

P.M.Nikolić i S.S.Vujatović
Elektrotehnički fakultet i Institut za fiziku, Beograd

J.M.Chamberlain
Department of Physics, Nottingham University, England

S.M.Stojilković i V.Zlatić
Elektronski i Gradjevinski fakultet, Niškog Univerziteta

DOBIJANJE I FOTOPROVODNE OSOBINE CdIn_2Te_4

PREPARATION AND PHOTOCONDUCTIVITY PROPERTIES OF CdIn_2Te_4

SAHRŽAJ—Polikristalni uzorci CdIn_2Te_4 načinjeni su postupkom Bridžman. Za prizmatične uzorke meren je fotoprovodni efekat u vidnom delu spektra i temperaturskom intervalu između 10K i 293K. Na osnovu ovih dijagrama računata su vrednosti energetskog procepa u istom temperaturskom opsegu i određena je vrednost temperaturnog koeficijenta od oko $-8 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Koristeći transmisivna merenja na sobnoj temperaturi, u oblasti apsorpcionog praga, određena je vrednost energetskog procepa na sobnoj temperaturi za CdIn_2Te_4 od 1,19 eV.

ABSTRACT—Polycrystalline samples of CdIn_2Te_4 were made using the Bridgman method. The photoconductivity effect of prismatically cut samples was measured in the visible range at temperatures between 10K and 293K. Using these diagrams the values of the energy gap were calculated for the same temperature range and the temperature coefficient ($-8 \cdot 10^{-4}$ eV/K) obtained. Using the transmission measurements, at room temperature in the range of the absorption edge, the room temperature energy gap of CdIn_2Te_4 was found to be 1,19 eV.

1. UVOD

Prva istraživanja kristalografskih osobina trojnih poluprovodničkih halkogenidnih jedinjenja tipa $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ izvršili su Hahn i saradnici [1], još 1955 godine. U Tablici 1 prikazane su moguće kombinacije halkogenidnih jedinjenja načinjenih na bazi Cd, Hg ili Zn sa Ga, In ili Al, odnosno S, Se ili Te.

Tablica 1.

$CdGa_2S_4$	$HgGa_2S_4$	$ZnGa_2S_4$
$CdGa_2Se_4$	$HgGa_2Se_4$	$ZnGa_2Se_4$
$CdGa_2Te_4$	$HgGa_2Te_4$	$ZnGa_2Te_4$
$CdIn_2S_4$	$HgIn_2S_4$	$ZnIn_2S_4$
$CdIn_2Se_4$	$HgIn_2Se_4$	$ZnIn_2Se_4$
$CdIn_2Te_4$	$HgIn_2Te_4$	$ZnIn_2Te_4$
$CdAl_2S_4$	$HgAl_2S_4$	$ZnAl_2S_4$
$CdAl_2Se_4$	$HgAl_2Se_4$	$ZrAl_2Se_4$
$CdAl_2Te_4$	$HgAl_2Te_4$	$ZnAl_2Te_4$

Do sada su najviše proučavane osobine živinih halkogenida, naročito $HgIn_2Te_4$ [2], zatim $ZnIn_2S_4$ [3] i kadmijumovih galijum halkogenida, kao što su $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ i $CdGa_2Te_4$ [4, 5, 6 i 7], koje poseduju S_4^{2-} strukturu. Ona se po $CdGa_2S_4$ maziva tiogaltnom. Osobine ovih jedinjenja obično se objašnjavaju polazeći od poznatih osobina za dva jedinjenja. Na primer umesto $CdIn_2S_4$ u literaturi su posmatrane osobine CdS i In_2S_3 , [8].

Koliko je nama poznato, do sada je publikovano samo nekoliko radova o $CdIn_2Te_4$. Sem kristalografskih osobina [1] u literaturi je određivana vrednost njegovog energetskog procepa koristeći ili merenja transmisionih osobina [9, 10] ili fotoprovodnosti [11]. Ove su osobine određivane samo na sobnoj temperaturi. U prvom slučaju dobijane su vrednosti 0,9 i 1,25 eV, dok je na bazi merenja fotoprovodnosti vrednost energetskog procepa određena 1,12 eV. Za $CdIn_2Te_4$ merene su i osobine u dalekoj infracrvenoj oblasti [12].

U ovom radu po prvi put su ispitivane fotoprovodne osobine $CdIn_2Te_4$ na temperaturama znatno nižim od sobne. Koristeći ova merenja, kao i metodu merenja transmisije monohromatske svetlosti, određene su vrednosti energetskog procepa za ovo jedinjenje u vrlo širokom temperaturnom intervalu.

2 EKSPERIMENTALNI DEO

Polikristalni uzorci $CdIn_2Te_4$ načinjeni su postupkom Bridžman, polazeći od spektroskopski čistih elemenata. Rentgen-skom analizom je pokazano da su načinjeni uzorci imali tetragonalnu rešetku sa parametrima: $a=0,6205$ nm i $c=1,2405$ nm.

skom analizom je bilo pokazano da su načinjeni uzorci imali tetragonalnu rešetku sa parametrima: $a=0,620$ nm i $c=1,240$ nm. Ove su vrednosti bile u zadovoljavajućoj saglasnosti sa literaturnim [1].

Za optička merenja uzorci su bili sečeni u diskove prečnika od 10 mm, debljine od oko 1,5 mm. Potom su oni bili polirani sa jedne strane. Za merenje fotoprovodnosti debljine uzoraka su bile oko 1 mm. Uzorci su bili sečeni u male prizme približnih dimenzija $1 \times 2 \times 10$ mm³. Za merenje transmisije monohromatske svetlosti kroz uzorke oni su morali da budu veoma tanki. Postupkom poliranja njihove debljine su smanjivane do debljina reda veličine od samo 50 μ m.

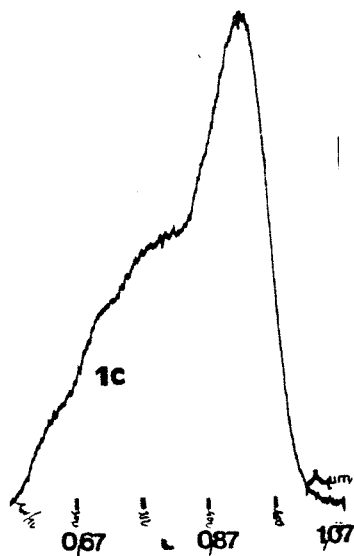
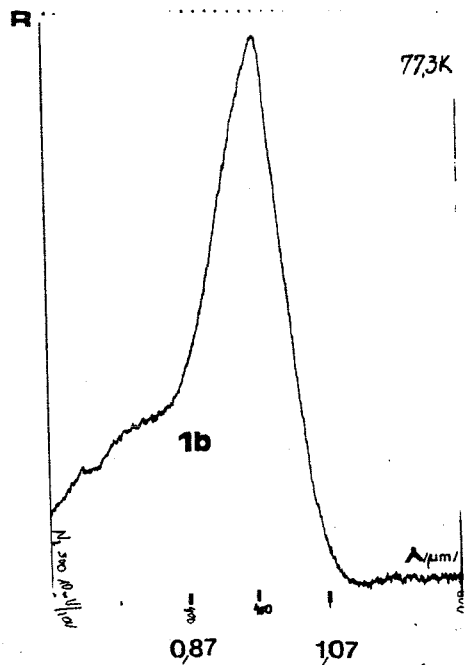
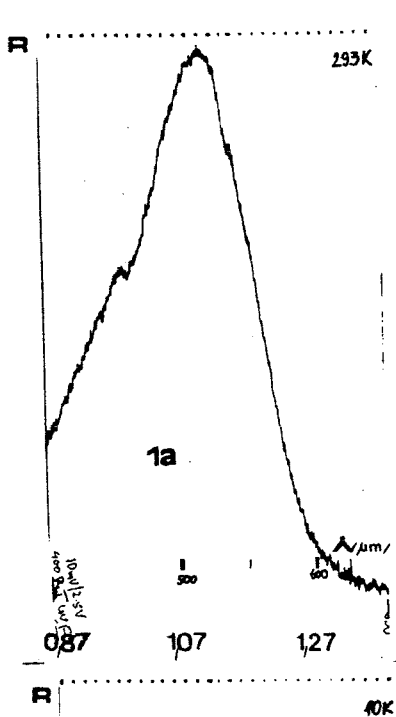
Za merenje fotoprovodnosti radjeni su izvodni kontakti difuzijom indijuma na krajeve ogledalasto sjajnih površina pomenutih prizmatičnih uzoraka, na temperaturi reda veličine 500°C, radeći u zaštitnoj atmosferi čistog azota.

Fotoprovodnost je bila merena koristeći klasičan monohromator sa optičkom rešetkom i detektorom od germanijuma. Hladjenje uzoraka je vršeno koristeći protočni kriostat proizvodnje Oxford instruments (tip SF204). Koristeći kao protočni fluid tečni helijum bilo je vrlo lako postići temperature čak i ispod 10K.

Izmereni dijagrami fotoprovodnosti u funkciji talasne dužinedati si na slici 1a, 1b i 1c na sobnoj temperaturi temperaturi tečnog azota i temperaturi postignutoj protočnim helijumom, respektivno. Pri tome su intenziteti odgovora fotoprovodnosti nanošeni u proizvoljnoj razmeri.

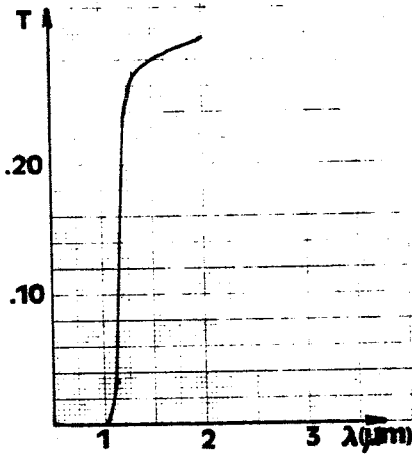
Koristeći dobro poznati kriterijum Mossa, koristeći dijagrame fotoprovodnosti odredjene su vrednosti karakterističnih talasnih dužina, koje odgovaraju apsorpcionim pragovima, za sve tri temperature na kojima je merena fotoprovodnost. Polazeći od ovako dobijenih vrednosti talasnih dužina, računata su odgovarajuće vrednosti energetskog procepa za sve tri temperature. One su bile 1,05 eV, 1,22 eV i 1,29 eV, respektivno za sobnu, temperaturu tečnog azota i temperaturu dobijenu protočnim helijumom.

U cilju uporedjenja vrednosti energetskog procepa dobijenih na bazi merenja fotoprovodnosti sa onima dobijenih me-



Slika 1a,1b i 1c. Promena foto-provodnosti u funkciji talasne dužine za sobnu, temperaturu tečnog azota i tečnog helijuma, respektivno, u arbitrarnim jedinicama.

renjem transmisije monohromatske svetlosti vršena su merenja transmisije za uzorke dovoljno tanke dobijene intenzivnim poliranjem diskova od CdIn_2Te_4 . Merenja su vršena koristeći monohromator Carl Zeiss SPM2, koji je imao kvarcnu prizmu. Kao detektor je bio korišćen termopar firme Schwartz i čopovanu svetlost učestanosti 10Hz. Na slici 2 dat je dijagram načina promene koeficienta transmisije za uzorak CdIn_2Te_4 u funkciji talasne dužine λ u oblasti apsorpcionog praga.



Slika 2. Dijagram načina promene koeficienta transmisije u funkciji talasne dužine za uzorak CdIn_2Te_4 .

3. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

Koristeći dijagrame fotoprovodnosti za CdIn_2Te_4 , date na slici 1a, 1b i 1c, i izračunate vrednosti energetske procepa, koje odgovaraju temperaturama od 293, 77,3 i 10K, računat je po prvi put temperaturni koeficijent promene energetske procepa u vrednosti od $-8 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Ta je vrednost za oko 50% veća od uobičajenih vrednosti ovog koeficienta za većinu do sada ispitivanih poluprovodnika.

Na osnovu slike 2, odnosno merenog dijagrama načina promene koeficienta transmisije za CdIn_2Te_4 , određena je vrednost energetske procepa na sobnoj temperaturi. Ovde treba re-

ći da je ona dosta veća od onih dobijenih analizom dijagrama fotoprovodnosti.

Rezultati postignuti u ovom radu, kako za fotoprovodnost tako i transmisiju, praktično se jedva mogu da uporede sa oskudnim literaturnim podacima. Interesantno je uočiti da se vrednosti za energetski procep bitno razlikuju u literaturi. Tako je na primer Bube 9 tvrdio da je isti za CdIn_2Te_4 samo 0,9 eV, dok je Sobolev 10 konstatovao vrednost od 1,25 eV. Može se primetiti da je naša vrednost za energetski procep odredjen merenjem fotoprovodnosti, na 293K, bliža Bubeovoj, dok je vrednost energetskog procepa dobijena merenjem transmisije znatno bliža onoj koju je objavio Sobolev. Ovde treba primetiti da je koeficijent transmisije, u našem slučaju, neren koaksijalno sa osom uzorka, dok je fotoprovodnost merena upravo na tu osu. Očigledno je da postoji mogućnost vrlo izražene anizotropije optičkih osobina kod CdIn_2Te_4 . Čine se napore da se načine monokristalni uzorci CdIn_2Te_4 , kako bi se odgovarajućim merenjima polarizovanom svetlošću došlo do pouzdanih rezultata po pitanju anizotropnosti osobina CdIn_2Te_4 . U tom slučaju rezultati merenja bi mogli da se uporede sa do sada najkompletnijim eksperimentalnim rezultatima koje su postigli Kerimova i koautori 13 za monokristale CdGa_2Se_4 . Ovde ipak treba primetiti da CdGa_2Se_4 iako kristališe po istoj prostornoj grupi kao i CdIn_2Te_4 , S_4^2 , on ima relativno veliku vrednost koeficijenta tetragonalnog sabijanja. Ta vrednost je za CdGa_2Se_4 čak 0,13, dok je ista za slučaj CdIn_2Te_4 jednaka nuli.

Isto tako, na bazi dijagrama fotoprovodnosti za monokristalne uzorke, moglo bi da se dodje do značajnih podataka o konstrukciji energetskih zona ispitivanog jedinjenja, analogno analizi koju su izvršili za CdGa_2Se_4 Kerimova i koautori [13].

4. ZAKLJUČAK

Za polikristalne uzorke CdIn_2Te_4 , po prvi put je izvršeno detaljno merenje fotoprovodnih osobina u vrlo širokom temperaturskom intervalu. Isto tako meren je koeficijent transmisije za isti materijal na sobnoj temperaturi. Na bazi ovih merenja računata su vrednosti energetskog procepa za CdIn_2Te_4 , gde su se pokazale izvesne razlike u rezultatima. One bi se mogle da objasne samo ako bi se ista merenja mogla da izvrše na monokristalnim uzorcima, koristeći polarizovanu svetlost.

5. LITERATURA

1. Hahn H., Frank G., Klingler W., Storger A.D. and Storger G., "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide VI", *Zeit für Anorg. allgem. Chemie*, 279, Heft 5-6, 241-8, 1955.
2. Miller A., Lockwood D.J., MacKinnon A. and Weaire D., "Lattice dynamics of the ordered vacancy compound HgIn_2Te_4 ", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9, 2997-3011, 1976.
3. Unger W.K., Farnworth B. and Irwin J.C., "Raman and infrared spectra of CdIn_2S_4 and ZnIn_2S_4 ", *Solid St. Comm.*, 25, 913-5, 1978.
4. Salaev E. Iu., Šteinšraiber V.A., and Aliev A.A., "Kolebatilnie spektr CdGa_2Se_4 ", *Fizika Tvrd. Tela*, 21, 1899-1901, 1979.
5. Kerimova T.G., Nani R.H. Salaev E Iu i Šteinšraiber B.A., "Infrakrasnie spektri otaženia CdGa_2S_4 ", *Fizika Tvrd. Tela* 21, 2791-93, 1979.
6. Nikolić P.M., Stojilković S.M., Dimitrijević P., Vujatović S.S. and Rakić M., "Production, crystallographic and optical properties of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{C}_4^{\text{VI}}$ ", *Fizika*, 10, S2, 362-6, 1978.
7. Nikolić P.M. and Stojilković S.M., "Far infrared Optical Properties of Single Crystal CdGa_2Te_4 ", *J. Phys. C: Solid St. Physics*, 14, L551-5, 1981.
8. Radautsan S.I., Syrbu N.N., Tezlevan V.E., Sherban K.F., and Strumban E.E., "Optical and Photoelectrical Properties and Band Structure of Single Crystals of Solid Solutions of the System $(\text{CdS})_{3x}-(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 15, 295-302, 1973.
9. Bube R.H., "Photoconductivity of Solids" N.Y., John Wiley, 1960.
10. Sobolev V.V., "Energy level band structure of CdIn_2Te_4 ", *Izv. Akad. Nauk. Mold. SSR. Fiz. Tekh. Mat. Nauk.*, 2, 60-3, 1976.
11. Paulavicius A., Jasutis V., Vesiene T. and Tolutis V., "Thin Film n type CdIn_2Te_4 and its photoconductivitie properties", *Leit. Fiz. Rinkings*, 13, (4), 561-7, 1973.
12. Nikolić P.M., Todorović D. i Vujatović, "postupak dobijanja i optičke osobine jedinjenja CdIn_2Te_4 i ZnIn_2Te_4 u dalekoj infracrvenoj oblasti", *Fizika* V12§1, 192-5, 1980.
13. Kerimova T.G., Mamedov Sh.S., Mekhtiev N.M., Nani R. Kh. and Salaev E. Yu., "Structure of the valence band of CdGa_2Se_4 ", *Sov. Phys. Semicond.*, 13, (3), 291-3, 1979.