

УДК 548.1.021:537.531

ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (FeIn₂S₄)_x·(AgIn₅S₈)_{1-x} В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

Г.А. ПУХИР, Т.Г. БАРУГУ, И.В. БОДНАРЬ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 1 июня 2017

Аннотация. Получены частотные зависимости ослабления и коэффициента отражения для тройных соединений FeIn₂S₄, AgIn₅S₈ и твердых растворов (FeIn₂S₄)_x·(AgIn₅S₈)_{1-x} при взаимодействии с излучением СВЧ-диапазона. Установлено, что кристаллы указанных МА материалов обеспечивают ослабление электромагнитного излучения от 6 до 14 дБ в диапазоне частот 8...12 ГГц. При толщине образцов порядка 1 мм наибольшей эффективностью экранирования обладают кристаллы соединения FeIn₂S₄. Коэффициент отражения в таких образцах может быть снижен до -18 дБ. Наличие ионов серебра в составе твердого раствора повышает коэффициент отражения до -1,5...-2 дБ.

Ключевые слова: монокристаллы, твердые растворы, кристаллическая структура, электромагнитное излучение, коэффициент отражения.

Abstract. The frequency dependences of attenuation and reflection coefficient for solid solutions of the (FeIn₂S₄)_x·(AgIn₅S₈)_{1-x} system upon interaction with microwave radiation are obtained. It is established that crystal powders of the mentioned compounds provide attenuation of the electromagnetic radiation from 6 dB till 14 dB in the range 8...12 GHz. With comparative thickness about 1 mm FeIn₂S₄ compound crystals have the most shielding efficient. The reflection coefficient of such samples can be reduced till -18 dB. With silver ions in solid solution reflection coefficient increases to -1,5...-2 dB.

Keywords: single crystals, solid solutions, crystal structure, electromagnetic radiation, reflection coefficient.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 106, No. 4, pp. 77–82

Shielding properties of the (FeIn₂S₄)_x·(AgIn₅S₈)_{1-x} system in the microwave range

H.A. Pukhir, T.G. Barugu, I.V. Bodnar'

Введение

Тройное соединение FeIn₂S₄ относится к классу магнитных полупроводников типа MB^{III}₂C^{VI}₄ (M – Mn, Fe), B^{III} – Ga, In, Al; C^{VI} – S, Se), соединение AgIn₅S₈ – к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке ~ 25 %. Указанные соединения являются перспективными материалами для создания на их основе электрооптических модуляторов, широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, солнечных элементов, светодиодов линейно-поляризованного излучения диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, и других устройств. В работах [1–5] авторами были исследованы оптические, магнитные, электрические свойства соединений FeIn₂S₄, AgIn₅S₈ и твердых растворов на их основе. Отдельный интерес представляют электромагнитные свойства указанных материалов в радиочастотном диапазоне. Практически повсеместное использование источников электромагнитных полей радиочастотного диапазона может оказывать определенное воздействие на чувствительные приборы. Кроме того, наличие экранирующих свойств дает возможность расширения сферы применения исследуемых материалов. В настоящей работе представлены результаты

исследования взаимодействия тройных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ с электромагнитным излучением СВЧ-диапазона.

Методика выращивания монокристаллов и исследования их экранирующих свойств

Монокристаллы соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ выращивали методом Бриджмена из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Полученные слитки перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали со скоростью ~ 250 К/ч до ~ 1380 – 1420 К, и для гомогенизации расплава его выдерживали при указанных температурах 2 ч. После указанного времени выдержки, проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim 2 - 3$ К/ч до полного его затвердевания. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1100 К в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов. Состав выращенных монокристаллов определяли исходя из выполнения в системе $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ закона Вегарда [6].

Электромагнитные свойства материалов оценивались на основе характеристик ослабления и отражения. Измерение соответствующих характеристик проводилось по принципу раздельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отражающей волн с помощью панорамного измерителя коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и ослабления Я2Р-67 с использованием генератора ГКЧ-61 в диапазоне 8...12 ГГц [7]. Калибровка приборов осуществлялась во всем рабочем диапазоне частот по стандартной методике после установки диапазона качания частоты и уровня падающей мощности.

Экспериментальная часть

При термическом, механическом или радиационном воздействиях на металлы и сплавы их свойства претерпевают значительные изменения, что наблюдается при возникновении сверхструктур в твердых растворах. Сравнительно недавно было широко распространено мнение, что поведение твердых растворов при обработке должно подчиняться тем же закономерностям, какие характерны для чистых металлов. Это мнение подкреплялось большим числом экспериментов, проведенных на таких сплавах, как Cu–Zn, Cu–Al, Cu–Ga, Cu–Ge, Ag–Zn. Поэтому, когда Томасом было обнаружено, что электрическое сопротивление при отжиге однофазных деформированных сплавов, у которых хотя бы один из компонентов является переходным металлом, не падает, а растет, это было воспринято как проявление возникновения при отжиге нового, особого *R*-состояния. Томас предположил, что в этом случае происходит какой-то неизвестный фазовый переход, при котором атомы образуют некие комплексы, вследствие чего заполняются ранее не заполненные *d*-оболочки и уменьшается концентрация носителей электричества.

При образовании твердого раствора электропроводность металла снижается. Это является общим правилом даже в том случае, когда в металле с низкой электропроводимостью растворяется металл с высокой электропроводимостью. При размещении в пространственной решетке растворителя «чужих» атомов растворенного вещества электрическое поле решетки растворителя искажается и рассеяние электронов увеличивается.

Сформулированное правило об изменении избыточного электросопротивления твердого раствора с концентрацией примесей справедливо для всех идеально неупорядоченных твердых растворов, то есть растворов, в которых ионы примеси распределены по узлам решетки растворителя строго статистически. Однако в ряде сплавов на основе меди, серебра или золота, однофазных по данным металлографического и рентгеновского анализов, были

обнаружены отклонения от этого правила [8]. Поэтому появляется необходимость отдельного исследования электромагнитных свойств новых соединений.

Исследовались образцы материалов на основе тройных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и некоторых твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. Результаты исследований представлены в виде частотных зависимостей величин ослабления и отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) в диапазоне 8...12 ГГц. На рис. 1 представлена частотная зависимость ослабления ЭМИ кристаллами указанных соединений и их твердых растворов с различным соотношением компонентов в виде порошков.

Ослабление ЭМИ образцами толщиной порядка 1,0 мм составляет от 5 до 14 дБ. Наибольшее ослабление характерно для образцов на основе соединения FeIn_2S_4 и твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,9} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,1}$ (рис. 1) и составляет 12...14 дБ. Ослабление ЭМИ образцами на основе твердых растворов других исследованных составов составляет порядка 6 дБ.

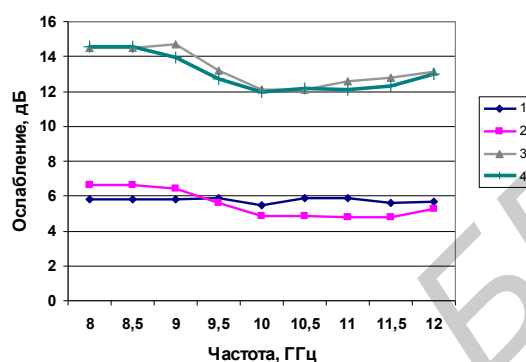


Рис. 1. Частотная характеристика ослабления материалами на основе твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,3$; 3 – $x = 0,1$; 4 – $x = 0,5$) в диапазоне 8...12 ГГц

Если сравнивать ослабление ЭМИ «чистыми» металлами сравнимой толщины и представленными в данной работе образцами, общая эффективность экранирования исследуемых твердых растворов будет меньше за счет описанных выше эффектов. Например, согласно [9], эффективность экранирования (коэффициент отражения) стекла с металлизированным пленочным покрытием на частоте 10 ГГц может достигать –65 дБ при толщине сплошной серебряной пленки порядка 360 Å. Это подтверждает тот факт, что невозможно однозначно переводить результаты исследования электрофизических свойств различных материалов на основе одних химических элементов на все соединения, имеющие в своем составе известные своими экранирующими свойствами компоненты.

Далее приведены результаты исследования отражающих свойств материалов на основе соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ при взаимодействии с излучением частотного диапазона 8...12 ГГц (рис. 2).

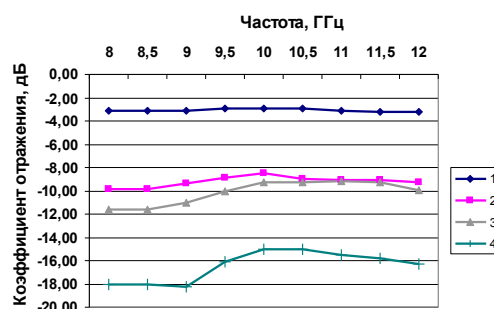


Рис. 2. Частотная характеристика коэффициента отражения материалами на основе твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,3$; 3 – $x = 0,1$; 4 – $x = 0,5$) в диапазоне 8...12 ГГц

Коэффициент отражения ЭМИ для исследуемых образцов составляет –3...–18 дБ. Наименьшее отражение характерно для образцов на основе твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$ и составляет порядка –16...–18 дБ. Коэффициент отражения для образцов на основе $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,3} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,3}$ и $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,9} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,1}$ составляет порядка –10 дБ.

Наибольшее отражение показал образец AgIn_5S_8 , коэффициент отражения которого составил – 3 дБ во всем исследуемом диапазоне частот.

При наличии металлического отражателя за образцом коэффициент отражения для всех составов существенно не изменился и для образцов на основе твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,5}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$ составляет порядка –16...–18 дБ, на основе $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,3}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$ и $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,9}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,1}$ – порядка –10 дБ. Незначительно увеличился коэффициент отражения для образца порошка AgIn_5S_8 и составил –1,5...–1,8 дБ (рис. 3).

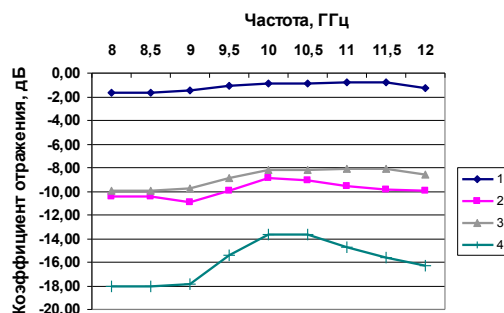


Рис. 3. Частотная характеристика коэффициента отражения на основе твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,3$; 3 – $x = 0,1$; 4 – $x = 0,5$) в диапазоне 8...12 ГГц в режиме короткого замыкания

Результаты и их обсуждение

Как показано в [10], взаимное расположение атомов разного сорта в твердых растворах многих металлов не хаотическое, а характеризуется существованием ближнего порядка, который определяется различием межатомных взаимодействий компонент сплава и влияет на разнообразные физические свойства, в том числе электросопротивление, эффект Холла, микротвердость. Это влияние связано с тем, что формирование ближнего порядка приводит к изменению концентрации электронов проводимости вблизи уровня Ферми, времени релаксации и др. При отжиге предварительно деформированного сплава в нем могут происходить также процессы усиления степени неоднородности сплавов, и процесс образования ближнего порядка происходит в существенно неоднородной системе. Такое поведение микрогетерогенных систем является отражением своеобразия процессов самоорганизации в этих системах, происходящих под влиянием факторов, таких как изменение концентрации и типа дефектов, перераспределение атомов разного сорта в неоднородной среде.

Твердые растворы ферромагнетиков и сильно парамагнитных металлов ведут себя по-иному. Их максимальное сопротивление может соответствовать концентрации, отличной от 50 % (ат.). Вследствие того, что валентные электроны могут переходить на глубже лежащие недостроенные f - или d -уровни переходных металлов, число электронов, создающих электрический ток, уменьшается. Такой переход электронов следует рассматривать как усиление химического взаимодействия компонентов раствора, если среди них имеется хотя бы один переходный металл. Из теории коллективизированных электронов также следует, что остаточное электросопротивление возрастает пропорционально квадрату разности валентностей, кроме того, остаточное сопротивление обратно пропорционально атомному объему растворителя. Это остаточное сопротивление обусловлено не только усилением ковалентной связи, но и неполнотой упорядочивания, т. е. асимметрией поля решетки. Этим объясняется факт наличия значительного остаточного сопротивления при исследовании монокристаллов упорядоченных твердых растворов при низких температурах [8].

Анализ характеристик ослабления и отражения показывает, что все представленные материалы обладают экранирующими свойствами в исследуемом диапазоне частот, что определяется значениями ослабления ЭМИ от 5 до 14 дБ при толщине материала порядка 1 мм. Отражающими свойствами обладает образец порошка AgIn_5S_8 , коэффициент отражения для которого составил порядка –2 дБ при общем ослаблении ЭМИ до 14 дБ. Для образца порошка $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,3}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$ характерно значение ослабления на уровне –5...–7 дБ при коэффициенте

отражения порядка -10 дБ. Наилучшими радиопоглощающими свойствами обладает образец порошка $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,9}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,1}$, для которого наблюдается небольшое занижение коэффициента отражения порядка -10 дБ при достаточно высоком уровне ослабления сигнала (порядка $12 \dots 14$ дБ). Данный материал можно отнести к классу радиопоглощающих. Образец порошка $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,5}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$ характеризуется минимальным коэффициентом отражения до -18 дБ в диапазоне $8 \dots 9$ ГГц и $-14 \dots -16$ дБ в диапазоне $9,5 \dots 12$ ГГц. Ослабление ЭМИ, таким образом, составило порядка 6 дБ во всем исследуемом частотном диапазоне. Однако следует учитывать, что только при определенной концентрации магнитных компонент сплава может достигаться максимальный эффект радиопоглощения ЭМИ. Так, согласно [9], для порошковых материалов, предназначенных для объемного поглощения энергии ЭМИ, одним из главных является вопрос о микроструктуре материала. Максимальное поглощение в материале на основе Fe наблюдается при весовом содержании в сплавах металлической составляющей $40-50$ %. При большем процентном содержании металлической компоненты эффект объемного поглощения исчезает – падающая волна практически полностью отражается. Такие закономерности справедливы для широкого диапазона частот и углов падения волн.

Кристаллы, содержащие в составе ионы серебра, характеризуются высоким коэффициентом отражения. Существенно снизить отражение позволяет модификация состава кристаллов путем добавления полупроводникового соединения, обладающего магнитными свойствами FeIn_2S_4 . Эффект снижения коэффициента отражения до -10 дБ может наблюдаться с сохранением уровня ослабления ЭМИ неизменным.

Заключение

Как показали результаты исследований, порошки на основе кристаллов FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ обладают экранирующими свойствами и могут использоваться в качестве элементов экранов ЭМИ с возможностью формирования тонкопленочных покрытий толщиной до $1,0$ мм с эффективностью ослабления уровня ЭМИ до 14 дБ в частотном диапазоне $8 \dots 12$ ГГц. При этом наибольшей эффективностью экранирования обладают кристаллы соединения FeIn_2S_4 . Наилучшими радиопоглощающими свойствами обладают порошки на основе твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,9}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,1}$, для которого характерно ослабление до 14 дБ. При этом коэффициент отражения от поверхности такого образца не превышает -18 дБ. Представленный результат предполагает возможность применения данных материалов для создания маслоотражающих экранирующих средств, а также в целях обеспечения электромагнитной совместимости. Установлено, что порошковые материалы на основе монокристаллов и твердых растворов имеют электромагнитные характеристики, отличные от аналогичных характеристик отдельных составляющих этих соединений из-за своеобразия процессов самоорганизации в этих системах, происходящих под влиянием факторов, таких как изменение концентрации и типа дефектов, перераспределение атомов разного сорта в неоднородной среде.

Список литературы

1. Нифтиев Н.Н. Термостимулированные токи в монокристаллах MnIn_2S_4 // ФТП. 2002. Т. 36, № 7. С. 836–837.
2. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductors heterostructure / Ohno Y. [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402. С. 790–792.
3. Физические свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ и поверхностно-барьерных структур на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1998. Т. 32, № 9. С. 1043–1046.
4. Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 2009. Т. 43, № 11. С. 1553–1556.
5. Optical and electrical properties of CuIn_5S_8 and AgIn_5S_8 single crystals / Usujima A. [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. 1981. № 20. P. 505–507.
6. Твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, спектры ЯГР и ширина запрещенной зоны / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 2017. Т. 51, № 10. С. 1435–1439.
7. ГОСТ 22261–94 Средства измерений электрических и магнитных величин: Общие технические условия.
8. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 255 с.

9. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн / О.С. Островский [и др.] // ФИП. 2003. Т. 1, № 2. С. 161–173.
10. Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах металлов // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 11. С. 110–116.

References

1. Niftiev N.N. Termostimulirovannye toki v monokristallah MnIn₂S₄ // FTP. 2002. Т. 36, № 7. С. 836–837. (in Russ.)
2. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductors heterostructure / Ohno Y. [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402. S. 790–792. (in Russ.)
3. Fizicheskie svoystva monokristallov tverdyh rastvorov Cu_xAg_{1-x}In₅S₈ i poverhnostno-bar'ernyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1998. Т. 32, № 9. S.1043–1046. (in Russ.)
4. Vyrashhivanie monokristallov FeIn₂S₄ i sozdanie fotochuvstvitel'nyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 2009. Т. 43, № 11. S. 1553–1556. (in Russ.)
5. Optical and electrical properties of CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ single crystals / Usujima A. [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. 1981. № 20. P. 505507.
6. Tverdye rastvory (FeIn₂S₄)_h·(AgIn₅S₈)_{1-x}: kristallicheskaja struktura, spektry JaGR i shirina zapreshhennoj zony / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 2017. Т. 51, № 10. S. 1435–1439. (in Russ.)
7. ГОСТ 22261–94 Sredstva izmerenij jelektricheskikh i magnitnyh velichin: Obshhie tehicheskie uslovija. (in Russ.)
8. Iveronova V.I., Kacnel'son A.A. Blizhnij porjadok v tverdyh rastvorah. M.: Nauka, 1977. 255 s. (in Russ.)
9. Zashhitnye jekrany i poglotiteli jelektricheskikh voln / O.S. Ostrovskij [i dr.] // FIP. 2003. Т. 1, № 2. S. 161–173. (in Russ.)
11. Kacnel'son A.A. Blizhnij porjadok v tverdyh rastvorah metallov // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1999. № 11. S. 110–116. (in Russ.)

Сведения об авторах

Баругу Т.Г., аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Пухир Г.А., ассистент кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Боднар И.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the authors

Barugu T.G., PG student of the information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Pukhir H.A., assistant of the information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Bodnar I.V., doctor of chemical sciences, professor, professor of the information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-85-58;
e-mail: pukhir@tut.by;
Пухир Галина Александровна

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian State University of Informatics and
Radioelectronics
тел. +375-17-293-85-58;
e-mail: pukhir@tut.by;
Pukhir Halina Aleksandrovna