksenonskom lampom PbSe-Xe1; crna kriva – u mraku, crvena kriva – tokom IC ozračivanja



Slika 5. 31 U/I karakteristika uzorka olovo selenida ozračivanog ksenonskom lampom PbSe-Xe2; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon ozračivanja ksenonskom lampom

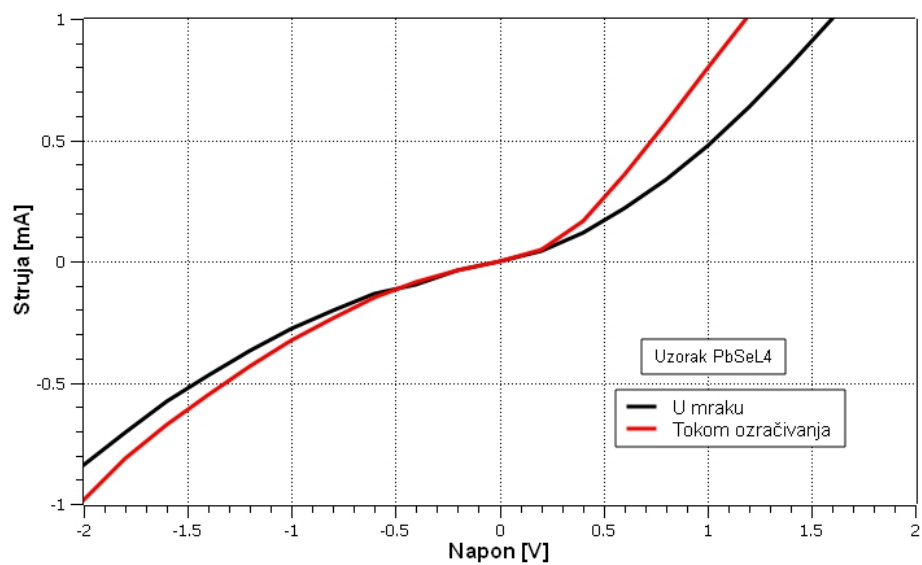
Ista merenja strujno-naponske zavisnosti urađena su kod uzorka olovo selenidnih filmova kojima je tretman senzitivizacije urađen pomoću defokusiranog laserskog snopa. Na slici 5.32 je prikazana U/I karakteristika uzorka PbSe-L2 u mraku i tokom IC ozračivanja. Zbog takvog oblika krive može se zaključiti da parametri procesa ozračivanja defokusiranim laserom kod ovog uzorka nisu bili optimalni za formiranje p-n spoja u uzorku i za ostvarivanje osetljivosti na infracrveno zračenje, odnosno da je dužina trajanja procesa laserskog tretmana bila kratka za uspostavljanje p-n homospoja u uzorku PbSe-L2.



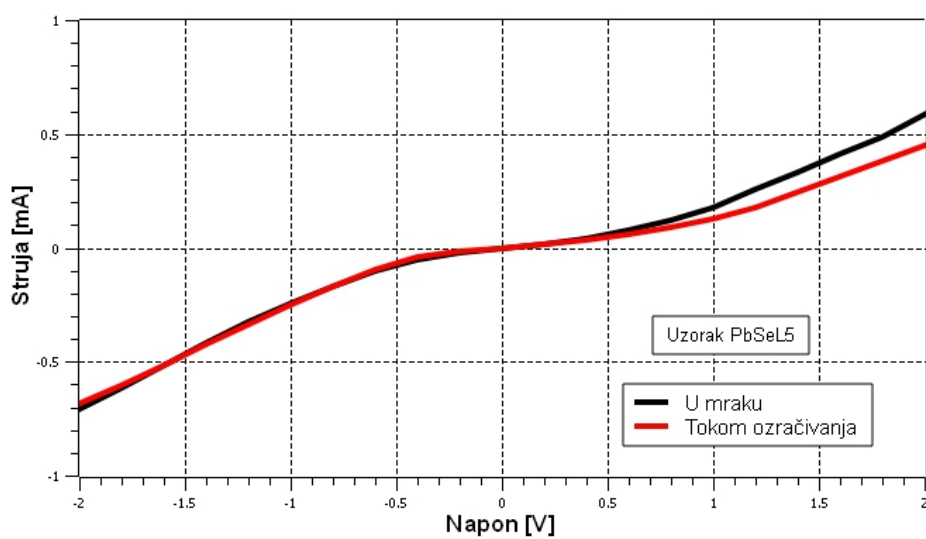
Slika 5. 32 U/I karakteristika uzorka PbSe-L2; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja

Na slici 5.33 i na slici 5.34 prikazani su grafici strujno-naponske zavisnosti uzoraka PbSe-L4 i PbSe-L5, respektivno, kod kojih su korišćena različita vremena za tretman sa defokusiranim laserom. Kod oba uzorka se primećuje oblik krive karakterističan za fotonaponski uređaj i dolazi do promene nagiba krive u momentu ozračivanja izvorom infracrvenog zračenja [13]. Nagib krive se posebno menja u gornjem desnom kvadrantu kod oba uzorka.

Na osnovu svih gore navedenih rezultata simulacija i zatim strukturne, morfološke i električne karakterizacije uzoraka na bazi olovo selenida tretiranih sa defokusiranim laserskim snopom, može se pretpostaviti da je ova metoda senzitivizacije bila adekvatna za formiranje p-n homo-spoja u tretiranim uzorcima. Obrazovanje termičkog gradijenta po poprečnom preseku filma olovo selenida pomoću defokusiranog laserskog snopa i formiranje p-n homo-spoja, uspešno je sprovedeno, a samim tim je uspešno dobijen i fotonaponski infracrveni detektor na bazi olovo selenida. Rezultati električne karakterizacije su potvrdili obrazovanje fotodiode u uzorcima PbSe-L4 i PbSe-L5. Sledeći koraci u analiziranju ovih uzoraka će biti ispitivanje detektivnosti na diskretnim talasnim dužinama iz srednjeg infracrvenog opsega i merenje odnosa signala i šuma.



Slika 5. 33 U/I karakteristika uzorka PbSe-L4; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja



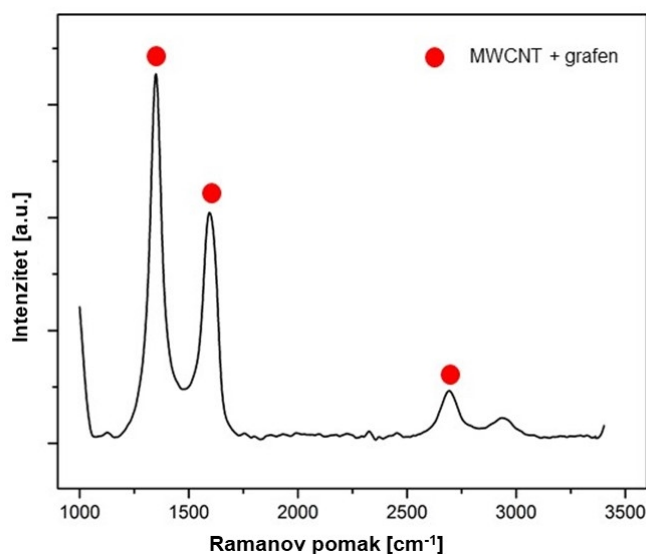
Slika 5. 34 U/I karakteristika uzorka PbSe-L5; crna kriva – u mraku, crvena kriva – nakon IC ozračivanja

5.3 Transparentna elektroda

U daljem tekstu biće predstavljeni rezultati karakterizacije transparentne elektrode na bazi ugljeničnih nanocevi. Obzirom da je razvoj transparentne elektrode podeljen na dva načina procesiranja, koji se razlikuju u vrsti upotrebljenih elektrolita i u redosledu njihove depozicije, ovaj deo rezultata je podeljen na karakterizaciju elektroda na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi i na karakterizaciju elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a. Predstavljanje rezultata je podeljeno na sledeće celine: strukturna karakterizacija, morfološka karakterizacija, optička karakterizacija i električna karakterizacija. Takođe, biće ukazano na razloge zbog kojih je odlučeno da se pristupi procesiranju elektrode na drugi način.

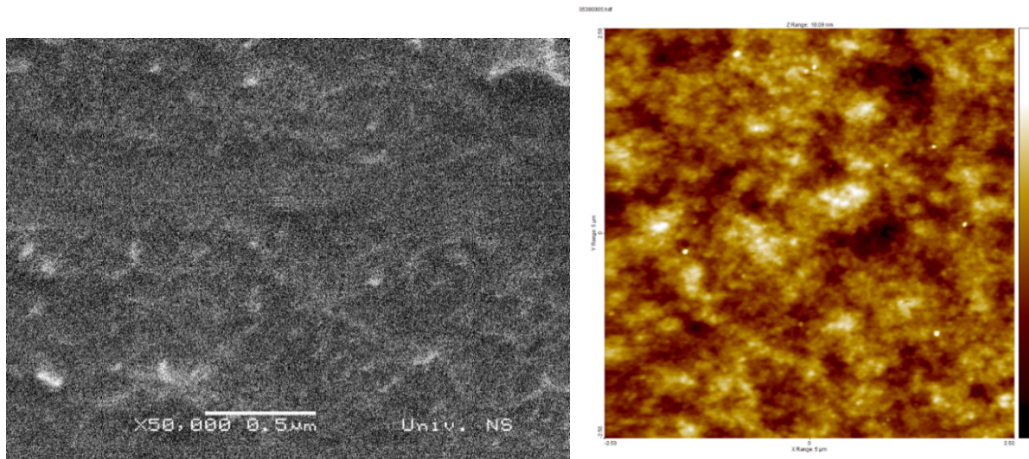
5.3.1 Karakterizacija elektroda na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi

Na slici 5.35 je prikazan Raman spektar uzorka sa 5 slojeva naizmenično deponovanih MWCNT-COOH, MWCNT-NH₂ i grafena, skraćeno KAGAG. Na Ramanovom spektru se uočavaju tri dominantna pika. Najdominantniji pik je na 1352 cm⁻¹ i on predstavlja D-traku višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Drugi pik je pik G-trake na 1600 cm⁻¹, koji potiče od modova grafitnih ravni. S obzirom da u uzorku ima slojeva grafena, jasno je poreklo pika G-trake. Pik na 2700 cm⁻¹ predstavlja 2D traku, koja je takođe karakteristična za sve ugljenične materijale.



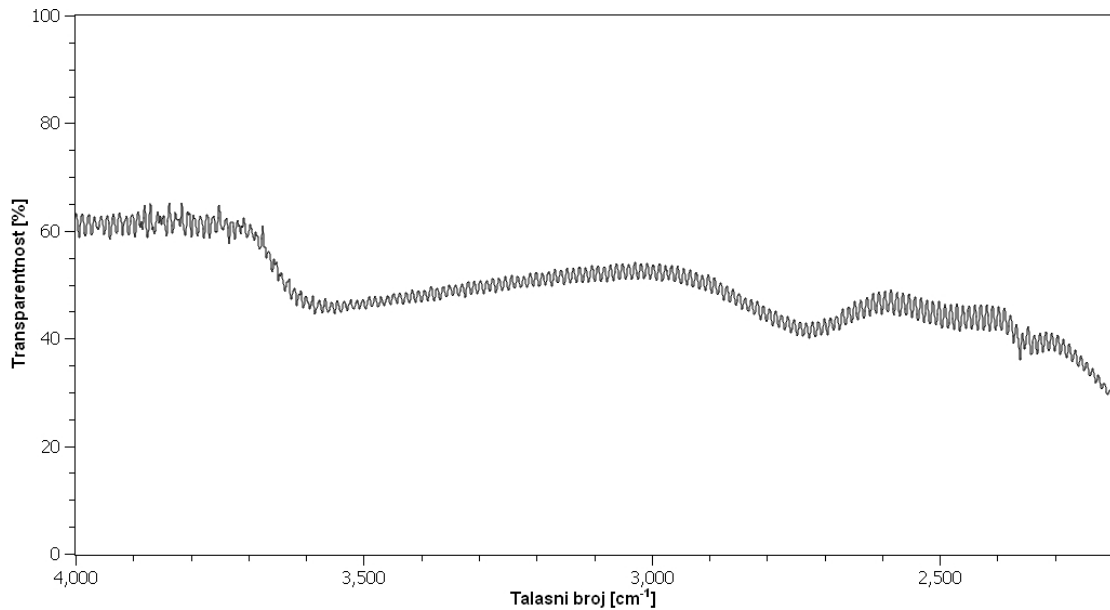
Slika 5. 35 Raman spektar uzorka elektrode na bazi karboksilnih i amino ugljeničnih nanocevi

Na slici 5.36 a) je prikazan SEM mikrograf uzorka KAGAG, koji ima jedan sloj MWCNT-COOH, dva sloja MWCNT-NH₂ i dva sloja grafenskih nanopločica. Na ovom mikrografu je prikazana površina uzorka KAGAG i može se uočiti da je površina neuniformna bez jasne morfologije. Na slici 5.36 b) je prikazan AFM topografski prikaz uzorka KAGAG na osnovu kog se primećuje neuniformna struktura površine, zabeležena SEM analizom. Kako u uzorku preovladavaju ugljenične nanocevi i slojevi grafena, nanometarskih dimenzija, ovim metodama morfološke analize se nisu mogli jasno uočiti delovi na površini. Za analiziranje ovakvih uzoraka je evidentno neophodno korišćenje uređaja visoke rezolucije, poput HRSEM i TEM uređaja, što je bilo primenjeno za karakterizaciju uzoraka elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a.



Slika 5. 36 Analiza površine uzorka KAGAG; a) SEM mikrograf površine uzorka KAGAG, b) AFM topografija uzorka KAGAG

Sa slike 5.37 na kojoj je prikazan transmisioni FTIR spektar uzorka KAGAG, može se zaključiti da je film između 40% i 60% transparentan u srednjem infracrvenom opsegu. S obzirom da su dobijene nezadovoljavajuće vrednosti otpornosti za uzorke sa srednjim vrednostima transmisije, bilo je evidentno da se morao promeniti odabir materijala, odnosno polielektrolita, za pripremu transparentne elektrode. U daljem izlaganju rezultata, biće više reči o adekvatnom odabiru materijala i načinu procesiranja za dobijanje tanke transparentne elektrode, visoke električne provodljivosti, na bazi višeslojnih karboksilnih ugljeničnih nanocevi i polietilenimina.

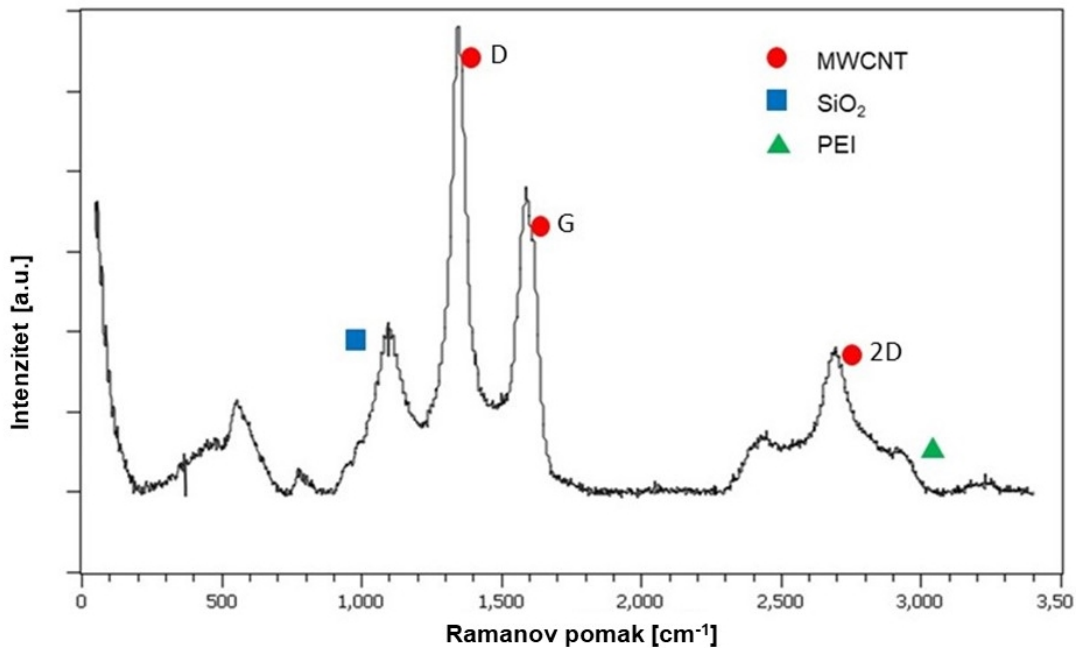


Slika 5. 37 Transmisioni spektar uzorka KAGAG u Vis, NIR i IR spektru

5.3.2 Karakterizacija elektroda na bazi karboksilnih ugljeničnih nanocevi i PEI-a

Strukturna karakterizacija

Raman analiza je značajna za karakterizaciju ugljeničnih nanocevi, jer pruža informacije o njihovoj slojevitoj strukturi i funkcionalnim osobinama [106]. Slika 5.38 predstavlja Ramanov spektar uzorka PEI-MWCNT, koji se sastoji iz 4 dvosloja. Na Ramanovom spektru se mogu uočiti četiri dominantna pika. Najintenzivniji pik na 1352 cm^{-1} predstavlja D-traku višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Drugi pik po intenzitetu je pik G-trake, koji potiče od modova grafitnih ravni. S obzirom da je kod višeslojnih ugljeničnih nanocevi teško uočiti razdvajanje pika na G^+ i G^- , može se jedino da uočiti pik G-trake na 1600 cm^{-1} . Razdvajanje pika G-trake ne može da se uoči kod MWCNT zbog razlike u prečnicima u jednoj višeslojnoj ugljeničnoj nanocevi i zbog razlike u prečnicima između ostalih nanocevi. Ove trake su povezane sa vibracijama rešetke svih ugljeničnih materijala sa sp^2 vezama [106]. Pik na 2700 cm^{-1} predstavlja 2D traku, koja je takođe karakteristična za ugljenične materijale. Pik na 1100 cm^{-1} najverovatnije potiče od staklenog supstrata [107]. Slab pik na 2900 cm^{-1} se odnosi na prisustvo polietilenimina u uzorku.

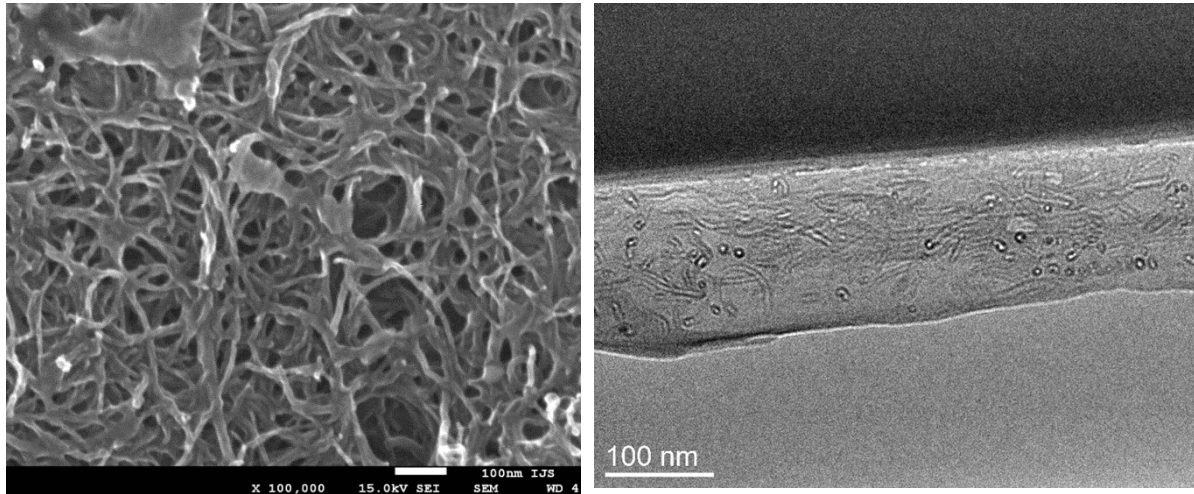


Slika 5. 38 Raman spektar uzorka PEI-MWCNT

Morfološka karakterizacija

SEM i TEM mikroskopija su pružile uvid u morfologiju filmova i distribuciju MWCNT, kao i strukturne osobine MWCNT. Na slici 5.39 a) je prikazan SEM mikrograf površine PEI-MWCNT sa 4 dvosloja na staklenom supstratu. Nanocevi su prepletene i formiraju 3D mrežu duž uzorka. Ovo je u saglasnosti sa pretpostavkom da su nanocevi međusobno povezane, što bi trebalo da obezbedi dobru električnu provodljivost filma. Iako su ugljenične nanocevi međusobno povezane, nisu uniformno raspoređene po zapremini elektrode. Na slici 5.39 a) u gornjem levom ćošku može se uočiti nagomilana količina polietilenimina na površini filmova. Takođe, može se primetiti da PEI zapravo oblaže svaku ugljeničnu nanocев na površini filma, formirajući poroznu površinu. Na slikama 5.39 b) i 5.39 c) su prikazani TEM snimci poprečnog preseka uzorka PEI-MWCNT sa 4 dvosloja i 2 dvosloja na staklenim supstratima, respektivno. Može se uočiti da su nanocevi nasumično raspoređene kroz PEI matriks. TEM analiza je u skladu sa SEM karakterizacijom i potvrđuje nasumično orijentisanje ugljeničnih nanocevi po svim pravcima u PEI matriksu. Takođe, može se uočiti da su slojevi nanocevi dobro povezani i da nema unutrašnje poroznosti. Na osnovu TEM mikrografa prikazanih na slikama 5.39 b) i 5.39 c) može se zaključiti da je debljina uzorka

sa 4 dvosloja oko 150 nm, a filma sa 2 dvosloja oko 80 nm. Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da je debljina PEI-MWCNT filma sa 6 dvosloja 240 nm. Na slici 5.39 d) može se detaljnije videti struktura svake nanocevi, bez prisutne poroznosti. Pored toga, sa slike se može uočiti da je prečnik nanocevi 10 nm, što odgovara oko 7 ili 8 grafitnih slojeva.



a)

b)

c)

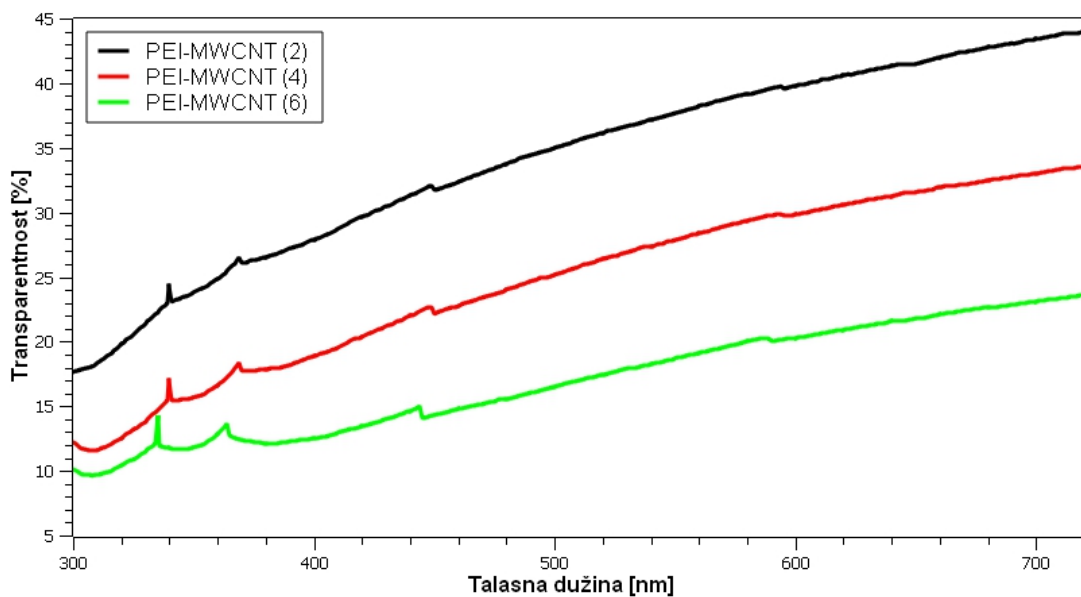
d)

Slika 5. 39 SEM i TEM mikrografi uzorka PEI-MWCNT(2) i PEI-MWCNT(4); a) SEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT(4), b) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (4), c) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (2), d) TEM mikrograf uzorka PEI-MWCNT (2), detalj sa slike 5.41 c)

Na osnovu elektronske mikroskopije PEI-MWCNT uzoraka, može se zaključiti da su ugljenične nanocevi raspoređene unutar PEI matriksa. Na osnovu TEM analize poprečnog preseka potvrđuje se da su tehnikom sloj-po-sloj uspešno napravljeni filmovi različitih debljina na nanometarskoj skali (od 80 nm do 240 nm), gde debljina odgovara broju dvosloja. Samim tim, ostvarena je željena struktura sa dobrim međukontaktom ugljeničnih nanocevi. Ova povezanost ugljeničnih nanocevi bi trebala da pruži dobru električnu provodljivost, dok će mala debljina filmova uticati pozitivno na visoku transparentnost u srednjem infracrvenom delu elektromagnetnog spektra.

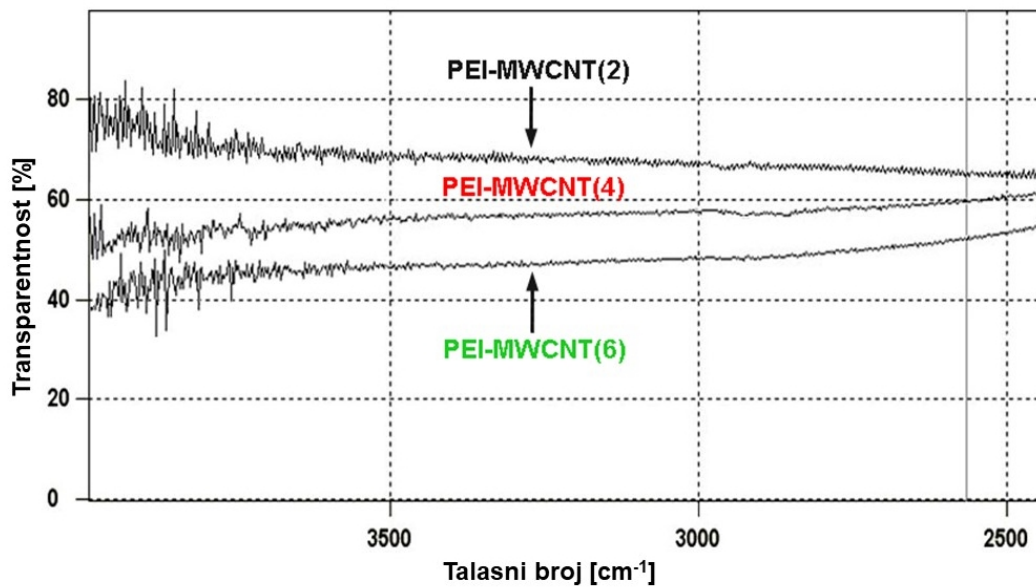
Optička karakterizacija

Specifičnost interakcije ugljeničnih nanocevi i elektromagnetnih talasa se ogleda u anizotropiji nanocevi, odnosno u velikoj razmeri između prečnika i dužine nanocevi [108]. Međutim, u zavisnosti od razmeštanja u strukturi, kada su ugljenične nanocevi nasumično raspoređene u formi tankog filma, njihove optičke i električne osobine postaju izotropne. Transparentnost procesiranih filmova je merena u širokom opsegu talasnih dužina. U svim optičkim merenjima je zanemareno prisustvo staklenog supstrata. U ovim slučajevima, supstrat je bio „pozadina” merenja. Na slici 5.40 je prikazan grafik optičke transparentnosti PEI-MWCNT filmova u opsegu talasnih dužina od 300 nm do 700 nm. Transmitansa tankih filmova na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi monotono raste sa povećanjem talasne dužine. U vidljivom delu spektra, uzorak sa 2 sloja ugljeničnih nanocevi (PEI-MWCNT 2) ima najveću transparentnost, sa porastom od 30% do 45%. Sa druge strane, uzorak sa 6 slojeva ugljeničnih nanocevi (PEI-MWCNT 6) ima najnižu transparentnost, između 10% i 20% u celom vidljivom delu spektra. Sve krive transmisije imaju sličan trend i nelinearno opadanje transparentnosti sa povećanjem broja slojeva ugljeničnih nanocevi. Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da je trend ovih krivih u saglasnosti sa rezultatima i podacima koje su predstavili Vasik *i sar* [101].



Slika 5. 40 UV/Vis transmisioni spektar uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6)

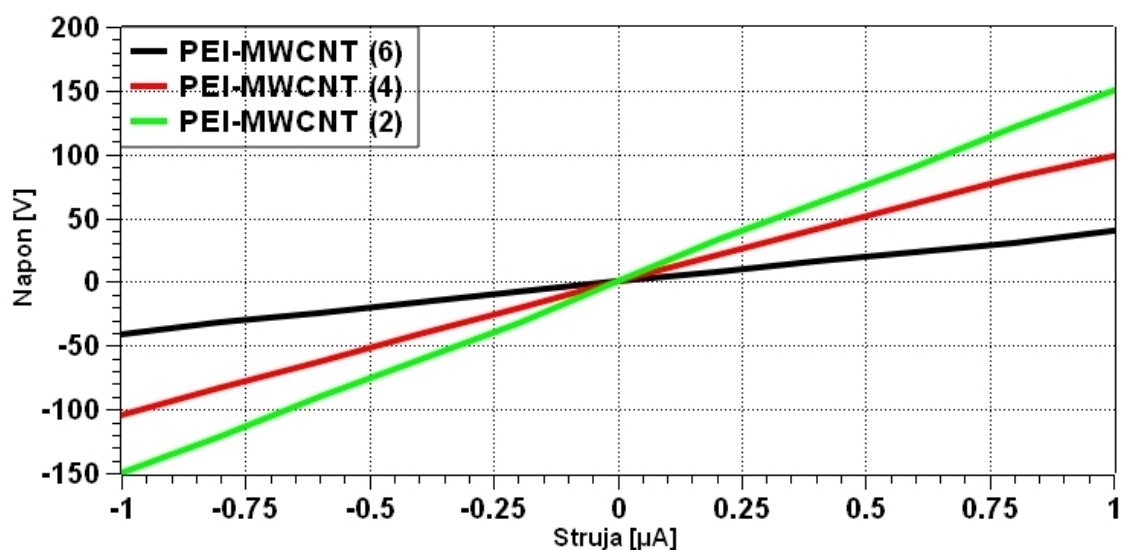
Pored provodljivosti, transparentnost u infracrvenom opsegu je jedna od najbitnijih karakteritika transparentne elektrode. Merenja transparentnosti u srednjem infracrvenom opsegu rađena su pomoću FTIR spektrometra. Na slici 5.41 je prikazana zavisnost talasnog broja i transparentnosti. Uzorak PEI-MWCNT sa dva dvosloja ima relativno visoku transparentnost od oko 70% u opsegu od 2000 do 4000 cm^{-1} . Jasno se može zaključiti da su vrednosti transparentnosti u srednjem infracrvenom opsegu znatno veće od vrednosti transparentnosti u vidljivom delu spektra. Uzorci PEI-MWCNT sa 4 i 6 dvosloja u srednjem infracrvenom opsegu imaju vrednosti transparentnosti 55% i 50%, respektivno. Ove vrednosti transparentnosti u srednjem infracrvenom opsegu su znatno veće od vrednosti transparentnosti standardnog ITO stakla u istom opsegu talasnih dužina. Posmatrajući spektre na slici, može se zaključiti da su vrednosti transparentnosti stabilne u celom mernom opsegu. Vrednosti transparentnosti opadaju sa povećanjem debljine filmova, što se moglo i pretpostaviti. FTIR spektroskopijom je potvrđeno da se metodom sloj-po-sloj mogu proizvesti visokotransparentni filmovi na bazi ugljeničnih nanocevi. Samim tim, jedan od bitnih aspekata primene ovih filmova je zadovoljen.



Slika 5. 41 FTIR transmisioni spektar uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6)

Električna karakterizacija

Ispitivanje otpornosti transparentnih elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi je vršeno pomoću metode merenja u četiri tačke, kojom se meri slojna otpornost. Ova metoda je pogodna upravo za merenje otpornosti tankih filmova. S obzirom da su PEI-MWCNT filmovi veoma osetljivi na grebanje, dizajnirane su specijalne mikroprobe koje su korišćene prilikom ovih merenja. Ove elektrode su detaljnije objašnjene u poglavlju 3.3 Materijali i metode. Mikroprobe su omogućile precizna merenja slojne otpornosti. Vrednosti slojne otpornosti su se smanjivale sa povećanjem broja slojeva ugljeničnih nanocevi. Ove vrednosti su iznosile 22,8, 14,1 i 6,6 k Ω /sq, za uzorke PEI-MWCNT sa 2, 4 i 6 dvosloja, respektivno. Vrednosti slojne otpornosti delimično variraju po površini uzoraka, što je i očekivano s obzirom da je evidentno da višeslojne ugljenične nanocevi nisu homogeno raspoređene u filmovima. Ovo zapažanje je u skladu sa rezultatima SEM i TEM analize. Na slici 5.42 je prikazana strujno-naponska zavisnost PEI-MWCNT uzoraka. Linearna strujno-naponska karakteristika filmova ukazuje na odsustvo potencijalne barijere prema metalnim kontaktima mikroprobe (kao što su zlato ili platina), što je veoma bitan podatak za dalju primenu ovih elektroda u sistemima infracrvenih detektora.



Slika 5. 42 U/I karakteristika uzoraka PEI-MWCNT(2), PEI-MWCNT(4) i PEI-MWCNT(6)

U tabeli 5.4 su predstavljene vrednosti transparentnosti filmova (na 3000 cm^{-1}) i slojne otpornosti istih uzoraka. Na ovaj način su sumirano prikazane najznačajnije karakteristike filmova, koje direktno ukazuju na obećavajući potencijal transparentnih elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi za primenu u sistemu nehladenog infracrvenog detektora.

Tabela 5. 4 Vrednosti transparentnosti filmova u infracrvenom spektru i odgovarajuće vrednosti slojne otpornosti, za uzorke PEI-MWCNT 2, PEI-MWCNT 4 i PEI-MWCNT 6

Uzorak	Transparentnost na 3000 cm^{-1} [%]	Slojna otpornost [kΩ/sq]
PEI-MWCNT 2	~70	22,8
PEI-MWCNT 4	~55	14,1
PEI-MWCNT 6	~50	6,6

6. Zaključci

U okviru ove doktorske disertacije prikazan je proces dobijanja fotonaponskog nehlađenog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida korišćenjem novih metoda za senzitivizaciju. Strukturnom, morfološkom i električnom karakterizacijom, fotonaponski infracrveni detektori na bazi filmova olovo selenida su poređeni sa fotoprovodnim infracrvenim detektorima na bazi olovo selenida, koji su takođe procesirani u okviru ove disertacije. Proces dobijanja fotoprovodnih detektora je mnogo puta već objašnjen u literaturi i u okviru ovog rada je ponovljen u svrhu poređenja sa novim fotonaponskim detektorom, koji do sada nije predstavljen i objašnjen u literaturi. Fotonaponski infracrveni detektor na bazi olovo selenida poseduje p-n homo-spoj u strukturi, koji se formira usled obrazovanja termičkog gradijenta duž poprečnog preseka filma olovo selenida. Pored razvoja detektora, deo doktorske teze bio je posvećen razvoju elektrode transparentne u srednjem infracrvenom opsegu, na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Transparentna elektroda će biti deo sistema fotonaponskog infracrvenog detektora u budućnosti. Na osnovu detaljne analize rezultata simulacija i eksperimenata, mogu se izvući sledeći zaključci:

- Procesom termičkog napaćavanja u visokom vakuumu su dobijeni filmovi olovo selenida na silicijumskom supstratu. Debljine filmova su se kretale između 1 μm i 2 μm , u zavisnosti od dužine trajanja procesa termičkog napaćavanja. Holovim merenjima je utvrđeno da su ovakvi filmovi olovo selenida poluprovodnici p-tipa. Olovo selenidni filmovi pre procesa senzitivizacije nisu pokazali osetljivost na infracrveno zraćenje. Rendgenostrukturmom analizom

PbSe filma pre procesa senzitivizacije je potvrđeno prisustvo kubne faze olovo selenida u filmu, na osnovu identifikacije pikovi sa kristalnim ravnima (111), (200), (220) i (311). AFM analiza je potvrdila da su naparavani filmovi zrnaste strukture, sa uniformnom raspodelom veličine zrna. SEM analizom poprečnog preseka filma olovo selenida pre procesa senzitivizacije je potvrđena dobra adhezija na silicijumski supstrat, što ukazuje na činjenicu da su odabrani adekvatni procesni parametri za dobijanje stabilnih filmova, koji će dalje biti podvrgnuti različitim procesima senzitivizacije.

- Napravljena je serija uzoraka termički tretiranih u atmosferi vazduha na temperaturama između 300 °C i 400 °C, u vremenskim intervalima od 30 min do 3 časa. Difuzijom kiseonika po granici zrna olovo selenida, na povišenim temperaturama, došlo je do formiranja perovskitne faze olovo selenita (PbSeO_3), što je i potvrđeno rendgenostrukturnom analizom. Senzitivizacijom na povišenim temperaturama u atmosferi kiseonika, pretpostavlja se da je verovatno došlo do formiranja jezgro-omotač strukture, gde je jezgro olovo selenidne faze, a omotač oksidne faze, koja se formira usled difuzije kiseonika po granici zrna. Holovim merenjem utvrđeno je da je ovakav sistem, potencijalne jezgro-omotač strukture, poluprovodnik n-tipa. Tokom termičkog tretmana došlo je do rasta polikristalnih zrna olovo selenida, što je i potvrđeno AFM analizom, gde je uočeno da uzorci koji su duže vreme termički tretirani na povišenoj temperaturi imaju i veća zrna. Strujno-naponska zavisnost ovih uzoraka pokazuje osetljivost na infracrveno zračenje. Otpor uzoraka nakon termičkog tretmana je porastao sa 200-300 Ω , na vrednosti i do 100 k Ω .

- Drugi način standardne metode senzitivizacije filmova na bazi olovo selenida je termički tretman u atmosferi joda i kiseonika. Uzorci filmova olovo selenida su prvo zagrevani u atmosferi joda na povišenoj temperaturi u vremenskom intervalu od 5 do 60 min, a nakon toga su termički tretirani u atmosferi vazduha. Rendgenostrukturna analiza je pokazala prisustvo olovo selenidne faze, kao i prisustvo različitih oksidnih faza. Jod je obezbedio rekristalizaciju sistema i ugradnju kiseonika u zrna olovo selenida. SEM analizom površine uzorka tretiranog u atmosferi joda i vazduha, jasno se uočava formiranje nove faze u čijem sastavu se nalazi i jod. Vrednosti otpora su dostigle red veličine M Ω . Merenje strujno/naponske zavisnosti je pokazalo osetljivost na infracrveno zračenje.

- Nakon procesiranja fotoprovodnih infracrvenih detektora na bazi olovo selenida, razvijeni su fotonaponski detektori, takođe na bazi olovo selenida. Ključna razlika u pripremi fotonaponskog detektora u odnosu na fotoprovodni je bilo korišćenje impulsnog

izvora energije za zagrevanje površinskog sloja filma olovo selenida i formiranje p-n homospoja u strukturi. Formiranje p-n homospoja se postiglo obrazovanjem termičkog gradijenta duž poprečnog preseka filma olovo selenida. Impulsnim zagrevanjem ksenonskom lampom ili defokusiranim laserom, površina filma olovo selenida je dostigla temperaturu do 400 °C, potrebnu za difuziju kiseonika, dok je druga površina filma, koja je fizički vezana za supstrat, ostala na nižoj temperaturi. Upotrebom *COMSOL Multiphysics* softverskog paketa i modula za prenos toplote analizirana je promena temperature na površini filma olovo selenida, kao i obrazovanje termičkog gradijenta duž poprečnog preseka.

- Modelovanjem je utvrđeno da je upotreba defokusiranog laserskog snopa adekvatnija za zagrevanje površine filma olovo selenida, u odnosu na fokusirani laserski snop. Ova tvrdnja je eksperimentalno i potvrđena. Tretiranje površine olovo selenida sa fokusiranim laserskim snopom je ostavilo mehanička oštećenja na uzorcima. Razlog za to je bio velika gustina energije na maloj površini, koju poseduje laserski snop kada je u fokusu. Defokusirani laserski snop, pri istoj snazi, ima znatno manju gustinu energije, jer se ona raspoređuje na većoj površini. Tokom eksperimenata sa defokusiranim laserskim snopom menjana je snaga, brzina i vreme trajanja procesa. Rendgenostrukturalna analiza uzoraka olovo selenida tretiranih defokusiranim laserskim snopom je pokazala prisustvo olovo selenidne faze, kao i prisustvo perovskitne olovo selenitne faze, što znači da su procesni parametri tretmana sa defokusiranim laserskim bili adekvatni da dođe do difuzije kiseonika i rekristalizacije površine. Ova pretpostavka je potvrđena i SEM/EDS analizom poprečnog preseka. SEM analiza poprečnog preseka je pokazala da nakon laserskog tretmana nije došlo do mehaničkih oštećenja površine i da je održana uniformna struktura filma, koji ima dobru adheziju na silicijumskom supstratu. EDS analizom poprečnog preseka filma olovo selenida, utvrđeno je veće prisustvo kiseonika blizu površine filma, nego na sredini poprečnog preseka, što može da ukaže na pretpostavku da je unutar filma došlo do formiranja termičkog gradijenta po poprečnom preseku. AFM analizom je zabeležen porast veličine zrna kod uzoraka tretiranih defokusiranim laserom u odnosu na uzorke pre senzitivacije. Strujno-naponskom karakterizacijom ovih uzoraka je utvrđeno da su uzorci postali osetljivi na infracrveno zračenje. Promenom oblika U/I krive, karakterističnim za fotonaponski uređaj, može se pretpostaviti da je formiran p-n homospoj u strukturi i da je uspešno dobijen fotonaponski detektor na bazi olovo selenida.

- Ksenonska lampa je takođe korišćena kao impulsni izvor elektromagnetnog zračenja za dobijanje fotonaponskog infracrvenog detektora na bazi olovo selenida.

Frekvencije zračenja su varirale od 0.5 Hz do 2 Hz, a vremena ozračivanja od 30 min do 3 h. Rendgenostrukturnom analizom je utvrđeno da je u uzorcima ozračivanim ksenonskom lampom prisutna i olovo selenitna faza, pored olovo selenidne. Strujno/naponska karakteristika je pokazala promenu nagiba tokom ozračivanja sa izvorom infracrvenog zračenja u odnosu na izgled krive snimljene u praku, što znači da je i na ovaj način dobijena struktura osetljiva na infracrveno zračenje.

- Tanka elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi, transparentna u srednjem infracrvenom opsegu je uspešno razvijena u okviru ove doktorske teze. Elektroda je procesirana jednostavnom sloj-po-sloj tehnikom, naizmeničnim deponovanjem karboksilnih višeslojnih ugljeničnih nanocevi i polietilenimina. Tehnikom sloj-po-sloj je uspešno kontrolisana debljina elektrode na nanometarskom nivou. Ispitivan je uticaj debljine elektrode na njenu transparentnost i električnu otpornost. Ramanovom spektroskopijom je potvrđeno prisustvo višeslojnih ugljeničnih nanocevi u strukturi. Morfologija površine i poprečnog preseka tanke elektrode je analizirana pomoću HRSEM i TEM. Ustanovljeno je da su ugljenične nanocevi formirale neuniformnu 3D mrežu na površini staklenog supstrata. TEM analizom je određena debljina elektrode, koja je varirala u zavisnosti od broja deponovanih dvosloja PEI-MWCNT. Debljina jednog dvosloja je iznosila 40 – 50 nm, a višeslojne ugljenične nanocevi su se sastojala iz 7 – 8 koaksijalnih cevi. Uzorci sa najmanje dvosloja PEI-MWCNT (2) imaju najveću transparentnost, oko 70% na 3000 nm, koja opada sa porastom debljine filmova. Slojna otpornost filmova takođe opada sa porastom debljine filmova i za filmove sa 3 dvosloja PEI-MWCNT (6) je iznosila 6.6 k Ω /sq. Transparentnost najdebljeg filma je bila oko 50% u srednjem infracrvenom opsegu.

- U okviru ove doktorske disertacije predstavljen je samo deo eksperimenata i rezultata koji su omogućili da se dođe do formiranja jedinstvene strukture nehlađenog fotonaponskog detektora na bazi olovo selenida sa p-n homo-spojem. Bitno je naglasiti da ovakav sistem do sada nije predstavljen u literaturi i patentima. Nastaviće se sa razvojem i istraživanjem novog fotonaponskog detektora, prvenstveno kroz ispitivanje funkcionalnih karakteristika detektora, kao što su detektivnost i odnos signala i šuma. Transparentna elektroda na bazi ugljeničnih nanocevi će biti implementirana u sistem detektora, kao gornja elektroda u sistemu. S obzirom na njenu temperaturnu stabilnost i hemijsku inertnost, pretpostavka je da će elektroda ostvariti zadovoljavajuće performanse u ovakvom sistemu.

7. Reference

- [1] C. L. Tan, H. Mohseni, Emerging technologies for high performance infrared detectors, *Nanophotonics* (2018); 7 (1): 169-197
- [2] D. A. Kondas, Introduction to lead salt infrared detectors, Technical Report ARFSD-TR-92024 (1993), U.S. Army amament research, development and engineering center,
- [3] R. A. Smith, F. E. Jones, R. P. Chasmar, The detection and measurement of infrared radiation (1958), *Physics Today*, 11 (4)
- [4] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, Semiconducting lead chalcogenides, Springer Science+Business Media, LLC (1970); doi: 10.1007/978-1-4615-1607-1
- [5] P. Capper, C. T. Elliot, Infrared detectors and emitters: materials and devices, Springer Science+Business Media, LLC (2001); ISBN 978-1-4684-8607-0
- [6] J. Orton, The story of semiconductors, Oxford University Press (2004), ISBN 978-0-19-853083-1
- [7] A. Rogalski, Infrared detectors, CRC Press (2010); ISBN 978-1-4200-7671-4

- [8] G. Vergara, M. T. Montojo, M. C. Torquemada, M. T. Rodrigo, F. J. Sanchez, L. J. Gomez, R. M. Almazan, M. Verdu, P. Rodriguez, V. Villamayor, M. Alvarez, J. Diezhandino, J. Plaza, I. Catalan, Polycrystalline lead selenide: the resurgence of an old infrared detector, *Opto-electronics Review* 15 (2007) (2), 110-117
- [9] C. Downs, T. E. Vandervelde, Progress in infrared photodetectors since 2000, *Sensors* (2013),13, 5054-5098
- [10] M. Razeghi, Current status and future trends of infrared detectors, *Opto-electronics Review* (1998), 6 (3), 155-194
- [11] A. Rogalski, Infrared detectors: an overview, *Infrared Physics & Technology* 43 (2002) 187-210
- [12] M. A. Kinch, Fundamental physics of infrared detector materials, *Journal of Electronic Materials* (2000), 29 (6)
- [13] Hamamatsu corp., Characteristics and use of infrared detectors, Technical information, sd-12 (2011), cat. no. kird9001e04
- [14] E. H. Putley, Modern infrared detectors, *Physics in Technology* (1973), 4, 202-222
- [15] A. Rogalski, M. Kopytko, P. Martyniuk, Antimonide-based infrared detectors: A new perspective, *Infrared detector characterization (Chapter 1)*, (2018) SPIE Press Book; ISBN 9781510-611399
- [16] S. Reynolds, M. Brinza, M. L. Benkhedir, G. J. Adriaenssens, Photoconductivity in materials research (Chapter 7), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer (2006), ISBN 978-3-319-48933-9
- [17] R. H. Bube, Photoelectronic properties of semiconductors, *Materials Science* (1992), ISBN 0-521-40681-1
- [18] NCERT Class XII Physics Book (Chapter 14), *Semiconductor electronics: materials, devices and simple circuits*; www.ncert.nic.in

- [19] J. N. Humphrey, Photoconductivity of lead selenide: theory of the mechanism of sensitization, *Physical Review* (1957), 105 (6)
- [20] G. Nimtz, Recombination in narrow-gap semiconductors, *Physical Reports (Review section of Physics Letters)* (1980), 63 (5)
- [21] W. Shockley, W. T. Read, Jr., Statistics of the recombination of holes and electrons, *Physical Review* (1952), 87, 835
- [22] R. N. Hall, Germanium rectifier characteristics, *Physical Review* (1951), 83 (1), 228
- [23] W. W. Scanlon, *Solid State Physics* 9 (1959), 83-137
- [24] S. Mukherjee, D. Li, A. Gantan, J. P. Kar, Z. Shi, Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications, *Transworld Research Network* (2010), ISBN 978-81-7895-501-8
- [25] J. M. Skelton, S. C. Parker, A. Togo, I. Tanaka, A. Walsh, Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe and PbTe from first principles, *Physical Review B* (2014), 89 (20): 205203
- [26] A. A. El-Sharkawy, A. M. Abon El-Azm, M. I. Kenmy, A. S. Hillal, H. M. Abu-Basha, Thermophysical properties of polycrystalline PbS, PbSe and PbTe in temperature range 300-700 K, *International Journal of Thermophysics* (1983), 4 (3), pp. 261-269
- [27] S. Konissa, A. Djemel, M. S. Aida, M. A. Djonadi, Characterization and simulation of PbS photoconductors prepared by chemical bath deposition on sensor device technologies and applications (2015), ISBN 978-1-61208-426-8
- [28] T. S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, S. K. Garg, R. Gopalakrishan, Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films, *Journal of Crystal Growth* 353 (2012), 47-54
- [29] D. E. Bode, T. H. Johnson, B. N. McLean, Lead selenide detectors for intermediate temperature operation, *Applied optics* (1965), 4 (3) 327

- [30] J. Diezhandino, G. Vergara, G. Perez, I. Genova, M. T. Rodrigo, F. J. Sanchez, M. C. Torquemada, V. Villamayor, J. Plaza, I. Catalan, R. Almazan, M. Verdu, P. Rodriguez, L. J. Gomez, M. T. Montojo, Monolithic integration of spectrally selective uncooled lead selenide detectors for low cost applications, *Applied Physics Letters* (2003), Vol. 83., Nb. 14
- [31] M. Kastek, T. Piatkowski, H. Polakowski, J. Barela, K. Firmanty, P. Trzaskawka, G. Vergara, R. Linares, R. Gutierrez, C. Fernandez, M. T. Montojo, Technology of uncooled fast polycrystalline PbSe focal plane arrays in systems for muzzle flash detection, *Proceedings of SPIE* (2014), 9027
- [32] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, Utilizing the liability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission, *Journal of the Americal Chemical Society* (2008), 130 (14), 4879-4885
- [33] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, *Science* 297 (5590) (2002), 2229-2232
- [34] J. J. Choi, Y. F. Lim, M. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B. R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abruna, F. W. Wise, T. Hanrath, PbSe nanocrystal excitonic solar cells, *Nano Letters* (2009), 9, 11, 3749-3755
- [35] G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker, Ink (2003), ISBN 0-8247-0851-2
- [36] B. N. McLean, Santa Barbara Research Center, CA (US) (1961), Method for production of lead selenide photoconductor cells, US2,997,409
- [37] I. Grozdanov, M. Najdoski, S. K. Dey, A simple solution growth technique for PbSe thin films, *Materials Letters* 38 (1999), 28-32
- [38] L. P. Biro, Rodica M. Candea, G. Borodi, Al. Darabont, P. Fitori, I. Bratu, D. Dadarlat, Amorphous PbSe films: growth and properties, *Thin solid films*, 165 (1988), 303-315

- [39] T. Templeman, M. Biton, T. Safrani, M. Shandalov, E. Yakel, Y. Golan, Chemically deposited PbSe thin films: factors deterring reproducibility in the early stages of growth, *CrystEngComm* (2014), 16, 10553-10559
- [40] J. M. Martin, J. L. Hernandez, L. Adell, A. Rodriguez, F. Lopez, Arrays of thermally evaporated PbSe infrared detectors deposited on Si substrates operating at room temperature, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996), 1740-1744
- [41] G. Springholz, Z. Shi, H. Zogg, Molecular beam epitaxy of narrowgap IV-VI semiconductors, *Series on Directions in Condensed Matter Physics* (1999), 621-688
- [42] J. Ma, D. Li, G. Bi, F. Zhao, S. Elinzondo, S. Mukherjee, Z. Shi, Nature of growth pits in lead salt epilayer growth by molecular beam epitaxy, *Journal of Electronic Materials* (2008), 38 (2), 325-329
- [43] B. Wagner, N. B. Singh, S. McLaughlin, A. Berghams, D. Kahler, D. Knuteson, Effect of growth parameters on the morphology and resistivity of PbSe, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), 1080-1086
- [44] C. Cooper, P. Strobbia, E. Schiltheis, N. Prasad, B. Arnold, F. S. Choa, N. B. Singh, Growth and morphology of lead selenide for MWIR detectors, *Proceedings of SPIE* (2015), 9491
- [45] H. Yang, L. Chen, X. Li, J. Zheng, Intrinsic stoichiometry optimization of polycrystalline lead selenide film in the sensitization process by iodine concentration regulation, *Materials Letters* 169 (2016), 273-277
- [46] P. Kumar, M. Pfeffer, E. Schweda, O. Eibl, J. Qiu, PbSe mid-IR photoconductive thin films (part I): Phase analysis of the functional layer, *Journal of Alloys and Compounds* 724 (2017), 316-326
- [47] N. V. Golubchenko, V. A. Moshnikov, D. B. Chesnokova, Doping effect on the kinetics and mechanism of thermal oxidation of polycrystalline PbSe layers, *Inorganic Materials* (2006), 42 (9), 942-950

- [48] F. Zhao, J. Ma, D. Li, S. Mukherjee, G. Bi, Z. Shi, Influence of oxygen post-growth annealing on optical and electrical properties of PbSe thin films, *Journal of Electronic Materials* (2009), 38 (8)
- [49] V. V. Tomaev, L. L. Makarov, P. A. Tikhonov, A. A. Solomennikov, Oxidation kinetics of lead selenide, *Glass Physics and Chemistry* (2004), 30 (9), 349-355
- [50] H. Yang, L. Chen, J. Zheng, K. Qiao, X. Li, Influence of as-deposited conductive type on sensitization process of PbSe films, *Applied Physics A* (2016), 122:710
- [51] F. Briones, D. Golmayo, The role of oxygen in the sensitization of photoconductive PbSe films, *Thin Solid Films* 78 (1981), 385-395
- [52] R. L. Petritz, Theory of photoconductivity in semiconductor films, *Physical Review* (1956), 104 (6)
- [53] S. Horn, D. Lohrmann, P. Norton, K. McCormack, A. Hutchinson, Reaching for the sensitivity limits of uncooled and minimally-cooled thermal and photon infrared detectors, *Proceedings of SPIE* (2005), 5783
- [54] A. F. Gibson, The sensitivity and response time of lead sulphide photoconductive cells, *Proc. Phys. Soc. B* 64 (1951), 603-615
- [55] B. Weng, J. Qui, L. Zhao, Z. Yuan, C. Cheng, Z. Shi, Recent development on the uncooled mid-infrared PbSe detectors with high detectivity, *Proceedings of SPIE* (2014), 8993
- [56] L. Zhao, J. Qiu, B. Weng, C. Chang, Z. Yan, Z. Shi, Understanding sensitization behavior of lead selenide photoconductive detectors by charge-separation model, *Journal of applied physics* 115 (2014), 084502
- [57] Y. X. Ren, T. J. Dai, W. B. Luo, X. Z. Liu, Evidences of sensitization mechanism for PbSe thin films photoconductor, *Vacuum* 149 (2018), 190-194

- [58] H. Yang, T. Mei, L. Chen, X. Li, J. Zheng, Comparison of sensitization of lead selenide film in oxygen and oxygen/iodine hybrid atmosphere, 3rd Annual International Conference on Optoelectronics, Photonics and Applied Physics (OPAP 2016), ISSN 2301-3516
- [59] M. C. Torquemada, M. T. Rodrigo, G. Vergara, F. J. Sanchez, R. Almazan, M. Verdu, P. Rodriguez, V. Villamayor, L. J. Gomez, M. T. Montojo, A. Muñoz, Role of halogens in the mechanism of sensitization of uncooled PbSe infrared photodetectors, *Journal of Applied Physics* 93 (2003), 1778
- [60] Z. Shi, J. Qiu, B. Weng, Z. Juan, The Board of Regents of the University of Oklahoma, Norman, OK (US) (2014), Pb-salt mid-infrared detectors and method for making same, US 2014/0252529 A1
- [61] J. Qui, B. Weng, Z. Yuan, Z. Shi, Study of sensitization process on mid-infrared uncooled PbSe photoconductive detectors leads to high detectivity, *Journal of Applied Physics* 113 (2013), 103102
- [62] H. Yang, X. Li, T. Mei, J. Zheng, Deep inherent sensitization of lead selenide material via an effective oxygen ion preparation method, *Material Letters* 194 (2017), 142-144
- [63] G. Engle, Advanced Integration, Inc., Tempe, AZ (US) (2012), Formation of photoconductive and photovoltaic films, US 2012/0164412 A1
- [64] H. Holloway, A. Arbor, Dearborn Mich (US) (1973), Method for making and using a group IV-VI semiconductor, US 4,080,723
- [65] Z. Shi, J. Qiu, B. Weng, Norman, OK (US) (2016), Photovoltaic lead-sld detectors, US 2016/0111579 A1
- [66] G. Vergara Ogando, R. Almazan Carneros, L. J. Gomez Zazo, M. Verdu Herce, P. Rodriguez Fernando, M. T. Montojo Supervielle, Madrid (ES) (2008), Method to process polycrystalline lead selenide infrared detectors, US 2008/0006774 A1

- [67] M. T. Montojo Supervielle, P. Rodrogez Fernandez, M. Verdu Herce, L. J. Gomez Zazo, R. Almazan Carneros, Ministerio De Defensa, Madrid (ES) (2008), Method of treating non-refrigerated, spectrally-selective lead selenide infrared detectors, EP 1 876 652 B1
- [68] J. Stanojev, B. Bajac, Z. Cvejic, J. Matovic, V. V. Srdic, Development of MWCNT thin film electrode transparent in the mid-IR range, *Ceramics International* (2020), 46 (8), Part A, pp. 11340-11345
- [69] J. West, J. W. Sears, S. Smith, M. Carter, Sintering of Advanced Materials, Photonic sintering – an example: photonic curing of silver nanoparticles, Chapter 11, Woodhead Publishing Series in Surface Engineering (2010), pp. 275-288, ISBN 978-1-84569-562-0
- [70] R. D. Ott, C. A. Blue, N. J. Dudney, D. C. Harper, UT-Battelle, LLC, Oak Ridge, TN (US) (2007), Pulse thermal processing of functional materials using directed plasma arc, US 7,220,936 B2
- [71] K. A. Schroder, K. M. Martin, D. K. Jackson, S. C. McCool, NCC Nano, LLC, TX (US) (2013), Method and apparatus for curing thin films on low-temperature substrates at high speeds, US 8,410,712 B2
- [72] K. A. Schroder, Mechanisms of Photonic CuringTM: Processing high temperature films on low temperature substrates, Tech Connect Briefs, Vol. 2, Nanotechnology (2011): Electronics, Devices, Fabrication, MEMS, Fluidics and Computational, ISBN 978-1-4398-7139-3
- [73] N. H. Nickel, Laser crystallization of silicon – Fundamentals to devices, Introduction to laser crystallization of silicon, Chapter 1, Academic Press (2003)
- [74] B. Rezer, C. E. Nebel, M. Stutzman, Local photoconductivity correlation with granular structure of microcrystalline silicone thin films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 (2000), 315-318
- [75] S. A. Khan, M. Zulfequar, M. Husain, Laser-induced amorphization and crystallization on $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{Pb}_x$ thin films, *Vacuum* 72 (2004), 291-296

- [76] W. Yeh, H. Chen, H. Huang, C. Hsiao, J. Jeng, Superlateral growth of a-Ge film by excimer laser annealing, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), 094103
- [77] B. E. Treml, A. B. Robbins, K. Whitham, D. M. Smilgies, M. O. Thomson, T. Hanrath, Processing-structure-property relationships in laser-annealed PbSe nanocrystal thin films, *ACS Nano* (2015), 9 (4), 4096-4102
- [78] A. W. Wills, M. S. Kang, A. Khare, W. L. Gladfelter, D. J. Norris, Thermally degradable ligands for nanocrystals *ACS Nano* (2010), 4 (8), 4523-4530
- [79] N. A. Dakhan, A. S. Jassim, A. N. Sannodi, G. K. Salih, Study optical properties for PbS thin films irradiation by CO₂ laser, Second Scientific Conference, Science College Tikrit University (2012)
- [80] A. Morag, R. Jelinek, "Bottom-up" transparent electrodes, *J. Colloid Interface Sci.* 482 (2016), 267-289
- [81] X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomović, J. Li, K. Mullen, Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), 2990-2992
- [82] H. Spanggard, F. C. Krebs, A brief history of development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mater. So. Cells* 83 (2004), 125-146
- [83] N. R. Armstrong, P. A. Veneman, E. Rateliff, D. Placencia, M. Brumbach, Oxide contacts in organics photovoltaics: characterization and control of near-surface composition in indium-tin oxide (ITO) electrodes, *Accounts of Chemical Research* (2009), 42 (11), pp. 1748-1757
- [84] O. Marcovitch, Z. Klein, I. Lubezky, Transparent conductive indium tin oxide film deposited on low temperature substrate by activated evaporation, *Appl. Opt.* (1989), 28 (14)
- [85] S. Iijima, Helical nanotubes of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991), 56
- [86] M. S. Dresselhaus, R. Saito, Physics of carbon nanotubes, *Carbon* 33 (7) (1995), 883-891
- [87] W. Xue, T. Cui, Characterization of layer-by-layer self-assembled carbon nanotube multilayer thin films, *Nanotechnology* 18 (7pp) (2007), 145709

- [88] Q. Wang, H. Moriyama, Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications (2011), Carbon nanotube-based thin films: synthesis and properties, Chapter 23, ISBN 978-953-307-5-497-9
- [89] S. S. Fiyadh, M. A. Al Saadi, W. Z. Jafaar, M. K. Al Omar, S. S. Fayaed, N. S. Mohd, L. S. Hid, A. El-Shafie, Review on heavy metal adsorption process by carbon nanotubes, J. Clean. Prod. 230 (2019), 783-793
- [90] T. Han, A. Nag, S. Chandru Mukhopadhyay, Y. Xu, Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: a review, Sens. Actuators 291 (2019), 107-143
- [91] S. W. Lee, N. Yambuchi, B. M. Gallant, S. Chan, B. Kim, P. T. Hammond, Y. Shao-Horn, High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes, Nat. Nanotechnol., 5 (2010), 531-537
- [92] C. Cao, J. B. Andrews, A. Kumar, A. D. Franklin, Improving contact interfaces in fully printed carbon nanotube thin-film transistors, ACS Nano 10 (5) (2016), 5221-5229
- [93] D. Yu, L. Dai, Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010), 467-470
- [94] X. Lin, P. Lin, Y. Wei, Q. Li, J. Wang, Y. Wu, C. Feng, L. Zheng, S. Fan, K. Jiang, Development of an ultrathin film comprised of a graphene membrane and carbon nanotube vein support, Nat. Commun. 4 (2013), 2920
- [95] C. Brett, Review article: perspectives and challenges for self-assembled layer-by-layer biosensor and biomaterial architectures, Curr. Opin. Electrochem (2018), 1-6000
- [96] <https://ysjournal.com/carbon-nanotubes-the-future-of-the-planets-freshwater/>
- [97] B. Riberio, E. C. Botelho, M. L. Costa, C. F. Bandeira, Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review, Polimeros 27 (3) (2017), 247-255

- [98] G. Decher, J. Hong, Build-up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, II consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces, *Berichte Der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie* 95 (11) (1991), 1430-1434
- [99] G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277 (1997), 1232
- [100] S. W. Lee, B. Kim, S. Chem, Y. Shao-Horn, P. T. Hammond, Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), 671-679
- [101] A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, A. Hirsch, Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites, *Nat. Mater* 1 (2002), 190-194
- [102] <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1563>
- [103] L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner, Infrared transparent carbon nanotube thin films, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 081103
- [104] X. Lu, Developing infrared (IR) transparent conductive electrode technology for multi-functional infrared (IR) sensing, Final report Kitt C Reinhardt AFOSR (2011), Contract No.: FA9550-08-1-0070, 13.07.
- [105] Z. I. Smirnova, V. M. Bakanov, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, V. I. Voronin, Effect of an iodine-containing additive on the composition, structure and morphology of chemically deposited lead selenide films, *Physics of the Solid State* (2014), 56 (12), pp. 2561-2567
- [106] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin, A. Huczko, Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy, *Solid State Phenomenom.* (2004), 99 (265)
- [107] C. Carabatos – Nedelec, Raman scattering of glass, in: I. R. Lewis, H. G. M. Edwards (Eds.), *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker (2001), p. 423

[108] M. Wasik, A. Duzynska, J. Judek, M. Pawlowski, K. Switkowski, A. M. Witowski, M. Zdrojek, Ultraviolet to far-infrared transmission properties of thin film multi-walled carbon nanotube random networks, *J. Mater. Sci.* 52 (2017), 3086-3094

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укорицити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Развој нехлађеног инфрацрвеног детектора на бази олово селенида
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Институт БиоСенс, Универзитет у Новом Саду б) Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду в) Департман за физику, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду г) Департман за биологију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду д) Департман за производно машинство, Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду ђ) Катедра за електронику, Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду е) Институт Јожеф Стефан, Љубљана, Словенија
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске студије
1. Опис података
1.1 Врста студије <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <u>Докторска дисертација</u> <hr/> <hr/> <hr/>
1.2 Врсте података а) квантитативни <input checked="" type="checkbox"/>

б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту _____

г) административни подаци: навести врсту _____

д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: фотографије из експерименталног рада

е) текст: литература

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: експериментални подаци

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека _____

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека

г) Текст фајл, датотека

д) JPG фајл, датотека

е) Остало, датотека tif

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли _____

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) _____

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је _____
- б) варијабле које се више пута мере односе се на _____
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент, навести тип _____
- б) корелационо истраживање, навести тип _____
- ц) анализа текста, навести тип прикупљање података из литературе
- д) остало, навести шта квантно-хемијски прорачуни

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

ИЦ спектрофотометар (*FTIR*), скенирајући електронски микроскоп, скенирајући електронски микроскоп високе резолуције, трансмисиони електронски микроскоп, УВ/Вис спектрофотометар, дифрактограм икс-зрака, Раманов спектрометар, микроскоп атомских сила, уређај за мерење Холовог ефекта, уређај за мерење струјно-напонске зависности

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

- а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података
- _____

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан применом стандардних процедура већ развијених у лабораторијама у којима су вршена мерења

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је изведена поређењем добијених података са литературним подацима

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду _____.

3.1.2. URL адреса _____

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- а) Да ✓
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
- в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност

података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
- б) Подаци су анонимизирани
- ц) Остало, навести шта

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

- а) јавно доступни_√
- б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области
- ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство – некомерцијално – без прераде

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Јована Станојев, jovana.stanojev@biosense.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Јована Станојев, jovana.stanojev@biosense.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Јована Станојев, jovana.stanojev@biosense.rs
