

P2 15511



Mentor:

Univerzitet u Beogradu
Tehnološko - metalurški fakultet

Dr. Andreja Vaičić, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

1. Dr. Zoran Đurić, red. prof.
Elektrotehnički fakultet, Beograd

Vesna B. Jović

**Epitaksijalni rast iz tečne faze uskozonalnih poluprovodnika
pogodnih za izradu detektora infracrvenog zračenja**

doktorska disertacija



2. Dr. Miloljub Smiljanić, van. prof.
Elektrotehnički fakultet, Beograd

4. Dr. Milan Matić, viši naučni saradnik
Institut za nauku tehnologiju i metalurgiju, CNTIC,
Beograd

Datum odobrenja: _____

Datum promocije: _____

Beograd
1995. godina

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СРПСКИ ЈАНУАРИЈ" - БЕОГРАД

И. Бр. 102915

11221 1/1

Универзитет у Београду
Технолошко - металуршки факултет

Весна Б. Јовић

Епитаксијални раст из течне фазе uskozonanih poluprovodnika
pogodnih za izradu detektora infracrvenog zračenja

докторска дисертација



Београд
1992. година

Mentor:

Dr. Andreja Valčić, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

1. Dr. Zoran Đurić, red. prof.

Elektrotehnički fakultet, Beograd

2. Dr. Darko Šepa, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

3. Dr. Miloljub Smiljanić, van. prof.

Elektrotehnički fakultet, Beograd

4. Dr. Milan Matić, viši naučni saradnik

Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju, CMTM,
Beograd

Datum odbrane: _____

Datum promocije: _____

Epitaksijalni rast iz tečne faze uskoznalnih poluprovodnika pogodnih za izradu detektora infracrvenog zračenja

Izvod

U ovoj doktorskoj disertaciji je izučavan proces epitaksijalnog rasta iz rastvora poluprovodničkog jedinjenja InSb i čvrstog epitaksijalnog rastvora $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.20$), materijala koji su pogodni za realizaciju uskoznalnih detektora infracrvenog (IC) zračenja u istom području od 3 do 5 μm (InSb) i od 8 do 14 μm ($Hg_{1-x}Cd_xTe$).

Realizovane su sledeće fondiodne strukture:

* n⁺-p detektorne strukture na InSb-u, pri čemu je n⁺ sloj realizovan procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze rastvora Sb u In₂ na podlozi monokristalnog InSb p-tipa. U rastvor za rast

Ovaj rad je urađen u "Institutu za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju - Centar za Mikroelektronske Tehnologije i Monokristale" iz Beograda. Direktor ovog Centra je Dr. Zoran Đurić, redovni profesor Elektro-Tehničkog Fakulteta iz Beograda, koji je bio i neposredni rukovodilac zadataka u okviru kojih je osmišljena i realizovana problematika ove disertacije. Koristim ovu priliku da izrazim zahvalnost Dr. Zoranu Đuriću, profesoru, kao i svim saradnicima IHTM-CMTM-a sa kojima sam sve ove godine radila na ovim problemima.

Zahvaljujem se i Dr. Andreji Valčiću, profesoru Tehnološko-Metalurškog fakulteta i mentoru pri izradi ove Doktorske disertacije na strpljenju i korisnim sugestijama koje su pomogle da Disertacija poprimi konačni izgled. Veliku zahvalnost dugujem svim članovima Komisije: Dr. Zoranu Đuriću, profesoru ETF-a, Dr. Darku Šepi, profesoru TMF-a, Dr. Miloljubu Smiljaniću, profesoru ETF-a i Dr. Milanu Matiću, VNS IHTM-a.

Metoda epitaksijalnog rasta iz tečne faze je opređen je drugom metodom epitaksijalnog rasta koje su danas korist.

Pratavijen je teorijski model koji omogućava proračun gradijenta sastava epitaksijalnih slojeva $Hg_{1-x}Cd_xTe$ koji su rasti iz polutektoničnih Te rastvora. Predloženi model uzima u obzir dva mehanizma koji uzrokuju pojavu gradijenta koncentracije u pravcu rasta: kristalizaciju u nezakomponovanom sistemu u neravnomernim uslovnim i interdifuziju na granici podloga sloj. Može se primeniti na tri najčešće korišćene metode hlađenja pri epitaksijalnom rastu: brzom hlađenju, hlađenju potlađenog rastvora i epitaksijalni rast iz potlađenog rastvora (izotermni rast).

U eksperimentalnom delu su izučavane zakonomi epitaksijalnog rasta navedenih uskoznalnih poluprovodničkih jedinjenja.

Epitaksijalni slojevi InSb su naravnani u neravnomernom ključnom sistemu Panish-ovog tipa u kome je postojala mogućnost kontrolisanog naginjanja podloge neposredno pred sam početak rasta u posebnom rastvoru. Otkriven je zaviseš: debljine slojeva od vremena rasta za različite primenjene metode epitaksijalnog rasta što je omogućilo da se na potvrđen način odredi efektivna vrednost koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In. Utvrđeno je da je realizovan p-n spoj strukture. Pri istoj koncentraciji nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnom sloju, veći elementarni

Epitaksijalni rast iz tečne faze uskozonalnih poluprovodnika pogodnih za izradu detektora infracrvenog zračenja

Izvod

U ovoj doktorskoj disertaciji je izučavan proces epitaksijalnog rasta iz rastvora poluprovodničkog jedinjenja InSb i čvrstog supstitucijskog rastvora $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$), materijala koji su pogodni za realizaciju fotonaponskih detektora infracrvenog (IC) zračenja u talasnom području od 3 do 5 μm (InSb) i od 8 do 14 μm ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$).

Realizovane su sledeće fotodiodne strukture:

- n^+ -p detektorska struktura na InSb-u, pri čemu je n^+ sloj realizovan procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze (rastvora Sb u In) na podlozi monokristalnog InSb p-tipa. U rastvor za rast je dodavan i dopant donorskog tipa, tako da je epitaksijalni sloj po okončanom procesu rasta bio n^+ tipa provodnosti.
- p-n detektorska struktura na epitaksijalnom sloju $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) koji je realizovan epitaksijalnim rastom iz tečne faze (rastvora Hg i Cd u Te) na monokristalnim podlogama CdTe ili $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ ($z \sim 0.04$). p-n spoj je formiran termičkom difuzijom Au u epitaksijalnom sloju (Hg, Cd)Te.

U teorijskom delu rada je obrazložena odluka da se metodom epitaksijalnog rasta realizuju detektorske strukture navedenog tipa, razmotreni su osnovni parametri detektora IC zračenja i potrebne karakteristike materijala na kojem se oni izrađuju. Izvršena je detaljna analiza procesa epitaksijalnog rasta sa stanovišta konkretnih sistema (izbor optimalnog rastvarača, temperature rasta, načina hlađenja rastvora, kontrole temperature Hg zone u slučaju epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te, itd.). Metod epitaksijalnog rasta iz tečne faze je upoređen sa drugim metodama epitaksijalnog rasta koje su danas koriste.

Postavljen je teorijski model koji omogućava proračun gradijenta sastava epitaksijalnih slojeva $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ koji su rasli iz polubeskonačnih Te rastvora. Predloženi model uzima u obzir dva mehanizma koji uzrokuju pojavu gradijenta koncentracije u pravcu rasta: kristalizaciju u trokomponentnom sistemu u neizotermnim uslovima i interdifuziju na granici podloga sloj. Može se primeniti na tri najčešće korišćene metode hlađenja pri epitaksijalnom rastu: ravnotežno hlađenje, hlađenje pothlađenog rastvora i epitaksijalni rast iz pothlađenog rastvora (izotermni uslovi).

U eksperimentalnom delu su izučavane zakonitosti epitaksijalnog rasta navedenih uskozonalnih poluprovodničkih jedinjenja.

Epitaksijalni slojevi InSb su narastani u horizontalnom kliznom sistemu Panish-evog tipa u kome je postojala mogućnost kratkotrajnog nagrizanja podloge neposredno pred sam početak rasta u posebnom rastvoru. Određena je zavisnost debljine slojeva od vremena rasta za različite primenjene metode epitaksijalnog rasta što je omogućilo da se na posredan način odredi efektivna vrednost koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In. Utvrđeno je da je realizovan p- n^+ spoj skokovit. Pri istoj koncentraciji nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnom sloju, veća električna

pokretljivost je zabeležena u epitaksijalnim slojevima koji su dopirani In_2Te_3 nego onima koji su dopirani Te.

Data je tehnološka šema izrade fotonaponskih detektora InSb i karakteristike realizovanih fotodetektora. Potvrda kvaliteta epitaksijalnih slojeva i stepena u kome je ovladano tehnologijom rasta monokristala na ovom materijalu se ogleda u kvalitetu realizovanih fotodioda čija je detektivnost u talasnom području od 3 do 5 μm ograničena zračenjem pozadine, odnosno rade u tzv. BLIP režimu. Tipična vrednost detektivnosti za fotodiode na InSb epitaksijalnim slojevima je $D^*(\lambda_p) = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$ pri uglu vidnog polja od 180° .

Epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te se odvijao u dvozonalmom poluzatvorenom sistemu u kome je moguće nezavisno kontrolisati temperaturu u zoni u kojoj raste epitaksijalni sloj i u zoni žive. Ovaj sistem za epitaksijalni rast je tako koncipiran da pruža sve prednosti zatvorenih sistema i istovremeno zadržava dobre osobine otvorenih sistema za epitaksijalni rast.

Određena je eksperimentalna zavisnost debljine slojeva sastava $x \sim 0.2$ od vremena rasta za rast u izotermkim uslovima i za rast metodom ravnotežnog hlađenja. Iz ove eksperimentalne zavisnosti je izračunata vrednost koeficijenta materijala za ovu epitaksijalnu kombinaciju.

Teorijski model za proračun gradijenta sastava epitaksijalnog sloja u pravcu rasta je i eksperimentalno proveren. Objasnjeno je zašto se napon pare žive u zoni rasta razlikuje od teorijski proračunatog za ravnotežne uslove.

Data je i tehnološka šema izrade fotonaponskih detektora na naraslim epitaksijalnim slojevima. Za fotonaponske detektor izrađen na epitaksijalnom sloju $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sastava $x=0.23$ ($\lambda_{co} (77 \text{ K}) \sim 9.4 \mu\text{m}$) detektivnost je $D^* = 4.5 \cdot 10^9 \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$ pri uglu vidnog polja od 60° .

Ključne reči

epitaksijalni rast iz tečne faze

horizontalni klizni sistem za epitaksijalni rast

InSb epitaksijalni sloj

fazna ravnoteža

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) epitaksijalni sloj

interdifuzija na granici podloga/sloj

fotonaponski detektor IC zračenja

difuzija u rastvoru za rast epitaksijalnog sloja

poluzatvoren dvozonalni sistem za epitaksijalni rast

kompozicioni gradijent u epitaksijalnom sloju

Liquid phase epitaxial growth of narrow gap semiconductors suitable for manufacturing infrared photodetectors

Abstract

In this Doctoral Thesis the liquid phase epitaxial growth of semiconducting compound InSb and $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$) substitutional solid solution have been investigated. These materials are suitable for making infrared photovoltaic detectors for following wavelength regions: from 3 to 5 μm (InSb) and from 8 to 14 μm ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with composition $x \sim 0.2$ tailored for such application).

Realized diode's structures are:

- n^+ -p detector structure on InSb, where n^+ -type layer have been obtained by liquid phase (solution of Sb in In) epitaxial growth on single crystal InSb p-type substrate. In growth solution the n-type dopant have been added, so that the grown layer were of n^+ -type conductivity.
- p-n detector structure on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) epitaxial layer which have been grown from liquid phase (solution of Hg and Cd in tellurium) on single crystal CdTe or $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ ($z \sim 0.04$) substrate. p-n junction have been formed by thermal diffusion of Au in epitaxial layer.

In the theoretical part of this Thesis the decision to make detector structures of above mentioned type by liquid phase epitaxial growth have been well substantiated. The main parameters of infrared detectors and materials features needed for their successful operation were considered. The detailed analysis of epitaxial growth processes from the stand point of particular system have been given (the choice of optimal solvent, growth temperature, modes of solution cooling, temperature control of mercury zone in the case of (Hg, Cd)Te epitaxial growth, etc.). Method of liquid phase epitaxial growth have been compared with other epitaxial growth methods which are in use nowadays.

The theoretical model have been presented for calculation of composition gradient in liquid phase epitaxial $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ layers grown from semi-infinite Te-rich solutions. This model combines two mechanisms which cause the appearance of a composition gradient in the epitaxial layers: non-constant temperature crystallization of three-components solid solution and interdiffusion between substrate and growing layer. It is applicable to the following standard liquid phase epitaxial growth methods: equilibrium cooling, supercooling and step cooling (growth under isothermal conditions).

In the experimental part of Thesis the various aspects of epitaxial growth of narrow band gap semiconductors from solutions have been studied.

Epitaxial layers of InSb have been grown in horizontal sliding boat of Panish type. In this boat it was possible to melt back substrate in separate solution during very short period of time immediately before the growth of epitaxial layer. From the obtained dependence of layer thickness versus growth time, the value of effective diffusion coefficient of Sb in indium solution was estimated. Also, it is shown that realized p- n^+ junction was abrupt one. Comparison of layers with the same carrier concentration was shown that higher mobility was obtained by doping layers with In_2Te_3 than by Te.

Short outline of major steps in the InSb photodiode fabrication process and the main characteristics of obtained photodiodes were given. Confirmation of epitaxial layers quality and the degree of mastering with this crystal growth technology, manifests itself in high quality of manufactured diodes. This photodiodes have responsivity in wavelength region from 3 to 5 μm and their detectivity are background limited. Typical value of detectivity for photodiodes fabricated on a InSb epitaxial layers is $D^*(\lambda_p)=1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$ with detector solid angle of 2π sr.

Epitaxial growth of (Hg, Cd)Te was performed in a semi-closed, two-zone system. In such system it was possible to control independently temperatures in the growth zone and in the mercury zone. This system for epitaxial growth are conceived in such way that it has the main advantage of closed system and at the same time retaining all the good properties of open system.

The experimental dependence of epitaxial layer thickness for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$) on growth time was established for layers grown by step and equilibrium cooling methods. This dependence enabled calculation of material constant for such epitaxial couple.

The proposed theoretical model for composition gradient calculation is experimentally verified. The reason for discrepancy between necessary mercury partial pressure in growth zone and theoretically calculated one for equilibrium solution was explained.

Process sequence for a manufacturing photodiodes on (Hg, Cd)Te epitaxial layers was given. For photovoltaic infrared detector fabricated on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layer with composition $x=0.23$ (λ_{co} (77 K) $\sim 9.4 \mu\text{m}$), detectivity was $D^*=4.5 \cdot 10^9 \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$ with detector solid angle $\pi/3$ sr.

Key words

liquid phase epitaxial growth

horizontal sliding system for epitaxial growth

InSb epitaxial layer

phase equilibrium

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$) epitaxial layer

interdiffusion in epi layer/substrate boundary

photovoltaic IR detector

diffusion in solution for epitaxial growth

semi-closed, two-zone system for epitaxial growth

compositional grading in epitaxial layer

Lista upotrebljenih skraćenica

FN	Fotonaponski (detektor)
FP	Fotoprovodni (detektor)
LPE	(Liquid phase epitaxy). Epitaksijalni rast iz tečne faze
MOCVD	(Metal organic chemical vapour deposition). Depozicija iz gasne faze razlaganjem metal-organskih jedinjenja.
CVD	(Chemical vapour deposition). Hemijska depozicija iz gasne faze.
MBE	(Molecular beam epitaxy). Epitaksijalni rast iz molekuskog snopa.
MOMBE	(Metal organic molecular beam epitaxy). Epitaksija iz molekuskog snopa metal organskih jedinjenja.
FOV	(Field of view). Vidno polje detektora.
NEP	(Noise equivalent power). Ekvivalentna snaga šuma.
TE	Tečna epitaksija.
IC	Infracrveno (zračenje).
BLIP	(Background limited infrared photodetection). Fotodetekcija u IC oblasti ograničena zračenjem pozadine.
PCK	Površinski centrirana kubna (rešetka).

Lista upotrebljenih simbola

$\Delta_f H^\circ()$	Standardna promena entalpije stvaranja komponente čiji je naziv u zagradi.
$\Delta_{\text{fus}} H^\circ()$	Standardna promena entalpije topljenja komponente čiji je naziv u zagradi.
δ ili u	Odstupanje sastava (Hg,Cd)Te čvrstog rastvora od stehiometrijskih odnosa. Ovo odstupanje se izražava sledećim formulama: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}_{1+\delta}$ i $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{2u}\text{Te}_u$.
$\mu^\circ()$	Standardni hemijski potencijal komponente čiji je naziv u zagradi
Φ_{BG}	Fluks zračenja pozadine.
λ_c	Talasna dužina praga osetljivosti.
ΔC_p	Razlika molskog toplotnog kapaciteta pri konstantnom pritisku između čvrste i tečne faze.
Δf	Širina propusnog opsega frekvencije.
$\Delta_f G^\circ()$	Standardna promena Gibbs-ove energije stvaranja za komponentu čiji je naziv u zagradi.
$\Delta G^\circ()$	Standardna promena Gibbs-ove za komponentu čiji je naziv u zagradi.
$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ex}}$	Promena viška Gibbs-ove enargije mešanja.
$\Delta G_{\text{kris.}}$	Promena Gibbs-ove energije kristalizacije.
ΔT_s	Pothlađenje u rastvoru za epitaksijalni rast.
$\mu(i, l)$	Hemijski potencijal i-te komponente u tečnoj fazi.
γ_i	Koeficijent aktivnosti i-te komponente u tečnoj fazi.
Γ_i	Koeficijent aktivnosti i-te komponente u čvrstom rastvoru.
α_{ij}, β_{ij}	Koeficijenti međudejstva u tečnoj fazi.
ρ	Gustina.
λ_p	Talasna dužina pika osetljivosti.
$\Delta_{\text{fus}} S^\circ()$	Standardna promena entropije topljenja komponente čiji je naziv u zagradi.
λ_t	Talasna dužina terasa na epitaksijalnom sloju.
φ_t	Ugao koji uspon terase obrazuje sa kristalografskom ravni na kojoj raste epitaksijalni sloj.
θ_t	Ugao odstupanja orijentacije ravni na kojoj raste epitaksijalni sloj od niskoindeksne ravni.
ΔT_s	Pothlađenje rastvora za epitaksijalni rast kada je temperatura izražena u K.
A	Aktivna površina fotodetektora.
a_i	Aktivnost i-te vrste.
α	Koeficijent apsorpcije.
a, b	Parametar kristalne rešetke.
M_i	Molarna masa i-te komponente.
\vec{b}	Burgersov vektor.
β	Brzina hlađenja u toku epitaksijalnog rasta.
	Faktor neidealnosti fotodetektora.
C	Broj nezavisnih komponenti u sistemu.
c	Brzina svetlosti; ili Koncentracija.
c°	Početna koncentracija.

c^e	Ravnotežna koncentracija.
c_l, c_s	Koncentracija u tečnoj i čvrstoj fazi, respektivno.
d	Debljina epitaksijalnog sloja; ili Debljina emitterske oblasti fotodetektora.
D	Detektivnost fotodetektora; ili Koeficijent difuzije.
δ	Debljina graničnog sloja.
D^*	Specifična detektivnost.
η	Kvantna efikasnost fotodiode.
E_g	Energija zabranjene zone. Energetski procep.
F	Broj stepeni slobode termodinamičkog sistema.
F_d	Difuzioni fluks.
f	Frekvencija čopovanja.
ϕ	Koeficijent promena sastava čvrste faze $Hg_{1-x}Cd_xTe$ sa temperaturom za vreme rasta epitaksijalnog sloja.
h	Planck-ova konstanta; ili Visina terase na epitaksijalnom sloju.
h_c	Kritična debljina epitaksijalnog sloja.
I_D	Difuziona struja.
I_0	Struja zasićenja fotodiode.
I_{ph}	Fotostruja.
I_{sc}	Struja kratkog spoja.
j_0	Gustina struje zasićenja.
k	Imaginarni član indeksa refrakcije.
k_e	Ravnotežni koeficijent raspodele.
κ	Konstanta materijala.
k_B	Boltzmann-ova konstanta.
l, s, g	Oznake za tečnu, čvrstu ili gasovitu fazu, respektivno.
L	Latentna toplota difuzije.
λ	Talasna dužina.
m	Nagib likvidus linije; ili Nesaglasnost parametra kristalne rešetke supstrata i epitaksijalnog sloja izražena u procentima.
m_i	Masa i-te komponente.
N	Šum u fotodetektoru; ili Kompleksni indeks refrakcije.
n	Red reakcije.
ν	Talasni broj; ili Frekvencija upadnog zračenja.
n, μ_n	Koncentracija i pokretljivost elektrona u poluprovodniku.
ω	Debljina rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj.
Ω	Parametar međudejstva u tečnoj fazi.
P	Broj faza u termodinamičkom sistemu; ili Ukupan pritisak.
p, μ_p	Koncentracija i pokretljivost šupljina u poluprovodniku.

p ()	Napon pare komponente čiji je naziv u zagradi.
p_i	Parcijalni pritisak komponente i .
P_j	Snaga upadnog optičkog zračenja.
Q	Koeficijent efikasnosti depozicije.
q	Naelektrisanje elektrona.
ρ	Specifična otpornost.
R	Brzina rasta epitaksijalnog sloja; ili Gasna konstanta.
R	Osetljivost fotodiode.
R_λ	Monohromatska osetljivost fotodiode.
r	Relativna osetljivost fotodiode.
R_0	Otpornost fotodiode pri nultom naponu.
S	Međusobno rastojanje dislokacija nepodudaranja; ili Signal fotodetektora.
σ	Presićenje rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj.
T	Termodinamička temperatura; ili Transmisija.
t	Vreme.
θ	Temperatura izražena u °C; ili Vidni ugao fotodetektora.
T_{BB}	Temperatura crnog tela.
T_{BG}	Temperatura okoline.
T_D	Temperatura detektorskog elementa.
T_{fus} ()	Temperatura topljenja komponente čiji je naziv u zagradi.
T_G	Temperatura na kojoj otpočinje epitaksijalni rast.
t_g	Ukupno vreme rasta epitaksijalnog sloja.
T^{Hg}	Temperatura zone žive.
t_{hlad}	Vreme hlađenja sistema za epitaksijalni rast do sobne temperature.
T_h	Temperatura homogenizacije.
t_{hom}	Vreme homogenizacije rastvora za epitaksijalni rast.
T_K	Temperatura kraja epitaksijalnog rasta.
T_L	Temperatura likvidusa.
t_{mb}	Vremenski period u toku koga se nagriza podloga na kojoj će rasti epitaksijalni sloj.
T^R	Temperatura zone u kojoj raste epitaksijalni sloj $Hg_{1-x}Cd_xTe$.
T_{sob}	Temperatura okoline (sobna temperatura).
t_z	Vreme zagrevanja sistema za epitaksijalni rast od sobne do željene temperature.
V_b	Kontaktna razlika potencijala.
U_{oc}	Napon otvorenog kola fotodiode.
w	Širina osiromašene oblasti u diodnoj strukturi.
W_s, V_s	Koeficijenti međudejstva u čvrstom rastvoru.
x	Molski udeo CdTe u čvrstom rastvoru $Hg_{1-x}Cd_xTe$.
ξ	Rastojanje u rastvoru za epitaksijalni rast duž Ox ose koordinatnog sistema čiji je početak vezan za površinu epitaksijalnog sloja.
x_i	Molski udeo i -te vrste u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj.
z, y	Parametri sastava tečnog rastvora $Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-y)}Te_y$.
z	Molski udeo ZnTe u $Cd_{1-z}Zn_zTe$.

* Neki simboli su upotrebljeni za označavanje dve ili više veličina. U listi su navedena oba značenja. Iz konteksta se može zaključiti na koju veličinu se dati simbol u konkretnom slučaju odnosi.

	Debljina epitakslajnog sloja; ili	Znaga upadnog optičkog zračenja	P
	Debljina emiterne oblasti fotodetektora	Koeficijent efikasnosti detekcije	Q
D	Detektivnost fotodetektora; ili	Nasleđivanje elektrona	p
	Koeficijent difuzije	Specifična otpornost	q
δ	Debljina graničnog sloja	Brzina raste epitakslajnog sloja; ili	R
D_s	Specifična detektivnost	Gasna konstanta	R_g
η	Kvantna efikasnost fotodiode	Osetljivost fotodiode	R_s
E_g	Energija zabranjene zone	Energetski položaj fotodiodne osetljivosti	R_{ph}
F	Broj stepeni slobode termodinamičkog sistema	Relativna osetljivost fotodiodnog sistema	r
F_0	Difuzioni flaks	Otpornost fotodiode pri nultom naponu	R_0
f	Frekvencija dopovanja; ili	Medusobno rastojanje dislokacije nepodobarstva	S
ϕ	Koeficijent promena sastava između faza Hg, Cd, Te	Stav emiterne oblasti	σ
	epitakslajnog sloja	Preko koje rastvara iz koje raste epitakslajni sloj	σ
h	Planck-ova konstanta; ili	Termodinamička temperatura; ili	T
	Visina terase na epitakslajnom sloju	Temperatura	T_{amb}
h_c	Kritična debljina epitakslajnog sloja	Vreme	t
I_D	Difuziona struja	Temperatura izražena u °C; ili	θ
I_0	Struja zasićenja fotodiode	Višni usao fotodetektora	
I_{ph}	Fotostruja	Temperatura crnog tela	T_{as}
I_{sc}	Struja kratkog spoja	Temperatura okoline	T_{bo}
j_0	Gustina struje zasićenja	Temperatura detektorskog elementa	T_D
k	Imaginarni deo induktivnog otpora	Temperatura topljenja komponente čiji je otpor induktivni	T_{melt}
k_0	Ravnotežni koeficijent rastopljavanja	Temperatura na kojoj otpornost epitakslajnog sistema raste	T_0
k	Konstanta materijala	Kupno vreme raste epitakslajnog sloja	t_{gr}
k_B	Boitzman-ova konstanta	Temperatura zone žive	T_{zive}
l, s, g	Oznake za rastopljavanje	Vreme hladjenja sistema epitakslajni rastopljavanja	t_{hlad}
L	Latentna toplota difuzije	Temperatura homogenizacije	T_h
λ	Talasna dužina	Vreme homogenizacije rastopljavanja za epitakslajni rast	t_{hom}
m	Nagib likvidni linije; ili	Temperatura kraja epitakslajnog rasta	T_x
	efikasnost parametra kristala	Temperatura raste epitakslajnog sloja	T_r
	Vremenski period u toku koga se naziraju podloga na kojoj će rasti epitakslajni sloj		t_{imp}
m	Masa i-te komponente u rastopljavanju	Temperatura zone u kojoj raste epitakslajni sloj Hg, Cd, Te	T_z
N	Šum u fotodiodi; ili	Temperatura okoline (sopna temperatura)	T_{oc}
	Red reakcije	Vreme zagrevanja sistema za epitakslajni rast	t_{zag}
n	Talasi broj; ili	Konstantna razlika potencijala	V_0
	Frekvencija upadnog zračenja	Napon otvorenog kola fotodiode	U_{oc}
n, n_0	Koeficijent nedobitnosti	Širina osromašene oblasti u diodnoj strukturi	w
ϕ	Debljina rastvora iz koga se rastvara anodni sloj	Koeficijent nedobitnosti u diodnoj strukturi	W, V
Ω	Rastojanje u rastvoru za epitakslajni rast	Molski udio CdTe u čvrstom rastopljavanju	x
P	Početak vezan za površinu epitakslajnog sistema	Rastojanje u rastvoru za epitakslajni rast	ξ
	Ukupan broj epitakslajnog sistema	Molski udio i-te vrste u rastvoru iz koga raste epitakslajni sloj	x_i
p, n	Koncentracija	Parametri sastava rastopljavanja Hg, Cd, Te	z, γ
		Molski udio ZnTe u Cd, Zn, Te	z

Sadržaj

Izvod	I
Abstract	III
Lista upotrebljenih skraćenica	V
Lista upotrebljenih simbola	VII
I Uvod	1
II Teorijski deo	7
1. Detektori IC zračenja, osnovni parametri, karakteristike materijala za izradu fotodetektora i diodne strukture	9
1. 1. <i>Indijum antimonid</i>	15
1. 2. <i>Živa kadmijum telurid</i>	19
2. Osnovi epitaksijalnog rasta iz tečne faze	24
2. 1. <i>Mehanizam rasta epitaksijalnih slojeva</i>	25
2. 2. <i>Kristalna struktura InSb i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ i izbor podloga za epitaksijalni rast slojeva ovih poluprovodnika</i>	28
2. 3. <i>Uslovi kristalizacije pri epitaksijalnom rastu iz tečne faze i formiranje grešaka u epitaksijalnim slojevima</i>	33
2. 4. <i>Različite metode epitaksijalnog rasta iz tečne faze</i>	41
2. 5. <i>Prednosti i nedostaci LPE tehnologije za izradu materijala za optoelektronske komponente. Poređenje sa drugim epitaksijalnim tehnologijama</i>	43

3. Ravnoteža faza	47
3. 1. <i>Ravnoteža faza u In-Sb sistemu</i>	47
3. 2. <i>Ravnoteža faza u Hg-Cd-Te sistemu</i>	50
3. 3. <i>Odstupanje sastava (Hg, Cd)Te od stehiometrijskog</i>	57
4. Teorija epitaksijalnog rasta iz rastvora	62
4. 1. <i>Epitaksijalni rast iz tečne faze u binarnim sistemima</i>	62
4. 1. 1. <i>Metod ravnotežnog hlađenja</i>	64
4. 1. 2. <i>Metod epitaksijalnog rasta iz pothlađenog rastvora</i>	65
4. 1. 3. <i>Metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora</i>	66
4. 2. <i>Epitaksijalni rast u trokomponentnom sistemu: rastvor kadmijima i žive u teluru</i>	67
4. 2. 1. <i>Određivanje ravnotežnih uslova</i>	67
4. 2. 2. <i>Promena sastava rastvora usled promene parcijalnog pritiska žive u sistemu</i>	70
4. 2. 3. <i>Određivanje temperature zone žive kako bi sastav rastvora ostao nepromenjen</i>	71
4. 2. 4. <i>Promena sastava čvrste faze sa pothlađenjem rastvora</i>	72
4. 2. 5. <i>Profil sastava (Hg, Cd)Te epitaksijalnih slojeva</i>	75
III eksperimentalni deo	79
5. Opis eksperimentalnog rada	81
5. 1. <i>Sistem za epitaksijalni rast</i>	81
5. 1. 1. <i>Epitaksijalni rast InSb. Klizni sistem Panish-evog tipa</i>	83
5. 1. 2. <i>Epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te. Prelivajući dvozonalni poluzatvoreni sistem</i>	84
5. 2. <i>Priprema sistema, rastvora i podloga na kojima raste epitaksijalni sloj. Tipični temperaturni režimi rasta epitaksijalnih slojeva InSb i $H_{1-x}Cd_xTe$</i>	87
5. 2. 1. <i>Epitaksijalni rast InSb</i>	87
5. 2. 2. <i>Epitaksijalni rast $Hg_{1-x}Cd_xTe$</i>	90
5. 3. <i>Tehnologija izrade fotonaponskih detektora</i>	96
5. 3. 1. <i>Fotonaponski InSb detektor IC zračenja (p-n⁺ struktura)</i>	96

5. 3. 2. Fotonaponski (Hg, Cd)Te detektor IC zračenja sa prosvetljavanjem kroz podlogu	100
5. 4. Karakterizacija epitaksijalnih slojeva i fotodetektora	103
5. 4. 1. Određivanje debljine epitaksijalnih slojeva	103
5. 4. 2. Određivanje sastava epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te	103
5. 4. 3. Određivanje koncentracije nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnim slojevima	105
5. 4. 4. Određivanje strujno-naponske karakteristike fotodioda i veličina koje karakterišu fotodetektore	106
6. Obrada i diskusija eksperimentalnih rezultata	107
6. 1. Epitaksijalni slojevi InSb	107
6. 1. 1. Kinetika rasta epitaksijalnih slojeva InSb	107
6. 1. 2. Dopiranje epitaksijalnih slojeva InSb	110
6. 2. Epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te	112
6. 2. 1. Određivanje optimalnog napona pare Hg u sistemu	112
6. 2. 2. Zavisnost debljine epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te od vremena rasta	115
6. 2. 3. Profil sastava epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te u pravcu rasta	120
6. 2. 4. Električne karakteristike epitaksijalnog sloja i konverzija tipa provodljivosti	124
6. 2. 5. Morfološke odlike epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te	125
6. 3. Karakteristike dobijenih InSb fotodioda	129
6. 4. Karakteristike dobijenih (Hg, Cd)Te fotodioda	134
IV Zaključak	137
V Literatura	143

I Uvod

Danas je opšte prihvaćena činjenica da je realizacija različitih optoelektronskih komponenti na epitakcijalnim slojevima prihvatljivija nego na monokristalnim podlogama izrezanim iz masivnih monokristala. Među različitim tehnologijama epitakcijalnog rasta koje se danas koriste, epitakcijalni rast iz tečne faze se pokazao kao vrlo uspešan u pojedinim slučajevima.

U ovom radu je razmatrana mogućnost primene metoda epitakcijalnog rasta iz tečne faze za realizaciju slojeva heterozonainih poluprovodničkih jedinjenja koji se mogu iskoristiti za izradu detektora infracrvenog (IC) zračenja. Prikazani detektori su fotonaponskog tipa. Detektori za talasno područje od 3 do 5 μm su realizovani na epitakcijalnim slojevima InSb, poluprovodničkog jedinjenja iz III-V grupe, a detektori za talasno područje od 8 do 14 μm su realizovani na epitakcijalnim slojevima $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.20$), čvrstog supstitucionog rastvora koji spada u grupu II-III-VI poluprovodnika.

Rad je podeljen na pet osnovnih delova:

- uvod,
- teorijski deo sa sledećim poglavljima:
 1. Detektori IC zračenja, osnovni parametri, karakteristika materijala za izradu fotodetektora i diodne strukture,
 2. Osnovi epitakcijalnog rasta iz tečne faze,
 3. Ravnotežna faza,
 4. Teorija epitakcijalnog rasta iz rastvora.
- eksperimentalni deo sa dva poglavlja:
 5. Opis eksperimentalnog rada,
 6. Obrada i diskusija eksperimentalnih rezultata.
- zaključak i
- spisak korišćene literature.

U prvom poglavlju je dat kratak prikaz savremenih fotonskih detektora IC zračenja i njihovih osnovnih parametara kojima se karakteriša i međusobno upoređuju. Objavljeni su i razlozi za realizaciju fotonaponskih detektora. Prikazani su rastvori koji se postavljaju pred materijal za izradu IC detektora i tehnologija njegove pripreme. Objavljen je i izbor konkretnih detektorskih struktura:

- n⁺-p detektorska struktura na InSb-u, pri čemu je n⁺ sloj realizovan procesom epitakcijalnog rasta iz tečne faze (rastvora Sb u In) za podlogu monokristalnog InSb p-tipa. U rastvor za rast je dodavan i dopant donorskog tipa, tako da je epitakcijalni sloj po okončanom procesu rasta bio n⁺ tipa provodnosti.
- p-n detektorska struktura na epitakcijalnom sloju $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.20$) koji je realizovan epitakcijalnim rastom iz tečne faze (rastvora Hg i Cd u Te) na monokristalnim podlogama CdTe ili $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.04$), a p-n spoj je formiran termičkom difuzijom Au u epitakcijalnom sloju (Hg, Cd)Te.

U narednom, drugom poglavlju opisani su osnovni principi epitakcijalnog rasta, mehanizmi kristalizacije i obrazovanja defekata u epitakcijalnim slojevima. Razmatran je izbor optimalnog položaja tenja rastvora, orijentacije i pripreme podloga, temperature epitakcijalnog rasta, izbor najboljeg rastvarača za epitakcijalni rast i mogućnosti eventualne pojave konsitacionalnog po

I Uvod

I Uvod

Danas je opšte prihvaćena činjenica da je realizacija različitih optoelektronskih komponenti na epitaksijalnim slojevima prihvatljivija nego npr. rad na monokristalnim podlogama izrezanim iz masivnih monokristala. Među različitim tehnologijama epitaksijalnog rasta koje se danas koriste, epitaksijalni rast iz tečne faze se pokazao kao vrlo uspешan u pojedinim primenama.

U ovom radu je razmatrana mogućnost primene metoda epitaksijalnog rasta iz tečne faze za realizaciju slojeva uskozonalnih poluprovodničkih jedinjenja koji se mogu iskoristiti za izradu detektora infracrvenog (IC) zračenja. Prikazani detektori su fotonaponskog tipa. Detektori za talasno područje od 3 do 5 μm su realizovani na epitaksijalnim slojevima InSb, poluprovodničkog jedinjenja iz III-V grupe, a detektori za talasno područje od 8 do 14 μm su realizovani na epitaksijalnim slojevima $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$), čvrstog supstitucionog rastvora koji spada u grupu II'-II-VI poluprovodnika.

Rad je podeljen na pet osnovnih delova:

- uvod,
- teorijski deo sa sledećim poglavljima:
 1. Detektori IC zračenja, osnovni parametri, karakteristike materijala za izradu fotodetektora i diodne strukture.
 2. Osnovi epitaksijalnog rasta iz tečne faze.
 3. Ravnoteža faza.
 4. Teorija epitaksijalnog rasta iz rastvora.
- eksperimentalni deo sa dva poglavlja:
 5. Opis eksperimentalnog rada.
 6. Obrada i diskusija eksperimentalnih rezultata.
- zaključak i
- spisak korišćene literature.

U *prvom poglavlju* je dat kratak prikaz savremenih fotonskih detektora IC zračenja i njihovih osnovnih parametara kojima se karakterišu i međusobno upoređuju. Objasnjeni su i razlozi za realizaciju fotonaponskih detektora. Prikazani su zahtevi koji se postavljaju pred materijal za izradu IC detektora i tehnologiju njegove sinteze. Obrazložen je i izbor konkretnih detektorskih struktura:

- n^+ -p detektorska struktura na InSb-u, pri čemu je n^+ sloj realizovan procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze (rastvora Sb u In) na podlozi monokristalnog InSb p-tipa. U rastvor za rast je dodavan i dopant donorskog tipa, tako da je epitaksijalni sloj po okončanom procesu rasta bio n^+ tipa provodnosti.
- p-n detektorska struktura na epitaksijalnom sloju $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) koji je realizovan epitaksijalnim rastom iz tečne faze (rastvora Hg i Cd u Te) na monokristalnim podlogama CdTe ili $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ ($z \sim 0.04$), a p-n spoj je formiran termičkom difuzijom Au u epitaksijalnom sloju (Hg, Cd)Te.

U narednom, *drugom poglavlju* opisani su osnovni principi epitaksijalnog rasta, mehanizmi kristalizacije i obrazovanja defekata u epitaksijalnim slojevima. Razmatran je izbor optimalnog pothlađenja rastvora, orijentacije i pripreme podloga, temperature epitaksijalnog rasta, izbor najboljeg rastvarača za epitaksijalni rast i mogućnosti eventualne pojave konstitucionalnog po

thlađenja uz front rasta. Prikazane su najčešće korišćene metode hlađenja rastvora za vreme rasta epitaksijalnog sloja. Epitaksijalni rast iz tečne faze je upoređen sa savremenijim tehnikama rasta poluprovodničkih monokristalnih slojeva (sa MBE tehnikom, epitaksijalnim rastom iz molekularnog snopa, i MOCVD tehnikom, epitaksijalni rast hemijskom depozicijom u gasovitoj fazi iz metal-organskih jedinjenja). Na osnovu detaljnog literaturnog pregleda je konstatovano da metod tečne epitaksije (TE) ima svoje mesto i prednosti posebno za realizaciju epitaksijalnih slojeva razmatranih jedinjenja debljine desetak mikrometara, kakvi se i zahtevaju u predloženim diodnim strukturama.

U *trećem poglavlju* je razmotrena ravnoteža faza u sistemu: InSb(kristal)/rastvor Sb u In (uticaj dopanta zbog njegove male koncentracije nije ni razmatran) i u sistemu $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (kristal)/ $Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-y)}Te_y$ (rastvor)/gasovita faza koja sadrži Hg, Cd i Te_2 . Prikazani su modeli tečnog rastvora Sb u In i tečnog (rastvor Cd i Hg u Te) i supstitucijskog čvrstog rastvora $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Data je metodologija za izračunavanje ravnotežnih uslova u ovim sistemima. Za (Hg, Cd)Te čvrsti rastvor je razmotrena i pojava odstupanja sastava od stehiometrijskog, s obzirom da sopstveni stehiometrijski defekti u ovom čvrstom rastvoru određuju tip i koncentraciju nosilaca naelektrisanja. Procesima naknadnog odgrevanja epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te se direktno utiče na električne karakteristike slojeva koje su važne za realizaciju fotodioda, pa je detaljnije razmotren proces izotermnog niskotemperaturnog odgrevanja epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te u pari Hg.

Četvrto poglavlje obuhvata teoriju epitaksijalnog rasta iz rastvora u binarnim (In, Sb) i ternernim (Hg, Cd, Te) sistemima. Prikazana je teorijska zavisnost debljine naraslog sloja od vremena rasta za sva tri primenjena metoda epitaksijalnog rasta: metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora, metod ravnotežnog hlađenja i metod rasta iz pothlađenog rastvora (rast u izotermnim uslovima). Objašnjeno je od čega zavisi tzv. konstanta materijala koja figuriše u jednačinama za debljinu epitaksijalnih slojeva i zašto postoji eventualno neslaganje između eksperimentalno određene debljine i teorijski očekivane. Za Hg-Cd-Te sistem je utvrđena metodologija proračuna sastava rastvora i njegove eventualne promene usled promene parcijalnog pritiska Hg u sistemu za epitaksijalni rast. Određena je zavisnost temperature zone žive od sastava rastvora, odnosno parcijalnog pritiska Hg, kao najisparljivije komponente, u zoni rastvora. Postavljena je zakonitost promene temperature zone žive kako se sastav rastvora u toku epitaksijalnog rasta ne bi menjao. Dat je metod proračuna koji omogućava da se odredi promena sastava čvrste faze (Hg, Cd)Te izazvana rastom ternernog epitaksijalnog sloja u neizotermnim uslovima. Postavljena je metodologija na osnovu koje je moguće numerički odrediti profil raspodele koncentracije Cd u pravcu rasta. U postavljenom modelu koji omogućava određivanje profila raspodele koncentracije u epitaksijalnom sloju, razmatrana je pojava promene sastava (Hg, Cd)Te čvrste faze koja kristališe u neizotermnim uslovima i koja je direktna posledica samog mehanizma epitaksijalnog rasta i pojave interdifuzije na granici podloga/sloj. Postavljeni model je opšteg karaktera i omogućava da se odrede i profili raspodele koncentracije u različitim epitaksijalnim heterostrukturama, u kojima pojedine komponente imaju visoke vrednosti koeficijenta interdifuzije.

U *petom poglavlju* su opisani sistemi za epitaksijalni rast: klizni sistem Panish-evog tipa za TE poluprovodničkog InSb i dvozonalni poluzatvoren sistem, za rast epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te, koji je originalne konstrukcije. Date su i metodologije pripreme podloga za epitaksijalni rast, pripreme rastvora i izgled tipičnih režima promene temperature u toku epitaksijalnog rasta. U ovom poglavlju je dat i vrlo šematizovan prikaz tehnoloških ciklusa izrade foto-naponskih detektora na epitaksijalnim slojevima InSb i (Hg, Cd)Te predloženog tipa, opisane su

tehnike i metode korišćene za karakterizaciju epitaksijalnih slojeva i gotovih komponenti (fotonaopskih detektora IC zračenja).

U šestom poglavlju su obrađeni i prodiskutovani eksperimentalni rezultati. Izučena je kinetika rasta epitaksijalnih InSb slojeva, određena vrednost efektivnog koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In na temperaturi od 400 °C i 450 °C i upoređena eksperimentalno određena vrednost efektivnog koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In sa literaturnim vrednostima za druga III-V jedinjenja. Pokazano je da bolje karakteristike imaju epitaksijalni slojevi koji su rasli iz rastvora sa In₂Te₃ nego oni iz rastvora dopiranih čistim Te. Pokazano je da je n⁺-p spoj skokovit i da je raspodela dopanta po dubini sloja konstantna. Sve ovo je omogućilo da se uspešno realizuju InSb fotodetektor na slojevima dobijenim metodom TE čija je detektivnost u talasnom području od 3 do 5 μm ograničena zračenjem pozadine (rade u BLIP režimu) $D^*(\lambda_p) = 1.12 \cdot 10^{11} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$.

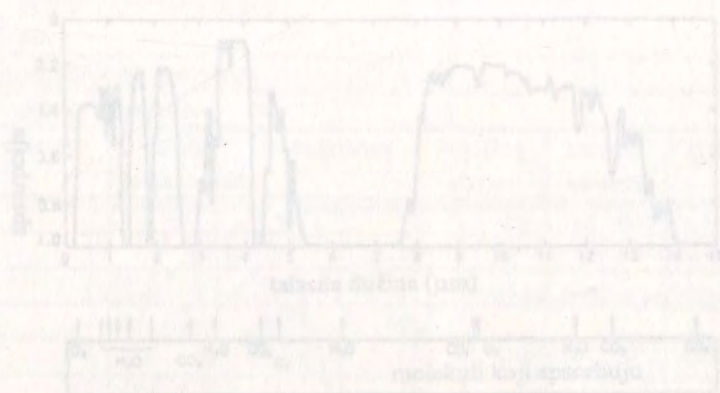
Za epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te određen je optimalan napon pare Hg u sistemu što je omogućilo da se na reproduktivan način narastaju epitaksijalni slojevi željenog sastava. Pokazano je i objašnjeno da stvarni napon pare u sistemu mora biti veći od teorijski proračunatog za ravnotežne uslove. Utvrđena je zavisnost debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta za primenjen metod rasta hlađenjem ravnotežnog rastvora i metod rasta epitaksijalnog sloja u ravnotežnim uslovima. Poznavanje ove zavisnosti pružilo je mogućnost da se odredi tzv. konstantu materijala za ovaj epitaksijalni sistem. Vrednost konstante materijala, koja je eksperimentalno utvrđena i koja je vrlo važan parametar za predviđanje debljine naraslih epitaksijalnih slojeva, je prodiskutovana u svetlu epitaksijalnog rasta u različitim sistemima koji su po konstrukciji različiti od našeg, a za koje su podaci nađeni u dostupnoj literaturi.

Na osnovu postavljenog modela je proračunat profil raspodele koncentracije Cd u pravcu rasta epitaksijalnog sloja. Proračunati profil koncentracije je potvrđen na osnovu poređenja eksperimentalno utvrđene transmisionne krive u IC talasnom području sa modelovanom, na osnovu profila raspodele koncentracije. U okviru izučavanja epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te razmotrene su i električne karakteristike i morfologija naraslih epitaksijalnih slojeva.

Prikazane su i eksperimentalne karakteristike realizovanih (Hg, Cd)Te fotodioda za talasno područje od 8 do 14 μm.

1. Detektori IC zračenja, osnovni parametri, karakteristike materijala za izradu fotodetektora i diodne strukture

Infracrveni detektori su dizajnirani da detektuju na pasivan način infracrveno (IC) zračenje koje emituju sva tela na temperaturi različitoj od apsolutne nule [1]. Zakoni fizike, koji su



Sl. 1. 1. Apsorpcija u atmosferi iznad morske vode.

ima N_2O , CO_2 . Na Sl. 1. 1. je prikazana apsorpcija IC zračenja u atmosferi u funkciji talasne dužine [2]. Vidi se da postoje tri optička "prozora" u kojima je transmisija dovoljno velika da se IC zračenje tih talasnih dužina može iskoristiti za detekciju:

- Oblast talasnih dužina IC zračenja koja se naziva blisko infracrveno područje. Ova oblast se prostire od granice vidljive svetlosti do talasnih dužina od oko 2 μm i najatraktivnija je za primenu u oblasti optičkih komunikacija [3].
- Talasno područje od 3 μm do 5 μm , koje se tradicionalno naziva *prvi atmosferski prozor*. U ovom talasnom području detektuje se ciljevi, meri temperatura, formira izmovideljska slika i sl. za objekte visoke temperature.
- Talasno područje od 8 μm do 12 μm koje se naziva *drugi atmosferski prozor* i u njemu se detektuje IC zračenje koje emituju relativno hladni objekti (to se objeću sa temperaturom koja je bliska temperaturi okoline pa je u ovoj oblasti i termički kontrast najlabiji).

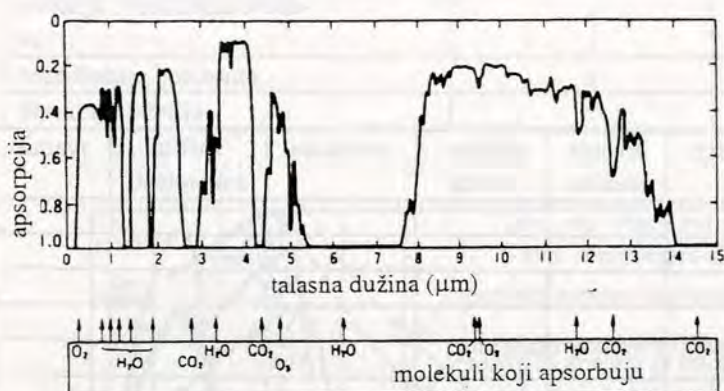
IC detektori se najgrublje mogu klasifikovati na termalne (termoparove, termoelektrična baterije, pneumatske ćelije, piroelektrični detektori...) i fotonični (fotodiodne ili sopstveni i primjesni. Za kvantne detektore je karakteristično da imaju veći nivo osjetljivosti i veće brzine odziva i njihov osjetljivost zavisi od talasne dužine upadnog zračenja. U najopštijem slučaju za svoj rad zahtevaju hlađenje bilo termoelektričnim hladnjacima, tečnu azotom (77 K) pa čak i tečnim helijumom (primjesni poluprovodnički detektori). Na Sl. 1. 2. su prikazane spektralne karakteristike ovih detektora. Na ordinatni grafika se odnosi veličina D^* tzv. specifična detektivnost [3], koja omogućava da se međusobno porede različiti detektori. Na ovoj slici prikazane su zbog poređenja i detektivnosti nekih termalnih detektora. Uočava se da detektivnost termalnih detektora ne zavisi od talasne dužine i vidljivo je manja od detektivnosti poluprovodničkih detektora. Pored svakog tipa detektora je označena i njegova radna temperatura. Temperatura

I Teorijski deo



1. Detektori IC zračenja, osnovni parametri, karakteristike materijala za izradu fotodetektora i diodne strukture

Infracrveni detektori su dizajnirani da detektuju na pasivan način infracrveno (IC) zračenje koje emituju sva tela na temperaturi različitoj od apsolutne nule [1]. Zakoni fizike, koji su



Sl. 1. 1. Apsorpcija u atmosferi iznad morske vode.

lima H_2O i CO_2 . Na Sl. 1. 1. je prikazana apsorpcija IC zračenja u atmosferi u funkciji talasne dužine [2]. Vidi se da postoje tri optička "prozora" u kojima je transmisija dovoljno velika da se IC zračenje tih talasnih dužina može iskoristiti za detekciju:

- Oblast talasnih dužina IC zračenja koja se naziva blisko infracrveno područje. Ova oblast se prostire od granice vidljive svetlosti do talasnih dužina od oko $2 \mu\text{m}$ i najatraktivnija je za primenu u oblasti optičkih komunikacija [3].
- Talasno područje od $3 \mu\text{m}$ do $5 \mu\text{m}$, koje se tradicionalno naziva *prvim atmosferskim prozorom*. U ovom talasnom području detektuju se ciljevi, meri temperatura, formira termovizijska slika i sl, za objekte visoke temperature.
- Talasno područje od $8 \mu\text{m}$ do $12 \mu\text{m}$ koje se naziva *drugim atmosferskim prozorom* i u njemu se detektuje IC zračenje koje emituju relativno hladni objekti (to su objekti sa temperaturom koja je bliska temperaturi okoline pa je u ovoj oblasti i termički kontrast najslabiji).

IC detektori se najgrublje mogu klasifikovati na termalne (termoparove, termoelektrične baterije, pneumatske ćelije, piroelektrični detektori...) i kvantne, koji mogu biti sopstveni i primesni. Za kvantne detektore je karakteristično da imaju veće detektivnosti, veće brzine odziva i njihov osjetljivost zavisi od talasne dužine upadnog zračenja. U najopštijem slučaju za svoj rad zahtevaju hlađenje bilo termoelektričnim hladnjacima, tečnim azotom (77 K) pa čak i tečnim helijumom (primesni poluprovodnički detektori). Na Sl. 1. 2. su prikazane spektralne karakteristike ovih detektora. Na ordinati grafika se nalazi veličina D^* tzv. specifična detektivnost [1], koja omogućava da se međusobno porede različiti detektori. Na ovoj slici prikazane su zbog poredjenja i detektivnosti nekih termalnih detektora. Uočava se da detektivnost termalnih detektora ne zavisi od talasne dužine i višestruko je manja od detektivnosti poluprovodničkih detektora. Pored svakog tipa detektora je označena i njegova radna temperatura. Temperatura okoline je

osnova detektovanja IC zračenja, su da što je temperatura tela viša veći je i fluks zračenja koji se emituje (Planck-ov zakon), kao i da talasna dužina na kojoj je fluks zračenja maksimalan takođe zavisi od temperature tela (Wien-ov zakon). Medijum kroz koji se prostire zračenje može biti atmosfera, vakuum ili optički svetlovod. Ovde će se razmatrati samo atmosfera za koju je karakteristično da selektivna apsorpcija zračenja pojedinih talasnih dužina nastaje na molekuli

300K a svi detektori su imali ugao vidnog polja od 180°. Na Sl. 1. 2. su prikazane i teorijske detektivnosti fotonaponskih (FN) i fotoprovodnih (FP) detektora.

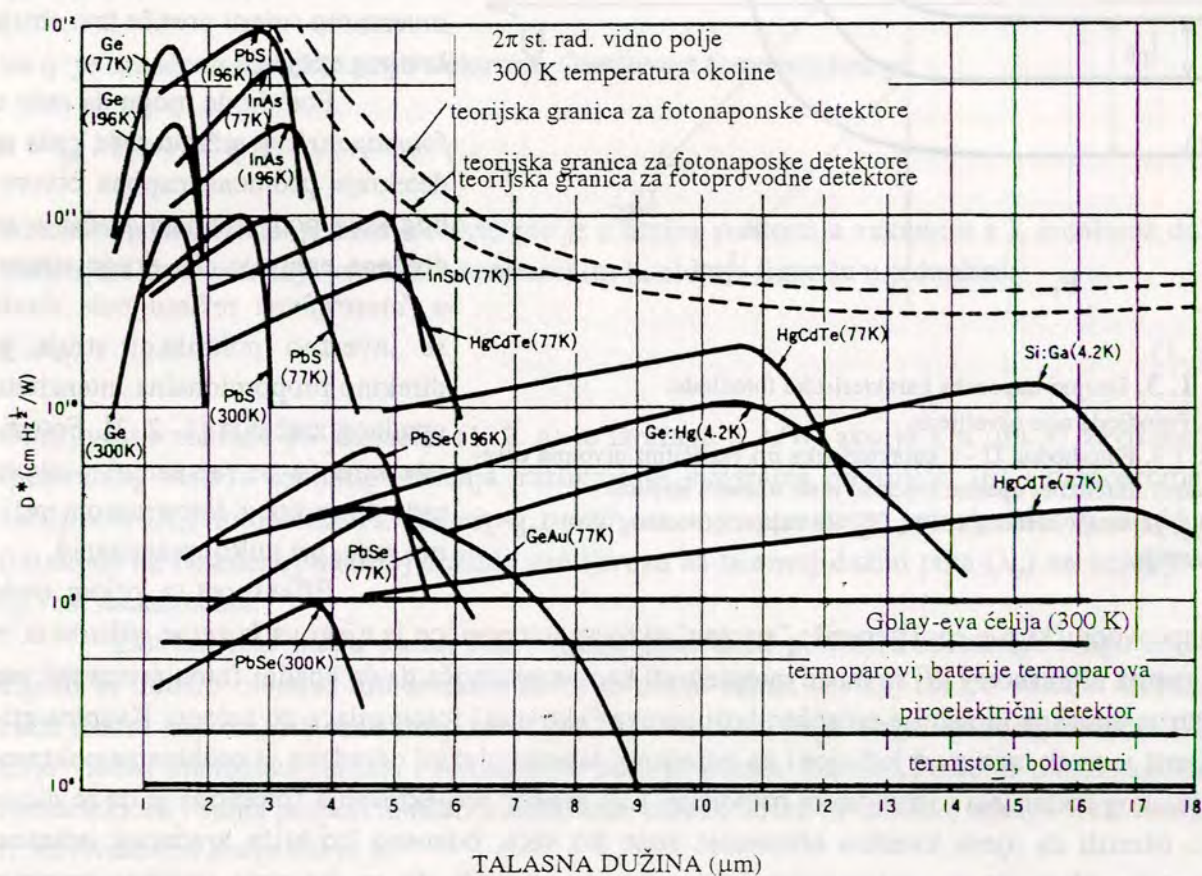
U ovom radu biće govora samo o fotonaponskim detektorima na poluprovodničkim materijalima: InSb (koristi se u prvom atmosferskom prozoru) [5-11] i čvrstom rastvoru $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [12-17], u kome je sastav (x) tako odabran da može da se koristi u drugom atmosferskom prozoru.

Infracrveni detektori nalaze veliku primenu u svim oblastima nauke i tehnike [4]. U Tabeli 1. 1. su prikazane neke od ovih primena pri čemu su navedene i oblasti ljudske delatnosti na koje se ove primene odnose.

T. 1. 1. Primena infracrvenih detektora

	vojna primea	industrija	životna sredina	poljopr- ivreda	medicina	zaštita zakonitosti	svemir
detekcija vozila	•						
navođenje	•						
otkrivanje kamuflaže	•						
otkrivanje ljudi	•					•	
izvidanje	•						
daljinski upaljači	•						
bekontaktno merenje temperature	•	•			•		
kontrola plamena	•	•					
osmatranje	•					•	
analiza gasova	•	•	•	•	•	•	•
protivprovalni alarmi	•	•				•	
termalno mapiranje	•						•
otkrivanje mina	•						
noćno gledanje	•					•	
sortiranje i brojanje		•		•			
alarm za detekciju gašenja plamena		•					
određivanje temperaturnih profila		•			•		•
određivanje mesta "curenja" toplote		•			•		
protivpožarni alarmi	•	•					
određivanje nivoa tečnosti		•					
praćenje sadržaja vode		•		•			
praćenje vremenskih uslova			•				•
sigurnost rudnika		•					
stanje/bolest useva			•	•			•
rudna nalazišta			•				•
okeanske struje			•				•
zagađenje vode i vazduha			•				•
merenje sadržaja proteina				•			
otkrivanje šumskih požara				•			•
određivanje ovulacije kod mlečne stoke				•			

određivanje sadržaja šećera u grožđu					•		
otkrivanje raka						•	
određivanje sadržaja CO ₂ u izdahnutom vazduhu						•	
merenje temperature kože i stepena opekotina						•	
utvrđivanje alkoholiziranosti							•
otkrivanje falsifikata							•
vođenje svemirskih brodova							•
određivanje horizonta							•
detekcija satelita							•

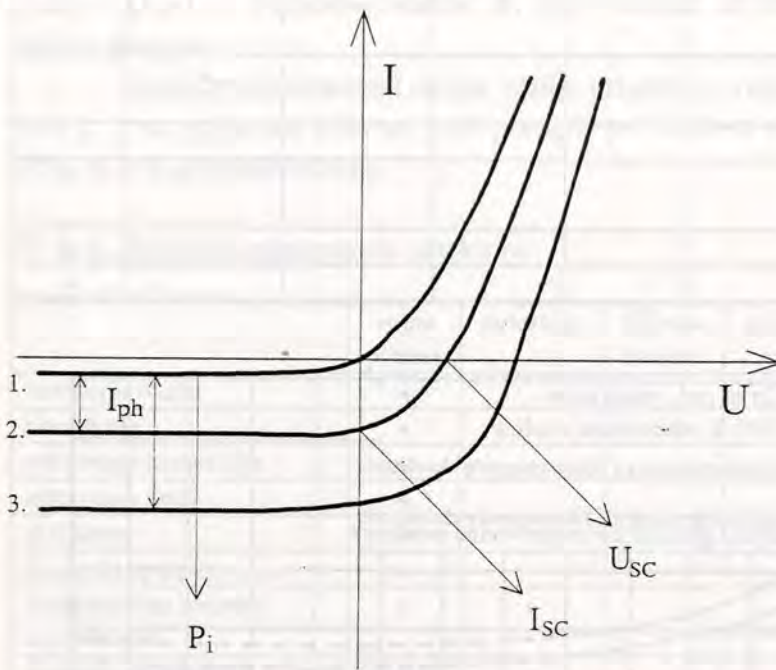


Sl. 1. 2. Karakteristike spektralne specifične detektivnosti za različite tipove komercijalnih detektora infracrvenog zračenja.

Kada je energija upadnog fotona veća od energetskeg procepa poluprovodničkog materijala ($h\nu > E_g$), stvara se par elektron-šupljina u poluprovodniku. Elektron u provodnoj zoni i šupljina, čije je obrazovanje posledica ovog procesa pobuđivanja, a nalazi se u valentnoj zoni, su slobodni da se kreću pod uticajem unutrašnjeg električnog polja koje postoji u osiromašenoj oblasti p-n spoja u poluprovodniku. U električnom polju na ovaj način stvoren par elektron-šupljina biva ubrzan pod dejstvom polja u suprotnim smerovima. Kretanje razdvojenih naelektrisanja u poluprovodniku indukuje struju koja se može detektovati u spoljašnjem kolu.

Naelektrisanje, koje nastaje kao posledica interakcije sa upadnim fotonom, je fotonosilac, a struja koja nastaje kao posledica kretanja ovako obrazovanog naelektrisanja, je fotostruja.

Na Sl. 1. 3. je prikazana strujno naponska karakteristika poluprovodničke diode. U-I karakteristika



Sl. 1. 3. Strujno-naponska karakteristika fotodiode.

1. Fotodiode nije osvetljena.

2. i 3. Fotodiode U - I karakteristika pri različitim nivoima osvetljenosti. Intenzitet upadne svetlosti raste u smeru strelice.

I_{sc} je struja kratkog spoja, U_{sc} je napon otvorenog kola I_{ph} je fotostruja.

stika neosvetljene (u mraku) fotodiode, 1. na Sl. 1. 3, je identična onoj za bilo koju diodu [18]. Kada se fotodiode osvetli, karakteristika se pomera kao što je prikazano na Sl. 1. 3. Ako su oba kraja fotodiode razdvojena, na krajevima je moguće detektovati napon otvorenog kola (U_{sc}). Ako se krajevi diode kratko spoje, kroz diodu u inverznom smeru protiče tzv. struja kratkog spoja (I_{sc}).

Fotodiode mogu da rade u *fotonaponskom* režimu rada kada se detektuje promena napona otvorenog kola pod uticajem zračenja određene energije. Sa druge strane, u *fotostrujnom* režimu rada dioda se inverzno polariše i struja je direktno proporcionalna intenzitetu upadnog zračenja [1, 2, 3]. Fotodiode koje će se razmatrati u ovom radu će raditi u fotostrujnom režimu rada, pri nultoj polarizaciji.

Efikasnost sa kojom ovde

poluprovodnički p-n spoj generiše "strujno" aktivne fotonosioce je njegova *kvantna efikasnost*, η . Kvantna efikasnost [19] se može intepretirati kao verovatnoća da će upadni foton proizvesti par elektron-šupljina ili tačnije prosečan broj parova "aktivnih" fotonosilaca po fotonu. Kvantna efikasnost je uvek manja od jedinice i na određenoj talasnoj dužini određena je osobinama poluprovodničkog materijala i strukturom fotodiode. Cilj svakog projektovanja fotodiode je da se dioda tako osmisli da njena kvantna efikasnost bude što veća, odnosno što bliža vrednosti jedinice. Kvantna efikasnost se maksimizira i tako što se omogući da se što veća količina energije upadnog zračenja apsorbuje u oblasti osiromašenog sloja. Poluprovodnički p-n spoj će odgovoriti i na par elektron-šupljina koji se generiše van osiromašene oblasti, pod uslovom da on može da difunduje do granice osiromašene oblasti pre nego što se rekombinuje. Preciznije rečeno, samo nosioci neelektrisanja generisani u okviru difuzione dužine manjinskih nosilaca naelektrisanja od granice osiromašene oblasti to mogu da učine. Iz ovoga sledi da je ključni parametar koji određuje η prostorna raspodela generisanih fotonosilaca koja je određena koeficijentom apsorpcije, α . Koeficijent apsorpcije zavisi od talasne dužine zračenja, pa je i oblast talasnih dužina u okviru kojih upadno zračenje zadate talasne dužine može da generiše fotostruju ograničena. Dugotalasna granica praga osetljivosti (λ_c) fotodetektora je određena vrednošću energetske procepa poluprovodnika. Zračenje talasne dužine veće od praga osetljivosti ima isuviše malu energiju da bi se znatno apsorbivalo. Sa druge strane, kratkotalasna granica osetljivosti se

pojavlja zbog toga što pri kraćim talasnim dužinama koeficijent apsorpcije ima velike vrednosti ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), pa se zračenje apsorbuje vrlo blizu površine gde je vreme rekombinacije vrlo kratko i većina stvorenih parova elektron-šupljina se rekombinuje, pre nego što stigne do osiromašene oblasti p-n spoja.

Osetljivost ili *odzivnost* (sensitivity, responsivity), R , fotodiode je odnos fotostruje i snage upadnog optičkog zračenja. Osetljivost fotodiode se izražava u A/W . U daljem izlaganju će se koristiti termin osetljivost jer je kod nas uobičajen. Veza fotodiodne osetljivosti i kvantne efikasnosti se lako može uspostaviti [3]. Snaga upadnog optičkog zračenja $P_i(\nu)$ sa učestanošću ν je ekvivalentna broju fotona od $P_i(\nu) / h\nu$ fotona u sekundi gde je h je Planck-ova konstanta. Neka η bude definisano kao odnos prosečnog broja fotoelektrona i broja upadnih fotona. Prosečan broj elektrona u sekundi je tada $\eta P_i(\nu) / h\nu$. Fotostruja (I_{ph} u A) je:

$$I_{\text{ph}} = q \eta P_i / h\nu. \quad (1.1)$$

Sa q je označeno naelektrisanje elektrona. Osetljivost fotodetektora je:

$$R = I_{\text{ph}} / P_i(\nu) = q \eta / h\nu, \quad (1.2)$$

odnosno, posle uvođenja smene $c = \lambda\nu$, gde je c brzina svetlosti u vakuumu a λ je talasna dužina zračenja, i izračunavanja vrednosti konstanti (q , h , c) koje figurišu u jednačini:

$$R = \eta\lambda / 1.24. \quad (1.2.a)$$

Osetljivost fotodiode po jednačini (1.2.a) se izražava u A/W , ako je λ u μm . U zavisnosti od spektralnog sastava upadnog zračenja, razlikuje se integralna osetljivost (R) i monohromatska osetljivost (R_λ) fotodetektora. *Relativna osetljivost*, r je parametar jednak odnosu osetljivosti fotodiode na određenoj talasnoj dužini i osetljivosti na talasnoj dužini pika (λ_p) na kojoj je osetljivost maksimalna.

Ekvivalentna snaga šuma, NEP, (noise equivalent power). Predstavlja snagu zračenja kojom bi trebalo osvetliti fotodetektor da bi se dobio signal (S) koji bi po veličini trebalo da bude jednak naponu, odnosno struji šuma (N) [3]. Odnosno, to je snaga upadnog zračenja (P_i) za koju odnos intenziteta signala i šuma (S/N) postaje jednak jedinici. Pošto je odnos signala na fotodetektoru i šuma proporcionalan kvadratnom korenu širine propusnog opsega frekvencije (Δf), ekvivalentna snaga šuma je:

$$\text{NEP} = \frac{P_i A}{\frac{S}{N} \sqrt{\Delta f}}, \quad (1.3)$$

gde je P_i upadna snaga energije zračenja u W/cm^2 , A aktivna površina detektora u cm^2 , Δf je širina propusnog opsega frekvencije u Hz. Signal, S , i šum, N , se izražavaju u istim jedinicama tako da je jedinica ekvivalentne snage šuma $\text{WHz}^{-1/2}$. NEP je veličina koja je direktno proporcionalna šumu fotodetektora pa je detektor bolji ukoliko je NEP manji. Stoga se uvodi novi parametar za karakterizaciju: inverzna vrednost ekvivalentne snage šuma i naziva se *detektivnost*, D (*detectivity*). Kada se detektivnost, D , normalizuje po jediničnoj aktivnoj površini fotodetektora i jediničnoj širini propusnog frekventnog opsega pri merenju šuma, dobije se *specifična detekti-*

vnost, D^* , koja se u literaturi naziva i detektivnošću sa zvezdicom i omogućava da se međusobno porede različiti detektori [1, 2, 20]. Može se reći da što D^* ima veću vrednost, detektor je kvalitetniji. Jedinica detektivnosti je $\text{Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$, a jedinica specifične detektivnosti je $\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$. Sa Sl. 1. 2. se vidi da je specifična detektivnost manja na većim talasnim dužinama pika osetljivosti, tj. fotodetektori koji su osetljivi u prvom atmosferskom prozoru imaju veće specifične detektivnosti od onih koji rade u drugom atmosferskom prozoru atmosfere.

U opštem slučaju, uz vrednost specifične detektivnosti specificiraju se uslovi merenja u vidu $D^*(a, b, c)$. a je temperatura crnog tela, T_{BB} u K, ako se meri *specifična detektivnost za zračenje crnog tela*. Ako se određuje *maksimalna specifična detektivnost* (D^* na λ_p) ili *spektralna specifična detektivnost*, a je talasna dužina izvora zračenja u μm . b je frekvencija čopovanja, f , u Hz. c označava širinu propusnog opsega frekvencije, Δf , u Hz. Osim specificiranja ovih parametara uz specifičnu detektivnost je potrebno navesti i temperaturu okoline T_{BG} u K, kao i vrednost *vidnog ugla* detektora, θ , koji predstavlja ukupan ugao konusa *vidnog polja* detektora, FOV (field of view). Vidno polje fotodetektora (izražava se u sr) je deo prostora iz koga detektor može da primi zračenje. Smanjenjem vidnog polja, detektivnost detektora se povećava, ali samo do granice sopstvenog detektorskog šuma. Minimalna veličina vidnog ugla detektora je određena fizičkim dimenzijama u prostoru iz koga se detektuje zračenje.

Šum može poticati od samog fotodetektora, električnog kola za obradu signala i usled fluktuacija zračenja okoline koje detektor prima. Kada su u pitanju fotodiode najveći uticaj imaju termički (Johnson-ov), generaciono-rekombinacion (g-r), fliker ($1/f$ šum) i šum efekta sačme. Fizički mehanizam nastanka g-r šuma je statistička fluktuacija u broju nosilaca naelektrisanja koja je posledica slučajnih procesa generacije i rekombinacije. Fizički mehanizam nastanka fliker šuma nije dovoljno jasan, a šum efekta sačme nastaje usled slučajnih procesa vezanih za diskretnost nosilaca struje.

Pretpostavimo da se sopstvani šum fotodetektora kao i šum prateće elektronike može minimizirati pa tako i zanemariti u odnosu na šum koji nastaje usled fluktuacija broja fotona koje fotodetektor prima od zračenja okoline. Kada fotodetektor radi u ovim uslovima, on pokazuje graničnu detektivnost i ovaj režim rada se označava kao *fotodetekcija u IC oblasti ograničena zračenjem pozadine* ili BLIP (background limited infrared photodetection) režim rada. Na Sl. 1. 2. su prikazane specifične detektivnosti pri $\text{FOV}=2\pi$ sr i $T_{\text{BG}}=300$ K za FN i FP detektore koje rade u BLIP režimu. BLIP režim rada predstavlja idealan režim rada za fotodetektore jer je to praktično teorijska granica specifične detektivnosti. Vidi se da su detektivnosti savremenih detektora vrlo blizu ovih graničnih vrednosti i pored ekstremnih zahteva u pogledu kvaliteta poluprovodničkih materijala od kojih se detektori izrađuju. Takođe se vidi da je teorijska specifična detektivnost za FN detektore u BLIP režimu rada veća od one za FP detektore.

Da bi fotodetektor radio u uslovima ograničenja zračenjem pozadine (BLIP režim) potrebno je da brzina generacije nosilaca naelektrisanja usled pobude optičkim zračenjem prevaziđe brzinu termičkog pobuđivanja i da generaciono-rekombinacioni šum bude jednak ili veći od termičkog šuma. Ovi uslovi se svode na to da poluprovodnički materijal mora imati sledeće karakteristike [21]:

- dugačko vreme života manjinskih nosilaca naelektrisanja,
- nisku koncentraciju nosilaca naelektrisanja,
- malu debljinu poluprovodnika u kojoj se generišu nosioci naelektrisanja, a apsorpcija upadnog zračenja na talasnim dužinama od interesa mora biti intenzivna.

Ovakve karakteristike materijala od koga se izrađuju detektori IC zračenja, postavljaju teške zahteve kako pred tehnologije izrade materijala, tako i na same metode i postupke kojima

se materijal doraduje u finalni proizvod. Npr. potrebno je da ukupna koncentracija donora u (Hg, Cd)Te bude prilično niska, reda 10^{15} cm^{-3} , a koncentracija grešaka u monokristalu što manja, da bi se u materijalu n-tipa ostvarilo dovoljno dugačko vreme života [20]. Takođe je neophodno da u materijalu bude što manje rekombinacionih centara koji predstavljaju trapove za slobodne nosioce naelektrisanja.

Važna mera kvaliteta fotodiode je otpornost pri nultom naponu, R_0 , odnosno:

$$R_0^{-1} = (dI / dV)_{V=0}. \quad (1.4)$$

Zbog toga što je R_0 inverzno proporcionalno površini diode (A), ova veličina se normalizuje množenjem sa površinom (R_0A) da bi se diode različitih površina mogle međusobno porediti. U slučaju idealnog p-n spoja, može se pokazati da je R_0 inverzno proporcionalno difuzionoj struji [22]. Difuziona struja u inverzno polarisanom p-n spoju zavisi od osnovnih karakteristika materijala: vremena života nosilaca naelektrisanja, pokretljivosti nosilaca naelektrisanja i koncentracije sopstvenih nosilaca. U slučaju nulte polarizacije p-n spoja i ako je dominantan izvor šuma termički šum onda je detektivnost [23]:

$$D^* = \frac{q\lambda_p}{hc} \eta \left(\frac{R_0 A}{4k_B T_D} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

gde je T_D temperatura fotodetektora, k_B je Boltzmann-ova konstanta, c je brzina svetlosti, a ostali upotrebljeni simboli imaju već objašnjeno značenje. Dakle, u slučaju kada je dominantan šum u fotiodi di termički šum, $D^* \propto (R_0A)^{1/2}$. Zbog ove proporcionalnosti specifične detektivnosti i proizvoda R_0A , za procenu kvaliteta fotiodi se često koristi i ova veličina.

Kao što je već rečeno, BLIP režim rada zahteva da svi spomenuti unutrašnji izvori šuma budu manji od granične vrednosti fotonskog šuma. Ovaj zahtev postavlja ekstremne zahteve pred nivo unutrašnjeg šuma fotiodi što implicira i određen kvalitet p-n spoja i materijala fotiodi. Tipična vrednost proizvoda R_0A za (Hg, Cd)Te fotiodi [23, 24] u prvom optičkom prozoru atmosfere (3-5 μm) je $10^5 \Omega\text{cm}^2$, a u drugom (8-10 μm) je $10 \Omega\text{cm}^2$. Tipična vrednost proizvoda R_0A za InSb fotiodi (prvi optički prozor) je $10^6 \Omega\text{cm}^2$ [25].

Osobine izrađenih detektora zavise od mogućnosti kontrole dopiranja p-n spoja, kontrole nenamernih nečistoća i grešaka u materijalu kao i mogućnosti kontrole površinskih stanja [18, 23, 26-29]. Pasivizacija površine [31, 52] ima za cilj ne samo prostu mehaničku zaštitu fotiodi, već je, što je mnogo važnije za uspešan rad fotiodi, neophodna da bi se izbegle kako hemijske promene tako i promene površine koje uvode površinska stanja koja mogu zahvatati površinske nosioce struje i time negativno uticati na karakteristike diode [30, 31]. Takođe, u nekim fotiodnim strukturama pasivacioni sloj može da služi i kao antirefleksioni sloj, mada se mnogo češće ovaj sloj posebno nanosi [1].

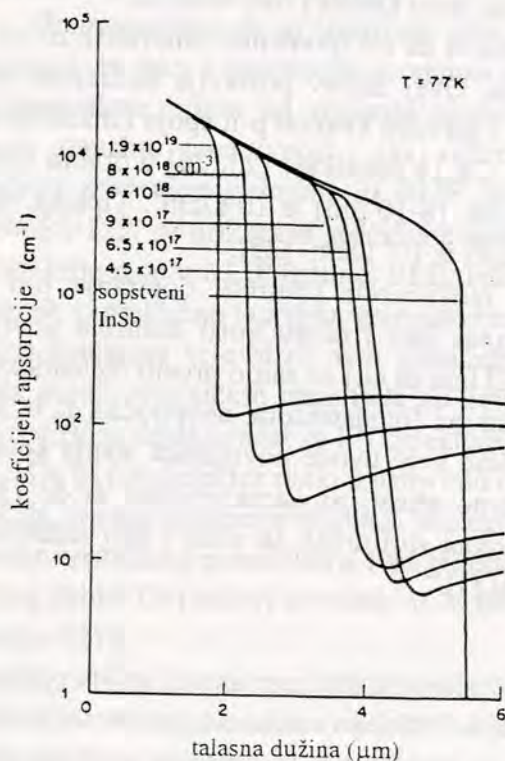
1. 1. Indijum antimonid

InSb spada u grupu tzv. III-V poluprovodničkih jedinjenja i sa svojom talasnom dužinom praga osetljivosti od 5.5 μm najrasprostranjeniji je materijal za izradu fotiodi i

prvom optičkom prozoru atmosfere. Na ovom materijalu postoje različiti tipovi detektora: FN, FP i fotoelektromagnetni [32]. Kao što je već naglašeno, u ovom radu će biti reči samo o FN detektorima jer oni imaju niz prednosti u odnosu na FP detektore [1]:

- BLIP detektivnosti savremenih FN detektora su veće od detektivnosti FP detektora. Npr. za $\theta=30^\circ$ i $T_{BG}=300^\circ\text{C}$ idealna specifična detektivnost za FN detektore je $D^*(5\mu\text{m}, 780\text{ Hz}, 1\text{ Hz})=2.45\cdot 10^{11}\text{ cmHz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$, za FP detektor $D^*(5\mu\text{m}, 780\text{ Hz}, 1\text{ Hz})=1.92\cdot 10^{11}\text{ cmHz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$.
- Vremenska konstanta FP detektora je reda μs , dok je vremenska konstanta FN detektora reda nekoliko desetina do par stotina ns i može se učiniti još manjom ako se postigne da celokupan odziv fotodiode potiče iz osiromašene oblasti.
- Uticaj radne temperature detektora na detektivnost je manji za FN nego za FP detektore.
- Detektorski nizovi i matrice se danas izrađuju isključivo od FN detektora jer, između ostalog, potreba za strujnim napajanjem i odvođenje generisane toplote kod FP detektora čini njihovu primenu složenijom.
- Za FP detektore je potrebno da InSb bude vrlo čist, koncentracija nosilaca bi trebalo da bude manja od $5.0\cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ ili da se taj nivo koncentracije nosilaca ostvari preciznom kompenzacijom.

Kod prvih InSb fotodiode p-n spojevi su realizovani difuzijom primesa p tipa (Cd, Zn) u podloge n tipa u kojima je koncentracija donora bila reda $10^{14}\text{-}10^{15}\text{ cm}^{-3}$ na 77 K [33-35]. Ovo se izvodi difuzijom u zatvorenim ampulama pri čemu se na površini stvara sloj koji je potrebno ukloniti u daljem toku izrade fotodiode što dovodi do teškoća. Stoga se ovaj način formiranja p-n spoja zamenjuje savremenijim, jonskom implantacijom (najčešće se implantiraju joni Be ili Mg) [36, 37]. Ovo je relativno skupa tehnologija i njome su, prema katalogima nekih od najvećih svetskih proizvođača [38], realizovani FN detektori na InSb p^+n strukture.



Sl. 1. 4. Koeficijent apsorpcije InSb n tipa (na svakoj krivoj je označena koncentracija elektrona u cm^{-3} na 77 K) u zavisnosti od talasne dužine upadnog zračenja

Opređenije je da se realizuju FN diode na InSb strukture n^+p , gde se na monokristalnoj podlozi p-tipa metodom epitaksijalnog rasta iz tečne faze (LPE method, liquid phase epitaxy method) narasta n^+ sloj (dopant je Te). Ovakva struktura ima niz prednosti koje će biti ukra-tko izložene.

InSb je poluprovodničko jedinjenje sa vrlo malom efektivnom masom elektrona, te je stoga gustina stanja u provodnoj zoni mala. Zbog toga se energetska stanja u provodnoj zoni mogu značajno popuniti elektronima što dovodi do pomeranja talasne dužine apsorpcionog praga (λ_c) ka kraćim talasnim dužinama (λ_{eff}). Ova pojava u uskozonalnim poluprovodnicima se naziva Moss-Burstein-ovim efektom [39, 40]. Drugačije rečeno, sa povećanjem koncentracije donora u InSb širina energetske procepa se povećava i svetlost talasne dužine, λ , za koju je $\lambda_{\text{eff}} < \lambda < \lambda_c$ prolazi kroz n^+ sloj sa neznatnim gubicima

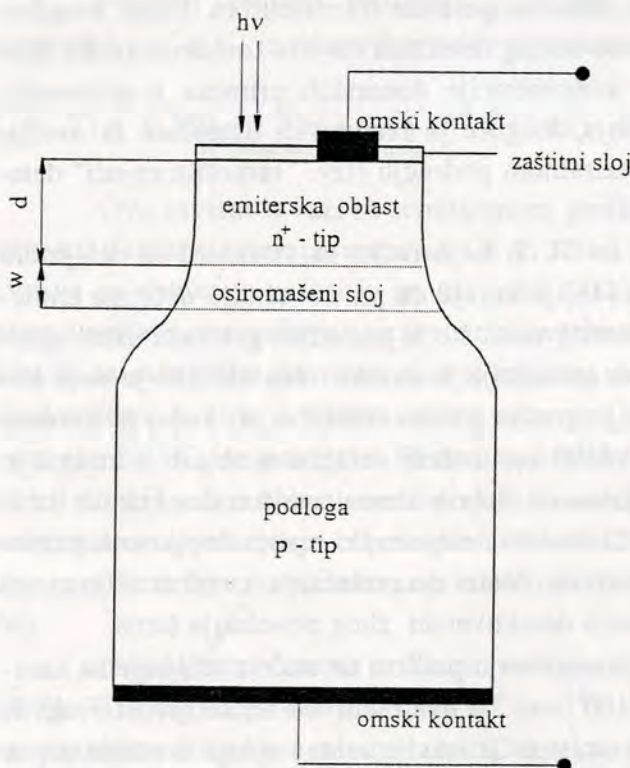
i biva apsorbovana tek u podlozi p tipa, odnosno u osiromašenom sloju. Posledica je da se na ovaj način može ostvariti vrlo efikasan fotonaponski efekat [41-50]. Između koncentracije nosilaca u n^+ sloju i veličine λ_{eff} na 77 K uspostavljena je sledeća empirijska jednačina [43]:

$$\lambda_{\text{eff}} = -0.65 \ln n^+ + 30.38 \quad (1.6)$$

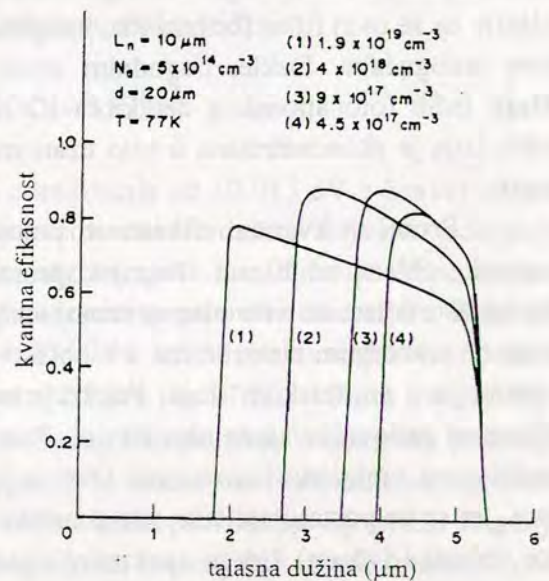
gde je koncentracija nosilaca naelektrisanja izražena u cm^{-3} , a talasna dužina je u μm . Npr, ako je koncentracija donora reda veličine 10^{18}cm^{-3} , veći deo infracrvenog zračenja talasne dužine od $3.4 \mu\text{m}$ do $5.5 \mu\text{m}$ (prag apsorpcije čistog, sopstvenog, InSb-a na 77 K) prolazi kroz n^+ sloj bez gubitaka (Sl. 1. 4).

Moss-Burstein-ov efekat ima velikog uticaja na vrednost koeficijenta sopstvene apsorpcije. Na Sl. 1. 4. je prikazana zavisnost koeficijenta apsorpcije InSb na 77 K u funkciji talasne dužine upadne svetlosti pri čemu je koncentracija nosilaca naelektrisanja (elektrona u ovom slučaju) parametar [45].

Za InSb p-tipa Moss-Burstein-ov efekat nije izražen, tako da koeficijent apsorpcije praktično ne zavisi od koncentracije i jednak je koeficijentu apsorpcije za slabo dopiran ili čist InSb.



Sl. 1. 5. Šematski prikaz strukture FN InSb detektora IC zračenja.



Sl. 1. 6. Zavisnost kvantne efikasnosti (η) od talasne dužine upadnog zračenja za različite koncentracije donora u emitorskoj oblasti FN detektora.

Kvantna efikasnost fotonaponskog detektora zavisi od debljine osiromašene oblasti koja sa svoje strane zavisi od koncentracije nosilaca u podlozi p tipa, vrednosti koeficijenta apsorpcije i difuzione dužine manjinskih nosilaca. U [45] je izvršen proračun kvantne efikasnosti za n^+ -p fotodiodu na InSb-u. Podloga na kojoj je formiran n^+ sloj je bila p-tipa sa koncentracijom $\approx 5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ na 77 K. Debljina n^+ sloja je $20 \mu\text{m}$, a dopant je Te. Koncentracija donora u emitorskoj oblasti je u proračunu menjana od $4.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ do $1.9 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$

(maksimalna rastvorljivost Te u InSb [51]). Sve koncentracije su date na temperaturi 77 K. Na Sl. 1. 5. je šematski prikaz fotodetektorske strukture n^+ -p tipa na InSb. Na prikazanoj slici, w označava širinu osiromašene oblasti, d je debljina n^+ sloja, α_e je koeficijent apsorpcije za n^+ sloj (emitorska oblast), α_i je koeficijent apsorpcije u podlozi p tipa (jednak koeficijentu sopstvene apsorpcije InSb). Koncentracija nosilaca u podlozi je $N_a=5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a debljina emitorske oblasti je 20 μm . Pokazuje se [45] da je difuziona dužina šupljina pod ovim uslovima oko 10 μm .

Na Sl. 1. 6. je prikazan rezultat proračuna kvantne efikasnosti za ovakvu detektorsku strukturu. Prikazane su kvantne efikasnosti za detektore sa različitom koncentracijom u emitorskoj oblasti i sledi da kvantna efikasnost fotodetektora opada skoro linearno sa talasnom dužinom zračenja koje se detektuje. Imajući na umu vezu između kvantne efikasnosti i talasne dužine upadnog zračenja, jed. (1. 2), ova detektorska struktura omogućava da se realizuju detektori sa osetljivošću koja je praktično konstantna u radnoj oblasti detektora. Sa navedenog prikaza na Sl. 1. 6. se vidi, da se promenom koncentracije u emitorskoj oblasti fotodetektora sa Moss-Burstein-ovim efektom, može sužavati oblast njihove spektralne osetljivosti. Ovo je važan podatak za primenu, jer je gotovo uvek potrebno da infracrveni detektori imaju što užu oblast spektralne osetljivosti kako bi se u što većoj meri eliminisao uticaj zračenja pozadine i povećala detektivnost [1]. Sužavanje spektralne oblasti kod komercijalnih fotodetektora se obično postiže primenom spoljašnjih filtera koji se moraju hladiti do radne temperature fotodetektora. Stoga je najpovoljnije da se ovaj filter formira kao integralni deo samog detektora što ova fotodetektorska struktura omogućava. Dakle, pogodnim izborom koncentracije donorskih primesa u emitorskoj oblasti InSb fotonaponskog detektora IC zračenja, moguće je realizovati detektore sa osetljivošću koja je skoncentrisana u vrlo uzanom spektralnom području (tzv. "samofiltrirajući" detektori).

Proračun kvantne efikasnosti prikazan na Sl. 1. 6. je rađen za strukturu sa debljinom emitorske oblasti od 20 μm . Teorijski proračun [48] pokazuje da pri povećanju debljine emitorske oblasti dolazi do vrlo blagog smanjivanja detektivnosti što je posledica gubitaka usled apsorpcije na slobodnim elektronima u n oblasti. Ova apsorpcija je utoliko veća ukoliko je veća koncentracija u emitorskom sloju. Pokazuje se da je gornja granica debljine pri kojoj je kvantna efikasnost zadovoljavajuća oko 30 μm . Postoji oblast optimalnih debljina n oblasti u kojima je detektivnost praktično konstantna. Ovo je još jedna od dobrih strana ove fotodetektorske strukture, jer se ne postavljaju tako strogi uslovi za kontrolom debljine. Pri malim debljinama emitorske oblasti ($d < 5 \mu\text{m}$) širi se spektralni opseg odziva, dolazi do povećanja kvantne efikasnosti zbog manjeg uticaja apsorpcije, ali i do smanjivanja detektivnosti zbog povećanja šuma.

Takođe se pokazuje [48] da koncentracija nosilaca u podlozi ne utiče značajnije na karakteristike detektora za koncentracije manje od $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. I ova relativna neosetljivost ovakvih fotodioda na koncentraciju u podlozi je prednost jer se ne postavlja zahtev stroge kontrole nivoa dopiranja podloge.

Donorske primese u indijum antimonidu su najčešće elementi iz šeste grupe periodnog sistema: S, Se i Te [53]. Sumpor nije pogodan jer ima vrlo visok napon pare što bi dovodilo do njegovog gubitka čak i na niskim temperaturama u kasnijim procesima obrade realizovanih n^+ -p struktura u cilju dobijanja fotodetektora [54]. Se i Te nisu pogodni za realizaciju n^+ -p slojeva metodama termičke difuzije zbog niskih vrednosti koeficijenta difuzije u InSb-u [55, 56]. Niske vrednosti koeficijenta difuzije uslovljavaju visoke temperature difuzije i duga vremena procesa što ima za rezultat narušavanje površine InSb, a stvaraju se i intermetalna jedinjenja [53], tako da je pre početka obrade potrebno ukloniti ovaj narušeni sloj sa površine poluprovodnika.

Druga mogućnost za realizaciju InSb slojeva dopiranih primesama n tipa (Te, npr.) je metod epitaksijalnog rasta iz tečne faze (rastvor Sb i male količine dopanta u indijumu) koji će biti i predmet ovog rada.

U tabeli T. 1. 2. su prikazane neke od osobina InSb-a koje su značajne za proces epitaksijalnog rasta i za primenu ovog intermetalnog jedinjenja kao fotodetskorskog materijala [20, 57, 58].

1. 2. Živa kadmijum telurid

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ je danas najviše proučavan materijal za primenu u oblasti detektora IC zračenja [20, 59-64]. Ovaj poluprovodnik spada u grupu pseudobinarnih čvrstih supstitucionih rastvora i x u opštoj formuli označava molski udeo CdTe, odnosno $1-x$ je molski udeo HgTe. Ovo je vrlo interesantan sistem jer se energetska procepa ovog poluprovodnika menja sa sastavom (x) od energetskog procepa za HgTe, polumetalnog jedinjenja sa negativnom vrednošću energetskog procepa od -0.25 eV na 77 K, do energetskog procepa za širokozonalni CdTe, 1.6 eV na 77 K. Zavisnost vrednosti energetskog procepa (u eV) ovog čvrstog rastvora od sastava (x) i temperatura (T u K) je eksperimentalno određena u sledećem obliku [65]:

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x + 5.35 \cdot 10^{-4} T (1-2x) - 0.810x^2 + 0.832x^3. \quad (1. 7)$$

Ova zavisnost važi sa standardnom greškom određivanja od ± 0.013 eV u čitavoj oblasti sastava i u intervalu temperature od 4.2 do 300 K. Dijapazon talasnih dužina koje ovo jedinjenje pokriva za detekciju zračenja je vrlo veliki. Takođe, odgovarajuća kombinacija radne temperature i sastava omogućava najraznovrsniju primenu fotodetektora na ovom materijalu. Značajni sastavi, sa stanovišta primene u ovoj oblasti, su $x \sim 0.20, 0.31$ i 0.39 jer omogućavaju izradu fotodetektora za koje je talasna dužina pika osetljivosti: $12.5 \mu m$ (na 77 K), $4.3 \mu m$ (na 125 K) i $3 \mu m$ (na 200 K), respektivno. Sastavi $x=0.80-0.65$ su značajni za primenu u talasnom području od 1.0 do $1.7 \mu m$ u oblasti svetlovodnih komunikacija. Ovaj kratak osvrt ukazuje na ogroman potencijal ovog jedinjenja za primenu u oblasti IC detektora i na opravdanost ogromnih ulaganja koja se u svetu čine na razrešavanju tehnoloških teškoća sinteze materijala i izrade fotodetektora [64].

Iz analize zavisnosti vrednosti energetskog procepa od sastava na temperaturi od 77 K, jed. (1. 7), sledi da promena sastava od $dx \sim 0.001$ molska udela CdTe, izaziva promenu od $0.20 \mu m$ u talasnoj dužini praga odziva za IC detektora sa talasnom dužinom maksimalne osetljivosti na $\sim 12 \mu m$ (odgovara sastavu od oko $x=0.2$, oblast detekcije je u drugom atmosferskom prozoru). Ista ova promena sastava od 0.001 molska udela CdTe za detektore na ovom materijalu koji rade u prvom atmosferskom prozoru (sastav ~ 0.30) izaziva promenu od $0.05 \mu m$ u talasnoj dužini praga osetljivosti. Rečeno ukazuje na jednu od tehnoloških teškoća (potreba vrlo precizne kontrole sastava) izrade dugotalasnih IC detektora na (Hg, Cd)Te materijalu.

Dok u prvom optičkom prozoru postoji InSb na kome je na 77 K moguće realizovati vrlo kvalitetne detektore, dotle do danas (Hg,Cd)Te predstavlja pravi izbor materijala za detekciju u drugom optičkom prozoru atmosfere. Specifične prednosti (Hg, Cd)Te materijala, osim već spomenute mogućnosti da se izborom sastava utiče na talasnu dužinu praga apsorpcije, su [23]:

niska koncentracija sopstvenih nosilaca, dugačka vremena života manjinskih nosilaca, visoka pokretljivost nosilaca naelektrisanja i mogućnost dobre kontrole epitaksijalnog rasta i osobina površine. Parametar kristalne rešetke (HgCd)Te se vrlo malo menja sa promenom sastava, što je značajno za proces epitaksijalnog rasta i izbor podloge na kojoj sloj raste o čemu će biti više reči u poglavlju u kome se razmatra sam proces epitaksijalnog rasta. Neke od fundamentalnih osobina poluprovodnika koji se koriste za izradu detektora (veličina energetske procepa, sopstvena koncentracija, pokretljivost elektrona i šupljina, brzine termičke generacije i rekombinacije, itd) su date u tabeli T. 1. 2. U tabeli su, osim podataka za (Hg, Cd)Te sastava $x=0.2$, prikazani i podaci za konstitutivna jedinjenja: CdTe i HgTe [180, 20, 58, 66].

Tehnike rasta masivnih monokristala (Hg,Cd)Te imaju vrlo ograničenu primenu u realizaciji višeelementnih detektora [74-76, 80] jer su one u osnovi ograničene pojavom radijalne i aksijalne nehomogenosti sintetizovanih monokristala. Danas se glavna pažnja usredsređuje na različite tehnike epitaksijalnog rasta [63-64, 67] koje između ostalog omogućavaju:

- Sintezu materijala visokog stepena čistoće, odnosno materijala sa niskom koncentracijom nosilaca ($\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$);
- Dobru lateralnu homogenost na velikim površinama;
- Moguće je narastanje višeslojnih struktura $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sa različitim sastavima (x promenljivo) i tipom i nivoom dopiranja. Ova osobina se može iskoristiti za realizaciju različitih tipova fotodioda sa heterospojevima koje imaju niz prednosti. Pri osvetljavanju fotodioda sa strane p-n spoja, apsorpcija zračenja se odvija u površinskom sloju materijala i rekombinacioni procesi fotonosilaca na granici sa dielektričnim zaštitnim slojem smanjuju znatno njenu kvantnu efikasnost. Ako se širokozonalni (Hg, Cd)Te epitaksijalno naraste na uskozonalnom (Hg, Cd)Te, apsorpcija zračenja se uglavnom odvija u uskozonalnom apsorpcionom sloju. Ovde širokozonalni (Hg, Cd)Te služi i kao spektralni filter za upadno zračenje, pa ovakav dizajn smanjuje površinsku rekombinaciju i fluks od zračenja pozadine [14, 82]. Prosvetljavanje fotodiode kroz podlogu (širokozonalni CdTe u našem slučaju) ima niz prednosti jer u ovom slučaju širokozonalni poluprovodnik ima ulogu optičkog filtra čija funkcija ne zavisi od upadnog ugla, a filter se hladi zajedno sa fotodiodom. Na ovaj način se smanjuje zapremina u kojoj se u uskozonalnom poluprovodniku apsorbuje zračenje i smanjuje šum u fotodetektoru. Takođe je moguća realizacija sofisticiranih bafer slojeva sa gradijentom sastava u kojima se procesi rekombinacije na dodiru podloge i sloja svode na najmanju moguću vrednost [307];
- U epitaksijalnim slojevima uvek postoji, na dodiru podloga-sloj, prelazna oblast nehomogenog sastava koja se može učiniti vrlo tankom snižavanjem temperature i skraćivanjem vremena rasta. Osim toga, aktivnu oblast fotodiode je uvek moguće realizovati na dovoljnoj udaljenosti od granice podloga-sloj i na taj način izbeći njen uticaj;
- Površina i kristalografski kvalitet (npr. gustina dislokacija, pojava bližnjena, i sl.) epitaksijalnih slojeva su u principu ograničeni veličinom i kvalitetom pogodnih podloga za epitaksijalni rast;
- Epitaksijalne tehnike omogućavaju lokalni rast, što je potencijalna mogućnost za smanjenje broja operacija pri izradi FN detektora;
- Nekim tehnikama epitaksijalnog rasta je moguće realizovati kvantne strukture (strukture sa višestrukim potencijalnim jamama i super-rešetke) koje imaju velike mogućnosti za detekciju dugotalasnog IC zračenja [68-71].
- Tehnologije epitaksijalnog rasta omogućavaju rast na alternativnim podlogama, od kojih neki pružaju i mogućnost integracije prateće elektronike [72,73].

T. 1. 2. Fizičke osobine jedinjenja i čvrstih rastvora koji se koriste za detekciju IC zračenja.

osobina	T (K)	InSb	HgTe	Hg _{0.8} Cd _{0.2} Te	CdTe
kristalna struktura		kubna (ZnS)	kubna (ZnS)	kubna (ZnS)	kubna (ZnS)
parametar rešetke, (nm)	300	0.647877	0.6463	0.64645	0.6482
temp. topljenja, (K)		798	943	940 (solidus) 1050 (likvidus)	1365
gustina, (g/cm ⁻³)	300	5.7751	8.076	7.63	5.85
koef. termičkog širenja, (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	300 77	5.04 6.50	4.0 2.0	4.3	5.5
termička provodnost, (W/cm·K·s)	300 77	0.18 0.15	0.04 0.15	0.013	0.07 0.4
širina energetskog procepa, (eV)	300 77	0.17 0.227	-0.15 -0.25	0.165 0.09	1.505 1.60
sopstvena koncentracija, (cm ⁻³)	300 77	1.6·10 ¹⁶ 1.5·10 ⁹		1.0·10 ¹⁶ 8.0·10 ¹³	
pokretljivosti: μ_n (cm ² /V·s)	300 77	8·10 ⁴ $\approx 10^6$		1.4·10 ⁴ 2.5·10 ⁵	4·10 ⁴
μ_h (cm ² /V·s)	300 77	800 10 ⁴		7·10 ²	3.8·10 ⁴
efektivne mase: m_c^*/m m_v^*/m	77	0.0145	0.029 0.35-0.7	0.005 0.2-0.6	0.096 0.66
indeks prelamanja, n	300	4.03 (2-7.5μm)		3.55 (10 μm)	2.672 (10 μm)
toplotna provodnost (W/cm·K)		3-4 (2K)		0.013 (300K)	
termički koef. širenja (K ⁻¹)	300	5.2·10 ⁻⁶ (473K)	5.2·10 ⁻⁶	5.4·10 ⁻⁶	5.1·10 ⁻⁶
dielektrična konstanta ϵ_0 (statička) ϵ_∞ (optička)	300	17.72 15.7	20.5 15	18.5 13	10.5 7.2
mikrotvrdoća po Knoop-u (kg/mm ²)	300	223	27	37	47

Opređenje za izbor diodne strukture na (Hg,Cd)Te materijalu je uslovljeno prvenstveno postojećim tehnološkim mogućnostima za njihovu realizaciju. Zbog napred navedenih prednosti, izabrana je struktura sa prosvetljavanjem kroz podlogu. Pošto se diodna struktura realizuje procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze, prirodan izbor podloga su monokristalni CdTe ili Cd_{1-z}Zn_zTe. Sastav z (izražen u molskim udelima ZnTe) se određuje tako da se dobije što bolja saglasnost vrednosti parametara kristalne rešetke podloge i sloja. Navedene monokristalne podloge je moguće sintetizovati kao električno izolacione sa otpornošću, ρ , na 77 K (radnoj temperaturi detektora) većom od 10⁶ Ωcm [77]. Vrlo je važno da visoka vrednost otpornosti podloge mora biti isključivo posledica balansa sopstvenih defekata u CdTe a ne npr, posledica kompenzacije električno aktivnih defekata primesama. Svako prisustvo primesa u podlozi može dovesti do njihovog neželjenog difundovanja u epitaksijalni sloj, ne samo tokom epitaksijalnog rasta već i kasnije u drugim procesima obrade na povišenim temperaturama.

Optimalni sastav Hg_{1-x}Cd_xTe materijala se određuje na osnovu izabranog spektralnog područja detekcije: od 8 do 14 μm. Na osnovu jed. (1. 7) za sastav x=0.215 na 77 K vrednost

energetskog procepa je 0.107 eV. Navedenoj vrednosti energetskog procepa odgovara granična talasna dužina (prag osetljivosti) na 77 K od 11.5 μm .

Epitaksijalni sloj $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sastava $x \sim 0.20$ će biti realizovan rastom iz tečne faze (rastvora Cd i Hg u Te), biće n tipa, debljine dvadesetak mikrometara. p^+ oblast će biti formirana termičkom difuzijom zlata. Šematski prikaz ove diodne strukture je dat na Sl. 1. 7.

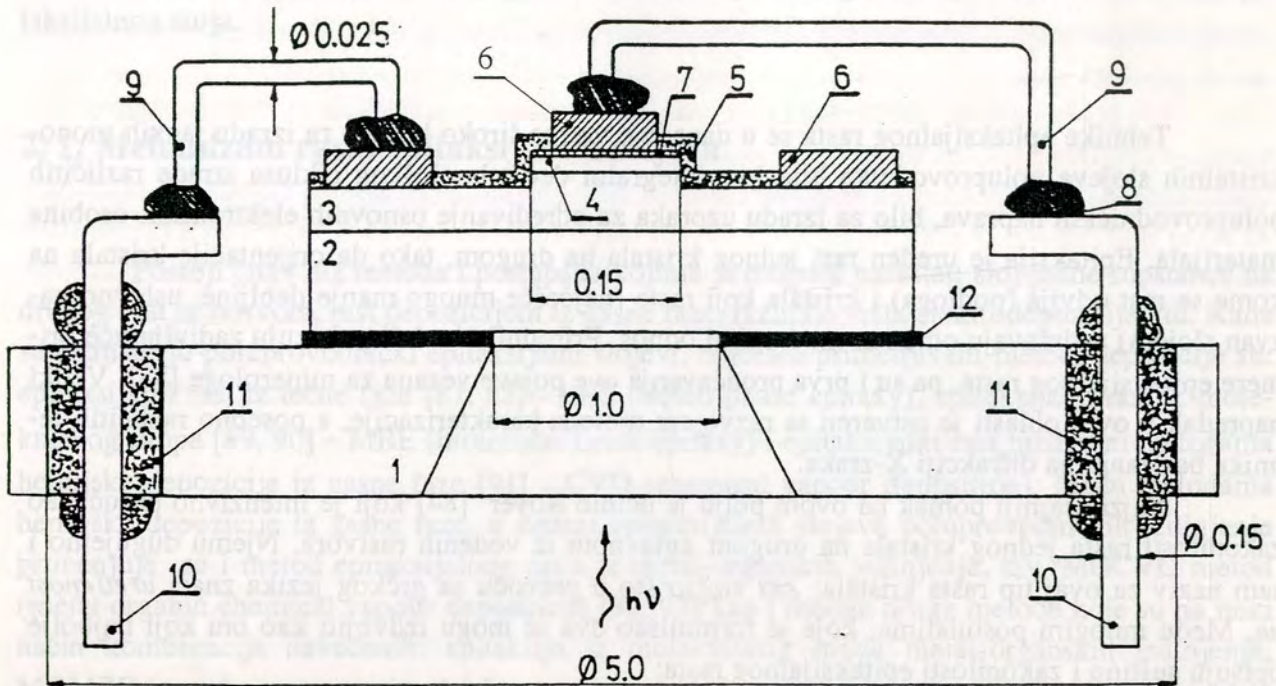
Sledeći kriterijum po važnosti za projektovanje parametara materijala fotodetektora je određivanje željenog nivoa proizvoda R_0A koji svojom vrednošću direktno utiče na detektivnost detektora, jed. (1. 5). Da bi se u ovom spektralnom području dobili kvalitetni fotodetektor čija je detektivnost na 77 K ograničena zračenjem pozadine (BLIP režim rada) potrebno je da $R_0A \geq 10 \Omega\text{cm}^2$ [20, 24, 78, 79]. U navedenoj literaturi postoji detaljan proračun zavisnosti vrednosti ovog proizvoda od koncentracije u baznoj oblasti za različite tipove dioda, pa i za p^+ -n tip prikazan na Sl. 1. 7. Ovde treba reći da su svi proračuni dati u literaturi rađeni za "skokovite" p-n spojeve. S obzirom da će u predloženoj konfiguraciji p^+ oblast biti ostvarena difuzijom zlata, ovaj poluprovodnički spoj ne spada u kategoriju "skokovitih". Za $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sastava $x \sim 0.20$, je potrebno da koncentracija nosilaca naelektrisanja u baznoj oblasti (epitaksijalnom sloju $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$) bude $n \leq 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ da bi se ispunio zahtev za traženom vrednošću R_0A fotodiodnog proizvoda.

Epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te koji rastu metodom epitaksijalnog rasta iz rastvora bogatih telurom su uvek p-tipa. Da bi se ovakvi slojevi konvertovali u zahtevane slojeve n tipa potrebno ih je podvrgnuti dodatnom tehnološkom postupku niskotemperaturnog izotermnog odgravanja u pari Hg. Razlozi da se opredelimo za ovakvu strukturu a ne npr. strukturu n^+ -p u kojoj bi se narasli epitaksijalni sloj mogao koristiti odmah, su višestruki.

Pre svega, p-tip (Hg, Cd)Te ima veliku slojnu otpornost zbog male pokretljivosti nosilaca naelektrisanja - šupljina [60, 66, 80]. Ova pojava se može otkloniti povećanjem kontaktne površine na p tipu. U ovom dizajnu sa prosvetljavanjem kroz podlogu, kontakt na p^+ oblasti u praktičnoj realizaciji može biti jednak aktivnoj površini diode. Ovako velika kontaktna površina ne samo da utiče na smanjenje serijske otpornosti diode, već omogućava da kroz diodu postoji dvostruki prolaz upadnog zračenja posle njegove refleksije na kontaktnoj površini p^+ oblasti. Ova pojava povećava stepen iskorišćenja upadnog zračenja, odnosno, povećava kvantnu efikasnost fotodiode.

Pri površinskoj zaštiti fotodiode, na površini p-tipa (Hg, Cd)Te lako dolazi do inverzije što ne važi za n-tip. Rezultat je da je šantirajuća površinska provodnost za p-n strukture sa slabo dopiranom n-oblašću i jako dopiranom p-oblašću manja od one za diode n-p tipa. Ovo je i eksperimentalno potvrđeno [81,82] pri čemu je rađeno na fotodiodama sa dvostrukim hetero spojem koje su u potpunosti bile realizovane procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze. U navedenoj literaturi je takođe eksperimentalno utvrđeno da p-n strukture imaju veće vrednosti proizvoda R_0A , odnosno bolje detektivnosti.

Kao što se sa priložene skice vidi (Sl. 1. 7), fotodiode su realizovane u "meza" konfiguraciji, aktivna oblast je bila kvadratnog oblika površine $2.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.



Sl. 1. 7. Šematski prikaz fotonaponskog (Hg,Cd)Te detektora sa prosvetljavanjem kroz podlogu. Detektor je prikazan montiran na kovarno kućište (1) koje se direktno montira na hladan prst Dewar-ovog suda. Sa (2) je označena podloga CdTe na kojoj raste epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te n-tipa (3), (4) je sloj p-tipa dobijen difuzijom Au u epitaksijalnom sloju. (5) je pasivacioni sloj ZnS. (6) je elektrolitički deponovan In a (7) je sloj Au dobijen RF rasprašivanjem. Sa (8) je označen indijumski lem a (9) je zlatna provodna žica debljine 25 μm . (10) su bakarni provodnici fiksirani za kovarno kućište električno izolacionom pastom H70E ("Epo-tek") (11). (12) je provodna epoksidna pasta punjena srebrom H20E ("Epo-tek"). Navedene dimenzije su u milimetrima. Dioda je realizovana u tzv. "meza" konfiguraciji. Aktivna površina fotodiode je 150-150 μm^2 , a dimenzije gotovog elementa su 1.3-1.3 mm^2 .

Broj oznake	Opis materijala / sloja	Debljina / Dimenzija	Način obrade / primena
1	Kovarno kućište	$\varnothing 5.0$	Montira se na hladan prst Dewar-ovog suda
2	Podloga CdTe		Na kojoj raste epitaksijalni sloj
3	Epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te n-tipa		
4	Sloj p-tipa	0.15	Dobijen difuzijom Au u epitaksijalnom sloju
5	Pasivacioni sloj ZnS		
6	Elektrolitički deponovan In		
7	Sloj Au		Dobijen RF rasprašivanjem
8	Indijumski lem		
9	Zlatna provodna žica	debljine 25 μm	
10	Bakarni provodnici		Fiksirani za kovarno kućište električno izolacionom pastom H70E ("Epo-tek")
11	Epoksidna pasta punjena srebrom	$\varnothing 0.15$	H20E ("Epo-tek")
12	Provodna epoksidna pasta		

2. Osnovi epitaksijalnog rasta iz tečne faze

Tehnike epitaksijalnog rasta se u današnje vreme široko koriste za izradu tankih monokristalnih slojeva poluprovodnika bilo kao integralni deo tehnološkog ciklusa izrade različitih poluprovodničkih naprava, bilo za izradu uzoraka za određivanje osnovnih elektronskih osobina materijala. Epitaksija je uređen rast jednog kristala na drugom, tako da orijentacije kristala na kome se rast odvija (podloga) i kristala koji raste (najčešće mnogo manje debljine, uslovno nazvan slojem) zadržavaju određen međusobni odnos. Prirodni minerali pokazuju zadivljujuće primere epitaksijalnog rasta, pa su i prva proučavanja ove pojave vezana za minerologe [83]. Veliki napredak u ovoj oblasti je ostvaren sa razvojem metoda karakterizacije, a posebno različitih tehnika baziranih na difrakciji X-zraka.

Najznačajniji pomak na ovom polju je učinio Royer [84] koji je intenzivno proučavao zakonitosti rasta jednog kristala na drugom uglavnom iz vodenih rastvora. Njemu dugujemo i sam naziv za ovaj tip rasta kristala: *επιταξιοσ* što u prevodu sa grčkog jezika znači *uređenost na*. Među mnogim postulatima, koje je formulisao dva se mogu izdvojiti kao oni koji najbolje opisuju suštinu i zakonitosti epitaksijalnog rasta:

- Mora postojati podudarnost simetrije kristalnih ravni podloge i sloja.
- Nesaglasnost između veličine rastojanja paralelnih atomskih slojeva u kristalnim ravnima podloge i sloja na granici mora biti manja od granične vrednosti koja maksimalno može biti oko 15%.

Normalno se podrazumeva da se terminom epitaksijalni rast iz tečne faze označava rast epitaksijalnih slojeva iz rastvora na povišenim temperaturama. Teško je odrediti začetnika ove tehnike epitaksijalnog rasta, ali je danas opšte prihvaćeno da je to Nelson (1963. godina) [85].

U zavisnosti od hemijske prirode, tipa i vrednosti parametra kristalne rešetke za kristal podloge i kristal koji raste (sloj) postoje različite vrste epitaksije [86] navedene u tabeli T. 2. 1.

T. 2. 1. Tipovi epitaksijalnog rasta.

tip	sastav sloj/podloga	kristalna struktura	nesaglasnost rešetke	nesaglasnost koef. term. širenja	defekti koji su posledica epi.rasta	primeri
prava homoepitaksija	A/A, AB/AB, ABC/ABC	ista " "	ne postoji " "	ne postoji " "	ne " "	Si/Si, GaAs/GaAs, Pb _{1-x} Sn _x Te/Pb _{1-x} Sn _x Te
pseudo homoepitaksija	A/A ^B A ^B /A A ^B /A ^C	ista " "	minimalna " "	zanemarljiva " "	ne malo "	čist Si/dopiran Si, dopiran Si/čist Si, P u Si/B u Si
prava heteroepitaksija (hemijska) (kristalografska)	A/B A/B	ista različita	obično značajna	obično značajan	da	Ge/GaAs, ZnS/GaAs ZnSe/MgAl ₂ O ₄ Si/Al ₂ O ₃ , CdTe/Al ₂ O ₃
pseudo heteroepitaksija	AB/AC AB/BD ABC/AB ABCD/AD	obično ista	obično može biti značajna	postoji, ali nije znatan	da	GaP/GaAs Ga _y Al _{1-x} As/GaAs Hg _{1-x} Cd _x Te/CdTe InGaAsP/InP

U ovoj tabeli velikim slovima su označeni različiti hemijski elementi, a navedeni primeri su kombinacije značajne za primenu u optoelektronici. U primeru je uvek prvo naveden kristal epitaksijalnog sloja.

2. 1. Mehanizam rasta epitaksijalnih slojeva

Postoji čitav niz metoda i postupaka kojima je moguće narastati sloj jedne supstance na drugoj: rast iz rastvora, rast depozicijom iz gasne faze, različite vrsta elektrodepozicija, itd. Kada se razmatraju poluprovodnički epitaksijalni slojevi, najčešće primenjivani metodi depozicije su: epitaksijalni rast iz tečne faze [87, 88] - LPE (liquid phase epitaxy), epitaksijalni rast iz molekulskog snopa [89, 90] - MBE (molecular beam epitaxy) i epitaksijalni rast različitim metodama hemijske depozicije iz gasne faze [91] - CVD (chemical vapour deposition). Među metodama hemijske depozicije iz gasne faze, u sintezi epitaksijalnih slojeva poluprovodničkih jedinjenja primenjuje se i metod epitaksijalnog rasta iz metal-organskih jedinjenja, tzv. MOCVD metod (metal organic chemical vapour deposition) [92, 93] kao i mnoge druge metode koje su na neki način kombinacija navedenih: epitaksija iz molekulskog snopa metal-organskih jedinjenja, MOMBE (metal organic molecular beam epitaxy) [94], različite metode za koje energetski izvor dekompozicije metal-organskih jedinjenja nije termička energija već energija fotona [95] npr.

Epitaksijalni rast se sastoji u prispeću pokretnih jedinica rasta na površinu podloge (substrata) gde nalaze pogodno mesto za ugradnju. Mehanizmi rasta epitaksijalnih slojeva se klasifikuju prema načinu na koji se jedinice rasta uređuju u veće agregate i ugrađuju [96-98]. Postoje dva osnovna mehanizma rasta epitaksijalnih slojeva:

1. Monoslojna nukleacija, Frank-van der Merwe-ov mehanizam.
2. Višeslojna nukleacija, Volmer-Weber-ov mehanizam.

Monoslojna nukleacija se javlja kada atomi u osnovnim jedinicama rasta ostvaruju mnogo čvršće veze sa podlogom nego međusobno. Atomi na površini podloge formiraju ostrva debljine jednog monosloja, koja vremenom počinju da prepokrivaju sve veći i veći deo površine podloge, dok je u potpunosti ne prekriju. Tada se na površini monosloja formiraju nova monoslojna ostrva koja vremenom izgrađuju drugi monosloj i narastanje se tako nastavlja do ukupne debljine sloja.

Frank i van der Merwe su u svojim radovima iz 1949. godine razmatrali ovaj mehanizam rasta epitaksijalnih slojeva, i prvi ukazali na postojanje tzv. elastično deformisanog ili *pseudomorfno*g sloja. Naime, kada je reč o epitaksijalnom rastu uvek se razmatra i parametar *nesaglasnosti* kristalne rešetke podloge (za koju je vrednost inter-atomskog rastojanja u ravni rasta označena sa a) i kristalne rešetke sloja (za koju je vrednost inter-atomskog rastojanja u ravni rasta, određena za masivan kristal, označena sa b). Ova veličina se obično izražava u procentima i data je kao:

$$m = (b - a) \cdot 100 / a \quad (\%) \quad (2. 1)$$

Utvrđeno je da je energetski najpovoljnije da epitaksijalni monosloj u potpunosti produžava kristalnu rešetku podloge, pod uslovom da je nesaglasnost kristalnih rešetaka definisana u (2. 1) manja od neke granične vrednosti. Danas je poznato da se elastično deformisani ili pseudomo-

rfni monoslojevi formiraju pri vrednostima m nižim do 15 %, dok se pri većim nesaglasnostima rešetke pseudomorfnii slojevi uopšte ne stvaraju, već sloj odmah raste sa sopstvenim periodom rešetke. Tačna vrednost nesaglasnosti rešetke podloge i sloja zavisi od svake pojedinačne kombinacije podloga-sloj.

Jednom kada je pseudomorfnii monosloj formiran, nastavlja se sa rastom sukcesivnih pseudomorfnih slojeva na njegovoj površini. Ovo ima za rezultat stvaranje pseudomorfne trodimenzionalne strukture sloja, u kojoj se atomske ravni paralelne podlozi u potpunosti poklapaju sa ravni podloge, ali je njihovo međusobno rastojanje različito od konstante rešetke za dati materijal sloja i promenjeno na takav način da atomska zapremina ostaje aproksimativno konstantna. Tako su za pozitivne vrednosti nesaglasnosti rešetke ($m > 0$) atomske ravni sabijene, a njihovo rastojanje normalno na pravac rasta je povećano, u odnosu na vrednosti za normalan, nenapregnut monokristal sloja. Na ovaj način elastično deformisan sloj je stabilan samo dok ne dostigne neku kritičnu debljinu - h_c . Prema [99] aproksimativan izraz za procenu kritične debljine je:

$$h_c = 50\bar{b} / m, \quad (2. 2)$$

gde je \bar{b} ivična komponenta Burgersovog vektora dislokacije nepodudaranja, a vrednost m je data u (2. 1). Ovo je izraz koji tačno procenjuje vrednost kritične debljine za $m < 5\%$.

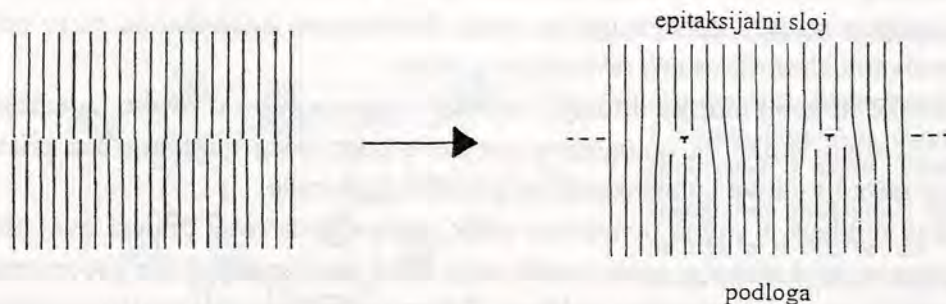
Postojanje elastično deformisanog pseudomorfnog sloja pri epitaksijalnom rastu poluprovodnika, omogućilo je razvoj čitave jedne oblasti iženjeringa energetskog procepa [71, 69, 100]. Elastično naprezanje skoncentrisano u epitaksijalnom sloju menja vrednost energetskog procepa [101]. S obzirom na debljinu slojeva u super-rešetkama (desetak nanometara), epitaksijalni slojevi koji čine ove strukture su tanji od kritične debljine i kao takvi slobodni od dislokacija nepodudaranja čije prisustvo degradira karakteristike optoelektronskih naprava [102].

Koncept *dislokacija nepodudaranja* su uveli Frank i van der Merwe [97, 98] da bi objasnili na koji način se pseudomorfnii sloj, kada preraste kritičnu debljinu, transformiše u sloj sa kristalnom rešetkom koju bi materijal sloja imao u stanju masivnog monokristala. Ova transformacija epitaksijalnog sloja ka normalnom rastojanju međuatomskih ravni, dovodi do nepodudaranja atomskih ravni u sloju i podlozi. Nepodudarnost nije ravnomerno raspoređena po čitavoj međupovršini rasta, već je energetski povoljnije da bude skoncentrisana u pojedinim oblastima između kojih će postojati potpuna podudarnost atomskih ravni sloja i podloge. Ova situacija je šematski prikazana na Sl. 2. 1. Oblasti nepodudaranja su slične ivičnim dislokacijama tako da se elastično naprezanje iz pseudomorfnog sloja, kada dostigne kritičnu debljinu, efektivno "skida" plastičnim deformisanjem epitaksijalnog sloja koje se ogleda u pojavi površinske mreže ivičnih dislokacija. Da bi se prilagodile dvodimenzionalne nesaglasnosti parametara podloge i epitaksijalnog sloja na međupovršini rasta se formira pseudomorfnii sloj sa normalnim parametrom rešetke i dvodimenzionalna mreža ivičnih dislokacija. Ako se sloj u početnim fazama rasta stvara bez pojave pseudomorfnog sloja, tj. odmah raste sa prirodnim rastojanjem atomskih ravni, površinska mreža dislokacija nepodudaranja se formira na samoj granici podloga/sloj. Što je nesaglasnost parametara kristalografskih rešetki veća, bliže su dislokacije nepodudaranja. Rastojanje S između susednih dislokacija nepodudaranja je:

$$S = ab / (b-a) = 100b / m \quad (2. 3)$$

Koncept da je elastično deformisan pseudomorfnii sloj konfiguracija sa minimumom

energije do kritične debljine sloja, i da je nestabilna kada se ta debljina prevaziđe, ne znači da će deblji sloj biti plastično deformisan. Mora postojati mehanizam kojim se generišu dislokacije nepodudaranja, a on zavisi kako od osobina samog materijala tako i od uslova epitaksijalnog rasta. Stoga jed. (2. 2.) ponekada odstupa od eksperimentalnih činjenica.



Sl. 2. 1. Stvaranje dislokacija nepodudaranja preraspodelom elastičnih naprezanja na međupovršini rasta između sloja i podloge za koje je vrednost nesaglasnosti parametara rešetke oko 11%.

Višeslojni rast se javlja u slučaju kada se osnovne jedinice rasta kondenzuju na površini podloge u vidu višeslojnih trodimenzionalnih ostrvaca čija se veličina povećava sa vremenom sve do momenta dok se susedna ostrvca ne dodirnu i srastu, formirajući kontinualni sloj. Ovakav način rasta epitaksijalnih slojeva se naziva *Volmer-Weber* mehanizam. Javlja se kada je međusobna veza osnovnih jedinica rasta čvršća nego njihova veza sa podlogom.

Klasičan termodinamički pristup opisa ovog tipa nukleacije se sastoji u razmatranju nukleacije iz gasovite faze. Energija nastalog nukleusa je zbir njegove zapreminske i energije novoformirane površine, koja uključuje i površinsku energiju granice rasta. Energija nukleusa na površini rasta se poredi sa njegovom zapreminskom energijom u gasovitoj fazi. Zapreminska energija nukleusa se smanjuje kondenzacijom i ovo smanjenje je proporcionalno zapremini nukleusa. Površinska energija se povećava sa povećanjem dimenzije nukleusa i proporcionalna je, za dati oblik nukleusa, kvadratu karakteristične linearne dimenzije nukleusa. Za nukleuse malih dimenzija ukupna energija pri kondenzaciji se povećava zbog dominantnog uticaja komponente površinske energije i stoga isuviše mali nukleusi nisu stabilni i isparavaju. Kada veličina nukleusa prevaziđe neku kritičnu, nukleacija na površini dovodi do smanjenja ukupne energije sistema i stoga su svi kondenzovani nukleusi sa dimenzijom većom od kritične stabilni i nastavlja da rastu dodavanjem novih osnovnih jedinica rasta. Površinska energija granice rasta je važan faktor koji određuje lakoću nukleacije na podlogama različite orijentacije. Dimenzija kritičnog nukleusa će rasti sa porastom površinske energije granice podloga-sloj, tako da su orijentacije kristala sa nižim vrednostima površinske energije favorizovane u smislu da su nastali nukleusi na ovim površinama stabilni i da je njihov rast brži u odnosu na nukleuse sa većom vrednošću površinske energije granice. Ravnotežni oblik nukleusa će biti određen promenom površinske energije sa kristalografskom orijentacijom površine, tako da je nukleus ograničen kristalnim ravnima najmanje površinske energije.

Na ovaj način energetski je povoljnije za nukleuse datog oblika i orijentacije u odnosu na podlogu da se stvaraju i da njihov broj po jedinici površine raste, dok se ne dostigne stupanj u kome postaje energetski povoljnije da nove jedinice rasta počinju da se kondenzuju na površini već postojećih nukleusa nego da formira nove nukleuse na površini supstrata. Rezultat je da po-

stoji neka granična gustina zasićenja nukleusa posle čijeg dostizanja nukleusi povećavaju svoje dimenzije i ne stvaraju se novi.

Rast nukleusa na ovom stadijumu se odvija bez promene njihovog oblika sve do momenta dok oni ne postanu dovoljno veliki da počnu da se dodiruju. Novoformirani nukleus, nastao dodirivanjem dva manja, na ovom stadijumu rasta ne poseduje ravnotežni oblik. Ravnotežni oblik ovog "ujedinjenog" nukleusa se postiže na jedan od dva načina:

1. Pridolazeće jedinice rasta se kondenzuju na ovako formiranom nukleusu na takav način da se formira uvećan nukleus ili ostrvo ravnotežnog oblika.
2. Brzina površinske ili zapreminske difuzije osnovnih jedinica rasta u ovako "ujedinjenom" nukleusu je dovoljno velika da omogućava promenu postojećeg nukleusa bez pristizanja novih jedinica rasta i njihove kondenzacije na površini koja raste.

Jednom kad nukleus postigne ravnotežni oblik, nastavlja da raste prateći ovaj oblik do momenta dok se ponovo ne dodirne sa novim nuklusom, kada ponovo započinje proces restauracije ravnotežnog oblika za ovako povećan nukleus. Sukcesivnim ukрупnjavanjem nukleusa ravnotežnog oblika, smanjuje se dužina kristalografske granice i na nekom stadijumu ona može sasvim da se izgubi. Ujedinjavanjem velikog broja nukleusa ravnotežnog oblika može se stvoriti i neki oblik ravnomerne "mrežaste" strukture sloja, po čitavoj površini supstrata. U sledećim fazama rasta, moguće je da se šupljine u strukturi popune i da se ostvari kontinualan sloj. Minimalna debljina sloja pri kojoj on postaje kontinualan zavisi od same prirode kombinacije podloga/sloj kao i od parametara procesa kao što su temperatura podloge i brzina depozicije.

Ako je nesaglasnost parametara rešetke podloge i sloja dovoljno mala, mali nuklusi nastali u prvim fazama rasta mogu biti elastično deformisani stvarajući neku vrstu pseudomorfno sloja. Kada debljina nukleusa prevaziđe kritičnu, plastična deformacija nukleusa je vrlo lak proces u ovom slučaju jer se dilokacije nepodudaranja mogu lako kretati ka granicama ostrva. Rezultat je da je ostrvo slobodno da se širi ili skuplja paralelno površini podloge po potrebi i da na taj način poprima ravnotežno rastojanje kristalne rešetke. U stvarnosti ovaj mehanizam rasta je zastupljen kada je nesaglasnost parametara rešetke podloge i sloja velika (pet ili više procenata) tako da nukleusi imaju sopstveni parametar rešetke od samog početka ili posle malog porasta veličine (visine), tako da se pseudomorfni rast i ne opaža.

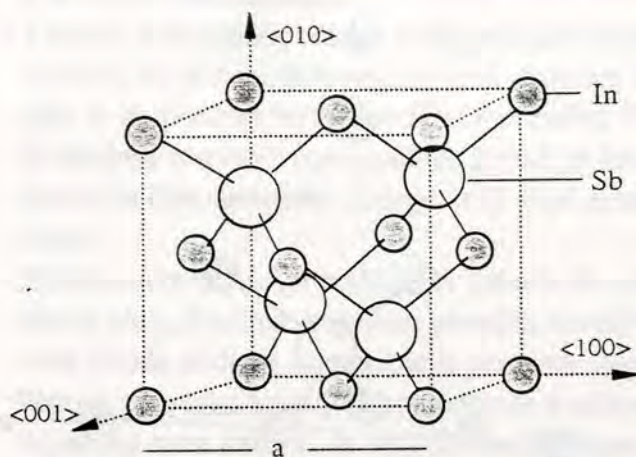
2. 2. Kristalna struktura InSb i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ i izbor podloge za epitaksijalni rast slojeva ovih poluprovodnika

InSb kao tipičan predstavnik III-V poluprovodničkih jedinjenja i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, čvrsti rastvor supstitucije između HgTe i CdTe , II-VI poluprovodničkih jedinjenja, imaju kristalografsku strukturu ZnS (sfalerita). Strukturu sfalerita ima i CdTe koji će se koristiti kao podloga za epitaksijalni rast $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Ova struktura pripada heksatetraedarskom kristalografskom kubnom sistemu, čija je oznaka prostorne grupe $F\bar{4}3m$. Formula simetrije ove kristalne strukture, $3L^24L^36P$, ukazuje na postojanje tri ose simetrije drugog reda, četiri ose simetrije trećeg reda i šest ravni simetrije [66, 103].

Kristalna rešetka sfalerita se može predstaviti kao da je izgrađena od dve površinski centrirane kubne (PCK) rešetke koje su pomerene jedna u odnosu na drugu za četvrtinu prostorne dijagonale. U čvorovima jedne od PCK kristalnih rešetki, nalaze se atomi jedne vrste (npr. In u

InSb ili Te u $Hg_{1-x}Cd_xTe$), a u čvorovima druge nalaze se atomi druge vrste: Sb za InSb ili Cd i Hg za $Hg_{1-x}Cd_xTe$ nasumično raspoređeni, ali sa konstantnim atomskim odnosom $(1-x)/x$. Na Sl. 2. 2. je šematski prikazan izgled kubne elementarne ćelije InSb-a.

Na Sl. 2. 3. je model ravni (110), koja je u strukturi sfalerita i prirodna ravan cepanja kristala, i kristalografske ravni (111) orijentacije na kojoj će narastati epitaksijalni slojevi.



Sl. 2. 2. Kubna elementarna ćelija rešetke sfalerita na primeru InSb-a. Atomi In i Sb su različito osenčeni. Elementarna kubna ćelija sadrži 8 atoma. Primitivna ćelija (nije označena na slici) sadrži 2 atoma. Prostorna grupa ove kristalografske strukture je $F\bar{4}3m$, a formula simetrije je $3L^24L^36P$. Sa "a" je označen parametar kristalografske rešetke InSb.

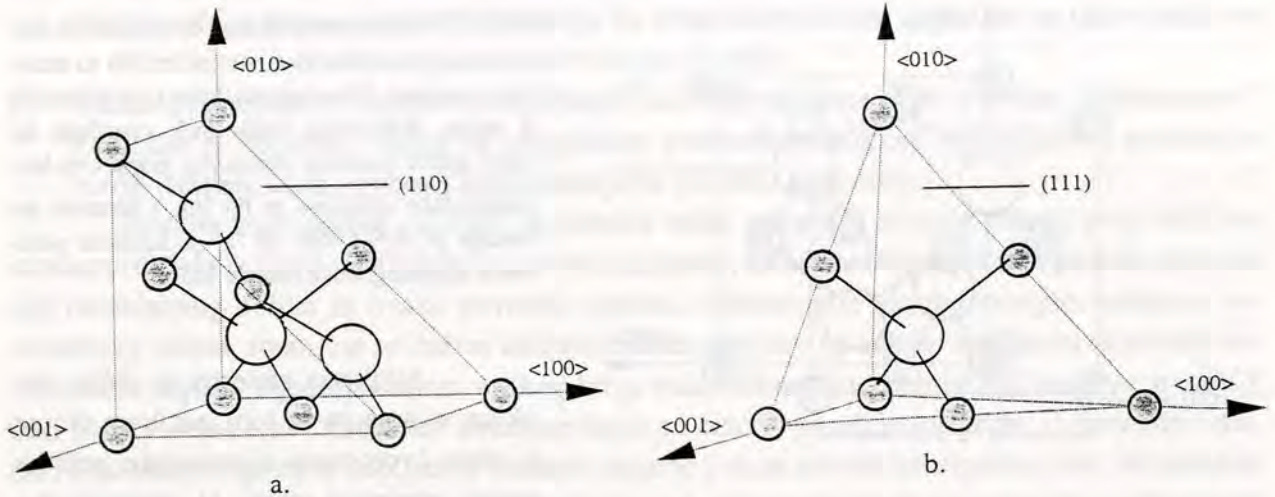
Struktura sfalerita je slična strukturi dijamanta sa tom razlikom što se u svim čvorovima dijamantske rešetke nalaze istoimeni atomi. U strukturi sfalerita svaki atom u čvoru rešetke je okružen sa četiri atoma druge vrste kao prvim susedima. Prvi susedi se nalaze na rastojanju $\sqrt{3}/4a$ u temenima pravilnog tetraedra tako da je koordinacioni broj 4. Susedi drugog reda se nalaze na rastojanju $\sqrt{2}/2a$, ima ih 12 i iste su vrste kao atom od koga smo počeli razmatranje. Sa Sl. 2. 2. se vidi da je veza između susednih raznoimenih atoma usmerena u pravcu $\langle 111 \rangle$, najbliži istoimeni atomi se nalaze u pravcu $\langle 110 \rangle$ a kristalografski pravac $\langle 100 \rangle$ se poklapa sa ivicama elementarne ćelije.

Struktura sfalerita nema centar simetrije i direktna posledica te činjenice je da pravci $\langle 111 \rangle$ i $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ obrazuju polarne ose, pa shodno tome postoji kvalitativna razlika između pravaca $[111]$ i $[\bar{1} \bar{1} \bar{1}]$. Pojava polarnosti duž ovih pravaca dovodi do pojave da se ravni $\{111\}$ i $\{\bar{1} \bar{1} \bar{1}\}$ razlikuju. Kao što se sa šematskog prikaza na Sl. 2. 3. vidi grupa $\{111\}$ ravni se sastoji samo od jedne vrste atoma. U slučaju InSb-a svaka iz grupe $\{\bar{1} \bar{1} \bar{1}\}$ ravni je izgrađena od atoma Sb koji sa kristalom stvara tri veze, pa su shodno tome i tri elektrona od ukupno pet valentnih, vezani u toj hemijskoj vezi. Dva preostala elektrona čine nezasićen elektronski par i uslovljavaju povećanu hemijsku aktivnost u reakcijama sa oksidacionim sredstvima (elektrofilnim agensima) ovog tipa ravni. Ova ravan će se u daljnjem tekstu označavati sa Sb(111). Ravan (111) je izgrađena od atoma In koji za svoju vezu sa kristalom angažuju sva tri valentna elektrona i ova ravan, koja će se obeležavati sa In(111), je manje hemijski aktivna.

Sve rečeno odnosi se i na CdTe i čvrsti supstitucijski rastvor $Hg_{1-x}Cd_xTe$. U ovom slučaju (111) ravni čine atomi Cd (u CdTe) odnosno nasumično raspoređeni atomi Hg i Cd u slučaju $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Kristalne ravni (111) i $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ u ovim strukturama je moguće u principu razlikovati na osnovu analize difraktograma X zraka. Apsolutno određena orijentacija na ovaj način se povezuje sa ponašanjem ovih ravni pri hemijskom nagrizanju [104-106], bilo da se posmatra karakterističan oblik jamica nagrizanja bilo da se prati njihova pojava ili odsustvo pri nagrizanju u specifičnim rastvorima.

Razlika u prirodi $\{111\}$ ravni, koje su izgrađene od samo jedne ili druge grupe atoma je evidentna i ispoljava se npr. pri anodnoj oksidaciji [107] gde brzina narastanja oksida, pri svim ostalim istovetnim uslovima, zavisi od orijentacije konkretne ravni. Takođe se razlikuje i brzina

adsorbicije i količina metalnih jona [108] pa čak i dubina povređenog sloja monokristala pri mehaničkom poliranju [109]. Masivni monokristali koji otpočinju rast na klicama ovih orijentacija imaju različite količine defekata rasta [110]. Morfologija epitaksijalnih slojeva se bitno razlikuje u zavisnosti od orijentacije [112] pa i optoelektronske komponente realizovane na monokristalima jedne od navedenih orijentacija imaju različite karakteristike [206, 111].



SL. 2. 3. a. Prikaz (110) ravni u kristalografskoj strukturi sfalerita. Ova ravan je izgrađena od podjednagog broja raznoimenih atoma i predstavlja prirodnu ravan cepanja u ovoj strukturi. **b.** Prikaz (111) ravni u strukturi sfalerita. Ova ravan sadrži samo istoimene atome.

Prirodna ravan cepanja u strukturi sfalerita je $\{110\}$. Kao što se vidi sa Sl. 2. 3. a, ova ravan je izgrađena od podjednagog broja katjona i anjona i stoga za razdvajanje ovakve dve ravni nije potrebno uložiti dodatni rad za nadvladavanje kulonovskih sila elektrostatičkog privlačenja. U strukturi dijamanta, gde se u svim čvorovima rešetke nalaze samo istoimeni atomi, prirodna ravan cepanja je ravan $\{111\}$ kao najgušće pakovana ravan u strukturi. U strukturi sfalerita postoji jako elektrostatičko privlačenje među ravnima $\{111\}$ grupe i samo jedinjenja u kojima je stepen jonske veze dovoljno mali pokazuju cepanje i po ovom tipu ravni (InSb, npr).

Kvalitet epitaksijalnih slojeva je određen čitavim nizom faktora među kojima su oni vezani za podlogu od presudne važnosti. U narednom izlaganju navešće se neke od ovih karakteristika, vodeći računa i o primeni realizovanih epitaksijalnih struktura za izradu optoelektronskih komponenti [113-115]:

- Nesaglasnost parametara rešetke, izražena jed. (2. 1), mora imati što manju vrednost. Podrazumeva se da i podloga i sloj imaju isti tip kristalografske rešetke.
- Potrebno je da hemijski sastav podloge bude kompatibilan sa sastavom epitaksijalnog sloja u električnom smislu: podloga ne sme sadržavati hemijske vrste koje su električno aktivne primese u epitaksijalnom sloju. Temperatura epitaksijalnog rasta je obično dovoljno visoka da se ne mogu zanemariti procesi difuzije na granici podloga-rastući epitaksijalni sloj.
- Strukturna savršenost podloge mora biti na visokom nivou. Podloga često ne predstavlja aktivnu oblast realizovane optoelektronske komponente, ali nesavršenosti podloge utiču na vrstu i broj nesavršenosti u epitaksijalnom sloju i na taj način posredno i na karakteristike realizovane komponente [113, 114, 116].
- Koeficijent termičkog širenja podloge i sloja mora biti što približniji kako se pri hlađenju naraslog sloja od temperature rasta (za razmatrane epitaksijalne parove u ovom radu to je te-

temperatura od 400-500 °C) do sobne temperature ne bi uvodila dodatna naprezanja u epitaksijalni sloj. U ovom konkretnom slučaju mora se razmatrati i hlađenje IC detektora od sobne (300 K) do radne (77 K) temperature.

- Koeficijent termičke provodnosti mora biti reda veličine pedesetak $\text{mWK}^{-1}\text{cm}^{-1}$ i veći jer, kao što je već naglašeno, ovi detektori rade na niskim temperaturama i potrebno je obezbediti dovoljno brzo hlađenje.
- Tvrdća materijala podloge i njegova rastvorljivost u vodi su karakteristike podloge vezane direktno za procesiranje realizovanih struktura u cilju realizacije aktivne komponente. Poželjno je da podloga bude dovoljno mehanički čvrsta kako bi se lakše manipuliralo sa njom. Kriterijum rastvorljivosti podloge u vodi je neophodno uvesti s obzirom na niz tehnoloških operacija (npr. poliranje, pranje, itd.) koje je potrebno primeniti pri izradi detektorskog elementa.
- Temperatura topljenja podloge bi trebalo da bude znatno viša od temperature rasta epitaksijalnog sloja. Podloge koje nisu termički dovoljno postojane na temperaturama epitaksijalnog rasta uvode dodatne komplikacije pri rastu slojeva (npr. potreba za održavanjem određenog napona pare lako isparljive komponente u radnom prostoru, ili nagrizanje podloge pre epitaksijalnog rasta kako bi se uklonio deo podloge koji je pretrpeo termičku dekompoziciju, ili rast tzv. bafer slojeva koji su po svom sastavu identični podlozi, itd.).
- Ako se prosvetljavanje IC detektora obavlja kroz podlogu (slučaj koji je predmet ovog rada) ona mora biti transmitsivna u određenom talasnom području.

Iz razmatranja predložene strukture InSb fotonaponskog detektora u prvom poglavlju ovog rada, prirodan izbor podloge je monokristal InSb. Ovaj monokristal se može sintetizovati sa vrlo visokim stepenom strukturne savršenosti [117]. Ovo je primer pseudo homoepitaksijalnog rasta (T. 2. 1).

CdTe je prihvatljiv izbor podloge za epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te (primer pseudoheteroepitaksijalnog rasta prema T. 2. 1). Nesaglasnost parametra rešetke CdTe i epitaksijalnog sloja $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ je 0.25 % računato na sobnoj temperaturi, što je dovoljno da dovede do stvaranja velike gustine dislokacija nepodudaranja koje često nisu skoncentrisane samo na granici podloga/sloj [119] a svojim prisustvom pogubno utiču na kvalitet realizovanih komponenti [120]. Podloge CdTe dobijene iz masivnih monokristala imaju još čitav niz nedostataka: to je vrlo mek materijal (tvrdća mu je po Knoop-u 56 kg/mm²), teško se dobijaju monokristali velike površine, a i vrlo je skup. Sa stanovišta strukturne savršenosti defekti u ovom monokristalu koji se vrlo teško otklanjaju u savremenim metodama rasta su [121, 122]: blizanci, subgranice i pojava precipitata telura. Gustina dislokacija je relativno visoka: 10^5 cm^{-2} . Utvrđeno je da monokristali sadrže relativno visok nivo primesa kao što su: K, Na i Cu (u količinama od 0.1 do 0.5ppm) [123]. Ovo su sve primese sa visokim vrednostima koeficijentata difuzije na temperaturama epitaksijalnog rasta tako da se svojom preraspodelom u toku rasta ugrađuju u sloj i uvode dopunska primesna stanja u epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te [124].

Kao što se vidi, CdTe nije idealan izbor epitaksijalne podloge za rast (Hg, Cd)Te. Bolja rešenja su hibridni supstrati [125] ili monokristalne podloge tipa $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ i $\text{Cd}_{1-s}\text{Se}_s\text{Te}$ [126-128]. Hibridni supstrati se sastoje iz podloge, npr. safira ili Si, na kojoj se nekom od tehnika epitaksijalnog rasta (najčešće MOCVD, jer ona omogućava postizanje velikih presićenja koja je potrebno ostvariti pri pravom heteroepitaksijalnom rastu) narasta sloj CdTe. Ovakva kombinacija predstavlja podlogu za dalji epitaksijalni rast slojeva na kojima se realizuju IC detektori [129-131]. Hibridni supstrati obično nisu transmitsivni u zahtevanom talasnom području (safir je transmitsivan samo u području od 3 do 5 μm), pa na njima nije moguće ostvariti prosvetljavanje

kroz podlogu. S druge strane, njihove osnovne prednosti su što su lakši za manipulaciju, dobijaju se u vidu podloga sa vrlo velikim površinama i pružaju mogućnost lakše integracije prateće elektronike.

Monokristalne podloge tipa (Cd, Zn)Te ili Cd(Se, Te) imaju čitav niz prednosti u odnosu na CdTe. Ovi monokristali se sintetizuju na isti način kao i monokristali CdTe [132, 133]. Mali dodatak Zn u monokristal CdTe, sa kojim gradi čvrsti supstitucijski rastvor, smanjuje gustinu dislokacija i subzrna. Ovi kristali imaju mnogo bolje mehaničke osobine, i što je najvažnije moguće je promenom sastava (veličina z je molski udeo ZnTe u $Cd_{1-z}Zn_zTe$ čvrstom rastvoru, a s je molski udeo CdSe u $Cd_{1-s}Se_sTe$) u ovim čvrstim rastvorima izabrati tako vrednost parametra rešetke podloge da se on u potpunosti poklapa sa parametrom rešetke sloja na određenoj temperaturi [134]. Osim toga, Zn i Se su izoelektronski elementi sa Cd, odnosno Te tako da ne deluju kao elektronski aktivne primese u CdTe i u epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te.

Uslov da je neslaganje parametara kristalografske rešetke jednako nuli za epitaksijalnu kombinaciju: $Cd_{1-z}Zn_zTe/Hg_{1-x}Cd_xTe$ glasi [118]:

$$z = (0.052 + 1.839 \cdot 10^{-5} \theta) (1-x), \quad (2.4)$$

gde je θ temperatura izražena u $^{\circ}C$. U ovom proračunu je pretpostavljeno da važi Vegard-ov zakon za vrednosti parametara rešetke ovih čvrstih rastvora. Konstante rešetke za CdTe i HgTe, kao i koeficijenti termičkog širenja su dati u T. 1. 2, a odgovarajuće veličine za ZnTe koje su uzete za proračun su: konstanta rešetke na 300 K 0.6481 nm i koeficijent termičkog širenja $8.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Da bi se odredio najpovoljniji sastav (Cd, Zn)Te podloge, treba odabrati temperaturu na kojoj je potrebno da nesaglasnost parametara rešetke bude jednaka 0. U radu [118] je razmatrana zavisnost naprezanja od temperature u oblasti elastične deformacije za $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.2$) i naprezanja na granici podloga-sloj, u zavisnosti od parametra nesaglasnosti i konstatovano da se najmanji broj defekata u sloju pojavljuje kada sloj raste na podlozi sa kojom ima nultu vrednost nesaglasnosti na temperaturi rasta. Pokazuje se da izbor temperature rasta za određivanje sastava iz (2. 4) ima dve prednosti:

- Znak nesaglasnosti parametara rešetke u ovoj kombinaciji se ne menja. Sloj je sve vreme napregnut na istezanje tako da u kompenzaciji nesaglasnosti rešetke učestvuje samo jedan tip 60° dislokacija nepodudaranja. Sistem ne doživljava uvođenje ili uklanjanje dislokacija suprotnog znaka.
- Svaka prodiruća dislokacija od podloge kroz epitaksijalni sloj, biva savijena na granici podloga/sloj zahvaljujući pojavi naprezanja usled pojave nesaglasnosti parametara rešetke za vreme hlađenja sloja. Na taj način se smanjuje gustina dislokacija u epitaksijalnom sloju i one bivaju skoncentrisane uz granicu podloga/sloj. Ovaj drugi razlog za izbor temperature epitaksijalnog rasta, ukazuje i na potrebu laganog hlađenja epitaksijalnih slojeva kako bi se smanjila gustina dislokacija koje prerastaju iz podloge.

Kada se na osnovu (2. 4) i za neku srednju temperaturu epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te iz Te rastvora odredi z , dobije se da je optimalna podloga za epitaksijalni rast $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ monokristalna podloga $Cd_{0.952}Zn_{0.048}Te$ ($z=0.048$).

Kada je reč o podlogama za epitaksijalni rast, važan element je i priprema podloge. Podloge za epitaksijalni rast se mogu pripremati in-situ i ex-situ. Epitaksijalni rast iz tečne faze omogućava samo ex-situ pripremu podloga, ako ne smatramo da je kratkotrajno nagrizanje podloge neposredno pred rast sloja neka vrsta pripreme na licu mesta. Međutim ovo nagrizanje nije uvek ostvarljivo. Inače, cilj svake pripreme podloge pred epitaksijalni rast je da se dobije visoko

uređena monokristalna površina koja je čista na atomskom nivou.

2. 3. Uslovi kristalizacije pri epitaksijalnom rastu iz tečne faze i formiranje grešaka u epitaksijalnim slojevima

Rast kristala iz rastvora je konsekutivan proces koji se sastoji iz sledećeg niza stupnjeva [135]:

- Transport jedinica rasta difuzijom kroz masu rastvora do površine rasta.
- Procesi na površini kristala kojima se jedinica rasta ugrađuje u kristalnu rešetku podloge. Ovim procesima je obuhvaćena adsorpcija, površinska difuzija, eventualna hemijska reakcija na površini, desorpcija, ugradnja jedinica rasta na energetski najpovoljnijim mestima, itd.
- Transport toplote kristalizacije kondukcijom od površine rasta. Pokazuje se da je ovaj stupanj značajan za rast kristala iz rastopa gde je protokom toplote prvenstveno određena brzina rasta. U slučaju rasta iz rastvora [136] rasipanje toplote kristalizacije se može zanemariti.

Sl. 2. 4. je šematski jednodimenzionalni prikaz koncentracionog profila $c(\xi, t)$ jedinica rasta u rastvoru. Sa $c(\xi, t=0)$ je obeležena koncentracija u rastvoru na početku rasta. ξ je rastojanje od površine podloge. Ako je difuziona dužina, data kao:

$$\sqrt{D_i \cdot t_g}, \quad (2. 5)$$

gde je D_i koeficijent difuzije jedinice rasta u rastvoru, koju prelazi jedinica rasta za vreme ukupnog trajanja procesa rasta (t_g), mnogo veća od debljine rastvora reč je o rastu iz *polubeskonačnog rastvora*. U tom slučaju na dovoljnoj udaljenosti od površine kristalizacije koncentracija je jednaka onoj na početku rasta. Na ovoj šemi (Sl. 2. 4) sa c^e je obeležena ravnotežna koncentracija, odnosno koncentracija koja odgovara rastvorljivosti jedinica rasta na temperaturi rasta epitaksijalnog sloja. Ova koncentracija se određuje iz ravnotežnog dijagrama stanja i funkcija je temperature kao i koncentracije drugih komponenata u rastvoru. S obzirom, da je u ovom šematskom prikazu početna koncentracija veća od ravnotežne, reč je o rastu iz *presičenog rastvora*.

Ako se ovaj problem razmatra kao problem snabdevanja i potražnje za jedinicama rasta, snabdevanje površine kristala jedinicama rasta difuzijom i konvekcijom u rastvoru mora biti izbalansirano brzinom njihove ugradnje u kristal. Od balansa brzina ova dva stupnja zavisi i odstupanje koncentracije jedinica rasta na površini od ravnotežne za temperaturu rasta. Najprostiji matematički izraz kojim se opisuju ova dva uzastopna stupnja (difuzija u rastvoru i reakcija ugradnje jedinica rasta na površini) je:

$$D_i \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = K [c(\xi=0, t) - c^e]^n, \quad (2. 6)$$

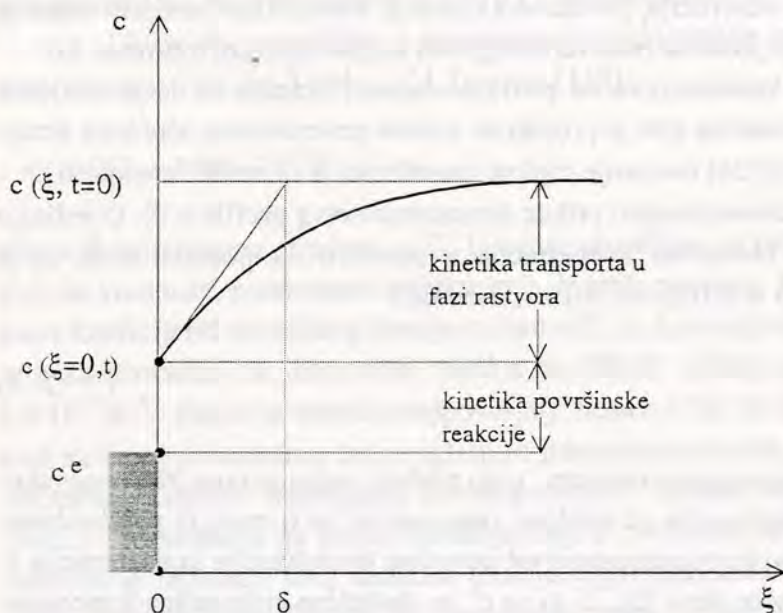
gde je n red reakcije, a K je konstanta brzine reakcije. D_i i K su, a priori, funkcije temperature i koncentracije svih vrsta u rastvoru. K obuhvata čitav niz parametara koji opisuju procese na površini kristala koji raste: adsorpciju i desorpciju, disocijaciju i hemijsku reakciju, nukleaciju, migraciju jedinica rasta po površini i njihovu ugradnju na energetski najpovoljnijim mestima rasta.

Ako je brzina površinske reakcije velika, $K \rightarrow \infty$, u tom slučaju koncentracija jedinica

rasta na površini je jednaka njihovoj ravnotežnoj koncentraciji na toj temperaturi: $c(\xi=0, t)=c^e$. U ovom slučaju brzinu kristalizacije određuje brzina transporta (difuzije) jedinica rasta u rastvoru kao spori stupanj. Sa druge strane, postoji i mogućnost da brzinu procesa određuje i brzina reakcije na površini kristala kao spori stupanj i tada $K \rightarrow 0$, a $c(\xi=0, t) \sim c(\xi, t=0)$.

Na Sl. 2. 4. su šematski prikazani i gradijenti koncentracije za ovu kristalizaciju u slučaju kada je brzina određena bilo brzinom difuzije u rastvoru ili pak površinskom reakcijom. Debljina graničnog sloja (δ) u stacionarnim uslovima, kada je difuzioni fluks, $F_d = D_i(\partial c / \partial \xi)_{\xi=0}$ za $\xi=0$ konstantan, data je kao [136]:

$$\delta = [c(\xi, t=0) - c(\xi=0, t)] / [D_i(\partial c / \partial \xi)_{\xi=0}]. \quad (2. 7)$$



Sl. 2. 4. Šematski prikaz raspodele koncentracije jedinica rasta u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj.

čunava brzina rasta epitaksijalnog sloja.

Epitaksijalni rast se može klasifikovati [206] u zavisnosti da li je to rast na *singularnim ravnima*, odnosno ravnima glatkim na atomskom nivou, npr (111) ili (100) u ovoj strukturi, ili "hrapavim", *nesingularnim ravnima*. Glavna razlika je u tome da se na hrapavim ravnima rast odvija ugradnjom pojedinačnih atoma i brzina rasta epitaksijalnog sloja (r) na ovom tipu ravni je proporcionalna promeni molarne Gibsove energije kristalizacije ($\Delta G_{kris.}$): $r \propto \Delta G_{kris.}$, koja se može dovesti u vezu sa presićenjem u rastvoru (σ) preko $\Delta G_{kris.} \sim RT\sigma$. Presićenje u rastvoru se definiše na sledeći način:

$$\sigma = [c(T) - c(T_L)] / c(T_L), \quad (2. 8)$$

gde je $c(T)$ koncentracija u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj na temperaturi T , a $c(T_L)$ je ravnotežna koncentracija na temperaturi likvidusa T_L .

Na singularnim ravnima atomi se ugrađuju u nakupinama i pojedinačni način ugradnje zavisi od orijentacije atomske ravni na kojoj sloj raste. U [145] je razmatrana veličina kritičnog

Prenos mase pri epitaksijalnom rastu se ostvaruje difuzijom i konvekcijom. Eksperimentalni podaci o epitaksijalnom rastu III-V jedinjenja [137] i (Hg, Cd)Te pokazuju da su [205] ovi procesi uglavnom kontrolisani prenosom mase koji nastaje kao rezultat pothlađenja rastvora. U svim ovim radovima, sa izuzetkom [144], koji ovaj problem razmatra sa fenomenološkog stanovišta, smatra se da se prenos mase ostvaruje samo mehanizmom difuzije [138-143] i na osnovu proračunatog gradijenta koncentracije u blizini fronta kristalizacije, se prora-

nukleusa za različite singularne ravni u ovoj kristalografskoj strukturi. Po ovom modelu atomska nakupina je stabilna kada je više od polovine atomskih veza u nakupini zauzeto bilo uspostavljanjem veze sa podlogom, bilo veza sa drugim nakupinama. Usled eksperimentalnih teškoća u proučavanju početnih faza epitaksijalnog rasta iz tečne faze, u poređenju sa npr. epitaksijalnim rastom iz gasovite faze [146], rad je uglavnom skoncentrisan na izučavanje slojeva za koje su dimenzije nukleusa 1-100 μm i koji karakterišu međufazu rasta između formiranja stabilnih nukleusa i kontinualnog epitaksijalnog sloja. Ova vrsta izučavanja je korisna za razumevanje veze koja postoji između morfologije i kristalografske savršenosti epitaksijalnog sloja.

Parametri koji se kontrolišu pri epitaksijalnom rastu iz tečne faze su:

1. *Pothlađenje rastvora* koje se definiše u funkciji temperature kao:

$$\Delta T_s = T_L - T_G, \quad (2.9)$$

gde je T_G stvarna temperatura rasta, a T_L je temperatura likvidusa zadatog rastvora. Rastvori Sb u In, kao i rastvori Cd i Hg u Te, mogu da izdrže pothlađenja i do 10-20 $^{\circ}\text{C}$ bez pojave homogene nukleacije u masi rastvora kojom se teži ukloniti nastalo presićenje.

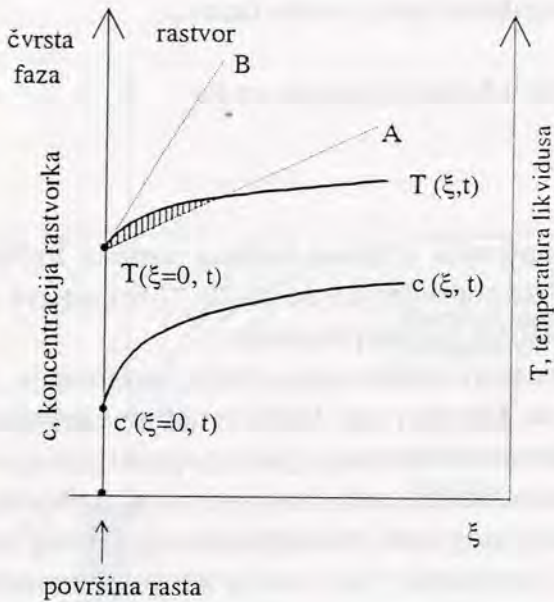
Slojevi koji su rasli iz pothlađenih rastvora obično imaju bolju morfologiju, što je posledica povećanja gustine centara nukleacije na početku rasta. Veliki broj formiranih nukleusa rasta lakše i brže srasta kako rast protiče, što dovodi do formiranja glatkog epitaksijalnog sloja.

Međutim, nije uvek moguće u početnim fazama rasta izolovati uticaj pothlađenja na nukleaciju od drugih efekata. U slučaju epitaksijalnog rasta trokomponentnog čvrstog rastvora na monokristalnoj dvokomponentnoj podlozi, u početnoj fazi rasta podloga je nestabilna u rastvoru iz koga će rasti sloj [147]. Za kombinaciju: rastvor Sb u In i podloga InSb, postoji ravnotežna temperatura (T_L) na kojoj postoji termodinamička ravnoteža u ovom sistemu. Podloga CdTe ne može da bude u ravnoteži sa rastvorom koji osim Cd i Te sadrži i Hg. Stoga, binarna podloga u momentu prvog kontakta sa ternernim rastvorom može da doživi tzv. "povratno rastvaranje". Rastvaranje podloge može biti vrlo ograničeno po količini materijala jer se njime postiže dovoljno presićenje za brzu depoziciju skrame ternernog rastvora koja sprečava daljnje rastvaranje podloge. Ovom problemu je posvećena velika pažnja u literaturi koja se odnosi na epitaksijalni rast III-V čvrstih rastvora na binarnim podlogama, jer je ovo posebno značajno pri rastu vrlo tankih epitaksijalnih slojeva iz tečne faze (debljine 1 do 2 μm) koji su ujedno i aktivne oblasti za npr. poluprovodničke lasere [148].

2. *Temperaturni gradijent na granici rasta*. Ponekada se loša morfologija epitaksijalnih slojeva pripisuje uticaju konstitucionalnog pothlađenja koje se uobičajeno razmatra u vezi sa rastom masivnih monokristala iz rastopa gde ova pojava izaziva nestabilnosti fronta rasta [149].

Sl. 2. 5. je šematski prikaz koji pomaže da se bolje razume ova pojava pri rastu epitaksijalnih slojeva iz rastvora. Za epitaksijalni rast InSb iz rastvora Sb u In, ravnotežni koeficijent raspodele Sb koji je definisan kao odnos koncentracije Sb u čvrstoj fazi, 0.50, i koncentracije Sb u rastvoru na ravnotežnoj temperaturi $\theta_L=400^{\circ}\text{C}$ (tipična temperatura epitaksijalnog rasta) $x_{\text{Sb}}=0.169$, $k_e \sim 3$. Slično je i za epitaksijalni rast $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ iz Te-rastvora. Za ovo jedinjenje na ravnotežnoj temperaturi od $\theta_L=480^{\circ}\text{C}$, čvrsta faza sastava $x=0.22$ je u ravnoteži sa rastvorom Hg i Cd u Te koji na ovoj temperaturi sadrži $x_{\text{Cd}}=0.0095$ Cd. U ovom primeru ravnotežni koeficijent raspodele Cd ima vrednost 11.6.

Ovako visoke vrednosti koeficijenta raspodele rastvoraka dovode do velikog osiromašenja rastvora u jedinicama rasta uz površinu rasta. Ovo osiromašenje izaziva pojavu koncentracionog gradijenta prikazanog na Sl. 2. 5. kome je pridružena promena efektivne temperature likvidusa. Ako mali (ili nulti) temperaturni gradijent postoji u rastvoru (linija A) tada je šrafirani deo rastvora na pomenutoj slici, pothlađen ispod temperature likvidusa. U tom delu rastvora i može doći do pojave nestabilnosti površine rasta. Ako se normalno na površinu rasta primeni dovoljno strm temperaturni gradijent (linija B), oblast konstitucionalnog pothlađenja se uklanja. Nagib linije B je utoliko manji ukoliko je manja brzina hlađenja sistema i ukoliko je u zadatom temperaturnom intervalu rasta nagib likvidusa manji.



Sl. 2. 5. Koncentracija rastvorka, c , u rastvoru za rast epitaksijalnog sloja u funkciji rastojanja ξ od granice rasta. Prikazana je i raspodela likvidus temperature koja odgovara ovoj raspodeli rastvorka. Linijama A i B su obeleženi najniži i najviši, respektivno, temperaturni gradijenti na površini rasta sa označenom oblašću u kojoj je rastvor pothlađen.

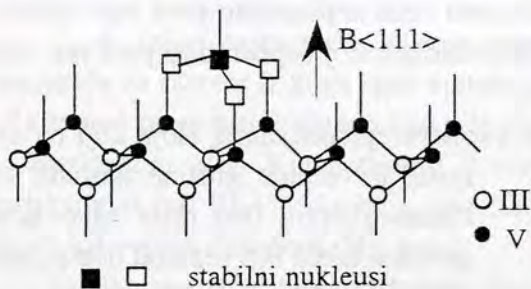
Na Sl. 2. 6. prikazana je atomska struktura $\{111\}$ ravni u rešetki III-V jedinjenja. Ova kristalna ravan je izgrađena od duplog sloja npr. atoma Sb i sloja atoma In (u slučaju InSb) gde je svaki In atom vezan za tri Sb atoma i obrnuto. Sledeći dupli sloj atomskih ravni se nalazi na većoj udaljenosti. Na osnovu ovog šematskog prikaza se vidi da ugradnja pojedinačnog In atoma na Sb $\{111\}$ ravni zahteva angažovanje jedne nezasićene veze za formiranje veze sa Sb atomom što ima za rezultat porast broja nezasićenih veza za 2. Sledeći korak nukleacije zahteva da se naredni In atom veže za površinu rasta kao drugi najbliži sused već ugrađenom sa neto porastom broja nezasićenih veza za 2. Sledeći Sb atom može da prespoji ova dva već ugrađena što je praćeno ugradnjom trećeg In atoma i stvaranjem nakupine tipa In₃Sb koja je i prikazana na slici. U skladu sa ovim razmatranjem, potvrđeno je da su nukleacija i brzina rasta u opštem slučaju na ravnima $\{111\}$ orijentacije otežanije i sporije nego na npr. ravnima $\{100\}$ orijentacije u istoj strukturi.

Opšta morfološka odlika epitaksijalnih slojeva kako III-V jedinjenja, tako i (Hg, Cd)Te

Osim što utiče na pojavu nestabilnosti fronta rasta, konstitucionalno pothlađenje, u slučaju da dostigne kritičnu vrednost, može izazvati homogenu nukleaciju u čitavoj masi rastvora. Vrednost kritičnog pothlađenja ne zavisi samo od fizičko-hemijskog međudejstva komponenata i rastvora, već i od metodoloških karakteristika procesa rasta [98] (tip aparature za epitaksijalni rast, zapremine rastvora, brzine hlađenja, itd.)

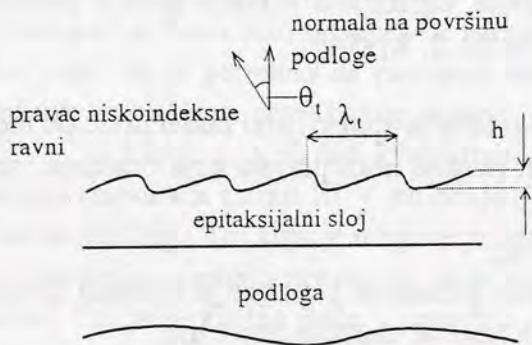
3. *Orijentacija podloge.* U razmatranju uticaja orijentacije podloge na nukleaciju III-V slojeva koji kristališu u rešetki sfalerita, Sangster [150] je razmatrao atomsku strukturu glavnih ravni u ovoj kristalografskoj strukturi, pa među njima i ravni $\{111\}$. Ako se pri nukleaciji broj "visećih" veza ne menja ili se smanjuje, ne postoji energetska barijera za nukleaciju. U slučaju kada je potrebno da jedinica rasta poveća broj "visećih", odnosno nezasićenih veza, pri ugradnji na podlogu date orijentacije, nukleacija na toj ravni je otežana.

slojeva je pojava terasaste strukture [151-157] koja je u vezi prvenstveno sa odstupanjem orijentacije ravni na kojoj sloj raste od niskoindeksne nazivne ravni. Na Sl. 2. 7. je prikazan poprečni presek kroz epitaksijalni sloj koji ima terasastu morfologiju. Terasa na sloju imaju visinu stepenice, označene sa h na datoj slici, i talasnu dužinu, λ_t . Opšti zaključci o pojavi terasa na epitaksijalnim slojevima bi bili:



Sl. 2. 6. Atomska struktura $\{111\}$ ravni u strukturi sfalerita. Prikazan je i stabilan nukleus koji se sastoji od četiri atoma.

4. Talasna dužina terasa ne zavisi jako od stepena razorijentacije sve do izvesnih vrednosti ugla razorijentacije. Kada se ta vrednost razorijentacije prevaziđe, struktura se iz talasaste menja u tzv. čelijsku. Visina stepenica, h , zavisi jako od stepena razorijentacije i to tako da ga kompenzuje.



Sl. 2. 7. Izgled terasastog epitaksijalnog sloja koji je rastao na podlozi koja je razorijentisana za ugao θ_t u odnosu na niskoindeksnu nazivnu ravan.

4. Priprema podloge za rast epitaksijalnog sloja ima velikog uticaja na kvalitet i morfologiju epitaksijalnih slojeva. Podloga mora biti hemijski čista na atomskom nivou i bez ikakvih zaostalih deformacija koja su posledica mehaničkog poliranja. Ovo se postiže hemijskim nagrižanjem podloga sa hemijskim sredstvima sa polirajućim svojstvima [159, 160] ili bezkontaktnim hemijskim poliranjem [161].

U samom sistemu za epitaksijalni rast treba eliminisati u što većoj meri hemijske prime-

1. Terasaste strukture su slične, bez obzira na vrstu materijala (III-V jedinjenja i njihovi čvrsti rastvori, II-VI jedinjenja i čvrsti rastvori...) i sistem u kome se odvija epitaksijalni rast (npr. klizni sistemi u kojima je podloga horizontalna, sistem u kome je podloga u vertikalnom položaju i uranja se u rastvor...).

2. Terasa se pojavljuju na ravnima čija orijentacija odstupa za ugao θ_t od niskoindeksne nazivne ravni (npr. $\{111\}$). Na takvim epitaksijalnim slojevima obično postoje oblasti u vidu faceta koje su spolja gledano glatke i na kojima se orijentacija tačno poklapa sa nazivnom ravnju.

3. Linije terasa su normalne na gradijent razorijentacije.

5. Talasna dužina stepenica se smanjuje sa povećanjem presićenja (pothlađenja u rastvoru). Ovo je posledica povećanja gustine nukleacije sa povećanjem presićenja u rastvoru.

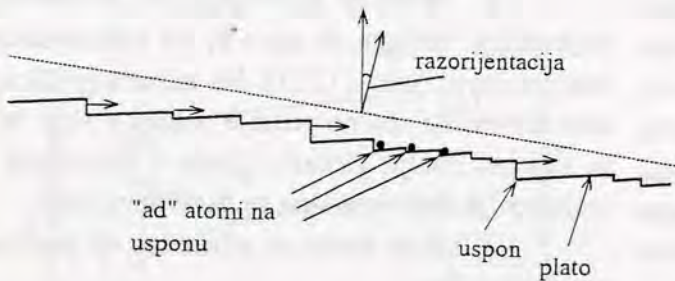
6. Talasna dužina terasa zavisi i od vrste primesa u rastvoru za rast epitaksijalnog sloja.

U [158] je uveden koncept karakterističnog ugla uspona terase, ϕ_t . Ovo je ugao koji gradi uspon terase sa platoom. Ako je razorijentacija podloge takva da je $\theta_t \geq \phi_t$, terase mogu biti eliminisane. U praksi je mnogo lakše orijentisati podlogu za rast epitaksijalnog sloja tako da θ_t ima vrlo male vrednosti, i da se epitaksijalni rast praktično odvija na niskoindeksnoj ravni, nego obezbediti podloge sa unapred zadatim razorijentacijama.

se (O_2 , H_2O ...) koje mogu reagovati sa podlogom i na taj način je učiniti neaktivnom, što dovede do pojave rasta diskontinualnih slojeva, pa i do potpune nemogućnosti nukleacije. Ovo je posebno važno za epitaksijalne slojeve koji rastu na relativno niskim temperaturama ($<500\text{ }^\circ\text{C}$) jer u ovom slučaju H_2 , koji se najčešće koristi u procesu rasta, nema redukciona svojstva u odnosu na eventualno prisutne okside na površini podloge, već služi samo kao zaštitna atmosfera.

Termičko razlaganje podloge pre početka epitaksijalnog rasta takođe može imati pogubnog uticaja na kvalitet epitaksijalnih slojeva. Ono se sprečava [98] ili konstrukcijom samog sistema (podloga se npr. dovodi u visokotemperaturnu zonu rasta neposredno pred rast epitaksijalnog sloja) ili se različitim metodama uklanja termički razložen sloj neposredno pred rast sloja (npr. kratkotrajnim nagrivanjem u posebnom rastvoru).

I hrapavost površine podloge može uticati na svojstva epitaksijalnog sloja koji na njoj



Sl. 2. 8. Mehanizam mikroskopskog lateralnog rasta koji uključuje kretanje uspona duž površine epitaksijalnog sloja [154].

Jednom kada nastali nukleusi srastu, sloj nastavlja da raste kao kontinualan lateralnim kretanjem uspona na terasama duž čitave površine sloja, ugradnjom jedinica rasta u podnožje uspona na terasama, kao što je to šematski prikazano na Sl. 2. 8.[154].

5. *Izbor temperature rasta epitaksijalnog sloja.* Iako se epitaksijalni rast u principu može odvijati na bilo kojoj temperaturi duž likvidus linije, postoje neka pravila koja određuju izbor optimalne radne temperature.

• Visoka temperatura rasta može prouzrokovati:

- Visoke vrednosti brzine rasta, usled visokih vrednosti parametra l/m , gde je m nagib likvidus linije. Ovo je naročito nepovoljno pri rastu vrlo tankih slojeva, debljine oko $1\text{ }\mu\text{m}$.
- Povećanje verovatnoće zaprljanja sloja nečistoćama npr. iz materijala kontejnera (najčešće grafit) se povećava.
- Uvećanu mogućnost termičke dekompozicije podloge.
- Povećanu mogućnost uvođenja dodatnih naprezanja u epitaksijalnom sloju usled razlika u koeficijentima termičkog širenja podloge i sloja pri hlađenju do sobne temperature.
- Povećanu isparljivost pojedinih komponenti rastvora za rast ili primesa koje su dodate u cilju dopiranja epitaksijalnog sloja. Ovo je naročito značajno kada je neka od komponenti vrlo isparljiva. Promena sastava rastvora usled isparavanja neke od komponenti otežava kontrolu sastava epitaksijalnog sloja i nivoa dopiranja.

• Niske temperature rasta dovode do :

- Otežane nukleacije na podlozi usled prisustva oksida na njenoj površini koji nije moguće ređukovati u atmosferi vodonika na niskoj temperaturi. Otežana nukleacija u ovom slučaju može

biti i prirodna posledica smanjene pokretljivosti adsorbovanih jedinica rasta na površini podloge.

- Male brzine rasta usled smanjenja rastvorljivosti rastvorka, odnosno male vrednosti l/m , gde je m nagib likvidus linije.

- Povećanja koncentracije nečistoća u rastvoru. Radom na povišenim temperaturama se delimično smanjuje koncentraciju isparljivih nečistoća u rastvoru.

Izbor temperature epitaksijalnog rasta predstavlja kompromis različitih zahteva i zavisi od namene i vrste konkretne epitaksijalne strukture.

6. *Izbor rastvarača za rast epitaksijalnog sloja.* Postoje neka opšta pravila za izbor rastvarača za rastvor iz koga raste epitaksijalni sloj:

- Rastvarač mora biti dostupan kao vrlo čist. Rastvarač je glavni izvor nečistoća koje se ugrađuju u epitaksijalni sloj. Komercijalno dostupan In, jedan od najčešće korišćenih rastvarača za epitaksijalni rast III-V jedinjenja, ima čistoću od 6N (99.9999 mas%). Neki rastvarači su dostupni sa još većom čistoćom (Hg, npr.).

- Optimalan rastvarač mora rastvarati dovoljnu količinu rastvorka na temperaturi rasta epitaksijalnog sloja kako bi se u razumnim vremenskim intervalima i pri izabranim pothlađenjima dobili slojevi željene debljine.

- Poželjno je da rastvarač ima što niži napon pare na temperaturi epitaksijalnog rasta, ako se radi u tzv. otvorenim sistemima. Tako je napon pare Te_2 na uobičajenoj temperaturi epitaksijalnog rasta (Hg,Cd)Te od $480\text{ }^\circ\text{C}$, $6.30 \cdot 10^{-4}$ bar. Napon pare Hg, drugog mogućeg rastvarača u ovom sistemu, na istoj temperaturi je 6.4 bar. Iz ovih brojčanih podataka je očigledno da se Hg ne može koristiti kao rastvarač u sistemima koji rade na atmosferskom pritisku.

- Rast vrlo čistih epitaksijalnih slojeva zahteva rastvarač koji je jedna od komponenti rastvorka, jer rastvarač svojom ugradnjom u epitaksijalne slojeve može da promeni njihove optičke i električne osobine.

- Rastvarač mora biti inertan u odnosu na materijal kontejnera (najčešće grafit).

- Rastvarač se mora lako odvajati od naraslog epitaksijalnog sloja po okončanom procesu rasta. Ovo znači da je potrebno da rastvarač slabo kvasi epitaksijalni sloj, odnosno da ima visoku vrednost koeficijenta površinskog napona.

U Tabeli 2. 2. su radi kvalitativnog poređenja, navedene osobine nekih od najčešće korišćenih rastvarača za rast III-V jedinjenja (In i Ga, skoro idealan rastvarač po svojim osobinama) i rastvarača (Hg i Te) koje je moguće primeniti pri rastu (Hg,Cd)Te slojeva. Navedene vrednosti pri poređenju pojedinih rastvarača, treba uzimati samo orijentaciono. Na navedene vrednosti pojedinih fizičkih veličina utiče i prisustvo rastvorka koji je karakterističan za svaki konkretan primer epitaksijalnog rasta.

T. 2. 2. Neke od osobina najčešće korišćenih rastvarača za epitaksijalni rast.

rastvarač	temperatura topljenja ($^\circ\text{C}$)	površinski napon (N/cm) na $500\text{ }^\circ\text{C}$
Te	449.5	$1.70 \cdot 10^{-3}$
Hg	-38.87	$3.85 \cdot 10^{-3}$
Ga	29.78	$8.80 \cdot 10^{-3}$
In	156.6	$5.30 \cdot 10^{-3}$

Rastvarač za epitaksijalni rast InSb je In i u ovom slučaju ne postoji nikakva dilema oko izbora. U slučaju epitaksijalnog rasta (Hg,Cd)Te rastvarač može biti ili Te, ili Hg ili epitaksijalni slojevi ovog čvrstog rastvora mogu rasti iz pseudo-binarnog rastvora bogatog sa HgTe [28]. Ne postoje podaci o epitaksijalnom rastu (Hg,Cd)Te iz rastvora Hg i Te u Cd jer rast iz rastvora sa ovom vrstom rastvarača nema nikakvih prednosti u odnosu na rast iz rastvora Hg, a Cd ima i tendenciju da sublimiše [62].

Rast iz pseudo-binarnog rastvora bogatog sa HgTe nije pogodan jer je napon pare Hg iznad ovih rastvora vrlo visok, a i temperature rasta su relativno visoke - oko 700 °C. Ovako visoka temperatura uslovljava intenzivnu difuziju na granici podloga-sloj tako da dobijeni slojevi imaju veliki gradijent sastava u pravcu rasta [162].

LPE rast iz Hg rastvora je prvo rađen u zatopljenim kvarcnim ampulama [162] zbog visokog napona pare Hg (>10 bar). Rastvorljivost Cd u Hg uglu Hg-Cd-Te faznog dijagrama je vrlo niska (<10⁻³ mol %) i pokazuje se da je na ovaj način nemoguće narastanje dovoljno debelih (desetak μm) epitaksijalnih slojeva. Osim toga i ovako tanki slojevi po čitavoj dubini imaju vrlo veliki gradijent sastava Cd, zbog pojave njegovog brzog osiromašenja u rastvoru uz granicu rasta [162]. Upotreba rastvora Hg vrlo velike zapremine (>2 kg) pruža mogućnost prevazilaženja problema osiromašenja Cd u rastvoru i omogućava dobijanje dovoljno debelih slojeva (Hg,Cd)Te sa dobrom homogenošću sastava u pravcu epitaksijalnog rasta [163,164]. Ova tehnologija rasta iz tzv. beskonačno velikih rastvora je danas standardna tehnologija u nekim od najznačajnijih svetskih firmi za izradu IC detektora na ovom materijalu (Santa Barbara Research Center, Goleta, CA, USA; Loral Infrared and Imaging Systems, Lexington, MA, USA, ...[163, 165]). Njena velika prednost je relativno niska temperatura rasta (~450 °C), mogućnost dobijanja rastvarača, Hg, kao izuzetno čistog (lako se prečišćava i do čistoća većih od 6 N), velika masa rastvora omogućava ekstremno dobru temperaturnu stabilnost, što ima za rezultat dobru uniformnost i reproduktibilnost debljine i sastava, slojevi se lako dopiraju u toku rasta, iz jednog rastvora je moguće ostvariti čitav niz narastanja slojeva sa reproduktibilnim karakteristikama, jer se sastav rastvora praktično ne menja. Mane ove tehnologije bi bile to što ju je moguće realizovati samo u zatvorenim sistemima, pod visokim pritiskom, što komplikuje realizaciju sistema za epitaksijalni rast i što je u jednom ciklusu rasta moguće narastanje samo jednoslojne strukture.

Telur je izvrstan rastvarač za rastvorenje iz kojih se epitaksijalno narasta (Hg, Cd)Te. Rastvorljivost Cd u Te je dovoljno velika, tako da je moguće realizovati dovoljno debele epitaksijalne slojeve sa odličnom homogenošću sastava u lateralnom i u pravcu rasta [162]. Napon pare Hg iznad rastvora Te iz kojih je moguć rast epitaksijalnih slojeva sastava x~0.20 na tipičnim temperaturama epitaksijalnog rasta od 480 °C je reda veličine ~0.1 bar [166-168]. Promena sastava rastvora za epitaksijalni rast usled otparavanja Hg se rešava na relativno prostiji način nego u slučaju epitaksijalnog rasta iz Hg rastvora. Najčešće se radi u otvorenim sistemima sa dve temperaturne zone pri čemu se u zoni niže temperature nalazi rezervoar sa čistom Hg, koja svojim naponom pare obezbeđuje neophodan parcijalni pritisak u zoni rasta epitaksijalnog sloja [169, 205]. Moguć je rad i u izotermnim sistemima gde se u zoni rasta nalazi i rezervoar sa HgTe, koji svojim naponom pare održava potrebnu koncentraciju Hg u atmosferi iznad rastvora za rast epitaksijalnog sloja [170], ili sam rastvor za rast sadrži dovoljnu količinu eksperimentalno određenog viška HgTe, tako da se isparavanje Hg tokom rasta kompenzuje [171]. Isparavanje Hg iz rastvora se može otkloniti i radom u zatvorenim sistemima sa natpritiskom nekog inertnog gasa [172], u zatopljenim kvarcnim ampulama [173], što je najneekonomičniji način, i

radom u tzv. dvozonalmom poluzatvorenom sistemu [174], o kome će biti više reči u kasnijem izlaganju, jer je to sistem u kome se narastaju epitaksijalni slojevi prikazani u ovom radu.

Nedostatak Te kao rastvarača pri (Hg, Cd)Te epitaksijalnom rastu, je njegov nizak površinski napon tako da je otežano uklanjanje Te sa površine epitaksijalnih slojeva po okončanom rastu. Ovaj problem se prevazilazi na taj način što se rastop uklanja sa površine sloja slivanjem i u tom smislu su izuzetno pogodni sistemi u kojima je podloga u vertikalnom položaju.

Rast iz Te rastvora se koristi za rast epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te u velikim svetskim firmama koje proizvode IC detektore na ovom materijalu (npr. Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, CA, USA; Texas Instrument Corporation, Dallas, TX, USA; ... [166,167] .

2. 4. Različite metode epitaksijalnog rasta iz tečne faze

Epitaksijalni rast iz tečne faze se sastoji iz sledećih postupaka [175,176]:

- Dobijanje rastvora za rast epitaksijalnog sloja koji je zasićen na temperaturi likvidusa T_L .
- Hlađenje rastvora ispod temperature likvidusa kako bi se ostvarilo željeno pothlađenje ΔT_s .
- Dovođenje rastvora i podloge u kontakt. Rast epitaksijalnog sloja.
- Prekidanje kontakta rastvora i sloja po okončanom procesu epitaksijalnog rasta.

U zavisnosti od načina dovođenja podloge i rastvora u kontakt u momentu otpočinjanja rasta, sistemi za epitaksijalni rast iz tečne faze se dele na prelivajuće, uranjajuće (u kojima je podloga u vertikalnom položaju) i klizne (koji su horizontalni). Zadnji spomenuti sistem je standardan za epitaksijalni rast III-V jedinjenja jer omogućava kompletno uklanjanje rastvora po okončanom procesu rasta i dobru uniformnost debljine epitaksijalnog sloja. U ovakvim sistemima je moguće tako konstruisati ladice da se u jednom radnom ciklusu obavi npr. zasićavanje rastvora na temperaturi likvidusa, kratkotrajno nagrizanje podloge neposredno pred početak epitaksijalnog rasta i rast višeslojnih struktura sa različitim sastavom i dopiranjem svakog sloja, uz ograničenje da komponente pojedinih rastvora ne smeju biti isparljive, kako se rastvori ne bi međusobno zaprljali. Svaki konkretan problem diktira izbor optimalnog dizajna grafitne ladice. Materijal za izradu ladica koje se koriste u ovu svrhu je skoro isključivo grafit. Glavne osobine grafita koje ga čine idealnim za ovu primenu su:

- Može se lako obrađivati i od njega se mogu lako izrađivati ladice željenog dizajna sa visokim vrednostima tolerancije.
- Dostupan je kao vrlo čist.
- Ima osobinu "samopodmazivanja" pri kretanju jednih delova u odnosu na druge.
- Vrlo je inertan u odnosu na uobičajene sastojke rastvora za epitaksijalni rast na povišenim temperaturama.
- Ne kvase ga uobičajeni rastvori za epitaksijalni rast.
- Ima vrlo visoku termičku provodnost.

Na primer ukupan sadržaj nečistoća u grafitu, oznake DF P-3, firme "Poco", USA, manji je od 5 ppm, pri čemu su glavne detektovane primese: Fe, Si, Al i Mg. Ovo su vrlo sitnozrni grafiti sa prosečnom veličinom zrna od 4 μm i prosečnom veličinom pora od 0.2 μm i u skladu sa tim, gustinom od 1.88 g cm^{-3} i poroznošću od 17 %. Koeficijent termičkog širenja ovog grafita ima vrednost od $7.7 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ u temperaturnom intervalu od sobne do 1000 °C . Termička

provodnost ovog grafita je $1.21 \text{ (J cm)/(s cm}^2 \text{ K)}$ na sobnoj temperaturi.

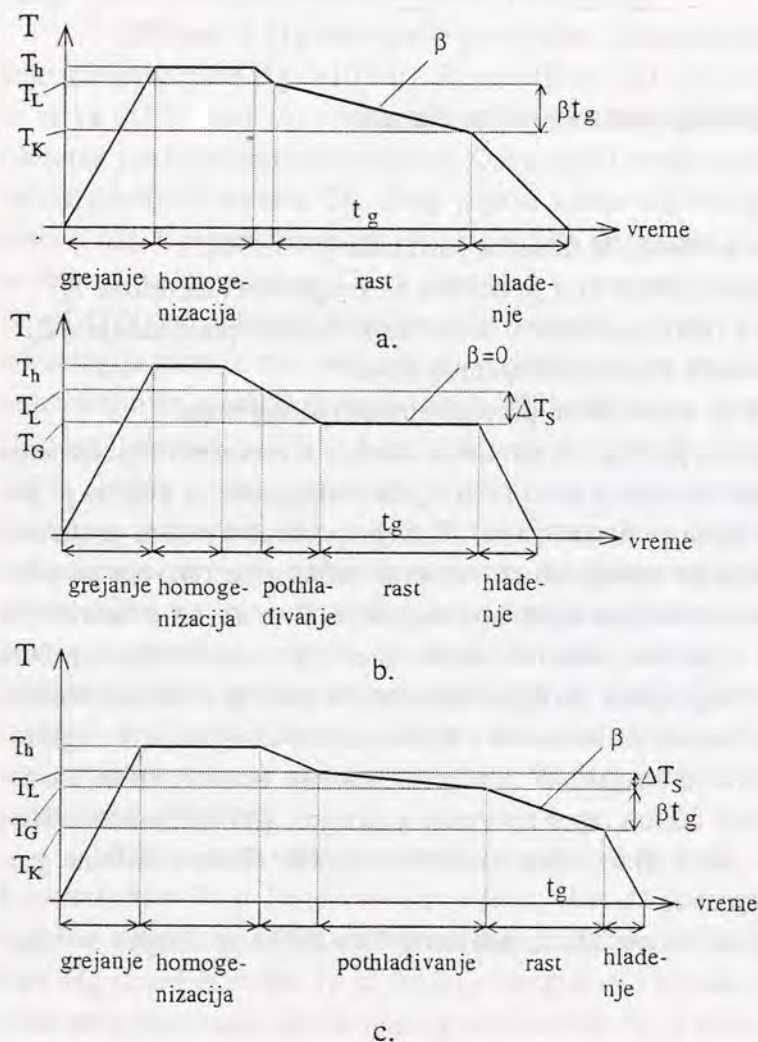
Grafitne ladice se izrađuju obradom na strugu, uz sve mere predostrožnosti da se materijal što manje zaprlja. Izrađene ladice se dodatno čiste pranjem u carskoj vodi, pri čemu su sve hemikalije čistoće koja se koristi u mikroelektronici, ispiraju u dejonizovanoj vodi dok provodnost otpadne vode ne postane jednaka sopstvenoj provodnosti čiste vode, suše u vakuumu i dugotrajno žare na temperaturi koja je bar za $100 \text{ }^\circ\text{C}$ viša od najviše primenjene, temperature pri epitaksijalnom rastu [123].

Osnova svakog epitaksijalnog rasta je u ostvarivanju pothlađenja u rastvoru, tako da se depozicija rastvorka odvija na podlozi za rast. Pothlađenje u rastvoru se može ostvariti na više

načina i u skladu sa tim razlikuje se više metoda epitaksijalnog rasta [206, 147]. Na Sl. 2. 9. je šematski prikaz tri najčešće primenjivane sa označenim pojedinim fazama epitaksijalnog rasta.

Metod ravnotežnog

hlađenja koja se naziva i metodom uniformnog hlađenja ravnotežnog rastvora (Sl. 2. 9. a). Po ovom metodu rastvor se homogenizuje na temperaturi homogenizacije (T_h) koja je obično viša od temperature likvidusa (T_L) za dati rastvor. Po okončanom procesu homogenizacije, rastvor se hladi do ravnotežne temperature (T_L) i na toj temperaturi dovodi u kontakt sa podlogom za rast epitaksijalnog sloja. Za sve vreme rasta sloja (t_g), sistem se hladi uniformnom brzinom β . Po okončanom rastu kontakt rastvor i podloga se prekida. Sloj u ovom slučaju raste u temperaturnom intervalu ($T_L, T_L - \beta t_g$), pri čemu je ukupno vreme rasta, t_g , u min a brzina hlađenja, β , u $^\circ\text{C/min}$.



Sl. 2. 9. Profili temperature za različite metode epitaksijalnog rasta. a. Metod ravnotežnog hlađenja. b. Metod rasta iz pothlađenog rastvora (izotermni rast). c. Metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora.

Metod rasta iz pothlađenog rastvora. (Sl. 2. 9. b). Posle okončane homogenizacije, rastvor se hladi do temperature koja je za ΔT_s niža od temperature likvidusa. Pothlađen rastvor se na temperaturi $T_G = T_L - \Delta T_s$ dovodi u kontakt sa podlogom za rast i rast sloja se odvija u vremenskom periodu t_g na temperaturi T_G . Ovo je rast u izotermnim uslovima.

Metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora. (Sl. 2. 9. c). Posle homogenizacije, rastvor se pothlađuje za iznos ΔT_s u odnosu na temperaturu likvidusa. Na temperaturi T_G rastvor

i podloga se dovode u kontakt i hlađenje se nastavlja uniformnom brzinom β do temperature T_K na kojoj se rast epitaksijalnog sloja završava prekidom međusobnog kontakta. U ovom slučaju epitaksijalni sloj raste u temperaturnom intervalu ($T_L - \Delta T_s$; $T_L - \Delta T_s - \beta t_g$).

Izbor posebnog metoda rasta zavisi od parametara materijala koji su od značaja za kasniju primenu. Glavne osobine epitaksijalnog sloja koje zavise od izabranog metoda rasta su izbor načina kontrole debljine epitaksijalnog sloja, uniformnosti i reproduktibilnosti sastava ternarnih čvrstih rastvora i morfologije naraslog epitaksijalnog sloja.

2. 5. Prednosti i nedostaci LPE tehnologije za izradu materijala za optoelektronske komponente. Poređenje sa drugim epitaksijalnim tehnologijama.

Zahtevi koji se postavljaju pred savremene tehnologije epitaksijalnog rasta [177]:

- Mogućnost rasta različitih materijala i obrazovanje skokovitih heterospojeva između njih.
- Epitaksijalni rast materijala vrlo visokog stepena čistoće.
- Rast sukcesivnih slojeva u višeslojnim strukturama. Pojedinačni slojevi imaju vrlo širok opseg koncentracija dopanata, različite vrste primesa i skokovitu promenu koncentracije od sloja do sloja.
- Mogućnost formiranja tankih (debljine reda μm) i debelih slojeva (par desetina μm) u istom ciklusu rasta. Takođe, rast nedopiranih i jako dopiranih slojeva u istoj višeslojnoj strukturi.
- Mogućnost rasta epitaksijalnih slojeva sa visokim stepenom uniformnosti debljine, koncentracije dopanta i sastava, kako u lateralnom pravcu (površinska homogenost), tako i u pravcu rasta epitaksijalnog sloja.
- Mogućnost adaptacije tehnologije epitaksijalnog rasta do nivoa da prihvatljivom cenom zadovolji uslove procesiranja komponente u proizvodnji.

Tehnologija epitaksijalnog rasta iz tečne faze je najstarija epitaksijalna tehnologija za proizvodnju pojedinih optoelektronskih komponenata. Njene dobre osobine, zbog kojih je i danas zadržala pozicije u realizaciji nekih komponenata su:

1. Ovo je tehnologija gde monokristal raste u uslovima vrlo bliskim ravnotežnim. Ovo je prednost koja omogućava rast skoro savršenih monokristala sa niskom koncentracijom npr. stehiometrijskih defekata.

2. Oprema za epitaksijalni rast je relativno jeftina, jednostavna i moguće ju je u izvesnoj meri automatizovati. U istom osnovnom sistemu je moguć rast različitih materijala i struktura pri čemu nije potrebno izvoditi kompletne adaptacije sistema i dugotrajna čišćenja. Najčešće je potrebno samo dizajnirati novu grafitnu ladu prilagođenu za narastanje slojeva nove epitaksijalne strukture, a kvarcne delove sistema oprati i termički obraditi na relativno jednostavan način i po poznatoj proceduri.

3. U jednom procesu rasta moguć je rast višeslojnih struktura sa slojevima vrlo različitog sastava i različitog sadržaja i tipa primese.

4. Ovom tehnologijom su dobijeni neki od poluprovodnika u najčistijem obliku.

5. Moguć je rast skoro svih najvažnijih ternarnih i kvaternarnih čvrstih rastvora koji danas nalaze primenu u optoelektronici.

6. Dobra reproduktibilnost i uniformnost materijala na čitavoj podlozi. Maksimalna površina podloge koja se koriste je oko 2 cm^2 , što nije tako impresivno kada se poredi npr. sa poluprovodničkim tehnologijama na Si, ali treba imati na umu i dimenzije gotovih elemenata.

Aspekti epitaksijalnog rasta iz tečne faze u kojima ona ne može da bude superiorna u odnosu na neke savremenije tehnologije epitaksijalnog rasta, kao što su MOCVD ili MBE su:

1. S obzirom na to da je epitaksijalni rast iz tečne faze skoro ravnotežni proces, nije moguće ostvariti rast pri velikim presićenjima kakva su potrebna za pravi heteroepitaksijalni rast (T. 2. 1). Stoga se danas kao kompromisno rešenje za realizaciju matrica FN detektora na hibridnim podlogama koristi epitaksijalni rast iz tečne faze za realizaciju aktivnog sloja (Hg, Cd)Te na hibridnoj podlozi $Al_2O_3/CdTe$, gde je sloj CdTe formiran npr. MOCVD tehnologijom [129],

2. Ovo je tehnologija kojom se ne može postići da na granici između različitih slojeva ne postoji neki gradijent sastava, jer su temperature rasta relativno visoke.

3. U višekomponentnim slojevima, osim ako ne rastu u strogo izotermnim uslovima, uvek postoji gradijent sastava u pravcu rasta.

4. Površina slojeva realizovanih ovom metodom uvek sadrži tragove zaostalog rastvora koji je po vađenju iz sistema u očvrslom stanju, pa ju je potrebno doraditi pre npr. fotolitografskih postupaka.

5. Praktično je teško ostvariti rast kontinualnih epitaksijalnih slojeva tanjih od $1\mu m$.

6. Svaki ciklus rasta se posebno priprema (npr. priprema rastvora), u tom delu automatizacija je neizvodljiva, a u slučaju potrebe za rastom vrlo čistih slojeva procesi termičkog tretmana rastvora su vrlo dugi. Ovo je proces u kome je produktivnost relativno niska.

U narednoj tabeli (T. 2. 3.) data su poređenja između tri danas najzastupljenije tehnologije epitaksijalnog rasta. Prvi deo tabele poredi uglavnom faktore vezane za kvalitet realizovanog epitaksijalnog materijala, dok su u drugom delu navedena poređenja vezana za tehničku realizaciju i ekonomske faktore pojedinih tehnologija.

T. 2. 3. Uzajamno poređenje pojedinih tehnologija epitaksijalnog rasta [206, 98]:

Parametar	LPE	MOCVD	MBE
Reproduktibilnost debljine epi. sloja	$\pm 10\%$	$\pm 5\%$	± 5
Uniformnost debljine epi. sloja duž podloge dužine 2cm	$\pm 5\%$ (najbolja) $\pm 10\%$ (tipična)	$\pm 2\%$ (najbolja) $\pm 5\%$ (tipična)	$\pm 5\%$
Reproduktivnost sastava višekomponentnog čvrstog rastvora	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$< \pm 1\%$
Reproduktibilnost koncentracije nosilaca u epi. slojevima	$\pm 20\%$	$\pm 10\%$	$\pm 20\%$
Uniformnost sastava višekomponentnog čvrstog rastvora duž podloge dužine 2cm	$\pm 1\%$	$< \pm 1\%$	$< \pm 1\%$
Uniformnost sastava višekomponentnog epi. sloja, debljine $10\mu m$ u pravcu rasta	$\sim 2\%$	$\sim 1\%$	$< 1\%$
Morfologija površine epi. sloja	loša	vrlo dobra	dobra
Čistoća materijala	izvrsna	vrlo dobra	vrlo dobra

T. 2. 3. (nastavak)

Parametri	LPE	MOCVD	MBE
Skokovitost međupovršine slojeva (10-90% promene) u nm, na primeru GaAs/(GaAl)As epi. strukture	~ 10 (najbolje) ~ 50 (tipično)	0.3 - 1 (zavisi od tipa aparature)	~ 3 monosloj (najbolje) ~ 1.5 (tipično)
Cena opreme u 1989. godini,			
istraživačka oprema	52 000 US.\$	310 000* US.\$	1 030 000** US.\$
proizvodna oprema	138 000 US.\$	430 000* US.\$	610 000 US.\$
Procena cene rada proizvodne opreme u jednoj kalendarskoj godini (obuhvata npr. cenu energije, vode, materijala, amortizaciju, i sl.). Odnosi se na GB i 1989. god.	52 000 US.\$	140 000 US.\$	204 000 US.\$
Potreban nivo obrazovanja za rad na procesnoj opremi. Skala rangiranja od 1 (najniži nivo) do 5 (najviši nivo).	4 Može se smanjiti uvođenjem automatizacije i rastom iz već pripremljenih rastvora.	4	5 / 1 Nivo 5 je potreban samo povremeno, šaržiranje, npr. Pri rutinskom radu nivo 1 pod nadzorom.
Broj ciklusa rasta dnevno.			
Oprema za istraživanje.	1	2-3	1-3
Oprema za proizvodnju.	2	2-3	2-3
Broj podloga u jednom ciklusu rasta.			
Oprema za istraživanje.	1	1-2	1
Oprema za proizvodnju.	1	5-6	do 7
Veličina podloge u mm ² .			
Oprema za istraživanje.	1.0·10 ²	3.1·10 ²	2.0·10 ³
Oprema za proizvodnju.	6.0·10 ² (max)	2.0·10 ³	4.4·10 ³
Stepen automatizacije proizvodne opreme.	visok	vrlo visok	potpun
Prilagodljivost iste opreme za rast potpuno različitih materijala. Skala ocenjivanja od 1 (niska) do 5 (visoka).	4	3	3 Može biti i niža za neke materijale.
Produktivnost	niska	visoka	niska
Opasnost pri radu u slučaju ljudske greške. Skala od 1 (vrlo niska) do 5 (visoka).	2 Prvenstveno zbog rada u H ₂ .	5 Prvenstveno zbog otrovnosti reaktanata i rada pri velikim protocima H ₂ .	1

* U osnovnu cenu nije uključen sistem sigurnosti koji je vrlo skup, jer je ovo oprema koja zahteva isti stepen organizacije sigurnosti i na istraživačkom i na proizvodnom nivou.

** U cenu su uključeni i analitički instrumenti koji omogućavaju potpunu kontrolu procesa rasta u svim fazama i baš zbog toga čine ovu metodu atraktivnom.

3. Ova je tehnologija kojom se ne može govoriti da na granici između različita...
 4. Površina sigurnosti realizovanih ovom metodom...
 5. Praktično je teško ostvariti rast kontinuiranih epitel...
 6. Svaki ciklus rasta je posebno priprema (npr. priprema rastov...)

T. 2. 3. Uspoređeno poređenje pojedinih tehnoloških...
 Opseg za proizvodnju
 Opseg za istraživanje
 Opseg za proizvodnju

Opseg za proizvodnju	Opseg za istraživanje	Opseg za proizvodnju
Velikina podloge $\pm 10\%$	Opseg za istraživanje	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju
Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju	Opseg za proizvodnju

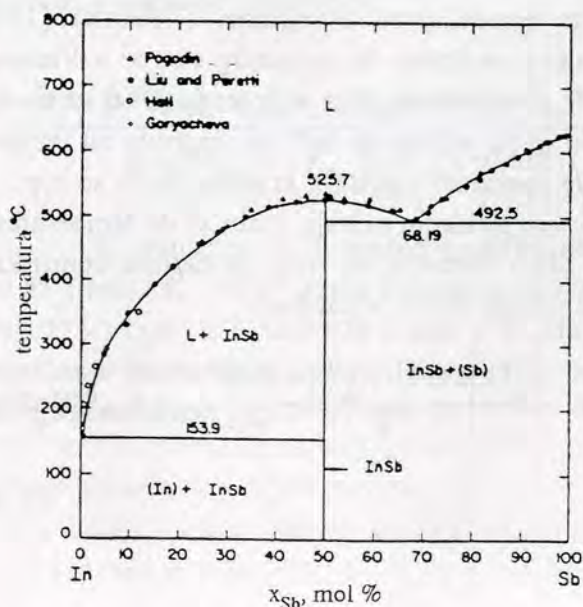
3. Ravnoteža faza

Osnova svakog procesa epitaksijalnog rasta iz tečne faze je kontrola ravnoteže faza između tečne (rastvora) i čvrste faze. U slučaju InSb, čvrsta faza je stehiometrijsko jedinjenje InSb, a tečna faza je rastvor antimona u indijumu. U slučaju epitaksijalnog rasta čvrstog rastvora Hg-Cd-Te, čvrsta faza je nestehiometrijsko jedinjenje opšte formule $Hg_{1-x}Cd_xTe_{1+\delta}$, pri čemu δ može imati i pozitivne i negativne vrednosti. Slučaj kada je $\delta > 0$ ukazuje na činjenicu da kristalna rešetka sadrži više atoma telura nego metala (Hg i Cd) i jednaka je broju vakansija metala u kristalnoj rešetki (Hg,Cd)Te. Atomi Te su isuviše veliki da bi zauzimali intersticijske položaje u ovoj kristalnoj rešetki. Kada je $\delta < 0$, ova veličina predstavlja zbir koncentracije telurovih vakansija i koncentracije atoma metala u intersticijskom položaju. Stepenn odstupanja od stehiometrijskog sastava zavisi prvenstveno od metoda rasta monokristala [178] i njegove kasnije termičke istorije [179]. Stepenn odstupanja od stehiometrijskog sastava je takav da osim što utiče na neke fizičko-hemijske osobine ovog čvrstog rastvora (parametar kristalne rešetke, npr. [180]) ima presudnog uticaja na električne osobine (Hg,Cd)Te čvrstog rastvora, kao što su tip i koncentracija nosilaca naelektrisanja, o čemu će biti više govora kasnije. Tečna faza iz koje raste epitaksijalni sloj je rastvor žive i kadmijuma u teluru.

Podaci iz faznih dijagrama koji su od interesa za proces epitaksijalnog rasta su:

- Podaci za izotermu likvidusa. Epitaksijalni rast se obično odvija na temperaturama koje su neznatno niže od temperature likvidusa. S obzirom da je pothlađenje rastvora neznatno, ovo je rast u skoro ravnotežnim uslovima.
- Podaci za solidus liniju, koji informišu o sastavu čvrste faze koja je u ravnoteži sa tečnom fazom zadanog sastava na temperaturi likvidusa.

3. 1. Ravnoteža faza u In-Sb sistemu



Iz pravila faza: $F=C-P+2$, [181] gde je F broj stepena slobode, C broj komponenta, a P broj faza u sistemu, za binarni sistem sa dve faze (tečnom, rastvor Sb u In, i čvrstom, InSb) broj stepena slobode je 2. Stoga je, da bi stanje sistema bilo u potpunosti određeno, potrebno fiksirati vrednosti dve promenjive: npr. temperaturu i molski udeo jedne od komponenta u nekoj od faza.

Fazni dijagram In-Sb sistema je dobro proučen [182-188]. U faznom dijagramu se uočava postojanje jedinjenja (InSb) stehio-

SL. 3. 1. Fazni dijagram In-Sb sistema. Pune linije označavaju teorijski proračunate, a simbolima su označene eksperimentalne vrednosti.

metrijskog sastava, koje se kongruentno topi na temperaturi $T_{\text{fus}}(\text{InSb})=798$ K. Na strani bogatijoj antimonom, postoji prost eutektikum sastava $x_{\text{Sb}}=0.682$ a temperatura njegovog topljenja je 767 K. Eutektikum na strani indijuma je praktično degenerisan i ima eutektičku temperaturu koja je za 1 K niža od temperature topljenja čistog In, $T_{\text{fus}}(\text{In})=427$ K, i sastav $x_{\text{Sb}}=0.007$. Na Sl. 3. 1. je prikazan izgled ovog faznog dijagrama. Na dijagramu su prikazane i eksperimentalno određene vrednosti sabrane iz publikovane literature (simboli) kao i proračunata linija likvidusa na osnovu termodinamičkih podataka za ovaj sistem.

Interesantno je da se primeti da je InSb jedino među III-V poluprovodničkim jedinjenjima koje ima nižu temperaturu topljenja od temperature topljenja jedne od komponenti koje ga izgrađuju, $T_{\text{fus}}(\text{Sb})=903$ K.

Termodinamička jednačina koja opisuje ravnotežu tečno-čvrsto u In-Sb sistemu se dobija izjednačavanjem hemijskih potencijala komponenti u obe faze. Jednakost temperatura i pritiska se podrazumevaju.

$$\mu(\text{In},l) + \mu(\text{Sb},l) = \mu(\text{InSb},s). \quad (3.1)$$

Koristeći poznatu relaciju za hemijski potencijal, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$, gde je μ_i° standardni hemijski potencijal komponente i (stanje čiste komponente na pritisku i temperaturi rasvora) a a_i aktivnost komponente u rastvoru, (3.1) se može napisati kao:

$$RT \ln x_{\text{Sb}} (1 - x_{\text{Sb}}) + RT \ln \gamma_{\text{In}} \gamma_{\text{Sb}} = \mu^\circ(\text{InSb},s) - \mu^\circ(\text{In},l) - \mu^\circ(\text{Sb},l) = \Delta_f G^\circ. \quad (3.2)$$

U jedni (3. 2) drugi član na levoj strani predstavlja meru odstupanja rastvora antimona u indijumu od idealnog ponašanja (sadrži koeficijente aktivnosti i-te vrste u rastvoru, γ_i). Rastvor se razmatra na temperaturi likvidusa i molski udeo indijuma u ovom binarnom rastvoru se može izraziti kao: $x_{\text{In}} = 1 - x_{\text{Sb}}$.

Ako se za standardno stanje za sve vrste izabere stanje čistih komponenata na standardnom pritisku i temperaturi rastvora, izraz na desnoj strani je standardna promena Gibbs-ove energije stvaranja jedinjenja u čvrstom stanju iz čistih elemenata u tečnom stanju. Da bi se odredila standardna promena Gibbs-ove energije stvaranja InSb, na različite načine se mogu formulirati fazne promene kojima se dolazi do ovog termodinamičkog stanja. Svaki skup faznih promena koje rezultuju napred opisanim stanjem termodinamičke ravnoteže između rastvora Sb u In i kristalnog InSb zahteva drugu bazu podataka za termodinamičke veličine. U literaturi [189] je formulisan jedan od puteva faznih promena kojima se dolazi do opisanog stanja, a Vieland [190] ga je primenio na opis fazne ravnoteže III-V poluprovodničkih jedinjenja. Ovaj termodinamički ciklus se sastoji od sledećeg niza procesa: čisto jedinjenje InSb se zagreva od temperature T do temperature topljenja $T_{\text{fus}}(\text{InSb})$. Na temperaturi topljenja kristalni InSb se topi, a rastvor ekvimolekulskog sastava ($x_{\text{Sb}}=x_{\text{In}}=0.5$) koji tom prilikom nastaje, hladi se do temperature T na kojoj se razdvaja na čiste elemente: In(l) i Sb(l). Rezultujući izraz za razliku hemijskih potencijala jedinjenja i čistih komponenti u elementarnom stanju je dat kao:

$$\Delta_f G^\circ = \mu^\circ(\text{InSb},s) - \mu^\circ(\text{In},l) - \mu^\circ(\text{Sb},l) = RT \ln \frac{\gamma_{\text{In}}(x=0.5) \cdot \gamma_{\text{Sb}}(x=0.5)}{4} - \Delta_{\text{fus}} S^\circ(\text{InSb}) \cdot \{T_{\text{fus}}(\text{InSb}) - T\} + \int_T^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (3.3)$$

gde su γ_{In} ($x=0.5$) i γ_{Sb} ($x=0.5$) koeficijenti aktivnosti In i Sb u rastvoru ekvimolekulskog sastava. $\Delta_{fus}S^0(InSb)$ je standardna promena entropije topljenja InSb da. ΔC_p je razlika toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku između stehiometrijske tečne faze i čvrste faze na temperaturi topljenja InSb. $\Delta C_p=5.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [190]. Ovaj član ima dovoljno malu vrednost da se vrednost integrala u (3. 3) može zanemariti. Koeficijent aktivnosti antimona u rastvoru indijuma se može izraziti kao [181] :

$$RT \ln \gamma_{Sb} = \Omega (1 - x_{Sb})^2. \quad (3. 4. a)$$

Slično za koeficijent aktivnosti In u ovom rastvoru važi:

$$RT \ln \gamma_{In} = \Omega x_{Sb}^2. \quad (3. 4. b)$$

U jednačinama (3.4), Ω je koeficijent međudejstva u rastvoru. Zavisnost ovog koeficijenta od temperature je određena tipom rastvora kome pripada konkretan sistem. Kada se (3. 2) i (3. 3) izjednače i uvrste vrednosti za koeficijente aktivnosti iz (3. 4. a) i (3. 4. b), dobija se veza između atomskog udela Sb u rastvoru In i temperature u sledećem obliku:

$$RT \ln [4x(1 - x)] + \Delta_{fus}S^0(InSb) (T_{fus}(InSb) - T) + 2(x - 0.5)^2\Omega = 0. \quad (3. 5)$$

Jednačina (3. 5) predstavlja jednačinu izoterme likvidus linije u najopštijem obliku. Da bi se eksplicitno izrazila zavisnost temperature likvidusa od sastava rastvora, potrebno je da se utvrdi zavisnost parametra međudejstva od temperature. Eksperimentalno je pokazano da se u oblasti sastava $10 \text{ mol } \% < x_{Sb} < 50 \text{ mol } \%$, na rastvor Sb u In može primeniti model rastvora [182] za koje postoji linearna zavisnost parametra međudejstva od temperature:

$$\Omega = a - bT. \quad (3. 6)$$

Fazni dijagram prikazan na Sl. 3. 1. je proračunat na osnovu ovog modela rastvora i vidi se vrlo dobro slaganje sa eksperimentalno utvrđenim rastvorljivostima Sb u In.

Kada se (3. 6) uvrsti u (3. 5) dobija se eksplicitna zavisnost temperature likvidusa od atomskog udela Sb u rastvoru:

$$T = \frac{2(a - bT)(0.5 - x_{Sb})^2 - \Delta_{fus}S^0(InSb) \cdot T_{fus}(InSb)}{R \ln [4x_{Sb}(1 - x_{Sb})] - \Delta_{fus}S^0(InSb)}. \quad (3. 7)$$

U jednačini (3. 7) podaci za pojedine veličine su sledeći [183,185,188]: $\Delta_{fus}S^0(InSb)=59.95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, R je gasna konstanta, $\Omega=14 \text{ 235}-50.24 \cdot T$, izraženo u $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, (odnosno: $a=14 \text{ 235 J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $b=50.24 \text{ J mol}^{-1}$), $T_{fus}(InSb)=798 \text{ K}$. Kada se na osnovu (3. 7) za najčešće korišćenu temperaturu epitaksijalnog rasta od 723K izračuna molski udeo Sb u rastvoru In dobije se vrednost $x_{Sb}=24.97 \text{ mol } \%$.

3. 2. Ravnoteža faza u Hg-Cd-Te sistemu

Sa stanovišta faznih dijagrama $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ čvrsti supstitucijski rastvor spada u pseudo-binarna jedinjena tipa $(\text{HgTe})_{1-x}(\text{CdTe})_x$ [191-193]. Medusobna rastvorljivost CdTe i HgTe, jedinjenja koja se kongruentno tope, postoji u čitavoj oblasti sastava. U najopštijem obliku ovaj čvrsti rastvor se može predstaviti opštom formulom $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{2-u}\text{Te}_u$. Ovakav način predstavljanja sastava čvrstog rastvora ukazuje da on postoji u oblasti sastava oko 0.5 molskih udela telura tj. da pokazuje izvesnu nestehiometriju sastava.

Kriterijum za termodinamičku ravnotežu između čvrstog rastvora $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{2-u}\text{Te}_u$, tečne faze Hg-Cd-Te i gasovite faze podrazumeva da su temperatura i pritisak u sistemu konstantni i da su hemijski potencijali svake komponente jednaki u sve tri faze:

$$\mu(\text{Hg},l) = \mu(\text{Hg},s), \quad \mu(\text{Cd},l) = \mu(\text{Cd},s), \quad \mu(\text{Te},l) = \mu(\text{Te},s), \quad (3. 8)$$

$$\mu(\text{Hg},l) = \mu(\text{Hg},g), \quad \mu(\text{Cd},l) = \mu(\text{Cd},g), \quad \mu(\text{Te},l) = \mu(\text{Te},g) \quad (3. 9)$$

Hemijski potencijali u čvrstoj fazi zavise od x , u , T i P . Hemijski potencijali u tečnoj i gasovitoj fazi su funkcija T i P kao i dve promenljive sastava.

Za potpuni opis fazne ravnoteže čvrsto-tečno-para u ovom sistemu, treba odrediti osam nepoznatih iz šest jednačina. U skladu sa Gibbs-ovim pravilom faza, da bi se u potpunosti definisalo stanje sistema moraju se unapred zadati dve intenzivne promenljive [181]. Parcijalni pritisak bilo koje od tri prisutne vrste u gasovitoj fazi je određen zahtevom da je njen hemijski potencijal u gasovitoj fazi jednak hemijskom potencijalu te vrste u tečnoj, odnosno čvrstoj fazi. Za gasovitu fazu, $\text{Hg}_m\text{Cd}_n\text{Te}_q(g)$, hemijski potencijal može se pisati kao:

$$\mu(\text{Hg}_m\text{Cd}_n\text{Te}_q,g) = m \mu(\text{Hg},s) + n \mu(\text{Cd},s) + q \mu(\text{Te},s). \quad (3. 10)$$

Kada je oblast homogenosti čvrste faze dovoljno uska, ili, na drugi način iskazano, kada je u iz opšte formule $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{2-u}\text{Te}_u$ približno jednako jedinici, osnovna jednačina fazne ravnoteže (3. 8) se može razvijati na sledeći način. Pokazuje se [194] da je zbir hemijskih potencijala Cd i Te, kao i hemijskih potencijala Hg i Te, nezavisan od u , odnosno od odstupanja sastava od stehiometrijskog. Ovaj zbir zavisi od temperature i sastava čvrstog rastvora (x) i stoga se može pisati:

$$\mu(\text{Hg},s) + \mu(\text{Te},s) = \mu(\text{HgTe},s) = RT \ln[(1-x)\Gamma_{\text{HgTe}}] + \Delta G^\circ(\text{HgTe},s), \quad (3. 11)$$

$$\mu(\text{Cd},s) + \mu(\text{Te},s) = \mu(\text{CdTe},s) = RT \ln[x\Gamma_{\text{CdTe}}] + \Delta G^\circ(\text{CdTe},s). \quad (3. 12)$$

Koeficijenti aktivnosti komponenti HgTe i CdTe u čvrstom rastvoru su Γ_{HgTe} i Γ_{CdTe} . Ove veličine su funkcija sastava i temperature. Kada je $x=1$ (čist CdTe), tada je $\Gamma_{\text{CdTe}}=1$, a kada je $x=0$, tada je $\Gamma_{\text{HgTe}}=1$.

Zadnji članovi u jednačinama (3. 11) i (3. 12) su standardne promene Gibbs-ove energije HgTe i CdTe. Da bi se jednačine termodinamičke ravnoteže za ovaj sistem izrazile preko termodinamičkih veličina vezanih za standardna stanja [193], moguće je uraditi sledeće matematičke operacije. Prvo je potrebno sabrati jednačine za Hg i Te u (3.8) pa ovaj zbir iskazati

preko (3.11). Zatim je potrebno od obe strane dobijene jednačine oduzeti zbir standardnih hemijskih potencijala čistih elemenata u tečnom stanju [$\mu^\circ(\text{Hg},l) + \mu^\circ(\text{Te},l)$]. Kada se slična procedura primeni i na Cd i Te dobijaju se sledeće jednačine, koje u potpunosti opisuju termodinamičku ravnotežu čvrsto-tečno u Hg-Cd-Te sistemu:

$$[\mu(\text{Hg},l) - \mu^\circ(\text{Hg},l)] + [\mu(\text{Te},l) - \mu^\circ(\text{Te},l)] = \Delta_f G^\circ(\text{HgTe},s) + RT \ln [(1-x) \Gamma_{\text{HgTe}}] \quad (3.13)$$

$$[\mu(\text{Cd},l) - \mu^\circ(\text{Cd},l)] + [\mu(\text{Te},l) - \mu^\circ(\text{Te},l)] = \Delta_f G^\circ(\text{CdTe},s) + RT \ln [(1-x) \Gamma_{\text{CdTe}}] \quad (3.13)$$

$$\mu(\text{Te},l) = \mu(\text{Te},s) \quad (3.14)$$

$\Delta_f G^\circ(\text{HgTe},s)$ i $\Delta_f G^\circ(\text{CdTe},s)$ su standardne promene Gibbs-ove energije stvaranja naznačenih binarnih jedinjenja iz čistih elemenata u tečnom stanju. Jednačine (3.13) i (3.14) omogućavaju da se proračuna površina likvidusa, ali ne i površina solidusa. Pomoću njih se, naravno, mogu odrediti hemijski potencijali, ili parcijalni pritisci koji su sa njima povezani, duž površine solidusa. Ova mogućnost je posledica postojanja hemijske ravnoteže u sistemu i jednakosti hemijskih potencijala u ravnotežnim fazama. Praktična primena ovih jednačina zahteva termodinamički model tečne faze i model koji opisuje standardnu promenu Gibbs-ove energije stvaranja čvrstog rastvora polazeći od komponenata CdTe i HgTe u čvrstom stanju. Neophodan podatak je i standardna promena Gibbs-ove energije stvaranja binarnih jedinjenja u funkciji temperature. Pri rešavanju ovih jednačina dodatna ograničenja su:

- Potrebno je da jednačina (3.13) za $x=0$ (HgTe binarno jedinjenje) bude zadovoljena pri $u=1$, za eksperimentalnu vrednost temperature topljenja HgTe jedinjenja. Slično važi i za $x=1$, odnosno za binarno jedinjenje CdTe, pri čemu jednačina (3.14) mora biti zadovoljena pri $u=1$ za eksperimentalnu vrednost temperature topljenja CdTe.

- Sledeće ograničenje pri rešavanju ovih jednačina je da na kongruentnoj temperaturi topljenja HgTe važi:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HgTe},s, T_{\text{fus}}) + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{HgTe},s) = \Delta_m H^\circ(x_{\text{Hg}} = x_{\text{Cd}} = 0.5, T_{\text{fus}}). \quad (3.16)$$

U ovom izrazu $\Delta_f H^\circ$ je standardna promena entalpije stvaranja HgTe iz elemenata u tečnom stanju na temperaturi topljenja HgTe, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ je standardna promena entalpije topljenja HgTe. $\Delta_m H^\circ$ je standardna promena entalpije stvaranja Hg-Te stehiometrijske tečne faze iz čistih elemenata u tečnom stanju na temperaturi topljenja HgTe. Naravno da jednačina identična jed. (3.16) po svom fizičkom značenju važi i za CdTe.

Eksperimentalni podaci koji moraju biti poznati u postavljenom modelu za opis čvrste ili tečne faze su: standardna promena entalpije topljenja, temperature topljenja za svako binarno jedinjenje, standardne promene entalpije stvaranja na temperaturi topljenja za binarna jedinjenja i standardna promena entropije stvaranja binarnih jedinjenja. Navedene termodinamičke veličine za CdTe i HgTe, konstituentata (Hg,Cd)Te čvrstog rastvora, prikazane su u tabeli T. 3. 1.

Kada se jednačine (3.13) i (3.14) za ravnotežu tečno-čvrsto reše, znaju se i hemijski potencijali u tečnoj fazi koja je u ravnoteži sa čvrstim rastvorom, odnosno hemijski potencijali na površini solidusa. Eksperimentalne vrednosti hemijskih potencijala površine solidusa su u nekim slučajevima i poznate preko parcijalnih pritisaka nekih od komponenata [195-197]. Kada se znaju hemijski potencijali u tečnoj fazi, moguće je odrediti jednačinu površine solidusa.

T. 3.1. Termodinamičke veličine HgTe(s), CdTe(s) i eutektikuma na strani bogatoj Te [193,192]

	temp. topljenja (°C)	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta_f H^\circ(T_{\text{fus}})$ (kJ/mol)	$-\Delta_f S^\circ(T_{\text{fus}})$ (kJ/mol·K)	temp. eut. (°C)	x_{Te} (eut)
HgTe	670	$3.6 \cdot 10^4$	$5.6 \cdot 10^4$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	411	0.85
CdTe	1 092	$5.0 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^2$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	443	0.98

Pokazalo se da se najbolje slaganje proračunatog faznog dijagrama Hg-Cd-Te sistema sa eksperimentalnim vrednostima dobija kada se na tečnu fazu primeni *model asociranih rastvora* [193, 198-202]. Po ovom modelu rastvora u tečnoj fazi postoje sledeće vrste: Hg, Cd, Te, HgTe i CdTe koje će se zbog kratkoće obeležiti sa 1, 2, 3, 4, 5, respektivno. Molski udeo nedisociranih komponenti, u rastvoru je označen sa y_j . Molski udeo komponenti koje su u rastvoru u elementarnom stanju je označen kao x_i pri čemu je $i=1,2,3$. Molski udeo komponenti i rastvoru je povezan sa molskim udelom vrsta koje su u rastvoru u elementarnom stanju preko materijalnog bilansa u rastvoru kao:

$$y_i = x_i (1 + y_4 + y_5) + [\delta(i, 2) - 1] y_4 + [\delta(i, 1) - 1] y_5, \quad i=1,2,3. \quad (3.17)$$

$\delta(i, 2)=1$ kada je $i=2$, dok je u drugim slučajevima jednako nuli. Pokazano je [193] da su hemijski potencijali vrsta Hg, Cd i Te jednaki onima za odgovarajuće komponente. Nadalje, hemijski potencijali nedisociranih vrsta, HgTe ili CdTe, su jednaki zbiru hemijskih potencijala vrsta koje čine molekul ili neki drugi tip nakupine (klastera). Ovaj uslov interne ravnoteže u rastvoru se može prikazati preko dve jednačine:

$$y_1 y_3 / y_4 = (\gamma_4 / \gamma_1 \gamma_3) \exp(-\Delta G^\circ(4) / RT) \quad (3.18)$$

$$y_2 y_3 / y_5 = (\gamma_5 / \gamma_2 \gamma_3) \exp(-\Delta G^\circ(5) / RT) \quad (3.19)$$

U ovim jednačinama y_j je koeficijent aktivnosti vrsta j u rastvoru, $\Delta G^\circ(4)$ je standardna promena Gibbs-ove energije disocijacije vrste 4 (HgTe) na elementarne konstituente: Hg i Te u stanju čistih tečnih komponenti. $\Delta G^\circ(5)$ je standardna promena Gibbs-ove energije disocijacije vrste 5 (CdTe) na elementarne konstituente. Ako se specificira temperaturna zavisnost koeficijenta aktivnosti, jednakosti (3.17)-(3.19) se mogu numerički rešiti za izabranu temperaturu T i za zadate molske udele (x_i i x_j) dve komponente rastvora. Ova zavisnost i termodinamički model tečne faze je kompletiran zadavanjem izraza koji opisuje veličinu $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ex}}$, promenu viška Gibbs-ove energije obrazovanja ili mešanja za tečnu fazu obrazovanu polazeći od čistih tečnih komponenti. Za ovaj tip rastvora važi [193]:

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ex}} = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (\alpha_{ij} + \beta_{ij} y_j) y_i y_j - y_4 \Delta G_4^\circ - y_5 \Delta G_5^\circ. \quad (3.20)$$

U (3.20) parametri interakcije u tečnoj fazi, koji za ovaj tip rastvora zavise linearno od temperature, moraju zadovoljiti sledeće uslove:

$$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}, \quad \alpha_{ij} = 0, \quad \beta_{ij} = -\beta_{ji}. \quad (3.21)$$

Parametrima interakcije u rastvoru se fituju dostupni eksperimentalni podaci za fazni dijagram. Koeficijent β_{ij} određuje asimetriju termodinamičkih osobina Hg-Cd-Te rastvora. Na primer, višak hemijskog potencijala pri beskonačnom razblaženju za vrste Hg i Te je iz jed. (3.20) dat kao:

$$\mu_3^{xs}(x_{\text{Hg}} = 1) = 2\alpha_{13} - \beta_{13}, \quad (3.22)$$

$$\mu_3^{xs}(x_{\text{Te}} = 1) = 2\alpha_{13} - \beta_{13}. \quad (3.23)$$

β_{13} se mora razlikovati od nule ako se Te pri beskonačnom razblaženju u tečnoj Hg(l) ponaša drugačije nego Hg u beskonačno razblaženom rastvoru tečnog telura. Ako su koeficijenti interakcije svi jednaki nuli, tada će molski udeo molekulskih vrsta biti određen standardnom promenom Gibbs-ove energije stvaranja kristalnog binarnog jedinjenja. Na kongruentnoj temperaturi topljenja HgTe važi da je $\Delta_f G^\circ(\text{HgTe},s) = \Delta G^\circ(4)$. Ukoliko je standardna promena Gibbs-ove energije stvaranja čvrstog HgTe negativnija, odnosno ukoliko je energija disocijacije više pozitivna, utoliko je stabilnija vrsta 4 (HgTe u ovom slučaju).

Potrebni podaci za proračun faznog dijagrama Hg-Cd-Te na osnovu ovih postavki su dati u T. 3. 2. [193]. Ovo su podaci koji se najbolje slažu sa eksperimentalnim vrednostima.

T. 3. 2. Koeficijenti međudejstva (dati u kJ) u Hg-Cd-Te sistemu.

Hg - Cd	$\alpha_{12} = -5.2$	$\beta_{12} = 0$			
Hg - Te	$\alpha_{13} = -2.1 - 2.7 \cdot 10^{-3}T$ $\beta_{13} = 2.6$	$\alpha_{14} = 6.4 - 1.2 \cdot 10^{-3}T$ $\beta_{14} = -3.0$	$\alpha_{34} = 6.7 \cdot 10^{-1} + 1.2 \cdot 10^{-4}T$ $\beta_{34} = -2.9$	$\Delta H_4^0 = 3.6 \cdot 10^1 \text{ kJ}$ $\Delta S_4^0 = 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ kJ/K}$	
Cd - Te	$\alpha_{23} = 2.4 \cdot 10^1 - 2.4 \cdot 10^{-2}T$ $\beta_{23} = -2.8 \cdot 10^1 + 1.6 \cdot 10^{-3}T$	$\alpha_{25} = 2.5 \cdot 10^1 - 1.4 \cdot 10^{-2}T$ $\beta_{25} = -2.1 + 6.2 \cdot 10^{-4}T$	$\alpha_{35} = 3.1 - 9.8 \cdot 10^{-4}T$ $\beta_{35} = 2.0 - 0.5577T$	$\Delta H_5^0 = 8.0 \cdot 10^1 \text{ kJ}$ $\Delta S_5^0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ kJ/K}$	
Temerni sistem	$\alpha_{15} = 2.3 \cdot 10^1 - 1.2 \cdot 10^{-2}T$ $\beta_{15} = 0$	$\alpha_{24} = 0$ $\beta_{24} = 0$	$\alpha_{45} = -1.4 \cdot 10^1 + 7.8 \cdot 10^{-3}T$ $\beta_{45} = 0$		
Čvrsti rastvor	$W_s - V_s T = 5.7 - 3.5 \cdot 10^{-3} T$				
Vrste u tečnoj fazi	Hg	Cd	Te	HgTe	CdTe
Broj	1	2	3	4	5

Dodatni podaci potrebni za proračun faznog dijagrama su temperaturne zavisnosti standardne promena Gibbs-ovih energija stvaranja HgTe i CdTe iz elemenata u tečnom stanju [193]:

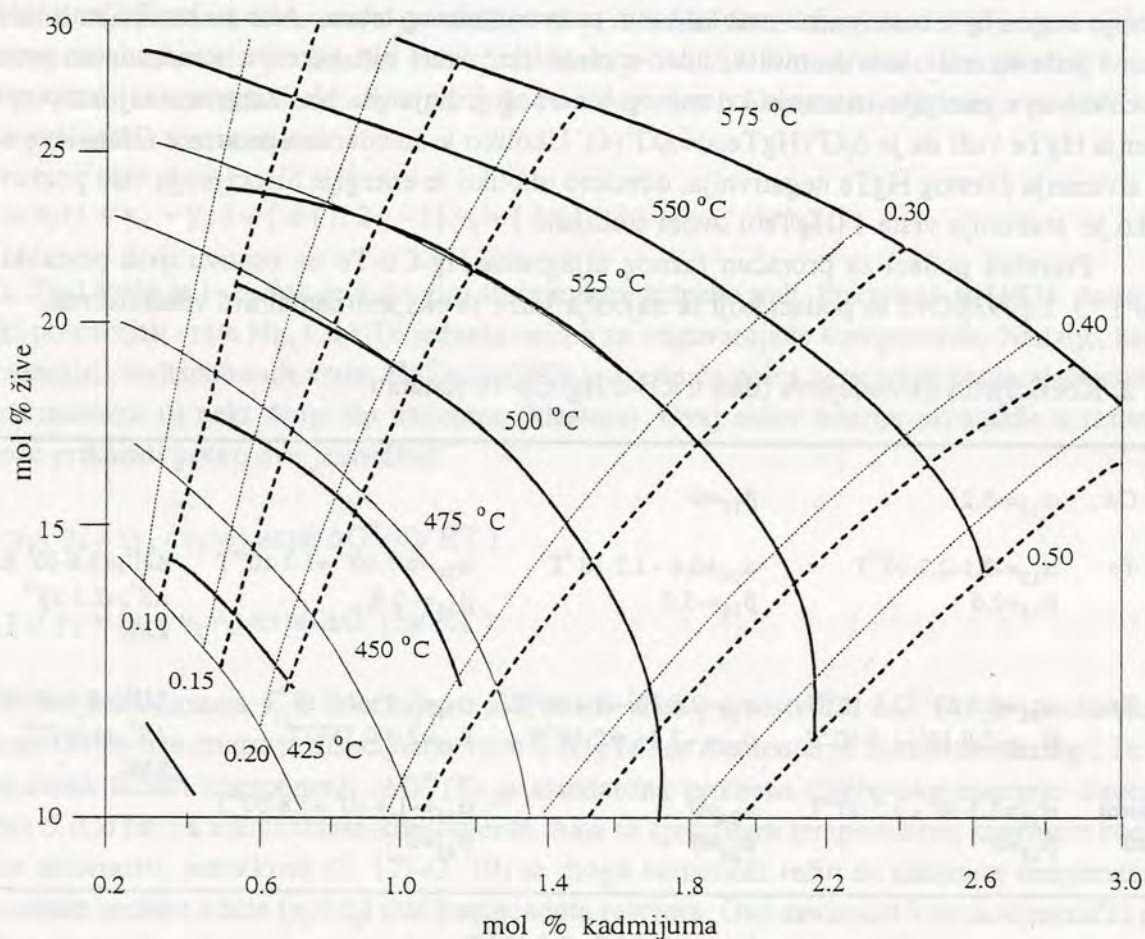
$$\Delta_f G^\circ \text{ (kJ/mol)} = - 1.2 \cdot 10^2 + 4.3 \cdot 10^{-2} T \quad (3.24)$$

za reakciju: $\text{Cd(l)} + \text{Te(l)} = \text{CdTe(s)}$

$$\Delta_f G^\circ \text{ (kJ/mol)} = - 5.4 \cdot 10^1 + 3.5 \cdot 10^{-2} T - 1.7 \cdot 10^6 (1.1 \cdot 10^{-3} - 1.8 / T + 2.5 \cdot 10^2 / T^2) \exp(-7.1 \cdot 10^3 / T) \quad (3.25)$$

za reakciju: $\text{Hg(l)} + \text{Te(l)} = \text{HgTe(s)}$

Na Sl. 3. 2. su prikazane proračunate izoterme likvidusa u Hg-Cd-Te sistemu, u telurovom uglu faznog dijagrama. Ovo područje, koje zapravo predstavlja rastvor Hg i Cd u Te, interesantno je za proces epitaksijalnog rasta o kome se ovde govori. Za opisivanje izoterme likvidusa korišćeni su parametri iz T. 3. 2. za model asociiranog tečnog rastvora.



Sl. 3. 2. Izoterme likvidusa (pune linije sa naznačenom temperaturom) [16] i izokoncentracione linije solidusa [193, 203] (isprekidane linije sa naznačenim vrednostima sastava čvrste faze) za Hg-Cd-Te sistem, u Te uglu faznog dijagrama. Na istom dijagramu su prikazane i izoterme likvidusa (deblje pune linije) i izokoncentracione linije solidusa (deblje isprekidane linije) iz [192].

Ulazni podatak za modelovanje površine solidusa (odnosno izoterme solidusa), je višak promene Gibbs-ove energije stvaranja ovog čvrstog rastvora polazeći od konstituenata (HgTe i CdTe) u čvrstoj fazi. Ako su W^s i V^s koeficijenti međudejstva u čvrstoj fazi, ova funkcija se može predstaviti u vidu:

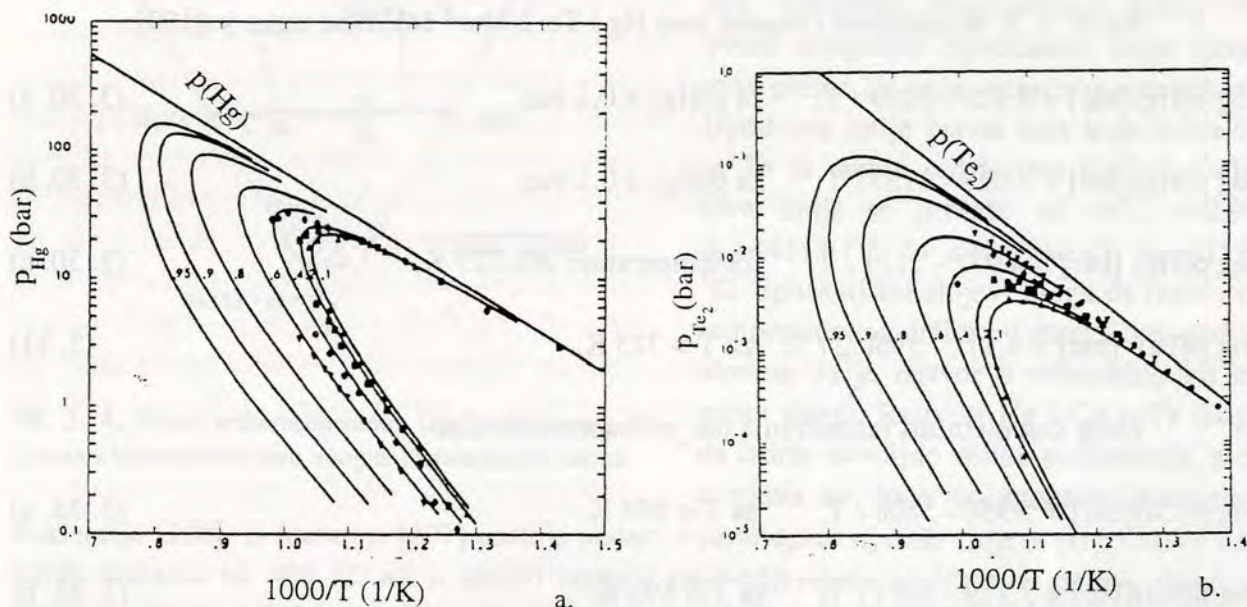
$$\Delta_f G^{ex} = (W_s - V_s T) x (1-x). \quad (3.26)$$

Jednačina (3.26) ukazuje da su koeficijenti aktivnosti HgTe i CdTe komponenata u čvrstoj fazi dati kao:

$$RT \ln \Gamma_{\text{HgTe}} = (W_s - V_s T) x^2 \quad (3.27. a)$$

$$RT \ln \Gamma_{\text{CdTe}} = (W_s - V_s T) (1-x)^2 \quad (3.27. b)$$

Već je naglašeno da se hemijski potencijali u čvrstoj fazi mogu povezati sa eksperimentalno određenim parcijalnim pritiscima pojedinih komponenti u gasovitoj fazi koja je u ravnoteži sa čvrstim rastvorom određenog sastava. Na Sl. 3. 3. su prikazani parcijalni pritisci Hg duž trofazne krive za čvrste rastvore $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Punim linijama su označene teorijske, a simbolima eksperimentalne vrednosti [195-197].



Sl. 3. 3. a. Parcijalni pritisak Hg [bar] duž trofazne linije za čvrste rastvore $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ različitih sastava u zavisnosti od temperature. Sastav čvrste faze (x) je označen na svakoj krivoj.

b. Parcijalni pritisak Te_2 [bar] duž trofazne linije za čvrste rastvore $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ različitog sastava u zavisnosti od temperature. Sastav (x) je označen na krivoj.

Ako se posmatra promena parcijalnog pritiska sa temperaturom u gasovitoj fazi za jedan izabran sastav čvrstog rastvora, vidi se da je čvrst rastvor stabilan samo u oblasti ograničenoj petljom. Puna linija označava ravnotežno stanje između čvrste ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$), tečne ($\text{Hg}_{(1-z)(1-y)}\text{Cd}_{z(1-x)}\text{Te}_y$) i gasovite faze. Tečna faza je označena na ovaj način s obzirom na to da se razmatraju rastvori Hg i Cd u teluru. Ponekada će se molski udeli pojedinih komponenata u rastvoru izražavati i kao:

$$x_{\text{Hg}} = (1 - z) (1 - y); \quad x_{\text{Cd}} = z (1 - y); \quad x_{\text{Te}} = y. \quad (3.28)$$

Na bilo kojoj temperaturi ispod maksimuma postoje dve vrednosti parcijalnih pritiska.

→ Ako je sistem u ravnoteži sa višim parcijalnim pritiskom telurom, parcijalni pritisci Hg i Cd (ova zavisnost nije prikazana na Sl. 3. 3) će odgovarati nižim vrednostima. U ovom slučaju reč je o čvrstoj fazi zasićenoj Te. Tako npr. na 560 °C čvrsta faza sastava $x=0.200$ zasićena Te je u ravnoteži sa tečnom fazom sastava $x_{\text{Hg}}=0.258$ i $x_{\text{Cd}}=0.014$ [192] i gasovitom fazom u kojoj su parcijalni pritisci komponentata: $p_{\text{Hg}}=0.4$ bar, $p_{\text{Te}}=3 \cdot 10^{-8}$ bar. Na istoj ovoj temperaturi čvrsta faza sastava $x=0.200$, ali zasićena živom, je u ravnoteži sa rastvorom Hg-Cd-Te i gasovitom fazom u kojoj parcijalni pritisci imaju sledeće vrednosti: $p_{\text{Hg}}=16$ bar, $p_{\text{Te}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ bar i $p_{\text{Cd}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ bar. Iz odnosa parcijalnih pritisaka u gasovitoj fazi, vidi se da je dominantan parcijalni pritisak Hg, pa čak i da se parcijalni pritisci Te i Cd mogu zanemariti. S obzirom da iz telurovih rastvora kristališe čvrsta faza zasićena telurom, za ovaj rad je značajno da se poznaje zavisnost parcijalnog pritiska Hg od temperature, u funkciji sastava čvrstog rastvora (x) i temperature (T). U opsegu temperatura od 400 do 700 °C ova zavisnost se opisuje kao [192]:

$$\log p_{\text{Hg}} [\text{bar}] = 8.172 - 1.769x - 4.529 x^2 + 8.432 x^3 (6.955 - 1.235 x) (1000 / T). \quad (3. 29)$$

Na Sl. 3. 3. su prikazani i naponi pare Hg i Te. Njihov analitički izraz je [199]:

$$\log p(\text{Hg})[\text{bar}] = 4.920 - 3099 / T; \quad \text{za } p(\text{Hg}) > 0.1 \text{ bar}, \quad (3. 30. a)$$

$$\log p(\text{Hg})[\text{bar}] = 5.028 - 3157 / T; \quad \text{za } p(\text{Hg}) \leq 0.1 \text{ bar}, \quad (3. 30. b)$$

$$\log p(\text{Hg}) [\text{bar}] = 4.971 - 3131 / T; \quad \text{za temperature oko } 523 \text{ K}, \quad (3. 30. c)$$

$$\log p(\text{Te}) [\text{bar}] = 4.171 - 5960.2 / T; \quad \text{za } T > 723 \text{ K}, \quad (3. 31)$$

Zbog kompletnosti razmatranja dat je i napon pare Cd:

$$\log p(\text{Cd})[\text{bar}] = 5.956 - 5808 / T; \quad \text{za } T < 594 \text{ K}, \quad (3. 32. a)$$

$$\log p(\text{Cd})[\text{bar}] = 5.119 - 5317 / T; \quad \text{za } T > 594 \text{ K}. \quad (3. 32. b)$$

Kao što se iz prethodnog izlaganja vidi, do tačnog opisa faznog dijagrama se dolazi poređenjem rezultata postavljenog modela sa eksperimentalnim vrednostima. Izoterme likvidusa sa Sl. 3. 2. dobijene na osnovu izložene teorije [193] se dobro slažu sa eksperimentalno određenim vrednostima u [204,205]. Podaci za izoterme likvidusa se eksperimentalno određuju tzv. metodom direktnog vizuelnog osmatranja [204], jer uobičajeni metod diferencijalne termičke analize nije dovoljno precizan za primenu u epitaksijalnom rastu ternarnih komponenti. Podaci za izokonzentracione linije solidusa se obično određuju iz sastava epitaksijalnih slojeva za čije karakterisanje se koriste mnoge metode: metod difrakcije X-zraka, da bi se odredio parametar kristalografske rašetke i na taj način posredno sastav, razne metode za određivanje vrednosti energetskog procepa (luminescencija, transmisija, određivanje absorpcionih i refleksionih spektara) i najdirektniji način određivanja sastava pomoću elektronske mikroskopske [206].

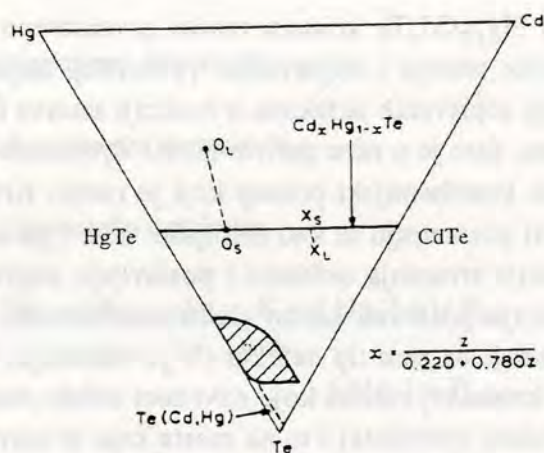
Izokonzentracione linije solidusa na Sl. 3. 2. su, kada se porede sa eksperimentalnim vrednostima [204,205] koje na dijagramu nisu eksplicitno naznačene, pomerene ka nižim vrednostima molskih udela Cd i Hg u tečnoj fazi. Ovo je posledica činjenice da se termodinamički proračun poredi sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim iz procesa epitaksijalnog rasta koji

striktno govoreći nije ravnotežni proces [203]. Stoga ćemo u daljem radu za opis faznog dijagrama Hg-Cd-Te u ovoj oblasti koristiti numerički opis iz [192]. U ovom radu autor je skupio sve dostupne eksperimentalne podatke i numerički ih opisao za Te ugao faznog dijagrama. Podaci se odnose na rastvor $\text{Hg}_{(1-z)(1-y)}\text{Cd}_{z(1-x)}\text{Te}_y$ iz koga kristališe čvrsta faza $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ i važe za $0 < z < 0.3$; $0.63 < y < 0.93$ i $420^\circ\text{C} < \theta_L < 600^\circ\text{C}$, gde je θ_L temperatura likvidusa izražena u $^\circ\text{C}$.

$$x = z (0.22 + 0.78 z)^{-1}, \quad (3.33. a)$$

$$z = x (4.545 - 3.545 x)^{-1}, \quad (3.33. b)$$

$$\theta_L [^\circ\text{C}] = 1102 + 250 z + 420 y z - 785 y. \quad (3.34)$$



Sl. 3. 4. Prikaz trokomponentnog Hg-Cd-Te faznog dijagrama u koncentracionom trouglu. Objasnjenje u tekstu.

nukleacije [208]. U literaturi [207] postoje podaci o rastu epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te i na temperaturama od 400°C , ali ti slojevi nemaju zadovoljavajuće morfološke odlike. Ovde se razmatra pitanje položaja eutektikuma jer se teži epitaksijalnom rastu (Hg,Cd)Te na što je moguće nižim temperaturama.

Na Sl. 3. 4. prikazani su i položaji nekih od veznih linija. Tako je naznačeno da tečna faza sastava O_L daje čvrstu fazu sastava O_S , a tečnost sastava X_L daje čvrstu fazu sastava X_S . Linija koja povezuje HgTe i CdTe označava tzv. binarni razrez ovog faznog dijagrama značajan je za rast masivnih monokristala. U šrafiranom delu dijagrama važe jednačine date jednačinama (3.33. a. i b) i (3.34). U ovom šrafiranom području sastav čvrstog rastvora $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ne zavisi od temperature likvidusa, već samo od sastava tečnog rastvora $\text{Hg}_{(1-z)(1-y)}\text{Cd}_{z(1-x)}\text{Te}_y$, odnosno od vrednosti parametra z i to na način ispisan na slici, jed. (3.33. a).

3. 3. Odstupanje sastava (Hg, Cd)Te od stehiometrijskog

Glavni uzrok odstupanja sastava supstitucijskog čvrstog rastvora (Hg, Cd)Te od stehiometrijskog su sopstveni defekti u materijalu. Iako su tehnike kojima se priroda defekata u čvr-

stom $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ rastvoru proučava vrlo različite i do danas nedovoljno razvijene [209-214], motivi za njihovo izučavanje su potpuno jasni:

- potreba za razumevanjem kinetike i mehanizma stvaranja i nestajanja sopstvenih defekata;
- električne osobine $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ kristala su određene kako namerno dodatim dopantima, koji su električno aktivni [215], tako i sopstvenim defektima;
- potrebno je razviti metode kontrole sopstvenih defekata kako bi se omogućilo dobijanje materijala željenih karakteristika pogodnih za daljnju primenu u izradi optoelektronskih komponenata.

U ovom delu će biti razmatrani samo sopstveni defekti koji su i uzrok odstupanja sastava $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ čvrstog rastvora od stehiometrijskog. U slučaju kada je njihova koncentracija dovoljno niska, rezidualne nečistoće imaju značajnu ulogu u određivanju električnih osobina monokristala.

Koncentracija i tip sopstvenih defekata u $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ kristalu zavise prvenstveno od metoda rasta monokristala, njegove kasnije termičke istorije i odgrevanja [179,162]. Najobimnije i najdoslednije objašnjenje tipa i koncentracije sopstvenih defekata, u funkciji sastava čvrstog rastvora (x), temperature i sastava gasovite faze, dato je u nizu radova H. R. Vydyanath-a i saradnika [216-219]. U ovim radovima je korišćen kvazihemijski pristup koji je razvio Kröge [220]. Po ovom prilazu atomski i elektronski defekti posmatraju se kao hemijske vrste i po analogiji sa hemijskim reakcijama se formulišu i reakcije stvaranja defekata i postavljaju odgovarajuće konstante reakcije. Postavljene reakcije moraju poštovati zakon elektroneutralnosti. Po ovoj šemi označavanja defekata, glavni simbol ukazuje na sam tip defekta (V je vakansija, Hg označava atom Hg , i sl.), indeks označava mesto u kristalnoj rešetki koje navedeni defekt zauzima (i je intersticijski položaj, Hg je položaj u metalnoj podrešetki i to na mestu koje bi normalno trebalo baš da zauzimaju atomi žive, itd.), oznaka u eksponentu označava naelektrisanje defekta. Prim u eksponentu ($'$) označava jednostruko negativno naelektrisanje, tačka u eksponentu (\cdot) označava jednostruko pozitivno naelektrisan defekt, a eksponent x (\times) je nanaelektrisan defekt. Tako na primer simbol V''_{Hg} označava dvostruko negativno naelektrisanu vakansiju na mestu koje u kristalnoj rešetki zauzima atom Hg . $\text{Te}\cdot_{\text{Hg}}$ je pozitivno naelektrisan atom Te (donor) u tzv. antistrukturalnom položaju - na mestu u kristalnoj rešetki gde su normalno raspoređeni atomi Hg . Hg^x_{Hg} je električno neutralan atom Hg u svom normalnom položaju u kristalnoj rešetki. U pravougaonim zgradama su označene koncentracije defekata izražene u udelima atomskih mesta u kristalnoj rešetki.

Odgrevanje u ovom slučaju predstavlja termički tretman $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ masivnih monokristala (naravno, isečenih u odgovarajuće pločice) ili epitaksijalnih slojeva, sa ciljem da se promeni koncentracija sopstvenih defekata i na taj način utiče na električne osobine. Ovaj termički tretman se obično izvodi u atmosferi žive mada postoje podaci i o odgrevanju u atmosferi Hg , Cd , Te pa čak i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [221, 222]. Energija stvaranja vakansije Hg u monokristalu sastava $x=0.20$ je 2.2 eV, a energija stvaranja vakansije Cd u istom materijalu je 4.7 eV [223-225]. Ovako velika razlika u energijama stvaranja vakansija, činjenica da je napon pare Hg iznad čvrstog rastvora nekoliko redova veličine viši od napona pare Cd i Te , kao i da je gubitak Hg iz materijala na temperaturama neznatno višim od sobne evidentan [226], potvrđuju ispravnost korišćenja samo žive u procesima odgrevanja. Takođe je pokazano [194] da u pseudobinarnom sistemu kao što je $(\text{Hg},\text{Cd})\text{Te}$, hemijski potencijali HgTe i CdTe ne zavise od stehiometrije već samo od temperature i sastava čvrstog rastvora (x). Parcijalni pritisak Cd ili Hg iznad čvrste faze sastava x je u vezi sa naponom pare Te preko jednačina za hemijski potencijal odgovarajućeg binarnog jedinjenja [202]. Stoga, ako se fiksira p_{Hg} za zadato x , fiksirani su i svi drugi parcijalni

pritisici na temperaturi odgrevanja.

Postoje dva osnovna tipa odgrevanja $Hg_{1-x}Cd_xTe$:

- Izotermno odgrevanje, gde su i uzorak i rezervoar sa živom na istoj temperaturi. Ovako odgrejan $Hg_{1-x}Cd_xTe$ je zasićen živom.
- Dvo-temperaturno odgrevanje, pri kom je rezervoar sa Hg na temperaturi nižoj od temperature uzorka. U ovom slučaju moguće je nezavisno kontrolisati temperaturu žive, odnosno parcijalni pritisak Hg, i temperaturu uzorka. Ovako odgrejan $Hg_{1-x}Cd_xTe$ može biti zasićen ili živom ili telurom, zavisno od parametara odgrevanja.

Odgrevanje se može odvijati u zatvorenim ili otvorenim sistemima. U ovom radu će se koristiti izotermno odgrevanje epitaksijalnih slojeva, koje će se odvijati u istom sistemu u kome je sloj i rastao (poluzatvoren dvozonalni sistem).

T. 3. 5. Ravnoteža sopstvenih defekata u (Hg, Cd)Te

Sopstveni donator: $Hg_i^{\cdot\cdot}$

Sopstveni akceptor: $V_{Hg}^{\cdot\cdot}$

Ravnoteža defekata:

$$Hg_v = Hg_i^{\cdot\cdot} + 2e' ; K = [Hg_i^{\cdot\cdot}] n^2 / P_{Hg}$$

$$[Hg_i^{\cdot\cdot}] \approx P_{Hg}$$

$$Hg_{Hg} = V_{Hg}^{\cdot\cdot} + 2h^{\cdot} ; K = [V_{Hg}^{\cdot\cdot}] p^2 P_{Hg}$$

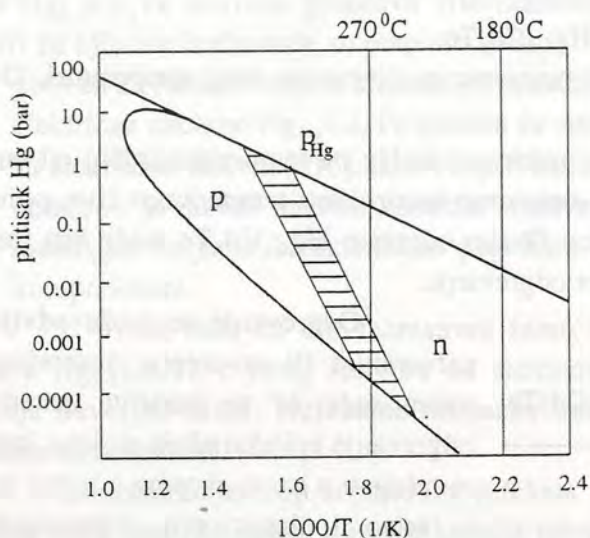
$$[V_{Hg}^{\cdot\cdot}] \approx P_{Hg}^{-1}$$

Iz objavljenih eksperimentalnih rezultata i proračuna [216-219, 227] utvrđen je uticaj sastava (x) i stehiometrije čvrstog rastvora (posredno parcijalnog pritiska žive, p_{Hg}) na koncentraciju električno aktivnih defekata u ovom jedinjenju. Ovi rezultati su sumirani u tabelama T. 3. 5. i T. 3. 6.

Rezultati merenja koncentracije nosilaca naelektrisanja u (Hg, Cd)Te, koji je odgrevan u izotermnim ili u dvotemperaturnim sistemima u pari Hg, se mogu prikazati na dijagramu zavisnosti

parcijalnog pritiska Hg od inverzne temperature za materijal određenog sastava x. Ovi dijagrami za materijale različitog sastava već su prikazani na Sl. 3. 3. a. Tim dijagramima je definisana oblast parcijalnih pritisaka žive i temperatura u kojoj je postojan čvrst (Hg, Cd)Te, zasićen ili Te ili Hg. U ovoj oblasti postojanosti čvrstog (Hg, Cd)Te, neki tipovi odgrevanja imaju za rezultat podjednak broj sopstvenih defekata donorskog i akceptorskog tipa definišući tzv. *sopstvenu liniju*. Ova linija deli oblast postojanosti čvrstog (Hg, Cd)Te na oblast sa viškom donora (pretpostavlja se da su to intersticijski atomi Hg) na strani zasićenoj živom, koja rezultuje materijalom n-tipa provodnosti, i na oblast sa viškom akceptora (veruje se da su to vakansije žive) na strani zasićenoj Te i gde je rezultujući materijal p-tipa provodnosti. Položaj ove tri linije, šematski prikazan na Sl. 3. 5. [212] u potpunosti definiše ovaj sistem.

Dijagram opisuje ponašanje masivnih monokristala dobijenih metodom rekristalizacije u čvrstoj fazi [212]. Dijagram ovog tipa zajedno sa pretpostavljenom ravnotežom sopstvenih defekata (T. 3. 5) i njenom zavisnošću od temperature i parcijalnog pritiska Hg (T. 3. 6) pruža mogućnost da se predvide osobine epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te. U većini epitaksijalnih proces uslovi rasta odgovaraju onim ili na strani zasićenoj živom ili strani zasićenoj telurom duž trofazne linije.



Sl. 3. 5. Dijagram zavisnosti napon pare Hg-recipročna vrednost temperature. Prikazan je i uticaj odgrevanja na tip provodnosti (Hg, Cd)Te preko tzv. linije sopstvene provodnosti.

Istovremeno praćenje koncentracije nosilaca naelektrisanja i njihove pokretljivosti, pokazalo je da je konverzija tipa provodnosti epitaksijalnih slojeva dugotrajniji proces od onog koji se primenjuje za masivne monokristale [179]. Slični eksperimentalni rezultati su potvrđeni u nizu radova u kojima je praćena konverzija tipa provodnosti epitaksijalnih (Hg, Cd)Te slojeva iz Te rastvora [221,231,232]. Pri objašnjenju ove pojave mora se imati na umu da je brzina konverzije tipa provodnosti prvenstveno određena procesom difuzije u čvrstoj fazi i da su epitaksijalni slojevi kristalografski savršeni (odnosi se prvenstveno na granice zrna i pojavu subgranica) i stoga je i proces difuzije u njima sporiji.

U [233] je ukazano na potrebu da se sadržaj kiseonika, donora u (Hg, Cd)Te čvrstom rastvoru, u sistemu za rast epitaksijalnog sloja svede na minimum ako se žele dobiti slojevi n-tipa sa niskom koncentracijom nosilaca naelektrisanja i njihovom velikom pokretljivošću, koja ukazuje na odsustvo kompenzacije.

Slojevi $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ koji su rasli iz Te-rastvora u temperaturnom intervalu od 450 °C do 550 °C pokazuju, kao što se i očekuje, p-tip provodnosti [162, 228, 229]. Izotermno odgrevanje ovih slojeva u atmosferi Hg na 300 °C je imalo za rezultat konverziju tipa provodnosti u n-tip, sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja na 77 K od $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ za $x=0.40$. Slojevi sastava $x=0.20$ su po okončanom rastu izotermno odgrevani na 280 °C u pari Hg i bili su n-tipa, sa koncentracijom nosilaca od $2.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [230].

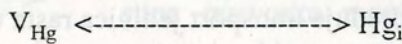
U radu [171] epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te sastava $x=0.17-0.30$ su rasli iz Te rastvora na temperaturi od 475 °C i po okončanom rastu su bili p-tipa. Izotermno odgrevanje slojeva u atmo-

T. 3. 6. Šematski prikaz zavisnosti koncentracije sopstvenih defekata u $Hg_{1-x}Cd_xTe$ od temperature, sastava i parcijalnog pritiska žive.

- Povećanje P_{Hg} favorizuje $Hg_i^{\cdot\cdot}$.
- Smanjenje P_{Hg} favorizuje $V_{Hg}^{\cdot\cdot}$.

- Viša T favorizuje $V_{Hg}^{\cdot\cdot}$ u odnosu na $Hg_i^{\cdot\cdot}$.

- Za više x , $[V_{Hg}^{\cdot\cdot}]$ je niže, a $[Hg_i^{\cdot\cdot}]$ je favorizovano u odnosu na $[V_{Hg}^{\cdot\cdot}]$.



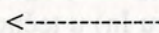
P_{Hg}



x



T



4. Teorija epitaksijalnog rasta iz rastvora

Osnovu teorije epitaksijalnog rasta iz rastvora koja će ovde biti prikazana, čini pretpostavka da je stupanj koji određuje brzinu rasta monokristala difuzija rastvorka kroz granični sloj, uz podlogu na kojoj sloj raste (Sl. 2. 4). Ovu teoriju je moguće primeniti na dvokomponentne i višekomponentne epitaksijalne sisteme za koje se utvrdi da brzina rasta ne zavisi od npr. površinske reakcije za različite intervale temperature rasta i različite primenjene metode hlađenja rastvora [234-239]. Uobičajeni način potvrde činjenice da se površinska reakcija može smatrati mnogo bržom od reakcija transporta kroz rastvor, je određivanje brzine rasta na kristalografskim ravnima različite orijentacije [240, 147]. Ako brzina rasta epitaksijalnih slojeva pri ostalim identičnim uslovima rasta, ne zavisi od orijentacije podloge, može se smatrati da pod datim uslovima rasta brzinu kristalizacije određuje transport jedinica rasta u tečnoj fazi.

4. 1. Epitaksijalni rast iz tečne faze u binarnim sistemima

Za rast binarnog sistema, kao što je InSb, jednodimenzionalna jednačina difuzije kojom se opisuje difuzija rastvorka (Sb u rastvoru In) u tečnoj fazi je:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + R \frac{\partial c}{\partial \xi} \quad (4. 1)$$

gde je c koncentracija rastvorka u tečnoj fazi i funkcija je vremena rasta t i rastojanja ξ od granice rasta u pravcu normalnom na granicu podloga/rastvor. D je koeficijent difuzije rastvorka, a R je brzina rasta.

Kao dodatak navedenom koristi se i jednačina kontinuiteta kojom se opisuju fluks atoma rastvorka na granici rasta [206]:

$$R[c(s, \xi = 0) - c(l, \xi = 0)] = D_l \left. \frac{\partial c_l}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} - D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \quad (4. 2)$$

Gde su s i l u subskriptu označena tečna i čvrsta faza, respektivno.

Postoji nekoliko uslova koje epitaksijalni rast iz tečne faze zadovoljava i čije uvođenje znatno uprošćava navedene jednačine, koje bi trebalo simultano rešiti da bi se odredila brzina epitaksijalnog rasta. Ti uslovi su:

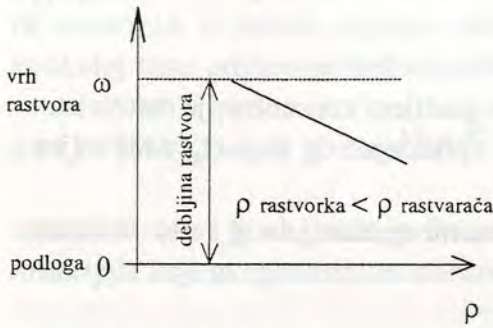
1. Difuzija u čvrstoj fazi je zanemarljivo spora, jer je $D_s \ll D_l$. Ovo znači da je potrebno rešiti jed. (4. 1) za tečnu fazu i jed. (4. 2) u kojoj je zanemaren drugi član na desnoj strani.

2. Brzina rasta epitaksijalnog sloja (R) u poređenju sa brzinom difuzije u tečnoj fazi je vrlo mala, tako da se član $R(\partial c / \partial \xi)$ u jednačini (4.1) može zanemariti. Tipične brzine rasta epitaksijalnog sloja su reda 10^{-4} - 10^{-1} $\mu\text{m/s}$.

3. Debljina rastvora (ω) je dovoljno mala da se uticaj termičke konvekcije ili transport

rastvorka konvekcijom u rastvoru mogu zanemariti.

U radu [145] je izračunata kritična debljina rastvora pri kojoj u rastvorima As u Ga (epitaksijalni rast GaAs) dolazi do termičke konvekcije. Pokazuje se da je za tipične debljine rastvora za epitaksijalni rast u kliznim sistemima (3-4 mm) potrebno da u rastvoru postoji temperaturni gradijent temperature veći od $100\text{ }^{\circ}\text{Ccm}^{-1}$ da bi se u ovom rastvoru izazvala termička konvekcija.



Sl. 4. 1. Promena gustine rastvora za epitaksijalni rast III-V binarnih jedinjenja.

U radu [241] je procenjeno da u rastvorima III-V jedinjenja do konvektivnog prenosa mase dolazi tek ako je debljina rastvora mnogo veća od navedene. U kliznim sistemima za epitaksijalni rast podloga se nalazi u horizontalnom položaju ispod rastvora. Ovakav položaj dovodi do stabilizujućeg gradijenta koncentracije rastvorka, jer je u slučaju III-V jedinjenja gustina rastvorka manja od gustine rastvarača. Zbog ovoga je oblast rastvora u blizini podloge, koja je osiromašena rastvorkom, oblast veće gustine u odnosu na vrh rastvora. Ovo je šematski prikazano na Sl. 4. 1.

Sa navedenim uslovima (1, 2, 3) koje bi trebalo da ispunjava ispunjava epitaksijalni rast binarnih jedinjenja, analiza epitaksijalnog rasta kristala postaje problem rešavanja jednačine:

$$\frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(\xi, t)}{\partial \xi^2} \quad (4.3)$$

Debljina epitaksijalnog sloja (d) je:

$$d(t) = \frac{1}{c_s} \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} dt. \quad (4.4)$$

U jed. (4. 4) svi simboli imaju već objašnjeno značenje. c_s je koncentracija rastvorka u čvrstoj fazi za vrstu čija brzina transporta u tečnoj fazi određuje brzinu rasta čvrste faze (epitaksijalnog sloja). U slučaju InSb c_s je konstantno usled toga što je ovo stehiometrijsko jedinjenje ($c_s=0.5$). Ovo važi i za ostala III-V jedinjenja. D se u ovom slučaju odnosi na koeficijent difuzije rastvorka u tečnoj fazi i radi kratkoće se neće označavati subskriptom l u daljem pisanju.

Granični uslovi za rešavanje diferencijalne jednačine (4. 5) su:

(i) Rastvor iz koga raste epitaksijalni sloj je izotermiski. U svakom momentu rasta, temperatura u svim delovima rastvora je konstantna.

(ii) Uslov homogenosti rastvora:

$$c(\xi, 0) = c^0 \quad (4.5)$$

koji obezbeđuje da je pre početka rasta ($t=0$), koncentracija rastvorka konstantna u čitavoj masi rastvora.

(iii) Uslov polubeskonačne difuzije:

$$c(\infty, t) = c^0, \quad (4.6)$$

koji obezbeđuje da je za sve vreme rasta koncentracija rastvorka u dubini mase rastvora ($\xi \rightarrow \infty$) konstantna i jednaka početnoj koncentraciji rastvorka, c^0 . Ovaj uslov se može iskazati i na sledeći način:

$$\left[\frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} \right]_{\xi \rightarrow \infty} = 0. \quad (4.7)$$

Ovo znači da se za vreme rasta u masi rastvora ne uspostavlja gradijent koncentracije rastvorka.

Ako rastvor ima takvu debljinu, da je za vreme rasta epitaksijalnog sloja (t_g) zadovoljen uslov $t_g < \omega^2/D$, govori se o *rastu iz polubeskonačnog rastvora*.

(iv) Uslov da površinska reakcija ne kontroliše brzinu epitaksijalnog rasta se može iskazati kao:

$$c(0, t) = c^e(T) \quad (4.8)$$

koji označava da je za sve vreme rasta koncentracija rastvorka na površini ($\xi=0$) veća od nule, pri čemu je $c^e(T)$ ravnotežna koncentracija rastvorka na likvidus liniji, koja odgovara trenutnoj temperaturi rastvora.

4. 1. 1. Metod ravnotežnog hlađenja

U ovom slučaju rastvor se pre dovođenja u kontakt sa podlogom i otpočinjanja rasta epitaksijalnog sloja nalazi na likvidus temperaturi, T_L , odnosno početna koncentracija u rastvoru c^0 , je jednaka ravnotežnoj koncentraciji na T_L za $t = 0$.

$$c(\xi, 0) = c^0 \quad \text{za svako } \xi. \quad (4.9)$$

U momentu dovođenja u kontakt rastvora i podloge, otpočinje se sa hlađenjem sistema konstantnom brzinom hlađenja, β , što ima za posledicu da temperatura sistema linearno opada sa vremenom:

$$T(t) = T_L - \beta \cdot t. \quad (4.10)$$

Ako se pretpostavi da je za binarne sisteme i uske intervale temperature hlađenja, kakvi su oni koji se primenjuju pri epitaksijalnom rastu iz rastvora, sastav na likvidus liniji linearna funkcija temperature:

$$d T_L / d c_L = m, \quad (4.11)$$

gde je m označen nagib krive likvidusa, a sa indeksom "L" je samo naglašeno da se temperatura i koncentracija odnose na ravnotežne veličine iz faznog dijagrama, tada se promena koncentracije rastvorka na površini rasta može izraziti kao:

$$c(0, t) = c^0 - \beta t / m. \quad (4.12)$$

Sa graničnim uslovima (4. 7), (4. 8) i (4. 12) rešenje jednačine (4. 3) se dobija u sledećem obliku [243]:

$$c(\xi, t) = c^{\circ} - \frac{\beta t}{m} \left\{ \left(1 + \frac{\xi^2}{2Dt} \right) \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} - \frac{\xi}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{\xi^2}{4Dt} \right) \right\}. \quad (4. 13)$$

Poznavanje raspodele rastvorka u rastvoru za epitaksijalni rast (4. 13), omogućava da se na osnovu (4. 4) odredi zavisnost debljine epitaksijalnog sloja $d(t)$ od vremena rasta (t) za slučaj kada sloj raste primenom metoda ravnotežnog hlađenja rastvora:

$$d(t) = [4 / (3 c_s m)] (D / \pi)^{1/2} \beta t^{3/2}. \quad (4. 14)$$

Jednačina (4. 14) se može prikazati i na način da se sve veličine koje obuhvataju odlike materijala koji se epitaksijalno narasta, grupišu u tzv. *konstantu materijala*, κ :

$$\kappa = (D / \pi)^{1/2} / (c_s m) \quad (4. 15)$$

Konstanta materijala je karakteristična veličina za svaki epitaksijalni sistem i za određenu temperaturu, jer obuhvata sastav čvrste faze, nagib linije likvidusa i koeficijent difuzije u rastvoru. Uviđenjem ove veličine koja grupiše sve konstante materijala, jednačina za debljinu epitaksijalnog sloja (4. 14), koji raste primenom metode ravnotežnog hlađenja se transformiše u:

$$d(t) = (4 / 3) \kappa \beta t^{3/2}. \quad (4. 15. a)$$

Iz eksperimentalno određenog niza vrednosti debljine naraslih epitaksijalnih slojeva od vremena rasta, pri istim primenjenim brzinama hlađenja i identičnoj temperaturi likvidusa u momentu otpočinjanja rasta, moguće je odrediti vrednost efektivnog koeficijenta difuzije rastvorka u rastvoru [147, 234, 243-247]. Naime, kada se grafički predstavi zavisnost $\log(d)$ od $\log(t)$, iz (4. 15. a) je jasno da se dobija prava linija sa nagibom od 3/2 i odsečkom $\log[(4/3)\kappa\beta]$ iz čije vrednosti je moguće proračunati efektivni koeficijent difuzije rastvorka u rastvoru.

4. 1. 2. Metod epitaksijalnog rasta iz pothlađenog rastvora

Prema ovoj metodi rastvor je na početku sa koncentracijom c° , koja odgovara ravnotežnoj koncentraciji na temperaturi likvidusa T_L . Rastvor se potom hladi do temperature $T_G = T_L - \Delta T_s$, na kojoj se dovodi u kontakt sa podlogom. ΔT_s je pothlađenje rastvora koje je i u ovom slučaju dovoljno malo ($\Delta T_s < 20$ K) da se linija likvidusa može aproksimirati pravom. Rast sloja se praktično odvija u izotermским uslovima, na temperaturi T_G , u toku vremena t_g .

Pored graničnih uslova (4. 7) i (4. 8), za ovaj metod rasta važi još i sledeći granični uslov:

$$c(0, t) = c^{\circ} - \Delta T_s / m = c_1. \quad (4. 16)$$

Uz navedene granične uslove, rešavanjem jednačina (4. 3) i (4. 4), određuju se jednačine kojima je opisana raspodela koncentracije rastvorka u rastvoru u toku epitaksijalnog rasta:

$$(c - c_1) / (c^0 - c_1) = \text{erf} [\xi / 2(Dt)^{1/2}], \quad (4.17)$$

i debljina naraslog epitaksijalnog sloja u funkciji vremena:

$$d(t) = [2 / (c_s m)] (D / \pi)^{1/2} \Delta T_s t^{1/2}. \quad (4.18)$$

U jednačini (4.18) za debljinu epitaksijalnog sloja moguće je grupisati sve veličine koje se odnose na osobine materijala, koje ne zavise od primenjenog metoda epitaksijalnog rasta, u konstantu materijala, κ , i sa tom transformacijom jednačina (4.18) ima sledeći oblik:

$$d(t) = 2\kappa \Delta T_s t^{1/2}. \quad (4.18. a)$$

I u ovom slučaju je moguće iz ekperimentalno određenih vrednosti debljine sloja od vremena rasta, sličnim postupkom kao što je već opisano za epitaksijalni rast metodom ravnotežnog hlađenja, odrediti vrednost konstante materijala, odnosno efektivnu vrednost koeficijenta difuzije rastvorka u rastvoru za epitaksijalni rast.

4. 1. 3. Metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora

Koncentracija rastvorka u rastvoru na početku rasta je c^0 (ravnotežna koncentracija rastvorka na temperaturi likvidusa, T_L). Rastvor se zatim hladi konstantnom brzinom (slično kao u tehnici epitaksijalnog rasta iz pothlađenog rastvora) do temperature $T_G = T_L - \Delta T_s$, na kojoj se dovodi u kontakt sa podlogom za epitaksijalni rast. Po ovoj tehnici rasta, hlađenje sistema konstantnom brzinom β se nastavlja u toku čitavog perioda rasta, tako da epitaksijalni sloj u ovom slučaju raste u neizotermkim uslovima.

Granični uslov na površini rasta je:

$$c(0, t) = c^0 - [(\Delta T_s + \beta t) / m]. \quad (4.19)$$

Ovaj metod epitaksijalnog rasta je u stvari kombinacija prethodna dva spomenuta (metoda ravnotežnog hlađenja i metoda epitaksijalnog rasta iz pothlađenog rastvora), pa je stoga debljinu epitaksijalnog sloja moguće odmah odrediti korišćenjem teoreme da je zbir rešanja linearne diferencijalne jednačine takođe rešenje [147]:

$$d(t) = [1 / (c_s m)] (D / \pi)^{1/2} [2\Delta T_s t^{1/2} + (4\beta t^{3/2}) / 3]. \quad (4.20)$$

Ako se uvede konstanta materijala, debljina epitaksijalnog sloja koji raste metodom uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora je:

$$d(t) = \kappa [2\Delta T_s t^{1/2} + (4\beta t^{3/2}) / 3]. \quad (4.20. a)$$

4. 2. Epitaksijalni rast iz tečne faze u trokomponentnom sistemimu: rastvor kadmijuma i žive u teluru

U drugoj glavi ovog rada je detaljno obrazloženo opredeljenje za tip rastvora iz koga će rasti epitaksijalni slojevi $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Ovo je sistem sa tri komponente i tri faze (tečna, čvrsta i gasovita, jer su sve komponente relativno isparljive pa se gasovita faza u razmatranjima ne može zanemariti) i prema Gibbs-ovom pravilu faza ima dva stepena slobode. Iz ovog razmatranja proizlazi da postoje dve nezavisno promenljive veličine (stepena slobode) koje se mogu iskoristiti da se istovremeno fiksiraju temperatura, T , i ukupan pritisak u sistemu, P , da bi se dobio rastvor fiksnog sastava za epitaksijalni rast.

Ukupan pritisak u ovom sistemu je jednak zbiru parcijalnih pritisaka pojedinih komponentata: $P = p_{Hg} + p_{Te} + p_{Cd}$. Međutim, pošto je $p_{Hg} \gg p_{Te} + p_{Cd}$, za određenu temperaturu dovoljno da se drže konstantnim parcijalni pritisak Hg i sastav rastvora $Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-z)}Te_y$ iz koga raste epitaksijalni sloj, pa da stanje sistema bude potpuno definisano i da bude moguć rast monokristalnih epitaksijalnih slojeva željenog sastava, nivoa dopiranja, debljine i dobre morfologije površine.

U ovom radu će se razmatrati slučaj epitaksijalnog rasta u sistemu sa dve zone temperature. Temperature obe zone se regulišu nezavisno. U zoni više temperature se nalazi rastvor iz koga raste epitaksijalni sloj i podloga za rast. Ova zona će se nazivati *zonom rasta*. U zoni niže temperature (*zona žive*) se nalazi rezervoar sa čistom Hg, čiji napon pare obezbeđuje potreban napon pare Hg iznad rastvora za rast. Jasno je da se kontrolom temperature zone žive kontroliše i napon pare žive u sistemu.

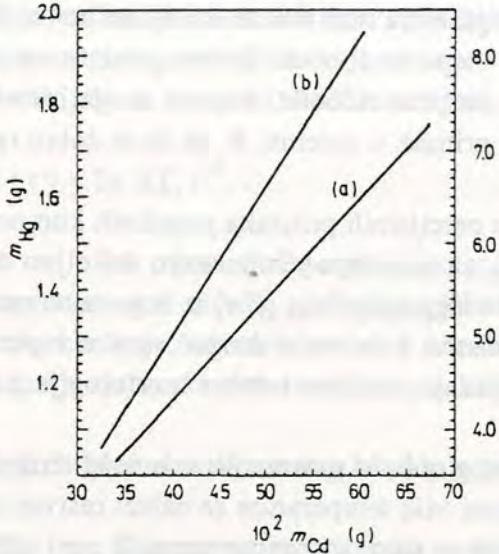
4. 2. 1. Određivanje ravnotežnih uslova

Kao što je već naglašeno, pri epitaksijalnom rastu $(Hg, Cd)Te$ iz rastvora Hg i Cd u teluru teži se tome da temperatura rasta bude što niža kako bi se svela na najmanju moguću pojavu gradijenta sastava na granici podloga $(CdTe)/sloj$, usled relativno brze difuzije Cd u ovom sistemu [227]. Sa druge strane, najniža temperatura rasta je ograničena pojavom eutektikuma na $Te-HgTe$ razrezu. Uz ova ograničenja prihvatljive temperature epitaksijalnog rasta su u intervalu temperatura od $450^\circ C$ do $500^\circ C$, mada u literaturi postoje podaci i o uspešnom rastu epitaksijalnih slojeva i na temperaturama od $425^\circ C$ [157], pa čak i $420^\circ C$ [129]. U opštem slučaju rastvor sastava $Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-z)}Te_y$ je na temperaturi θ_L u ravnoteži sa čvrstom fazom $Hg_xCd_{1-x}Te$ ako su zadovoljene empirijske relacije (3. 33. a), (3. 33. b) i (3. 34) iz faznog dijagrama. Parcijalni pritisak žive, p_{Hg} , iznad čvrstog rastvora $(Hg, Cd)Te$ sastava x u funkciji temperature, dat je jednačinom (3. 29), koja opisuje i parcijalni pritisak Hg iznad tečnog rastvora $Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-z)}Te_y$ sa kojim je na temperaturi θ_L čvrsta faza u ravnoteži. Stoga, ako se zada sastav čvrstog rastvora čiji epitaksijalni sloj želi da se narasta (x) i likvidus temperatura (θ_L), iz jed. (3. 33. b) se određuje veličina z , a iz (3. 34) se može izračunati veličina y , odnosno određuje se sastav rastvora za epitaksijalni rast, izražen u molskim udelima, jed. (3. 28).

Telurovi rastvori Hg i Cd, iz kojih će rasti epitaksijalni sloj se pripremaju i homogenizuju unapred, obično u vakuumiranim i zatopljenim kvarcnim ampulama, kako bi se minimizirao gubitak Hg iz rastvora u toku relativno dugačkog perioda homogenizacije. Uobičajeno je da se rastvor komponuje od čistih hemijskih elemenata: Cd, Hg i Te. Prvo se odmerava potrebna masa Cd, jer je to konstituent koga ima najmanje i pri njegovom merenju se unosi i najveća

greška. Na osnovu izmerene mase Cd i zadatih vrednosti za x i θ_L , proračunava se potrebna masa Hg i Te (rastvarača) za pravljenje ravnotežnog rastvora na osnovu [174]:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{M_{\text{Hg}}}{M_{\text{Cd}}} \frac{1-z}{z} m_{\text{Cd}} \quad \text{i} \quad m_{\text{Te}} = \frac{M_{\text{Te}}}{M_{\text{Cd}}} \frac{y}{(1-y)z} m_{\text{Cd}} \quad (4.21)$$



Sl. 4. 2. Zavisnost mase Cd od mase Hg (a) i mase Te (b) u rastvoru koji je na temperaturi $T_L=480$ °C u ravnoteži sa čvrstom fazom sastava $x=0.20$.

Upotrebljeni simboli imaju sledeća značenja: M_{Cd} , M_{Hg} i M_{Te} su molarne mase Cd, Hg i Te, respektivno. m_{Cd} , m_{Hg} i m_{Te} su odmerene mase Cd, Hg i Te. Na Sl. 4. 2. je grafički pretstavljena zavisnost odmerene mase Cd od mase Hg i Te za čvrstu fazu sastava $x=0.20$ koja je na temperaturi $\theta_L=480$ °C u ravnoteži sa rastvorom $\text{Hg}_{0.1590}\text{Cd}_{0.0088}\text{Te}_{0.8322}$.

Iako se proces pripreme rastvora za epitaksijalni rast odvija u evakuisanim i zatopljenim ampulama, uvek postoji neki gubitak Hg koji se određuje iz promene mase rastvora, odnosno iz razlike mase homogenizovanog rastvora i zbira

masa konstituenta rastvora koji su stavljeni u ampulu. U svim proračunima se smatra da je do promene mase rastvora došlo isključivo usled gubitka Hg u toku ispušavanja i zatapanja ampule. Ova pojava se objašnjava nesrazmerno većom isparljivošću Hg u odnosu na druge konstituente rastvora [169]. Kada se iz razlike masa rastvora, odredi masa izgubljene Hg, potrebno je odrediti novu ravnotežnu temperaturu i odgovarajući sastav čvrste faze za sintetizovan rastvor. Lako se pokazuje da je:

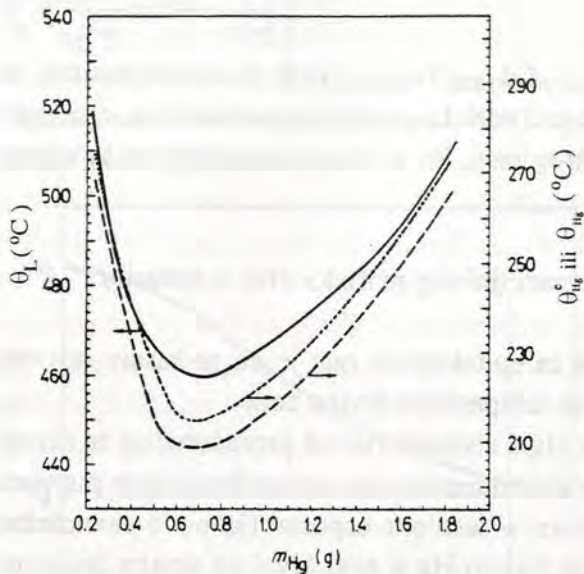
$$\frac{1}{x_{\text{Te}}} = 1 + \frac{m_{\text{Hg}} M_{\text{Te}}}{m_{\text{Te}} M_{\text{Hg}}} + \frac{m_{\text{Cd}} M_{\text{Te}}}{m_{\text{Te}} M_{\text{Cd}}} = 1 + 0.6361 \frac{m_{\text{Hg}}}{m_{\text{Te}}} + 1.1352 \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{Te}}} \quad (4.22. a)$$

$$x_{\text{Hg}} = \frac{M_{\text{Te}}}{M_{\text{Hg}}} x_{\text{Te}} \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{Te}}} = 0.6361 x_{\text{Te}} \frac{m_{\text{Hg}}}{m_{\text{Te}}} \quad (4.22. b)$$

$$x_{\text{Cd}} = \frac{M_{\text{Te}}}{M_{\text{Cd}}} x_{\text{Te}} \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{Te}}} = 1.1352 x_{\text{Te}} \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{Te}}} \quad (4.22. c)$$

U drugom delu navedenih jednačina samo su zamenjene brojne vrednosti za molarne mase elemenata.

Kada je poznat sastav homogenizovanog rastvora, lako se određuju i vrednosti parametara z i y [$x_{\text{Hg}}=(1-z)(1-y)$; $x_{\text{Cd}}=z(1-y)$ i $x_{\text{Te}} = y$]. Iz poznatih vrednosti za z i y za homogenizovani rastvor određuje se i sastav čvrstog rastvora, x , koji je na likvidus temperaturi, θ_L , u ravnoteži sa homogenizovanim rastvorom, koristeći jednačine (3. 33. a,b) i (3. 34).



Sl. 4. 3. Zavisnosti: ravnotežne temperature rastvora, θ_L (—); ravnotežne temperature živine zone, θ_{Hg}^e (---) i potrebne temperature živine zone, θ_{Hg} , od mase žive u rastvoru, m_{Hg} . Ovaj rastvor sadrži 4.5000g Te i 0.0450g Cd.

odrediti parcijalni pritisak Hg za ovakav neravnotežni rastvor i koji je sastav čvrste faze u ravnoteži sa njim. Da bi se rešio ovaj problem polazi se od pretpostavke da količina Te i Cd u rastvoru ostaje konstantna zbog njihovog malog napona pare na temperaturama epitaksijalnog rasta i zbog toga male isparljivosti. Kao što će se videti u kasnijem izlaganju, ova pretpostavka nije u potpunosti tačna za Te [174, 169].

Ako se iskoriste jedn. (3.34) i (4.22. b, c) dobije se jednačina za određivanje y u vidu:

$$D'y^2 - B'y + F' = 0, \quad (4.23)$$

gde su konstante: $D'=785+420A'$, $A'=1.1352(m_{Cd}/m_{Te})$, $B'=1887-\theta-250A'$, $F'=1102-\theta$. Kada se y odredi za temperaturu θ , određuje se z i x , za čvrstu fazu koja je na temperaturi θ u ravnoteži sa rastvorom koji je rastvaranjem ili isparavanjem Hg promenio svoj početni sastav.

Da bi se odredio parcijalni pritisak Hg iznad rastvora za epitaksijalni rast, potrebno je odrediti koeficijent aktivnosti Hg u ovom rastvoru koji će se obeležiti sa γ [248]. Vrednost koeficijenta aktivnosti se određuje za uslove ravnotežnog rastvora:

$$\gamma x_{Hg} p(Hg, \theta_L) = \gamma (1-z)(1-y) p(Hg, \theta_L) = p_{Hg}(x, \theta_L), \quad (4.24. a)$$

gde je $p(Hg, \theta_L)$ napon pare žive za temperaturu koja je jednaka temperaturi likvidusa (θ_L), koji se računa po (3.30. a). $p_{Hg}(x, T_L)$ je napon pare žive nad čvrstim rastvorom (Hg, Cd)Te sastava x koji se na temperaturi θ_L nalazi u ravnoteži sa rastvorom u kome je molski udeo žive $x_{Hg}=(1-z)(1-y)$, a računa se prema jed. (3.29). Korišćenje navedene jednačine za proračun parcijalnog pritiska Hg nad rastvorom je opravdano jer su na temperaturi θ_L sve tri faze: tečna, čvrsta i gasovita u ravnoteži, pa je i pritisak žive jednak u sve tri faze.

Eksplícitan izraz po kome se računa vrednost koeficijenta aktivnosti je:

Za svaki epitaksijalni rast vrlo je važno da se odredi zavisnost ravnotežne temperature rastvora (θ_L), ravnotežne temperature živine zone (θ_{Hg}^e), koja ustvari određuje napon pare Hg iznad rastvora i sastav ravnotežnog čvrstog rastvora (x) od mase Hg, kao najlakše isparljive komponente u rastvoru. Ova zavisnost je prikazana na Sl. 4. 3. za rastvor koji sadrži $m_{Te}=4.5000$ g i $m_{Cd}=0.0450$ g, što odgovara tipičnim uslovima eksperimenta u ovom radu.

U eksperimentima pritisak Hg u zoni žive može da bude i viši i niži od ravnotežnog pritiska Hg iznad rastvora za epitaksijalni rast, što znači da dolazi ili do rastvaranja viška Hg u rastvoru ili do njenog isparavanja, dok se ne postigne novo ravnotežno stanje za datu temperaturu. Usled promene sadržaja žive u rastvoru, dati rastvor više nije u ravnoteži sa izabranom čvrstom fazom. Osnovno pitanje u ovom slučaju je kako

$$\gamma = [p_{\text{Hg}}(x, \theta_L)] / [(1-z)(1-y) p(\text{Hg}, \theta_L)]^{-1}. \quad (4. 24. b)$$

Koeficijent aktivnosti Hg u rastvoru $\text{Hg}_{0.1590}\text{Cd}_{0.0088}\text{Te}_{0.8322}$, koji je na temperaturi od 480°C u ravnoteži sa čvrstom fazom $\text{Hg}_{0.80}\text{Cd}_{0.20}\text{Te}$ je 0.068. U narednim proračunima, npr. režima hlađenja živine zone u toku procesa epitaksijalnog rasta, će se zanemariti njegoa zavisnost od temperature [181].

4. 2. 2. Promene sastava rastvora usled promene parcijalnog pritiska žive u sistemu

Jedna od odlika dvotemperaturnih sistema za epitaksijalni rast je da se sastav rastvora na temperaturi depozicije može promeniti promenom temperature živine zone.

Ako se pretpostavi da je parcijalni pritisak Hg u sistemu viši od proračunatog za ravnotežni rastvor za zadato x i θ_L , u zoni rasta će se uspostaviti neko novo ravnotežno stanje rastvora. U ovom poglavlju se razmatra kojom se dinamikom u rastvoru uspostavlja novo ravnotežno stanje. Izvor žive (u ovom slučaju je to rezervoar sa čistom Hg u zoni žive) se smatra beskonačnim, odnosno količina Hg je dovoljno velika. Razmatraće se samo parcijalni pritisak Hg u zoni rasta, zbog njegove visoke vrednosti i izražene zavisnosti od temperature.

Na Sl. 4. 4. je šematski prikaz procesa homogenizacije rastvora Hg i Cd u Te pod uslovom da je parcijalni pritisak u sistemu viši od pritiska nad ravnotežnim rastvorom. Ako rastvor sadrži neku početnu koncentraciju atoma Hg obeleženu sa N_B i ako se na površini rastvora održava konstantna koncentracija atoma Hg označena sa N_0 , tada je moguće izraziti raspodelu atoma Hg u rastvoru kao [249, 174]:

$$N(\xi, t) = N_B + (N_0 - N_B) f(\xi) \quad (4. 27)$$

gde je:

$$f(\xi) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \times \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{4\omega^2} Dt\right] \sin\left[\frac{(2k+1)\pi}{2\omega} \xi\right] \quad (4. 28)$$

gde je D koeficijent difuzije Hg u rastvoru, ω je debljina rastvora. Za vreme $t > 4.5 \cdot 10^{-2} \omega^2 / D$, (4. 28) postaje:

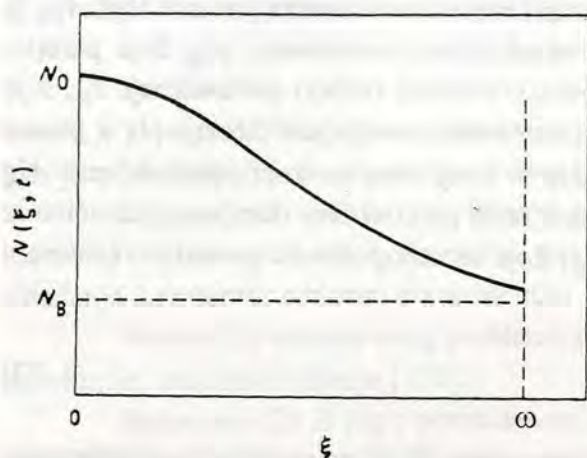
$$f(\xi) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\omega^2} Dt\right) \sin\left(\frac{\pi}{2\omega} \xi\right). \quad (4.29)$$

Za posebnu primenu potrebno je poznavanje vrednosti koeficijenta difuzije Hg u rastvoru. Iz dostupne literature vrednost ovog parametra se procenjuje kao $D \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ na temperaturama epitaksijalnog rasta iz Te rastvora [249].

Može se prihvatiti da je homogenizacija okončana kada koncentracija Hg atoma na suprotnoj strani rastvora ($\xi = \omega$) postane npr. $k \cdot (N_s - N_B)$ gde je N_s koncentracija atoma Hg na površini rastvora a k može imati vrednost 0.9. Pod ovim uslovima je iz jed. (4. 29) moguće odrediti vreme za koje se navedeni nivo homogenosti koncentracije postiže:

$$t_h = \frac{4\omega}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{4}{(1-k)\pi} \right]. \quad (4.30)$$

Tipično vreme homogenizacije za $k=0.9$, $\omega=4$ mm i usvojenu vrednost za koeficijent difuzije je prema (4.30) 55 min.



Sl. 4. 4. Šematski prikaz homogenizacije rastvora Hg i Cd u teluru, kada je parcijalni pritisak Hg u sistemu viši od ravnotežnog napona pare Hg za rastvor.

Navedeni metod proračuna vremena homogenizacije, odnosno vremena da rastvor apsorpcijom Hg postigne novo ravnotežno stanje, važi i za slučaj kada je parcijalni pritisak Hg u zoni rastvora niži od parcijalnog pritiska za ravnotežni rastvor kada Hg isparava iz rastvora. Gubitak Hg iz rastvora se u tom slučaju detektuje kao smanjenje mase rastvora.

Veza između koncentracije N_0 izražene u molovima Hg po jedinici zapremine i koncentracije Hg izražene u molskim udelima se može pisati u vidu:

$$N_0 \approx (\rho_{Te} / A_{Te}) x_{Hg} \approx 0.0452 x_{Hg}, \quad (4.31)$$

gde je $\rho_{Te}=5.77$ g/cm³ [58] gustina Te na 485 °C, a $M_{Te}=127.6$ g/mol. Ovakvo preračunavanje koncentracija jednih u druge, je opravdano jer je rastvor vrlo bogat telurum.

Glavni zaključak iz ovog razmatranja o potrebnom vremenu homogenizacije se može iskoristiti za poboljšanje dizajna grafitne ladice u kojoj epitaksijalni sloj raste. Neophodna je dobra veza između gasovite faze (izvora žive) i rastvora. Potrebno je da debljina rastvora bude što manja, kako bi se što više skratilo vreme homogenizacije rastvora. Sa druge strane, minimalna zapremina rastvora je određena i potrebom da podloga na kojoj epitaksijalni sloj raste bude u potpunosti uronjena u rastvor.

4. 2. 3. Određivanje temperature zone žive kako bi sastav rastvora ostao nepromenjen

Iako se radi u poluzatvorenom sistemu koji je konstruisan da bi se izbegli gubici Hg iz rastvora, pokazuje se da postoje gubici žive, odnosno masa rastvora se menja. Utvrđeno je da temperatura zone žive mora biti za ~10 °C viša od teorijski proračunate u slučaju za ravnotežne rastvore iz kojih rastu slojevi sastava $x=0.20$ do 0.30. Objašnjenje ove pojave je povezano sa prenošenjem atoma Hg kroz atmosferu H₂, u sistemu za epitaksijalni rast iz zone žive u zonu rasta i obrnuto, kao i sa isparavanjem Hg iz rastvora. To je pojava koji je zavisna od vremena i u generalnom slučaju vrlo komplikovana.

Ako se pretpostavi da je brzina ovog procesa ograničena brzinom difuzije žive, problem se sastoji iz dva dela. Prvi deo je razmatranje transporta Hg atoma kroz gasovitu fazu, koja se sastoji od molekula vodonika, i pare konstituenata rastvora, a drugi je transport atoma Hg kroz tečnu fazu. Transport difuzijom kroz gasovitu fazu je mnogo brži od transporta difuzijom u tečnoj fazi (koeficijent difuzije Hg u gasovitoj fazi je ~1 cm²s⁻¹, a u tečnoj fazi je ~5·10⁻⁵ cm²s⁻¹ u intervalu temperature epitaksijalnog rasta), pa je stoga potrebno da se znaju stacionarni uslovi za sporiji proces.

Da se sastav rastvora ne bi menjao u toku rasta, fluks atoma Hg u zoni žive mora biti jednak fluksu atoma Hg u zoni rasta. Ovaj uslov se može napisati kao:

$$D(T_{\text{Hg}}) p(\text{Hg}, T_{\text{Hg}}) / (k T_{\text{Hg}}) = D(T_L) p_{\text{Hg}}(T_L) / (k T_L), \quad (4.32)$$

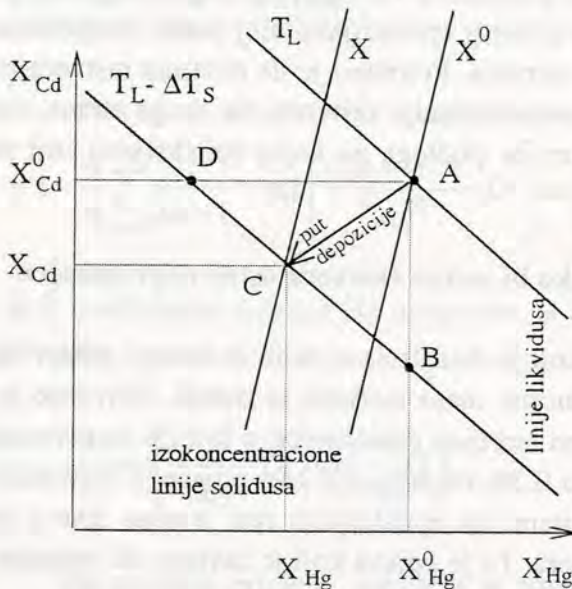
gde je $D(T)$ koeficijent difuzije Hg u parnoj fazi (smeši molekula vodonika i atoma Hg), T_{Hg} je temperatura zone žive, $p(\text{Hg}, T)$ je napon pare žive na označenoj temperaturi, $p_{\text{Hg}}(T)$ je parcijalni pritisak Hg iznad rastvora na označenoj temperaturi, u ovom slučaju ravnotežnoj, T_L , k je Boltzmann-ova konstanta. Ako je pritisak u sistemu konstantan, koeficijent difuzije Hg u gasnoj fazi se može pisati kao [250]: $D(T) = \text{const} \cdot T^{3/2}$. Kada se ovaj izraz za koeficijent difuzije Hg uvrsti u jed. (4.32), za jednakost flukseva žive u zoni rasta i u zoni žive dobija se jednačina iz koje je moguće odrediti temperaturu zone žive (T_{Hg}) koja će omogućiti da se sastav rastvora u zoni rasta ne menja:

$$T_{\text{Hg}}^{1/2} p(\text{Hg}, T_{\text{Hg}}) = (T_L)^{1/2} p_{\text{Hg}}(T_L). \quad (4.33)$$

Iz ove jednačine lako se određuje temperatura živine zone (T_{Hg}) za ravnotežnu temperaturu rastvora (T_L) i parcijalni pritisak Hg iznad ovog rastvora (p_{Hg}) koji se računa po (3.29).

Rezultati ovog numeričkog proračuna su grafički prikazani na Sl. 4.3. Vidi se da bi temperatura Hg zone trebalo da bude približno za 7 °C viša od proračunate ravnotežne (T_{Hg}^e).

4.2.3. Promena sastava čvrste faze sa pothlađenjem rastvora



Sl. 4.5. Šematzivani prikaz dela ternarnog faznog dijagrama za rastvor Hg i Cd u Te. Prikazane su izoterma likvidusa (T_L), izoterma rasta ($T_L - \Delta T_s$), odgovarajuće izokonzentracione linije solidusa i put depozicije.

Na Sl. 4.5. je šematski prikaz dela faznog dijagrama za trokomponentni sistem Hg-Cd-Te u kome je Te rastvarač. U slučaju trokomponentnih sistema temperatura rasta nije više tačka na likvidus liniji kao u binarnim sistemima, već je definisana linijom na ravni likvidusa. Na pomenutom dijagramu prikazane su dve izoterme likvidusa: jedna se odnosi na temperaturu likvidusa T_L na kojoj je stanje početnog rastvora definisano tačkom A, a druga se odnosi na stanje pothlađenog rastvora - pothlađenje rastvora je ΔT_s . Polazeći od rastvora sastava x_{Hg}^0 i x_{Cd}^0 sa kojim je na temperaturi T_L u ravnoteži čvrsta faza sastava x^0 , nije moguće dostići bilo koju tačku na izotermi likvidusa $T_L - \Delta T_s$. U (Hg, Cd)Te sistemu, koji raste iz rastvora bogatih Te, koeficijenti segregacije Hg i Cd, rastvoraka, pod uobičajenim uslovima rasta veći su od jedinice. Rastvor na granici rasta osiromašuje u tim komponentama i one se nadoknađuju transportom (difuzijom) iz mase rastvora. Stoga, x_{Hg} može biti nepromenljivo na granici rasta samo ako je koeficijent difuzije Hg u tečnoj fazi (D_{Hg}) mnogo veći od

čkom A, a druga se odnosi na stanje pothlađenog rastvora - pothlađenje rastvora je ΔT_s . Polazeći od rastvora sastava x_{Hg}^0 i x_{Cd}^0 sa kojim je na temperaturi T_L u ravnoteži čvrsta faza sastava x^0 , nije moguće dostići bilo koju tačku na izotermi likvidusa $T_L - \Delta T_s$. U (Hg, Cd)Te sistemu, koji raste iz rastvora bogatih Te, koeficijenti segregacije Hg i Cd, rastvoraka, pod uobičajenim uslovima rasta veći su od jedinice. Rastvor na granici rasta osiromašuje u tim komponentama i one se nadoknađuju transportom (difuzijom) iz mase rastvora. Stoga, x_{Hg} može biti nepromenljivo na granici rasta samo ako je koeficijent difuzije Hg u tečnoj fazi (D_{Hg}) mnogo veći od

koeficijenta difuzije Cd u tečnoj fazi (D_{Cd}). U tom slučaju rezultat epitaksijalnog rasta je čvrsta faza čijem sastavu odgovara izokonzentraciona linija solidusa koja prolazi kroz tačku D i u tom slučaju put depozicije je jednoznačno određen kao AD. U slučaju kada bi bilo $D_{Cd} \gg D_{Hg}$ put depozicije bio bi AB i čvrsti rastvor koji bi rastao na temperaturi koja odgovara ovoj tački bi imao sastav koji odgovara izokonzentracionoj liniji koja prolazi kroz tačku B. Eksperimentalno je utvrđeno da ovaj odnos između koeficijenata difuzije nije takav, već se put depozicije nalazi između ova dva granična slučaja. Sastav čvrste faze koja kristališe linearno zavisi od pothlađenja. Ako sloj raste iz pothlađenog rastvora na konstantnoj temperaturi (tačka C), njegov sastav je nepromenljiv i odgovara sastavu x prema priloženoj šemi. U ovom slučaju $x = x^0 - \varphi \Delta T_L$, gde je φ koeficijent promene sastava čvrste faze sa temperaturom ($\varphi = dx/dT$).

Neizotermiski uslovi rasta (metod ravnotežnog hlađenja i metod hlađenja pothlađenog rastvora) u trokomponentnim sistemima imaju za pojavu da sastav sloja zavisi od trenutnog pothlađenja u rastvoru, odnosno vremena rasta.

Numeričko rešenje ovog problema je dato u [238, 239], a u ovom radu će biti prikazano korektnije, analitičko rešenje [174].

Raspodela Cd ili Hg u pothlađenom rastvoru se može odrediti rešavanjem Fick-ovih zakona difuzije. Da bi se to učinilo, pretpostaviće se da difuzija Cd i Hg u rastvoru određuje brzinu rasta epitaksijalnog sloja, što je i eksperimentalno potvrđeno [168, 204, 251, 253]. Pretpostavlja se da je rastvor polubeskonačan, uslov iskazan jed. (4. 8). Šematski prikaz ove zavisnosti (pri čemu su koncentracije izražene u molskim udelima) je dat na Sl. 4. 7. U razmatranju koje sledi sa c^0 je označena koncentracija Cd (ili Hg) u ravnotežnom rastvoru na temperaturi T_L . Sa c_1 je označena koncentracija rastvorka na granici rasta ($\xi=0$) i na temperaturi rasta epitaksijalnog sloja, koja je za ΔT_s niža od ravnotežne temperature.

Brzina rasta, R, epitaksijalnog sloja se može izraziti preko koncentracionog gradijenta:

$$R = \frac{D(\partial c / \partial \xi)}{c_s - c} \Big|_{\xi=0} \quad (4. 34)$$

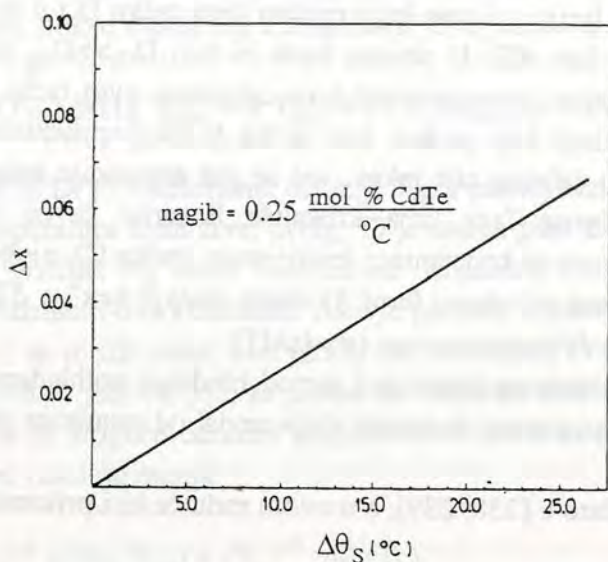
gde je c_s koncentracija Cd (ili Hg) u čvrstoj fazi. Brzina rasta izražena u molskim udelima je:

$$\frac{D_{Hg}^{1/2} (x_{Hg}^0 - x_{Hg})}{1 - x - 2x_{Hg}} = \frac{D_{Cd}^{1/2} (x_{Cd}^0 - x_{Cd})}{x - 2x_{Cd}} \quad (4. 35)$$

Pri ovoj transformaciji je korišćena sledeća relacija :

$$D \frac{\partial c}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} (c^0 - c_1). \quad (4. 36)$$

U ovim jednačinama veličine x_{Cd}^0 i x_{Hg}^0 su molski udeli Cd i Hg u rastvoru, koji je na temperaturi T_L u ravnoteži sa čvrstom fazom sastava x^0 . Na temperaturi $T = T_L - \Delta T_s$, u pothlađenom rastvoru, molski udeli Cd i Hg u rastvoru su x_{Cd} i x_{Cd} , a sastav čvrste faze koja je u ravnoteži sa ovim rastvorom je x.



Sl. 4. 6. Zavisnost promene sastava čvrste faze (Δx) od pothlađenja rastvora ($\Delta\theta_s$).

koeficijenta jednake nuli, a da su dijagonalni koeficijenti za sve vrste jednaki [238]. Na osnovu ove pretpostavke sledi da je u jednačini (4. 35), $(D_{\text{Hg}}/D_{\text{Cd}})^{1/2}=1$. Prava vrednost koeficijenta difuzije će imati vrlo malog uticaja na određeni sastav epitaksijalnog sloja, a mnogo većeg uticaja na njegovu debljinu [238, 239]. Problem se svodi na rešenje jednačine:

$$\frac{x_{\text{Hg}}^0 - x_{\text{Hg}}}{1 - x - 2x_{\text{Hg}}} = \frac{x_{\text{Cd}}^0 - x_{\text{Cd}}}{x - 2x_{\text{Cd}}}, \quad (4. 37)$$

gde je $x_{\text{Hg}}=(1-z)(1-y)$, $x_{\text{Cd}}=z(1-y)$, $y=(\theta-1102-250z)/(420z-785)$ iz (3.34), $x/z=4.545-3.545x$ iz (3. 33). Ovim zamenama veza između parametara početnog rastvora (y^0 , z^0) i sastava rastvora (z , y) na granici podloga/sloj na temperaturi $\theta=\theta_L-\Delta\theta_s$ dobija se u vidu jednačine:

$$\begin{aligned} (2y^0 - 1)z \left(1 - \frac{\theta - 1102 - 250z}{420z - 785} \right) - \left(2 \frac{\theta - 1102 - 250z}{420z - 785} - 1 \right) z^0 (1 - y^0) = \\ = \left(y^0 - \frac{\theta - 1102 - 250z}{420z - 785} \right) \frac{z}{0.22 + 0.78z}. \end{aligned} \quad (4. 38)$$

Na Sl. 4. 6. je predstavljena veza između promene sastava čvrste faze za kristalizaciju iz rastvora sa različitim stepenom pothlađenja. Na primer: iz rastvora koji je na temperaturi $\theta_L=485$ °C u ravnoteži sa čvrstom fazom sastava $x^0=0.227$, odnosno čiji je sastav $y^0=0.8322$ i $z^0=0.0606$ ($x_{\text{Hg}}^0=0.1576$ i $x_{\text{Cd}}^0=0.0102$), na temperaturi $\theta=475$ °C (pothlađenje rastvora $\Delta\theta_s=10$ °C) u izotermkim uslovima kristališe čvrsta faza sastava $x=0.200$. Dijagram pokazuje da se sa pothlađenjem sastav rastvora pomera ka manjim vrednostima x . Promena sastava čvrste faze sa primenjenim pothlađenjem je $\varphi=0.25$ mol % CdTe/°C (prema ovom proračunu).

Da bi se odredio sastav čvrste faze, x , koja kristališe iz pothlađenog rastvora, očigledno je potrebno rešiti jed. (4. 35) po x . Nepoznate veličine su koeficijenti difuzije Cd i Hg u tečnoj fazi, jer uvedena pretpostavka o najsporijem stupnju ove kristalizacije (difuzioni transport rastvorka kroz masu rastvora) omogućava da se iz ravnotežnog faznog dijagrama odrede svi parametri pothlađenog rastvora, jed. (3. 33. a, b) i (3. 34). Upotreba ovakvih koeficijenata difuzije predstavlja aproksimaciju [242], jer pri difuziji u višekomponentnom sistemu fluks date komponente zavisi i od koncentracionih gradijenata svih ostalih komponenata u sistemu. Precizan opis ovakvog sistema zahteva matricu difuzionih koeficijenata. Obično se pretpostavlja da su vrednosti nedijagonalnih

4. 2. 5. Profil sastava (Hg, Cd)Te epitaksijalnih slojeva

Kao što je već naglašeno u prethodnom izlaganju, u ternarnim sistemima samo za epitaksijalne slojeve koji rastu u uslovima konstantne temperature ne postoji gradijent sastava u pravcu epitaksijalnog rasta. Ovo ne isključuje postojanje gradijenta sastava na granici podloge i sloja koji je posledica postojanja interdifuzije. Pošto su koeficijenti segregacije pojedinih elemenata (Cd ili Te) u Te rastvoru različiti i zavisni od temperature, menja se sastav čvrste faze, koja raste u uslovima kada se rastvor hladi. Osim toga, u sistemu CdTe (podloga)/(Hg, Cd)Te (sloj) uvek postoji interdifuzija, bez obzira na gradijent sastava, usled visokih vrednosti koeficijenata interdifuzije Cd i Hg u čvrstoj fazi. Težnja za epitaksijalnim rastom na što nižim temperaturama je upravo posledica želje da se interdifuzija u ovom sistemu svede na najmanju moguću meru. Interdifuzija ne može da se modeluje prostom funkcijom greške, jer je koeficijent interdifuzije u ovom sistemu zavisn osim od temperature i od sastava [227]. Stoga interdifuzija u epitaksijalnom sistemu može uticati na promenu već postojećeg profila sastava. Osim ova dva uzroka postojanja gradijenta koncentracije u ovom epitaksijalnom paru postoji i treći, koji je povezan sa difuzijom Hg iz atmosfere u zoni rasta u podlogu za vreme zagrevanja sistema i homogenizacije rastvora. Ovaj fenomen takode doprinosi pojavi da prelaz podloga/sloj za ovu epitaksijalnu kombinaciju nije skokovit. U narednom izlaganju razmatraće se doprinos samo prva dva spomenuta uzroka pojave gradijenta sastava u epitaksijalnim slojevima, jer je njihov uticaj i dominantan.

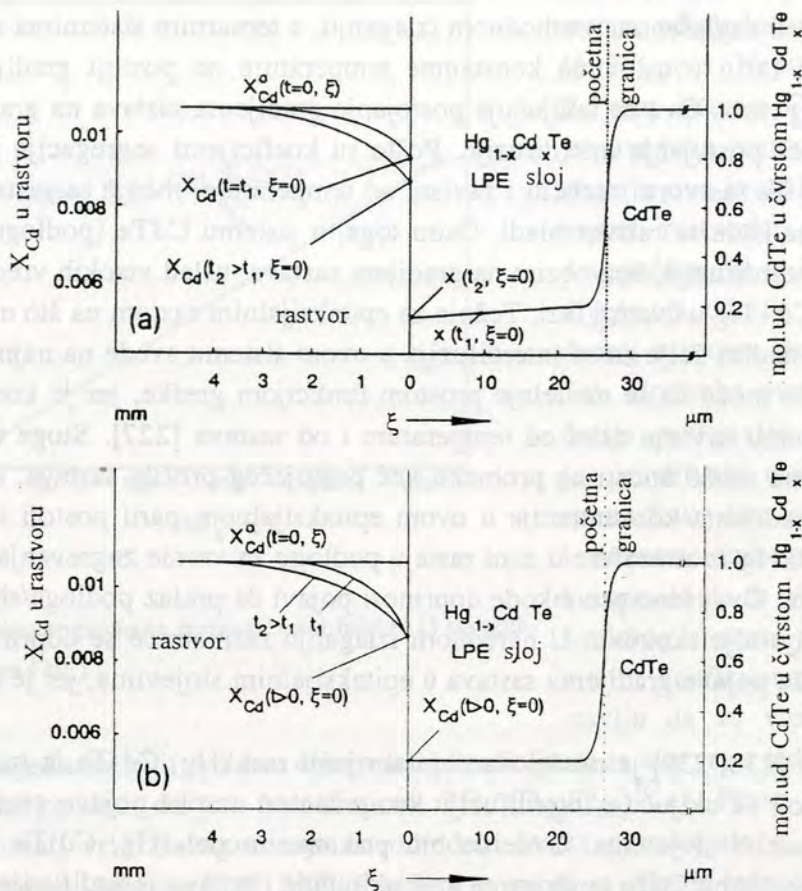
U radovima [238, 239] je modelovan epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te iz rastvora bogatih Te koristeći prilaz koji ne uključuje interdifuziju kao jedan od uzroka pojave gradijenta sastava u naraslim epitaksijalnim slojevima. Ovde će biti prikazan model (Hg, Cd)Te epitaksijalnog rasta iz telurovih rastvora na CdTe podlogama koji uključuje i pojavu interdifuzije i pojavu promene sastava čvrste faze usled kristalizacije u neizotermkim uslovima [253].

Na Sl. 4. 7. je šematski prikazana raspodela rastvorka, Cd, komponente čija difuzija u tečnoj fazi određuje ukupnu brzinu ove heterogene kristalizacije. Dijagram je dat za dva primenjena metoda epitaksijalnog rasta: metod rasta hlađenjem pothlađenog rastvora (pod a) i metod rasta epitaksijalnog sloja iz pothlađenog rastvora (pod b), odnosno metod u kojem sloj raste na konstantnoj temperaturi. Na ovim dijagramima ξ , kao i do sada, označava rastojanje koje se računa od granice rastvor - rastući epitaksijalni sloj.

U skladu sa već prikazanim mehanizmom rasta epitaksijalnih slojeva iz polubeskonačnih rastvora, a po analogiji sa bolje izučanim epitaksijalnim rastom III-V jedinjenja [206], zavisnost debljine epitaksijalnog sloja od vremena se može izraziti jed. (4. 21) koja se pod izvesnim ograničenjima može primeniti na sva tri uobičajena metoda epitaksijalnog rasta i koju ovde ponavljamo zbog kontinuiteta izlaganja:

$$d(t) = 2\kappa (\Delta\theta_s t^{1/2} + 2\beta t^{3/2} / 3). \quad (4. 21)$$

U slučaju kada se ova jednačina odnosi na rast trokomponentnog čvrstog rastvora konstanta materijala, κ , uključuje koeficijent difuzije u rastvoru najsporije difundujuće komponente (Cd), nagibe površine likvidusa i koncentraciju u čvrstoj fazi (x). Ostali simboli imaju isto značenje kao oni primenjeni na binarne sisteme: $\Delta\theta_s$ je pothlađenje rastvora u °C, odnosno to je razlika između likvidus temperature rastvora i temperature na kojoj se rastvor i podloga dovode u kontakt i započinje rast epitaksijalnog sloja. β je brzina hlađenja rastvora u °C/min, a t je vreme rasta sloja izraženo u min.



Sl. 4. 7. Šematski prikaz raspodele Cd u rastvoru (tečnoj fazi) i epitaksijalnom sloju (čvrstoj fazi) za (Hg, Cd)Te epitaksijalni rast iz telurovih rastvora. Epitaksijalni sloj raste primenom ili metoda hlađenja pothlađenog rastvora (a) ili metoda rasta iz pothlađenog rastvora (b). Rast sloja se odvija iz rastvora koji ima takve dimenzije da se može smatrati polubeskonačnim rastvorom.

Kako je napisana, relacija (4. 21) se odnosi na debljinu epitaksijalnih slojeva koji su rasli metodom hlađenja pothlađenog rastvora. Za slojeve koji su rasli iz pothlađenih rastvora $\beta=0$, a za slojeve koji su rasli metodom ravnotežnog hlađenja $\Delta\theta_s=0$.

Trenutna brzina epitaksijalnog rasta, $R(t)$, u vremenu t se može izraziti kao:

$$R(t) = d[d(t)] / dt, \quad (4. 39)$$

ili se brzina depozicije po jed. (4. 21) može pisati kao:

$$R(t) = A + B\sqrt{t} + \frac{C}{\sqrt{9+t}}. \quad (4. 40)$$

U ovom izrazu A , $B=2\beta\kappa$ i C su konstante dobijene diferenciranjem jednačine (4. 21). Član $\frac{C}{\sqrt{9+t}}$ je kratkotrajni vremenski interval, npr 0.01 min, ubačen u treći član jed. (4. 40) da bi se izbeglo da za $t=0$, $R(t=0) \rightarrow \infty$ što ne bi imalo fizičko objašnjenje.

Kada je $B=0$, jed. (4. 40) prikazuje brzinu epitaksijalnog rasta za sloj koji raste u izotermnim uslovima (metod rasta iz pothlađenog rastvora). Kada je $A=0$ i $C=0$, epitaksijalni sloj

raste primenom metoda ravnotežnog hlađenja; a kada je A, B, C≠0, jed. (4. 40) se može primeniti na epitaksijalni sloj koji raste metodom hlađenja pothlađenog rastvora.

Sa druge strane, brzina epitaksijalnog rasta se može izraziti i jed. (4. 34) [174, 238]:

$$R(t) = 2\sqrt{\frac{D_{Cd}}{\pi t} \frac{x_{Cd}^0 - x_{Cd}}{x - 2x_{Cd}}} \quad (4. 41)$$

gde je D_{Cd} koeficijent difuzije Cd u rastvoru. Pokazano je da u intervalu temperature od 465-495 °C u kome se odvija epitaksijalni rast, koeficijent difuzije Cd u rastvoru ne zavisi od temperature. Usled nedovoljnog broja eksperimentalnih podataka o vrednosti D_{Cd} , u daljnjem proračunu usvojena je vrednost od $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ostali simboli imaju već objašnjeno značenje.

Ako epitaksijalni sloj raste primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora, temperatura rastvora u bilo kom momentu rasta, t, je:

$$T = T_L - \Delta T_s - \beta t. \quad (4. 42)$$

Ova jednakost određuje i temperaturu u svakom trenutku rasta kada sloj raste ili metodom ravnotežnog rasta ($\Delta T_s=0$) ili primenom metoda rasta iz pothlađenog rastvora ($\beta=0$).

Jednačine (3. 33. a), (4. 38) u kojoj je $[z/(0.22+0.78z)=x]$ i jed. (3. 34), koja rešena po y glasi:

$$y = (\theta - 1102 - 250z) (420z - 785)^{-1}, \quad (4. 43)$$

su tri jednačine sa tri nepoznate: x, y, i z koje je moguće simultano rešiti za svaki primenjeni metod rasta uvrštavanjem izraza za trenutnu temperaturu rastvora, jed. (4. 42).

Jednačine (3. 33. a), (4. 38) i (4. 43) su rešene numerički. Za svaki skup određenih vrednosti (x, y, z) računata je trenutna brzina epitaksijalnog rasta prema jed. (4. 41). Ovako određene brzine rasta epitaksijalnog sloja za razna vremena su omogućile da se fitovanjem metodom najmanjih kvadrata odrede vrednosti konstanti A, B i C u jed. (4. 40).

Poznato je da samo pod uslovima rasta epitaksijalnog sloja na konstantnoj temperaturi (metod rasta iz pothlađenog rastvora, $\beta=0$), sastav epitaksijalnog sloja ne zavisi od temperature ($x=x^0 - \varphi \Delta \theta_s$). U svim drugim slučajevima, kada se sistem za vreme rasta hladi uniformnom brzinom, sastav epitaksijalnog sloja se može odrediti iz jednakosti:

$$x = x^0 - \varphi (\Delta \theta_s + \beta t). \quad (4. 44)$$

Kao što se vidi iz prethodnog poglavlja, linearna zavisnost promene sastava čvrste faze koja kristališe u neizotermnim uslovima od pothlađenja rastvora je u potpunosti primenljiva za epitaksijalni rast gde su intervali temperature relativno uski. Parametar φ , koeficijent promene sastava čvrste faze sa pothlađenjem rastvora, već je definisan i pretstavlja važnu veličinu pri određivanju sastava rastvora za rast epitaksijalnog sloja zadatog sastava i za odabran režim rasta.

Interdifuzija Hg i Cd na granici podloga/rastući epitaksijalni sloj opisuje se modifikovanim drugim Fick-ovim zakonom:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[D(x, T) \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] - R(t) \frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (4.45)$$

Početni i granični uslovi za ovaj slučaj su:

$$D(x, T) \frac{\partial x}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = R(t)x(0, t), \quad (4.46. a)$$

$$x(\infty, t) = 1, \quad (4.46. b)$$

$$x(\xi \geq 0, 0) = 1, \quad (4.46. c)$$

gde je $x(\xi, t)$ sastav čvrste faze koji zavisi od položaja (debljine epitaksijalnog sloja) i vremena rasta, ξ je položaj koji se računa od površine rastućeg sloja, $D(x, t)$ je koeficijent interdifuzije u čvrstoj fazi koji zavisi i od temperature i od sastava čvrste faze [227]. Vrednost koeficijenta interdifuzije je računata kao u radu [256]:

$$D(x, T) [\mu\text{m}^2 / \text{s}] = 3.15 \cdot 10^{10} \exp(-3.53x) \cdot \exp(-2.24 \cdot 10^4 / T) \quad (4.47)$$

Član $-R(t)\partial x/\partial t$ odražava pokretan koordinatni sistem u kome je početak ($\xi=0$) fiksiran za površinu epitaksijalnog sloja.

Ako epitaksijalni sloj raste poznatom brzinom $R(t)$, raspodela Cd u čvrstoj fazi se može odrediti numerički iz jed. (4.45) i (4.46. a, b, c) koristeći metod konačnih razlika, slično kao u radu [255].

5. Opis eksperimentalnog rada

5.1. Sistem za epitaksijalni rast

Metod epitaksijalnog rasta i aparatura za epitaksijalni rast iz tečne faze moraju da obezbede:

- Mogućnost tačne kontrole osnovnih parametara procesa i lako upravljanje njima. Osnovni parametar koji reguliše proces je temperatura.
- Reprodutibilno dobijanje epitaksijalnih slojeva zadatih karakteristika.
- Odsustvo izvora nečistoća u sistemu i onemogućavanje nekontrolisane izmene sustava materijala (nekontrolisan gubitak isparljivih komponenti i sl.)
- Jednostavno ostvarivanje kontakta podloge i rastvora i prekidanje rasta.
- Relativno visoku produktivnost i ekonomičnost procesa.

Osnovni deo svakog epitaksijalnog sistema je peć sa regulatorom temperature. Koristi se difuziona peć sa tri grejne zone firmi "Tempress". Unutrašnji prečnik peći je takav da može da se smesti kvadratna cev spoljašnjeg prečnika 80 mm, koja je zatopljena na jednom kraju. U ovoj cavi, u atmosferi vodonika, nalazi se grafitna ladica u kojoj se odvija epitaksijalni rast. Temperatura se reguliše digitalnim kontrolorom temperatura (PID tip) koji omogućava kontrolu temperature sa tačnošću od ± 1 °C i zadavanje različitih brzina hlađenja, u opsegu od 99 do 0.01 °C/min. Naravno, stvarna brzina hlađenja sistema zavisi od njegove toplome inercije i za postavljene režim temperatura epitaksijalnog rasta se određuje kalibrisanjem sistema pre izvođenja eksperimenta. Postoji mogućnost rada ili u "master-slave" konfiguraciji, kada je temperatura sve tri grejne zone jednaka i postoji garantovana izotermna zona u centru peći, dužine 30 cm, ili se temperatura svake grejne zone reguliše nezavisno, što omogućava postizanje različitih profila temperature u peći. Prvi način regulacije temperature će se koristiti pri epitaksijalnom rastu InSb, a sistem u kome će se temperatura grejnih zona nezavisno regulisati će se koristiti pri epitaksijalnom rastu (Hg, Cd)Te, gde postoje dve zone temperature: zona više temperature u kojoj se nalazi rastvor i podloga za rast i zona niže temperature u kojoj se nalazi čista živa. Na Sl. 5. 1. je šematski prikazana skica sistema za epitaksijalni rast sa osnovnim delovima koji su identični i za sistem u kome raste InSb i (Hg, Cd)Te. Kao što će se videti, osnovna razlika je u izgledu profila temperature u radnoj zoni i konstrukciji sistema posebno opisati. Na ovoj slici nije prikazana konstrukcija u kojoj je opisan sistem i koja ima ulogu obezbeđivanja obesprašene atmosfere u toku zarivanja sistema.

III Eksperimentalni deo

Sistem se zariva u atmosferi vrlo čistog N_2 , koji služi i za ispiranje sistema, pre nego što se njegov protok zameni protokom H_2 , kao i pre završetka sistema. Na izlazu N_2 iz boce nalazi se "Millipore" filter koji zadržava sve čestice veće od 0.05 μm , a tačka rose za azot na izlazu iz boce je bila manja od -58 °C, odnosno -23 ppm H_2O . Tačka rose je merena higrometrom "Parametric" model 2000.

Proces epitaksijalnog rasta se odvija u atmosferi H_2 , koji se dobija elektrolizom H_2O u alkalnoj sredini, na paladijumskoj katodi, u generatoru firme "Matheson". Proizvođač generatora daje specifikaciju o vrlo visokom stepenu čistoci ovog H_2 . Na izlazu iz ćelije za elektrolizu, H_2 bi trebalo da sadrži maksimalno jedan deo nečistoća od milion delova H_2 i postojećim analitičkim

5. Opis eksperimentalnog rada

5.1. Sistem za epitaksijalni rast

Metod epitaksijalnog rasta i aparatura za epitaksijalni rast iz tečne faze moraju da obezbede:

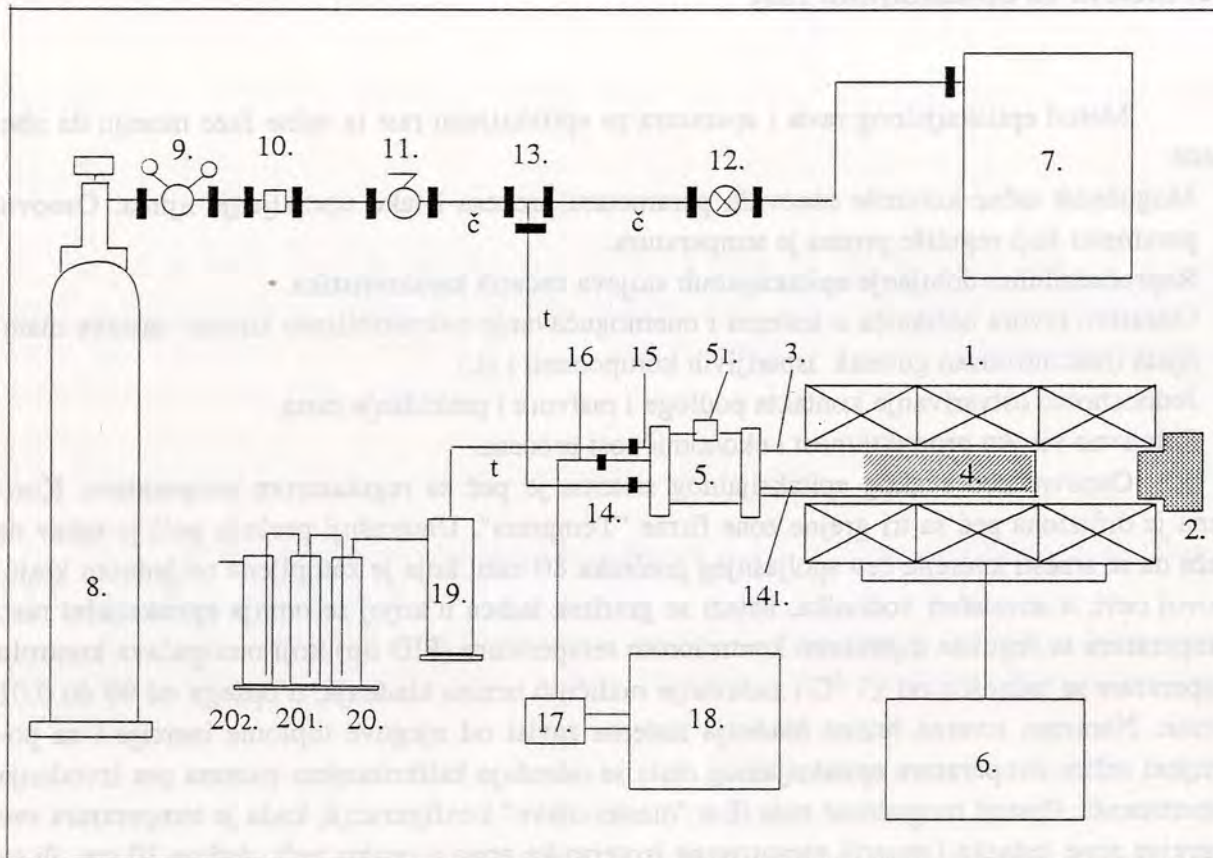
- Mogućnost tačne kontrole osnovnih parametara procesa i lako upravljanje njima. Osnovni parametar koji reguliše proces je temperatura.
- Reproductibilno dobijanje epitaksijalnih slojeva zadatih karakteristika.
- Odsustvo izvora nečistoća u sistemu i onemogućavanje nekontrolisane izmene sastava materijala (nekontrolisan gubitak isparljivih komponenti i sl.)
- Jednostavno ostvarivanje kontakta podloge i rastvora i prekidanje rasta.
- Relativno visoku produktivnost i ekonomičnost procesa.

Osnovni deo svakog epitaksijalnog sistema je peć sa regulatorom temperature. Korišćena je difuziona peć sa tri grejne zone firme "Tempress". Unutrašnji prečnik peći je takav da može da se smesti kvarcna cev spoljašnjeg prečnika 80 mm, koja je zatopljena na jednom kraju. U ovoj cevi, u atmosferi vodonika, nalazi se grafitna ladica u kojoj se odvija epitaksijalni rast. Temperatura se reguliše digitalnim kontrolorom temperature (PID tip) koji omogućava kontrolu temperature sa tačnošću od ± 1 °C i zadavanje različitih brzina hlađenja, u opsegu od 99 do 0.01 °C/min. Naravno, stvarna brzina hlađenja sistema zavisi od njegove toplotne inercije i za postavljeni režim temperatura epitaksijalnog rasta se određuje kalibrisanjem sistema pre izvođenja eksperimenta. Postoji mogućnost rada ili u "master-slave" konfiguraciji, kada je temperatura sve tri grejne zone jednaka i postoji garantovana izotermska zona u centru peći, dužine 30 cm, ili se temperatura svake grejne zone reguliše nezavisno, što omogućava postizanje različitih profila temperature u peći. Prvi način regulacije temperature će se koristiti pri epitaksijalnom rastu InSb, a sistem u kome će se temperatura grejnih zona nezavisno regulisati će se koristiti pri epitaksijalnom rastu (Hg, Cd)Te, gde postoje dve zone temperature: zona više temperature u kojoj se nalazi rastvor i podloga za rast i zona niže temperature u kojoj se nalazi čista živa. Na Sl. 5. 1. je šematski prikazana skica sistema za epitaksijalni rast sa osnovnim delovima koji su identični i za sistem u kome raste InSb i (Hg, Cd)Te. Kao što će se videti, osnovna razlika je u izgledu profila temperature u radnoj zoni i konstrukciji grafitne ladice, pa će se ovi delovi sistema posebno opisati. Na ovoj slici nije prikazana komora u kojoj je smešten sistem i koja ima ulogu obezbeđivanja obesprašene atmosfere u toku šaržiranja sistema.

Sistem se šaržira u atmosferi vrlo čistog N_2 , koji služi i za ispiranje sistema, pre nego što se njegov protok zameni protokom H_2 , kao i pre otvaranja sistema. Na izlazu N_2 iz boce nalazi se "Millipore" filter koji zadržava sve čestice veće od 0.05 μm , a tačka rose za azot na izlazu iz boce je bila manja od -58 °C, odnosno ~ 15 ppm H_2O . Tačka rose je merena higrometrom "Panametric" model 2000.

Proces epitaksijalnog rasta se odvija u atmosferi H_2 , koji se dobija elektrolizom H_2O u alkalnoj sredini, na paladijumskoj katodi, u generatoru firme "Matheson". Proizvođač generatora daje specifikaciju o vrlo visokom stepenu čistoće ovog H_2 . Na izlazu iz ćelije za elektrolizu, H_2 bi trebalo da sadrži maksimalno jedan deo nečistoća na bilion delova H_2 i postojećim analitičkim

metodama se ne može detektovati. Čistoća H_2 je proverena na izlazu iz sistema zagrejanog na $400\text{ }^\circ\text{C}$ merenjem tačke rose. Ovo merenje je istovremeno i provera zaptivenosti sistema. Tačka rose H_2 pod ovim uslovima je bila $-64\text{ }^\circ\text{C}$, što odgovara sadržaju vodene pare od 17 ppm. Ovo se smatra zadovoljavajućim za sistem ovakve konstrukcije.



Sl. 5. 1. Šematski prikaz aparature za epitaksijalni rast iz tečne faze.

(1) Trozonalna peć sa keramičkim zatvaračem (2). (3) Kvarcni reaktor u kome se nalazi grafitna ladica za epitaksijalni rast u zoni koja je označena sa (4). (5) Teflonski uvodnik u reaktor sa mestom (5₁) za šaržiranje ladice bez rasklapanja sistema. Na ovom delu se nalaze i uvodnici ulaz i izlaz za gasova (N_2 ili H_2) kao i uvodnik za termopar (16). (6) Digitalni kontrolor temperature za sve tri temperaturne zone. (7) Generator H_2 . (8) Boca sa N_2 . (9) Reducir ventil na strani linije sa N_2 , (10) "Millipor" filter za čestice, (11) "Hoke" "on/off" ventil, (12) "Hoke" regulacioni ventil na strani H_2 , (13) "T" razvodnik. (14) ulaz H_2 ili N_2 u sistem, (15) izlaz gasova iz sistema. (16) Izvodnice hromel-alumel termopara koji je u kvarcnoj oblozi. (17) Referentni spoj termopara. (18) Digitalni voltmetar. (19) Trap sa tečnim azotom. Redno vezane ispiralice za gasove: (20) prazna ispiralica, (20₁) ispiralica sa silikonskim uljem (hidraulični zatvarač), (20₂) ispiralica sa aktivnim ugljem za apsorpciju para eventualno prisutnih Hg, Cd ili Te. Sa "č" je označen deo instalacije za gasove izrađen od nerđajućeg čelika, a sa "t" deo instalacije za gasove izrađen od teflona. Mali crni pravougaonici na linijama za razvod gasova su šematski prikaz "Gyrolock" spojnice.

Veze za razvod gasova, gde je potrebno ostvariti mogućnost kretanja sistema, izrađuju se od teflonskih creva debelih zidova. Sve nepokretne veze za gasove se izrađuju od nerđajućeg čelika (oznaka po ASTM: SS 316) sa površinama poliranim do visokog sjaja. Spojnice su tipa "Gyrolock" (firme "Crawford Fitting Company", USA). Na liniji N_2 se nalazi kugličasti "on/off" ventil, a na liniji H_2 se nalazi igličasti ventil sa mogućnošću kontrole protoka.

Gas koji izlazi iz sistema se propušta kroz dve ispiralice za gas. U jednoj ispiralici je silikonsko ulje kao hidraulični zaptivač, a druga je prazna i služi da u slučaju pada pritiska u sistemu (npr. usled naglog pada temperature) spreči prelaz ulja u sistem. Pri epitaksijalnom rastu (Hg, Cd)Te na izlazu iz sistema, iza ispiralica sa silikonskim uljem vezuje se i ispiralica sa aktivnim ugljem koji bi trebalo da absorbuje eventualno prisutnu Hg (1 kg ovog aktivnog uglja može da apsorbuje 50 g živinih para).

Uopšte, kada se govori o epitaksijalnom rastu (Hg, Cd)Te, uvek se mora imati na umu visok stepen otrovnosti svih hemijskih elemenata koji ulaze u sistem, a posebno Hg. Ova opasnost je još više potencirana radom na visokim temperaturama i velikom isparljivošću ovih elemenata (posebno Hg). Stoga se na izlazu iz sistema za epitaksijalni rast ovog čvrstog rastvora postavlja trap sa tečnim azotom gde se kondenzuju eventualno prisutni elementi.

Grafitna ladica se nalazi u kvarcnoj cevi. Vrlo je važno da spoljašnji i unutrašnji prečnik ove cevi (spoljašnji prečnik je 80 mm, debljina zida je 2.5 mm, dužina cevi je 1 m) budu u okviru zadatih tolerancija (± 2.5 mm). Tačnost dimenzija ove kvarcne cevi je važna zbog ostvarivanja zaptivenosti sistema (vitonskim "O" prstenovima) a i zbog toga što se grafitna ladica za rast InSb oslanja na dno cevi i mora se pri prevlačenju obezbediti njeno ravnomerno klizanje. Ove cevi su kupovane od firme "Heraeus". Potrebno je da kvarc bude vrlo čist i ovaj se prodaje pod nazivom "Heralux".

S obzirom na opseg radnih temperatura, za kontrolu temperature se koristi termopar hromel-alumel (K tip). Referentni spoj termopara se nalazi na temperaturi od 0 °C (smeša leda i vode). Vrednost elektromotorne sile se očitava na digitalnom milivoltmetru. Potrebno je da ovaj instrument ima mogućnost očitavanja 0.01 mV, pošto je za hromel-alumel termopar u opsegu radnih temperatura za epitaksijalni rast, $dE/dT=0.04$ mV/°C.

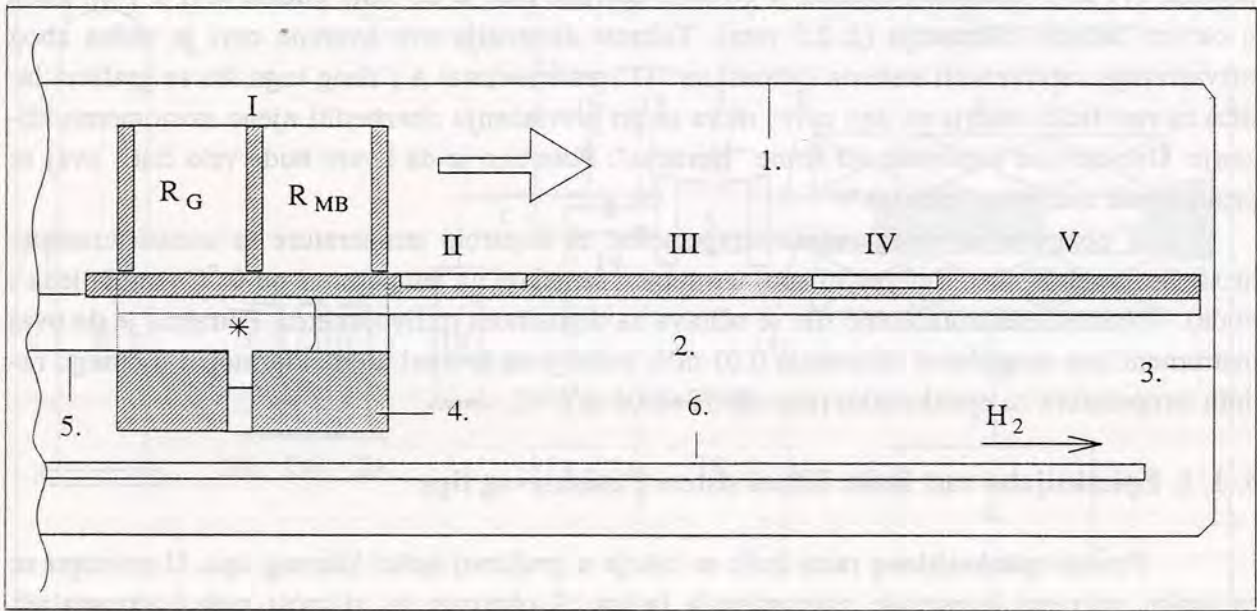
5. 1. 1. Epitaksijalni rast InSb. Klizni sistem Panish-evog tipa

Proces epitaksijalnog rasta InSb se odvija u grafitnoj ladici kliznog tipa. U principu se za svaku primenu konstruiše najpogodnija ladica. S obzirom na sličnost svih horizontalnih kliznih ladica sa ladicom koja je prvi put upotrebljena za rast poluprovodničke heterolaserske strukture u sistemu GaAs/Al_xGa_{1-x}As [257], ovakva ladica se naziva i prema svom tvorcu i ladicom Panish-evog tipa. Skica ladice je prikazana na Sl. 5. 2. Ladica se nalazi u izotermnoj zoni u peći i njeni osnovni delovi su telo ladice i lenjir sa otvorima u koje se smešta polikristalna podloga InSb, koja služi za zasićavanje rastvora pre otpočinjanja epitaksijalnog rasta i monokristalna InSb podloga na kojoj raste epitaksijalni sloj. Na telu ladice se nalaze rezervoar za rastvor iz koga raste epitaksijalni sloj (na pomenutoj skici je obeležen sa R_G) i rezervoar za rastvor u kome se pre početka samog epitaksijalnog rasta kratkotrajno nagrizava podloga za rast (R_{MB}), kako bi epitaksijalni rast započeo na čistoj površini poluprovodnika. Na grafitnom lenjiru ladice se nalaze mesta za polikristalnu podlogu InSb, koja služi za zasićavanje rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj na temperaturi likvidusa, θ_L , i za monokristalnu podlogu InSb, na kojoj raste epitaksijalni sloj. Dimenzije podloga su 1.5 x 1.5 cm², a dimenzije otvora za rastvor u pravcu prevlačenja rastvora su identične, a po širini dimenzija otvora za rastvor je uža kako bi se sprečilo eventualno podlivanje rastvora. Podloge za zasićavanje i rast su debele 400μm i vrlo je važno da zazor između površine podloge i tela ladice bude manji od 50 μm jer od veličine ovog zazora zavisi efikasnost uklanjanja rastvora sa podloga pri pomeranju ladice.

Kao što se sa skice na Sl. 5. 2. vidi, ladica je pričvršćena za kvarcnu cev (5) koja je istovremeno i obloga za termopar, a lenjir (2) se svojim krajem upire o dno (3) kvarcne cevi (1)

u kojoj se čitav sistem i nalazi. Pomeranje rastvora u odgovarajuće položaje se vrši ručno, pomeranjem kvarcne cevi kroz uvodnik sa teflonskom zaptivkom. Na delu kvarcne cevi koji se nalazi van uvodnika prethodno se ucrtaju svi željeni položaji. U ovoj kvarcnoj cevi (5) se nalazi i termopar (kuglica termopara je na skici obeležena zvezdicom). Ovakav položaj termopara omogućava da se temperatura kontroliše upravo na mestu rastvora iz koga epitaksijalni sloj raste. Na istoj skici je prikazan i položaj cevi za uvođenje vodonika (6) a strelicom je označen smer kretanja ladice. Rimskim brojevima su označeni sukcesivni položaji rezervoara sa rastvorom za nagrizanje podloge i rastvora za rast epitaksijalnog sloja. U delu gde će se detaljnije prikazati ciklus epitaksijalnog rasta o ovome će se i detaljnije govoriti.

Ladica za epitaksijalni rast je dugačka dvadesetak cm i čitava se nalazi u izotermnoj zoni peći.



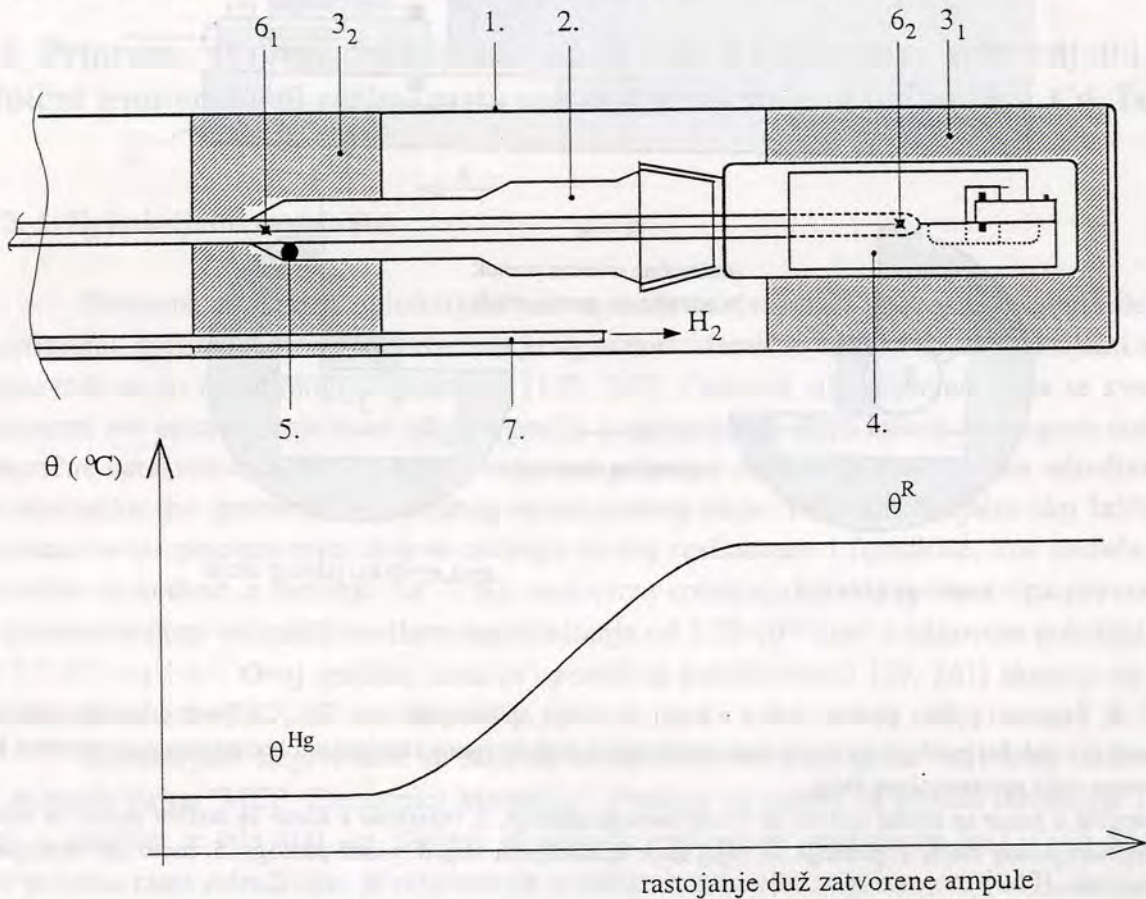
Sl. 5. 2. Šematizovan uzdužni presek horizontalne grafitne ladice kliznog tipa za epitaksijalni rast InSb. Objasnjenje je u tekstu.

5. 1. 2. Epitaksijalni rast HgCdTe. Prelivajući dvozonalni poluzatvoreni sistem

Kao što je već razmatrano, jedan od osnovnih problema pri epitaksijalnom rastu $Hg_{1-x}Cd_xTe$ iz rastvora Hg i Cd u teluru je kontrola parcijalnog pritiska Hg iznad rastvora. U ovom slučaju ovaj problem je prevaziđen konstrukcijom poluzatvorenog dvozonalnog sistema za epitaksijalni rast [174]. Ovaj deo sistema, čiji je položaj na opštoj skici na Sl. 5. 1. označen sa (4), je detaljnije prikazan na Sl. 5. 3. Na istoj slici je prikazan i profil temperature u peći gde je sa θ^R označena temperatura u zoni gde se nalazi grafitna ladica sa rastvorom i podlogom na kojoj raste epitaksijalni sloj (temperatura u zoni rasta) a sa θ^{Hg} je označena temperatura u zoni sa rezervoarom sa Hg (temperatura zone žive). Temperature, a i brzine grejanja i hlađenja, se u obe zone temperature regulišu nezavisno. Sistem za rast i rezervoar sa Hg se nalaze u kvarcnoj ampuli sa normiranim brusom (označena sa 2 na Sl. 5. 3.). Kada je grafitna ladica šaržirana, što se radi u obesprašenoj atmosferi van sistema, i kada je rezervoar sa Hg (5 na Sl. 5. 3.) napunjen,

sistem se pre početka zagrevanja ispira u atmosferi vrlo čistog N_2 , koji se zamenjuje protokom H_2 . Za sve ovo vreme kvarcna ampula je otvorena. Neposredno pre početka grejanja sistema ampula se zatvara i epitaksijalni rast se odvija u zatvorenom sistemu u kome ne bi trebalo da postoje gubici Hg. Ovakav poluzatvoren sistem zadržava glavnu prednost zatvorenih sistema (npr. zatopljenih kvarcnih ampula [173] ili zatvorenih sistema sa nadpritiskom inertnog gasa [172]) koja se ogleda u sprečavanju gubitka Hg iz rastvora za epitaksijalni rast uz istovremenu mogućnost da se isti sistem koristi više puta, što nije izvodljivo u npr. zatopljenim sistemima. Takođe, u ovakvom sistemu je moguć epitaksijalni rast i na podlogama proizvoljno velikih dimenzija, što nije uvek ostvarljivo u zatvorenim sistemima.

Otvoreni sistemi su obično dvozonalni [169, 258, 259] i u njima noseći gas, najčešće H_2 , prenosi paru žive iz zone niže temperature, gde je neki izvor Hg pare (čista Hg, HgTe, i sl) u



Sl. 5. 3. Prikaz dvozonalnog poluzatvorenog sistema za epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te iz Te rastvora. Prikazan je i profil temperature u peći za epitaksijalni rast.

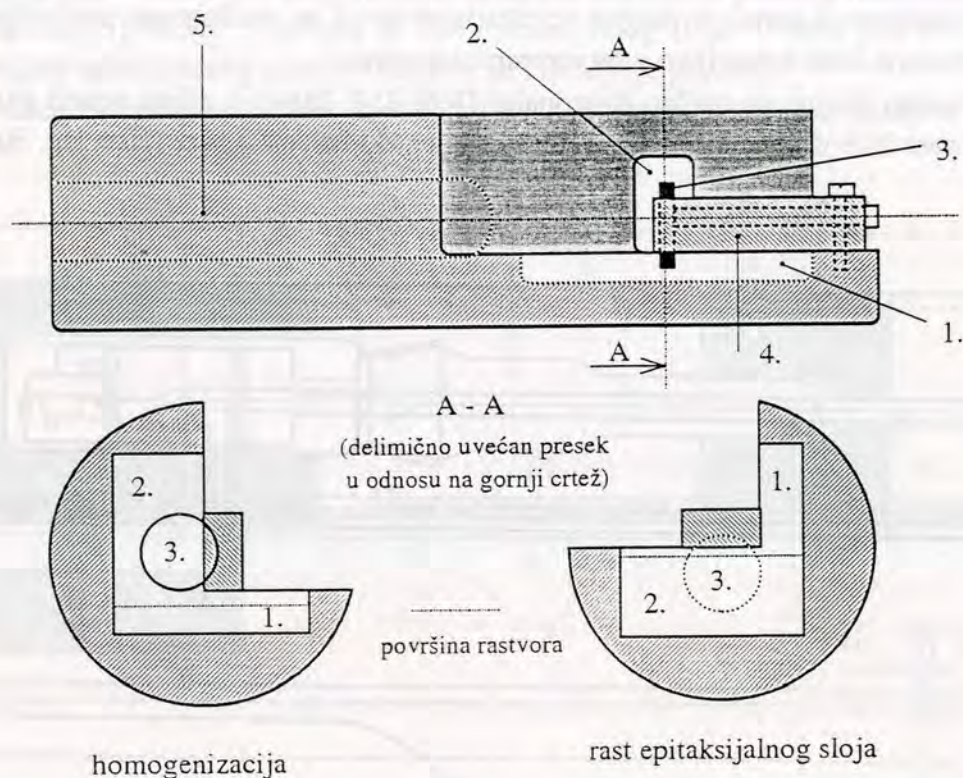
1. kvarcna cev, 2. kvarcna ampula sa normiranim brusom, 3₁ i 3₂ blokovi od grafita, čija je uloga da olakšaju održavanje temperature u zoni epitaksijalnog rasta i zoni rezervoara sa Hg, respektivno, 4. grafitna ladica u kojoj se odvija epitaksijalni rast, 5. rezervoar sa živom, 6₁ i 6₂ označavaju položaj kuglica termoparova kojima se kontroliše temperatura u zoni žive i zoni epitaksijalnog rasta, 7. kvarcna cev za uvođenje H_2 u sistem.

zonu epitaksijalnog rasta. Glavni nedostatak ovog tipa sistema je veliki gubitak Hg i potreba da se u zoni žive održava potreban protok nosećeg gasa.

U opisanom poluzatvorenom sistemu je samo potrebno da se kontrolišu temperature u zoni rasta i zoni žive. Temperatura zone žive određuje napon pare Hg u sistemu, pa je i konstrukcija ovakvog sistema jednostavnija u odnosu na slične otvorene sisteme.

Još jedna od prednosti konstruisanog poluzatvorenog sistema je i mogućnost odgreva-
nja naraslih epitaksijalnih slojeva neposredno po okončanom procesu rasta u pari Hg. U ovom
sistemu je moguće ostvariti i izotermno i neizotermno odgrevanje epitaksijalnih slojeva.

Temperatura u sistemu se, kao što je prikazano na Sl. 5. 3, meri i u zoni rasta i u zoni
žive. Merenje se vrši hromel-alumel termoparovima, koji se nalaze u kvarcnoj cevi koja je i pro-
dužetak poklopca kvarcne ampule i pomoću koje se ampula i zatvara.



Sl. 5. 4. Šematski prikaz grafitne ladice u kojoj se odvija epitaksijalni rast $Hg_{1-x}Cd_xTe$ iz telurovih rastvora. Prikazan je i položaj podloge na kojoj raste epitaksijalni sloj za vreme rastapanja i homogenizacije rastvora kao i za vreme rasta epitaksijalnog sloja.

1. rezervoar u kome se nalazi rastvor za vreme homogenizacije, 2. rezervoar u kome se rastvor nalazi za vreme rasta epitaksijalnog sloja, 3. podloga na kojoj raste epitaksijalni sloj, 4. nosač podloge, 5. mesto za termopar u kvarcnoj oblozi.

Glavni deo sistema za epitaksijalni rast je grafitna ladica u kojoj se odvija rast. U ovom slučaju konstrukcija ladice je takva da omogućava dovodenje u kontakt rastvora iz koga sloj raste i podloge kombinacijom preliivanja i uranjanja. Konstrukcija ove ladice je prikazana na Sl. 5. 4. Na ovoj šemi su prikazani i međusobni položaji rastvora i podloge na kojoj raste epitaksijalni sloj u toku homogenizacije i rasta.

Sama ladica ima dva rezervoara za rastvor približno identične zapremine, koji su postavljeni pod pravim uglom jedan u odnosu na drugi. Prvi rezervoar sadrži potrebnu masu rastvora, koji je u ovom rezervoaru rastopljen i homogenizovan neposredno pre početka epitaksijalnog rasta. Podloga za rast se nalazi u posebnom držaču u drugom rezervoaru. Posle okončanja homogenizacije, rastvor se okretanjem sistema za 90° preliiva u prazan rezervoar i na taj način se ostvaruje kontakt rastvora sa podlogom, koja je u ovoj fazi praktično uronjena u rastvor. Pošto

se rast okonča, sistem se vraća u prvobitan položaj i kontakt podloge sa naraslim epitaksijalnim slojem i rastvora se praktično prekida, slivanjem rastvora u prvi rezervoar u kome se i homogenizovao. S obzirom da je podloga u toku epitaksijalnog rasta praktično uronjena u rastvor, sloj raste na obema stranama podloge. U daljnjem prikazu će se razmatrati samo slojevi koji su bili okrenuti onoj strani rastvora koja za zadato vreme rasta ispunjava uslov rasta iz polube-skonačnog rastvora. Sloj sa druge strane podloge se skida hemijsko-mehaničkim poliranjem. Ovakav način uklanjanja rastvora sa podloge po okončanom procesu rasta prelivanjem je vrlo pogodan za rastvore Hg i Cd u teluru zbog njihovog relativno niskog površinskog napona. Na ovaj način se postiže najpotpunije uklanjanje rastvora sa površine naraslog epitaksijalnog sloja po okončanom rastu.

5.2. Priprema sistema, rastvora i podloga na kojima raste epitaksijalni sloj. Tipični temperaturni režimi rasta epitaksijalnih slojeva InSb i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

5.2.1. Epitaksijalni rast InSb .

Priprema sistema za epitaksijalni rast se može razdvojiti na pripremu kvarcnih delova i na pripremu grafitne ladice. Ova priprema je uglavnom identična za bilo koji epitaksijalni sistem i sprovodi se po metodologiji opisanoj u [123, 247]. Osnovni cilj pripreme je da se svedu na minimum sve primese koje bi se mogle ugraditi u epitaksijalni sloj i uticati na njegove optičke i električne karakteristike. U tom smislu valjanost pripreme sistema je proveravana određivanjem karakteristika tzv. probnog, nedopiranog epitaksijalnog sloja. Tako epitaksijalni sloj InSb , koji je rastao na temperaturi rasta slojeva od kojih će biti realizovane i fotodiode, ima sledeće karakteristike (određene iz merenja na 77 K): nedopiran epitaksijalni sloj je bio n-tipa provodnosti sa koncentracijom većinskih nosilaca naelektrisanja od $1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i njihovom pokretljivošću od $7.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ovaj rezultat, kada se upoređi sa publikovanim [29, 261] ukazuje na visok nivo čistoće u sistemu.

Epitaksijalni slojevi InSb su rasli na monokristalnim podlogama InSb koje su kupljene od engleske firme "MCP Electronics Materials". Podloge su sečene na pločice dimenzija $1.5 \cdot 1.5 \text{ cm}^2$, a debljina je bila $400 \text{ }\mu\text{m}$. Slojevi su rasli na podlogama orijentacije $\text{In}(111)$ ili $\text{Sb}(111)$. Pre početka rasta određivana je orijentacija podloge hemijskim nagrizanjem [247]. Podloge su bile p-tipa provodnosti, dopirane Cd. Električne karakteristike pločica na 77K su bile: koncentracija nosilaca $4.10\text{-}9.63 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, pokretljivost šupljina $7.9 \cdot 10^3\text{-}7.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, specifična otpornost $1.93\text{-}0.90 \text{ }\Omega\text{cm}$. Gustina dislokacija je bila manja od 100 cm^{-2} .

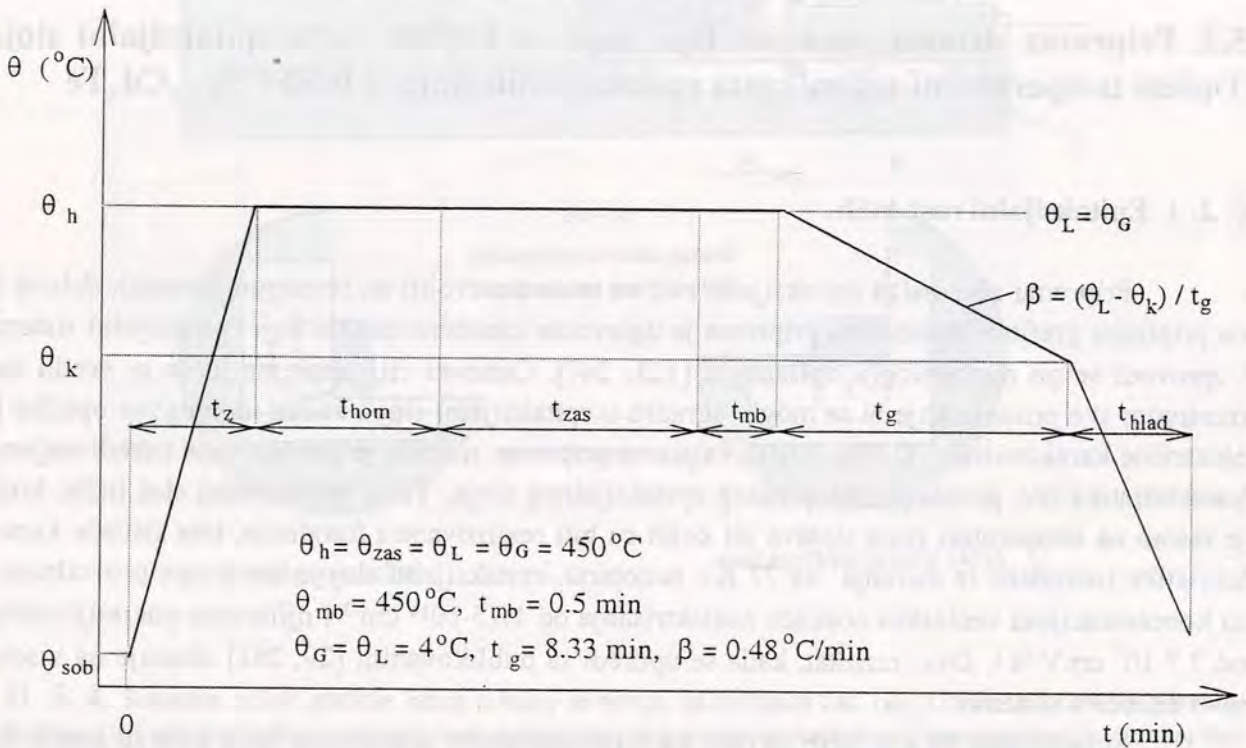
Podloga za zasićavanje rastvora je od nedopiranog polikristala InSb istih dimenzija kao monokristalna podloga. Polikristal je bio vrlo visokog stepena čistoće. Koncentracija elektrona u polikristalu za zasićavanje je bila reda $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a njihova pokretljivost je bila reda $\sim 4.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sva određivanja električnih veličina su na 77 K.

Monokristalna podloga za rast je mehanički polirana do ogledalastog sjaja i neposredno pred ubacivanje u ladicu hemijski nagrizana u rastvoru sa polirajućim svojstvima, ispirana u protoku dejonizovane vode (specifične otpornosti ne manje od $15 \text{ }\Omega\text{cm}$) i sušena u protoku vrlo čistog N_2 . Priprema podloga za rast i za zasićavanje se obavlja neposredno pred šaržiranje ladice, kako bi podloga provela što kraće vreme u atmosferi vazduha.

Rastvor iz koga raste epitaksijalni sloj i rastvor u kome se podloga za rast kratkotrajno

nagrizu neposredno pred sam rast sloja pripremaju se na identičan način i homogenizuju u sistemu za epitaksijalni rast u termičkom ciklusu koji je odvojen od ciklusa epitaksijalnog rasta. Homogenizacija rastvora se obavlja na 550 °C u toku 4.5 sati u atmosferi H₂. Po okončanoj homogenizaciji, rastvori se brzo hlade izvlačenjem sistema iz peći. Ubacivanje podloge za rast epitaksijalnog sloja i podloge za naknadno zasićavanje rastvora iz koga sloj raste se obavlja u protoku N₂ kroz sistem, tako da homogenizovani rastvori ne dolaze u kontakt sa vazdušnom atmosferom.

Sastav rastvora se određuje na osnovu ravnotežne rastvorljivosti Sb u In za izabranu temperaturu likvidusa, npr. $\theta_L = 450$ °C, jed. (3.5). Molski udeo Sb u In na temperaturi likvidusa je $x_{Sb} = 0.250$. Na osnovu poznatog sastava ravnotežnog rastvora i odmerene mase In u rastvoru (~4.5 g) određuje se i masa rastvorka: Sb, u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj.



Sl. 5. 5. Ciklus temperature rasta epitaksijalnog sloja InSb iz rastvora Sb u In na monokristalnoj podlozi InSb. Sloj raste primenom metoda ravnotežnog hlađenja sa prethodnim nagrizanjem podloge za rast u posebnom rastvoru. Rast se odvija u horizontalnoj grafitnoj ladici kliznog tipa, u kojoj postoji i polikristalna podloga InSb za zasićavanje rastvora.

U rastvor za rast epitaksijalnog sloja se dodaje i dopant. Pošto je potrebno da sloj bude dopiran primesama n-tipa, kao dopant je korišćen Te. Te je dodavan u vidu jedinjenja In₂Te₃ koje je prethodno sintetizovano stapanjem odgovarajućih masa In i Te u vakuumiranim kvarcnim ampulama. Sastav rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj je: 75.652 mol % In, 24.300 mol % Sb i 0.048 mol % In₂Te₃. Ako se pretpostavi da je jedinjenje In₂Te₃ u rastvoru na temperaturi epitaksije u potpunosti disocirano, ovaj rastvor sadrži 0.042 mol % Te. Rastvor za nagrizanje podloge neposredno pre epitaksijalnog rasta priprema se tako da bude zasićen na temperaturi koja je za par stepeni niža od temperature likvidusa rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj. U ovom slučaju ovaj rastvor je pripremljen na taj način da mu je ravnotežna temperatura 446 °C, odnosno molski udeo Sb u ovom rastvoru je $x = 0.243$. Ovaj rastvor se ne dopira namerno, a masa In je ista kao i u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj InSb.

Konstituenti rastvora (In, Sb, In_2Te_3) se odmeravaju na analitičkoj vagi sa apsolutnom tačnošću od ± 0.0001 g. Neposredno pred šaržiranje grafitne ladice, konstituenti se hemijski nagrizaju u cilju što potpunijeg uklanjanja eventualno prisutnih oksida, ispiraju u dejonizovanoj vodi i suše u protoku vrlo čistog N_2 [247]. Sistem se šaržira bez rasklapanja, u protoku N_2 , koji se po zatvaranju sistema zamenjuje protokom H_2 , tako da se svi procesi na povišenoj temperaturi odvijaju u protoku H_2 .

Na Sl. 5. 5. je prikazan režim temperature za tipičan proces epitaksijalnog rasta InSb. Već je naglašeno da se rastvor homogenizuje u posebnom ciklusu koji ovde nije prikazan. Ovaj prethodni ciklus homogenizacije rastvora se odvija na temperaturi od $550\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 5 sati. Razlog ovome je potreba da podloga provede što kraće vreme na povišenoj temperaturi koja bi mogla biti uzrok termičkog razlaganja podloge [260]. Epitaksijalni sloj InSb u ovom slučaju raste primenom metoda hlađenja ravnotežnog rastvora, sa prethodnim nagrizanjem podloge za rast u posebnom rastvoru.

Posle šaržiranja ladice, i rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj i rastvor za prethodno nagrizanje podloge su u položaju označenom sa I na Sl. 5. 2. Rastvori ostaju u tom položaju tokom čitavog vremena zagrevanja sistema od sobne temperature (θ_{sob}) do temperature homogenizacije (θ_{h}), koja je u ovom slučaju jednaka i temperaturi likvidusa (θ_{L}) rastvora (ovaj rastvor je obeležen sa R_{G} na Sl. 5. 2) iz koga će rasti epitaksijalni sloj. Kako bi se vreme zagrevanja sistema (t_{z}) svelo na minimum, sistem se posle šaržiranja ubacuje u peć već zagrejanu do $\theta_{\text{h}}=\theta_{\text{L}}=450\text{ }^\circ\text{C}$. U toku narednih 45 min (t_{hom}) sistem ostaje na toj temperaturi kako bi se ona stabilisala i rastvor u potpunosti istopio.

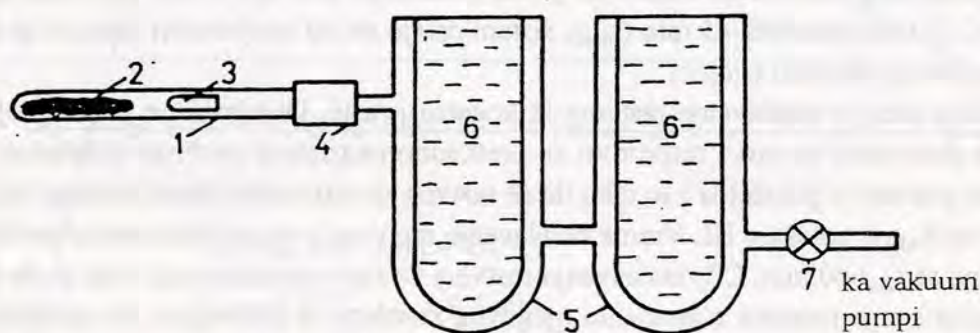
Sledeća faza je zasićavanje rastvora iz koga sloj raste. Deo grafitne ladice, koji sadrži rezervoare sa rastvorom za rast i rastvorom za prethodno nagrizanje podloge (obeležen sa R_{MB} na Sl. 5. 2) se pomera u položaj II i to tako da se rastvor za rast nalazi iznad podloge za zasićavanje, a rastvor R_{MB} u položaju III. Vreme zasićavanja rastvora je na priloženom šematskom prikazu obeleženo sa $t_{\text{zas}}=40$ min. Cilj zasićavanja rastvora za rast epitaksijalnog sloja je da se u potpunosti definiše stanje rastvora u momentu njegovog kontakta sa podlogom. Po okončanom procesu zasićavanja, rastvor za rast se pomera u položaj označen sa III, a rastvor za nagrizanje podloge za rast se "navlači" nad podlogu. Ovaj rastvor je tako pripremljen da je na temperaturi u peći (koja je u ovom momentu jednaka temperaturi likvidusa za rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj) nezasićen za $4\text{ }^\circ\text{C}$. Čim se ovako nezasićen rastvor dovede u kontakt sa podlogom za rast, počinje da je rastvara. Stoga je i ovo vreme kontakta, t_{mb} , vrlo kratko i iznosi 0.5 min. Praktično, izgleda kao da rastvor za prethodno nagrizanje podloge samo biva kontinualno pomeren preko nje. Potrebno je da podloga u toku ovog ciklusa bude ravnomerno nagrižena (eksperimentalno utvrđena dubina nagrizanja je $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$).

Posle okončanog nagrizanja podloge za rast, rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj se dovodi u kontakt sa podlogom za rast (položaj IV), a rastvor za nagrizanje se pomera dalje od podloge, u položaj označen sa V. U momentu kada se rastvor i podloga dovedu u kontakt otpočinje se i sa hlađenjem sistema. U ovom slučaju sistem se hladi brzinom od $0.48\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, a temperaturni interval hlađenja je $4\text{ }^\circ\text{C}$. Epitaksijalni sloj raste u vremenskom intervalu $t_{\text{g}}=8.33$ min. Po isteku vremena t_{g} kontakt rastvora iz koga raste sloj i naraslog epitaksijalnog sloja se prekida pomeranjem rastvora u položaj označen sa V. U toku vremena $t_{\text{hlad}}\approx 55$ min, sistem se hladi do sobne temperature. U ohlađenom sistemu protok H_2 se zamenjuje protokom N_2 , sistem se otvara, a podloga sa naraslim epitaksijalnim slojem se vadi i eventualno ubacuje nova. Eksperimentalno je utvrđeno da je na ovaj način iz istog rastvora moguće obaviti tri rasta epitaksijalnih slojeva, a da se njihov kvalitet bitno ne promeni.

Epitaksijalni sloj koji je narastan na napred opisani način je imao srednju debljinu od 13 μm , odnosno izmerene debljine su se kretale u rasponu od 12.3 do 14.5 μm . O metodu određivanja debljine epitaksijalnih slojeva i raspodeli debljine po pločici biće više reči u kasnijem izlaganju. Iz merenja Hall-ovog efekta na 77 K, utvrđeno je da je sloj n-tipa provodljivosti sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja od $4.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, pokretljivošću od $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i specifičnom otpornošću od $8.9 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$.

5. 2. 2. Epitaksijalni rast $\text{Hg}_{1-x} \text{Cd}_x \text{Te}$

Rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ se priprema u posebnom ciklusu bilo u vakuumiranim kvarcnim ampulama, kada se priprema samo jedna šarža rastvora, ili u posebno konstruisanoj grafitnoj ladici gde je moguće pripremiti više rastvora identičnog sastava. Inače, dimenzije rezervoara za rastvor u grafitnoj ladici u kojoj raste epitaksijalni sloj, su takve da se masa rastvora određuje polazeći od mase telura od $\sim 4.5000 \text{ g}$. Proračun sastava rastvora polazi od izabrane temperature likvidusa za dati eksperiment, željenog sastava čvrste faze i metoda rasta koja će biti primenjena u posebnom slučaju (ako će sloj rasti u neizotermkim uslovima, potrebno je da početni sastav čvrste faze, x^0 , bude viši od površinskog sastava sloja na kraju epitaksijalnog rasta, jed. (4. 44)).



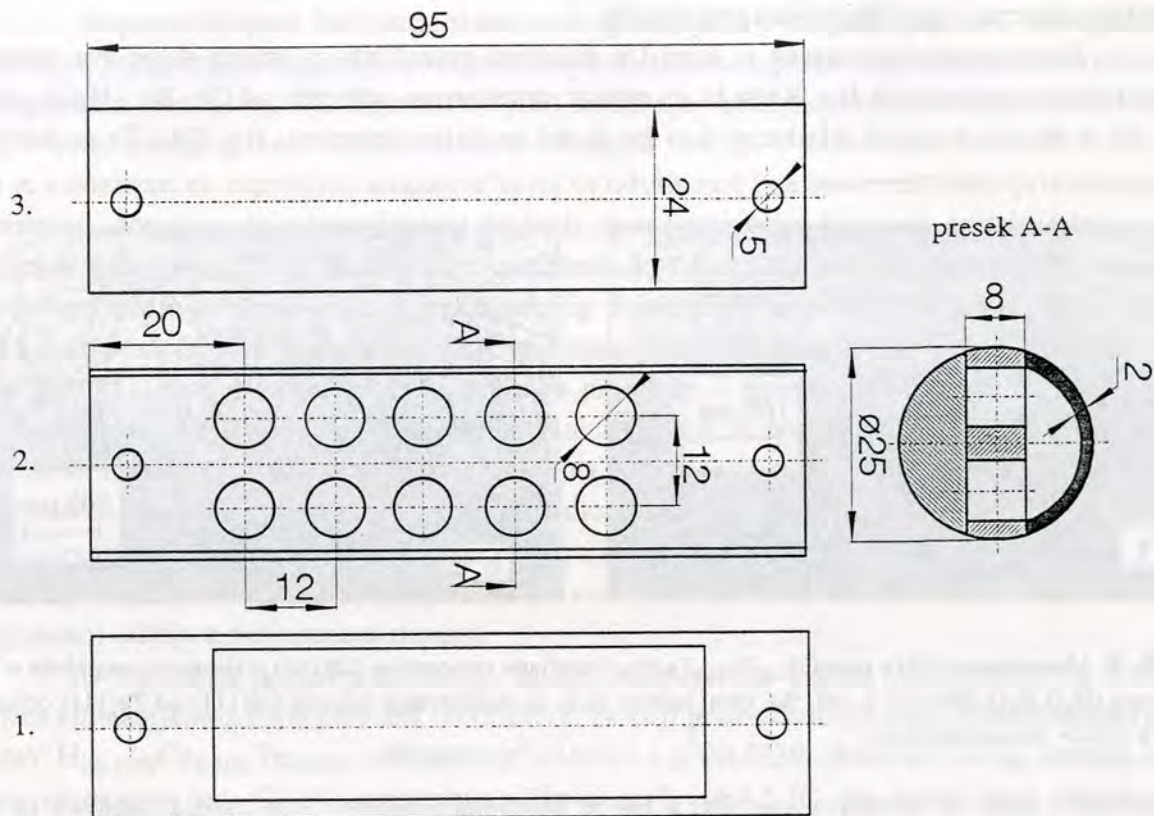
Sl. 5. 6. Šematski prikaz vakuumiranja ampule u kojoj se vrši homogenizacija konstituenata rastvora. Na isti način se vakuumira i ampula sa grafitnom ladicom.

(1) Kvarčna ampula sa konstituentima rastvora (2) i kvarcnim "čepom" (3), kojim se olakšava zatapanje ampule. (4) Vilsonov prelaz izrađen od teflona. (5) Trapovi za paru žive sa tečnim azotom (6). (7) Vakuumska slavina.

S obzirom da se u oba spomenuta slučaja rastvor priprema vakuumiranjem i zatapanjem kvarcnih ampula, Hg, kao najisparljivija komponenta, se dodaje u višku koji je eksperimentalno približno određen za konkretne uslove vakuumiranja ($\sim 50 \text{ mg}$). Na osnovu ovih podataka se za traženi sastav čvrste faze iz jed. (3. 33. b) i jed. (3. 34), koja je za dato T_L i z , rešena po y , određuje sastav rastvora u molskim udelima konstituenata. Na osnovu poznatog sastava rastvora, određuju se i mase pojedinih konstituenata polazeći od mase rastvarača, Te od $\sim 4.5 \text{ g}$. Mase svih konstituenata se određuju merenjem na analitičkoj vagi sa apsolutnom tačnošću od $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. Kao što je već objašnjeno, prvo se odmerava masa Cd jer kao najmanja unosi i najveću relativnu grešku u određivanju sastava rastvora. Ukupnoj proračunatoj masi Hg se dodaje i masa predviđena za gubitke isparavanjem pri vakuumiranju.

Odmereni konstituenti rastvora se neposredno pred ubacivanje u pripremljenu kvarcnu ampulu ili grafitnu ladicu, hemijski nagrizažu [79], ispiraju u protoku dejonizovane vode i suše azotom. Napunjena ampula ili grafitna ladica u nešto većoj kvarcnoj ampuli se priključuju na

vakuu na način šematski prikazan na Sl. 5. 6. Pri vakuumiranju se koriste trapovi sa tečnim azotom da bi se omogućila kondenzacija Hg koja isparava i na taj način se sprečilo njeno prodiranje u vakuum pumpu. Sistem se vakumira jedan sat i zatapa pri pritisku od $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.



Sl. 5. 7. Grafitna ladica u kojoj se istovremeno priprema više rastvora za epitaksijalni rast. (1) Poklopac ladice, (2) deo sa rezervoarima za rastvor i (3) veliki rezervoar sa konstituentima rastvora.

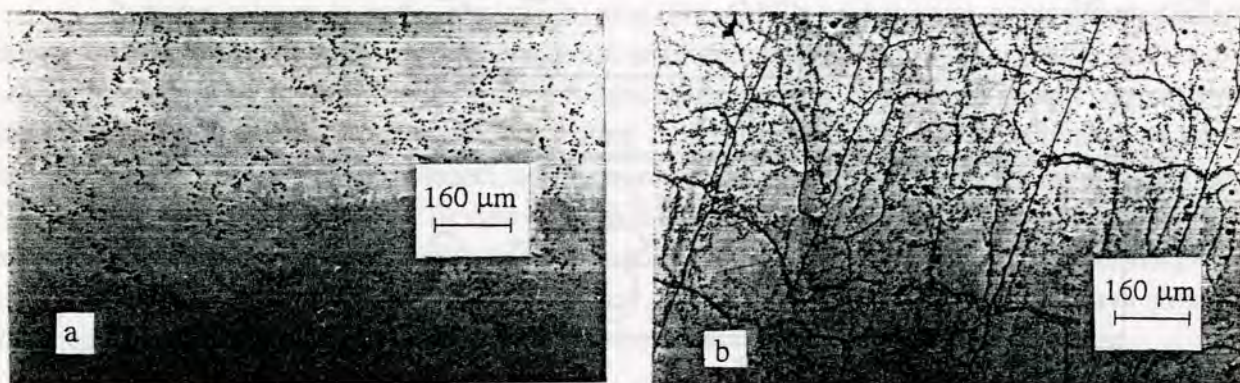
S obzirom da masu isparene Hg tokom procesa vakuumiranja nije moguće u potpunosti kontrolisati, rastvori pripremljeni u ampuli polazeći od konstituenata identičnih masa, se uvek malo razlikuju. Stoga je pogodnije da se rastvori pripremaju u posebno konstruisanoj ladici. Svi rastvori pripremljeni u ovakvoj grafitnoj ladici [79, 169] su identičnog sastava. Priprema grafitne ladice u kojoj se homogenizuje rastvor je dugotrajan i delikatan posao, a i zatapanje kvarcnih ampula većih prečnika, kakve su neophodne u ovom slučaju, je tehnički komplikovanije. Skica ladice je prikazana na Sl. 5. 7. Sa ove skice se vidi da se ladica sastoji iz tri dela: poklopca, dela sa rezervoarima za rastvor i velikog rezervoara. Konstituenti rastvora (Hg, Cd, Te) se ubacuju u rezervoar i ladica se sklapa, stavlja u veliku kvarcnu ampulu i posle vakuumiranja zatapa.

Konstituenti rastvora se homogenizuju u toku 24 sata na temperaturi koja je za 50 do 60 °C viša od proračunate temperature likvidusa. Pri ovome se mora voditi računa, ako se radi u grafitnoj ladici, da se sav rastop u tečnom stanju nalazi u velikom rezervoaru. Kada se homogenizacija okonča, grafitna ladica se okreće za 180°, tako da se sav tečni rastvor rasporedi u rezervoare za rastvor. Grafitna ladica se polako hladi do sobne temperature. Jasno je da za svaki epitaksijalni rast mora biti korišćen celokupan rastvor iz rezervoara. Zbog male brzine hlađenja u toku očvršćavanja rastvora, unutar svake komorice dolazi do segregacije pojedinih konstituenata. Ova pojava nema praktičnog uticaja na kasnije korišćenje ovog rastvora za rast epitaksijalnih

slojeva samo ako se za rast koristi celokupan sadržaj iz svake komore.

Rastvor se u zatopljenim kvarcnim ampulama homogenizuje na isti način kao i rastvori u grafitnoj ladici, s tim da ako se u ampuli nalazi zapremina za npr. dva epitaksijalna rasta, po okončanoj homogenizaciji ampula se hladi velikom brzinom (potapanjem u vodu) kako bi se struktura zamrzla i sprečila pojava segregacije.

Homogenizovan rastvor se meri i u daljnjem proračunu se smatra da je sva promena mase rezultat isparavanja Hg. Kada bi se rastvor sintetizovao polazeći od Cd, Te i HgTe gubici žive bi se znatno smanjili. Međutim, kao što je već naglašeno elementi Hg, Cd i Te su dostupni



Sl. 5. 8. Monokristali CdTe (a) i $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ (b). Snimljene su površine Cd(111) orijentacije nagrižene u "N" rastvoru ($H_2O:H_2O_2:HF=2:2:3$, vol. %). Ovaj rastvor služi za razlikovanje kristala Cd(111) od Te(111) orijentacije u $\langle 111 \rangle$ monokristalima.

sa čistoćom koja se označava kao 6N, a Hg je dostupna i čistija. Nije uspela nabavka ili pak sinteza jedinjenja HgTe ovog nivoa čistoće, a potrebno je da epitaksijalni slojevi budu praktično na nivou sopstvene provodnosti. Iz ovog razloga sinteza rastvora polazeći od jedinjenja HgTe, nije ni razmatrana.

Epitaksijalni slojevi $Hg_{1-x}Cd_xTe$ su rasli na monokristalnim podlogama CdTe ili $Cd_{1-z}Zn_zTe$ (sastava $z \sim 0.04$ u molskim udelima ZnTe za rast epitaksijalnih slojeva $Hg_{1-x}Cd_xTe$ sa $x \sim 0.20$). Monokristalne podloga CdTe prečnika 1 cm i debljine 1mm, su kupovane od engleske firme "MCP Electronics Materials", a monokristalne podloge (Cd, Zn)Te su dobijene od ruske firme "OPLLOT" u vidu nepravilnih pločica debljine $\sim 1mm$ i sa $\langle 111 \rangle$ orijentacijom. Sečene su žičanom testerom na kvadrate dimenzija $1 \cdot 1cm^2$.

Obe vrste podloga su bile poluizolacione (nedopirane) sa specifičnom otpornošću $\rho > 10^6 \Omega cm$ (na 77 K), odnosno $\rho > 50 \Omega cm$ na sobnoj temperaturi. Transmisija pločice debljine 850 μm na 10.6 μm je bila veća od 60 %. Orijehtacija podloga je bila $\langle 111 \rangle \pm 0.5^\circ$ (po proizvođačevoj specifikaciji). Gustina jamica nagrizanja je $< 1 \cdot 10^5 cm$, a pri hemijskom nagrizanju podloge u cilju identifikacije precipitata Te [121] vrlo retko je opažen precipitat veći od 5 μm u ravni nagrizanja. Podloge su polirane do ogledalastog sjaja hemijsko-mehanički sa obe strane u rastvoru Br_2 u metanolu [262, 179].

Na ispoliranim podlogama orijentacija odnosno Cd(111) ili Te(111) tip ravni je određivan hemijskim nagrizanjem [263]. Za identifikaciju tipa ravni je izabran tzv. "N" rastvor, u kome se jamice nagrizanja stvaraju samo na ravnima $\langle 111 \rangle$ orijentacije koje se završavaju atomima Cd, dok ravni koje se završavaju atomima Te ostaju glatke i prevučene tamnom skrmon. Fotografije snimljene na metalografskom mikroskopu nagriženih u "N" rastvoru monokristala

CdTe i $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ Cd <111> orijentacije, prikazane su na Sl. 5. 8. Na priloženoj fotografiji se uočava da je kvalitet CdTe monokristala bolji: ima manju gustinu jamica nagrivanja koje su nasumično raspoređene, za razliku od monokristala (Cd, Zn)Te u kome raspored jamice nagrivanja pokazuju da ovaj kristal sadrži veliki broj granica malog ugla.

Neposredno pred žaržiranje sistema za epitaksijalni rast, podloga i već homogenizovan rastvor se kratkotrajno nagrizzaju u rastvoru Br_2 u metanolu, ispiraju dejonizovanom vodom i suše u protoku vrlo čistog N_2 . Neposredno pred šaržiranje, hemijski se tretira i ispira elementarna Hg, koja se stavlja u rezervoar (na Sl. 5. 3. obeležen sa (5)). U rezervoaru se nalazi 2-2.5 g Hg što je s obzirom na zapreminu ampule u kojoj se odvija rast i na sva eventualno prisutna curenja u sistemu, dovoljno da tokom čitavog grejanja, homogenizacije rastvora, epitaksijalnog rasta i hlađenja sistema do sobne temperature, obezbedi dovoljnu količinu Hg, koja svojim naponom pare obezbeđuje potreban parcijalni pritisak Hg u atmosferi zone epitaksijalnog rasta. U ovom slučaju sistem za epitaksijalni rast se šaržira u komori sa protokom obesprašenog vazduha, jer ga je potrebno u potpunosti rasklopiti i podlogu montirati u poseban držač u ladici. Pre početka grejanja sistema, obavlja se "ispiranje" u protoku N_2 koji se posle izvesnog vremena zamenjuje protokom H_2 . Za sve vreme ispiranja sistema na sobnoj temperaturi, kvarcna ampula (označena sa (2) na Sl. 5. 3), u kojoj se nalazi grafitna ladica i rezervoar sa Hg na drugom kraju, je otvorena. Ispiranje u H_2 je relativno dugotrajno zbog njegovog malog protoka ($\sim 300 \text{ Nml/min}$). Neposredno pred početak grejanja, ampula se zatvara tako da se epitaksijalni rast (kao što je već naglašeno) odvija u zatvorenom sistemu.

U narednim poglavljima će biti opisan temperaturni ciklus (prikazan na Sl. 5. 9) za proces epitaksijalnog rasta polazeći od rastvora, za koji je utvrđeno da posle homogenizacije ima sastav $\text{Hg}_{0.1559}\text{Cd}_{0.0102}\text{Te}_{0.8339}$, odnosano $z^0=0.0614$ i $y^0=0.8339$. Rastvoru ovog sastava odgovara, na osnovu jed. (3. 34), temperatura likvidusa $\theta_L=484.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Na temperaturi likvidusa rastvor ovog sastava je u ravnoteži sa čvrstom fazom sastava $x^0=0.229 \text{ CdTe}$ (jed. (3. 33)). Epitaksijalni sloj je rastao primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora. Temperature i brzine hlađenja koje se odnose na zonu žive su sa oznakom "Hg" u eksponentu, dok su veličine koje se odnose zonu rasta bez ikakvih oznaka u eksponentu.

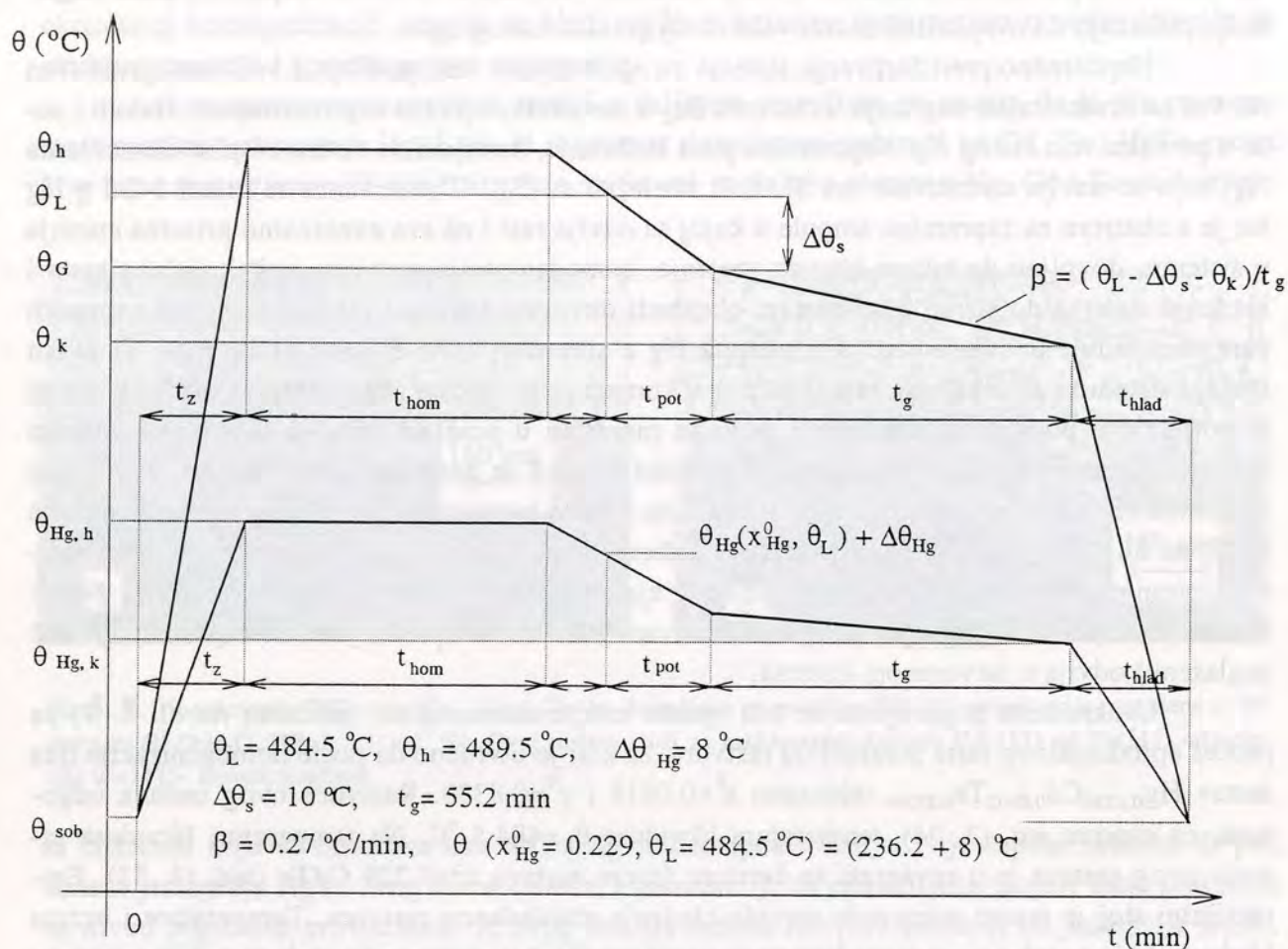
Parcijalni pritisak Hg nad ovim rastvorom je $p_{\text{Hg}}(\theta_L=484.5 \text{ }^\circ\text{C}, x^0=0.229)=0.0667 \text{ bar}$, proračunato na osnovu jed. (3. 29). Navedena jednačina opisuje parcijalni pritisak Hg u funkciji temperature nad čvrstom fazom zadatog sastava. Na temperaturi likvidusa čvrsta, tečna i gasovita faza su u termodinamičkoj ravnoteži, pa je i parcijalni pritisak Hg identičan u sve tri faze. Da bi se obezbedio ovaj parcijalni pritisak Hg u zoni rasta epitaksijalnog sloja, potrebno je da temperatura živine zone bude $236.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (3. 30. c). U poglavljima 4. 2. 2. i 4. 2. 3. je teorijski razmotren problem određivanja temperature zone žive a u radu [174] je izložena i eksperimentalna potvrda da u sistemima ovog tipa temperatura zone žive mora biti viša za 7 do $10 \text{ }^\circ\text{C}$ od proračunate na prikazani način. Stoga je u ovom eksperimentu stvarna temperatura zone žive za $\sim 8 \text{ }^\circ\text{C}$ viša od temperature zone žive koja bi odgovarala teorijski izračunatoj.

Koeficijent aktivnosti Hg u ovom rastvoru, γ_{Hg} , na temperaturi likvidusa je moguće izračunati ako se zna parcijalni pritisak Hg nad rastvorom na temperaturi θ_L , $p_{\text{Hg}}(x^0, \theta_L)$ koji se računa po jed. (3. 29), napon pare Hg na zadatoj temperaturi, $p(\text{Hg}, \theta_L)$, računa se po jed. (3. 30. a) i sastav tečne faze, $x_{\text{Hg}}^0=(1-z^0)(1-y^0)$. Jednačina koja povezuje ove veličine je:

$$\gamma_{\text{Hg}} = p_{\text{Hg}}(x^0, \theta_L) / [x_{\text{Hg}}^0 p(\text{Hg}, \theta_L)] \quad (5. 1)$$

Iako je koeficijent aktivnosti Hg određen na temperaturi likvidusa, u daljnjem proraču-

nu će se smatrati da ima konstantnu vrednost u čitavom intervalu temperature epitaksijalnog rasta. Koeficijent aktivnosti Hg u navedenom rastvoru na θ_L ima vrednost $\gamma_{Hg}=0.0633$.



Sl. 5. 9. Režim temperature epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te. Epitaksijalni sloj je rastao primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora. Prikazane su promene temperature i u zoni epitaksijalnog rasta i u zoni žive.

Kada se zna γ_{Hg} , moguće je za svaku temperaturu i poznat sastav rastvora odrediti parcijalni pritisak Hg nad rastvorom, odnosno temperaturu zone žive čija je uloga u sistemu upravo i obezbeđivanje potrebnog parcijalnog pritiska Hg u zoni rasta, kako bi se sprečilo isparavanje ili eventualno rastvaranje Hg u rastvoru.

Šaržirani sistem se ubacuje u peć koja je u zoni, u kojoj će se nalaziti rastvor, zagrejana do temperature homogenizacije (θ_h), a u zoni gde će se nalaziti rezervoar sa Hg zagrejana do temperature zone žive u toku homogenizacije ($\theta_{Hg,h}$). Na prikazanoj šemi (Sl. 5. 9) sa t_z je obeleženo vreme zagrevanja sistema od sobne temperature (θ_{sob}) do temperature homogenizacije. U ovom slučaju vreme zagrevanja je bilo 90 min. Temperatura homogenizacije rastvora je bila viša za $5 \text{ }^\circ\text{C}$ od temperature likvidusa za dati rastvor ($\theta_h=489.5 \text{ }^\circ\text{C}$, u ovom konkretnom slučaju). Za vreme homogenizacije rastvora ($t_{hom}=30 \text{ min}$) na temperaturi koja je viša od temperature likvidusa, potrebno je obezbediti da parcijalni pritisak u zoni rasta bude takav da se sastav rastvora ne promeni. Ovo je ostvarljivo ako je ravnotežni parcijalni pritisak Hg u zoni rasta:

$$p_{Hg}(\theta_h) = \gamma_{Hg} x_{Hg}^0 p(Hg, \theta_h), \quad (5. 2)$$

gde je γ_{Hg} koeficijent aktivnosti Hg u rastvoru $\text{Hg}_{0.1559}\text{Cd}_{0.0102}\text{Te}_{0.8339}$ čije izračunavanje je već objašnjeno, x^0_{Hg} je molski udeo Hg u rastvoru (0.1559) a $p(\text{Hg}, \theta_h)$, je napon pare Hg na temperaturi homogenizacije (3. 30. a). Ako se zna potreban napon pare u zoni rasta, na osnovu (3.30. c) je moguće izračunati i ravnotežnu temperaturu zone žive, koju kao što je već objašnjeno, bi trebalo povisiti za 8 °C. U ovom slučaju proračunata potrebna temperatura u zoni Hg za vreme homogenizacije je bila 238.5 °C, odnosno stvarna temperatura zone žive, koja je sprečavala pojavu isparavanja Hg, je bila 246.5 °C.

Homogenizovan rastvor se hladi brzinom od 1 °Cmin⁻¹ do temperature početka epitaksijalnog rasta, $\theta_G=474.5$ °C. Na ovoj temperaturi rastvor je pothlađen za $\Delta\theta_S=10$ °C i dovodi se u kontakt sa podlogom za rast. Kada je rastvor na temperaturi likvidusa, ravnotežna temperatura zone žive je jednaka 236.2 °C, odnosno stvarna temperatura u zoni žive je 244.2 °C čime se u zoni rasta obezbeđivao parcijalni pritisak Hg od 0.0830 bar. Iz ovoga sledi da se zona žive, u intervalu temperature u kome se rastvor hladi od θ_h do θ_L , hladi brzinom od 0.46 °Cmin⁻¹. U momentu otpočinjanja epitaksijalnog rasta na temperaturi θ_G , parcijalni pritisak žive u zoni rastvora mora biti takav da obezbedi uslov rasta iz tzv. polubeskonačnog rastvora, odnosno da se koncentracija na površini rastvora ne menja, što se može iskazati i kao:

$$p_{\text{Hg}}(\theta_G) = \gamma_{\text{Hg}} x^0_{\text{Hg}} p(\text{Hg}, \theta_G), \quad (5. 3)$$

gde svi simboli imaju već objašnjeno značenje. Kada se zna ravnotežni parcijalni pritisak Hg na temperaturi početka epitaksijalnog rasta, određuje se i ravnotežna temperatura zone žive (3.30. c) i ona u ovom slučaju iznosi 226.2 °C. Stvarna temperatura Hg zone u momentu otpočinjanja rasta je za 8 °C viša: 234.2 °C. Znači da se u vremenskom intervalu $t_{\text{pot}}=10$ min, u kome se rastvor pothlađuje, temperatura Hg zone snizi za 9.6 °C, odnosno napon pare u zoni žive se menja brzinom od $1.92 \cdot 10^{-3}$ bar·min⁻¹.

U momentu uspostavljanja kontakta podloge i rastvora, počinje se sa hlađenjem zone rastvora brzinom $\beta=0.27$ °C min⁻¹. Epitaksijalni sloj raste u vremenskom periodu koji je na šemi sa Sl. 5. 9. obeležen sa $t_g=55.2$ min. Kontakt rastvora i podloge se prekida po isteku vremena rasta na temperaturi θ_K , koja je za 15 °C niža od temperature otpočinjanja epitaksijalnog rasta (θ_G). Parcijalni pritisak Hg iznad rastvora na θ_K se računa na isti način kao u jed. (5. 3), samo što ovog puta figuriše napon pare Hg na temperaturi θ_K : $p(\text{Hg}, \theta_K)$. U ovom slučaju stvarna temperatura zone Hg na kraju epitaksijalnog rasta je 220.5 °C. Brzina promene napona pare Hg u zoni žive, odnosno brzina promene parcijalnog pritiska Hg iznad rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj, je $3.84 \cdot 10^{-4}$ atm min⁻¹.

Po okončanom epitaksijalnom rastu, sistem se brzo hladi do sobne temperature, $t_{\text{hlad}} \sim 30$ min. Pre šaržiranja ladice utvrđena je ukupna masa podloge i rastvora iz koga će rasti epitaksijalni sloj. Kada se sistem ohladi, još jednom se utvrđuje zbirna masa podloge sa naraslim epitaksijalnim slojem i rastvora. Razlika ove dve mase pokazuje koliko je rastvor izgubio ili apsorbovao žive u toku epitaksijalnog rasta. U ovom konkretnom slučaju promena mase ukazuje na zanemarljivo mali gubitak Hg iz rastvora [239] od 0.06 mg min⁻¹, kada se ovaj gubitak prevede na brzinu isparavanja Hg iz rastvora u toku čitavog procesa epitaksijalnog rasta uključujući i vreme zagrevanja, homogenizacije, pothlađivanja, rasta epitaksijalnog sloja i hlađenja do sobne temperature.

Epitaksijalni sloj koji je rastao pod napred opisanim uslovima imao je srednji sastav 18.5 mol % CdTe, određen na polovini maksimuma transmisije u IC oblasti na sobnoj temperaturi, i debljinu, merenu na poprečnom preseku, od 25.2 μm.

5. 3. Tehnologija izrade fotonaponskih detektora

5. 3. 1. Fotonaponski InSb detektor IC zračenja (p-n⁺ struktura)

U ovom poglavlju biće opisan u opštim crtama niz tehnoloških postupaka [265] koje treba primeniti da bi se realizovao pojedinačni fotonaponski detektor IC zračenja na InSb. Ovaj niz operacija je šematski prikazan na Sl. 5. 10. Detektorska struktura je p-n⁺ tipa, gde je metodom tačne epitaksije na monokristalnoj podlozi InSb p-tipa narastan jako dopiran donorskim atomima (n⁺-tip) epitaksijalni sloj InSb. Detektor je realizovan u tzv. "meza" konfiguraciji i osvetljava se sa strane epitaksijalnog sloja. Pri procesiranju je korišćen set fotolitografskih maski pod nazivom IRD-4. Kontakt kopije seta fotolitografskih maski pod nazivom IRD-4 su prikazane na Sl. 5. 11. Aktivna površina je kružnog oblika prečnika 900 μm, odnosno njena površina je $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Po vađenju iz ladice na površini epitaksijalnog sloja se često nalazi po neka kapljica zaostalog rastvora. Najčešće je kapljica vrlo mala i odsecanje tog dela pločice ne smanjuje bitno korisnu površinu epitaksijalnog sloja. Pre prvog fotolitografskog postupka pločica se hemijski nagriza u rastvoru sa polirajućim svojstvom u cilju svodenja debljine epitaksijalnog sloja na potrebnu debljinu (ako je deblji nego što je potrebno) i dobijanja površine koja će pokazivati dobru adheziju u odnosu na fotorezist. Sva hemijska nagrizanja i pranja se izvode u rastvorima pripremljenim od hemikalija kvaliteta "MOS-Selectipur" (proizviđač je "Merck", Nemačka) sa kontrolisanim sadržajem čestica. Sve operacije sa nezaštićenom površinom diode se izvode u komorama sa obesprašenim vazduhom.

Prvim fotolitografskim postupkom se definiše meza struktura. Koristi se negativan fotorezist i fotolitografska maska IRD-4/1. Meza struktura se izvodi hemijskim nagrizanjem u rastvoru: HNO₃:mlečna kiselina=1:10, vol. Ovo je rastvor visoke viskoznosti pa je pri nagrizanju potrebno primeniti mešanje i povremeno kontrolisati visinu nagriženog sloja, kako bi bili sigurni da je visina realizovane meza strukture viša od debljine epitaksijalnog sloja. Po okončanom hemijskom nagrizanju, negativan rezist se skida mehaničkim trljanjem, pošto mu je prethodnim potapanjem u TCE oslabljena adhezija.

Sledeća operacija je nanošenje anodnog oksida po čitavoj površini pločice sa strane meza struktura u cilju pasivacije površine. Anodni oksid se nanosi na površinu koja je pripremljena hemijskim nagrizanjem i za koje je merenjem karakteristika MOS kondenzatora utvrđeno da ima za rezultat površinu sa najmanjom gustinom površinskih stanja.

Anodni oksid se nanosi u 0.1 N KOH, pri gustini struje je 2 mA/cm^2 a vreme oksidacije je 60 s. Oksid nagrađen pod ovim uslovima je debeo oko 80 nm i tamno plave je boje. Kada je oksid nagrađen, potrebno je u njemu otvoriti mesta za kontakte. Radi se drugi fotolitografski postupak čiji je cilj otvaranje prozora u anodnom oksidu. Radi se fotolitografskom maskom IRD-4/2 i primenjuje se pozitivan fotorezist. Na nezaštićenim mestima fotorezist se skida hemijskim nagrizanjem u vrlo razblaženom rastvoru HF. Pozitivan fotorezist se rastvara u acetonu, pa se tako i uklanja sa procesirane površine.

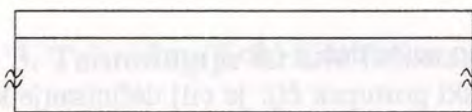
Na uskozonalnim poluprovodnicima izbor materijala i formiranje omskih spojeva nije tako ozbiljan problem. U ovom slučaju pokazuje se da zlato sa podslojem hroma u potpunosti ispunjava sve zahteve dobrog omskog spoja. Na pripremljenu donju površinu (sa strane podloge) se prvo nanose kontaktni metali. Podsloj Cr (debljine ~50 nm) i sloj Au (debljine ~0.4 μm). Kontakti se nanose katodnim rasprašivanjem u atmosferi Ar. Sa strane epitaksijalnog sloja nanose

se isti materijali i na isti način, pri čemu je sloj zlata obično nešto deblji (do 1 μm).

Naredni tehnološki postupak je treći fotolitografski postupak čiji je cilj definisanje kontaktnih površina na meza strukturi. U ovom fotopostupku se koristi fotolitografska maska IRD-4/3 i pozitivan fotorezist. Zlato se skida u standardnom rastvoru KJ i J_2 . Po nagrizanju zlata, proces se prekida i fotorezist rastvara u acetonu. Ovo je neophodno jer je rastvor u kome se nagriza Cr jako alkalna pa u njemu pozitivan rezist doživljava promene koje onemogućavaju njegovu potpuno uklanjanje po okončanoj delineaciji kontakata. Hrom se rastvara u alkalnom rastvoru gvožđe(III)-cijanida. Kraj nagrizanja Cr se lako uočava zahvaljujući činjenici da je anodni oksid obojen.

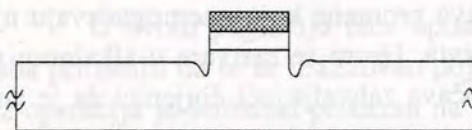
Naredna operacija je razdvajanje na pojedinačne detektorske elemente. To se radi prosecanjem dijamantskom testerom. Dimenzije gotovog elementa su $1800 \cdot 1800 \mu\text{m}^2$.

Gotovi elementi se montiraju u željeni tip kućišta ili na hladan prst Dewar-ovog suda. Donji električni kontakt (strana podloge) se formira po čitavoj površini detektorskog elementa epoksidnom pastom koja je punjena srebrom. Kontakt sa strane epitaksijalnog sloja se formira bondovanjem zlatne žice debljine 25 μm (najčešće termokompresiono).



Epitaksijalni sloj (n+) InSb na monokristalnoj podlozi InSb (p).

1. Hemijsko nagrizanje

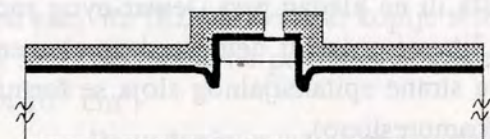


2. * Prvi fotopostupak: definisanje meza strukture.

Fotomaska IRD-4/1, negativan fotorezist.

*Nagrizanje meza strukture.

*Skidanje fotorezista.

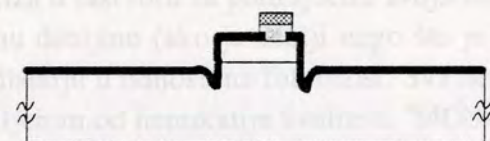


3.*Anodna oksidacija.

*Drugi fotopostupak. Fotomaska IRD-4/2, pozitivan fotorezist.

*Otvaranje prozora u anodnom oksidu (hemijsko nagrizanje).

*Skidanje fotorezista.



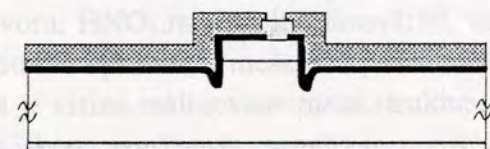
4.*Nanošenje kontaktnog materijala (Cr/Au), prvo

sa strane podloge, a zatim sa strane epitaksijalnog sloja.

*Treći fotopostupak. Fotomaska IRD-4/3. Pozitivan fotorezist.

*Definisanje kontaktnih površina (hemijsko nagrizanje).

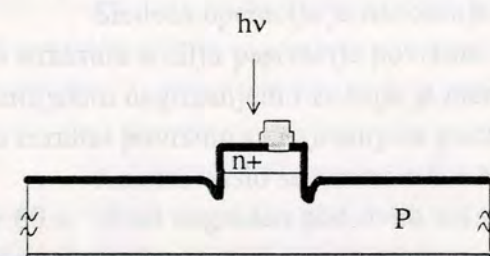
*Skidanje fotorezista.



5.*Peti fotopostupak. Fotomaska IRD-4/3. Negativan fotorezist.

*Elektrohemijsko podebljavanje Au na kontaktnoj površini sa strane epi. sloja.

*Skidanje fotorezista.



6.*Sečenje pločica na pojedinačne fotoosetljive elemente (pelete)..

*Montiranje i izvođenje električnih kontakata:

- Električni kontakt sa strane podloge:

srebrom punjena epoksidna pasta H-31.

- Električni kontakt sa strane epi. sloja :

termokompresiono zabondovana Au žica

(Φ 25 μ m)



fotorezist

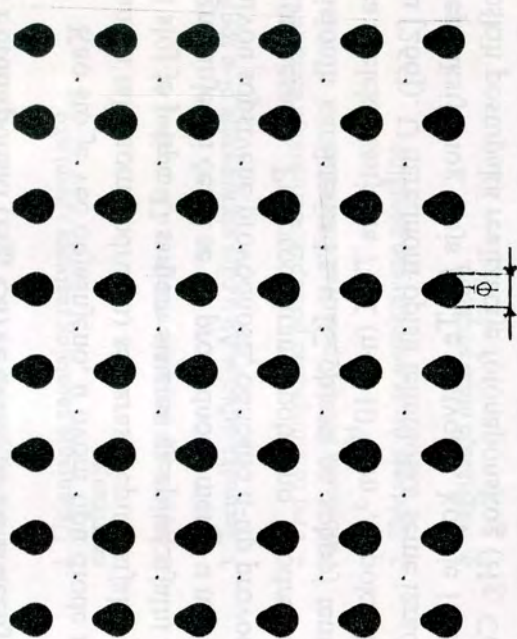


Metalizacija: Au sa podslojem Cr



anodni oksid

Sl. 5. 10. Šematski prikaz niza tehnoloških postupaka pri izradi IC fotonaponskog detektora na epitaksijalnom sloju InSb.



IRD-4/1



IRD-4/2



IRD-4/3

Sl. 5. 11. Set fotolitografskih maski IRD-4 koje se koriste pri izradi FN InSb detektora IC zračenja. Detektorska struktura je n^+-p sa prosvetljavanjem sa strane n^+ epitaksijalnog sloja.

Likovi fotolitografskih maski na ovoj slici su dobijeni kontakt kopiranjem, tako da su u stvarnosti bele površine crne, a crne bele.

Na fotolitografskoj maski IRD-4/1 označena je i karakteristična dimenzija ϕ 900 μm .

5. 3. 2. Fotonaponski (Hg, Cd)Te detektor IC zračenja sa prosvetljavanjem kroz podlogu

Kao što je već objašnjeno, u ovom tipu diode na podlozi CdTe (koja je transmitivna u zahtevanom talasnom području) se narasta epitaksijalni sloj $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$). Narasli epitaksijalni sloj je p-tipa. U samom sistemu za epitaksijalni rast je moguće ostvariti niskotemperaturno odgrevanje pri čemu se tip provodnosti menja u n. Potrebno je da sloj, koji će se koristiti bude na nivou sopstvene provodnosti, odnosno n-tip provodnosti ne sme biti izazvan slučajno ugrađenim primesama. Pre procesiranja potrebno je odrediti sastav epitaksijalnog sloja (merenjem transmisionih karakteristika u IC oblasti na sobnoj temperaturi) i koncentraciju i pokretljivost nosilaca naelektrisanja na 77 K ($n < 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a pokretljivost na nivou sopstvene za ovu koncentraciju [266]). U narednom opisu tehnološke šeme izrade FN (Hg, Cd)Te [79], poći će se od naraslog epitaksijalnog sloja (iz Te rastvora), koji je i odgrejan u pari Hg. Šematski prikaz niza tehnoloških postupaka realizacije fotonaponskog (Hg, Cd)Te detektora je dat na Sl. 5. 12.

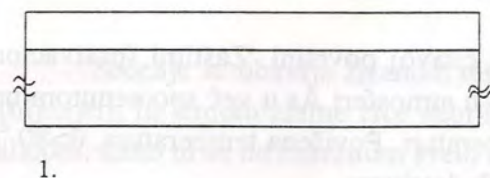
Pri tehnološkoj obradi je korišćen set fotolitografskih maski pod nazivom FN-1. Uvećane fotografije likova sa ovog seta fotolitografskih maski su prikazane na Sl. 5. 13. Korišćen je isključivo pozitivan fotorezist. Razlozi za primenu samo ovog tipa fotorezista su višestruki: stabilan je u rastvorima koji se koriste za hemijsko nagrizanje (Hg, Cd)Te, dielektričkih slojeva i kontaktnih materijala, moguće ga je primenjivati u tzv. "lift-off" konfiguraciji [267], u potpunosti se rastvara u acetonu (lako se uklanja po okončanom postupku). Sve korišćene hemikalije su bile "MOS Selectipur" kvaliteta, sa kontrolisanim sadržajem čestica (proizvođač "Merck", Nemačka). Sve operacije sa nezaštićenim fotodetektorima se odvijaju u laminarnom protoku obesprišenog vazduha. Vodeni rastvori i sva ispiranja vodom se izvode u dejonizovanoj vodi.

P-n⁺ spoj na epitaksijalnom sloju n-tipa, je realizovan termičkom difuzijom Au, akceptorske primese u ovom materijalu.

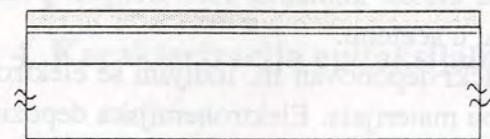
U ovom opisu niza tehnoloških postupaka poći će se od epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te odgovarajućeg sastava kojem je već niskotemperaturnim izotermnim odgrevanjem promenjen tip provodljivosti. Deo epitaksijalnog sloja sa eventualno zaostalim rastvorom se odseca, a sloj se pre depozicije Au po čitavoj površini kratkotrajno nagriza u rastvoru Br_2 u metanolu [160]. Sloj zlata, debljine oko 50 nm, je nanošen metodom RF raspršivanja u vakuumskom uređaju firme "Material Research Corporation" (USA), model 822 Sputtering System. Po okončanom deponovanju, bez otvaranja sistema, odvija se difuzija zlata na temperaturi od 220 °C u vakuumu od $(1.4-2.7) \cdot 10^{-6}$ bar. Vreme difuzije je iznosilo petnestak minuta i dubina difundovanog sloja pod ovim uslovima u slojevima sastava $x \sim 0.20$ je par mikrometara (3-4 μm).

Po okončanom procesu difuzije, radi se prvi fotolitografski postupak čiji je cilj definisanje meza strukture, odnosno aktivne površine detektora. Pri ovome se koristi fotolitografska maska FN-1/1. Pre hemijskog nagrizanja meza strukture u jodidnom rastvoru se prvo skida sloj zlata, a meza struktura se nagriza u rastvoru Br_2 u glikolu. Vreme nagrizanja je tako određeno da je visina meza strukture 6-8 μm . Za ovo nagrizanje se koriste rastvori u glikolu jer se u njemu, za razliku od metanola, pozitivni fotorezist ne rastvara.

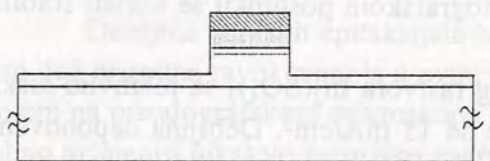
Sledeći korak je drugi fotolitografski postupak, koji se radi sa pozitivnim fotorezistom nanetim u tzv. "lift-off" konfiguraciji [267], uz korišćenje fotolitografske maske FN-1/5. Na Sl. 5. 13. ova fotolitografska maska nije prikazana. Fotolitografska maska FN-1/5 je dobijena kontakt kopiranjem fotolitografske maske FN-1/3 - dimenzije likova su identične, samo je raspored svetlih i tamnih polja obrnut. Kao što se sa šematskog prikaza fotolitografskih postupaka na Sl. 5. 12. vidi, po okončanom drugom fotopostupku, fotorezist se ne skida.



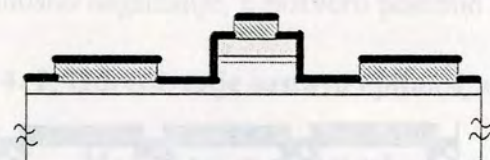
1.



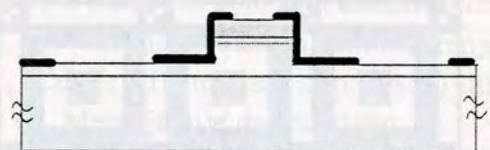
3.



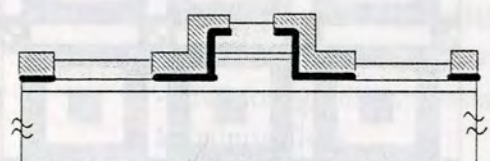
6.



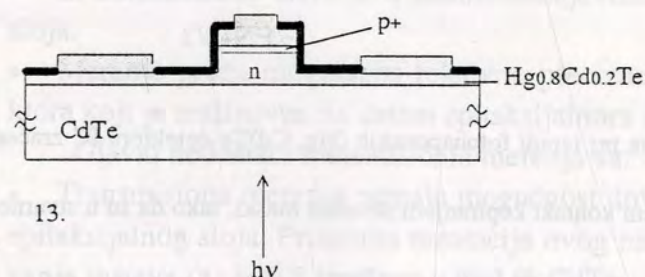
9.



10.



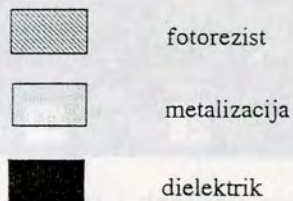
12.



13.

Epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te na monokristalnoj izolacionoj podlozi CdTe.

1. Uklanjanje zaostalog rastvora i hemijsko nagrizanje.
2. Nanošenje Au spaterovanjem u atmosferi Ar.
3. Termička difuzija Au u cilju obrazovanja p-n spoja.
4. Prvi fotolitografski postupak: definisanje meza strukture. Fotomaska FN-1/1, pozitivan fotorezist.
5. Skidanje Au sa nepokrivene površine.
6. Nagrizanje meza strukture.
7. Skidanje fotorezista.
8. Drugi fotolitografski postupak: nanošenje fotorezista u lift-off konfiguraciji. Fotomaska FN-1/5, pozitivan fotorezist.
9. Nanošenje pasivacionog sloja ZnS.
10. Rastvaranje fotorezista. Sa skinutim fotorezistom se uklanja i ZnS koji je bio na njemu.
11. Treći fotolitografski postupak: zaštita dielektrika (ZnS) rezistom u toku elektrohemijskog deponovanja kontaktnog materijala. Fotomaska FN-1/3, pozitivan fotorezist.
12. Elektrohemijsko deponovanje In.
13. Skidanje fotorezista.



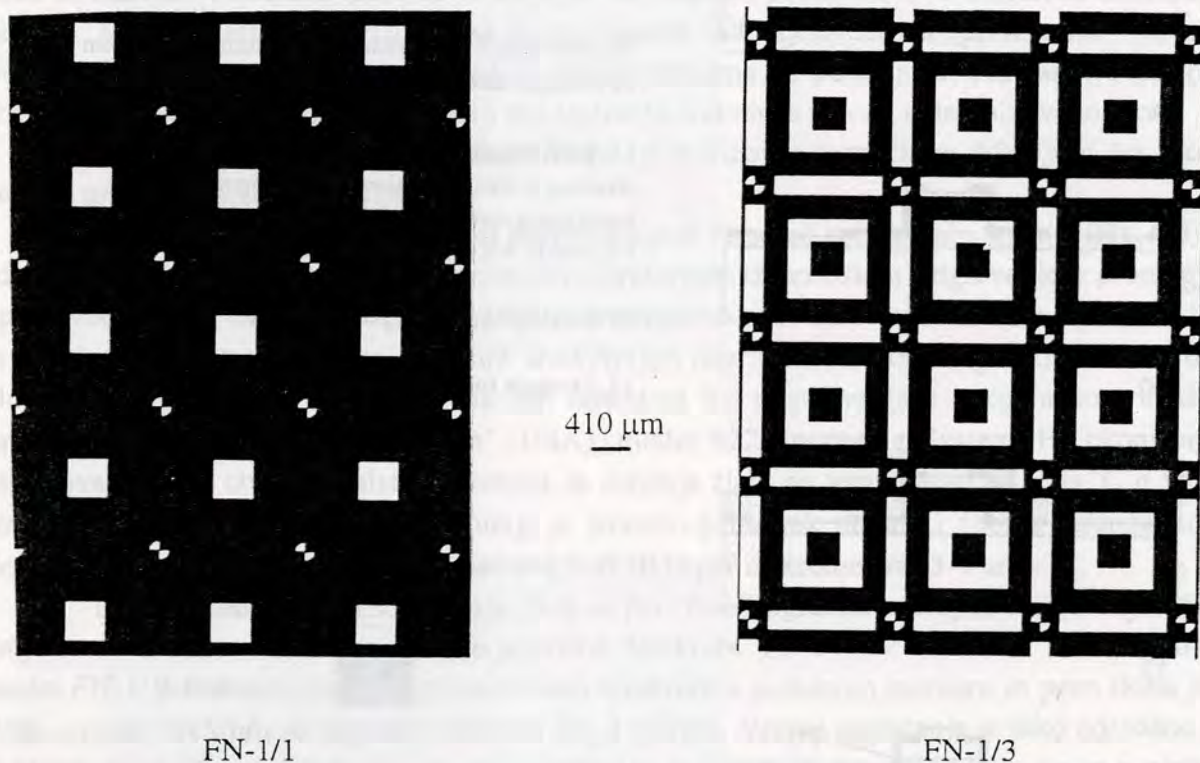
Sl. 5. 12. Šematski prikaz niza tehnoloških postupaka izrade FN (Hg, Cd)Te detektora IC zračenja na epitaksijalnom sloju sa prosvetljavanjem kroz podlogu.

Sledeća faza izrade je nanošenje sloja ZnS po čitavoj površini. Zaštitni (pasivacioni) sloj ZnS je deo ~300 nm i nanosi se RF raspršivanjem u atmosferi Ar u već spomenutom uređaju. U svim fazama izrade se mora voditi računa o temperaturi. Povišena temperatura, $\theta > 80^\circ\text{C}$, izaziva nepovratnu degradaciju karakteristika realizovanih detektora.

Naneti ZnS se uklanja sa mesta predviđenih za omske kontakte, rastvaranjem pozitivnog fotorezista, koji leži pod nanetim slojem dielektrika, u acetonu.

Omski kontakt na n-tipu materijala je elektrolitički deponovan In. Indijum se elektrolitički deponuje u istom ciklusu i preko sloja zlata na p-tipu materijala. Elektrohemijaska depozicija In se odvija iz kiselih rastvora, pa je potrebno zaštititi sloj ZnS u toku depozicije, s obzirom da se on lako rastvara u kiseloj sredini. Treći fotolitografski postupak se upravo i radi u cilju zaštite sloja ZnS pozitivnim fotorezistom. Pri ovom fotolitografskom postupku se koristi fotolitografska maska FN-1/3.

Indijum se deponuje elektrohemijски iz vodenog rastvora $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ sa relativno niskim katodnim iskorišćenjem struje (~0.60) i gustinom struje od 15 mA/cm^2 . Debljina deponovanog In je oko $3 \mu\text{m}$. Po završenom deponovanju indijuma, fotorezist se rastvara u acetonu i pločica je spremna za sečenje, odnosno razdvajanje na pojedinačne fotoosetljive elemente.



Sl. 5. 13. Set fotolitografskih maski koje se koriste pri izradi fotonaponskih (Hg, Cd)Te detektora IC zračenja sa prosvetljavanjem kroz podlogu.

Likovi fotolitografskih maski na ovoj slici su dobijeni kontakt kopiranjem stvarnih maski, tako da su u stvarnosti bele površine crne i obrnuto.

Sečenje se obavlja žičanom testerom. Električne izvodnice za p- i n-oblast se formiraju lemljenjem In lemom zlatne žice debljine 25 μm . Lemljenje se izvodi u atmosferi N_2 mikro lemlicom, kako bi se na minimum svelo neželjeno zagrevanje.

5. 4. Karakterizacija epitaksijalnih slojeva i fotodioda

5. 4. 1. Određivanje debljine epitaksijalnih slojeva

Debljina naraslih epitaksijalnih slojeva je određivana na poprečnom preseku napravljenom duž prirodne ravni cepanja u ovim jedinjenjima: (110). Za slojeve (Hg, Cd)Te, da bi se merenjem na metalografskom mikroskopu jasno uočila razlika između sloja i podloge, nije bilo potrebno primeniti nikakvo hemijsko nagrizanje za sve sastave sloja $x < 0.90$ [252]. Za Te dopirane slojeve InSb koji su rasli na podlogama InSb p-tipa, potrebno je primeniti tzv. hemijsko bojenje, odnosno nagrizanje, u rastvoru posebno formulisanog sastava [247].

5. 4. 2. Određivanje sastava epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te

Među čitavim nizom tehnika za određivanje sastava $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ čvrstog rastvora čije su prednosti i nedostaci, nivo tačnosti i prostorna rezolucija, kao i povratni uticaj na tehnologiju izrade infracrvenih detektora sumiranih u nizu radova [268-270], merenje transmisije u infracrvenom talasnom području zauzima posebno mesto.

Prednosti transmisionih merenja u IC talasnom području (od 2.5 do 25.0 μm za sastave $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ od interesa u ovom radu) su:

- Merenje nije destruktivno.
- Na osnovu eksperimentalno određene transmisiona krive za epitaksijalni sloj moguće je dobiti sledeće informacije:
 - srednji sastav epitaksijalnog sloja,
 - gradijent sastava u epitaksijalnom sloju,
 - sastav na površini epitaksijalnog sloja,
 - vrednost gradijenta sastava u interdifuzionoj oblasti na granici podloge i epitaksijalnog sloja.
- Metoda ima mogućnost "mapiranja" lateralne raspodele sastava po površini epitaksijalnog sloja.
- Iz transmisiona krive je u nekim slučajevima moguće odrediti i debljinu epitaksijalnog sloja.
- Merenje pruža mogućnost relativno precizne procene granične talasne dužine fotodetektora koji je realizovan na datom epitaksijalnom sloju.

Glavni nedostaci transmisionih merenja su:

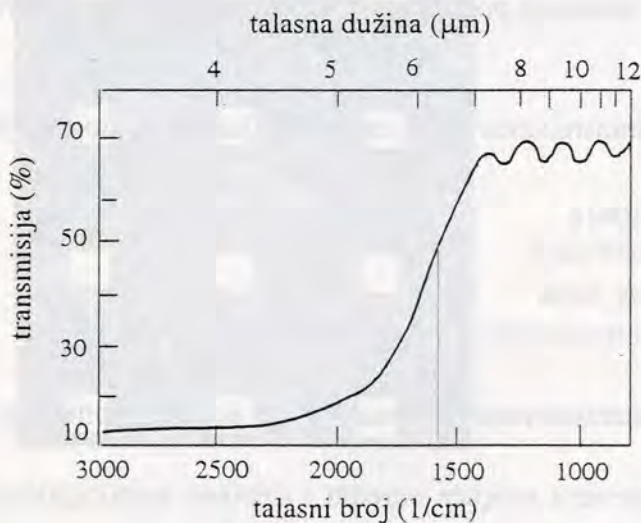
- Transmisiona merenja nemaju mogućnost dovoljno velike rezolucije po dubini i površini epitaksijalnog sloja. Prostorna rezolucija ovog merenja je ~ 2 mm. Apsolutna tačnost određivanja sastava (x) je 0.5 izraženo u mol % CdTe.
- Merenjem obično dominira oblast sastava sa najmanjim energetskim procepom (deo sloja ili pločice masivnog monokristala sa najvećim sadržajem Hg).

Tipičan transmisioni spektar u IC talasnom području za epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te

sastava $x \sim 0.20$ CdTe snimljen na sobnoj temperaturi je prikazan na Sl. 5. 14. Transmisiona merenja omogućavaju određivanje vrednosti energetskog procepa supstance za koju postoji eksperimentalna zavisnost transmisije (T) od talasne dužine (λ), odnosno talasnog broja ($\nu = \lambda^{-1}$, gde se ν izražava u cm^{-1}), upadne svetlosti. Uzorak je transparentan kada je energija upadnih fotona manja od energetskog procepa a apsorpcija u uzorku počinje u momentu kada se energija upadnog fotona izjednači sa vrednošću energije zabranjene zone. U stvarnosti se vrednost koeficijenta apsorpcije povećava eksponencijalno sa rastom energije upadnih fotona kako se ona približava vrednosti energetskog procepa [271]. Za energiju fotona veću od vrednosti energetskog procepa apsorpcija je proporcionalna kvadratnom korenu iz energije fotona [272]; što je uobičajeno ponašanje za poluprovodnike sa direktnim energetskim procepom.

Ovde je reč o epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te (debljine $< 50 \mu\text{m}$) koji su rasli na monokristalnim podlogama CdTe ili (Zn, Cd)Te. Apsorpcija ovih podloga u razmatranom talasnom području ($2.5\text{--}25 \mu\text{m}$) je zanemarljiva ($\alpha d \ll 1$, gde je α koeficijent apsorpcije u podlozi, a d je debljina). Stoga je transmisiona kriva odraz karakteristika samog epitaksijalnog sloja.

Uz opis na Sl. 5. 14. navedene su i veličine koje je moguće odrediti iz eksperimentalne zavisnosti. Uobičajeni metodi koji se koriste za ova određivanja na monokristalnim pločicama dobijenim iz masivnih kristala [273-275], nisu u potpunosti primenljivi na analizu tankih slojeva u kojima postoji gradijent sastava [276-278]. U prethodnim poglavljima su analizirani uzroci pojave gradijenta sastava u epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te koji su rasli epitaksijom iz rastvora Hg i Cd u teluru. Postavljen je i model kojim se može proračunati profil raspodele koncentracije CdTe u epitaksijalnom sloju. Kada se zna koncentracioni gradijent, moguće je proračunati izgled transmisione krive.



Sl. 5. 14. Primer tipične eksperimentalno određene transmisione krive za epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te sastava $x \sim 0.20$. Merenja se odnose na sobnu temperaturu.

Debljina sloja se može proračunati iz rastojanja odgovarajućih maksimuma na interferencionim linijama.

Informacija o koncentracionom gradijentu u sloju se dobijaju iz nagiba u oblasti od 30% do 80% maksimalne transmisije.

Informacije o interdifuzionoj oblasti na granici podloga-sloj se dobija iz dela transmisione krive u oblasti 0% - 10% maksimalne transmisije.

Granična talasna dužina za epitaksijalni sloj se određuje iz vrednosti talasnog broja na 50% maksimalne transmisije.

Prosečan sastav epitaksijalnog sloja se određuje iz talasnog broja određenog za $\alpha = 500 \text{ cm}^{-1}$.

Optičke osobine slojeva $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ su u potpunosti određene kompleksnim indeksom prelamanja (N):

$$N = n - ik, \quad (5.4)$$

gde je n realni deo indeksa prelamanja, i je imaginarna jedinica a k je imaginarni deo indeksa prelamanja. Imaginarni deo indeksa prelamanja (k) je na sledeći način povezan sa koeficijentom

apsorpcije materijala (α):

$$k = \alpha \lambda / (4\pi), \quad (5.5)$$

gde je λ talasna dužina upadne svetlosti. Realan član indeksa refrakcije je računat na osnovu njegove zavisnosti od talasne dužine upadne svetlosti (λ) i sastava (Hg, Cd)Te (x), date u [271].

Da bi se odredio imaginarni deo indeksa refrakcije, potrebno je znati vrednost koeficijenta apsorpcije (α) za ovaj uskozonalni poluprovodnik. U proračunu koji sledi, koeficijent apsorpcije je računat po metodologiji datoj u [279] uzimajući u razmatranje samo sopstvenu apsorpciju i tzv. "rep" dozvoljenih stanja.

Za slučaj gradijentnih epitaksijalnih slojeva potrebno je razviti numerički metod kojim je za poznat kompozicioni profil, moguće odrediti transmisiju epitaksijalnog sloja. Gradijentni epitaksijalni sloj se deli na niz slojeva sa približno konstantnim optičkim parametrima koji, odgovaraju srednjem sastavu u sloju koji se razmatra. Za datu talasnu dužinu računa se transmisija svakog pojedinačnog sloja i na taj način se određuje transmisiona kriva za epitaksijalni sloj. S obzirom da se u osnovi ovog proračuna transmisije nalazi pretpostavljeni gradijent sastava, poređenjem proračunate transmisione krive sa eksperimentalno određenom, moguće je na posredan način proveriti ispravnost postavljenog modela za izračunavanje gradijenta sastava u epitaksijalnom sloju.

5. 4. 3. Određivanje koncentracije nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnim slojevima

Koncentracija nosilaca naelektrisanja i tip provodljivosti u epitaksijalnom sloju se određuju kombinovanim merenjem Hall-ovog koeficijenta i specifične otpornosti metodom van der Pauw. Iz ova dva merenja se može odrediti i pokretljivost nosilaca naelektrisanja [280, 281]. I za epitaksijalne slojeve InSb i (Hg, Cd)Te merenja se izvode na 77 K, s obzirom da se na sobnoj temperaturi ovi poluprovodnici ponašaju kao metali.

Inače, koja će se od poznatih metoda merenja specifične otpornosti pomoću "četiri tačke" primeniti, zavisi prvenstveno od geometrije uzorka. U zavisnosti od oblika pločice (u ovom radu pločice su bile ili kružne ili kvadratne) i konfiguracije kontakata, koristi se i odgovarajući izraz za računanje specifične otpornosti. Isto važi i za merenja Hall-ovog koeficijenta.

Specifičnost ovog merenja tankog sloja na podlozi zavisi i od toga koliko se provodljivost podloge i sloja razlikuju. U slučaju epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te koji su rasli na poluzolacionim podlogama CdTe, ovim merenjima se određuju samo karakteristike epitaksijalnog sloja s obzirom da se podloga ponaša kao izolator. Za kombinaciju: InSb podloga, p-tip provodljivosti/InSb epitaksijalni sloj, n-tip provodljivosti, podloga i sloj se mogu primenom inverzne polarizacije električno razdvojiti i time obezbediti samo merenje na epitaksijalnom sloju.

Iz izmerene koncentracije nosilaca naelektrisanja, elektrona u epitaksijalnim slojevima InSb dopiranog Te, moguće je odrediti i koncentraciju ugrađenih primesa u epitaksijalni sloj. Telurovi atomi u epitaksijalnim slojevima InSb su jednostruko jonizovani. Zbog male energije jonizacije Te atoma, može se smatrati da je koncentracija atoma Te ugrađenih u epitaksijalni sloj jednaka izmerenoj koncentraciji elektrona kao nosilaca naelektrisanja [51]. Ovo omogućava da se odredi koeficijent raspodele Te pri epitaksijalnom rastu InSb.

Uniformni epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te n-tipa, kod kojih je konverzija tipa provodljivosti nastala kao posledica niskotemperaturnog izotermnog odgrevanja u pari Hg [232], pokazuju rezultate merenja Hall-ovog koeficijenta i specifične otpornosti tipične za poluprovodni-

ke sa jednim dominantnim nosiocem naelektrisanja. Međutim, ponašanje materijala p-tipa je kompleksnije i ponekada ga je teško i objasniti. Pokretljivost elektrona u (Hg, Cd)Te je veća od pokretljivosti šupljina za više od dva reda veličine. Stoga, uskozonalni materijal ($x \sim 0.20$) sa koncentracijom šupljina manjom od 10^{17} cm^{-3} , o kakvom je ovde reč, često ispoljava mešani tip električne provodljivosti (učestvuju i elektroni i šupljine) čak i na 77 K. Dodatno, oblast uz površinu epitaksijalnog sloja je često pretrpela konverziju tipa provodljivosti već tokom hlađenja od temperature rasta do sobne, npr. Ovakva dvoslojna struktura: epitaksijalni sloj p-tipa sa tankim površinskim slojem n-tipa, ima za rezultat pojavu anomalnog ponašanja Hall-ovog koeficijenta [282-284]. Zadnja spomenuta pojava je izražena baš za epitaksijalne slojeve zbog njihovog velikog odnosa površine prema zapremini. Ovaj fenomen se ne ispoljava u toj meri pri radu sa pločicama isečenim iz masivnih monokristala jer je u njima udeo materijala, koji je pretrpeo promenu tipa provodljivosti, u odnosu na ukupnu zapreminu mnogo manji.

5. 4. 4. Određivanje strujno-naponske karakteristike fotodioda i veličina koje karakterišu fotodetektore

Karakteristike gotovih fotodetektora su merene na temperaturi tečnog azota (77 K). Kao izvor infracrvenog zračenja poslužilo je apsolutno crno telo ($T_{BB}=500 \text{ K}$). Strujno-naponske karakteristike su određivane na detektorima koji su ohlađeni jednostavnim potapanjem u tečni azot, a za merenje signala na zračenje crnog tela i struje šuma detektori su montirani u staklene ili metalne, namenjene za višestruku upotrebu, Dewar-ove sudove [79, 265]. Prozori na upotrebljenim Dewar-ovim sudovima su bili ili od safira, za talasno područje od 3 do 5 μm i InSb fotonaponski detektor, ili od germanijuma sa antirefleksnim slojem, za (Hg, Cd)Te detektore IC zračenja u talasnom području od 8 do 14 μm . Konstrukcija Dewar-ovog suda određuje i vidni ugao detektora, najčešće 60° .

Strujno-naponske karakteristike fotodioda se mere na ohlađenim diodama na traseru tranzistorskih karakteristika. Iz diodne karakteristike neosvetljene diode se može odrediti dinamička otpornost detektora pri nultom naponu (R_0). Kao što je već objašnjeno, proizvod AR_0 , gde je A osetljiva površina fotodetektora, je važan pokazatelj kvaliteta i na osnovu njega se može vršiti poređenje kvaliteta realizovanih fotodioda.

Iz diodne karakteristike ohlađenog fotodetektora, koji je izložen samo zračenju okoline ($T_{BG}=300 \text{ K}$), moguće je odrediti tzv. struju kratkog spoja od zračenja pozadine (I_{ph} ili I_{BG} , da bi se podvuklo da ova struja nastaje usled zračenja pozadine) i napon otvorenog kola (V_{sc}) od zračenja pozadine. Na šematskom prikazu sa Sl. 1. 3. označene su ove veličine. Ako se zračenje pozadine predstavi zračenjem crnog tela temperature od 300 K, onda je osetljivost detektora na zračenje crnog tela proporcionalna struji kratkog spoja od zračenja pozadine: $R_{BB}(300 \text{ K}) \sim I_{BG}$, odnosno za slučaj da je detektivnost ograničena zračenjem okoline: $D^*_{\lambda} \sim (I_{BG})$. Iz veličina određenih iz strujno-naponske karakteristike diode je moguće relativno lako proceniti detektivnost na talasnoj dužini maksimalne osetljivosti (λ_p).

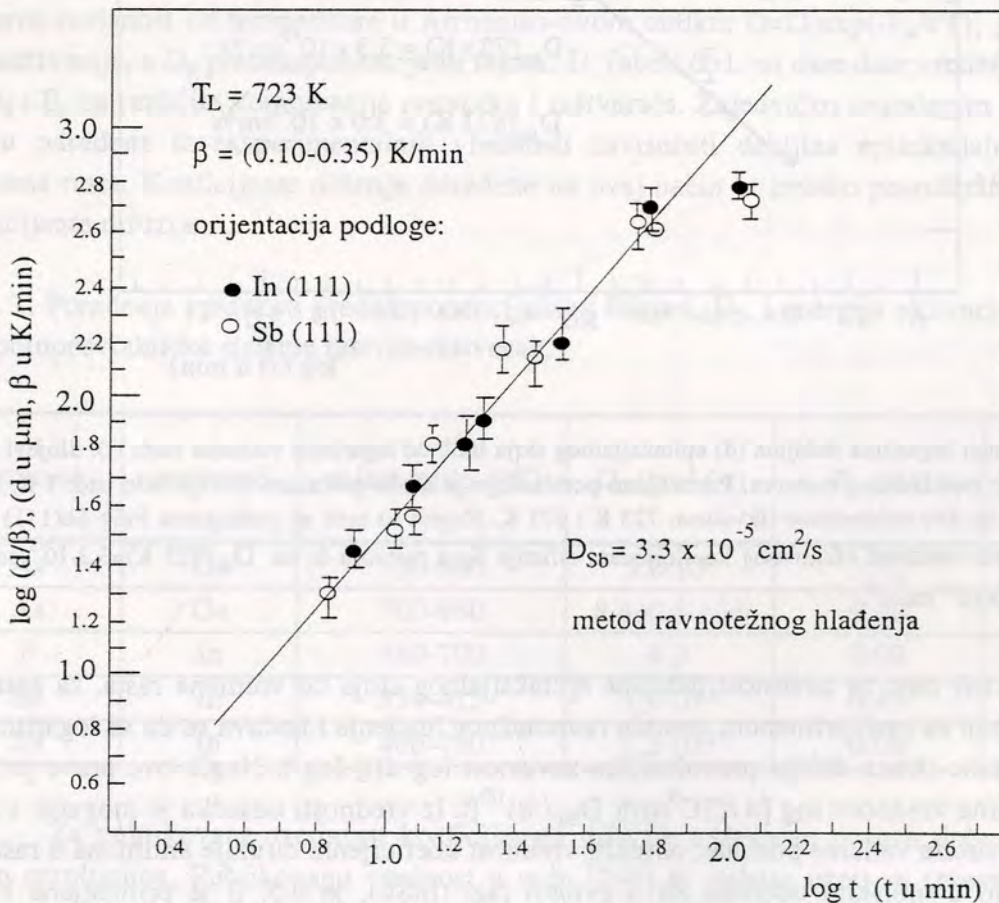
Za neke fotodetektore je iz izmerenog signala na zračenje crnog tela i struje šuma, računata osetljivost na crno telo, maksimalna osetljivost, detektivnost na crno telo i detektivnost na piku. Za neke fotodetektore određivana je i spektralna osetljivost.

6. Obrada i diskusija eksperimentalnih rezultata

6. 1. Epitaksijalni slojevi InSb

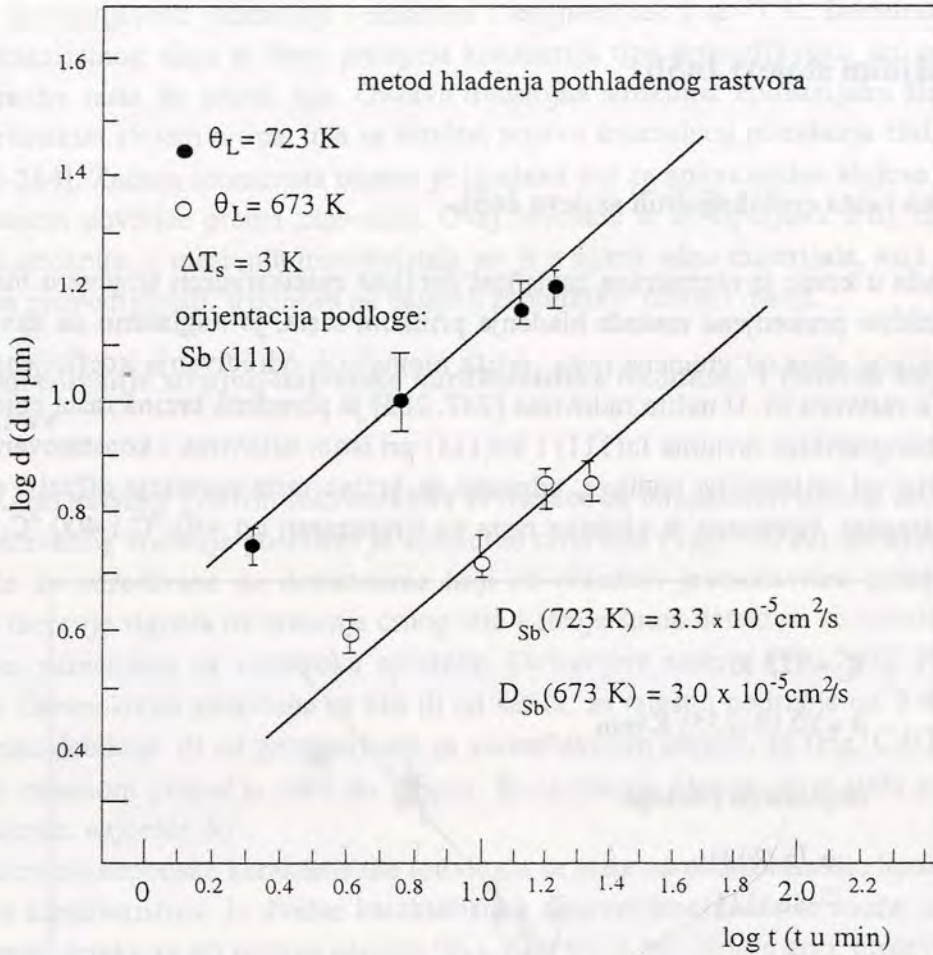
6. 1. 1. Kinetika rasta epitaksijalnih slojeva InSb.

U delu ovog rada u kome je razmatrana zavisnost debljine epitaksijalnih slojeva u binarnim sistemima za različite primenjene metode hlađenja prilikom rasta, je naglašeno da zavisnost debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta pruža mogućnost određivanja koeficijenta difuzije rastvorka (Sb) u rastvoru In. U našim radovima [247, 285] je poređena brzina rasta epitaksijalnih slojeva na kristalografskim ravnima In(111) i Sb(111) pri istim uslovima i konstatovano da brzina rasta ne zavisi od orijentacije podloge, odnosno da brzinu rasta određuje difuzija u rastvoru kao najsporiji stupanj. Ispitivana je kinetika rasta na temperaturi od 450 °C i 400 °C. Vremena



Sl. 6. 1. Zavisnost logaritma debljine epitaksijalnog sloja (d) od logaritma vremena rasta (t). Metod ravnotežnog hlađenja, temperatura početka epitaksijalnog rasta je 723 K. Prikazani su eksperimentalni rezultati za slojeve koji su rasli na InSb podlogama In(111) i Sb(111) orijentacije. Vrednost koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In na 723 K, određena na način opisan u tekstu, je $D_{\text{Sb}}(723 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

rasta su bila takva da je ispoštovan rast iz polubeskonačnog rastvora: $(D_{Sb}t_g)^{1/2} < \omega$, gde je t_g ukupno vreme rasta epitaksijalnog sloja, D_{Sb} je koeficijent difuzije Sb u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj, a ω je debljina rastvora.



Sl. 6. 2. Zavisnost logaritma debljine (d) epitaksijalnog sloja InSb od logaritma vremena rasta (t). Slojevi su rasli metod rasta iz pothlađenog rastvora. Primenjeno pothlađenje je u oba prikazana slučaja bilo isto: 3 K. Prikazani su rezultati za dve temperature likvidusa: 723 K i 673 K. Slojevi su rasli na podlogama InSb Sb(111) orijentacije. Izračunate vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In su: $D_{Sb}(723 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $D_{Sb}(673 \text{ K}) = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Jednačina (4. 14) daje za zavisnost debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta, za epitaksijalne slojeve koji su rasli primenom metoda ravnotežnog hlađenja i uočava se da se logaritmovanjem leve i desne strane dobija pravolinijska zavisnost $\log d(t) - \log t$. Nagib ove prave je $3/2$ a njen odsečak ima vrednost: $\log [4 / (3C^S m)] (D_{Sb} / \pi)^{1/2} \beta$. Iz vrednosti odsečka je moguće, s obzirom da su sve ostale veličine poznate, odrediti vrednost koeficijenta difuzije antimona u rastvoru In, c_s , izraženo u molskim udelima Sb u čvrstoj fazi (InSb), je 0.5, β je primenjena brzina hlađenja rastvora a m je nagib likvidus linije u In-Sb sistemu određen iz (3. 7). $m = d\theta/dx_{Sb} = 5.6 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$ za temperaturu od 450 $^\circ\text{C}$ i $m = 6.7 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$ za temperaturu od 400 $^\circ\text{C}$.

Na sličan način se i iz zavisnosti debljine epitaksijalnih slojeva, koji su rasli primenom metoda rasta iz pothlađenog rastvora, od vremena rasta može odrediti vrednost koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In. U ovom slučaju logaritmuju se obe strane jednačine (4. 18) i iz odsečka prave $\log d(t) - \log t$, $\log 2[\Delta T_s / (c_s m)] (D_{Sb} / \pi)^{1/2}$ određuje se vrednost koeficijenta difuzije Sb u ra-

stvoru indijuma.

Na prethodnim slikama prikazani su eksperimentalni rezultati zavisnosti logaritma debljine epitaksijalnih slojeva InSb koji su rasli primenom metode ravnotežnog hlađenja i primenom metode rasta iz pothlađenih rastvora od logaritma vremena. Na Sl. 6. 1. su eksperimentalne zavisnosti $\log d$ - $\log t$ epitaksijalnih slojeva koji su rasli primenom metode ravnotežnog hlađenja na podlogama In(111) i Sb(111), orijentacije prikazane na istom dijagramu. Temperatura početka epitaksijalnog rasta je bila 723 K. Na narednoj slici (Sl. 6. 2) je eksperimentalna zavisnost debljina epitaksijalnih slojeva od vremena rasta. Prikazani su dijagrami za dve temperature likvidusa: 723 K i 673 K na istom dijagramu. Pothlađenje rastvora je bilo u oba slučaja 3 K, odnosno epitaksijalni sloj je rastao na temperaturi od 720 K, odnosno 670 K.

U ovom slučaju zavisnosti debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta ima smisla pratiti samo za vremena rasta koja su dovoljno kratka da je ispunjen uslov difuzije iz polubeskonačnog rastvora, jed. (4. 6) i (4. 7). Sa Sl. 6. 1. i 2. se vidi da za dovoljno dugačka vremena rasta debljina epitaksijalnih slojeva postaje manja od teorijske što se može objasniti pojavom da, za duga vremena rasta prestaje da važi pretpostavka o polubeskonačnoj difuziji.

Kada se na opisani način odrede vrednosti koeficijenta difuzije Sb u rastvoru In, dobijaju se sledeće vrednosti: $D_{sb}(723\text{ K})=3.3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ i $D_{sb}(673\text{ K})=3.0 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Zavisnost koeficijenta difuzije u rastvoru određena za dve temperature pruža mogućnost da se odredi i njegova zavisnost od temperature u Arrhenius-ovom obliku: $D=D_0\exp(-E_a/kT)$, gde je E_a energija aktivacije, a D_0 predeksponencijalni faktor. U Tabeli 6. 1. su date date vrednosti iz literature za D_0 i E_a za različite kombinacije rastvorka i rastvarača. Zajedničko navedenim vrednostima je da su određene iz eksperimentalnih vrednosti zavisnosti debljina epitaksijalnih slojeva od vremena rasta. Koeficijente difuzije određene na ovaj način bi trebalo posmatrati kao efektivne koeficijente difuzije.

T. 6. 1. Poređenja vrednosti predeksponencijalnog faktora, D_0 , i energija aktivacije, E_a , za različite poluprovodničke sisteme rastvor-rastvorak.

rastvorak	rastvarač	oblast temp. (°C)	D_0 (cm ² / s)	E_a (eV)	lit.
As	Ga	700-900	$5.0 \cdot 10^3$	1.72	[147]
As	Ga	700-950	$8.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$	0.28	[245]
P	In	560-700	4.3	0.99	[147]
Sb	In	330-415	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.43	[246]
Sb	In	400-450	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.08	[247, 285]

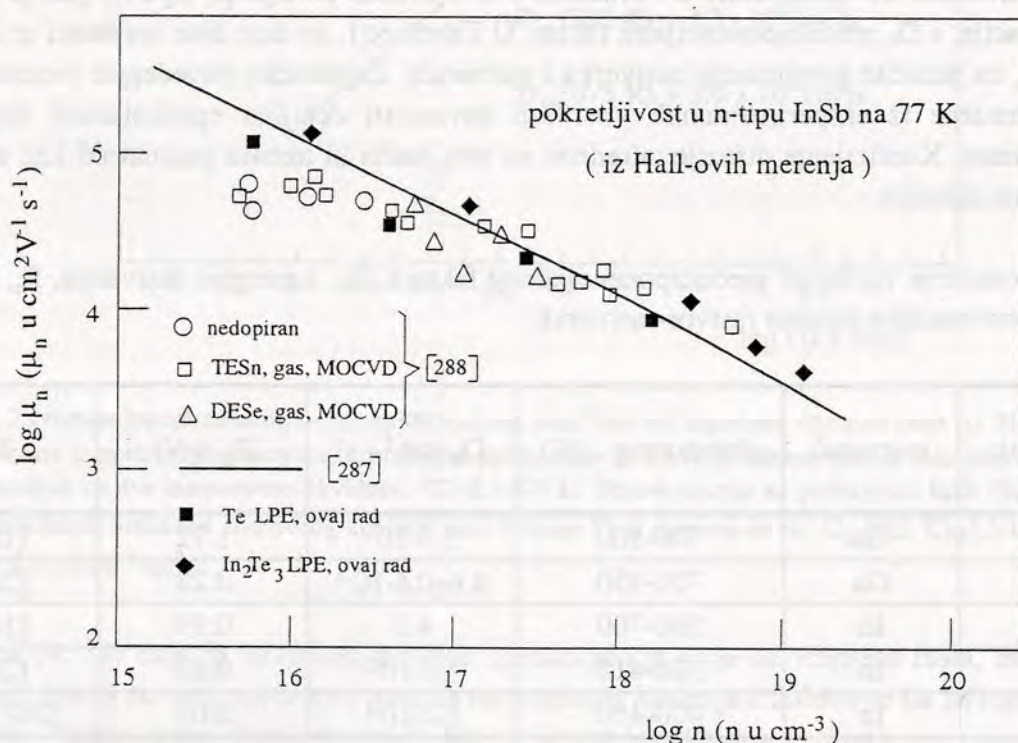
Za publikovane vrednosti koeficijenta difuzije uglavnom postoji dobro slaganje i sa našim rezultatima. Publikovanu vrednost u radu [246] bi trebalo uzeti sa izvesnom rezervom. Naime, u radu postoji dovoljno podataka da bi se odredila očekivana debljina epitaksijalnog sloja. Kada se to uradi, dobijaju se deset puta tanji slojevi od navedenih. Iznenađujuće je da se izračunata i eksperimentalna vrednost odlično slažu u slučaju kada se u račun uključi vrednost koeficijenta difuzije dobijena u radu [285].

Poznavanje koeficijenta difuzije Sb u rastvoru iz koga raste epitaksijalni sloj omogućava da se za svaki režim rasta tačno predvidi očekivana debljina epitaksijalnih slojeva.

6. 1. 2. Dopiranje epitaksijalnih slojeva InSb

Epitaksijalni slojevi InSb su dopirani Te primesom n-tipa u ovom poluprovodniku. Kao dopant u rastvoru je korišćen ili Te ili prethodno sintetizovano jedinjenje In_2Te_3 . Koncentracija jonizovanih atoma primease u sloju je određivana, kao što je već naglašeno, kombinovanim merenjem vrednosti Hall-ovog koeficijenta i specifične otpornosti na 77 K. Za koncentracije In_2Te_3 u rastvoru od 0.015 mol. % ili koncentraciju Te od 0.040 mol % ili više, postiže se granična rastvorljivost Te u epitaksijalnim slojevima InSb izražena preko koncentracije elektrona u sloju od $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ovaj rezultat se dobro slaže sa objavljenim rezultatima u literaturi [51, 286].

Na Sl. 6. 3. su prikazani rezultati eksperimentalno određene log-log zavisnosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja od njihove koncentracije u epitaksijalnim slojevima. Punom linijom je prikazana teorijska zavisnost [287] a simboli su iz rada [288] u kome su epitaksijalni slojevi InSb narastani razlaganjem metal-organskih jedinjenja In i Sb u gasovitoj fazi (MOCVD). Na grafiku su prikazani i rezultati za nedopirane epitaksijalne slojeve InSb radi poređenja sa rezultatom iz ovoga rada: nedopirani slojevi InSb koji su narastali u ovom radu su takode bili n-tipa sa pokretljivošću elektrona od $7.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, pri koncentraciji elektrona od $1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Kada se rezultat ovog rada poredi sa rezultatima za epitaksijalne slojeve realizovane MOCVD metodom, uočava se jedna od osnovnih prednosti epitaksijalnog rasta iz tečne faze: do-

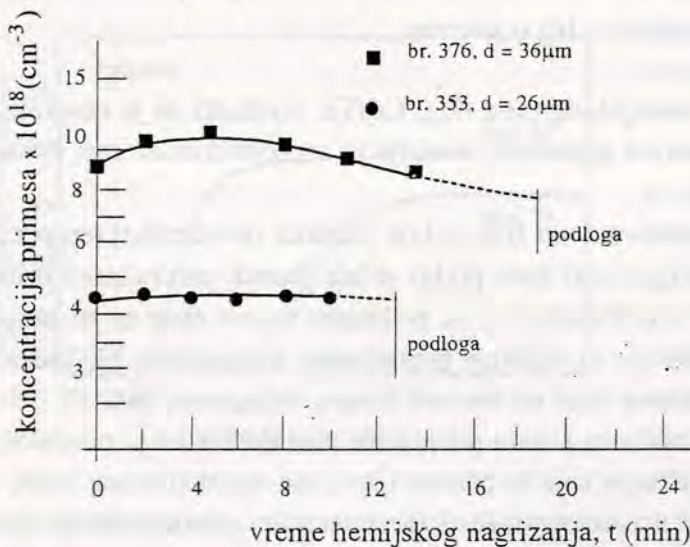


Sl. 6. 3. Zavisnost logaritma pokretljivosti elektrona od logaritma koncentracije elektrona za epitaksijalne slojeve InSb na 77 K. Punom linijom su prikazane teorijske vrednosti [287]. Na slici su, zbog poređenja, prikazani i rezultati za MOCVD slojeve dopirane Te i Se iz različitih metal-organskih jedinjenja [288]. Za MOCVD metod rasta su prikazani i rezultati za nedopirane slojeve.

bijeni slojevi su vrlo čisti (u literaturi se citiraju još niže koncentracije rezidualnih primeasa [29] za LPE slojeve), a visoke vrednosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja ukazuju na visok stepen njihove kristalografske savršenosti.

Na priloženom grafiku se uočava da je u slojevima dopiranim In_2Te_3 pokretljivost elektrona veća nego u slojevima dopiranim čistim Te. Kvalitet epitaksijalnih slojeva se odražava i na kvalitet fotodioda realizovanih na ovim slojevima: bolji rezultati su ostvareni na slojevima dopiranim In_2Te_3 . InSb i In_2Te_3 imaju isti tip kristalne rešetke odnosno, kristališu u rešetki sfalerita, s tim da je u indijumskoj podrešetki In_2Te_3 svako treće mesto u podrešetki prazno. Iz faznog dijagrama se vidi da razrezi InSb-Te i InSb- In_2Te_3 imaju istu ravnotežnu fazu, ali upotreba In_2Te_3 pri dopiranju, kada je potrebno postići visoke nivoe dopiranja, ima prednosti jer se stvara manje druge faze - čistog Sb [289].

Analizom spektralne zavisnosti koeficijenta refleksije mogu se, sa tačnošću boljom od 30% odrediti koncentracija, pokretljivost i vreme relaksacije slobodnih nosilaca naelektrisanja u poluprovodničkim materijalima. U radu [290] je primenom metoda određivanja plazma minimuma refleksije određen koncentracioni profil primesa po dubini epitaksijalnog sloja. Epitaksijalni sloj InSb dopiran telurom je sukcesivno nagrizen u rastvoru sa polirajućim svojstvima za koji je prethodno eksperimentalno određena brzina nagrivanja. Posle svakog hemijskog nagrivanja je određivana spektralna zavisnost (u talasnom području od 2 do 15 μm) koeficijenta refleksije i iz položaja plazma minimuma izračunavana koncentracija slobodnih elektrona u epitaksijalnom sloju InSb. Koncentracija slobodnih elektrona na sobnoj temperaturi je jednaka koncentraciji ugrađenih atoma Te, pošto su svi atomi dopanta Te jednostruko jonizovani. Rezultati ovog merenja su prikazani na Sl. 6. 4. za uzorke obeležene brojevima 376 i 356. Na apscisi, umesto dubine nagrizenog sloja, naneto je ukupno vreme nagrivanja koje je proporcionalno debljini skinutog sloja.



Sl. 6. 4. Profil koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnim slojevima InSb koji su dopirani Te. Na apscisi je naneto vreme hemijskog nagrivanja koje je proporcionalno debljini nagrizenog epitaksijalnog sloja.

U eksperimentu 353 temperatura početka epitaksijalnog rasta je bila 450 °C a sloj je rastao primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora ($\Delta\theta_s=2$ °C, $\beta=0.23$ °C min⁻¹ i vreme rasta, t_g , je bilo 13 min). Eksperimentalno određena debljina epitaksijalnog sloja je bila 26 μm . U eksperimentu označenom brojem 376, sloj je rastao primenom metoda ravnotežnog hlađenja ($\beta=0.34$ °C min⁻¹, $t_g=23.5$ min) iz rastvora čija je temperatura likvidusa bila $\theta_L=400$ °C. Pre otpočinjanja rasta epitaksijalnog sloja, podloga je kratkotrajno nagrizona (5 min) u istom rastvoru iz koga će rasti i sloj na temperaturi koja je za 1

°C viša od ravnotežne temperature, θ_L , za ovaj rastvor. Debljina epitaksijalnog sloja je 36 μm .

Eksperimentalno određena raspodela primesa (Te) u epitaksijalnom sloju (Sl. 6. 4.) ukazuje na činjenicu da profil raspodele primesa u epitaksijalnom sloju zavisi od metoda hlađenja rastvora iz koga sloj raste. Neznatno smanjenje koncentracije primesa na površini sloja može se objasniti osiromašenjem rastvora uz rastući sloj, koje nastaje kao posledica dugog vremena rasta. Smanjenje koncentracije Te uz granicu podloga-sloj (uzorak br. 376) direktna je posledica pri-

menjene metode rasta epitaksijalnog sloja. U ovom primeru u momentu kontakta podloge i rastvora dolazi do spontanog rastvaranja podloge. Rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj pri kratkotrajnom nagrizanju podloge obogaćuje se i atomima Cd, primese p-tipa u podlozi, koji se u kasnijoj fazi rasta epitaksijalnog sloja ugrađuje zajedno sa Te u epitaksijalni sloj. Obzirom, da su Cd i Te primese različitog tipa u InSb, u početnoj fazi epitaksijalnog rasta dolazi do delimične kompenzacije što je i razlog za smanjenje koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja uz podlogu. U kasnijim fazama epitaksijalnog rasta u sloj se ugrađuju samo atomi Te jer je ograničena količina Cd iscrpljena u početnoj fazi rasta. Zbog kratkog vremena nagrizanja podloge, Cd ne uspeva da se difuzijom raspodeli po čitavoj dubini rastvora, a i količina Cd koja se rastvori je vrlo mala. Ovaj rezultat merenja raspodele koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja po dubini epitaksijalnog sloja ukazuje na potrebu da se nagrizanje podloge neposredno pre epitaksijalnog rasta vrši u posebnom rastvoru.

U uzorku br. 353 koncentracija primesa po dubini epitaksijalnog sloja je konstantna jer u ovom slučaju sloj počinje da raste iz pothlađenog rastvor pa nema ni rastvaranja podloge ni time izazvanog smanjenja koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja uz granicu podloga-epitaksijalni sloj.

6. 2. Epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te

6. 2. 1. Određivanje optimalnog napona pare Hg u sistemu

Iz dosadašnjeg razmatranja epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te, proizlazi da je kontrola napona pare žive u zoni epitaksijalnog rasta od presudnog značaja za reproduktibilan rast epitaksijalnih slojeva željenog sastava ($x \sim 0.20$).

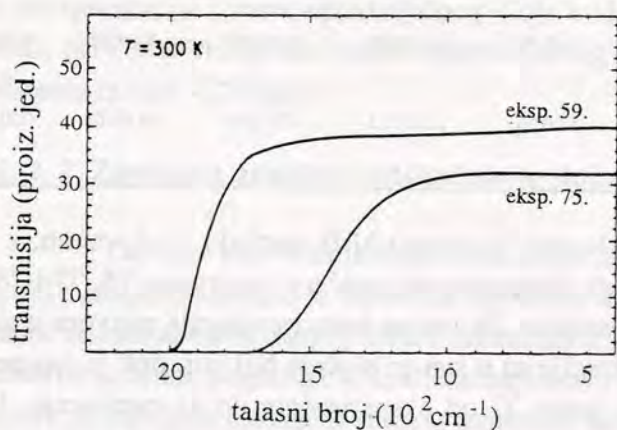
U prvim eksperimentima temperatura zone žive je bila jednaka ravnotežnoj temperaturi (θ_{Hg}^e). Na ovoj temperaturi napon pare Hg u zoni žive, $p(\text{Hg})$ je bio jednak parcijalnom pritisku žive iznad ravnotežnog rastvora, $p_{\text{Hg}}(\theta_L)$. U Tabeli 6. 2. su prikazani uslovi rasta za tri eksperimenta: sastavi rastvora iz kojih sloj raste (y, z), njihove proračunate temperature likvidusa, na osnovu jed. (3. 34), očekivani sastavi čvrste faze na osnovu faznog dijagrama, jed. (3. 33. a), eksperimentalni uslovi homogenizacije rastvora i rasta primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora (date su temperature i brzine hlađenja koje se odnose i na zonu epitaksijalnog rasta, bez oznake, i na zonu žive, sa oznakom "Hg" u eksponentu) i eksperimentalno određeni sastavi narastlih epitaksijalnih slojeva. Ostali simboli u ovoj tabeli uglavnom imaju već objašnjeno značenje na Sl. 5. 9: $\Delta\theta$, je pothlađenje rastvora, β_1 je brzina hlađenja zone epitaksijalnog rasta u toku pothlađivanja rastvora, $\Delta\theta$ je interval temperature u kome raste epitaksijalni sloj, β je brzina hlađenja u toku rasta epitaksijalnog sloja, t_{hom} je vreme u toku koga se rastvor homogenizuje na temperaturi θ_h .

Sastav epitaksijalnih slojeva je određen iz transmisionih spektara u IC talasnom području, koji su određeni na sobnoj temperaturi i predstavlja srednji sastav sloja. Transmisioni spektri za epitaksijalne slojeve br. 59 i 75 su prikazani na Sl. 6. 5. Debljine epitaksijalnih slojeva, čiji su uslovi rasta prikazani u tabeli, su bile 15 do 25 μm , a brzina rasta epitaksijalnog sloja je bila 0.5 $\mu\text{m min}^{-1}$.

T. 6. 2. Uslovi rasta epitaksijalnih slojeva $Hg_{1-x}Cd_xTe$ koji su rasli metodomom hlađenja pothlađenog rastvora. Za vreme homogenizacije rastvora, temperatura žive zone je jednaka proračunatoj za ravnotežnu temperaturu rastvora (θ_L).

br.	sastav rastvora z / y	θ_L (°C)	očekiv. sastav x	homogenizacija $\Delta\theta_s / \theta_h / t_{hom}$ (°C / °C/min)	pothlađivanje		epitaksijalni rast		eksp. sast. x
					zona rastvora $\Delta\theta_s / \beta_1$ (C°/°Cmin ⁻¹)	zona žive $\Delta\theta^{Hg}_s / \beta^{Hg}_1$ (C°/°Cmin ⁻¹)	zona rastvora $\Delta\theta / \beta$ (C°/°Cmin ⁻¹)	zona žive $\Delta\theta^{Hg} / \beta^{Hg}$ (C°/°Cmin ⁻¹)	
46	0.0606/0.8372	481	0.227	486 / 235.5 / 60 481 / 233 / 120	4 / 0.33	0.5 / 0.04	8 / 0.20	3 / 0.08	0.314
47	0.0606/0.8372	481	0.227	486 / 235 / 60 481 / 233 / 120	5 / 0.53	2.5 / 0.26	7 / 0.35	1.5 / 0.035	0.402
48	0.0606/0.8372	481	0.227	486 / 235.5 / 60 481 / 233 / 120	4 / 0.73	8 / 0.33	8 / 0.33	2 / 0.08	0.418

Sva tri epitaksijalna rasta, koja su prikazana u T. 6. 2, su se odvijala iz istog rastvora. Vreme homogenizacije je bilo vrlo dugo: 60 min na temperaturi homogenizacije ($\theta_h = \theta_L + 5$ °C) i



Sl. 6. 5. Transmisionne krive, na sobnoj temperaturi, za epitaksijalne slojeve $Hg_{1-x}Cd_xTe$ sastava $x=0.257$ (eks. 59) i $x=0.215$ (eks. 75) iz T. 6. 3.

zanimljivo da su rezultat promene sastava rastvora usled gubitka Hg. Ovo je realna pretpostavka, tim pre, što se sastav čvrste faze u svakom narednom eksperimentu sve više pomera ka sastavima bogatijim CdTe.

U T. 6. 3. su prikazani uslovi homogenizacije rastvora u sistemu za rast i uslovi rasta epitaksijalnih slojeva koji su rasli primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora za niz eksperimenata u kojima je temperatura zone žive bila viša od one koja bi se dobila proračunom za rastvor na ravnotežnoj temperaturi.

U ovoj tabeli sa x^0 je označen sastav čvrste faze koja bi kristalisala na θ_L iz rastvora ($Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-y)}Te_y$) sastava zadatog preko parametara z i y. $\theta^{Hg}(\theta_L)$ je temperatura zone žive proračunata tako da napon pare Hg bude jednak parcijalnom pritisku Hg iznad rastvora zadatog

sastava koji je na θ_L u ravnoteži sa čvrstom fazom x^0 . θ^* je temperatura zone žive proračunata za ravnotežni rastvor na temperaturi homogenizacije, jed. (5. 2) i (3. 30. b).

T. 6. 3. Uslovi rasta (Hg, Cd)Te epitaksijalnih slojeva koji su rasli primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora. Za vreme homogenizacije rastvora temperatura živine zone je bila viša od teorijski proračunate za rastvor na ravnotežnoj temperaturi (θ_L).

br.	Sastav rastvora i θ_L	x^0	θ^{Hg} (θ_L)	Homogenizacija		Pothlađivanje		Rast epitaksijalnog sloja		x
				$\theta_h / \theta^{Hg} / t_{hom}$	θ^*	zona rasta	zona žive	zona rasta	zona žive	
	z / y					$\Delta\theta_s / \beta_1$	$\Delta\theta_s^{Hg} / \beta_1^{Hg}$	$\Delta\theta / \beta$	$\Delta\theta^{Hg} / \beta^{Hg}$	
	°C		°C	°C / °C / min	°C	°C/°Cmin ⁻¹	°C/°Cmin ⁻¹	°C/°Cmin ⁻¹	°C/°Cmin ⁻¹	
59.	0.063/0.838 482	0.234	233.5	483/242/20	234	5 / 0.45	2.5 / 0.23	7 / 0.23	7 / 0.23	0.257
68.	0.061/0.839 480	0.229	232	482.5/240/40	233	5 / 0.50	1.5 / 0.15	9 / 0.18	4 / 0.08	0.256
69.	0.061/0.839 480	0.229	232	482/240/40	233	5 / 0.71	1.0 / 0.14	9 / 0.24	10 / 0.26	0.258
75.	0.053/0.831 481	0.202	235	483/243/30	236	5 / 0.59	1.5 / 0.18	10 / 0.19	4 / 0.75	0.215
77.	0.053/0.831 481	0.202	235	484/243/30	236.5	5 / 0.51	1.0 / 0.06	8 / 0.20	8 / 0.20	0.217
78.	0.053/0.831 481	0.202	235	485/243/30	237	5 / 0.50	1.5 / 0.15	10 / 0.14	5.5 / 0.08	0.218

U ovom slučaju sastavi epitaksijalnih slojeva su mnogo bliži teorijski očekivanim, a i reproduktivnost je dobra. Interesantno je uporediti eksperimente označene brojevima 75, 77 i 78. Sva tri eksperimenta su rađena iz rastvora istog sastava. Za vreme homogenizacije rastvora u sistemu, temperatura zone žive i vreme homogenizacije su u sva tri slučaja bili isti, dok je temperatura homogenizacije rastvora bila viša za po jedan °C od eksperimenta do eksperimenta. U skladu sa tim i sastav epitaksijalnih slojeva se pomerao ka višem sadržaju CdTe. Kada se posmatraju eksperimenti br. 75. i 77. za koje je sastav početnog rastvora identičan, a razlikuju se temperature homogenizacije za 1 °C, vidi se da je u eksperimentu sa višom temperaturom homogenizacije potrebno povećati temperaturu zone žive za 0.5 °C, jer upravo toliko iznosi i razlika temperatura kojima se obezbeđuje ravnotežni napon pare za dati rastvor na temperaturi homogenizacije, da bi se dobio epitaksijalni sloj sa nižim sadržajem CdTe. Iz ovih tabela se uočava da je potrebno da temperatura zone žive bude za ~7 °C viša od proračunate ravnotežne za dati rastvor. Ovaj rezultat se slaže sa teorijski predviđenim u poglavlju 4. 2.

Iz T. 6. 3. se vidi da i pored na izgled dobro određenog napona pare u sistemu, i dalje postoji izvesno odstupanje između očekivanog i ostvarenog sastava epitaksijalnih slojeva. Na jedan od mogućih uzroka je ukazano u radu [169] i sastoji se u promeni sastava rastvora usled gubitka Te. U svim proračunima u ovom radu je pretpostavljeno da je količina Te u rastvoru konstantna jer je i njegov napon pare na temperaturi epitaksijalnog rasta relativno nizak: ~6·10⁻⁴ bar na 480 °C, odnosno parcijalni pritisak Te iznad rastvora je još niži. U našim eksperimentima

na zidu kvarcne ampule između zone rasta i zone slobodne Hg se pojavljivao taman nataložen sloj. Ovaj sloj verovatno nastaje kondenzacijom HgTe jer je napon pare Cd na ovim temperaturama za nekoliko redova veličine niži od napona pare Te. Stoga je vrlo moguće da celokupna količina Te u ovom zatvorenom sistemu momentalno proreaguje sa parom Hg i ovaj proces se odvija za sve vreme homogenizacije i rasta epitaksijalnog sloja.

U sistemu na Sl. 5. 3, približno rastojanje između zone rasta i zone sa elementarnom živom je 10 cm. Koeficijent difuzije Te u gasovitoj fazi je [255]:

$$D_{Te} = (2.17 \cdot 10^{-4} T^{3/2}) / (1.66 p_{Hg} + 0.131 p_{H_2}), \quad (6.1)$$

gde su parcijalni pritisci Hg i H₂ iskazani u Pa. Pod ovim uslovima D_{Te} se izračunava u cm²s⁻¹. Proračunava se da pod ovim uslovima rastvor gubi ~10 mg Te na čas usled isparavanja iz rastvora za epitaksijalni rast i kasnije reakcije sa Hg. Ovo je vrlo približna procena za rastvore i uslove rasta slične onima prikazanim u T. 6. 3. Gubitak Te iz rastvora izaziva obogaćivanje rastvora živom i povećanje parcijalnog pritiska Hg nad rastvorom. S obzirom da temperatura zone žive ostaje nepromenjena za vreme procesa, Hg naknadno isparava iz rastvora i prenosi se po čitavom sistemu da bi se pritisci izjednačili. U krajnjoj konsekvenci ovaj proces dovodi do smanjenja sadržaja žive u rastvoru i do pomeranja sastava epitaksijalnih slojeva ka višim vrednostima x.

Iz ovog razmatranja proizlazi da je potrebno da temperatura zone žive bude viša od one koja bi se proračunala za ravnotežne uslove. Proračunata vrednost je samo putokaz, a eksperimentalno se određuju optimalne temperatura zone žive tako da promena mase rastvora za vreme homogenizacije i rasta epitaksijalnog sloja bude zanemarljiva (gubitak Hg < 0.09 mg Hg u minuti, pri čemu celokupan proces epitaksijalnog rasta, uključujući i vreme zagrevanja i hlađenja sistema iznosi ~120 min).

6. 2. 2. Zavisnost debljine epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te od vremena rasta

Da bi se proverila pretpostavka o sporom stupnju procesa rasta epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te eksperimentalno je određena zavisnost debljine naraslog epitaksijalnog sloja od vremena rasta za metod ravnotežnog rasta i metod rasta iz pothlađenog rastvora. Kao što je obrađeno za binarne sisteme, poglavlje 4. 1, slične zavisnosti se mogu primeniti i na ternerni sistem koji ispunjava postavljene uslove. U slučaju ternernog sistema, konstanta materijala, κ, koja je definisana jed. (4. 15) za binarni sistem, ima isti oblik, s tim što je koeficijent difuzije jednak koeficijentu difuzije Cd, vrste koja najsporije difunduje u rastvoru, a nagib likvidusa je funkcija koncentracije oba rastvorka, odnosno veličina z i y za rastvor Hg_{(1-z)(1-y)}Cd_{z(1-y)}Te_y, pošto je i T_L=f(z, y). Totalni diferencijal T_L je;

$$\Delta T_L = \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_y \Delta z + \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_z \Delta y = m_z \Delta z + m_y \Delta y, \quad (6.2)$$

gde su sa m_z i m_y obeleženi parcijalni nagibi likvidusa u ovom trokomponentnom sistemu, koji se na osnovu (3. 34) mogu izraziti kao:

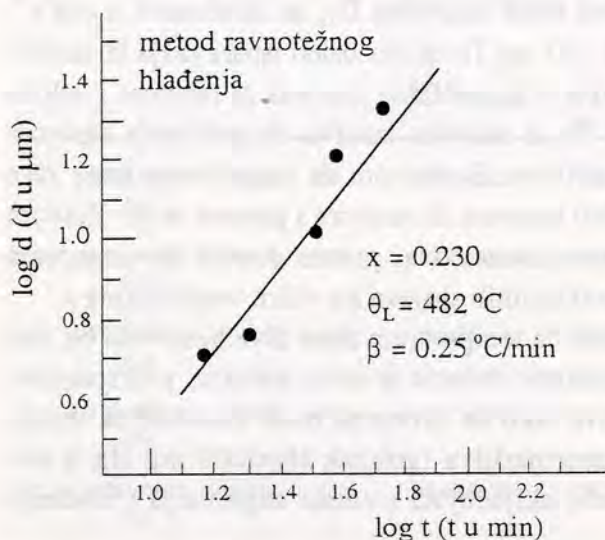
$$m_z = 420z - 785 \quad i \quad m_y = 250 + 420y. \quad (6.3)$$

Sa druge strane, u radu [173] je pokazano da je nagib likvidusa izražen preko Cd koncentracije (c) u rastvoru dat kao:

$$m = \frac{\partial T}{\partial c} = \frac{m_z z(k-1) - m_y (2y-1)(1-y)}{(1-y)(k=2y-2)z}, \quad (6.4)$$

gde je k koeficijent raspodele Cd, $k=x/z$, odnosno na osnovu (3. 33. a):

$$k = x / z = 4.545 - 3.545 z. \quad (6.5)$$



Sl. 6. 6. Zavisnost $(\log d)-(\log t)$, gde je d eksperimentalno određena debljina epitaksijalnog sloja a t je vreme rasta. Sloj je rastao primenom metoda hladenja ravnoteznog rastvora. Izračunati nagib ove prave je 1.5, a vrednost odsečka na $(\log d)$ osi je 1.11.

dnji sastav naraslog sloja $x_s \sim 0.230$, primeni napred opisana procedura za procenu vrednosti nagiba likvidusa, jed. (6. 4), odnosno proceni vrednost konstante materijala, jed. (4. 15), određuje se vrednost od $\kappa=0.32 \mu\text{m}(\text{C}^\circ)^{-1}\text{min}^{-1/2}$. S obzirom da vrednost κ direktno utiče na proračunatu debljinu epitaksijalnog sloja, proizlazi da se dobijaju slojevi manje debljine od teorijski proračunate. Razlog za ovo je u nedovoljno preciznom poznavanju vrednosti nekih parametara epitaksijalnog rasta, a prvenstveno koeficijenta difuzije Cd u rastvoru i temperature likvidusa.

U tabeli T. 6. 4. su prikazani rezultati određivanja vrednosti konstante materijala koje su skupljene iz literature. Razmatrani su samo podaci za slučajeve epitaksijalnog rasta iz Te rastvora pri kojima nije bilo gubitaka Hg i za koje je i za najduže vreme epitaksijalnog rasta ispunjen uslov rasta iz polubeskonačnog rastvora. Vidi se da se vrednost konstante materijala, koja je eksperimentalno određena za epitaksijalne slojeve koji su rasli primenom metode uniformnog hladenja ravnoteznog rastvora, relativno dobro uklapa u vrednosti iz literature.

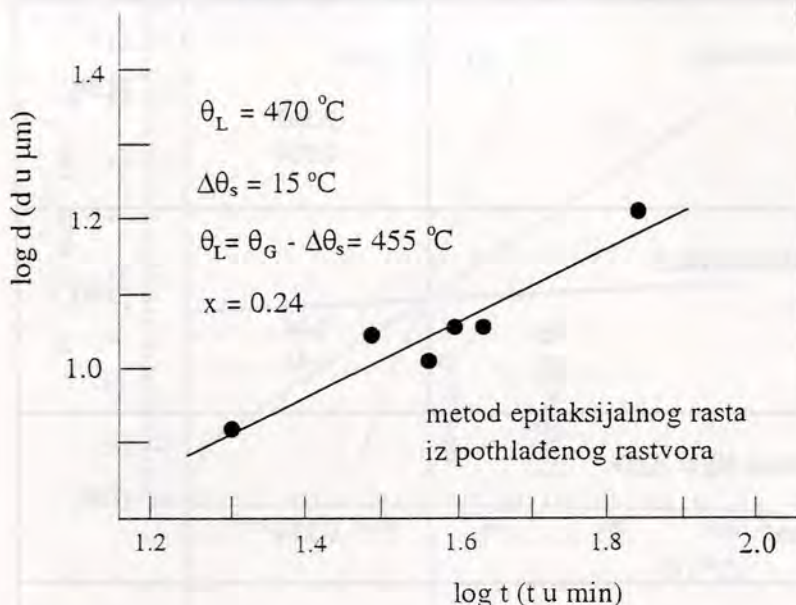
Na Sl. 6. 7. je prikazana zavisnost $\log d$ (d je eksperimentalno određena debljina epitaksijalnog sloja) od $\log t$ (t je vreme rasta epitaksijalnih slojeva) za primenjen metod hladenja pothlađenog rastvora. Ovi slojevi su rasli praktično u izotermkim uslovima na temperaturi od

Poznavanje D_{Cd} , nagiba likvidusa i eksperimentalno određenog sastava epitaksijalnog sloja pruža mogućnost da se za ovaj epitaksijalni sistem proceni vrednost konstante materijala κ , jed. (4. 15).

Na Sl. 6. 6. prikazani su eksperimentalni rezultati zavisnosti logaritma debljine epitaksijalnog sloja od logaritma vremena rasta. Primenjen je metod ravnoteznog hladenja. Podaci relevantni za proces rasta su naznačeni na dijagramu. Slojevi su rasli na monokristalnim podlogama CdTe $\langle 111 \rangle$ orijentacije. Ova pravolinijska zavisnost sa nagibom od 1.5 ukazuje da je pretpostavka o sporom stupnju reakcije ispravna. Iz vrednosti odsečka prave $(\log d)-(\log t)$, čija je vrednost u ovom slučaju $\log(4\kappa\beta/3)=-1.11$, moguće je izračunati vrednost konstante materijala, $\kappa=0.233 \mu\text{m}(\text{C}^\circ)^{-1}\text{min}^{-1/2}$.

Kada se za $\text{Hg}_{0.1475}\text{Cd}_{0.0108}\text{Te}_{0.8418}$ rastvor koji je na likvidus temperaturi u ravnoteži sa čvrstom fazom sastava $x^0=0.248$, $k=3.7$, a srednji

455 °C a i za najduže vreme rasta ($t_g \sim 60$ min), bio je ispunjen uslov rasta iz polubeskonačnog rastvora ($(D_{Cd} t_g)^{1/2} < \omega$, gde je debljina rastvora iz koga sloj raste $\omega = 5$ mm. Na osnovu sastava rastvora koji su korišćeni ($x_{Hg}^0 = 0.12$ i $x_{Cd}^0 = 0.011$), izračunata je $\theta_L = 470$ °C, odnosno pothlađenje rastvora u momentu kontakta sa podlogom je bilo $\Delta\theta_s = 15$ °C. Sastav čvrste faze, koja kristališe pod ovim uslovima je bio $x \sim 0.240$.



Sl. 6. 7. Zavisnost $(\log d) - (\log t)$, gde ja d eksperimentalno određena debljina epitaksijalnog sloja a t je vreme rasta. Slojevi su rasli u izotermnim uslovima na temperaturi od 455 °C (primenjen je metod rasta iz pothlađenog rastvora). Izračunati nagib ove prave je $0.505 \sim 1/2$, a vrednost odsečka na $(\log d)$ osi je 0.25.

Kada se kroz eksperimentalne tačke, metodom najmanjih kvadrata provuče prava linija njen nagib je jednak $0.505 \sim 1/2$, a vrednost odsečka je $0.25 = \log(2\Delta T_s \kappa)$. Vrednost eksperimentalno određenog nagiba ove pravolinijske zavisnosti ukazuje na ispravnost pretpostavke o sporom stupnju kristalizacije, koja čini osnovu za izvođenje analitičke zavisnosti debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta, jed. (4. 18).

Vrednost konstante materijala određena iz vrednosti odsečka je $\kappa = 0.06 \mu\text{m}(\text{°C})^{-1} \text{min}^{-1/2}$. Kada se κ izračuna na osnovu jed. (4.15), pri čemu se nagib likvidusa računa po (6. 4) za rastvor početnog sastava, dobija se vrednost $\kappa = 0.16 \mu\text{m}(\text{°C})^{-1} \text{min}^{-1/2}$. Kada se ovako eksperimentalno određena

vrednost κ uporedi sa vrednostima iz literature u T. 6. 4. zaista izgleda da je eksperimentalna vrednost mnoga niža, odnosno da su dobijeni epitaksijalni slojevi narastani metodom hlađenja pothlađenog rastvora tanji od očekivanih po ovoj teoriji. Ovo je bila redovna pojava za epitaksijalne slojeve koji su rasli primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora. Najverovatniji razlog ove pojave je u činjenici da je stvarno pothlađenje rastvora niže od očekivanog (15 °C u ovom slučaju). Ovome u prilog govori i činjenica da se ponekada rastom iz rastvora sa manjim pothlađenjem nisu dobijali kontinualni slojevi pa čak da se i podloga delimično rastvarala.

Na osnovu eksperimentalno određenih debljina epitaksijalnih slojeva koji su rasli metodom hlađenja pothlađenog rastvora moguće je proceniti i vrednost stvarnog pothlađenja rastvora u momentu kontakta podloge i rastvora za rast [252, 292]. Relacija između pothlađenja rastvora (ΔT_s) i njegove temperature likvidusa (T_L) je data jednačinom:

$$\Delta T_s = T_L - T_G, \quad (6. 6)$$

gde je T_G temperatura otpočinjanja epitaksijalnog rasta, odnosno temperatura na kojoj se rastvor i podloga dovode u kontakt.

T. 6. 4. Pregled vrednosti konstante materijala (κ) iz literature za epitaksijalni rast $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ iz rastvora Cd i Hg u teluru.

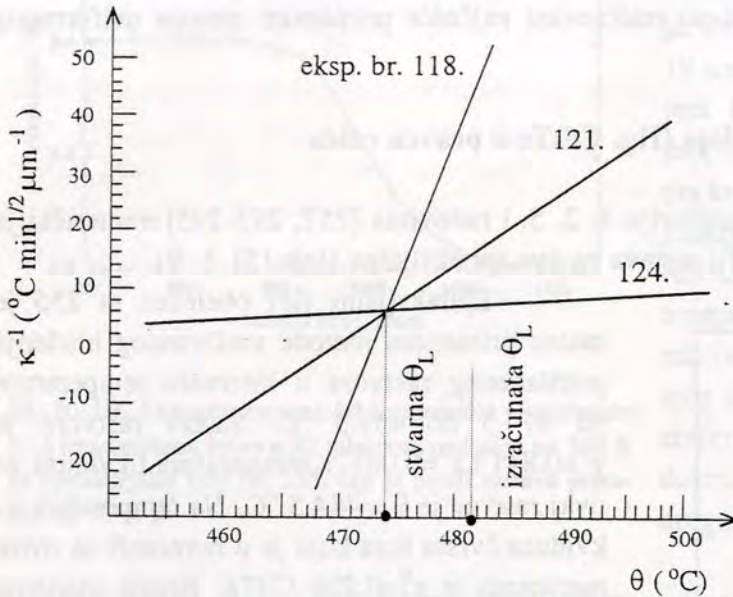
Uslovi epitaksijalnog rasta	κ , $\mu\text{m}(\text{°C})^{-1}\text{min}^{-1/2}$	literatura
Rast iz pothlađenog rastvora, numerička simulacija. $\theta_L = 470.4 \text{ °C}$, $x^0 = 0.204$ (prema [203]) $\Delta\theta_s = 15 \text{ °C}$ $\Delta\theta_s = 5 \text{ °C}$	0.587 0.550	[239]
Rast iz pothlađenog rastvora, numerička simulacija. $\theta_L = 504.1 \text{ °C}$, $x^0 = 0.207$ (prema [199]) $\Delta\theta_s = 8 \text{ °C}$, $x = 0.184$ $\Delta\theta_s = 1 \text{ °C}$, $x = 0.204$	0.44 0.45	[238]
Klizni sistem, noseći gas H_2 , potreban pritisak Hg iz HgTe. Uniformno hlađenje pothlađenog rastvora. $\theta_L = 450 \text{ °C}$, $\Delta\theta_s = 3.8 \text{ °C}$, $\beta = 0.05 \text{ °C min}^{-1}$	0.236	[168]
Klizni sistem, dvotemperaturski, noseći gas H_2 , rezervoar sa Hg. Uniformno hlađenje pothlađenog rastvora. $\theta_G = 496 \text{ °C}$, $\Delta\theta_s = 2 \text{ °C}$, $\beta = 0.28 \text{ °C min}^{-1}$, $x \sim 0.20$ Rast iz pothlađenog rastvora. $\theta_G = 496 \text{ °C}$, $\Delta\theta_s = 2 \text{ °C}$, $x \sim 0.20$ $\theta_G = 496 \text{ °C}$, $\Delta\theta_s = 14 \text{ °C}$, $x \sim 0.20$	0.35 0.35 0.35	[204]
Zatopljene ampule, prelivajući sistem. Hlađenje ravnotežnog rastvora. $\theta_G = 502 \text{ °C}$, $\beta = 0.15 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g \beta = 4.8 \text{ °C}$, $x \sim 0.2$ $\theta_G = 502 \text{ °C}$, $\beta = 0.25 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g \beta = 5.7 \text{ °C}$, $x \sim 0.2$ $\theta_G = 450 \text{ °C}$, $\beta = 0.52 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g \beta = 7.3 \text{ °C}$, $x \sim 0.2$ $\theta_G = 450 \text{ °C}$, $\beta = 1.32 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g \beta = 10 \text{ °C}$, $x \sim 0.2$	0.66 0.59 0.58 0.54	[251]
Klizni sistem, noseći gas H, rezervoar sa HgTe. Uniformno hlađenje pothlađenog rastvora. $\theta_L = 462 \text{ °C}$, $\Delta\theta_s = 12 \text{ °C}$, $\beta = 0.53 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g \beta = 10.6 \text{ °C}$, $x = 0.7$ $x_{\text{Cd}}^0 = 0.014$, $x_{\text{Hg}}^0 = 0.050$	0.082	[252]
Prelivajući zatvoren (zatopljen) sistem. Hlađenje ravnotežnog rastvora. $T_L = 480 \text{ °C}$, $\beta = 0.05 \text{ °C min}^{-1}$, $t_g = 200 \text{ min}$, $t_g \beta = 10 \text{ °C}$, $x = 0.30$, $d = 40 \mu\text{m}$	0.211	[291]

Kada se (6. 7) zameni u jednačinu za zavisnost debljine epitaksijalnih slojeva od vremena rasta za metod rasta iz pothlađenog rastvora, (4. 18. a), dobije se:

$$d = 2\kappa(T_L - T_G)t^{1/2}, \quad (6.7.a)$$

ili posle malog preuredivanja:

$$\kappa^{-1} = 2 t^{1/2} d^{-1} T_L - 2 t^{1/2} d^{-1} T_G. \quad (6.7.b)$$



Sl. 6. 8. Reprezentativne pravolinijske zavisnosti koje odgovaraju tri- ma epitaksijalnim slojevima koji su rasli primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora. Parametri rasta i rastvora iz koga sloj raste su navedeni u T. 6. 5. Stvarna temperatura likvidusa za ovaj rastvor, određena grafičkim metodom je 474 °C.

rastvor proračunata likvidus temperatura je $\theta_L=481.5$ °C, jed. (3. 34). Iz preseka ovih pravih je moguće odrediti stvarnu temperaturu likvidusa za navedeni rastvor koja je u prikazanom slučaju 474 °C.

U T. 6. 5. su prikazani eksperimentalni podaci za tri navedena slučaja na osnovu kojih su konstruisane prave sa Sl. 6. 7.

T. 6. 5. Parametri epitaksijalnog rasta za tri eksperimenta prikazana na Sl. 6. 7. Slojevi su rasli iz rastvora za koji je $z^0=0.0518$ i $y^0=0.8300$, proračunata temperatura likvidusa, jed. (3. 34), je 481.5 °C, a grafički određena iz rezultata ova tri eksperimenta je 474 °C.

eksp. br.	$\theta_G, ^\circ\text{C}$	t, min	d, μm
118	470.0	40	2.0
121	471.5	60	6.0
124	466.0	45	18.6

Zavisnost opisana jednačinom (6. 7. b) pruža mogućnost da se odredi T_L grafičkim metodom iz podataka za bar dva eksperimenta u kojima su slojevi rasli iz rastvora identičnog sastava sa različitim T_G , d ili t. Zavisnost κ^{-1} od T_L je pravolinijska sa nagibom jednakim ($2t^{1/2}d^{-1}$) i odsečkom od ($-2 t^{1/2} T_G d^{-1}$). Nagib i odsečak prave čija je jednačina (6. 7. b), su za svaki eksperiment jednoznačno određeni, jer su T_G , d i $t=t_g$ (vreme rasta epitaksijalnog sloja) parametri koji su poznati.

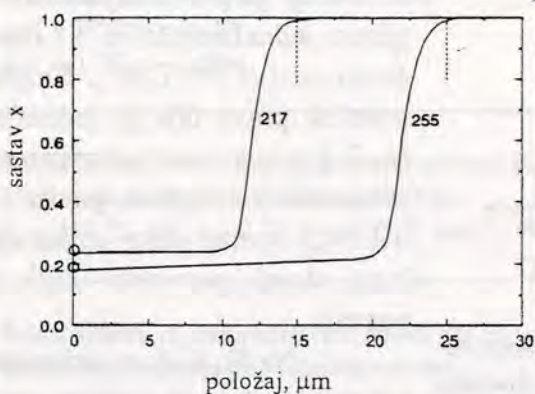
Na Sl. 6. 8. su prikazane konstruisane pravolinijske zavisnosti tipa (6. 7. b) za tri eksperimenta iz rastvora čiji je sastav $\text{Hg}_{0.1612}\text{Cd}_{0.0088}\text{Te}_{0.8300}$. Za ovaj

Ovako veliko odstupanje proračunate temperature likvidusa i stvarne, odnosno nedovoljna pouzdanost u određivanju početnog pothlađenja rastvora ukazuje da za realizaciju epitaksijalnih slojeva na kojima će se realizovati fotodiode, treba izabrati metod hlađenja za koji $\Delta\theta_s$ nema u toj meri izražen uticaj kao u navedenom slučaju primene metoda hlađenja pothlađenog rastvora.

Epitaksijalni slojevi, na kojima su realizovani detektori IC zračenja, za koje je vrlo važno da se debljina sloja tačno predvidi, su realizovani najčešće primenom metoda uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora.

6. 2. 3. Profil sastava epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te u pravcu rasta

Prema postupku opisanom u poglavlju 4. 2. 5. i radovima [253, 293-295] numerički je za izabrane uslove rasta proračunat profil sastava za dva epitaksijalna sloja (Sl. 6. 9).



Sl. 6. 9. Numerički proračunati profili sastava u pravcu rasta za dva (Hg, Cd)Te epitaksijalna sloja. Krugovi označavaju eksperimentalno određen sastav na površini, a isprekidane linije označavaju izmerene debljine epitaksijalnih slojeva.

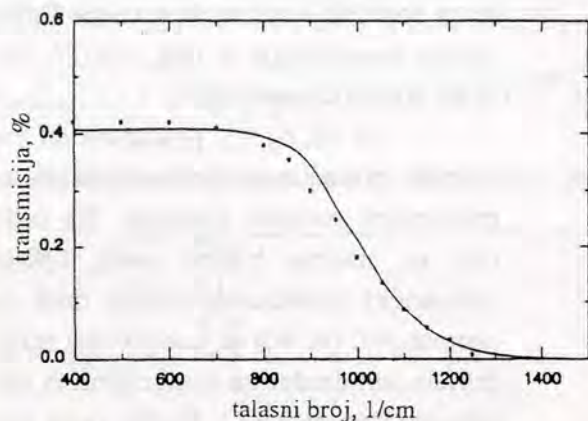
5.4. 2, je $x=0.184$. Proračunata koncentracija na površini ovog epitaksijalnog sloja je 0.179.

Vrednosti koeficijenata A, B i C iz jed. (4. 40) su izračunate numerički: $A=5.57 \cdot 10^{-5}$ cm/min, $B=2.22 \cdot 10^{-5}$ cm/min^{3/2}, $C=3.22 \cdot 10^{-4}$ cm/min^{1/2}, a $\vartheta=0.01$ min. Iz $B=2\beta\kappa$, određena je vrednost konstante materijala $\kappa=4.07 \cdot 10^{-5}$ μm(°C)⁻¹min^{-1/2}. Kada se ovako određena konstanta materijala, uvrsti zajedno sa ostalim eksperimentalnim parametrima u jed. (4. 20. a), izračunava se da je debljina epitaksijalnog sloja mnogo veća od eksperimentalno dobijene. Stoga se za sve buduće proračune uvodi tzv. *koeficijent efikasnosti depozicije*, Q, koji predstavlja odnos eksperimentalno izmerene i proračunate debljine epitaksijalnog sloja i uvek je manji od 1. Za ovaj slučaj $Q=0.3$. Koeficijentom efikasnosti depozicije se koriguje teorijska brzina rasta, jed. (4. 41).

O razlozima za odstupanje vrednosti eksperimentalne debljine epitaksijalnog sloja od teorijski proračunate već je govoreno u prethodnom poglavlju i naglašeno da su dva glavna razloga nedovoljna tačnost sa kojom se zna koeficijent difuzije komponente koja najsporije difunduje u rastvoru (D_{Cd}) i nedovoljno pouzdano određivanje pothlađenja rastvora u momentu kontakta sa podlogom ($\Delta\theta_s$).

Kao što je već naglašeno, ovaj teorijski model pruža i mogućnost da se odredi promena sastava čvrste faze sa temperaturom, φ u jed. (4. 44), koja nastaje kao posledica kristalizacije u

neizoternskim uslovima. U ovom konkretnom slučaju se pokazuje da se x smanjuje sa svakim stepenom pothlađenja za 0.25 mol % CdTe. Pokazuje se da se ovaj rezultat dobro slaže sa vrednostima objavljenim u literaturi [174, 238, 239].



Sl. 6. 10. Eksperimentalna (●) i numerički proračunata (—) transmisiona kriva u IC talasnom području na 300 K za epitaksijalni sloj Br. 255, čiji je profil sastava prikazan na Sl. 6. 9.

Druga oblast sa izraženim gradijentom sastava je na granici podloga/sloj. U ovom slučaju ova oblast se proteže na dužini oko 1/5 ukupne debljine epitaksijalnog sloja. Postojanje ove oblasti sa velikom vrednošću gradijenta sastava je posledica procesa interdifuzije na granici podloga sloj. Na širinu ove oblasti najveći uticaj ima temperatura rasta i trajanje samog procesa rasta. Ovo je oblast sa najvećom koncentracijom dislokacija u epitaksijalnom sloju [119, 233, 291, 297] i u realizaciji fotonaponskih detektora njen uticaj se mora u najvećoj meri eliminisati [120, 298].

Kada je poznat profil sastava epitaksijalnog sloja, po metodologiji izloženoj u poglavlju 5. 4. 2, moguće je numerički proračunati izgled transmisione krive u IC talasnom području na sobnoj temperaturi za ovaj epitaksijalni sloj. Na Sl. 6. 10. punom linijom je prikazan teorijski izgled transmisione krive za eksperiment 255. Na istoj slici tačkama su prikazane eksperimentalno određene vrednosti.

Ako se za ovaj epitaksijalni sloj za $\alpha=500 \text{ cm}^{-1}$ na 300 K odredi sa transmisione krive vrednost energetskog procepa i poveže sa sastavom sloja [65], određuje se neki srednji sastav sloja od $x=0.184$. Vidi se da je slaganje između teorijske i eksperimentalne krive odlično, što je vrlo važno jer transmisiona kriva, koja se određuje relativno jednostavno, pruža mogućnost brze kontrole sastava epitaksijalnih slojeva i preliminarnog odabiranja pogodnih za izradu fotonaponskih detektora. Osim toga, dobro slaganje između teorijske i eksperimentalno određene zavisnosti ukazuje i na ispravnost primenjenog postupka za određivanje profila sastava u epitaksijalnom sloju.

Na Sl. 6. 9. je prikazan i profil sastava za epitaksijalni sloj 217 koji je rastao primenom metode rasta iz pothlađenog rastvora, odnosno sloj je rastao u izoternskim uslovima na $466 \text{ }^\circ\text{C}$. Sastav početnog rastvora je: $y^0=0.855$ i $z^0=0.071$, proračunata temperatura likvidusa je $\theta_L=485 \text{ }^\circ\text{C}$ i sastav čvrste faze koja je na θ_L u ravnoteži sa ovim rastvorom je $x^0=0.258$. Vreme rasta ovog sloja je bilo 60 min, a debljina naraslog sloja je $15.4 \text{ }\mu\text{m}$. Srednji sastav sloja, određen iz IC transmisionog spektra na 300 K je 0.239.

Pokazuje se, a i Sl. 6. 9. to jasno ističe, da u sloju 255. postoje dve oblasti sa drastično različitim gradijentima koncentracije. Prva oblast je mnogo šira i proteže se do $19 \text{ }\mu\text{m}$ u dubinu sloja. U ovoj oblasti gradijent koncentracioni je relativno nizak: 0.2 mol % CdTe po μm . Postojanje ovog gradijenta koncentracije je posledica mehanizma kristalizacije i povezan je sa činjenicom da se rast trokomponentnog čvrstog rastvora odvija u neizoternskim uslovima. Ovo je oblast epitaksijalnog sloja u kojoj mora biti lociran p-n spoj da bi se realizovao uspešan detektor IC zračenja. Rezultat koji je ovde prikazan se dobro slaže i sa eksperimentalnim radovima drugih autora [268, 296].

Druga oblast sa izraženim gradije-

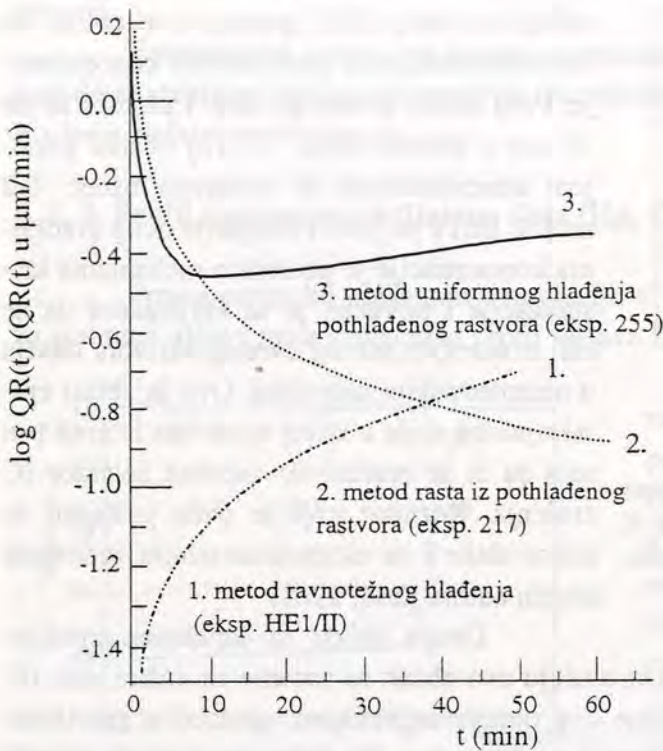
Numerički proračun za uslove rasta ovog sloja pokazuje da je sastav sloja na površini $x=0.235$. Kao što se i očekivalo, sastav sloja je konstantan po dubini sloja, a prelazna oblast

podloga/sloj je uža nego u prethodnom slučaju. Ovo je posledica činjenice da se sa povećanjem molskog udela CdTe, brzina interdifuzije u (Hg, Cd)Te čvrstom rastvoru smanjuje.

Na Sl. 6. 11. prikazane su numerički proračunate brzine rasta za tri primenjena metoda hlađenja. Na ordinati su stvarne brzine rasta, $QR(t)$. Numerički proračunata brzina rasta na osnovu jed. (4. 40) je korigovana množenjem sa određenim koeficijentom efikasnosti depozicije Q . Brzinu rasta ima smisla pratiti na ovom dijagramu samo za vremena rasta koja su dovoljno kratka da je ispunjen uslov rasta iz polubeškonačnog rastvora. U poslednjem primeru najduže vreme rasta za koje ovaj dijagram ima smisla je 83 min , $(D_{cd}t_g)^{1/2} \leq \omega$.

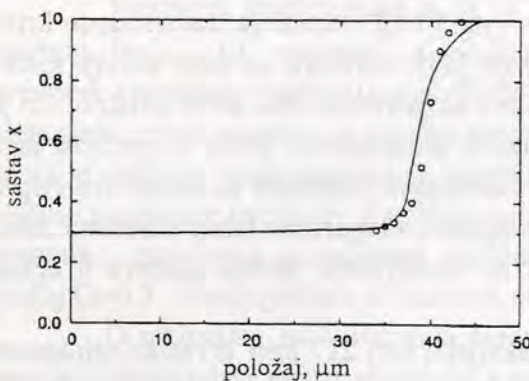
Krive označene sa (2) i (3) se odnose na metod rasta iz pothlađenog rastvora i metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora, respektivno, odnosno na eksperimente 217 i 255, koji su već opisani. Brzina rasta za metod ravnotežnog hlađenja je proračunata za eksperiment označen sa HE1/II. Sastav rastvora u ovom slučaju je: $y^0=0.868$, $z^0=0.089$, $\theta_L=475$ °C, a sastav čvrste faze koja bi na temperaturi likvidusa bila u ravnoteži sa ovim rastvorom je $x^0=0.307$. Brzina hlađenja je $\beta=0.27$ °C min⁻¹.

U slučaju kada sloj raste u izotermnim uslovima, primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora, brzina rasta je najveća u početnim fazama rasta, da bi se u toku rasta smanjivala proporcionalno sa $t^{1/2}$. Pri rastu sloja metodom ravnotežnog hlađenja brzina rasta sloja u početku je najmanja, jer je i vučna sila procesa u momentu kontakta podloge i rastvora praktično jednaka nuli: za $t=0$ rastvor je u ravnoteži. Kako vreme rasta odmiče, povećava se i pothlađenje u rastvoru pa i brzina rasta raste proporcionalno $t^{1/2}$. Metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora je u suštini kombinacija ova dva metoda rasta, što se odražava i na izgled zavisnosti brzine rasta od



Sl. 6. 11. Zavisnost brzine rasta epitaksijalnog sloja od vremena. Dijagrami su proračunati za sva tri metoda hlađenja. Na slici je naznačeno, za svaki metod hlađenja, na osnovu kojih eksperimenata je računata stvarna brzina rasta.

eksperiment označen sa HE1/II. Sastav rastvora u ovom slučaju je: $y^0=0.868$, $z^0=0.089$, $\theta_L=475$ °C, a sastav čvrste faze koja bi na temperaturi likvidusa bila u ravnoteži sa ovim rastvorom je $x^0=0.307$. Brzina hlađenja je $\beta=0.27$ °C min⁻¹.

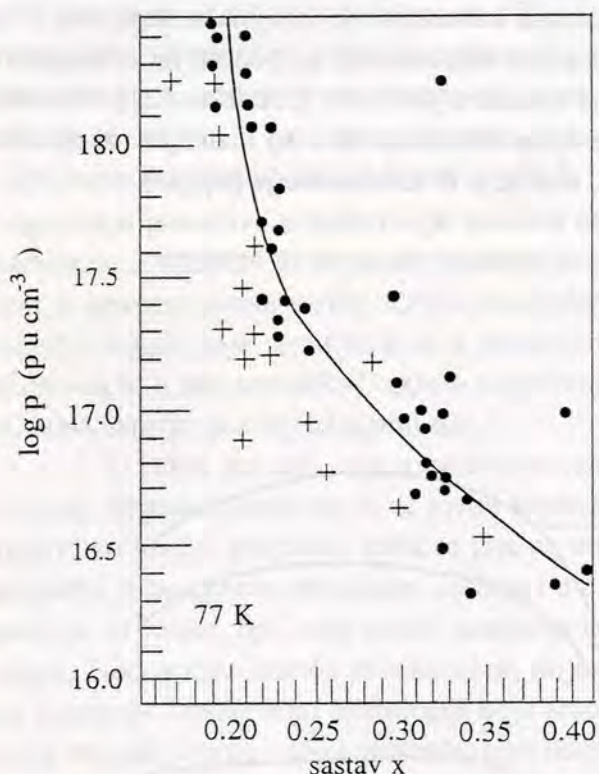


Sl. 6. 12. Numerički proračunat profil sastava za epitaksijalni sloj (Hg, Cd)Te, koji je rastao metodom hlađenja ravnotežnog rastvora (—). Kružići označavaju eksperimentalno određene vrednosti metodom XMA [291].

vremena. Brzina rasta sloja u ovom slučaju je najveća u početnim trenucima rasta, opade sa vremenom rasta, prolazi kroz minimum i ponovo počinje da raste, ali mnogo sporije nego u slučaju kada sloj raste primenom metoda ravnotežnog hlađenja. U razmatranom eksperimentu, sa numerički određenim vrednostima parametara A, B i C iz jed. (4. 40) i sa koeficijentom efikasnosti depozicije od $Q=0.30$, sledi jednačina:

$$R_{\text{stvarno}}(t) = QR(t) = -0.167 + 0.067(t)^{1/2} + 0.966(t + 0.01)^{-1/2}, \quad (6. 8)$$

pri čemu, ako se vreme rasta t , izrazi u min, stvarna brzina rasta se određuje u $\mu\text{m}/\text{min}$.



Sl. 6. 13. Zavisnost logaritma koncentracije šupljina (p) (na 77 K) od sastava (x) epitaksijalnih slojeva $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ koji su rasli iz Te rastvora. Tačkama su označeni podaci iz literature (puna linija označava njihovu srednju vrednost), a rezultati iz ovoga rada su označeni krstićima.

ksijalnog sloja je 29.6 mol % CdTe . Promena sastava epitaksijalnog sloja izazvana kristalizacijom u neizotermkim uslovima je 0.27 mol % CdTe po $^{\circ}\text{C}$.

Na navedenoj slici je punom linijom prikazan izračunat profil sastava za ovaj epitaksijalni sloj, a tačke su, kao što je već naglašeno, podaci za eksperimentalno određen sastav. S obzirom da je za datu metodu određivanja sastava (XMA), relativna tačnost određivanja vrednosti x za ovaj čvrst rastvor 0.2 mol % CdTe , dubina materijala iz koje dolaze X -zruci koji se analiziraju je 0.5 do 2.0 μm i prostorna rezolucija oko 1 μm , vidi se da je slaganje između proračuna i eksperimentalnih vrednosti dobro. Može se smatrati da je ovo i potvrda postavljenog modela za određivanje profila sastava epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd) Te i valjanosti uvedenih pretpostavki.

Da bi se u potpunosti proverila valjanost postavljenog modela za izračunavanje raspodele koncentracije CdTe u epitaksijalnom sloju (Hg, Cd) Te u pravcu rasta, opisana procedura je primenjena na ciklus epitaksijalnog rasta za koji u literaturi postoje i podaci o parametrima rasta i određenom profilu raspodele koncentracije [291]. Epitaksijalni sloj $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ je rastao u intervalu temperature od 480°C do 470°C metodom hlađenja ravnotežnog rastvora ($\Delta\theta_s=0$). Trajanje procesa rasta je bilo 200 min, debljina epitaksijalnog sloja 40 μm , a profil sastava, sa koga su pojedine vrednosti prikazane tačkama na Sl. 6. 12, je određen metodom XMA (X-ray microprobe analysis). U ovom slučaju jednačina za brzinu rasta epitaksijalnog sloja je:

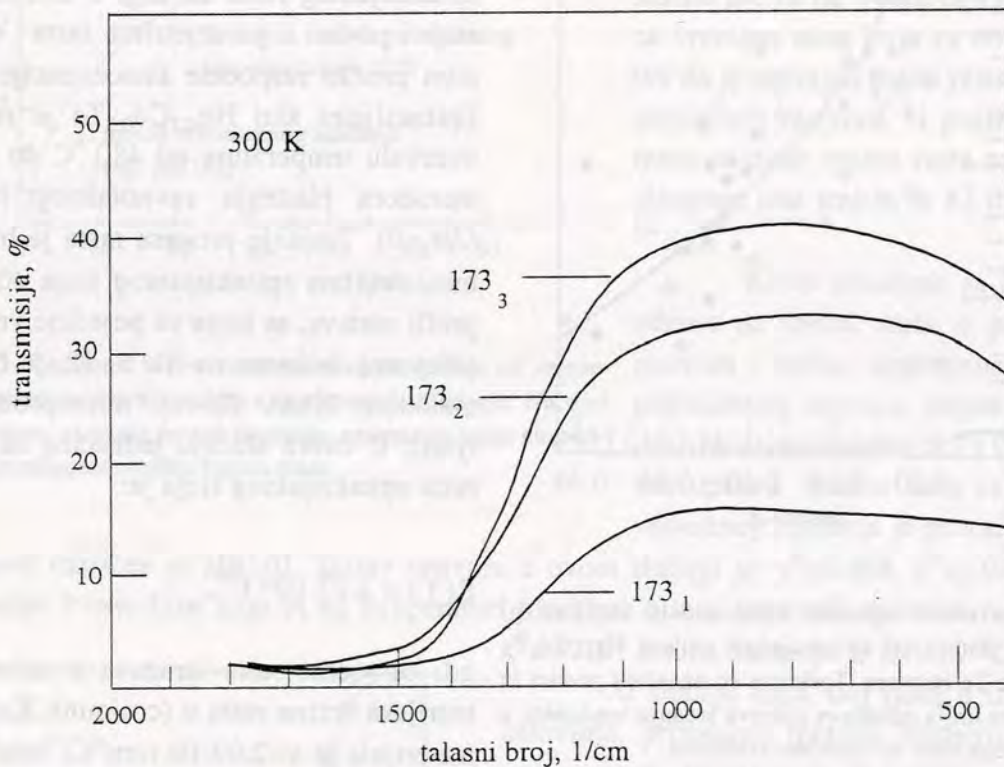
$$R(t) = 2.07 \cdot 10^{-6} t^{1/2}, \quad (6. 9)$$

gde se vreme rasta izražava u minutima a teorijska brzina rasta u (cm/min). Konstanta materijala je $\kappa=2.07 \cdot 10 \mu\text{m}(\text{C})^{-1}\text{min}^{-1/2}$, teorijski proračunat sastav na površini epitaksijalnog sloja je 29.6 mol % CdTe .

6. 2. 4. Električne karakteristike epitaksijalnog sloja i konverzija tipa provodljivosti

Neposredno po okončanom procesu rasta, epitaksijalni slojevi su bili p-tipa provodnosti kao što se i očekuje usled postojanja viška električno aktivnih vakansija Hg, a narasli slojevi su zasićeni Te. Metodologija merenja koncentracije nosilaca naelektrisanja i njihove pokretljivosti je opisana u poglavlju 5. 4. 3. Električni kontakti za merenje su formirani lemljenjem zlatne žice debljine 25 μm indijumskim lemom. Formirani kontakti su bili omskog karaktera i pri njihovom obrazovanju korišćena je posebna tehnika kako bi se izbeglo prekomerno zagrevanje uzorka, koje bi moglo da dovede do promene električnih karakteristika.

Na Sl. 6. 13. je prikazana zavisnost logaritma koncentracije šupljina u slojevima (Hg, Cd)Te, koji su rasli iz Te rastvora, od njihovog sastava (x). Merenja se odnose na temperaturu od 77 K. Tačke predstavljaju rezultate skupljene iz literature [162, 169, 211, 216, 231]. Rezultati iz ovog rada su prikazani krstićima. Primećuje se opšta tendencija za ovaj materijal: sa povećanjem molskog udela CdTe u epitaksijalnom sloju, smanjuje se koncentracija šupljina.



Sl. 6. 14. Sa 173₁ je obeležena transmisiona kriva na 300 K za epitaksijalni sloj sastava 0.20 izmerena na sloju kao što je narastao. Sloj je rastao primenom metoda uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora sa pothlademnjem od $\Delta\theta_3=10^\circ\text{C}$ i brzinom hlađenja od $0.28^\circ\text{C min}^{-1}$. Rastvor je bio sastava $y^0=0.823$ i $z^0=0.058$ a $\theta_L=491^\circ\text{C}$.

Sa 173₂ i 173₃ su obeležene transmisione krive za ovaj sloj posle prvog, odnosno drugog izotermnog odgrevanja u parama Hg na 280°C po 8 sati.

S obzirom da je za realizaciju fotodioda potrebno imati slojeve n-tipa, epitaksijalni slojevi su izotermiski odgrevani u pari Hg. Na Sl. 6. 14. sa 173₁ je obeležena transmisiona kriva u IC talasnom području, na sobnoj temperaturi, za epitaksijalni sloj neposredno po okončanom procesu rasta. Sloj ima sastav $x=0.20$ i debljinu od 20 μm . Pre određivanja vrednosti Hall-ovog koeficijenta i specifične otpornosti Van der Pauw-ovom tehnikom, sloj je kratkotrajno nagrizan u rastvoru Br_2 u metanolu kako bi se odstranio sloj inverzne provodnosti sa površine [232]. De-

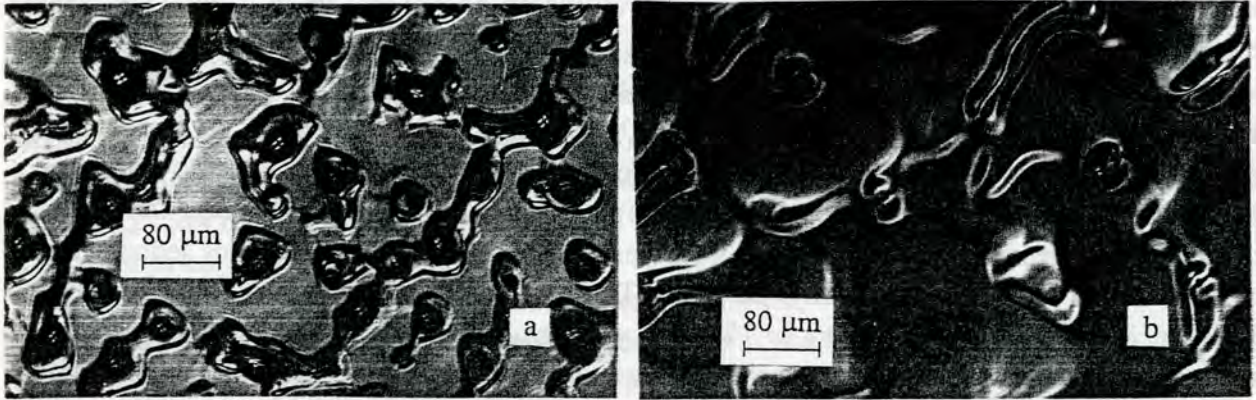
bljina nagriženog sloja ovom prilikom nije veća od 1 do 2 μm . Sloj je bio p-tipa provodnosti sa koncentracijom nosilaca od $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i pokretljivošću od $4.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na 77 K. Izgled transmisiona krive posle izoternskog odgrevanja u parama Hg na 280 °C, je obeležen sa 173₂ na već spomenutoj slici. Sloj je pokazivao n-tip provodnosti sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja od $2.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i pokretljivošću od $1.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mereno na 77 K. Koncentracija sopstvenih nosilaca naelektrisanja u $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ na 77 K je $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [266] i njihova pokretljivost bi trebalo da bude reda $10^5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$. Slojevi na kojima se realizuju fotodiode bi trebalo da imaju karakteristike što bliže sopstvenim. Stoga je sloj odgrevan još jednom izoternski u pari Hg na 280 °C u trajanju od 8 sati. Transmisiona karakteristika sloja odgrejanog po treći put je na Sl. 6. 14. obeležena sa 173₃. U sva tri slučaja sastav sloja, određen iz vrednosti energetskog procepa na polovini maksimalne transmisije, je praktično isti: 20.0 mol % CdTe. I posle trećeg izoternskog odgrevanja sloj je na 77 K n-tipa provodnosti, ali sa povećanom koncentracijom nosilaca u odnosu na rezultate posle drugog izoternskog odgrevanja, od $9.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i njihovom pokretljivošću od $5.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ova pojava, da se sa svakim narednim ciklusom odgrevanja povećava koncentracija nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnom sloju je bila opšteg karaktera. S obzirom da su omski kontakti za električna merenja formirani indijumskim lemom, koji je primesa n-tipa u (Hg, Cd)Te, zaključeno je da nam posle merenja i pripreme uzorka za naredno odgrevanje ne uspeva da u potpunosti uklonimo kontaktni materijal sa epitaksijalnog sloja i da In u fazi termičkog ciklusa odgrevanja svojom preraspodelom difuzijom u stvari uvodi dodatna zaprljanja u epitaksijalni sloj.

U celini gledano, nije uspelo da se realizuju epitaksijalni slojevi (Hg, Cd)Te koji su dovoljnog stepena čistoće da su na nivou sopstvene provodljivosti. Izvori zaprljanja epitaksijalnih slojeva su brojni, pogotovo kada se ima na umu da se rastvor iz koga će rasti epitaksijalni sloj priprema u posebnom termičkom ciklusu i u toku te pripreme mogućnosti za nekontrolisano zaagađenje su velike, npr. sam proces zatapanja kvarcnih ampula ili priprema grafitnih ladica posle izrade. Nedovoljna čistoća epitaksijalnih slojeva će, kao što će biti prikazano, biti i glavni uzrok da fotodiode izrađene po tehnologiji koju smo predložili, a koja je prvenstveno diktirana tehničkim mogućnostima u ovoj fazi rada, nisu tako kvalitetne kao fotodiode realizovane na InSb.

6. 2. 5. Morfološke odlike epitaksijalnog sloja (Hg, Cd)Te

Potrebno je da u idealnom slučaju epitaksijalni slojevi, na kojima se daljnjim procesiranjem izrađuju optoelektronske komponente, budu uniformne debljine, bez zaostataka rastvora, koji pri hlađenju do sobne temperature očvršćava, i da budu ogledalasto glatki bez ikakve teksture kako bi se na njima odmah mogli raditi fotolitografski postupci. Sve ove zahteve je vrlo teško ostvariti za slojeve koji su rasli metodom epitaksijalnog rasta iz rastvora.

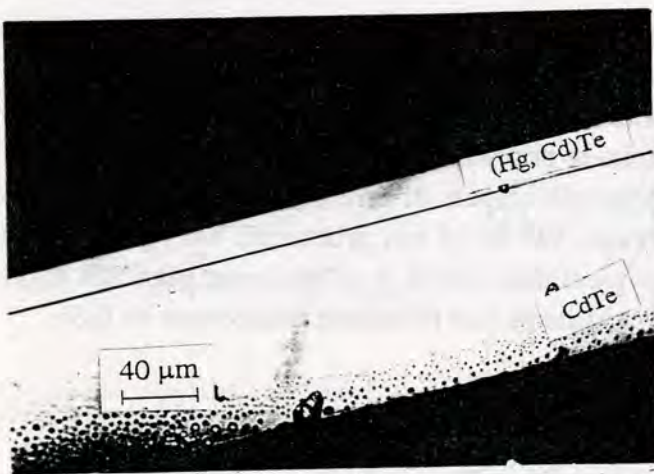
Na morfološke odlike sloja najvećeg uticaja ima kvalitet i orijentacija podloge. Na Sl. 6. 15. su fotografije sa metalografskog mikroskopa, snimljene u tehnici interferencionog faznog kontrasta, tipičnog izgleda površine epitaksijalnih slojeva koji su rasli pod istim uslovima na podlogama CdTe i to na ravni Cd (111), na Sl. 16. 15. a, i Te (111) orijentacije, Sl. 6. 15. b. Slojevi su rasli primenom metoda uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora ($\beta=0.30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Pothlađenje rastvora je bilo $\Delta\theta_s=10 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura početka epitaksijalnog rasta $\theta_G=469 \text{ }^\circ\text{C}$. Debljina slojeva je bila oko 20 μm , a njihov srednji sastav $x=0.183$. Na Sl. 6. 16. je fotografija sa metalografskog mikroskopa poprečnog preseka kroz epitaksijalnu strukturu za koju je sloj rastao na Cd(111) ravni. Sa slike se vidi da je granica podloga/sloj ravna i bez uključaka.



Sl. 6. 15. Morfologija epitaksijalnog sloja $\text{Hg}_{0.817}\text{Cd}_{0.183}\text{Te}$ koji je rastao na monokristalnoj podlozi CdTe orijentacije Cd (111), prikazano pod **a**, i podlozi orijentacije Te (111), prikazano pod **b**. Fotografije su sa metalografskog mikroskopa i snimljene su u interferencionom faznom kontrastu.

Razlika u izgledu slojeva koji su rasli na ravnima različite orijentacije je očigledna. Slojevi na Cd (111) ravni sadrže mnogo veći broj kružnih udubljenja, koja svojim prisustvom remete pravilan izgled talasnog fronta. Analiza sastava sloja u ovim kružnim udubljenjima pokazuje

da je sastav sloja u njima identičan onom na ravnim platoima [251]. Veruje se da se ova kružna udubljenja javljaju na mestima gde dolazi do nagomilavanja primesa, što dovodi do krivljenja ivice terasa. Sa druge strane, morfologija slojeva koji su rasli na podlogama Te (111) orijentacije je različita, što verovatno ukazuje na različit mehanizam nukleacije na kristalografskim ravnima ove dve orijentacije, što se u kasnijim fazama rasta manifestuje kao različitost morfologije.



Sl. 6. 16. Fotografija sa metalografskog mikroskopa poprečnog preseka epitaksijalnog sloja $\text{Hg}_{0.817}\text{Cd}_{0.183}\text{Te}$ koji je rastao na podlozi CdTe, orijentacije Cd (111).

Sa stanovišta primene epitaksijalnih slojeva za izradu fotodetektora, slojevi koji su rasli na ravnima Te(111) orijentacije su prihvatljiviji jer od površinskih defekata sadrže samo talase i terase, odlike epitaksijalnih slojeva koje su, kao

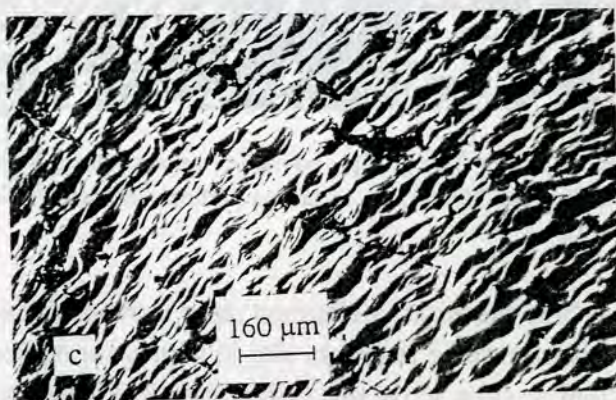
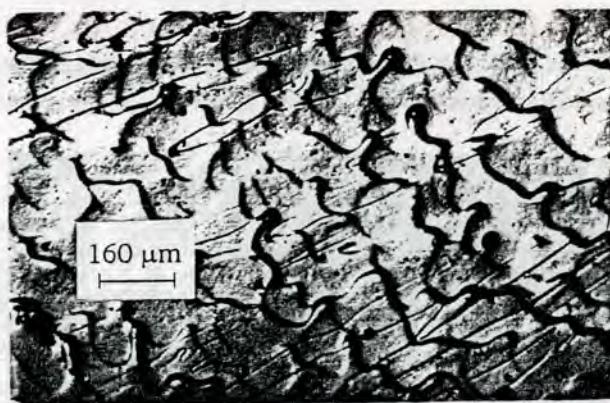
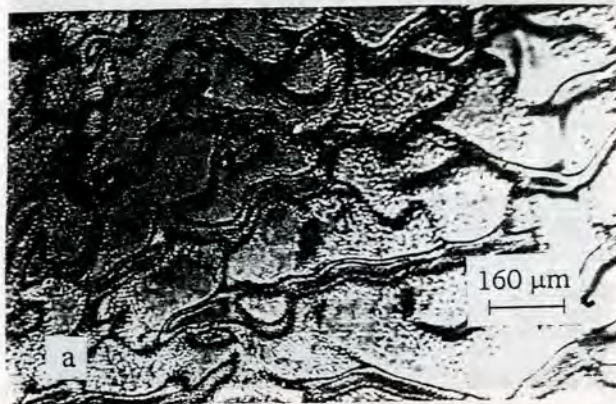
što je već objašnjeno u poglavlju 2. 3, praktično neizbežne pri epitaksijalnom rastu iz rastvora. Interesantno je da se vidljiva kružna udubljenja na slojevima Cd (111) orijentacije ne protežu po dubini epitaksijalnog sloja, što se vidi sa poprečnog preseka kroz strukturu ove orijentacije.

Sledeća serija fotografija (Sl. 6. 17) prikazuje površinsku morfologiju epitaksijalnih slojeva $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sastava $x \sim 0.230$ koji su rasli na podlogama CdTe, orijentacije Te (111). Slojevi su rasli primenom metoda uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora pri čemu je početno pothlađenje rastvora u svim slučajevima bilo identično: $\Delta\theta_s = 10^\circ\text{C}$. Debljine naraslih slojeva su se bile u rasponu od 15 do 25 μm u zavisnosti od vremena rasta slojeva. Brzina hlađenja za sloj prikazan na fotografiji pod (a) je bila $0.25^\circ\text{Cmin}^{-1}$, za sloj pod (b) $0.60^\circ\text{Cmin}^{-1}$ i za sloj na foto-

grafiji označenoj sa (c) je $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Sve fotografije su snimljene primenom tehnike interferencionog faznog kontrasta, kojom se postiže izvanredna vizualizacija reljefa površine i mogućnost uočavanja mnogo sitnijih detalja nego što je to moguće u belo, reflektovanoj svetlosti.

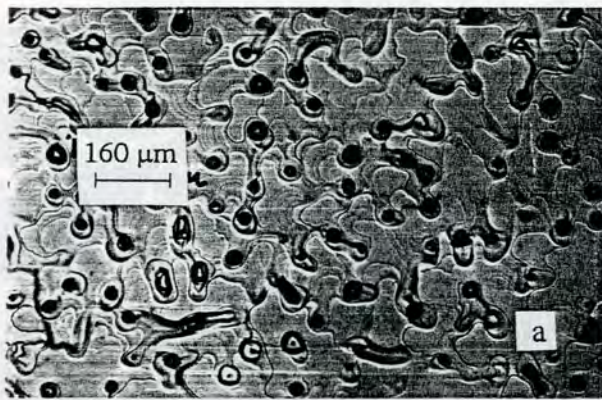
Uočava se da se širina platoa na terasama smanjuje sa povećanjem brzine hlađenja. Za epitaksijalni rast III-V jedinjenja iz tečne faze je pokazano da se širina terasa smanjuje sa povećanjem brzine rasta epitaksijalnog sloja [251]. Ovaj fenomen prikazan na navedenoj slici se može objasniti na sličan način. Očekuje se da brzina hlađenja i brzina rasta budu približno proporcionalne stepenu pothlađenja rastvora iz koga raste epitaksijalni sloj. Za isto vreme rasta, pri većoj brzini hlađenja, veće je i pothlađenje u rastvoru, odnosno gustina nastalih nukleusa je veća, što sve utiče da širina platoa na terasama bude uža.

Ista pojava je opažena i za terase na epitaksijalnim slojevima koji su rasli na CdTe podlogama orijentacije Cd (111). Ovo je ilustrovano na Sl. 6. 18, gde su prikazane fotografije epitaksijalnih slojeva $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sastava $x\sim 0.19$ koji su rasli primenom metoda uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora pri istom pothlađenju $\Delta\theta_s=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali sa različitim brzinama hlađenja. Za epitaksijalni sloj, na Sl. 6. 18. a, brzina hlađenja je bila $0.28\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, a za epitaksijalni sloj na Sl. 6. 18. b, brzina hlađenja je bila $1.5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Sličan fenomen zavisnosti širine terasa od brzine hlađenja je vidljiv i u ovom slučaju, s tim što je ovde donekle otežano uočavanje širine platoa, pošto je talasni front jako deformisan kružnim udubljenjima. Na fotografiji pod b, brzina hlađenja je bila dovoljno velika i rastvor se pothladio u dovoljnoj meri da je na sloju nastala figura rasta u vidu jednakostraničnog trougla sa vrlo glatkom površinom. Stranice trougla su orijentisane u $\langle 111 \rangle$ pravcu. Usled velikog pothlađenja u rastvoru je došlo do pojave homogene nukleacije. Nastali kristalić je pao na površinu epitaksijalnog sloja i nastavio da raste, prateći simetriju ravni sa kojom je srastao.

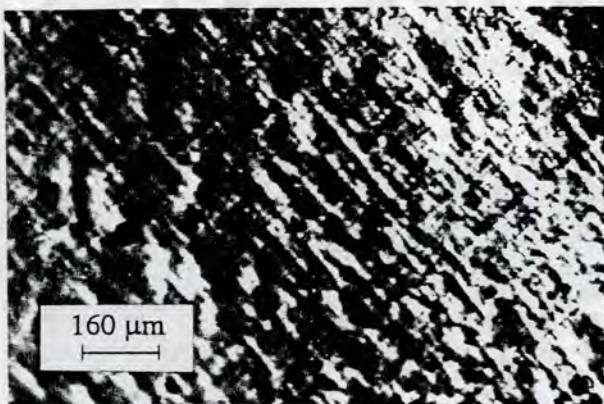


Sl. 6. 17. Morfologije površine epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te sastava $x\sim 0.230$ koji su rasli metodom uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora primenom različitih brzina hlađenja: a. $0.25\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, b. $0.60\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ i c. $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Slojevi su rasli na podlogama CdTe, orijentacije Cd (111).

Stranice trougla su orijentisane u $\langle 111 \rangle$ pravcu. Usled velikog pothlađenja u rastvoru je došlo do pojave homogene nukleacije. Nastali kristalić je pao na površinu epitaksijalnog sloja i nastavio da raste, prateći simetriju ravni sa kojom je srastao.



Sl. 6. 18. Morfologija epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te sastava $x=0.19$, koji su rasli na podlogama CdTe orijentacije Cd (111). Primjenjen je metod uniformnog hlađenja pothlađenog rastvora pri čemu su brzine hlađenja bile: a. $0.28 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i b. $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

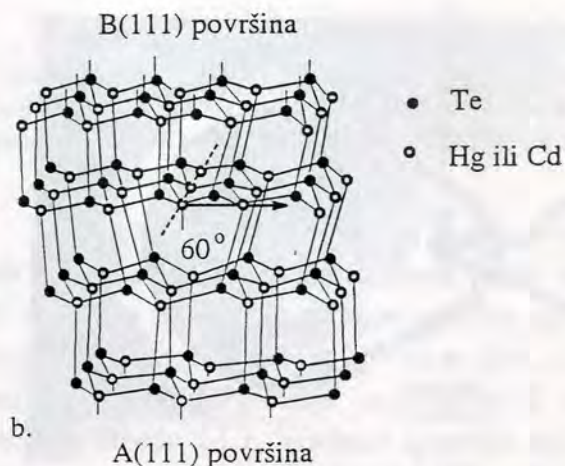
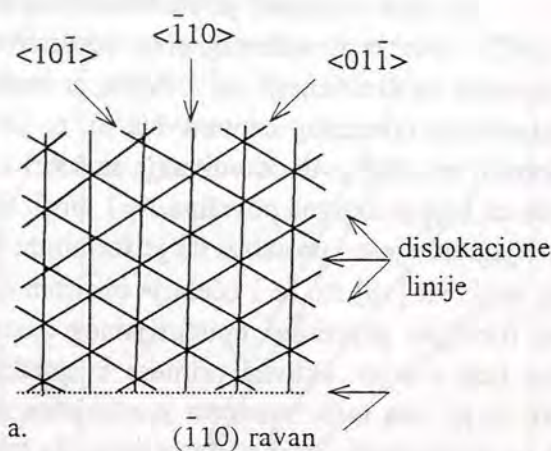


Sl. 6. 19. Fotografija površine epitaksijalnog sloja sastava $x=0.263$ koji je rastao na podlozi orijentacije Cd (111).

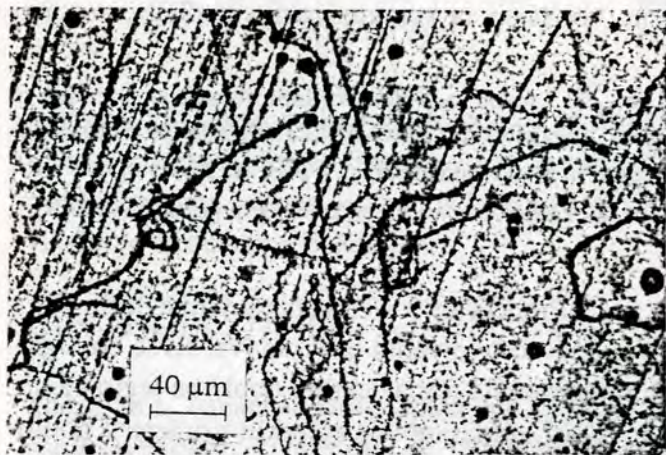
što brže hlađenje. S obzirom da je u ovom slučaju parametar kristalne rešetke sloja manji od parametra rešetke podloge, sloj je napregnut na istezanje. Jedan od načina da se ovo naprežanje ukloni iz sloja je da sloj doživi plastičnu deformaciju čija je posledica upravo nastajanje ovakve mreže dislokacija nepodudaranja.

Interesantna je i pojava termičke razgradnje epitaksijalnog sloja usled neadekvatne kontrole napona pare Hg u zoni epitaksijalnog sloja. Na Sl. 6. 21. je fotografija epitaksijalnog sloja sastava $x=0.180$ i debljine $\sim 15 \text{ }\mu\text{m}$. Sloj je bio podvrgnut termičkom odgrevanju u pari Hg. Temperatura u zoni sloja je bila $280 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura zone žive je greškom bila niža od potrebne $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Posle 4 sata odgrevanja pod ovim uslovima na površini sloja se vidi rezultat termičke razgradnje. Sloj je rastao na podlozi (Zn, Cd)Te koja nije bila monokristalna. To se vidi i na sloju: termička razgradnja je najintezivnija duž granica zrna. Struktura epitaksijalnog sloja je pratila strukturu podloge i stoga je posle termičke razgradnje ova struktura u potpunosti očtana.

Nesaglasnost parametara rešetka za ovu kombinaciju je 0.25% i očigledno je da se ova nesaglasnost u potpunosti kompenzuje stvaranjem dislokacija nepodudaranja. Temperatura rasta ovog sloja je bila $465 \text{ }^\circ\text{C}$ i šematski prikaz dislokacija nepodudaranja u skokovitoj strukturi ovog tipa je dat na Sl. 6. 20. Sastav sloja je zbog primenjenog metoda hlađenja uniforman i gradijent sastava nastaje samo usled interdifuzije na granici podloga / sloj u toku samog rasta (30 min) i kasnijeg hlađenja do sobne temperature. Trajanje hlađenja se može zanemariti, jer je eksperiment tako koncipiran da se omogućiti



Sl. 6. 20. a. Šematski dijagram linijskih dislokacija nepodudaranja u (111) ravni skokovitog $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ spoja. b. Šematski prikaz dislokacije nepodudaranja tipa 60° u strukturi sfalerita za koju je Burgers-ov vektor paralelan ravni u kojoj leži heterospoj.

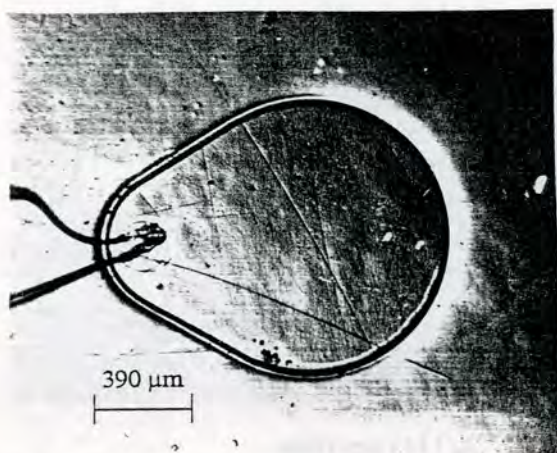


Sl. 6. 21. Površina epitaksijalnog sloja sastava $x=0.180$ koji je rastao na polikristalnoj podlozi $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{Te}$. Na površini sloja su vidljivi tragovi termičke razgradnje.

6. 3. Karakteristike dobijenih InSb fotodioda

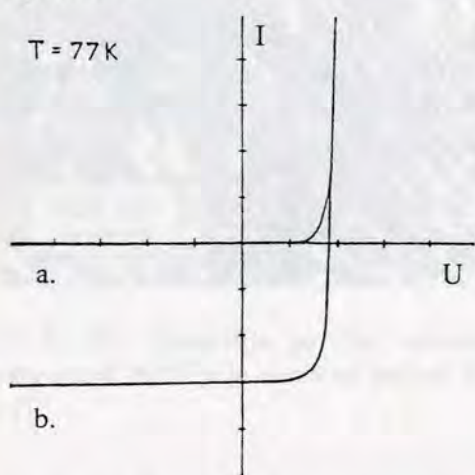
U poglavlju 5. 4. 4. je ukazano na značaj proučavanja strujno-naponskih karakteristika infracrvenih fotodetektora s obzirom da one određuju najvažnije parametre ovih detektora.

Na Sl. 6. 22. je fotografija InSb fotonaponskog detektora n^+p strukture, realizovanog u meza konfiguraciji, na sloju dobijenom procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze. Na narednoj slici Sl. 6. 23. je prikazana karakteristika ove fotodiode. Karakteristike dioda su merene na traseru tranzistorskih karakteristika i na 77 K, najčešće potapanjem fotodetektora u tečni azot (karakteristika diode u mraku). Ohladena fotodiode je vađena iz tečnog azota i u kratkom vremenskom periodu, pre nego što počne da se greje, snimana je karakteristika fotodetektorskih dioda koje su osvetljene zračenjem pozadine temperature od 300 K. Za prikazanu diodu aktivne površine $A=0.64 \text{ mm}^2$, $R_0A=6.4 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^2$.



Sl. 6. 22. Snimak fotonaponskog InSb detektora IC zračenja realizovanog na epitaksijalnom sloju.

mesa u podlozi, određena iz ove zavisnosti, je između $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $4.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, što se slaže sa rezultatima Hall-ovih merenja, koji su nezavisno korišćeni za karakterizaciju podloga za epitaksijalni rast.



Sl. 6. 23. Diodna karakteristika InSb fotodiode precrtana sa trasera tranzistorskih karakteristika. Podela po vertikali $5 \mu\text{A}/\text{pod}$. a po horizontali $50 \text{ mV}/\text{pod}$. a. Neosvetljena fotodiode. b. Fotodiode osvetljena zračenjem pozadine (300 K).

Proučavanju U-I karakteristike InSb fotodiode posvećen je veliki broj radova, ali se oni uglavnom odnose na fotodetektore dobijene legiranjem [111, 300], difuzijom akceptorkih primesa u podlogu n-tipa ($p^+ \text{-n}$ struktura) [8, 159, 301] i u novije vreme epitaksijalnim rastom iz molekuskog snopa [299]. Za U-I karakteristike diode dobijene epitaksi-

jalnim rastom iz rastvora praktično je poznat samo jedan rad [44].

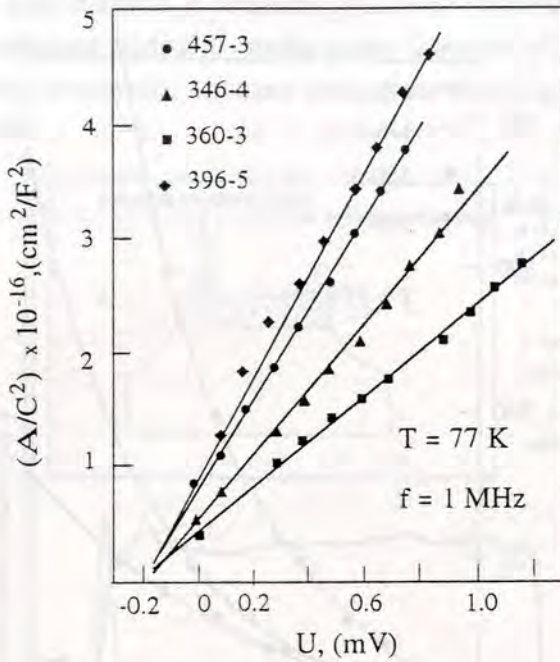
Na Sl. 6. 25. i Sl. 6. 26. su U-I karakteristike za četiri fotodiode polarisane u direktnom i inverzionom smeru. Simboli predstavljaju eksperimentalne vrednosti, a pune linije su teorijske zavisnosti dobijene fitovanjem odgovarajućih izraza za struju diode u direktnom i inverznom smeru. Aktivna površina dioda je $A=1 \text{ mm}^2$.

Analizirajući karakteristike realizovanih fotodiode u direktnom smeru (Sl. 6. 25) zapaža se da se ispitivane diode mogu podeliti u dve grupe. Jednoj grupi pripadaju diode (na dijagramu su označene brojem eksperimenta 457 i 346) koje u ispitivanoj širokoj oblasti napona imaju skoro idealnu karakteristiku koja prati zavisnost datu jednačinom [18, 47, 301, 302]:

$$I_d = A j_0 \{ \exp[qV / (\beta k_B T)] - 1 \}, \quad (6. 10)$$

gde je sa I_d označena difuziona struja, j_0 je gustina struje zasićenja a $V=U-R_S I$. R_S je serijska otpornost fotodiode, a U je primenjena polarizacija u direktnom smeru. β je koeficijent kojim se računa uticaj rekombinacionih procesa u osiromašenom sloju fotodiode. Za fotodiode iz

ove grupe vrednost $\beta = 1$.



Sl. 6. 24. Zavisnost $(A/C)^2$ u funkciji priključenog inverznog napona (U) za niz fotodioda. Uzorci su bili na temperaturi od 77 K, a primenjena frekvencija je bila 1 MHz.

Druga grupa fotodioda (iz eksperimenata 360 i 396) su diode koje pri strujama većim od $\sim 10^{-7}$ A imaju U-I zavisnost koja se može opisati Shockley-evom jednačinom (6. 10) sa $\beta=1$, a pri manjim vrednostima struje koeficijent β ima vrednost između 1 i 2. Vrednost I_0 (struja zasićenja) varira između $1.7 \cdot 10^{-7}$ A i $3.8 \cdot 10^{-11}$ A. Za struje ispod 10^{-7} A verovatno je da velikog uticaja ima i struja curenja.

Diode iz prve grupe su dopirane iz rastvora sa In_2Te_3 , a diode iz druge grupe iz rastvora koji su sadržali čist Te.

Iz rečenog proizlazi da se epitaksijalnim rastom InSb mogu realizovati fotodiode sa direktnom I-U karakteristikom koja u velikom opsegu napona prati idealnu Shockley-evu zavisnost ($\beta=1$). Na još jednu potvrdu ove činjenice ukazuje i vrednost napona otvorenog kola za ove fotodiode. Naime, napon otvorenog kola fotodiode U_0 dat je sledećom jednačinom:

$$U_0 = (\beta k_B T / q) \ln [(I_L / I_0) + 1], \quad (6. 11)$$

gde je sa I_L označena struja fotodiode koja nastaje kao posledica generisanja nosilaca naelektrisanja svetlošću. Ova struja je određena jednačinom $I_L = qA\eta\Phi_{BG}$, gde je pretpostavljeno da kvantna efikasnost diode (η) ne zavisi od talasne dužine upadne svetlosti. Φ_{BG} je fluks zračenja sredine koja okružuje fotodiodu. U slučaju ispitivanih fotodioda napon otvorenog kola za spoljašnji osvetljaj koji odgovara zračenju pozadine temperature 300 K, je bio od 80 do 90 mV, što odgovara vrednostima po jednačini (6. 11) za $\beta=1$.

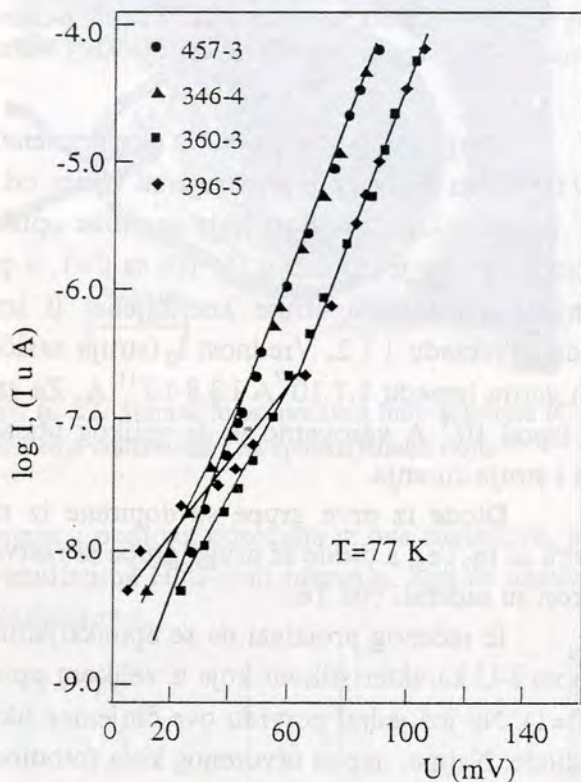
Iz kataloga svetskih proizvođača InSb fotodetektora koji se rade ili tehnologijom termičke difuzije ili jonske implantacije [38], se vidi da napon otvorenog kola za ove diode pri istim uslovima dostiže vrednosti i do 150 mV, što je posledica činjenice da je za ove diode $\beta > 1$.

Na Sl. 6. 26. su prikazane fitovane krive (puna linija) i eksperimentalno određene vrednosti (prikazane tačkama) za odabrane fotodiode polarisane u inverznom smeru. Zapaženo je da se struja u inverzno polarisanoj fotodiodi u širokom intervalu primenjenih napona može opisati jednačinom:

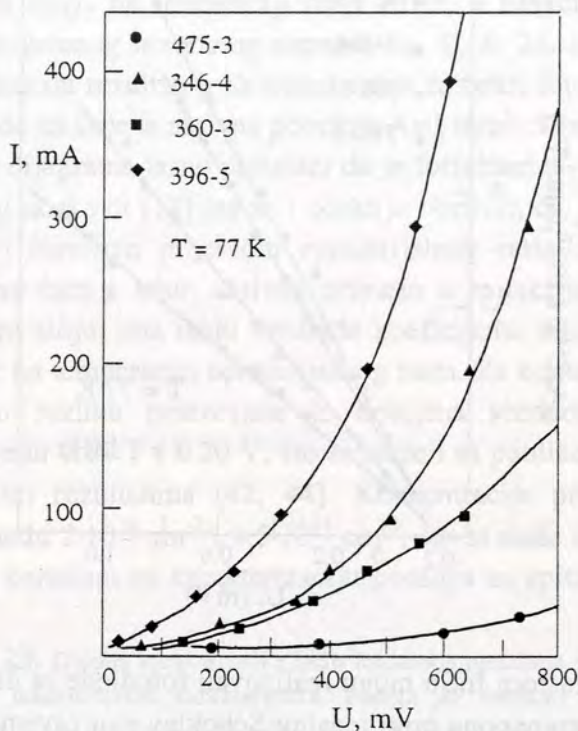
$$I = (V / R_0) + B V (V + V_b)^{1/2} \exp [-D (V + V_b)^{-1/2}], \quad (6.12)$$

gde su B i D konstante koje ne zavise od napona, a V_b je kontaktna razlika potencijala. Iako se inverzna karakteristika realizovanih fotodioda dobro opisuje navedenom jednačinom, kada se vrednosti parametara B i D uporede sa teorijskim vrednostima [301], onda se uočavaju velike razlike. Najverovatnije da mehanizam tunelovanja nije jednostavan zona-zona kao što je pri izvo-

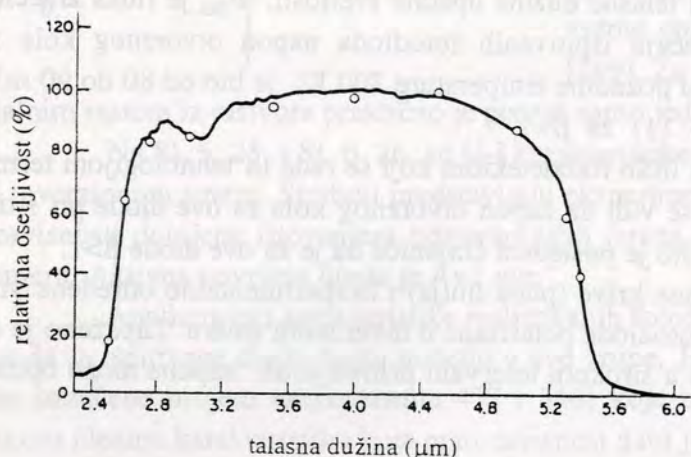
denju jed. (6. 12) pretpostavljeno.



Sl. 6. 25. Zavisnost $U\text{-log } I$ pri polarizaciji fotodiode u direktnom smeru, za četiri fotodiode na 77 K. Objašnjenje u tekstu.



Sl. 6. 26. $U\text{-}I$ karakteristika u inverznom smeru, za četiri fotodiode na 77 K. Objašnjenje u tekstu.

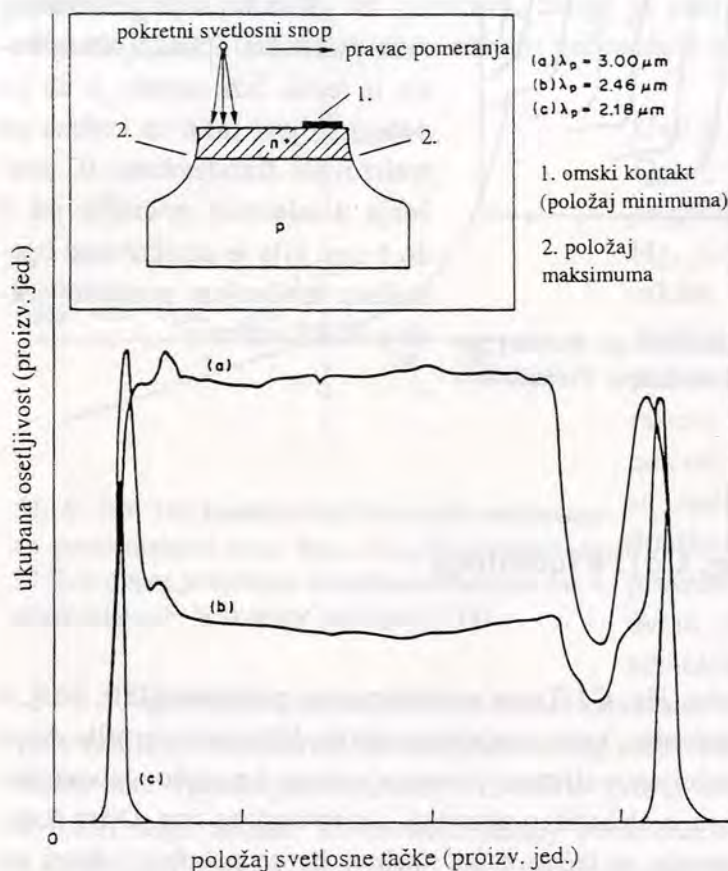


Sl. 6. 27. Zavisnost relativne osetljivosti InSb fotodiode ($n^+\text{-p}$ struktura, realizovana epitaksijalnim rastom iz tečne faze) od talasne dužine upadne svetlosti.

Na Sl. 6. 27. je prikazan rezultat merenja relativne osetljivosti, u funkciji talasne dužine tipičnog fotodetektora. Epitaksijalni sloj InSb je rastao primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora, $\theta_L=450^\circ\text{C}$, pre početka epitaksijalnog rasta podloga je kratkotrajno nagrizana u posebnom rastvoru. Sloj je rastao na monokristalnoj podlozi InSb-a, Sb(111) orijentacije, p-tipa (koncentracija nosilaca $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K). Rastvor je bio dopiran In_2Te_3 a rezultujuća koncentracija nosilaca naelektrisanja u epitaksijalnom sloju je bila: $(4\text{-}8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K. Debljina epitaksijalnog sloja je $\sim 20 \mu\text{m}$. Detektor je realizovan u

"meza" konfiguraciji a šematski prikaz tehnološkog ciklusa izrade je dat u poglavlju 5. 3. 1. Kao što se i očekuje, detektor realizovan na ovaj način ima konstantnu osetljivost u širokom talasnom

području: relativna osetljivost ovog detektora se menja za $\pm 10\%$ u talasnom području od 2.7 do 5 μm , u kome je detektor praktično "aktivan". Kvantna efikasnost (η) za ovaj detektor u ovom talasnom području opada skoro linearno od ~ 0.9 (na 2.7 μm) do ~ 0.7 (na 5 μm) [45]. Na istoj slici otvorenim kružnim simbolima su prikazane proračunate vrednosti iz rada [45] za ovaj detektor.



Sl. 6. 28. Relativna osetljivost InSb fotodetektora u funkciji položaja svetlosnog snopa za tri izabrane talasne dužine. U gornjem uglu je šematski prikaz preseka fotodiode "meza" konfiguracije.

odziv za talasnu dužinu $\lambda = 2.18 \mu\text{m}$ u potpunosti dolazi sa mesta izlaska n^+ -p spoja na površinu, gde je n^+ emitterska oblast vrlo tanka. Ovakav oblik meza strukture je neizbežan u slučaju kada se ona izvodi hemijskim nagrizanjem iz rastvora.

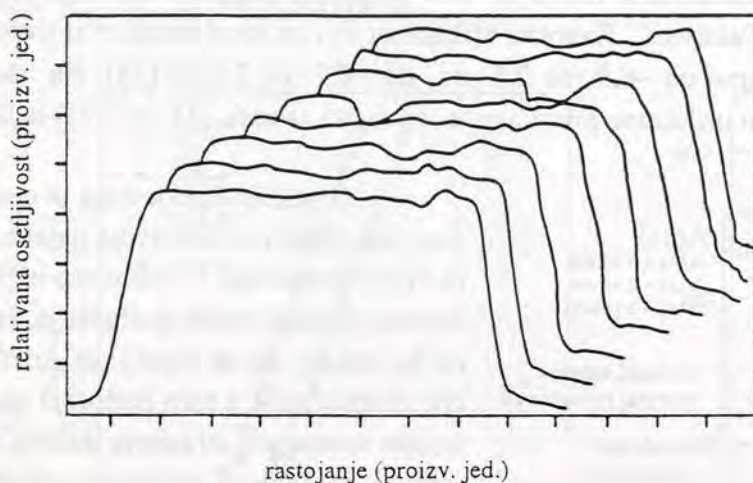
Na sledećoj Sl. 6. 29. je prikazana uniformnost relativnog odziva fotodiode po aktivnoj površini. Slika je dobijena skanovanjem fokusiranog svetlosnog snopa po površini detektora. Uniformnost odziva fotodetektora ukazuje i na kvalitet realizovanih epitaksijalnih slojeva.

Parametri fotodetektora, čija je spektralna karakteristika prikazana na Sl. 6. 27. su:

- Dinamička otpornost, R_0 : 660 k Ω ,
- Napon otvorenog kola, V_{oc} : 82 mV,
- Struja kratkog spoja (fotostruja), I_{sc} : 6.9A μA ,
- Odnos signal/šum: 533,
- Specifična detektivnost detektora na talasnoj dužini pika osetljivosti, $D^*(\lambda_p)$: $1.12 \cdot 10^{11} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2} \text{ W}^{-1}$.

U nekim slučajevima je opaženo da relativna osetljivost detektora nije jednaka nuli u oblastima nižih talasnih dužina upadnog zračenja, što ne bi trebalo da se opaža jer koeficijent apsorpcije u tom području ima visoke vrednosti, difuziona dužina je mala, a debljina n^+ emitterske oblasti je dovoljno velika da se pobudeni nosioci ne registruju. Ispitivanje upotrebom svetlosnog snopa, koji je fokusiran na malu površinu (prečnik $\sim 100 \mu\text{m}$), pokazuje da u ovom slučaju odgovor dolazi iz oblasti fotodiode gde n^+ -p spoj izlazi na površinu.

Sl. 6. 28. prikazuje merjenja relativne osetljivosti ovakve fotodiode za tri izabrane talasne dužine ($\lambda = 2.18, 2.46$ i $3.0 \mu\text{m}$) koji je dobijen pravolinijskim skanovanjem svetlosnog snopa duž prečnika aktivne površine detektora. Na istoj slici šematski je prikazan i poprečni presek detektora sa koga se vidi tačan oblik realizovane meza strukture, položaj omskog kontakta i pravac kretanja svetlosnog snopa. Vidi se da



Sl. 6. 29. Uniformnost osjetljivosti InSb fotodetektora po aktivnoj površini. Na apscisi su nanete proizvoljne jedinice za dužinu. Prečnik aktivne površine je 1 mm.

Uslovi merenja su: vidni uga fotodetektora je 180° , temperatura crnog tela je bila 500 K, merena frekvencija 1kHz a propusni opseg frekvencije 1Hz.

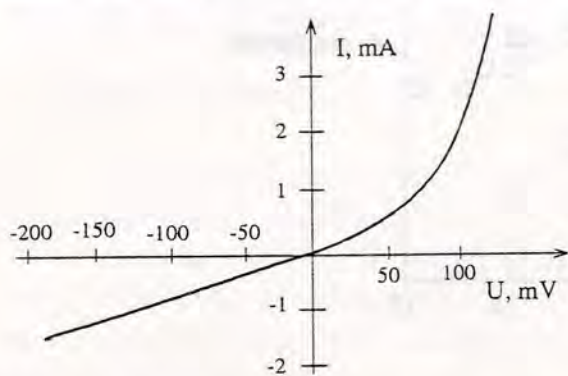
Kao što se iz prikazanog vidi, metodom epitaksijalnog rasta iz tečne faze uspelo je da se dobiju slojevi InSb na kojima su realizovani fotodetektor IC zračenja u talasnom području od 3 do 5 μm , čija je detektivnost ograničena zračenjem pozadine (rade u BLIP režimu).

6. 4. Karakteristike dobijenih (Hg, Cd)Te fotodioda

O difuziji zlata u čvrstom rastvoru (Hg, Cd)Te ne postoji mnogo podataka [180, 303], a i dostupni podaci su međusobno nekonzistentni, kako u pogledu oblika difuzionog profila Au u (Hg, Cd)Te tako i u pogledu veličine koeficijenta difuzije. Izvesno je da je Au slabo aktivna primesa (ugradi se mnogo više nego što postaje električno aktivno), akceptorskog tipa. Osim toga, za striktno poštovanje uslova difuzije moraju se tačno znati i uslovi što se posebno odnosi na atmosferu (napon pare Hg u sistemu) u kojoj se proces difuzije odvija. Kao što je opisano u prikazu tehnološke šeme izrade (Hg, Cd)Te fotodioda p-n tipa sa prosvetljavanjem kroz podlogu (poglavlje 5. 3. 2), difuzija Au u epitaksijalni sloj se odvijala u ovom radu u vakuumu. Stoga se za zadate uslove difuzije prvo odredi visina meza strukture. U nizu eksperimenata je za različite visine meza struktura određivana U-I karakteristika diode. Kada je utvrđeno da se sa narednim povećanjem visine meza strukture U-I karakteristika realizovane fotodiode ne popravlja, smatra se da je p-n spoj "progrizen" i da je meza struktura kompletirana. U ovom slučaju optimalna karakteristika diode se dobijala za meza strukture visine desetak μm .

Na Sl. 6. 30. je prikazana U-I karakteristika za fotodiodu realizovanu na epitaksijalnom sloju sastava $x=0.23$, debljine 20 μm . Prema vrednosti energetskog procepa za ovaj sastav (Hg, Cd)Te [65], očekivalo bi se da fotodetektor na 77 K ima prag osjetljivosti na 9.4 μm . Ovo je samo procena praga osjetljivosti fotodetektora jer se prag osjetljivosti određuje eksperimentalno iz spektralne zavisnosti osjetljivosti fotodetektora [269]. Ovaj epitaksijalni sloj je neposredno po okončanom rastu bio p-tipa sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja od $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K i njihovom pokretljivošću od $3.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Posle niskotemperaturnog izoternskog odgrevanja u pari Hg na 280°C u toku 10 časova sloj je pokazivao provodljivost n-tipa sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja od $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K. Izmerena pokretljivost je bila oko $4.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Kada se ove vrednosti uporede sa očekivanim vrednostima iz literature za epitaksijalne slojeve ovog sastava [266, 269] (c.c. $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $\mu_n = 1.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), pokazuje se da su

odstupanja znatna. Ovako niska pokretljivost nosilaca naelektrisanja bi se eventualno mogla objasniti pojavom nepotpune konverzije tipa provodljivosti u epitaksijalnim slojevima, odnosno pojavom mešovite provodljivosti što bi se moglo utvrditi merenjem zavisnosti Hall-ovog koeficijenta od temperature [270] a što ovom prilikom nije učinjeno. Sa druge strane, produženim odgrevanjem, kao što je objašnjeno u poglavlju 6. 2. 4, koncentracija nosilaca se ne smanjuje, a i njihova pokretljivost se ne povećava. Stoga je zaključili da je potrebno poboljšati čistoću, odnosno sprečiti nekontrolisano unošenje nečistoća u toku procesa epitaksijalnog rasta.

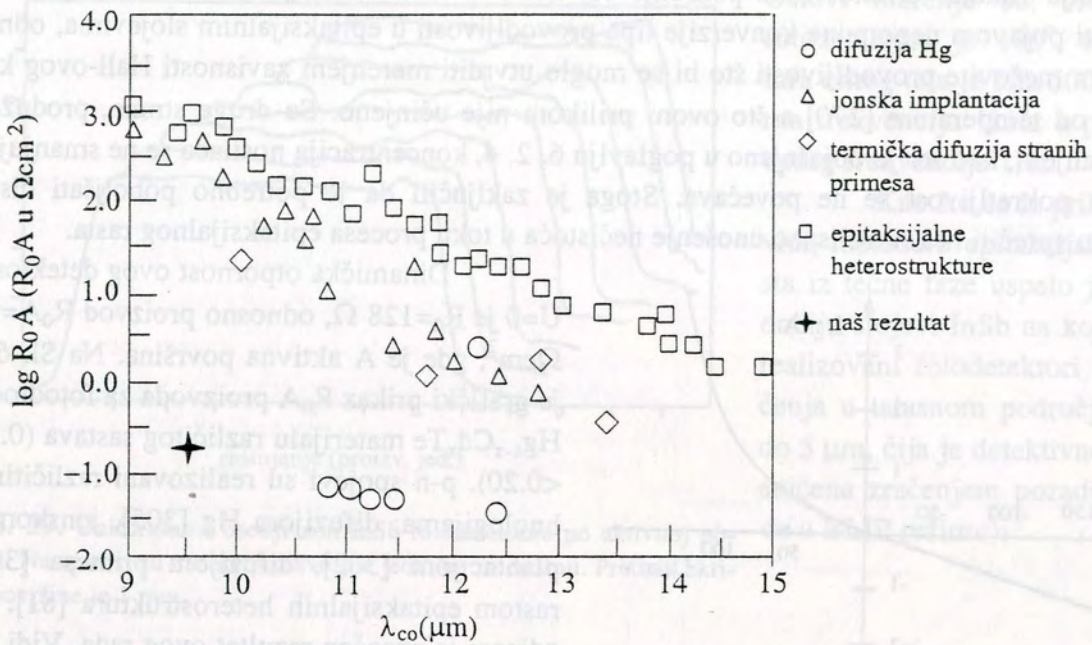


Sl. 6. 30. U-I karakteristika fotodiode realizovane na epitaksijalnom sloju $Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ određena na 77 K. p-n spoj je ostvaren termičkom difuzijom Au, a prosvetljavanje je sa strane podloge (CdTe).

Najkvalitetnije fotodiode se danas, kao što se vidi iz priloženog grafika, na ovom materijalu realizuju metodima heteroepitaksijalnog rasta. Do danas najkvalitetnije heterostrukture su realizovane epitaksijalnim rastom iz tečne faze i sastoje se od uskozonalnog (Hg, Cd)Te ($x \sim 0.20$) koji narasta na monokristalnoj podlozi CdTe npr, i širokozonalnog (Hg, Cd)Te ($x \sim 0.30$) koji u ovakvoj strukturi služi kao spektralni filter za upadno zračenje (prosvetljavanje je sa strane epitaksijalnih slojeva). Uskozonalni epitaksijalni sloj obično nije dopiran, a širokozonalni sloj se dopira primesom dodatom u rastvor iz koga sloj raste. U toku rasta ovog drugog sloja primese difunduju tako da je p-n spoj pomeren u odnosu na granicu rasta koja ima najveću gustinu grešaka. Na taj način p-n spoj se pomera u dubinu epitaksijalnog sloja sa malim gradijentom sastava i malom gustinom rekombinacionih centara. U tom smislu znanja koja su stečena o epitaksijalnom rastu (Hg, Cd)Te iz Te rastvora su od neprocenjivog značaja za buduću realizaciju fotodetektora sa heterospojevima, na kojima će postojati mogućnost realizacija mnogo kvalitetnijih fotodioda.

Za fotodiodu čija je U-I karakteristika prikazana na Sl. 6. 30, odziv na integralno zračenje crnog tela je $260 \mu A$, pri čemu je $T_{BB}=500 K$, vidni ugao 60° i $T_{BB}=300 K$. Pri istim uslovima specifična detektivnost je $D^* = 4.5 \cdot 10^9 \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$. Za detektor čija bi detektivnost bila ograničena samo zračenjem pozadine, koji ima kvantnu efikasnost $\eta=1$ i $FOV=2\pi$ sr proračunato je [306] $D^* = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$.

Dinamička otpornost ovog detektora pri $U=0$ je $R_0=128 \Omega$, odnosno proizvod $R_0A=0.20 \Omega\text{cm}^2$, gde je A aktivna površina. Na Sl. 6. 31. je grafički prikaz R_0A proizvoda za fotodiode na $Hg_{1-x}Cd_xTe$ materijalu različitog sastava ($0.35 < x < 0.20$). p-n spojevi su realizovani različitim tehnologijama: difuzijom Hg [305], jonskom implantacijom [302], difuzijom primesa [304] i rastom epitaksijalnih heterostruktura [81]. Zvezdicom je označen rezultat ovog rada. Vidi se da su realizovane diode na nivou onih koje se dobijaju difuzijom Hg. Čini se da izbor Au kao primeše za difuziju nije najsrećniji, ali je u ovom radu bio diktiran prvenstveno tehničko-tehnološkim mogućnostima.



Sl. 6. 31. Eksperimentalno određena aavisnost $\log R_0A - \lambda_{co}$ za $Hg_{1-x}Cd_xTe$ fotodiode realizovane različitim tehnologijama (podaci iz literature) na 77 K. Naš rezultat je označen zvezdicom.

IV Zaključak

U ovom radu je razmotren epitaksijalni rast iz rastvora teških i srednje teških poluprovodnika: jedinjenja InSb i vrstog supstancijskog rastvora Hg, Cd, Te (x=0,30).

Na osnovu eksperimentalnog i teorijskog rada u okviru provedenog istraživanja došlo se do sledećih rezultata koji će u ovom poglavlju biti ukraćeno saopšteni.

Epitaksijalni rast InSb

Epitaksijalni slojevi InSb su rasli na monokristalnim podlogama InSb <111> orijentacije iz rastvora Sb u indijumu.

Epitaksijalni rast se odvijao u horizontalnom sistemu u grafitnoj ladici Parliškog tipa. U sistemu je, pored mogućnosti zasićavanja rastvora za rast na izabranoj isključivoj temperaturi, postojala i mogućnost kratkotrajnog nagrizanja podloge u posebnom rastvoru neposredno pred sam epitaksijalni rast.

Za epitaksijalni rast InSb iz rastvora Sb u indijumu je utvrđeno da je za temperature raste od 400 °C i 450 °C na podlogama InSb orijentacije Sb(111) i Ia(111) spori stupanj ove heterogene kristalizacije transport jedinica rasta u rastvoru.

Iz eksperimentalno utvrđene zavisnosti debljine epitaksijalnog sloja od vremene rasta, određena je vrednost efektivnog koeficijenta difuzije Sb u rastvoru indijuma za ove dve temperature rasta: $D_{\text{eff}}(450\text{ °C})=3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $D_{\text{eff}}(400\text{ °C})=3.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Nedopirani slojevi InSb koji su rasli na podlozi p-tipa (dopant Cd; koncentracija nosilaca naselektrisanja $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K) su bili n-tipa provodnosti sa koncentracijom nosilaca naselektrisanja od $1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i pokretljivošću od $7.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na 77 K. Ovaj rezultat ukazuje na visok kristalografski kvalitet slojeva i na zadovoljavajući nivo kontrole rezidualnih primesa u epitaksijalnim slojevima InSb.

Slojevi InSb su dopirani ili Te ili In, Te. Utvrđeno je da pri istoj koncentraciji, nosioci naselektrisanja u epitaksijalnim slojevima dopiranim In, Te, imaju veće pokretljivosti.

Analizom spektralne zavisnosti koeficijenta refleksije određena je profil raspodele dopanta (Te) u epitaksijalnom sloju InSb koji je rastao primenom metode hlađenja pothlađenog rastvora i primenom metoda hlađenja ravnotežnog rastvoru sa kratkotrajnim nagrizanjem podloge u istom rastvoru iz koga će rasti i epitaksijalni sloj. Objašnjeni su određeni profili raspodele primesa i konstatovano je da je raspodela Te po debljini epitaksijalnog sloja InSb konstantna.

IV Zaključak

Epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te

Epitaksijalni slojevi $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0,20$) su rasli iz rastvora Cd i Hg u teluru u dvozonnom poluzatvorenom sistemu u kome je moguće nezavisno kontrolisati temperature zone u kojoj raste epitaksijalni sloj i zone žive. U ovom sistemu podloga i rastvor se dovode u kontakt kombinovanom pražnjenju i uranjanju.

Epitaksijalni slojevi su rasli na monokristalnim podlogama CdTe i $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,004$) orijentacije <111>.

Za epitaksijalne slojeve (Hg, Cd)Te je eksperimentalno određena zavisnost debljine

IV Zaključak

U ovom radu je razmotren epitaksijalni rast iz tečne faze uskozonalnih poluprovodnika: jedinjenja InSb i čvrstog supstitucijskog rastvora $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$).

Na osnovu eksperimentalnog i teorijskog rada u okviru sprovedenog istraživanja došlo se do sledećih rezultata koji će u ovom poglavlju biti ukratko sumirani.

Epitaksijalni rast InSb

Epitaksijalni slojevi InSb su rasli na monokristalnim podlogama InSb $\langle 111 \rangle$ orijentacije iz rastvora Sb u indijumu.

Epitaksijalni rast se odvijao u horizontalnom sistemu u grafitnoj ladici Panish-evog tipa. U sistemu je, pored mogućnost zasićavanja rastvora za rast na izabranoj likvidus temperaturi, postojala i mogućnost kratkotrajnog nagrizanja podloge u posebnom rastvoru neposredno pred sam epitaksijalni rast.

- Za epitaksijalni rast InSb iz rastvora Sb u indijumu je utvrđeno da je za temperature rasta od $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $450\text{ }^\circ\text{C}$ na podlogama InSb orijentacije Sb(111) i In(111) spori stupanj ove heterogene kristalizacije transport jedinica rasta u rastvoru.

- Iz eksperimentalno utvrđene zavisnosti debljine epitaksijalnog sloja od vremena rasta, određena je vrednost efektivnog koeficijenta difuzije Sb u rastvoru indijuma za ove dve temperature rasta: $D_{\text{Sb}}(450\text{ }^\circ\text{C}) = 3.3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ i $D_{\text{Sb}}(400\text{ }^\circ\text{C}) = 3.0 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

- Nedopirani slojevi InSb koji su rasli na podlozi p-tipa (dopant Cd, koncentracija nosilaca naelektrisanja $\sim 1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ na 77 K) su bili n-tipa provodnosti sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja od $1.75 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ i pokretljivošću od $7.7 \cdot 10^5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ na 77 K. Ovaj rezultat ukazuje na visok kristalografski kvalitet slojeva i na zadovoljavajući nivo kontrole rezidualnih primesa u epitaksijalnim slojevima InSb..

- Slojevi InSb su dopirani ili Te ili In_2Te_3 . Utvrđeno je da pri istoj koncentraciji, nosioci naelektrisanja u epitaksijalnim slojevima dopiranim In_2Te_3 imaju više pokretljivosti.

- Analizom spektralne zavisnosti koeficijenta refleksije određen je profil raspodele dopanta (Te) u epitaksijalnom sloju InSb koji je rastao primenom metode hlađenja pothlađenog rastvora i primenom metoda hlađenja ravnotežnog rastvora sa kratkotrajnim nagrizanjem podloge u istom rastvoru iz koga će rasti i epitaksijalni sloj. Objašnjeni su određeni profili raspodele primesa i konstatovano je da je raspodela Te po dubini epitaksijalnog sloja InSb konstantna.

Epitaksijalni rast (Hg, Cd)Te

Epitaksijalni slojevi $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) su rasli iz rastvora Cd i Hg u teluru u dvozonanom poluzatvorenom sistemu u kome je moguće nezavisno kontrolisati temperature zone u kojoj raste epitaksijalni sloj i zone žive. U ovom sistemu podloga i rastvor se dovode u kontakt kombinovanjem preliivanja i uranjanja.

Epitaksijalni slojevi su rasli na monokristalnim podlogama CdTe i $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ ($z \sim 0.004$) orijentacije $\langle 111 \rangle$.

- Za epitaksijalne slojeve (Hg, Cd)Te je eksperimentalno određena zavisnost debljine

epitaksijalnog sloja od vremena rasta za slojeve koji su rasli primenom metoda hlađenja ravnotežnog rastvora i za slojeve koji su rasli iz pothlađenih rastvora (rast u izotermnim uslovima na 455 °C). Pokazalo se da je i u ovom slučaju spori stupanj difuzija u tečnoj fazi.

- Prethodno određivanje je omogućilo da se iz jednačina koje opisuju zavisnost promene debljine sloja od vremena, izračuna vrednost tzv. konstante materijala za ovu epitaksijalnu kombinaciju. Izračunate vrednosti su upoređene sa dostupnim literaturnim podacima i konstatovano je da je slaganje dobro za slojeve koji su rasli primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora, a nešto lošije za slojeve koji su rasli iz pothlađenog rastvora. Pokazano je da je glavni razlog ovog odstupanja nedovoljno precizno poznavanje stepena pothlađenja rastvora u momentu kontakta sa podlogom što je posebno izraženo pri rastu epitaksijalnog sloja u izotermnim uslovima (metod rasta iz pothlađenog rastvora).

- Predložen je metod za određivanje stvarnog pothlađenja u rastvoru na osnovu eksperimentalnih vrednosti debljina epitaksijalnih slojeva koji su rasli iz rastvora istog sastava za različita vremena rasta, primenom metoda hlađenja pothlađenog rastvora.

- Određen je optimalan napon pare žive koji je potrebno obezbediti u sistemu da bi sastav rastvora ostao nepromenjen. Eksperimentalno je potvrđena teorijska pretpostavka da je potrebno da napon pare Hg bude za 7 do 10 °C viši od teorijski proračunatog za rastvor ravnotežnog sastava da bi se sprečila promena sastava rastvora usled isparavanja žive u toku epitaksijalnog rasta.

- Određena je vrednost koeficijenta promene sastava čvrste faze (Hg, Cd)Te sa temperaturom pri epitaksijalnom rastu u neizotermnim uslovima (metod rasta hlađenjem ravnotežnog rastvora i metod rasta hlađenjem pothlađenog rastvora). Utvrđeno je da se sastav čvrste faze menja za 0.25 mol % CdTe po °C primenjenog pothlađenja za temperature rasta u opsegu od 450 °C do 490 °C.

- Postavljen je teorijski model za određivanje profila sastava epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te. Postavljeni model je primenljiv na sva tri metoda rasta epitaksijalnih slojeva: rast hlađenjem pothlađenog rastvora, rast hlađenjem ravnotežnog rastvora i rast u izotermnim uslovima (rast iz pothlađenog rastvora). Pri određivanju profila sastava u epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te, razmatrane su, kao uzroci koji dovode do gradijenta sastava u pravcu rasta, pojava promene sastava čvrste faze koja kristališe u neizotermnim uslovima i interdifuzija na granici podloga (CdTe)/epitaksijalni sloj za vreme rasta. Teorijski postavljen model je i eksperimentalno proveren na osnovu određenog površinskog sastava epitaksijalnih slojeva i na osnovu poređenja eksperimentalne transmisione krive u IC talasnom području i transmisione krive koja je za epitaksijalni sloj sa poznatim profilom sastava (iz postavljenog modela) proračunata. Postavljeni model je testiran i na profilima sastava epitaksijalnih slojeva za koje nam je uspelo da nađemo podatke u literaturi. Slaganja su u svim slučajevima bila dobra što se može smatrati potvrdom valjanosti postavljenog modela za izračunavanje gradijenta sastava u epitaksijalnim slojevima u pravcu rasta.

-U okviru izučavanja epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te razmotrene su i električne karakteristike i morfologija naraslih epitaksijalnih slojeva. Iz praćenja koncentracija nosilaca naelektrisanja za slojeve koji su rasli različitim tehnikama i na različitim temperaturama zapaženo je da postoji konstantno zaprljanje slojeva neidentifikovanim primesama. Nije nam uspelo da tačno utvrdimo fazu procesa epitaksije (sinteza rastvora, priprema podloge, itd) koja je glavni izvor unošenja nekontrolisanog zaprljanja. Utvrđeno je da se epitaksijalni slojevi bolje morfologije dobijaju rastom na podlogama Te(111) orijentacije.

Opšti zaključak ovog dela rada bi bio da je u potpunosti ovladano epitaksijalnim rastom

visokokvalitetnih epitaksijalnih slojeva InSb na kojima je, kao što je i pokazano, moguće uraditi veoma kvalitetne detektore IC zračenja. Nerešen problem pri rastu epitaksijalnih slojeva (Hg, Cd)Te na kojima su izrađivani fotonaponski IC detektora je pojava suviše visokih koncentracija nosilaca naelektrisanja. Ovo je posledica nemogućnosti kontrole vrste i izvora neželjenih primesa u epitaksijalnim slojevima.

Fotonaponski detektori IC zračenja

Na naraslim epitaksijalnim slojevima su urađeni fotonaponski detektori IC zračenja:

- n^+ -p detektorska struktura na InSb, pri čemu je n^+ sloj realizovan epitaksijalnim rastom na podlozi p tipa. Ovo je fotonaponski detektor za talasno područje od 3 do 5 μm .
- p - n detektorska struktura na epitaksijalnom sloju $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.20$) n tipa koji je rastao na izolacionoj podlozi CdTe ili $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ ($z \sim 0.004$). p-n spoj je formiran termičkom difuzijom Au u epitaksijalnom sloju (Hg, Cd)Te. Ovo je fotonaponski IC detektor za talasno područje od 8 do 14 μm .

- Na epitaksijalnim slojevima InSb su urađene vrlo kvalitetne InSb fotodiode čija je detektivnost u talasnom području od 3 do 5 μm ograničena zračenjem pozadine, odnosno rade u tzv. BLIP režimu, $D^*(\lambda_p) = 1.12 \cdot 10^{11} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}\text{W}^{-1}$, pri čemu je vidni ugao 180° . U radu su detaljno razmotrene i strujno-naponska karakteristika realizovanih fotodioda. Prikazana je i eksperimentalno određena spektralna osetljivost ovih fotodioda iz koje se vidi da je diodna osetljivost praktično nezavisna od talasne dužine u talasnom području od $\sim 2.4 \mu\text{m}$ do $\sim 5.0 \mu\text{m}$ za koncentraciju donora u epitaksijalnom sloju od $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ na 77 K. Ovakva zavisnost spektralne osetljivosti od talasne dužine upadnog zračenja je karakteristična za fotodiode sa efektom Moss-Burstein-a, kakve upravo i jesu urađene fotodiode na epitaksijalnim slojevima InSb.

Metod epitaksijalnog rasta iz rastvora se pokazao kao optimalan za realizaciju fotodioda u IC talasnom području od 3 do 5 μm na InSb. Kvalitet realizovanih InSb epitaksijalnih slojeva i mogućnost kontrole njihovih osobina pruža mogućnost da se epitaksijalni slojevi iskoriste ne samo za pojedinačne detektore (koji su razmatrani u ovom radu) već i za realizaciju detektorskih nizova i matrica.

- Fotodiode realizovane na epitaksijalnim slojevima (Hg, Cd)Te za talasno područje od 8 do 14 μm su imale za red veličine manju specifičnu detektivnost od teorijske. Ovo je objašnjeno činjenicom da nam nije uspelo da realizujemo epitaksijalne slojeve sa dovoljno niskom koncentracijom primesa. U našem slučaju električna provodnost epitaksijalnih slojeva je bila određena koncentracijom slučajnih nečistoća, čiji izvor nismo uspeli da kontrolišemo. Drugi razlog nedovoljno dobrog kvaliteta fotodioda je ograničenje postavljeno tehnološkim mogućnostima realizacije p-n spoja (termička difuzija Au). Mogućnost izrade kvalitetnijih fotodioda epitaksijalnim rastom iz tečne faze na ovom materijalu vidimo u rastu heterostruktura tipa: $\text{Hg}_{1-x_1}\text{Cd}_{x_1}\text{Te} / \text{Hg}_{1-x_2}\text{Cd}_{x_2}\text{Te} / \text{CdTe}$, pri čemu je $x_1 > x_2$.

Ostvaren nivo kontrole epitaksijalnog rasta (Hg, Cd)Te slojeva iz Te rastvora pruža mogućnost realizacije i kontrole osobina slojeva pogodnih za daljnju primenu u izradi IC detektora u dugotalasnom IC području (8-14 μm). Da bi se i na epitaksijalnim slojevima ovog materijala izradile kvalitetnije fotodiode potrebno je obezbediti uslove za rast dovoljno čistih epitaksijalnih slojeva. Osim toga, potrebno je formirati p-n spoj nekom drugom tehnologijom, a ne termičkom difuzijom Au. Pogodan izbor bi bio rast navedene heterostrukture u kojoj je jedan od slojeva namerno dopiran u toku epitaksijalnog rasta.

1. Genserg Zh: *Infrakrasnaya termografiya: osnovnye osnovnye prikladnye zadachi* (1988). Mir, Moskva (1988).

2. *Handbook of infrared technology*, editor W. L. Wolfe, Office of Naval Research, Department of the Navy, Washington, D. C. (1965).

3. T. Tsuruta, W. S. Introduction to optical fiber communication systems, John Wiley and Sons, New York (1983).

4. Besso M. J., R. E. Harris: A potpourri of infrared detector applications, *Lasers and Optics*, december (1988) pp. 235-237.

5. Morren P. D., E. E. J. King: Photoconductive Indium Antimonide detectors, *Applied Optics*, 4 (1960) pp. 659-663.

6. Miyao W: High sensitivity InSb infrared detectors, *Toshiba Review*, No. 96, mar-apr, (1975) pp. 29-33.

7. Wei C. Y., K. L. Wang, E. A. Toft, J. M. Swab, M. D. Gibbons, W. E. Davern, D. M. Brown: Technology development for InSb infrared imagers, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) pp. 170-175.

8. Taom R. D., T. L. Koch, J. D. Langan, W. J. Parrish: A fully monolithic InSb infrared CCD array, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) pp. 160-170.

9. Davis R. M., M. Salcido, J. T. Wimmers: Elevated Temperature operation of InSb linear arrays with low power integral mechanical coolers, *SPIE vol. 977, Infrared technology XIV* (1988) pp. 9-14.

10. Parrish W. J., J. D. Blackwell, G. T. Kincaid, R. C. Paulson: Low-cost high performance InSb 256-256 infrared camera, *SPIE vol. 1540, Infrared technology XVII* (1991) pp. 174-284.

11. Wimmers J. T., R. M. Davis, C. A. Niblock, D. S. Smith: **V Literatura** Infrared detectors at Cincinnati Electronics Detectors & Microcircuit Devices Laboratories (1992).

12. Wollarb R., A. Bauer, M. Bruder, J. Wendler, J. Ziegler, H. Mauer: Photovoltaic Hg_{1-x}Cd_xTe detectors for 12 μm application, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7, June 1990, London, pp. 30-35.

13. Boker I. M., G. J. Crimes, C. K. Ard, M. D. Janner, J. E. Parsons, R. A. Ballantine, C. T. Elliot: Hybrid CdHgTe-silicon infrared focal plane arrays, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7, June 1990; London, pp. 78-87.

V Literatura

1. Gossorg Zh: *Infrakrasnaya termografya: osnovy, tehnika, primeneniye*, perevod s francuzskogo, Mir, Moskva (1988).
2. *Handbook of military infrared technology*, editor W. L. Wolf, Office of Naval Research, Department of the Navy, Washington, D. C. (1965).
3. Jones W. B: *Introduction to optical fiber communication systems*, Halt, Rinehart and Winston, Inc, New York (1988).
4. Resso M. J, R. E. Harris: A potpourri of infrared detector applications, *Lasers and Optronics*, december (1988) pp. 235-237.
5. Morten F. D, R. E. J. King: Photoconductive Indium Antimonide detectors, *Applied Optics*, 4 (1960) pp. 659-663.
6. Miyao W: High dectectivity InSb infrared detectors, *Toshiba Review*, No. 96, mar- apr, (1975) pp. 29-33.
7. Wei C. Y, K. L. Wang, E. A. Toft, J. M. Swab, M. D. Gibbons, W. E. Davern, D. M. Brown: Technology development for InSb infrared imagers, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) pp. 170-175.
8. Thom R. D, T. L. Koch, J. D. Langan, W. J. Parrish: A fully monolithic InSb infrared CCD array, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) pp. 160-170.
9. Davis R. M, M. Salcido, J. T. Wimmers: Elevated Temperature operation of InSb linear arrays with low power integral mechanical coolers, *SPIE vol. 977. Infrared technology*, XIV (1988) pp. 9-14.
10. Parrish W. J, J. D. Blackwell, G. T. Kincaid, R. C. Paulson: Low-cost high performance InSb 256-256 infrared camera, *SPIE vol. 1540. Infrared technology*, XVII (1991) pp. 174-284.
11. Wimmers J. T, R. M. Davis, C. A. Niblock, D. S. Smith: Indium Antimonide at Cincinnati Electronics Detectors & Microcircuit Devices Laboratories (1992).
12. Wollarb R, A. Bauer, M. Bruder, J. Wendler, J. Ziegler, H. Maier: Photovoltaic $Hg_{1-x}Cd_xTe$ detectors for 12 μm application, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7. June 1990, London, pp. 30-35.
13. Boker I. M, G. J. Crimes, C. K. Ard, M. D. Jenner, J. E. Parsons, R. A. Ballingall, C. T. Elliot: Hybrid CdHgTe-silicon infrared focal plane arrays, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7. June 1990, London, pp. 78-87.

14. Pultz G. N, W. Peter, E. E. Norton, M. B. Reine: Growth and characterization of p-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11-8 μm applications, *J. Vac. Sci. Technol*, 139 (1991) pp. 1724-1730.
15. Kozlowski L. J, P. B. Bailey, D. E. Cooper, K. Varal, E. R. Gertner, W. E. Tennat: Large storing IRFPA's of HgCdTe on alternative substrates, *SPIE vol. 1540. Infrared Technology*, XVII (1991) pp. 250-261.
16. Smith L. M, C. F. Byrne, D. Patel, P. Knowles, J Thompson, G. T. Jenkin, T. Ngyyen Day, A. Durand, M. Bourdillot: The growth of HgCdTe on GaAs and fabrication of high quality photodiodes, *J. Vac. Sci. Technol*, A8 (1990) pp. 1078-1096.
17. Destefanis G. L: HgCdTe infrared diode arrays, *Semicon. Sci. Technol*, 6 (1991) pp. C88-C91.
18. Sze S. M: *Physics of Semiconductor Devices*, second edition, John Willey & Sons, New York (1981).
19. Wilson J, J. F. B. Hawkes: *Optoelectronics-An introduction*, Prentice-Hall International Inc, New York (1983).
20. Rogalski A, J. Piotrowski: Intrinsic infrared detectors, *Prog. Quant. Electr*, 12 (1988) pp. 87-289.
21. Charlton D. E: Recent developments in cadmium mercury telluride infrared detectors, *J. Cryst. Growth*, 59, (1982) pp. 98-110.
22. Neudeck G. W: *The PN junction diode, Modular series on solid state devices*, Neudeck G. W, R. F. Pierret, editors, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1983).
23. Scribner D. A, M. R. Kruer, J. M. Killiany: Infrared focal plane array technology, *Proceedings of the IEEE*, 79 (1991) pp. 66-85.
24. Rogalski A: Analysis of the R_0A product in n^+p $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ photodiodes, *Infrared Physics*, 28 (1988) pp. 139-153.
25. Fowler A. M: Infrared focal planes uncover hidden objects in outer space, *Laser Focus World*, march (1992) pp. 123-130.
26. Balcerak R: Infrared material requirements for the next generation of systems, *Semicond. Sci. Technol*, 6 (1991) pp. C1-C5.
27. Belcerak R, J. F. Gibson, W. A. Gutierrez, J. H. Pollard: Evolution of a new semiconductor product: Mercury cadmium telluride focal plane arrays, *Optical Engineering*, 26 (1987) pp. 191-200.

27. Schmit J. L: Development of HgCdTe for LWIR imagers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 90 (1987) pp. 27-37.
28. Schmit J. L: Growth, Properties and applications of HgCdTe, *J. Cryst. Growth*, 65 (1983) pp. 249-261.
29. Jost S. R, V. F. Meikleham, T. H. Myers: InSb: A key material for IR detector applications, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 90 (1987) pp. 429-435.
30. Nemirovsky Y, G. Bakir: Passivation of mercury cadmium telluride surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.*, 7 (1989) pp. 450-459.
31. Sharma B. L: Inorganic dielectric films for III-V compounds, *Solid State Technology*, part I, february (1978) pp. 53-78; part II, april (1978) pp. 122-126.
32. Kruse P. W: Indium antimonide photoconductive and photoelectromagnetic detectors, *Semiconductors and Semimetals*, ed. R. K. Wilardson and C. A. Beer, vol. 5, Academic Press, New York (1970).
33. Nishitani K, K. Nagahama, T. Murotany: Experimentaly reproducibile zinc diffusion into InSb and its application to infrared detector array, *J. Electron. Materials*, 12 (1983) pp. 125-141.
34. Tu S. L, K. F. Huang, S. J. Yang: Anomalous diffusion of Cd in InSb, *Jap. J. Appl. Physics*, 29 (1990) pp. 463-467.
35. Tuck B: Mechanisms of atomic diffusion in the III-V semiconductors, *Journal of Physics D (Applied Physics)*, 18 (1985) pp. 557-583.
36. Hurwitz C. E, J. P. Donnelley: Planar InSb photodiodes fabricated by Be and Mg ion implantation, *Solid St. Elect.*, 18 (1975) pp. 753-756.
37. Wei C-Y, K. L. Wang, E. A. Taft, J. M. Swab, M. D. Gibbons, W. E. Dawern, D. M. Brown: Technology development for InSb infrared imagers, *IEEE Tans. Electr. Dev.*, ED-27 (1980) pp. 170-175.
38. Svetski proizvođači fotonaponskih InSb IC detektora:
- Cincinnati Electronics, Mason, Ohio, USA.
 - Société Anonyme de Télécommunications, Paris, France.
 - Santa Barbara Research Center, Goleta California, USA.
 - Belov Technology Co. , Inc. , New Brunswick, NJ, USA.
 - EDO Corporation (Barnes Engineering Division), Shelton, CT, USA.
 - Infrared Laboratories, Inc. , Tucson, Arizona, USA.
 - Hamamatsu Photonics K. K. , Hamamatsu City, Japan.
39. Moss T. S: The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proc. Phys. Soc.*, B67 (1954) pp. 775-782.

40. Burstein E: Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev*, 93 (1954) pp.632- 637.
41. Kosogov O. V, M. A. Maramzina: Fotodiody sa fil' triruyushchim n sloem, *FTP*, 3 (1969) ss. 1736-1739.
42. Kosogov O. V, L. S. Perevyazkin: Élektricheskie svoïstva épitaksial'nykh n⁺-p perekhodov v antimonide indiya, *FTP*, 4 (1970) ss.1611-1614.
43. Miyao W, M. Ohyama: High detectivity InSb infrared detectors, *Toshiba Review*, No. 96 (1975) pp. 29-33.
44. Kanzaki K, A. Yahata, W. Miyao: Properties of InSb photodiodes fabricated by liquid phase epitaxy, *Jap. J. Appl. Physics*, 15 (1976) pp. 1329-1334.
45. Djuric Z, B. Livada, V. Jovic, M. Smiljanic, M. Matic, Z. Lazić: Quantum efficiency and responsivity of InSb photodiodes utilizing the Moss- Burstein effect, *Infrared Phys*, 29 (1989) pp. 1-7.
46. Đurić Z, B. Livada, V. Jović, M. Smiljanić, Ž. Lazić: Kvantna efikasnost InSb fotodioda sa Moss-Bursteinovim efektom, *Zbornik radova sa jugoslovenske konferencije MIEL-86*, Beograd, 14-16. maj (1986) ss. 104-115.
47. Đurić Z, V. Jović, M. Matić: Strujno-naponske karakteristike indijum-antimonidnih n⁺-p spojeva formiranih procesom tečne epitaksije, *Zbornik radova sa jugoslovenske konferencije MIEL-86*, Beograd, 14-16. maj (198) ss. 79-90.
48. Livada B: *Uticao Mos-Burštajnovog efekta na neke parametre InSb n⁺-p fotodioda*, magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, ET Fakultet, Beograd (1990).
49. Livada B: Elektrofizičke karakteristike indijum antimonida: Upotreba za projektovanje detektora na temperaturi tečnog azota, *Informacija MIDEM*, 21 (1991) ss. 3-10.
50. Livada B: Uticaj epitaksijalnog sloja i materijala podloge na karakteristike InSb n⁺-p fotodioda, *Naučno-tehnički PREGLED*, XLII (1992) ss. 12-19.
51. Volkov A. S, V. V. Galavanov, Z. A. Saimkulov: Rastvorimost' i koéfficient raspredeleniya Te i Se v épitaksial'nikh sloyakh InSb, *Neorganicheskie materialy*, VIII (1972) pp. 2033-2034.
52. Nemirovsky Y, G. Bahir: Passivation of mercury cadmium telluride surfaces, *J. Vac. Sci. Technol*, A7 (1989) pp. 450-459.
53. Yarbrough D. W: Status of diffusion data in binary compound semiconductors, *Solid State Technology*, nov. (1968) pp. 23-31.
54. Korwin-Pawlowski M. L: *A study of indium antimonide device technology*, Ph. Thesis, The university of Waterloo (1973) Canada.

55. Rekalova G. I. i dr: Diffuziya tellura v InSb, *FTP*, 5 (1971) pp. 158-160.
56. Rekalova G. I. i dr: Diffuziya selena v InSb, *FTP*, 2 (1968) pp. 1744-1747.
57. *Handbook of electronic materials*, vol. 2, *III-V Semiconducting compounds*, editor. M. Neuberger, IFI / Plenum, New York (1971).
58. *Fiziko- khemicheskie svoïstva poluprovodnikovikh veshchestv*, spravochnik, izdatel'stvo "Nauka" Moskva (1979).
59. Willardson R. K, A. C. Beer (eds.): *Mercury cadmium telluride*, in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 18 (1981) Academic Press, New York.
60. Dornhaus R, G. Nimitz: *The properties and applications of the Hg_{1-x}Cd_xTe alloy system*, in *Narrow-Gap Semiconductors*, pp. 119-286. (1983) Springer-Verlag, Berlin.
61. *Proceedings of the U. S. Workshops on the Physics and Chemistry of Mercury Cadmium Telluride*, objavljuje se u časopisu *J. Vac. Sci. Technol.* Prvi je objavljen 1983. god, a od 1985. god. savetovanje se održava i zbornik objavljuje svake godine.
- Proceedings of the NATO workshop on the Narrow Gap II-VI Semiconductors*, objavljen u *Semicond. Sci. Technol.*, 6 (1991).
62. Gertner E. R: Epitaxial mercury cadmium telluride, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15 (1985) pp. 303-328.
63. Herman M. A, M. Pessa: Hg_{1-x}Cd_xTe - Hg_{1-y}Cd_yTe (0≤x, y≤1) heterostrucures: Properties, epitaxy, and applications, *J. Appl. Phys.*, 57 (1985) pp. 2671-2694.
64. Reynolds R. A: The II-VI compounds: 30 years of history and the potential for the next 30 years, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (1989) pp. 269- 270.
65. Hansen G. L, J. L. Schmit, T. N. Casselman: Energy gap versus alloy composition and temperature in Hg_{1-x}Cd_xTe, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) pp. 7099-7101.
66. Berchenko N. N, V. E. Krevs, V. G. Sredin: *Poluprovodnikovye tverdye rastvory i ih primenenie: spravochnye tablicy*, Voennoe izdatel'stvo Ministerstva obrony SSSR, Moskva (1982).
67. Balcerak R: Infrared material requirements for the next generation of systems, *Semicond. Sci. Technol.*, 6 (1991) pp. C1-C5.
68. Esaki Leo: Semiconductor Superlattices and quantum wells, *ICPS*, (1984) pp.473- 483.
69. Kurtz S. R, R. M. Biefeld, T. E. Zipperian: MOCVD- grown strained- layer superlattice infrared detectors with photoresponse ≥ 10μm, *Semicond. Sci. Technol.*, 5 (1990) pp. S24-S26.

70. Osbourn G. C: Design of III-V quantum well structures for long-wavelength detector application, *Semicond. Sci. Technol*, 5 (1990) pp. S5-S11.
71. O'Reily E. P: Valence band engineering in strained-layer structures, *Semicond. Sci. Technol*, 4 (1989) pp. 121-137.
72. Elliot C. T: Future infrared detector technology, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7. June (1990) London, pp. 61-68.
73. Baker I. M, G. J. Crimes, C. K. Ard, M. D. Jenner, J. E. Parrsons: Hybrid CdHgTe-silicon infrared focal plane arrays, *ibid*, pp. 78-87.
74. Bagai R. K, W. N. Borle: Asymmetrical Bridgman growth technique for larger and better quality mercury cadmium telluride crystals, *J. Cryst. Growth*, 94 (1989) pp. 561-564.
75. Capper P, J.J. Gosney, C. L. Jones, I. Kenworthy: Bridgman growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ using ACRT, *J. Electron. Mater*, 15 (1986) pp. 371-376.
76. Cu C-H, G. L. E. Peny, F. R. Szofran, S. L. Lehorcky: Compositional redistribution during casting of $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ alloys, *J. Cryst. Growth*, 91 (1988) pp. 20-26.
77. Zanio K: *Cadmium Telluride*, in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 13, Academic Press, New York (1978).
78. Chakraborty P. K: A study of the effect of interband tunneling current on the R_0A product of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ photodiodes, *Solid- State Electronics*, 34 (1991) pp. 665-666.
79. Grupa autora iz IHTM-CMTM-a iz Beograda:
Istraživanje detektora za termoviziju:
Zadatak A: Istraživanje dobijanja polaznih materijala za detektore: monokristala (Hg, Cd)Te i epitaksijalnih monokristalnih slojeva (Hg, Cd)Te, id. br. 3300 21020_3468-6344616, VTI, Beograd (1991).
Zadatak C: Istraživanje tehnoloških postupaka izrade različitih tipova fotoosetljivih elemenata na (Hg, Cd)Te, izrada i asembliranje detektora, id. br. 3300 21020_3468-6344618, VTI, Beograd (1991).
80. Longo D, J. L. Schmit: *Mercury-cadmium telluride and closely related alloys*, in *Semiconductors and semimetals*, vol. 5, *Infrared detectors*, ed. R. K. Willardson, Academic Press, New York, (1970).
81. Wang C. C: Mercury cadmium telluride junctions grown by liquid phase epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol*, B9 (1991) pp. 1740-1745.
82. Pultz G. N, Peter W. Norton, E. Eric Krueger, M. B. Reine: Growth and characterization of P-on-n liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11-18 μm application, *J. Vac. Sci. Technol*, B9 (1991) pp. 1724-1730.

83. Pashley D. W: *A historical review of epitaxy*, u: *Epitaxial growth, part A*, edited by J. W. Matthews, Academic Press, New York (1975)
84. Royer L, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cryst*, 51 (1928) pp. 7.
85. Nelson H: Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes, *RCA Rev*, Dec. (1963) pp. 603-615.
86. Ichert L, H. G. Schneider: *Wachstum einkristalliner Schichten, Physicalisch-chemische Grundlagen der Epitaxie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983).
87. Deitch R. H: *Molten metal solution growth*, u: *Crystal growth, International series of monographs on the science of the solid state*, vol. 6, edited by B. R. Pamplin, Pergamon Press Ltd, London (1975).
88. Dawson L. R: *Liquid Phase Epitaxy*, u: *Progress in solid state chemistry*, vol. 7, co-editors: H. Reiss, J. O. McCaldin, Pergamon Press, New York (1972).
89. Foxon C. T, B. A. Joyce: *Growth of thin films and heterostructures of III-V compounds by molecular beam epitaxy*, u: *Growth and characterisation of semiconductors*, edited by R. A. Stradling, P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol, England (1990), pp. 35-64.
90. Sakaki. H: *Molecular beam epitaxy*, u: *Materials processing: theory and practice*, vol. 7. , series ed. F. F. Y. Wang, *III-V semiconductor materials and devices*, editor R. J. Malik, North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V, Amsterdam, The Netherlands (1989).
91. John P: *Chemical vapour deposition*, u: *The chemistry of the semiconductors industry*, eds. J. S. Moss, A. Ledwith, Blackie & Son Limited, Glasgow (1987) pp. 98-125.
92. Stringfellow G. B: *Organometallic vapor phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press, Inc, New York (1989).
93. Metalorganic vapour phase epitaxy: Selected workshop topics, *Prog. Cryst. Growth*, 19 (1989).
94. Davis G. J, D. A. Andrews: Metal-organic molecular beam epitaxy, *Chemtronics*, 3 (1988) pp. 3-16.
95. Irvine S. J. C, J. B. Mullin: Photo-epitaxy of narrow band gap II-VI materials-the way ahead, *Chemtronics*, 2 (1987) pp. 54-61.
96. Pashley D. W: *The basics of epitaxy*, u: *Growth and characterisation of semiconductors*, edited by R. A. Stradling, P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol, England (1990) pp. 1-16.
97. *Образование кристаллов, Современная кристаллография*, том третий, редакционная коллегия: B. K. Vainšteĭn, A. A. Chernov i L. A. Shuvalov, Nauka, Moskva (1980).

98. Ufimcev V. B, R. A. Akchurin: *Fiziko-khimicheskie osnovy zhidkofaznoï épitaksii*, Metallurgiya, Moskva (1983).
99. Olsen G. Kh, M. Éttenberg: *Osobennosti polucheniya geteroépitaksial'nyh struktur tipa $A^{III}B^V$, u Rost kristallov, Teoriya rosta i metody vyrashchivaniya kristallov*, vypusk 2, pod. red. K. Gudmana, perevod s angliiskogo, Mir, Moskva (1981).
100. Biefeld R. M, J. R. Wendt, S. R. Kurtz: Improving the performance of InAsSb/InSb infra-red detectors grown by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, 107 (1991) pp. 836-839.
101. Kuo C. P, S. K. Vong, R. M. Cohen, G. B. Stringfellow: Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors, *J. Appl. Phys*, 57 (1985) pp. 5428-5432.
102. Nuese C. J: *Materials design for semiconductor devices*, in: *Crystal Growth: A tutorial approach*, eds, eds: W. Bardsley, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, North-Holland Publishing Company (1979) pp. 353-401.
103. Hilsum K, A. Rouz-Ins: *Poluprovodniki tipa $A^{III}B^V$* , perevod s angliiskogo, Izdatel'stvo Inostrannoï literatury, Moskva (1963).
104. Gatos C. H: *Etching phenomena and the study of dislocations*, in: *Crystal growth and characterisation*, Proceedings of the ISSCG-2 Springschool, Japan, 1974. , editors: R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975.
105. Fewster R. F, S. Cole, A. F. W. Wiloughby, M. Brown: Crystallgraphic polarity and chemical etching of $Hg_{1-x}Cd_xTe$, *J. Appl. Phys*, 52 (1981) pp. 4568-4571.
106. Brown P. D, K. Durose, G. J. Russell, J. Woods: The absolute determination of CdTe crystal polarity, *J. Cryst. Growth*, 101 (1990) pp. 211-215.
107. Dewald F. Y: The kinetics and mechanisms of formation of anode films on single crystal InSb, *J. Electrochem. Soc*, 104 (1957) pp. 244-249.
108. Larabee B. G: The contamination of semiconductor surface, *J. Electrochem. Soc*, 108 (1961) pp. 1130-1139.
109. Pough N. E, L. E. Sammels: Damage layers in abraded {111} surfaces of InSb, *J. Appl. Phys*, 35 (1964) pp. 1966-1972.
110. Hulme F. K, J. B. Mulline: Indium antimonide-a review of its preparation, properties and devices applications, *Solid-State Electronics*, 5 (1962) pp. 211-278.
111. Barber H. D, E. L. Heasell: Polarity effect in InSb alloyed p-n junctions, *J. Appl. Phys*, 36 (1965) pp. 176-177.

112. Chiang C. D, T. B. Wu: Low temperature LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Te-rich solutions and its effects, *J. Cryst. Growth*, 94 (1989) pp. 499-506.
113. Mahajan S: Growth- and processing-induced defects in semiconductors, *Progress in Materials Science*, (1989) pp. 1-85.
114. Kressel H: *The effect of crystal defects on optoelectronic devices*, in: *Semiconductors and semimetals*, R. K. Willardson, A. C. Beer, eds. , vol. 16, Academic Press, Inc, New York (1981)
115. Schmit J. L: Metal-organic chemical vapor deposition of hybrid substrates for HgCdTe, *J. Vac. Sci. Technol*, 4 (1986) pp. 2141-2149.
116. Petroff P. M: Defects in III-V compound semiconductors, in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 22, *Lightwave Communications and technology*, vol. ed. W. T. Tsang, Academic Press, Inc, Orlando (1985) pp.379-403.
117. Taraskima K: Growth of highly-homogeneous InSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 60 (1982) pp. 363-368.
118. Booyens H, J. H. Basson: On the optimal choice of substrate for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers, *phys. stat. sol. (a)*, 85 (1984) pp. 449-454.
119. Szilagyi A, M. N. Grimbergen: Misfit and threading dislocations in HgCdTe epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol*, A4 (1986) pp. 2200-2204.
120. Szilagyi A, M. N. Grimbergen: Consequence of misfit and threading dislocations on PV design, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 912-916.
121. Mullin J. B, B. W. Strangan: The melt- growth and characterisation of cadmium telluride, *Rev. Phys. Appl*, 12 (1977) pp. 105-115.
122. Lay K. Y, D. Nickolas, S. McDevitt, B. E. Dean, C. J. Johnson: High quality, single crystal CdTe grown by a modified horizontal Bridgman technique, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 118-126.
123. Astles M. G, H. Hill, G. Blackmore, S. Courtney, N. Shaw: The source and behaviour of impurities in LPE-grown (Cd, Hg)Te layers on CdTe substrates, *J. Cryst. Growth*, 91 (1988) pp. 1-10.
124. Capper P: A review of impurity behaviour in bulk and epitaxial $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Vac. Sci. Technol*, B9 (1991) pp. 1668-1681.
125. Gertner E. R, W. E. Tennant, J. D. Blackwell, J. P. Rode: HgCdTe on sapphire-a new approach to infrared detector arrays, *J. Cryst. Growth*, 72 (1985) pp. 462-467.

126. Tanaka A, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki: Zinc and selenium co-doped CdTe substrates lattice matched to HgCdTe, *J. Cryst. Growth*, 94 (1989) pp. 166-170.
127. Bevan M. J. , N. J. Doyle, D. Snyder: A comparison of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ MOCVD films on lattice-matched (CdZn)Te and Cd(TeSe) substrates, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990) pp. 785-792.
128. Takigawa H, M. Yoshikawa, T. Maekawa: Dislocations in HgCdTe-CdTe and HgCdTe-CdZnTe heterojunctions, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 446-451.
129. Johnston S, E. R. Blazejewski, J. Baja, J. S. Chen, L. Bubulac, G. Williams: Low-temperature growth of midwavelength infrared liquid phase epitaxy HgCdTe on sapphire, *J. Vac. Sci. Technol*, B9 (1991) pp. 1661-1666.
130. Baker I. M, G. J. Crimes, C. K. Ard, M. D. Jenner, J. E. Persons: Hybrid HgCdTe-silicon infrared focal plane arrays, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7. June (1990), London, pp. 78-87.
131. Tennant W. E, L. J. Kozlowski, L. O. Bubulac, E. R. Gertner, K. Vural: Advanced materials techniques for large HgCdTe focal plane arrays, *Proceedings of Fourth International Conference on Advanced Infrared Detectors and Systems*, 5-7. June (1990), London, pp. 15-19.
132. Mühlberg M, P. Rudolph, G. Genzel, B. Wermue, U. Becker: Crystalline and chemical quality of CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by Bridgman method - in low temperature gradients, *J. Cryst. Growth*, 101 (1990) pp. 275-280.
133. Bruder M, H-J. Schwarz, R. Schmit, H. Maier, M-O. Möller: Vertical Bridgman growth of $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ and characterisation of substrates for use in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 101 (1990) pp. 266-269.
134. Guergouri K, R. Tribulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing: Solution hardening and dislocation density reduction in CdTe crystals by Zn additions, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 61-65.
135. Giess E. A, R. Ghez: *Preparation of single crystal films*, u *Epitaxial growth, part A*, edited by J. W. Matthews, Academic Press, New York (1975).
136. Kuroda T: Growth of a crystal surface with non-uniformity in supersaturation due to laminar flow of solution along the surface, *J. Cryst. Growth*, 71 (1985) pp. 84-94.
137. Crossly I, M. B. Small: Computer simulation of liquid phase epitaxy of GaAs in Ga solution, *J. Cryst. Growth*, 11 (1971) pp. 157-165.
138. Traeger G, E. Kuphal, K-H. Zshauer: Diffusion-limited LPE growth of mixed crystals: application to $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ on InP, *J. Cryst. Growth*, 88 (1988) pp. 204-215.
139. Cheng C-H, K-L. Hsueh, C. W. Yang, C. Lien: Simulation of III-V ternary compound semiconductor material growth by LPE technique, *Chemtronics*, 3 (1988) pp.

140. Small M. B, R. Ghez: Growth and dissolution kinetics of III-V heterostructures formed by LPE, *J. Appl. Phys*, 50 (1979) pp. 5322-5330.
141. Isozumi S, Y. Komatsu, N. Okazaki, S. Koyama K. Kotani: Dependence of $Ga_{1-x}Al_xAs$ LPE layer thickness on solution composition, *J. Cryst. Growth*, 41 (1977) pp. 166-171.
142. Moon R. L, J. Kinoshita: Comparison of theory and experiment for GaAs and GaAs alloys, *J. Cryst. Growth*, 21 (1974) pp. 149-154.
143. Small M. B, J. F. Barnes: The distribution of solvent in an unstirred melt under the conditions of crystal growth by liquid phase epitaxy and its effect on the rate of growth, *J. Cryst. Growth*, 5 (1965) pp. 9-12.
144. Mitsuhashi T: Phenomenological theory on liquid phase epitaxy, *Jap. J. Appl. Phys*, 9 (1970) pp. 90-94.
145. Longo S. I, J. M. Ballantyne, L. F. Eastman: Steady-state LPE growth of GaAs, *J. Cryst. Growth*, 26 (1974) pp. 13-18.
146. Irvine S. J. C, J. Bajaj: In situ characterization techniques for monitoring and control of VPE growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$, *Semicond. Sci. Technol.*, 8 (1993) pp. 860-871.
147. Hsieh J. J: *Liquid phase epitaxy*, in *Handbook on semiconductors*, edited by T. S. Moss, vol. 3, edited by S. P. Keller, North-Holland Publ. Co, New York (1980).
148. Bolkhovityanov Yu. B: The peculiarities of isothermal contact of liquid and solid phase during the LPE of A^3B^5 compounds, *J. Cryst. Growth*, 55 (1981) pp. 591-598.
149. Minden H. T: Constitutional supercooling in GaAs liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 6 (1970) pp. 228-232.
150. Sangster R, *Compound semiconductors*, vol. 1. edited by R. K. Willardson and H. L. Goering, Reinhold, New York (1962).
151. Pak K, T. Nishinaga, S. Uchiyama: Surface morphology of LPE grown InP, *Jap. J. Appl. Phys*, 16 (1977) pp. 949-956.
152. Nishinaga T, K. Pak, S. Uchiyama: Studies of LPE ripple based on morphological stability theory, *J. Cryst. Growth*, 43 (1978) pp. 85-92.
153. Tanahashi T, K. Akita: The effect of impurities and cooling rates on the surface morphology of LPE grown InP, *J. Cryst. Growth*, 57 (1982) pp. 499-506.
154. Benz K-W, E. Bauser: *Growth of binary III-V semiconductors from metallic solutions*, in *Crystals, Growth, Properties and applications, III-V semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1980).

155. Suh S. H, D. A. Stevenson: Cooling rate dependance of the morphology of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ liquid phase epitaxial layers, *J. Vac. Sci. Technol*, A6 (1988) pp. 1-4.
156. Saugh S. P, L. M. Rinn, R. E. Nicholis: Liquid phase epitaxial growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from semi-infinite Hg-rich melt, *J. Cryst. Growth*, 88 (1988) pp. 107-117.
157. Chiang C. D, T. B. Wu: Low temperature LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Te-rich solution and its effect, *J. Cryst. Growth*, 94 (1989) pp. 499-506.
158. Rode D. L: Surface dislocation theory of reconstructed crystals: VPE GaAs, *Phys. Status Solidi*, 32a (1975) pp. 425-434.
159. Chen L. P, J. J. Luo, T. H. Liu, S. P. Yang, Y. M. Pang, S. J. Yang: Ion beam etching for InSb photovoltaic detector applications, *Jpn. J. Appl. Phys*, 31 (1992) pp. L813- L815.
160. Talasek R. T, A. J. Syllaios: Reaction kinetics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te} / \text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, *J. Electrochem. Soc*, 132 (1985) pp. 656-659.
161. Rotter S, U. Lachish, U. El-Hanany: Substrate preparation by contacless mechano-chemical polish, *J. Cryst. Growth*, 73 (1985) pp. 187-189.
162. Bowers J. E, J. L. Schmit, C. L. Speerchneider, R. B. Maciolek: Comparision of HgCdTe LPE layer growth from Te-, Hg-, and HgTe-rich solutions, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-27 (1980) pp. 24-28.
163. Tung T, M. H. Stevens, P. E. Herning: Liquid phase epitaxy of HgCdTe from Te solution: a route to infrared detector structure, *Mat. Res. Symp. Proc*, vol. 90, 1987 Materials Research Society, pp. 321-356.
164. Tung T: Infinite-melt vertical liquid-phase epitaxy of HgCdTe from Te solution: status and prospects, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 161-172.
165. Rein M. B, K. R. Maschhoff, S. P. Tobin, P. W. Norton, J. A. Mroczkowski, E. E. Krueger: The impact of characterization techniques on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ infrared detector technology, *Semicond. Sci. Technol*, 8 (1993) pp. 788-804.
166. Gertner E. R: Liquid phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Te solutions: A route to IR detector structures, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. vol. 90, 1987 Materials Research Society, pp. 357-366.
167. Castro C. A, J. H. Tregilgas: Recent development in HgCdTe and HgZnTe growth from Te solutions, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 138-145.
168. Pellicciari B: State of the art of LPE HgCdTe at LIR, *J. Cryst. Growth*, 86 (1988) pp. 146-160.

169. Brice J. C, P. Capper, B. C. Easton, J. L. Page, P. A. C. Whiffin: Growth and characterisation of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ grown by LPE using a novel sliding boat, *Semicond. Sci. Technol*, 2 (1987) pp. 710-715.
170. Nemirowsky Y, S. Margalit, E. Finkman, Y. Shacham-Diamand, I. Kidron: Growth and properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers, *J. Electronic Materials*, 11 (1982) pp. 133-153.
171. Nagahama K, R. Ohkata, K. Nishitani, T. Murotani: LPE growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ using conventional slider boat and effects of annealing on properties of the epilayers, *J. Electronic Materials*, 13 (1984) pp. 67-80.
172. Wang C. C, S. H. Shin, M. Chu, M. Lanir, A. H. B. Vandervwyck: Liquid phase growth of HgCdTe epitaxial layers, *J. Electrochem. Soc*, 127 (1980) pp. 175-179.
173. Mroczkowski J. A, H. R. Vydyanath: Liquid phase epitaxial growth of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Te}$ from tellurium-rich solutions using a closed tube tipping technique, *J. Electrochem. Soc*, 128 (1981) pp. 655-661.
174. Djurić Z, V. Jović, Z. Djinović, M. Popović, R. Roknić, Z. Jakšić: Some peculiarities of $(\text{Hg}, \text{Cd}) \text{Te}$ liquid-phase epitaxial growth in a semi closed, two-zone system, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2 (1991) pp. 63-71.
175. Greene P. D: *Liquid phase epitaxy of III-V compounds*, from: *The chemistry of the semiconductor industry*, edited by S. J. Moss and A. Ledwith, Blackie & Son Limited, Glasgow (1987) pp. 157-174.
176. Stringfellow G. B: *LPE of III-V semiconductor*, from: *A crystal growth: A tutorial approach*, W. Bardsley, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, North-Holland Publishing Company (1979) pp. 217-239.
177. Dapkus P. D: A critical comparison of MOCVD and MBE heterojunction devices, *J. Cryst. Growth*, 68 (1984) pp. 345-355.
178. Bartlett B. A, P. Capper, J. E. Harris, M. J. T. Quelch: Factors affecting the electrical characteristics of cadmium , mercury telluride crystals, *J. Cryst. Growth*, 49 (1980) pp. 600-606.
179. Jones C. L, M. J. T. Quelch, P. Capper, J. J. Gosney: Effects of annealing on the electrical properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Appl. Phys*, 53 (1982) pp. 9080-9092.
180. *Properties of Mercury Cadmium Telluride*, eds. J. Brice and P. Capper, *EMIS Datareviewes series*, no. 3, The Institute of Electrical Engineers, Unwin Brothers, Surrey, England (1987).
181. Kenneth Denbigh: *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, London (1971).

182. Panish M. B, M. Ilegems: *Phase equilibria in ternary III-V systems*, in: *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 7, eds. Reiss H., J. O. McCaldin, Pergamon Press (1972) pp. 39-84.
183. Aselage T, K-M. Chang, T. J. Anderson: Coupling of the phase diagram and thermochemistry in the Ga-Sb and In-Sb systems, *CALPHAD*, 9 (1985) pp. 227-256.
184. Sharma R. C, T. L. Ngai, Y. Chang: Thermodynamic analysis and phase equilibria calculations for the In-Sb and Ga-Sb systems, *J. Electron. Materials*, 16 (1987) pp.307-315.
185. Anderson T. J, L. F. Donaghey: Solid-State electrochemical study of In-Sb liquid alloy, *J. Electrochem. Soc*, 113 (1984) pp. 3006-3014.
186. Hall R. N: Solubility of III-V compound semiconductors in column III-liquids, *J. Electrochem.Soc*, 110 (1963) pp. 385-388.
187. DeWinter J. C, M. A. Pollack: Liquidus measurements of In-rich In-Sb solutions in the 300-525 °C range, *J. Appl. Phys*, 63 (1988) pp. 4774-4775.
188. Chatterij D, J. V. Smith: The activity of In in liquid In-Sb alloys, *J. Electrochem. Soc*, 120 (1973) pp. 770-772.
189. Wagner C: Thermodynamics of phase diagrams of binary systems involving compounds, *Acta Metallurgica*, 6 (1958) pp. 309-319.
190. Vieland L. J: Phase equilibria of III-V compounds, *Acta Metallurgica*, 11 (1963) pp. 137-142.
191. Brice J. C: *Crystal Growth Processes*, Blackie & Son Ltd. , Glasgow, 1986.
192. Brice J. C: A numerical description of the Cd-Hg-Te phase diagram, *Prog. Crystal Growth and charact*, 13 (1986) pp. 39-61.
193. Brebrick R. F, C-H. Su, P-K. Liao: *Associated solution model for Ga-In-Sb and Hg-Cd-Te*, in *Semiconductors and semimetals*, vol. 19, eds. R. K. Willardson, A. C. Beer, Academic press, Inc., New York, 1983, pp.171-253.
194. Brebrick R. F: Stoichiometry invariants for ternary and quaternary solid solutions with two nearly perfect sublattices, *J. Phys. Chem. Slids*, 40 (1979) pp. 177-182.
195. Schwartz J. P, T. Tung, R. F. Brebrick: Partial pressures over HgTe - CdTe solid solutions. I. Calibration experiments and results for 41.6 mole percent CdTe, *J. Electrochem. Soc*, 128 (1981) pp. 438-456.
196. Tung T, L. Golonka, R. F. Brebrick: Partial Pressures over HgTe-CdTe solid solutions. II. Results for 10, 20, and 58 mole percent CdTe, *J. Electrochem. Soc*, 128 (1981) pp. 451-456.

197. Su C-H, P-K. Liao, R. F. Brebrick: Partial Pressures over the pseudobinary solid solution $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}_{(s)}$ for $x = 0.70$ and $x = 0.95$ and over four Te-rich ternary melts, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) pp. 942-949.
198. Brebrick R. F, Y. G. Sha: Some general properties of the liquidus surface of a "pseudobinary" solid solution $(\text{A}_{1-u}\text{B}_u)_{1+\delta}\text{C}_{1+\delta}$, *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (1987) pp. 323-328.
199. Tung T, C-H. Su, P-K. Liao, R. F. Brebrick: Measurement and analysis of the phase diagram and thermodynamic properties in the Hg-Cd-Te system, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 (1982) pp. 117-124.
200. R. Kikuchi: Theoretical calculation of Hg-Cd-Te liquidus-solidus phase diagram, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 (1982) pp. 129-132.
201. Brebrick R. F. , T. Tung. C-H. Su, P-L. Liao: Thermodynamic equations for the liquidus of $(\text{A}_{1-u}\text{B}_u)_{2-y}\text{C}_{y(s)}$ with y near one and with congruently melting end members, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) pp. 1595-1600.
202. Tung T, L. Golonka, R. F. Brebrick: Thermodynamic analysis of the HgTe-CdTe-Te system using the simplified RAS model, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) pp. 1601-1612.
203. Sans-Maudes J, J. Sangrador, T. Rodriguez: Numerical description of the phase diagram of the Hg-Cd-Te system in the Te-rich corner, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990) pp. 1065-1068.
204. Herman T. C: Liquidus isotherms, solidus lines and LPE growth in the Te-rich corner of the Hg-Cd-Te system, *J. Electron. Materials*, 9 (1980) pp. 945-961.
205. Herman T. C: Slider LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ using mercury pressure controlled growth solutions, *J. Electron. Materials*, 10 (1981) pp. 1069-1084.
206. Astles M. G: *Liquid phase epitaxial growth of III-V compound semiconductor materials and their devices applications*, Adam Hilger (1990) Bristol, England.
207. Johnston S, E. R. Blazejewski, M. Bajai, J. S. Chen, L. Bubulac, G. Williams: Low-temperature growth of midwavelength infrared liquid phase epitaxy HgCdTe on sapphire, *J. Vac. Sci. Technol.*, 139 (1991) pp. 1661-1666.
208. Wan C. F, D. F. Weirauch, R. Korenstein, E. G. Bylander, C. A. Castro: Supercooling studies and LPE growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Te rich solutions, *J. Electron. Materials*, 15 (1986) pp. 151- 157.
209. Schaake H. F, J. H. Tregiglas, A. J. Lewis, P. M. Everett: Lattice defects in (Hg, Cd)Te: Investigations of their nature and evolution, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1 (1983) pp. 1626-1630.

210. Wiedemeier H, Y. G. Sha: The direct determination of the vacancy concentration and P-T phase diagram of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ and $\text{Hg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Te}$ by dynamic mass-loss measurements, *J. Electron. Materials*, 19 (1990) pp. 761-771.
211. Schaake H. F: The existence region of the $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ phase field, *J. Electron. Materials*, 14 (1985) pp. 513-530.
212. Jones C. E: Status of point defects in HgCdTe , *J. Vac. Sci. Technol*, A3 (1985) pp. 131-137.
213. Cheung D. T: An overview on defect studies in MCT, *J. Vac. Sci. Technol*, A3 (1985) pp. 128-130.
214. Syllaios A. J, M. J. Williams: Conductivity type conversion in $(\text{Hg,Cd})\text{Te}$, *J. Vac. Sci. Technol*, 21 (1982) pp. 201-204.
215. Capper P: The behaviour of selected impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Cryst. Growth*, 57 (1982) pp. 280-299.
216. Vydyanath H. R: Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys: I. Defect structure of undoped and copper doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) pp. 2609-2619.
217. Vydyanath H. R: Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys: II. Defect structure of indium-doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) pp. 2619-2625.
218. Vydyanath H. R, J. C. Donovan, D. A. Nelson: Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys: III. Defect structure of undoped $\text{Hg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Te}$, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) pp. 2625-2629.
219. Vydyanath H. R, Hiner C. H: Annealing behaviour of undoped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ epitaxial films at low temperatures, *J. Appl. Phys*, 65 (1989) pp. 3080-3088.
220. Kröger F. A: *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964).
221. Shin S. H, M. Chu, A. H. B. Vanderwyck, M. Lanir, C. C. Wang: Electrical properties of as-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers, *J. Appl. Phys*, 51 (1980) pp. 3772-3775.
222. Yang J, Z. Yu, J. Liu, D. Tang: Heat treatment of HgCdTe with Cd-Hg source, *J. Cryst. Growth*, 101 (1990) pp. 281- 284.
223. Berding M. A, A. Sher: Vacancy formation energy in II- VI semiconductors, *J. Vac. Sci. Technol*, A5 (1987) pp. 3009-3013.
224. Wiedemeier H, S. B. Trivedi, R. C. Whiteside, W. Palosz: The heat of formation of mercury vacancies in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) pp. 2399-3402.

225. Sher A, M. A. Berding, M. van Schillfgaard, An-Ben Chen: HgCdTe status review with emphasis on correlations, native defects and diffusion, *Semicond. Sci. Technol*, 6 (1990) pp. C59-C70.
226. Micklethwaite W. F. H, R. F. Redden: On the long-term stability of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ at 300 K, *Appl. Phys. Lett*, 36 (1980) pp. 379-380.
227. Stevenson D. A, M-F. S. Tang: Diffusion mechanisms in mercury cadmium telluride, *J. Vac. Sci. Technol*, B9 (1991) pp. 1615-1624.
228. Schmit J. L, J. E. Bowers: LPE growth of $\text{Hg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Te}$ from Te-rich solutions, *Appl. Phys. Lett*, 35 (1979) pp. 457-458.
229. Schmit J. L, R. J. Hager, R. A. Wood: Liquid phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Cryst. Growth*, 56 (1982) pp. 485-489.
230. Chu M: Effect of annealing on $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ epilayers, *J. Appl. Phys*, 51 (1980) pp. 5876-5879.
231. Edwall D. D, E. R. Gertner, W. E. Tennant: Liquid phase epitaxial growth of large area $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers, *J. Appl. Phys*, 55 (1984) pp. 1453-1460.
232. Capper P, B. C. Easton, P. A. C. Whifin, C. D. Maxey: Electrical properties and annealing behaviour of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by LPE and MOVPE, *J. Cryst. Growth*, 79 (1986) pp. 508-514.
233. Yoshikawa M, S Ueda, H. Takigawa: High purity HgCdTe with low dislocation density grown by LPE, *FUJITSU Sci. Tech. J*, 21 (1985) pp. 494-454.
234. Hsieh J. J: Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, step-cooling, equilibrium cooling, and two-phase solution technique, *J. Cryst. Growth*, 27 (1974) pp. 49-61.
235. Traeger G, E. Kuphal, K. H. Zschauer: Diffusion-limited LPE growth of mixed crystals: application to $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ on InP, *J. Cryst. Growth*, 88 (198) pp. 205-214.
236. Dutartre D: LPE growth rate in $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ system: theoretical and experimental analysis, *J. Cryst. Growth*, 64 (1983) pp. 268-274.
237. Crossley I, M. B. Small: The application of numerical methods to simulate the liquid phase epitaxial growth of $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ from an unstirred solution, *J. Cryst. Growth*, 15 (1972) pp. 268-274.
238. Shaw D. W: Numerical simulation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 62 (1983) pp. 247-253.

239. Sanz-Maudes J, J. Sangrador, T. Rodriguez, A. Pernichi, C. Gonzales: Numerical simulation of the growth of HgCdTe layers by liquid phase epitaxy from Te-rich solutions: the effect of liquid dimensions and mercury loss, *J. Cryst. Growth*, 106 (1990) pp. 303-317.
240. Tabatabaie N, V. M. Robbins, G. E. Stillman: *Liquid phase epitaxial growth*, in *III-V Semiconductor Materials and Devices*, edited by R. J. Malik, from *Materials Processing-Theory and Practices*, series editor: F. F. Y. Wang, North-Holland (1989).
241. Tiller W. A: On the growth rate of crystals from the solution, *J. Cryst. Growth*, 2 (1968) pp. 69-76.
242. Crank J: *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, London (1956).
243. Murahidharan R, S. C. Jan: Improvements in the theory of growth of LPE layers of GaAs and interpretation of recent experiment, *J Cryst. Growth*, 50 (1980) pp. 707-719.
244. Moon R. L, S. I. Longo: Dependence of GaAs LPE layer thickness on growth temperature, *J. Cryst. Growth*, 32 (1976) pp. 68-72.
245. Bryskiewicz T: Investigation of mechanism and kinetics of growth of LPE GaAs, *J. Cryst. Growth*, 43 (1978) pp. 101-114.
246. Holms D. E, G. S. Kamath: Growth characteristics of LPE InSb and InGaSb, *J Electron. Mater.*, 9 (1980) pp. 95-100.
247. Jović V: *Prilog izučavanja epitaksijalnog rasta InSb iz tečne faze*, Magistarski rad, Tehnološko-Metalurški Fakultet, Univerzitet u Beogradu (1985).
248. Vydyanath H. R: Activity coefficient calculations for the Hg and Cd components in a tellurium rich (Hg,Cd)Te liquid-phase-epitaxy growth solution containing Hg and Cd, *J. Appl. Phys.*, 59 (1986) pp. 958-960.
249. Boltaks B. I: *Difuziya v poluprovodnikah*, Fizmatgiz, Moscow (1961).
250. Matveev A. N: *Molekularaya Fizika*, Visshaya shola, Moscow (1980).
251. Suh S. H, D. A. Stevenson: Cooling rate dependence of morphology of Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te liquid phase epitaxial layers, *J. Vac. Sci. Technol*, A6 (1988) pp. 1-4.
252. Lusson A, R. Triboulet: Liquid phase epitaxy of HgCdTe (0.5<x<1) and phase diagram determination, *J. Cryst. Growth*, 85 (1987) pp. 503-509.
253. Jović V, Z. Djurić, Z. Jakšić, M. Popović: Composition profiles of (Hg, Cd)Te liquid phase epitaxy layers grown from Te-rich solution, *J. Cryst. Growth*, 143 (1994) pp. 176-183.

254. Eger D, N. Yellin, L. Ben Dor: Diffusion of Cd and Hg in liquid Te, *J. Electron. Mater*, 15 (1986) pp. 75-78.
255. Djurić Z, Z. Djinović, Z. Lazić, J. Piotrowski: A complete quantitative model of the isothermal vapor phase epitaxy of (Hg, Cd)Te, *J. Electron Mater*, 17 (1988) pp. 223-228.
256. Zanio K, T. Massopust: Interdiffusion in HgCdTe/CdTe structures, *J. Electron. Mater*, 15 (1986) pp. 103-109.
257. Panish M. B, I. Hayashi, S. Sumski: Double-heterostructure injection lasers with room-temperature thresholds as low as 2300 A/cm^2 , *Appl. Phys. Lett*, 16 (1970) pp. 326-327.
258. Bernardi S: Slider LPE growth of MCT using in situ Te-solution preparation, *J. Cryst. Growth*, 87 (1988) pp. 365-371.
259. Astles M, G. Blackmore, V. Steward, D. C. Rodway, P. Kirton: The use of in-situ wash melts in the LPE growth of (CdHg)Te, *J. Cryst. Growth*, 80 (1987) pp. 1-8.
260. Fischer C, E Heasell: The formation of thermal etch patterns during diffusion in indium antimonide, *Surf. Sci*, 30 (1972) pp. 592-613.
261. Liang Ts. S: *Poluchenie antimonida indiya*, v knige *Poluprovodnikovye soedineniya A^{III}B^V*, pod redaktsieĭ R. Vilardsona i Kh. Geringa, perevod s angliiskogo, Metallurgiya, Moskva (1967).
262. Nokrouzi-Khorasani A, N. A. Lunn, I. P. Jones, P. S. Dobson, D. J. Williams, M. G. Astles: Surface damage of CdTe by mechanical polishing-investigated by cross-sectional TEM, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990) pp. 1069-1073.
263. Brown P. D, K. Durose, G. J. Russell, J. Woods: The absolute determination of CdTe crystal polarity, *J. Cryst. Growth*, 101 (1990) pp. 211-215.
264. Lu Y. C, R. K. Route, D. Edwell, R. S. Feigelson: Etch pit studies in CdTe crystals, *J. Vac. Sci. Technol*, A13 (1985) pp. 264-270.
265. Grupa autora iz IHTM-CMTM u Beogradu: *Razvoj InSb detektorskog elementa sa finalizacijom hladnog detektora*, signatura pov. br. 3-34/82, VTI-KoV, Beograd, 03-370-1016.
266. Higgins W. M, G. N. Pultz, R. G. Roy, R. A. Lancaster, J. L. Schmit: Standard relationships in the properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Vac. Sci. Technol*, A7 (1989) pp. 271-275.
267. Hatzakis M, B. J. Canavello, J. M. Shan: Single-step optical lift-off process, *IBM J. Res. Develop*, 24 (1980) pp. 452-460.

268. Price S. L, P. R. Boyd: Overview of compositional measurement technique for HgCdTe with emphasis on IR transmission, energy dispersive x-ray analysis and optical reflectance, *Semicond. Sci. Technol*, 8 (1993) pp. 842-859.
269. Reine M. B, K. R. Maschhoff, S. P. Tobin, P. W. Norton, J. A. Mroczkowski, E. E. Krueger: The impact of characterization techniques on HgCdTe infrared detector technology, *Semicond. Sci. Technol*, 8 (1993) pp. 788-804.
270. Seiler D. G, S. Mayo, J. R. Lowney: HgCdTe characterization measurements: Current practice and future needs, *Semicond. Sci. Technol*, 8 (1993) pp. 753-776.
271. Finkman E, S. E. Schacham: The exponential optical absorption band tail of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Appl. Phys*, 56 (1984) pp. 2896-2900.
272. Kane E. O: Band structure of indium antimonide, *J. Phys. Chem. Solids*, 1 (1957) pp. 249-261.
273. Micklethwaite W. F. H: The automatic determination of cadmium-mercury telluride composition, *J. Appl. Phys*, 63 (1988) pp. 2382-2390.
274. Anandan A, A. K. Kapoor, A. Bhaduri, A. V. R. Warriar: Optical characterisation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ bulk samples, *Infrared Phys*, 31 (1991) pp. 485-491.
275. Finkman E, Y. Nemirovsky: Infrared optical absorption of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Appl. Phys*, 50 (1979) pp. 4356-4361.
276. Möllmann K-P, H. Klasel: Optical absorption of thin $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers, *Semicond. Sci. Technol*, 6 (1991) pp. 1167-1169.
277. Hougen C. A: Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe, *J. Appl. Phys*, 66 (1989) pp. 3763-3766.
278. Herrman K. H, D. Genzow, A. F. Rudolph, T. Schulze, L. Parthier: Compositional grading in epitaxial layers (Hg, Cd)Te/CdTe-consequence for reflectance, transmittance and photodiodes spectral characteristic, *Superlattices and Microstructures*, 9 (1991) pp. 275-279.
279. Djurić Z, Z. Jakšić, Z. Djinović, M. Matić, Ž. Lazić: Some theoretical and technological aspects of uncooled HgCdTe detectors: a review, *Microelectronics Journal*, 25 (1994) pp. 99-114.
280. *Semiconductors and Semimetals*, editors: R. K. Wilardson, A. C. Beer, vol. 10: *Transport phenomena*, Academic Press, New York, D. L. Rode: *Low-field electron transport*, pp. 1-89.
281. *Standard method for measuring Hall mobility and Hall coefficient in extrinsic semiconductor single crystals*. An American National Standard, designation F76-73 (reapproved 1978).

282. Lou L. F, W. H. Frye: Hall effect and resistivity in liquid-phase-epitaxial layers of HgCdTe, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) pp. 2253-2267.
283. Edwall D. D, E. R. Gertner, W. E. Tennant: Variable temperature Hall effect on p-Hg_{1-x}Cd_xTe grown on CdTe and sapphire substrates by liquid phase epitaxy, *Journal of Electronic Materials*, 14 (1985) pp. 245-268.
284. Eger D, A. Zemel, D. Mordowicz, Ariel Sher: Carrier transport properties of p-type HgCdTe liquid phase epitaxial layers in the mixed conduction range, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) pp. 989-991.
285. Jović V. B, Z. G. Đurić, L. F. Novaković: Određivanje koeficijenta difuzije antimona u rastvoru indijuma, *Glasnik hemijskog društva*, 47 (1982) ss. 75-82.
286. Rekalova G. I, U. Kebe, L. A. Mezrina, M. K. Gurevich, T. E. Marchenko: Rastvorimost' i koeficient raspredeleniya tellura v InSb, *Neorganicheskie materialy*, 7 (1971) ss. 1314-1316.
287. Madelung O: *Physics of III-V compounds*, John Wiley & Sons, New York (1964).
288. Biefeld R. M, et. al: Improving the performance of InAs_{1-x}Sb_x/InSb infrared detectors grown by MOCVD, *J. Cryst. Growth*, 107 (1991) pp. 836-839.
289. Wooley J. C: Alloys of InSb with In₂Te₃, InTe and tellurium, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) pp. 465-466.
290. Livada B, V. Jović: Ispitivanje epitaksijalnih slojeva InSb korišćenjem metode određivanja plazma minimuma refleksivnosti, *XXXI jugoslovenska konferencija ETAN-a*, Bled, 1-5. juna 1987, ss. x75-x81.
291. Yoshikawa M: Dislocations in HgCdTe / CdZnTe epilayers grown by liquid phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) pp. 1533-1540.
292. Jović V, M. Popović, Z. Đurić, Z. Đinović, Z. Jakšić, F. Kermendi, R. Roknić: Epitaxial growth of HgCdTe from Te-rich solutions in semi-closed, two zone system, *Proceedings of the 19th Yugoslav conference on Microelectronics (MIEL)*, may 15-17. (1991), Beograd, Yugoslavia, pp. 453-459.
293. Jović V, A. Vujanić, Z. Đurić, Z. Jakšić, Z. Đinović, M. Popović: Determination of the composition profiles of (Hg, Cd)Te epitaxial layers, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) pp. 645-653.
294. Jović V, Z. Đurić, Z. Jakšić, A. Vujanić: Određivanje profila sastava (Hg, Cd)Te slojeva dobijenih procesom epitaksijalnog rasta iz tečne faze, *XXXVII ETAN, Izveštaj*, Beograd, septembar 20-23. (1993) ss. ix 51 - ix 56.

295. Jović V, A. Vujanić, Z. Đurić, Z. Jakšić, Z. Đinović: Infrared transmission determination of properties of HgCdTe epitaxial layers, *MIOPEL 93, Proceedings*, Niš, October 26-28. (1993) pp. 55-60.
296. Astles M. G, G. Blackmore, O. D. Dosser, H. Hill, M. Lyster, G. R. Booker, M. Hill: Interface abruptness in LPE grown (Hg, Cd)Te layers on CdTe substrates, *J. Cryst. Growth*, 108 (1991) pp. 549-553.
297. Yoshikawa M, K. Maryama, T. Saito, T. Maekava, H. Takigawa: Dislocations in HgCdTe / CdTe and HgCdTe / CdZnTe heterojunctions, *J. Vac. Sci. Technol*, A5 (1987) pp. 3052-3054.
298. Norton P. W, P. Erwin: Etch pit study of dislocation formation in HgCdTe during array hybridization and its effect on device performance, *J. Vac. Sci. Technol*, A7 (1989) pp. 503-508.
299. Ashley T, A. B. Dean, C. F. McConville, C. R. Whitehouse: Molecular-beam growth of homoepitaxial InSb photovoltaic detectors, *Electronics Letters*, 24 (1988) pp. 1270-1272.
300. Maffitt K. N, R. K. Mueller: InSb diodes under controlled surface conditions, *J. Appl. Phys*, 35 (1964) pp. 1563-1564.
301. Hopkins F. K, J. T. Boyd: Dark current analysis of InSb photodiodes, *Infrared Phys*, 24 (1984) pp. 391-395.
302. Reine M. B, A. K. Sood, T. J. Tredwell: *Photovoltaic infrared detectors*, in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 18, Academic Press, New York (1981).
303. Rutkowski J: *Technologia i analiza parametrów fotodiod z roztworów stałych (Hg, X) Te dla X=Cd, Zn, Mn*. Wojskowa Akademia Techniczna (1994) Warszawa.
304. Rogalski A, J Rutkowski, F. F. Sizow, W. W. Tietorkin, N. O. Tasztaibaiew: Materialoznawstwo i fizika napiwprzewodnikowych faz zmiennego składu, *II Ukraińska konferencija*, Kizin (1993) p. 346.
305. Wollarb R, A. Bauer, M. Bruder, J. Wendler, J. Ziegler, H. Maier: *Infrared detectors and systems*, Ed. IEEE, London (1990) pp. 30-35.
306. Piotrowski J: *Semiconductor infrared detectors*, rukopis prihvaćen za štampanje.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јовић Весна Б.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Епитаксијални раст из течне фазе ускозоналних полупроводника погодних за израду детектора инфрацрвеног зрачења

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 05. 03. 2014.

Весна Јовић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Епитаксијални раст из течне фазе ускозоналних полупроводника погодних за израду детектора инфрацрвеног зрачења

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 05. 03. 2014.

Vesic Pratić
