

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

УДК 539.216.2-026.5

**АННАМАМЕДОВ**  
**Шатлык Союнмаммедович**

**ЭКРАНЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ КРИСТАЛЛОВ  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**

Автореферат  
на соискание степени магистра  
по специальности 1-98 80 01

Научный руководитель  
д-р хим. наук, профессор  
Боднарь Иван Васильевич

Минск 2018

## ВВЕДЕНИЕ

Бинарное соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  образуется на разрезе  $\text{In} - \text{S}$  и относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке  $\sim 33\%$ . Указанное соединение обладает  $n$ -типом проводимости, высокой радиационной стойкостью и не испытывают влияния со стороны посторонних атомов, т.е. примеси являются электрически неактивными. Известны четыре структурные модификации указанного соединения. При комнатной температуре стабильна тетрагональная модификация (тип шпинели), остальные три модификации высокотемпературные и при обычных условиях не стабильные [1, 2].

Интерес к монокристаллам  $\text{In}_2\text{S}_3$  вызван тем, что ширина запрещенной зоны этого соединения составляет  $E_g = 1,9 - 2,2$  эВ и оно перспективно для разработки преобразователей солнечного излучения, а коэффициент оптического поглощения, в пределах спектрального диапазона солнечного излучения, достигает значений ( $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), что обеспечивает высокую поглощающую способность падающего излучения в тонких пленках [3,4], а также возможность заменить токсичный  $\text{CdS}$  на  $\text{In}_2\text{S}_3$  при производстве преобразователей солнечного излучения. Сочетание этих свойств обуславливает перспективность данного соединения при реализации разнообразных технических устройств: светодиодов линейно-поляризованного излучения, дисплеев [5], электрооптических модуляторов, фотопреобразователей солнечного излучения с высоким КПД ( $\sim 12 - 18\%$ ) [6 - 11].

Соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  относится к полупроводниковым соединениям типа  $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$  ( $\text{M} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Al, Ga, In}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$ ) [4-6] и является перспективным материалом для создания на его основе лазеров, модуляторов света, поверхностно-барьерных структур и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [12 - 14].

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Связь работы с крупными научными программами, темами

Тема работы соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденному постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1196 от 12 августа 2010 г., в частности, разделу 2 «Супрамолекулярная химия, химический синтез новых веществ и материалов с заданной структурой, функциональными и физико-химическими свойствами».

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы является – разработка температурных режимов выращивания монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , определение их состава, кристаллической структуры, параметров элементарной ячейки, а также создание элементов экранов ЭМИ и исследование их свойства.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

- разработать оптимальные режимы синтеза и выращивания монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ;
- определить их состав, структуру, параметры элементарной ячейки;
- создать элементы экранов ЭМИ и исследовать их частотные характеристики;

**Объектом исследования** являются монокристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , выращенные методом Бриджмена (вертикальный вариант).

### Личный вклад заявителя

Результаты исследований получены автором самостоятельно. Научный руководитель принимал участие в определении целей и задач исследования, интерпретации промежуточных результатов.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Экспериментально обоснованные температурные режимы синтеза и выращивания монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , двухтемпературным методом и методом Бриджмена (температура расплава 1390–1420 К, кристаллизация расплава со скоростью  $\sim 2$  К/ч), которые позволили получить оптически однородные монокристаллы указанных соединений и твердых растворов диаметром  $\sim 16$  мм и длиной  $\sim 45$  мм.

2. Экспериментально установленные: состав, структура и параметры элементарной ячейки.

3. На основе порошков тройных соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , созданы элементы экранов электромагнитного излучения для диапазона частот 8–12 ГГц до 12 дБ, что указывает на возможность использования полученных материалов в качестве экранов электромагнитного излучения радиочастотного диапазона.

**Структура и объем работы.** Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, двух глав, заключения и библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 44 страниц. Работа содержит 12 таблиц, 17 рисунков. Библиографический список включает 59 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе проведен литературный анализ кристаллической структуры соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Известны четыре структурные модификации соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . В работе [15] структура  $\text{In}_2\text{S}_3$  интерпретировалась на основе кубической ячейки: гранецентрированная ниже 573 К ( $\alpha$ ) и типа шпинели – выше 573 К ( $\beta$ ). Позднее, в работе [16] на порошкограммах  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  было получено много сверхструктурных линий, которые не могли быть проиндексированы на основе кубической структуры типа шпинели. В результате была выбрана тетрагональная объемноцентрированная решетка, содержащая 16 формульных единиц  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Она получается наложением трех кубических ячеек шпинели ( $c/a=3$ ) так, что

$$a = a_{\text{куб}}/2 = 7,62 \text{ \AA} \text{ и } c = 3a_{\text{куб}} = 32,32 \text{ \AA}$$

$a_{\text{куб}}$  – период решетки кубической структуры шпинели.

1) тетрагональная объемноцентрированная сверхструктура  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  на базе шпинели стабильна до температуры 693 К, с параметрами:  $a = 7,61 \text{ \AA}$ ,  $c = 32,32 \text{ \AA}$  пространственная симметрия  $I4_122$ ;

2) кубическая структура  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ , стабильна при температурах выше 723 К, кристаллизуется в структуре шпинели с параметром  $a = 10,77 \text{ \AA}$ , пространственная симметрия  $Fd\bar{3}m$ ;

3) тригональная структура  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$  (по другим данным или разупорядочение катионов в октаэдрических пустотах, или гексагональная структура), температура превращения 1027 К, кристаллизуется в структуру с параметрами  $a = 3,8 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,044 \pm 0,005 \text{ \AA}$  [1] или  $a = 3,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,15 \pm 0,05 \text{ \AA}$  [25]. Данная структура нестабильна, поэтому для стабилизации используют легирование элементами V группы [1];

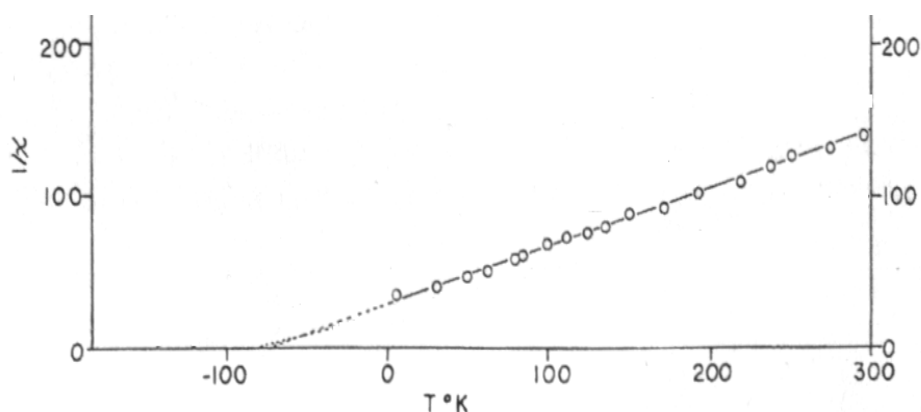
4) кубическая структура  $\delta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  образуется при температурах выше 1100 К при избытке индия с периодом решетки  $a = 5.36 \text{ \AA}$  [26, 27]. Больше сведений по данной высокотемпературной модификации найдено не было.

Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  колеблются от 2,2 до 2,639 эВ для прямых переходов и от 1,4 до 2,24 эВ – для непрямых [43, 44]. Кристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  прозрачны в области длин волн с энергией больше 1,4 эВ. Значение ширины запрещенной зоны, полученное экстраполяцией зависимости  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  к оси  $h\nu$ , составляет 2,54 эВ для прямых переходов и 1,4 эВ для непрямых.

Соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в структуру типа шпинели. Полный анализ симметрии данной структуры с помощью теории групп был проведен в работах [45 – 48]. В кристаллической решетке  $\text{In}_2\text{S}_3$  имеет место большое количество стехиометрических вакансий, что приводит к нарушению периодичности решетки и, вследствие чего сильно искажается потенциальное поле кристалла, что сказывается на электрических свойствах. Кроме того, для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  характерна неэффективность вводимых примесей для изменения их электрических свойств [49].

Соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  характеризуются низкими значениями подвижности носителей тока и электропроводности. В соединении  $\text{In}_2\text{S}_3$  в зависимости от степени отклонения от стехиометрии, концентрация носителей тока меняется на несколько порядков [50].

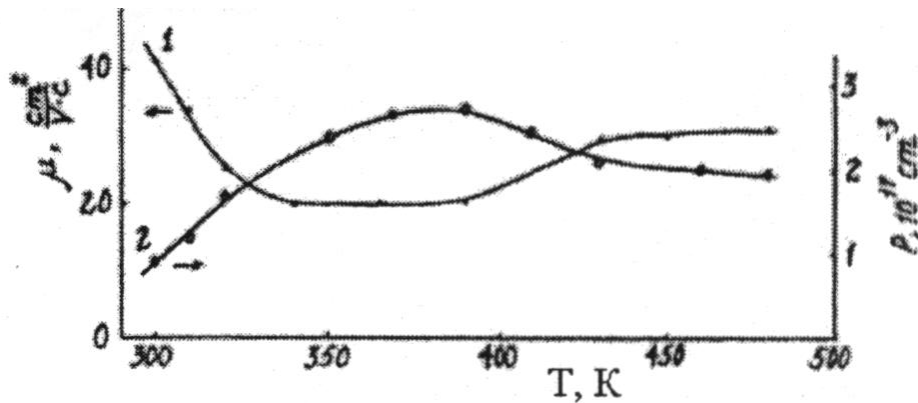
Тройное соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  относится к группе магнитных полупроводников. Указанное соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  проявляет парамагнитные свойства во всем интервале температур исследования (4,2 – 298 К) и подчиняется закону Кюри-Вейсса (рисунок 1.21). Значение константы Вейсса для  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  -76 К, что указывает на то, что здесь имеет место антиферромагнитные взаимодействия [51].



**Рисунок 1.21 - Зависимость относительной магнитной чувствительности от температуры для соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**

Результаты магнитных измерений [49] показали, что кристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  являются парамагнетиками вплоть до  $\sim 12$  К. Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 10 кЭ температура магнитного упорядочения ( $T_{\text{мо}}$ ) составляет  $\sim 16.8$  К. С увеличением поля до 50 кЭ температура магнитного упорядочения  $T_{\text{мо}}$  смещается в сторону высоких температур и достигает  $\sim 21.5$  К. Установлено отсутствие различий при измерении FC-кривых в прямом и обратном направлении изменения температуры, что наблюдается при классических магнитных переходах II-рода. В области 12 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Этот факт указывает на наличие еще одного магнитного фазового перехода. Такое поведение характерно для антиферромагнитного состояния [49]. Температура этого перехода составляет  $\sim 12.5$  К в поле 10 кЭ и уменьшается до  $\sim 11.9$  К в поле 50 кЭ.

Исследованием эффекта Холла установлено, что кристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  обладают  $p$  типом проводимости. На рисунке 1.22 показана температурная зависимость концентрации и холловская подвижность носителей тока, определенные из измерений эффекта Холла для кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .



**Рисунок 1.22 – Температурная зависимость холловской подвижности (кривая 1) и концентрации (кривая 2) носителей тока для кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**

Видно, что подвижность носителей тока (кривая 1), начиная с температуры 300 К уменьшается, а в интервале 340÷390 К остается постоянной ( $\sim 20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ). Далее, начиная с температуры 390 К подвижность тока растет и затем после температуры 430 К остается почти постоянной и равной  $\mu \approx 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Концентрация носителей тока (кривая 2) в исследуемых температурных интервалах остается почти постоянной и равной  $P \approx (1\div 3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [50].

По исследованию температурных зависимостей удельного электросопротивления  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [51] показано, что образец демонстрирует активационный характер электрического сопротивления, которое непрерывно возрастает с уменьшением температуры. Удельное сопротивление для образца  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  составляет  $6 \times 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , при чем с понижением температуры наблюдается значительное увеличение удельного электросопротивления на 6 порядков.

В работе [52] показано, что монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  обладают значительным поглощением ( $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ). В области энергий 0,70 – 1,05 эВ коэффициент поглощения увеличивается, достигая максимума, а затем он с ростом  $\hbar\omega$  несколько уменьшается, достигая минимума при  $\hbar\omega \approx 1,2 \text{ эВ}$ . В области энергий  $\hbar\omega > 1,2 \text{ эВ}$  начинается резкий рост коэффициента поглощения с  $\hbar\omega$ . Предположительно, рост  $\alpha$  с увеличением  $\hbar\omega$  в области



энергий 0,70 – 1,05 эВ связан с началом межзонных переходов в этом соединении. Резкое увеличение  $\alpha$  в области энергий 1,2 – 1,6 эВ указывает на то, что край собственного поглощения в кристаллах соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  обусловлен прямыми межзонными переходами. Значения ширины запрещенной зоны для кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  равны  $E_g = 1,377, 1,450$  и  $1,460$  эВ при температурах 300, 80 и 20К соответственно.

Во **второй главе** изложены экспериментальные методы получения объемных кристаллов и пленок. Описаны двухтемпературный метод (горизонтальный вариант) синтезированы поликристаллические слитки соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . Разработаны температурные режимы выращивания монокристаллов направленной кристаллизацией расплава, (вертикальный вариант метода Бриджмена), позволяющие получать однородные монокристаллы соединений диаметром  $\sim 16$  и длиной  $\sim 40$  мм.

Для определения состава и кристаллической структуры выращенных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . использовали микрорентгеноспектральный и рентгеновский анализы.

В **третьей главе** мы исследовали свойства монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Результаты микрозондовых рентгеноспектральных измерений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Образец	Fe, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
$\text{In}_2\text{S}_3$	–	–	39.75	40.00	60.25	60.00
$\text{FeIn}_2\text{S}_4$	14.10	14.29	28.27	28.57	57.68	57.14

Видно, что содержание компонент в выращенных монокристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

### 3.2 Рентгеновский анализ

Дифрактограмма соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  представлена на рисунке 3.1. Видно, что указанной дифрактограмме присутствуют индексы отражений, характерные для тетрагональной объемноцентрированной кристаллической решетки.

Дифрактограмма соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  приведена на рисунке 3.2. Видно, что указанной дифрактограмме присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели.

Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Углы отражения ( $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ), относительные интенсивности рефлексов ( $I/I_0$ ), индексы Миллера плоскостей ( $hkl$ ) сведены в таблицы 3.2 и 3.3.

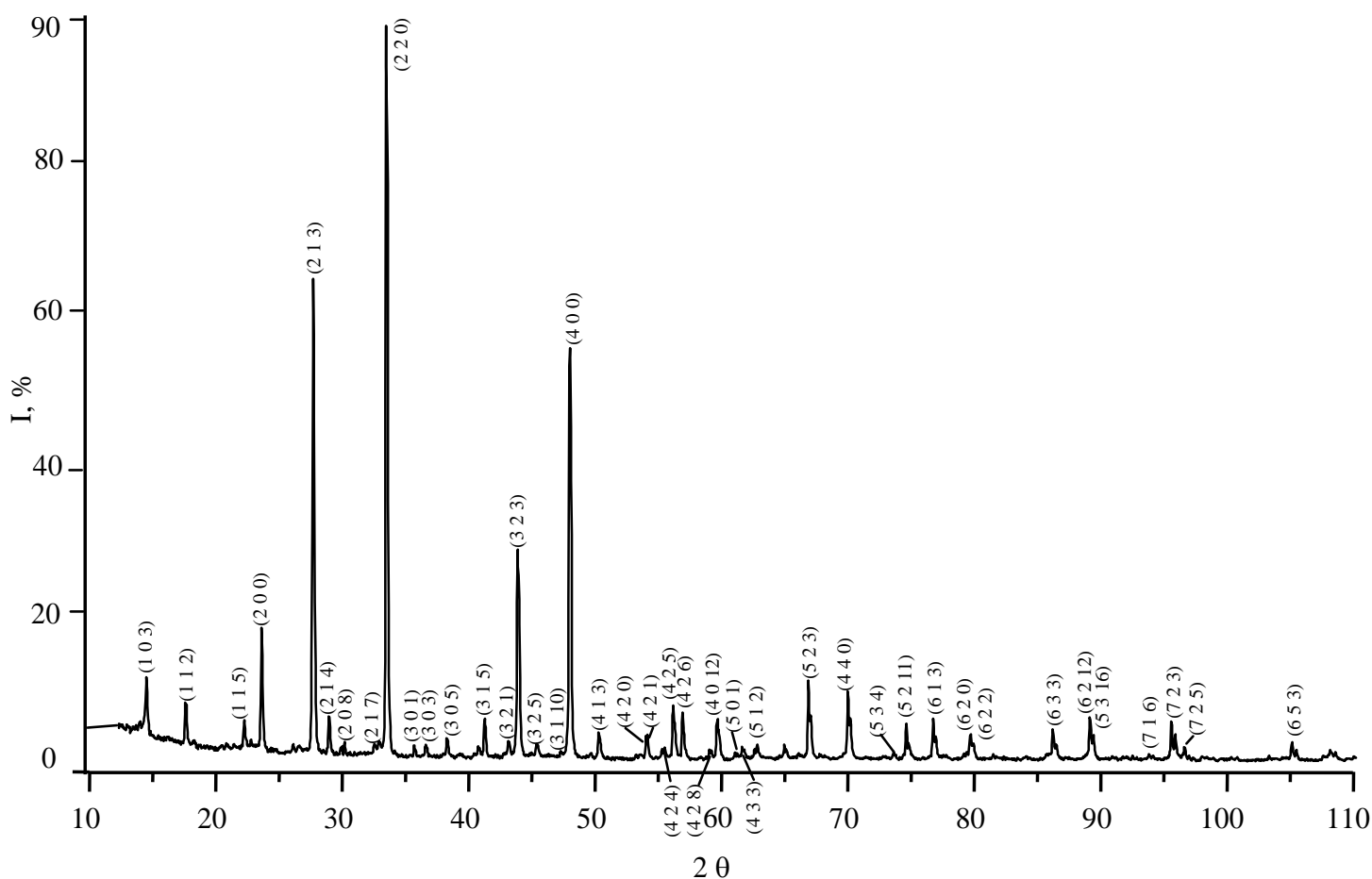
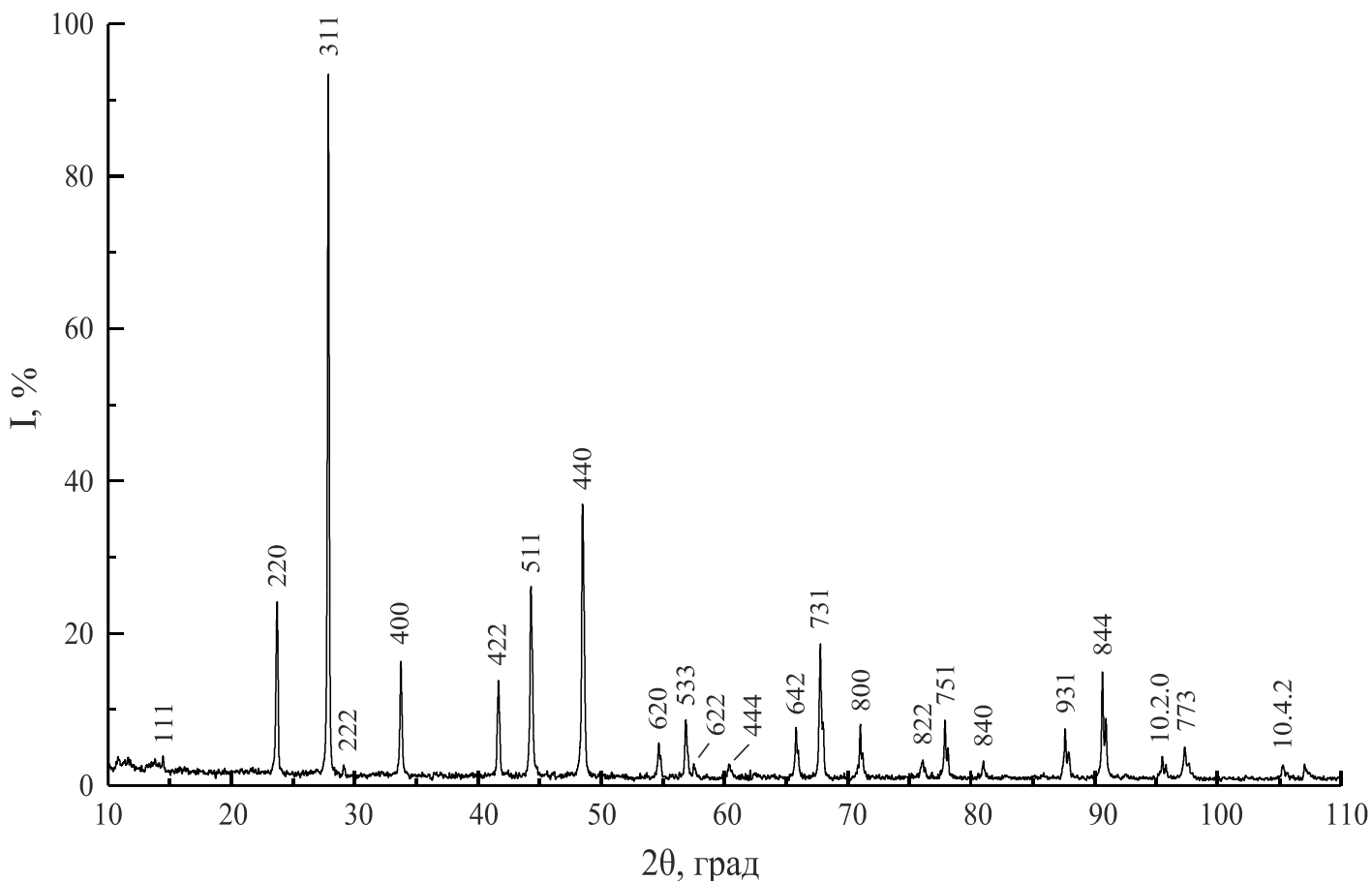


Рисунок 3.1. – Дифрактограмма соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$



**Рисунок 3.2. – Дифрактограмма соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**

По измеренным значениям углов дифракции, используя формулы (2.2 и 2.4), были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{In}_2\text{S}_3: a &= 7,618 \pm 0,005 \text{ \AA}, c = 32,25 \pm 0,05 \text{ \AA}; \\ \text{для } \text{FeIn}_2\text{S}_4: a &= 10,612 \pm 0,005 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Полученные нами значения параметров элементарной ячейки удовлетворительно согласуются с данными авторов для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  [54, 55] и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [56,57].

Результаты проведенных исследований приведены в виде частотных зависимостей величин ослабления и отражения ЭМИ в диапазоне 8–12 ГГц. На рисунке 3.3 показана частотная зависимость ослабления электромагнитного излучения (ЭМИ) кристаллами указанных соединений. Видно, что экраны электромагнитного излучения, созданные на основе соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  обладают ослаблением порядка 12 дБ. Экраны ЭМИ, созданные на основе соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  обладают ослаблением ~ 6 дБ.

На рисунке 3.4 представлены результаты исследования отражающих свойств экранов на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  в частотном диапазоне 8–12 ГГц. Коэффициент отражения для исследуемых образцов изменяется от –6 до –9 дБ (рисунок 3.4).

Анализ характеристик ослабления и отражения показывает, что указанные соединения обладают радиопоглощающими свойствами в исследуемом частотном диапазоне, что определяется приемлемым значением ослабления ЭМИ и невысоким значением коэффициента отражения.

Проведенные исследования показали, что порошки на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , 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 12 дБ в частотном диапазоне 8 – 12 ГГц. Сказанное позволяет предположить, что указанные соединения можно использовать для создания экранирующих средств, а также в целях обеспечения электромагнитной совместимости.

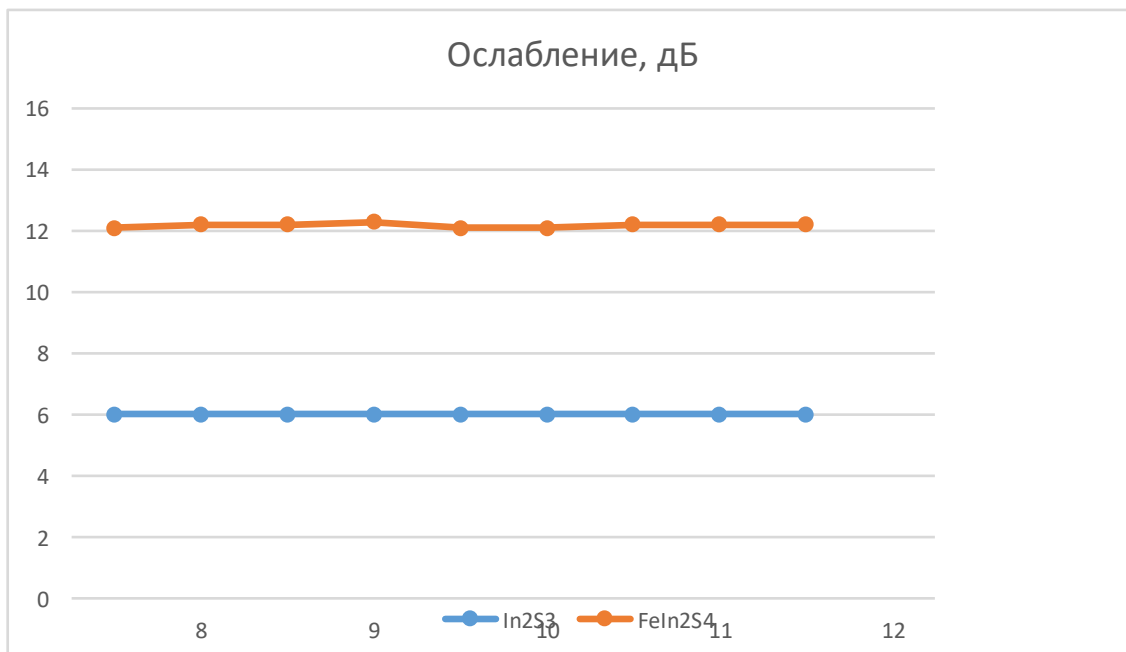
### 3.3 Исследование экранирующих характеристик элементов экранов ЭМИ на основе соединений $\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Результаты проведенных исследований приведены в виде частотных зависимостей величин ослабления и отражения ЭМИ в диапазоне 8–12 ГГц. На рисунке 3.3 показана частотная зависимость ослабления электромагнитного излучения (ЭМИ) кристаллами указанных соединений. Видно, что экраны электромагнитного излучения, созданные на основе соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  обладают ослаблением порядка 12 дБ. Экраны ЭМИ, созданные на основе соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  обладают ослаблением ~ 6 дБ.

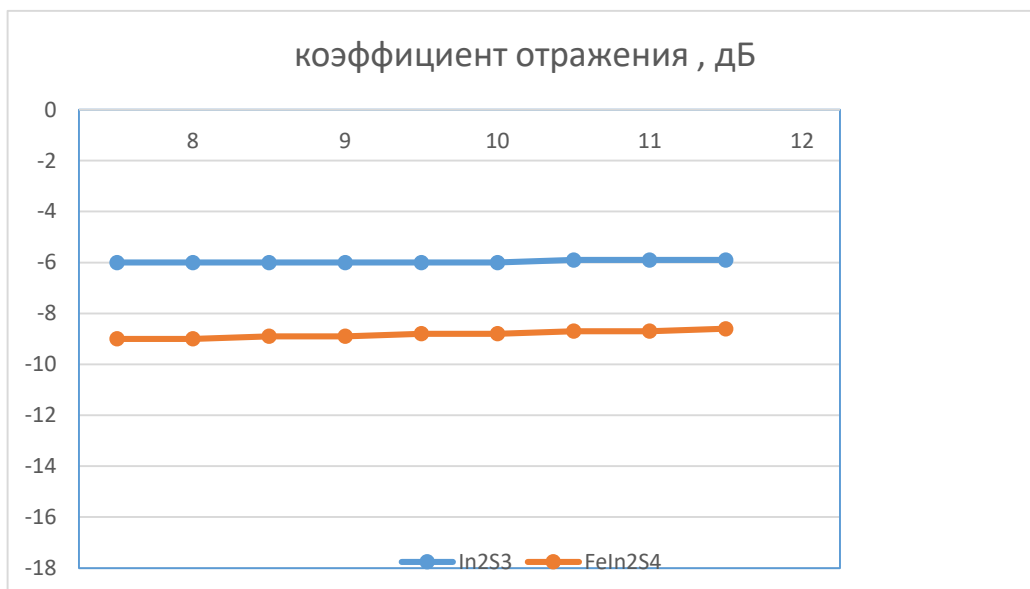
На рисунке 3.4 представлены результаты исследования отражающих свойств экранов на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  в частотном диапазоне 8–12 ГГц. Коэффициент отражения для исследуемых образцов изменяется от –6 до –9 дБ (рисунок 3.4).

Анализ характеристик ослабления и отражения показывает, что указанные соединения обладают радиопоглощающими свойствами в исследуемом частотном диапазоне, что определяется приемлемым значением ослабления ЭМИ и невысоким значением коэффициента отражения.

Проведенные исследования показали, что порошки на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , 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 12 дБ в частотном диапазоне 8 – 12 ГГц. Сказанное позволяет предположить, что указанные соединения можно использовать для создания экранирующих средств, а также в целях обеспечения электромагнитной совместимости.



**Рисунок 3.3. – частотная зависимость ослабления электромагнитного излучения**



**Рисунок 3.4. – Коэффициент отражения**

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный литературный анализ кристаллической структуры соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  показал, что указанные соединения кристаллизуются в кубической структуре шпинели, причем параметры элементарной ячейки указанных соединений у разных авторов существенно отличаются между собой. Сказанное можно объяснить, вероятнее всего, различными методами синтеза и выращивания этих соединений.

2. Результаты исследований магнитных, оптических и электрических свойств, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о технологических трудностях в получении качественных монокристаллов указанных соединений.

3. Двухтемпературным методом (горизонтальный вариант) синтезированы поликристаллические слитки соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

4. Разработаны температурные режимы выращивания монокристаллов направленной кристаллизацией расплава, (вертикальный вариант метода Бриджмена), позволяющие получать однородные монокристаллы соединений диаметром  $\sim 16$  и длиной  $\sim 40$  мм.

5. Для определения состава и кристаллической структуры выращенных монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  использовали микрорентгеноспектральный и рентгеновский анализы.

6. Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . Показано, что содержание компонент в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

7. Рентгеновским методом определена структура и параметры элементарной ячейки. Установлено, что соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  тетрагональной структуре шпинели,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  – в кубической структуре шпинели.

8. На основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  созданы элементы экранов электромагнитного излучения и исследованы их свойства