

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ СТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $(A^I \text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Фещенко А. А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: Боднарь И.В. – д-р хим. наук, профессор

**Аннотация.** Получения высококачественных полупроводников соединений группы  $(A^I \text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$  пригодных для использования в опто- и наноэлектронике является актуальной научной задачей полупроводниковой техники. Процесс роста кристаллов данных соединений можно разделить на два этапа: на первом этапе проводится синтез поликристаллических слитков из элементарных компонентов; на втором этапе проводится выращивание монокристаллов из шихты полученных поликристаллических слитков. Как для первого, так и для второго этапа существуют различные способы их реализации, обладающие своими достоинствами и недостатками. В данной статье рассмотрены оптимальные методы синтеза и выращивания объемных и гомогенных монокристаллов соединений группы  $(A^I \text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$  пригодных для использования в полупроводниковой технике.

**Ключевые слова.** Синтез, кристаллизация, поли- и монокристаллы, метод Бриджмена, метод Стокбаргера-Бриджмена.

**Введение.** Развитие опто- и наноэлектроники ставит задачу разработки полупроводниковых материалов с физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. Актуальность полученных соединений, определяется их значимостью для научных и практических целей. При синтезе и росте кристаллических соединений необходимо учитывать ряд факторов, которые влияют на образование продукта реакции и определяют условия проведения синтеза и роста. При выборе способа проведения технологического режима синтеза и роста монокристаллов необходимо учитывать характер фазовой диаграммы состояния двойной и тройной системы, и условия образования соединений.

**Основанная часть.** При получении сложных полупроводниковых соединений существенное влияние на их свойства оказывает метод синтеза и роста кристаллов.

Существует 2 основных **метода синтеза** кристаллов [1]:

- *косвенный метод*;
- *прямой метод*.

С помощью *косвенных* методов соединения получают путем обменных реакций. Однако, указанные методы применяются в меньшей степени, чем прямые из-за следующих недостатков:

1. неопределенности продукта реакции;
2. загрязнения синтезированных кристаллов побочными продуктами, которые образуются при протекании химических реакций.

*Прямые* методы синтеза заключаются в сплавлении элементарных компонентов. К прямым методам синтеза относятся одно- и двухтемпературные методы [2].

**Однотемпературный метод синтеза кристаллов.** Однотемпературный метод синтеза из элементарных компонентов наиболее простой и широко распространённый метод получения сложных полупроводниковых соединений, который характеризуется отсутствием потерь компонентов при синтезе. Однако этот метод имеет ряд недостатков: его можно использовать только для получения соединений, которые имеют невысокую температуру плавления и в состав которых входят летучие компоненты с небольшой упругостью паров; данным методом трудно получать вещества, которые образуются по перитектической реак-

ции, в случае если температура плавления синтезируемых веществ высока (1373 К и более) и в состав их входят компоненты с большой упругостью паров. В однотемпературном методе для синтеза кристаллов, элементарные компоненты, взятые в стехиометрическом соотношении, нагревают до температур, превышающих температуру плавления соединения с применением вибрационного перемешивания, с последующим медленным охлаждением расплава. Полученные таким образом слитки являются поликристаллическими и могут быть использованы для дальнейшего выращивания монокристаллов исходных соединений.

*Двухтемпературный метод синтеза кристаллов.* В некоторых случаях попытки синтеза полупроводниковых соединений не дают положительного результата при однотемпературном методе, так как часто происходил взрыв ампул. Поэтому для получения поликристаллов пригодных для дальнейшего использования применяется двухтемпературный метод. Данный метод является более эффективным для синтеза кристаллов, так как он лишен недостатков однотемпературного метода. При двухтемпературном методе ампула расплачивается в двухзонной печи. Полученные данным способом кристаллы могут использоваться в качестве шихты для роста монокристаллов [3].

*Методы выращивания* монокристаллов обычно классифицируются по двум основным признакам [4]:

1. фазовому состоянию и компонентному составу исходной среды;
2. характеру и заданию движущей силы.

Согласно первому принципу различают следующие группы методов:

- выращивание из расплавов;
- выращивание из растворов;
- выращивание из газовой фазы.

Классификация методов в пределах этих основных групп осуществляется по характеру движущей силы, т. е. по второму признаку.

Движущей силой кристаллизации является градиент химического потенциала, который зависит от градиентов температуры, давления и концентрации. Поэтому любой из известных методов выращивания монокристаллов прежде всего основан на поддержании в процессе роста оптимального значения градиента одного из этих параметров – обычно температуры. Кроме того, чтобы снизить лимитирующую роль диффузии и создать стационарные условия роста, принимаются меры для оптимальной организации гидродинамического режима кристаллизации.

*Рост монокристаллов из расплава* [5]. Кристаллизация из расплава это наиболее распространенный способ выращивания монокристаллов. Веществами, наиболее подходящими для выращивания из расплава, являются те, которые плавятся без разложения, не имеют полиморфных переходов и характеризуются низкой химической активностью. В ряде случаев из расплава выращиваются монокристаллы, в состав которых входит три и более компонентов. К методам роста кристаллов из расплава относят следующие:

– *Метод Бриджмена* [6]. Для выращивания монокристаллов часто используется метод Бриджмена, который отличается от других расплавных методов своей относительной простотой и дает возможность получать сравнительно большие однородные монокристаллы хорошего качества. Выбор оптимальных условий при выращивании монокристаллов проводится в направлении изменения градиента температуры в зоне кристаллизации, скорости перемещения фронта кристаллизации, геометрии ампул, давления паров халькогена над расплавом, состава шихты. Выращивание кристаллов проводится в вертикальной двухзонной печи, состоящей из отдельных однозонных блоков, расстояние между которыми можно регулировать.

– *Метод Стокбаргера-Бриджмена* [7]. Данный метод прост и позволяет выращивать кристалл необходимого диаметра подбором соответствующего контейнера. Использует для кристаллизации расплава его перемещение вдоль ростовой печи с температурным градиентом к менее нагретой ее части.

При росте монокристаллов тигель устроен так, что кристаллизация начинается в суженной его части, благодаря чему образуются затравочные кристаллы, а в итоге – один монокристалл. Для того чтобы выращивался только один кристалл, на дне делают еще одно сужение. В данной установке температура верхней печи составляет 50 – 80 К выше точки плавления, а нижней – 50 – 80 К ниже температуры плавления соответствующего соединения. Перегородка между двумя частями печи препятствует распространению теплового излучения. Данный метод позволяет вести выращивание и в вакууме, и в атмосфере инертного газа. К сожалению этот метод не приемлемый для выращивания кристаллов таких веществ, которые расширяются при затвердевании (германий, кремний и др.).

*Выращивание из растворов* [8]. Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. При росте кристаллов из растворов из-за присутствия растворителя теоретические прогнозы усложняются. Так как на силы связи решетки идет воздействие от растворителя. Все методы выращивания монокристаллов из растворов основаны на использовании зависимости концентрации  $C$  вещества в растворе от термодинамических параметров. Для выращивания больших монокристаллов нужно большое количество питательной фазы, которую следует добавлять непрерывно небольшим количеством пересыщенного раствора по мере надобности. Способы задания пересыщения, которые являются движущей силой кристаллизации, очень различны.

Выделяют два условия выращивания из раствора: *стационарные* и *нестационарные*. Нестационарными называют условия кристаллизации, когда пересыщение создается изменением температуры или же испарением растворителя. Для того, чтобы вырастить кристалл какого-либо вещества нужно иметь кривую растворимости, которая помогает сделать правильный выбор метода выращивания монокристалла. Если же пересыщение достигается тепловой или концентрационной конвекцией раствора, то такие условия кристаллизации называются стационарными. Примером стационарных условий является гидротермальный метод. Типичные дефекты в кристаллах, выращенных из растворов, являются включения матовой среды (замутненные места). Они возникают из-за слишком высокой скорости роста или из-за расслоения раствора. Еще одним дефектом могут быть трещины. Они происходят при плохих затравках. Но еще одной причиной трещин может быть то, что используются затравки, полученные в условиях, не соответствующих условиям роста, то есть изменение температуры и pH.

*Выращивание из газовой фазы* [9]. Многочисленные методы кристаллизации из газовой фазы получили быстрое развитие в связи с потребностями техники, прежде всего электроники. При выращивании монокристаллов из газовой фазы образуются небольшие кристаллы. Размеры кристаллы ограничиваются по следующим причинам:

- 1) Невысокими возможностями газа как транспортного средства.
- 2) Отводом теплоты кристаллизации, которая накапливается на поверхности кристалла.
- 3) Возникновением турбулентных газовых потоков вокруг кристалла.

Для выращивания кристалла из газовой фазы нужно уметь управлять температурами источника пара, который доставляет материал для растущего кристалла. Степень пересыщения зависит от разности температур между источниками пара. Если эта разность небольшая, то происходит образование новых зародышей. А если разница большая – дендритный рост.

Первоначальная концентрация примесей исходного вещества уменьшается из-за процесса самоочищения во время роста кристалла. Так как при выращивании из газовой фазы возможны образования лишь мелких кристаллов, то этот процесс используют только когда рост в другой среде не возможен. Зато лишь при этом процессе возможно образование монокристаллических пленок [10].

Кристаллизация монокристаллов из паров имеет следующие достоинства:

1. Рост может происходить при низких температурах, что приводит к образованию кристаллов с меньшим количеством дефектов.

2. Требуется простая аппаратура для выращивания монокристаллов, которая должна лишь поддерживать температурные условия.
3. Отпадает необходимость механического движения кристалла.
4. Легко регулировать стехиометрический состав соединения.
5. При выращивании из паров есть возможность получить кристаллы с правильной огранкой и совершенными поверхностями граней.

**Заключение.** Проведенный анализ методов получения объёмных кристаллических структур соединения группы  $(A^I\text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$  показал, что каждый из существующих методов обладает своими достоинствами и недостатками, но все они позволяют выращивать объёмные кристаллические структуры надлежащего качества, которые можно в дальнейшем использовать в полупроводниковой технике.

### Список литературы

1. Суздаль, В.С. Синтез стабилизирующего управления процессами выращивания монокристаллов / В.С. Суздаль, Ю.М. Елифанов, И.И. Тавровский // Вестник Национального технического университета Харьковский политехнический институт. Серия: Информатика и моделирование. – 2016. – №21. – С. 135-143.
2. Пермяков А.А. Зарождение, рост и форма кристаллов: метод. указ / А.А. Пермяков – Новокузнецк, 2004, 40 с.
3. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко – М.: Книжный дом Университет, 2005, 580 с.
4. Теория и методы выращивания монокристаллов : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. – Минск : БГТУ, 2010. – 214 с.
5. Иванов, М.А. Выращивание монокристаллов из расплава методом вытягивания вниз / М. А. Иванов, А. Г. Иошикава, А. В. Классен и др // Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Неорганические материалы. – 2008. – Т.44, №5. – С.616 – 620.
6. Бабушкин, Ю.В. Макромодель тепловых процессов установки для выращивания кристаллов солнечных элементов методом Бриджмена / Ю.В. Бабушкин, М.М. Филиппов и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326, № 2. – С. 117–126.
7. Чупрунов Е.В. Кристаллография: лабораторный практикум: учеб. пособие для вузов / Е.В. Чепрунов – М: Изд-во Физико-математической лит-ры, 2005, 412 с.
8. Кошмагамбетов, Ж.Н. Кристаллы. Выращивание моно- и поликристаллов/ Ж.Н. Кошмагамбетов, С.К. Жумабаева // Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки. – 2012. № 5. – С. 262 – 274.
9. О.В. Димитрова. Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез монокристаллов и редкоземельных соединений. Московский университет, 2005
10. Небольсин, В.А. Об условиях и параметрах роста нитевидных кристаллов кремния из газовой фазы / В.А. Небольсин, А.И. Дунаев, В.В. Корнеева, А.Н. Корнеева // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012 vol. 8, №7. – С. 47–52.

UDC 621.315.592

## METHODS FOR OBTAINING VOLUME STRUCTURES OF JOINTS GROUPS $(A^I\text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Feshchanka A.A.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*

*Bodnar I.V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor*

**Abstract.** The production of high-quality semiconductors of the  $(A^I\text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$  group compounds, suitable for use in opto- and nanoelectronics, is an urgent scientific task of semiconductor technology. The process of crystal growth of these compounds can be divided into two stages: at the first stage, polycrystalline ingots are synthesized from elementary components; at the second stage, single crystals are grown from the charge of the obtained polycrystalline ingots. Both for the first and for the second stage, there are various ways of their implementation, which have their own advantages and disadvantages. This article discusses the optimal methods for the synthesis and growth of bulk and homogeneous single crystals of compounds of the  $(A^I\text{In}_5\text{S}_8)_{1-x} - (\text{In}_2\text{S}_3)_x$  groups, suitable for use in semiconductor technology.

**Keywords.** Synthesis, crystallization, poly- and single crystals, Bridgman method, Stockbarger-Bridgman method.