

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

*На правах рукописи*

УДК 621.383.7

КНЬШ  
Дмитрий Анатольевич

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$   
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание степени  
магистра технических наук

по специальности 1-38 80 04 «Технология приборостроения»

Минск 2018

Работа выполнена на кафедре проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **ШАТАЛОВА Виктория Викторовна**,  
кандидат технических наук, доцент, доцент  
кафедры проектирования информационно-  
компьютерных систем учреждения образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

Рецензент: **КАЗЕКА Александр Анатольевич**,  
кандидат технических наук, доцент, старший  
научный сотрудник КБ «Радар»

Защита диссертации состоится «26» января 2018 г. в 9<sup>00</sup> часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, Минск, ул. П.Бровки, 6, копр. 1, ауд. 415, тел. 293-20-80, e-mail: kafpiks@bsuir.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие опто- и нанoeлектроники ставит задачу разработки и исследования новых полупроводниковых материалов с физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. К таким материалам относятся соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , которые образуются на разрезах  $\text{In} - \text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ . Соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  кристаллизуются в кубической структуре шпинели,  $\text{CuInS}_2$  - в структуре халькопирита (тетрагональная структура). Первые два соединения относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке  $\sim 33$  и  $25$  % соответственно. Указанные соединения плавятся конгруэнтно, что весьма привлекательно для выращивания однородных монокристаллов из расплава методами направленной кристаллизации. Наличие прямых межзонных переходов с энергией от  $1.34$  эВ ( $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ) до  $2.25$  эВ ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) при комнатной температуре делает эти материалы перспективными для создания на их основе ряда оптоэлектронных приборов: высокоэффективных, дешевых и радиационно – стойких преобразователей солнечной энергии, ИК – детекторов, оптических фильтров, светоизлучающих диодов и т. д. Однако, практическая реализация этой идеи затруднена, что обусловлено рядом факторов. Одним из них, и самым главным, является то, что сих пор не решена проблема выращивания гомогенных и оптически однородных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuInS}_2$ .

Интерес к таким соединениям вызван следующими обстоятельствами: а) соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  обладают только n-типом проводимости; б) эти соединения растворяют значительную долю собственных компонентов и одновременно из-за дефектности структуры не испытывает сильного влияния со стороны посторонних атомов, т.е. примеси являются электрически неактивными; в) значения ширины запрещенной зоны этих соединений составляет -  $2,2$  эВ для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $1.35$  эВ для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а коэффициент оптического поглощения составляет  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что является оптимальным для создания солнечных элементов; д) из-за наличия большого количества дефектов указанные кристаллы обладают высокой радиационной стойкостью; е) возможность замены токсичного  $\text{CdS}$  на  $\text{In}_2\text{S}_3$  при производстве преобразователей солнечного излучения

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## **Актуальность темы исследования**

Определение оптимальных температурных режимов синтеза и выращивания качественных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuInS}_2$ , исследование их фундаментальных характеристик является актуальной научной задачей современного полупроводникового материаловедения и имеет большое практическое значение, так как открывает перспективы использования полученных результатов при создании на основе указанных соединений солнечных элементов, поверхностно-барьерных структур и других устройств для использования в качестве преобразователей солнечного излучения.

## **Степень разработанности проблемы**

Исследование различных физико-химических, электрических и тепловых свойств монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  осуществлялось на основе работ российских и белорусских ученых: Ж.И. Алферов, И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, С.И. Рембеза, Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь, В.Б. Залесский, а так же зарубежных авторов: J.L. Shay, W.J.P. VanEnckevort, H.L. Hwang, J.E. Jaffe, J.J. M. Binsma, Шеффер Г. и др.

Одним из недостатков исследований, представленных в современной технической литературе, является то, что результаты исследований свойств указанных соединений, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга.

Предложенные результаты исследований могут использоваться как справочные данные физико-химических, оптических, электрических, теплофизических свойств монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и полученные результаты могут быть использованы при создании различных структур в оптоэлектронике и солнечной энергетике.

## **Цель и задачи исследования**

Целью диссертации является получение однородных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а также исследование различных физико-химических, электрических и тепловых свойств монокристаллов, указанных соединений.

Поставленная цель работы определяет следующие основные задачи:

1. Проведение анализа литературы в области синтеза, выращивания и исследования свойств тройных соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .
2. Определение оптимальных режимов синтеза и выращивания монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ;
3. Определение физико-химических, оптических, электрических и тепловых свойств монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

### **Область исследования.**

Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-38 80 04 «Технология приборостроения».

### **Теоретическая и методологическая основа исследования**

Диссертация строится на результатах исследований отечественных и зарубежных ученых, занимающихся вопросами исследований методов получения данных соединений, исследованию их физико-химических, оптических, тепловых и электрических свойств и использование новых материалов для различных оптоэлектронных приборов.

**Информационная база** исследования сформирована на основе литературы, открытой информации, сведений из электронных ресурсов, а также материалов научных конференций и семинаров.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в установлении оптимальных температурных и временных режимов получения монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и определении их различных свойств.

**Теоретическая значимость** диссертации заключается в изучении кристаллической структуры, диаграммы состояния указанных соединений, способах их получения, а также изучении методов исследований различных свойств.

**Практическая значимость** диссертации состоит в получении монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , обладающих рядом различных свойств, пригодных для возможного создания на их основе различных устройств для преобразователей солнечного излучения.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

Анализ проблематики получения монокристаллов и исследования свойств соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

Установлены оптимальные режимы получения монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  методом Бриджмена и методом Бриджмена-Стокбаргера.

Определены физико-химические, оптические, тепловые и электрические свойства полученных монокристаллов, с целью возможного дальнейшего использования для создания различных устройств в качестве преобразователей солнечного излучения.

### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 53-ая научно-техническая конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР (г. Минск, Беларусь, 2017 г.), 54-я студенческая научно-практической конференция МГВРК «Современные технологии в науке, технике, образовании» (г. Минск, Беларусь, 2014 г.).

## Публикации

Основные положения работы и результаты исследований, проведенных в ходе написания магистерской диссертации, изложены в четырех опубликованных работах общим объемом 0,4 авторских листа.

## Структура и объем работы

Структура магистерской работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, общей характеристики работы, трёх глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений.

В первой главе приведен аналитический обзор современного состояния исследований отечественных и зарубежных ученых, занимающихся вопросами исследований методов получения соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , исследованием физико-химических, оптических, тепловых и электрических свойств указанных соединений. Во второй главе рассмотрена методика синтеза и выращивания монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , методы измерения физико-химических (микрорентгеноспектральный анализ, рентгеновский анализ, измерение плотности, микротвердости, дифференциально-термический анализ, тепловое расширение, теплопроводность), а также способы измерения оптических и электрических свойств. В третьей главе представлены результаты измерения физико-химических (микрорентгеноспектральный анализ, рентгеновский анализ, измерение плотности, микротвердости), тепловых (дифференциально-термический анализ, тепловое расширение, теплопроводность), оптических (ширина запрещенной зоны) и электрических (удельное сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность основных носителей заряда, определен тип проводимости) свойств полученных соединений.

В приложении представлены публикации автора и акт внедрения.

Общий объем диссертации – 79 страниц. Работа содержит 14 таблиц, 25 рисунков. Библиографический список включает 76 наименований, список публикаций соискателя – 4 наименования, приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрены современные достижения физики и техники полупроводников по поиску и детальному исследованию новых полупроводниковых материалов. Отмечены основные особенности соединений вида  $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  и, в частности, соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а также описана перспективность разработки данной темы.

В **общей характеристике работы** показана актуальность проводимых исследований, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи диссертации, обозначена область исследований, научная (теоретическая и практическая) значимость исследований, а также апробация работы.

**В первой главе** проанализированы диаграммы состояния систем In – S и Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, который показал, что в системе In – S обнаружено четыре сульфида: InS, In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, In<sub>3</sub>S<sub>4</sub> и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, а в системе Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> обнаружены две промежуточные фазы: CuInS<sub>2</sub> и CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Соединение In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет четыре модификации (кубическая α-, тетрагональная β-, тригональная γ- и кубическая δ-модификации), из которых только тетрагональная стабильна при комнатной температуре, соединение CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> является дефектным полупроводником со структурой шпинели, а тройное соединение CuInS<sub>2</sub> кристаллизуется в структуре халькопирита. Представлен обзор методов синтеза и выращивания кристаллов исследуемых соединений. Анализ литературных источников показал, что возникают трудности при получении качественных объемных монокристаллов указанных соединений. Результаты исследований физико-химических, тепловых, оптических и электрических свойств, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга, что объясняется проведением исследований в основном на поликристаллических образцах. Исследование фундаментальных характеристик соединений CuInS<sub>2</sub>, CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> необходимо для выработки рекомендаций по их практическому использованию.

**Во второй главе** на основании проведенных исследований были предложены методики синтеза и выращивания монокристаллов CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> методом Бриджмена и монокристаллов CuInS<sub>2</sub> методом Бриджмена-Стокбаргера.

Методика получения монокристаллов соединений CuInS<sub>2</sub>, CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> состояла в следующем. На первом этапе проводили синтез указанных соединений двухтемпературным методом для предотвращения взрыва ампул и загрязнения получаемых слитков примесями, которые содержатся в кварцевом стекле. Металлические компоненты (медь, индий) загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы, а в противоположном конце ампулы находилась сера. Ампулу вакуумировали до остаточного давления ~10<sup>-3</sup> Па, запаивали и располагали в горизонтальной двухзонной печи, температуру зон которой можно регулировать независимо друг от друга. Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали 1370 – 1420 К (в зависимости от соединения или состава твердого раствора), температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью ~100 К/ч до 700 К и выдерживали в течение 2 ч, затем температуру с такой же скоростью повышали до 920 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в зоне, где находились медь и индий, со скоростью ~100 К/ч до 700 К и печь отключали от сети.

На втором этапе полученные поликристаллические слитки измельчали и загружали в двойные кварцевые ампулы, которые имели небольшую конусность в области расплава и заканчивались цилиндрическим капилляром для формирования монокристаллической затравки. После вакуумирования ампулы до остаточного давления ~10<sup>-3</sup> Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Это предохраняет синтезируемое вещество от окисления на воздухе в случае нарушения целостности внутренней ампулы при кристаллизации расплава. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание для удаления

из расплава газовых включений, что улучшает качество получаемых монокристаллов. Выращивание монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  проводили в вертикальной однозонной печи методом Бриджмена. Температуру печи повышали со скоростью 250 К/ч до 1370–1420 К и выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки, проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр до 20 мм и длину  $\sim 45$  мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Монокристаллы соединения  $\text{CuInS}_2$  выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера. Суть метода состояла в следующем:

Полученные слитки указанного соединения были использованы в качестве шихты для выращивания монокристаллов. Их растирали в порошок и загружали в графитизированные кварцевые ампулы внутренним диаметром 10 – 12 мм, причем внутренняя ампула для уменьшения количества центров кристаллизации имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром для формирования монокристаллической затравки. С целью создания дополнительного давления на расплав, после загрузки синтезированных кристаллов, сверху помещали кварцевый цилиндр, по диаметру совпадающий с диаметром внутренней ампулы. В нижнюю часть ампулы помещали металлический индий в количестве 1,5 – 2,0 г, используемый в качестве растворителя. Для создания значительного температурного градиента на фронте кристаллизации наружная ампула имела конструктивные особенности. Для роста кристалла у фронта кристаллизации должно постоянно поддерживаться некоторое переохлаждение расплава. При этом количество тепла, отводимого от плоского фронта кристаллизации за счет теплопроводности затвердевшей части слитка, равно количеству тепла, подводимого со стороны расплава, и тепла, выделяющегося при кристаллизации. Если часть выделившейся теплоты отводится через расплав, в нем возникает перегрев. В этом случае фронт кристаллизации не будет гладким, так как возникающие на фронте кристаллизации выступы, попадая в более холодную зону, начинают быстро разрастаться. В результате происходит спонтанное образование большого количества центров кристаллизации, и условия роста монокристаллического слитка нарушаются. Для улучшения теплоотвода через закристаллизовавшуюся часть слитка в месте перехода нижней части ампулы на конус приваривали отрезок кварцевой трубки, диаметр которой соответствовал диаметру наружной ампулы. Длина приваренного отрезка трубки выбирается такой, чтобы ампула в первоначальном положении в верхней зоне печи перекрывала зону нагрева дополнительного нагревателя, воздушный зазор, а также верхнюю часть нижней зоны печи. Откачанную до  $10^{-3}$  Па и запаянную ампулу устанавливали в верхней зоне. Температуру верхней зоны печи поддерживали постоянной и равной 1150 – 1200 К, в зоне отжига – 1020 – 1050 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение  $\sim 24$  ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью  $\sim 0,18$ – $0,26$  мм/ч через



температурный градиент 30 – 40 К/см. После гомогенизирующего отжига в течение 300 часов температуру печи понижали со скоростью 5 К/ч до 500 К и печь отключали. Дальнейшее понижение температуры до комнатной происходило в режиме выключенной печи. Такой процесс охлаждения выращенных кристаллов необходим для снятия термических напряжений, которые могут привести к нарушению целостности монокристаллов.

**В третьей главе** представлены результаты измерения физико-химических, тепловых, оптических и электрических свойств монокристаллов.

Процесс исследования различных свойств полученных монокристаллов, включал в себя:

- микрорентгеноспектральный анализ на установке Stereoscan-360;
- рентгеновский анализ на дифрактометре ДРОН-3М;
- измерение плотности пикнометрическим методом;
- определение микротвердости на микротвердомере «LEICA VMHTMOT»;
- дифференциально-термический анализ (ДТА);
- измерение теплового расширения на кварцевом дилатометре в интервале температур 80-600К;
- измерение теплопроводности при 300-600 К;
- измерения спектров пропускания в области края собственного поглощения регистрируют на спектрофотометре Beckman–5240;
- измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ) и эффекта Холла.

Определен состав монокристаллов и установлено, что содержание компонент полученных монокристаллов согласуется с заданным составом в исходной шихте. Анализ дифрактограмм соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  показывает, что исходные соединения кристаллизуются в кубической структуре шпинели, а на дифрактограмме соединения  $\text{CuInS}_2$  присутствует система линий, соответствующая структуре халькопирита. Параметры элементарной ячейки составляют:  $a = 10,682 \pm 0,005 \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $a = 10,772 \pm 0,005 \text{ \AA}$  для  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Параметры элементарной ячейки соединения  $\text{CuInS}_2$  равны:  $a = 5,523 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Измеренная плотность соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  составляет  $4,68 \text{ г/см}^3$ , соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  –  $4,62 \text{ г/см}^3$ , а соединения  $\text{CuInS}_2$  составляет  $4,72 \text{ г/см}^3$ .

Результаты измерения микротвердости соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  составляют  $H=278 \text{ кг/мм}^2$ , для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  значение  $H=282 \text{ кг/мм}^2$ , а для соединения  $\text{CuInS}_2$  микротвердость  $H=288 \text{ кг/мм}^2$ .

Для исследования оптических свойств по спектрам пропускания рассчитаны коэффициент поглощения ( $\alpha$ ), по спектрам пропускания в области края собственного поглощения для соединения  $\text{CuInS}_2$  определены значения  $E_g$ , которые равны  $1,482 \pm 0,005 \text{ эВ}$  при температуре 80 К и  $1,460 \pm 0,005 \text{ эВ}$  при температуре 295 К. Полученные нами значения  $E_g$  для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  составляют 2,22 (80 К) и 2,09 эВ (295 К), для соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  – 1,350 (80 К) и 1,42 эВ (295 К). Температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны  $(\partial E_g / \partial T)$  равны  $6,0 \cdot 10^{-4}$  и  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$  для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , соответственно.

Методом дифференциально-термического анализа определены температуры фазовых превращений соединения  $\text{CuInS}_2$ . Тепловой эффект при 1248 К

соответствует катион – катионному разупорядочению (халькопирит  $\rightleftharpoons$  сфалерит), при 1313 К – соответствует катион-анионному разупорядочению (сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюрцит), а при 1363 К – температуре плавления  $\text{CuInS}_2$ . На термограммах соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  имеются два тепловых эффекта при 1012 и 1361 К. Первый из них соответствует твердофазному превращению при котором кубическая структура шпинели трансформируется в тригональную структуру, второй – температуре плавления. На термограмме соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  присутствует один тепловой эффект. Для соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

Для исследования электрических свойств соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  был произведен расчет удельной электропроводности ( $\sigma$ ), подвижности ( $\mu$ ) и концентрации носителей заряда ( $n$ ) по следующим формулам:

$$\sigma = \frac{I \cdot \Delta l \cdot 10^4}{U_\sigma \cdot d \cdot h},$$

где  $I$  – ток через образец;

$\Delta l$ ,  $d$ ,  $h$  – геометрические размеры образца;

$U_\sigma$  – падение напряжения на токовых контактах;

$$\mu = \sigma \cdot R_H,$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность;

$R_H$  – коэффициент Холла;

$H$  – напряженность магнитного поля;

$$R_H = \frac{U_H \cdot d \cdot 10^4}{I \cdot H},$$

где  $I$  – ток через образец;

$U_H$  – падение напряжения на холловских контактах;

$H$  – напряженность магнитного поля;

$$n = \frac{6,25 \cdot 10^{18}}{R_H}.$$

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Электрические свойства монокристаллов соединений

Соединение	Тип проводимости	$\rho$ , Ом·см	$n$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с
$\text{CuIn}_5\text{S}_8$	n	$10^3$	$4 \cdot 10^{15}$	80
$\text{CuInS}_2$	n	$10^{-1}$	$10^{16} - 10^{17}$	150-220
$\text{In}_2\text{S}_3$	n	$1,3 \cdot 10^3$	$10^{13}$	78

Удельное сопротивление ( $\rho$ ) и концентрация носителей заряда изменяются в достаточно широких пределах. Сказанное можно объяснить, по-видимому, что рассеяние носителей заряда определяется статическими дефектами в указанных материалах.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Основные научные результаты диссертации**

1. Выполнен анализ существующих методов синтеза и выращивания соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ . На основе результатов исследований физико-химических, оптических и электрических свойств, приведенных различными авторами, сделан вывод о технологических трудностях получения оптически однородных монокристаллов указанного соединения. Это обуславливает актуальность установления оптимальных температурных и временных режимов получения однородных монокристаллов соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

2. Методом Бриджмена–Стокбаргера получены монокристаллы соединения  $\text{CuInS}_2$ , а методом Бриджмена – монокристаллы соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

3. Определен состав полученных монокристаллов, параметры элементарной ячейки, плотность, микротвердость, температуры фазовых превращений, теплопроводность, рассчитаны коэффициенты линейного расширения, температуры Дебая, среднеквадратичные динамические смещения атомов, по спектрам пропускания в области края фундаментального поглощения при температурах 80 и 295 К определена ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ). По стандартной методике на полученных монокристаллах измерено удельное сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность основных носителей заряда, определен тип проводимости.

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Полученные результаты внедрены в учебный процесс на кафедре проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники в учебный курс “Проектирование интегральных микросхем”.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

[А–1] Кныш, Д.А. Выращивание монокристаллов  $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$  / Д.А. Кныш, В.В. Шаталова // материалы 53–й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Проектирование информационно–компьютерных систем», Минск, Респ. Беларусь, 2017 г. / УО «БГУИР». – Минск, 2017. – В печати.

[А–2] Кныш, Д.А. Исследование физико–химических свойств монокристаллов  $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$  / Д.А. Кныш, В.В. Шаталова // материалы 53–й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Проектирование информационно–компьютерных систем», Минск, Респ. Беларусь, 2017 г. / УО «БГУИР». – Минск, 2017. – В печати.

[А–3] Кныш, Д.А. Выращивание монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$  / Д.А. Кныш, В.В. Шаталова // материалы 52–й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Проектирование информационно–компьютерных систем», Минск, Респ. Беларусь, 2016 г. / УО «БГУИР». – Минск, 2016. – В печати.

[А–4] Кныш, Д.А. Эволюция «солнечных» материалов / Д.А. Кныш, В.В. Шаталова // материалы 54–й студенческой научно–практической конференции «Современные технологии в науке, технике, образовании», Минск, Респ. Беларусь, 2014 г. / УО «МГВРК». – Минск, 2014.

**РЭЗІЮМЭ**  
**Кныш Дзмітрый Анатольевіч**  
**Вырошчванне монакрышталяў  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$  і даследаванне іх**  
**фізічных уласцівасцяў**

**Ключавыя словы:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , метады Бريدжмена і Бريدжмена-Стокбаргера, фізіка-хімічныя, цеплавая, аптычныя, электрычныя ўласцівасці.

**Мэта працы:** атрыманне аднародных монакрышталяў злучэнняў  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  і  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а таксама даследаванне розных фізіка-хімічных, электрычных і цеплавых уласцівасцяў монакрышталяў, названых злучэнняў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** вызначаны аптымальныя тэмпературныя і часавыя рэжымы вырошчвання монакрышталяў  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  метадамі Бريدжмена і  $\text{CuInS}_2$  метадамі Бريدжмена-Стокбаргера; вызначаны фізіка-хімічныя, цеплавая, аптычныя і электрычныя ўласцівасці монакрышталяў злучэнняў  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

**Ступень выкарыстання:** вынікі ўкаранены ў навучальны працэс на кафедры Праектавання інфармацыйна-кампутарных сістэм установы адукацыі "Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт інфарматыкі і радыёэлектронікі" у навучальным курсе "Праектаванне інтэгральных мікрасхем".

**Вобласць ужывання:** паўправадніковая прамысловасць, пераўтваральнікі сонечнага выпраменьвання.

## РЕЗЮМЕ

Кныш Дмитрий Анатольевич

### Выращивание монокристаллов $\text{In}_2\text{S}_3$ , $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$ и исследование их физических свойств

**Ключевые слова:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , методы Бриджмена и Бриджмена-Стокбаргера, физико-химические, тепловые, оптические, электрические свойства.

**Цель работы:** получение однородных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а также исследование различных физико-химических, электрических и тепловых свойств монокристаллов, указанных соединений.

**Полученные результаты и их новизна:** определен оптимальный температурный и временной режим выращивания монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  методом Бриджмена и  $\text{CuInS}_2$  методом Бриджмена-Стокбаргера; определены физико-химические, тепловые, оптические и электрические свойства монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

**Степень использования:** результаты внедрены в учебный процесс на кафедре Проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники” в учебный курс “Проектирование интегральных микросхем”.

**Область применения:** полупроводниковая промышленность, преобразователи солнечного излучения.

## SUMMARY

**Knysh Dzmitry Anatolyevich**

### **GROWING single CRYSTALS of $\text{In}_2\text{S}_3$ , $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$ AND STUDY of THEIR PHYSICAL PROPERTIES**

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , the methods of Bridgman and Bridgman-using, physico-chemical, thermal, optical, electrical properties.

**Research subject:** preparation of homogeneous single crystals of compounds  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$  and  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , and the study of various physico-chemical, electrical, and thermal properties of single crystals of these compounds.

**The results and novelty:** the optimal temperature and time for growing single crystals of  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  Bridgman method and  $\text{CuInS}_2$  by the Bridgman method-using; defined physico-chemical, thermal, optical and electrical properties of single crystals of compounds  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

**Utility:** the results introduced in the educational process at the Department of Designing computer and information systems the institution of education “Belarusian state University of Informatics and radio electronics” a training course “Designing integrated circuits”.

**Sphere of application:** semiconductors, photovoltaic technology.