ДОКЛАДЫ БГУИР DOKLADY BGUIR
2017, № 3 (105) 2017, No. 3 (105)

УДК 548.1.021:537.531

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> – FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> C ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЧ-ДИАПАЗОНА

### Г.А. ПУХИР, М.А. ЖАФАР, И.В. БОДНАРЬ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 30 марта 2017

**Аннотация.** Получены частотные зависимости ослабления и коэффициента отражения для твердых растворов  $(\text{FeIn}_2S_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5S_8)_x$  при взаимодействии с излучением CBЧ-диапазона. Установлено, что добавление технического углерода в состав порошка на основе кристаллов  $\text{FeIn}_2S_4$ ,  $\text{CuIn}_5S_8$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2S_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5S_8)$  приводит к увеличению ослабления электромагнитного излучения примерно в два раза в диапазоне  $8\dots 12$   $\Gamma\Gamma$ ц.

*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  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$  system upon interaction with microwave radiation are obtained. It is established that the addition of carbon black to the powder composition based on the  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  crystals and solid solutions  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$  leads to an increase in the attenuation of electromagnetic radiation by approximately two times in the range 8...12 GHz.

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

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 105, No. 3, pp. 58–64 Peculiarities of interaction of the CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> system with microwave electromagnetic radiation H.A. Pukhir, M.A. Jaafar, I.V. Bodnar'

#### Введение

Тройное соединение FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> относится к классу магнитных полупроводников типа  $MB^{III}_{2}C^{VI}_{4}$  (М – Мп, Fe),  $B^{III}$  – Ga, In, Al;  $C^{VI}$  – S, Se), соединение  $CuIn_{5}S_{8}$  относится 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 [1-6] авторами были исследованы оптические, магнитные, электрические свойства соединений  $CuIn_5S_8$ ,  $FeIn_2S_4$  и твердые растворы на их основе. Отдельный интерес представляют электромагнитные свойства этих высокотехнологических материалов в радиочастотном диапазоне. Практически повсеместное использование электромагнитных полей радиочастотного диапазона может оказывать определенное воздействие на чувствительные приборы. Кроме того, наличие экранирующих свойств может определить возможность расширения сферы применения исследуемых систем. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия указанных материалов с электромагнитным излучением СВЧ-диапазона.

## Методика выращивания монокристаллов и исследования их экранирующих свойств

Твердые растворы  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ выращивали методом Бриджмена предварительно синтезированных поликристаллических слитков двухтемпературным методом. Полученные слитки перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование заканчивалась 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 ~ 1400–1420 К и для гомогенизации расплава выдерживали при указанных температурах 2 ч. После указанного времени выдержки, проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного его затвердевания. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр  $\sim 16$  мм и длину  $\sim 40-45$  мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли, исходя из выполнения в системе  $FeIn_2S_4$ — $CuIn_5S_8$  закона Berapa [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 92P-67 с использованием генератора 92P-61 в диапазоне 92P-6

# Экспериментальная часть

Исследовались образцы соединения  $CuIn_5S_8$  и некоторых твердых растворов ( $FeIn_2S_4$ )<sub>1-х</sub> ( $CuIn_5S_8$ ). Результаты исследований представлены в виде частотных зависимостей величин ослабления и отражения ЭМИ в диапазоне  $8...12\ \Gamma\Gamma$ ц. На рис. 1 представлена частотная зависимость ослабления электромагнитного излучения (ЭМИ) порошками с различным соотношением компонентов.

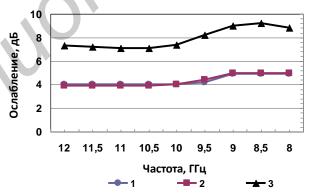


Рис. 1. Частотная характеристика ослабления порошковыми материалами на основе твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$  в диапазоне  $8 \dots 12 \ \Gamma\Gamma \mu : 1 - x = 0.3; \ 2 - x = 0.5; \ 3 - x = 1.0$ 

Ослабление ЭМИ образцами толщиной порядка 1,0 мм составляет от 5 до 9 дБ. Наибольшее ослабление характерно для образца на основе соединения  $CuIn_5S_8$  (рис. 1). Ослабление ЭМИ образцами твердых растворов указанных составов не приводит к увеличению данной электромагнитной характеристики.

Коэффициент отражения ЭМИ для исследуемых образцов составляет -6...-9 дБ (рис. 2). Наименьшее отражение характерно для порошков на основе твердого раствора

 $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.3} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.7}$  и составляет порядка -8 дБ. Все исследуемые образцы характеризуются невысоким коэффициентом отражения.

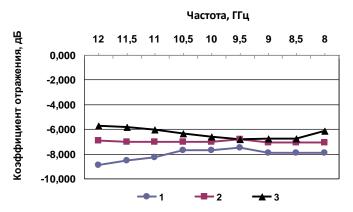


Рис. 2. Частотная характеристика коэффициента отражения порошковыми материалами на основе твердых растворов (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> ·(CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> в диапазоне 8...12 ГГц: 1-x=0.7; 2-x=0.5; 3-x=1.0

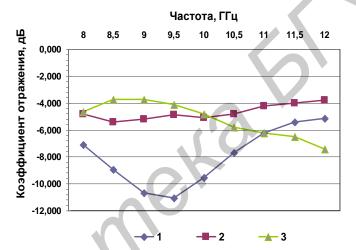


Рис. 3. Частотная характеристика коэффициента отражения порошковыми материалами на основе твердых растворов (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> ·(CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> в диапазоне 8...12 ГГц в режиме короткого замыкания: 1-x=0,7; 2-x=0,5; 3-x=1,0

При наличии металлического отражателя за образцом коэффициент отражения для образца состава ( $FeIn_2S_4$ )<sub>0.3</sub>·( $CuIn_5S_8$ )<sub>0.7</sub> до -11 дБ на частоте источника ЭМИ 9,5 дБ. Все исследуемые образцы характеризуются значениями -4...-11 дБ в исследуемом диапазоне частот. Существенного изменения коэффициента отражения в режиме короткого замыкания не наблюдается (рис. 3) по сравнению с результатами измерений аналогичной характеристики в режиме согласованной нагрузки (рис. 2).

Для улучшения экранирующих свойств электромагнитного излучения в порошковый материал внедрялся технический углерод с размером фракций 10–50 нм в количестве до 50 масс. %. В процессе измерения толщина образцов оставалась неизменной для сравнительной оценки результатов с представленными выше исследованиями.

Добавление порошка углерода приводит к увеличению величины ослабления в четыре раза (рис. 4) и позволяет получить ослабление ЭМИ порядка 35 дБ для образца на основе кристаллов  $CuIn_5S_8$  и до 15 дБ для образцов других составов в диапазоне 8...12  $\Gamma\Gamma$ ц.

Добавление порошка технического углерода в количестве  $\sim 50$  масс. %, позволяет достигать величины ослабления образцами порядка 12 дБ. При этом коэффициент отражения также увеличивается на 4 дБ во всем частотном диапазоне (рис. 5) и составляет порядка -3...-4 дБ.

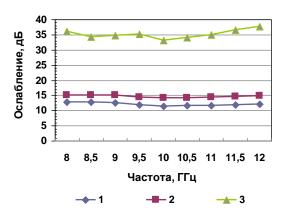


Рис. 4. Частотная характеристика ослабления порошковыми материалами на основе твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$  и технического углерода в диапазоне 8...12 ГГц: 1-x=0.7; 2-x=0.5; 3-x=1.0

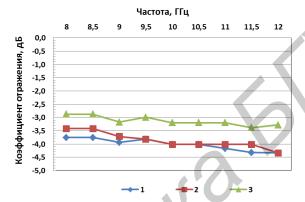


Рис. 5. Частотная характеристика коэффициента отражения в режиме согласованной нагрузки порошковыми материалами на основе твердых растворов (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>·(CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> и технического углерода в диапазоне 8…12  $\Gamma\Gamma$ ц: 1-x=0,7; 2-x=0,5; 3-x=1,0

В режиме короткого замыкания коэффициент отражения увеличивается на 2 дБ по сравнению с измерением аналогичного параметра в режиме согласованной нагрузки и составляет порядка -2.5 дБ во всем исследуемом диапазоне частот (рис. 6).

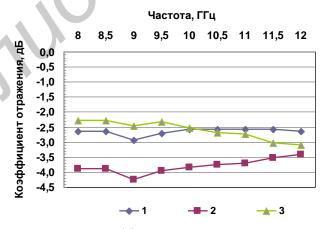


Рис. 6. Частотная характеристика коэффициента отражения в режиме короткого замыкания порошковыми материалами на основе твердых растворов( $FeIn_2S_4$ )<sub>1-x</sub>·( $CuIn_5S_8$ )<sub>x</sub> и технического углерода в диапазоне 8…12  $\Gamma\Gamma$ ц: 1-x=0,7; 2-x=0,5; 3-x=1,0

Добавление порошка технического углерода к образцу на основе твердого раствора  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}\cdot(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$  в количестве ~ 50 масс. %, также приводит к увеличению ослабления электромагнитного излучения в 10 раз по сравнению с исходным образцом и составляет порядка 15 дБ. Рост ослабления электромагнитного излучения также связан с увеличением

отражения электромагнитных волн от поверхности образца. Коэффициент отражения порошкового материала с добавлением технического углерода увеличился с –7 дБ до –4 дБ.

В режиме короткого замыкания коэффициент отражения также характеризуется величиной порядка —4 дБ. Однако в данном случае наличие углеродосодержащей добавки не столь существенно влияет на результаты измерений и приводит к увеличению коэффициента отражения в пределах погрешности измерений.

Наилучшим показателем ослабления электромагнитного излучения характеризуется образец на основе  $CuIn_5S_8$  в составе которого содержится до 50 масс.% технического углерода. Ослабление таким образцом составляет порядка 35 дБ во всем исследуемом диапазоне частот.

Коэффициент отражения образцом на основе  $CuIn_5S_8$  с добавлением технического углерода составляет порядка -3 дB, что показывает относительную независимость данного параметра от вида исходного компонента.

## Результаты и их обсуждение

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

Технический углерод имеет высокую стойкость к кислотам, щелочам, свету, высоким и низким температурам; практически полностью поглощает видимый свет, сильно поглощает в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Известны экраны электромагнитного излучения на основе углеродосодержащих материалов, обладающих высокой эффективностью экранирования в СВЧ-диапазоне [8, 9]. Например, в [8] показана возможность формирования плиток толщиной до 3 мм, обеспечивающих ослабление ЭМИ до 9,0 дБ в диапазоне частот 10,0...18,0 ГГц и значение коэффициента отражения -2...-9 дБ в диапазоне 0,5...18,0 ГГц. Также известны гибкие конструкции экранов ЭМИ толщиной порядка 10 мм на основе В углеродсодержащих порошковых материалов, составе которых порошкообразный технический углерод [10]. Такие конструкции обладают значениями ослабления ЭМИ до 7 дБ в диапазоне частот 2...17 ГГц при коэффициенте отражения -5,0...-18,0 дБ (-2,0...-14,0 дБ в режиме короткого замыкания) в СВЧ-диапазоне.

Как было показано в [11], тип проводимости влияет на величину ослабления ЭМИ. Пропорциональный составу рост ослабления показывает, что существенного изменения этого свойства при добавлении к кристаллам технического углерода не наблюдается.

#### Заключение

Как показали результаты исследований, порошки на основе кристаллов  $CuIn_5S_8$  и  $FeIn_2S_4$  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 9 дБ в частотном диапазоне 8...12 ГГц. При этом наибольшей эффективностью экранирования обладают полупроводниковые кристаллы, обладающие одним типом проводимости. Наименьший коэффициент отражения ЭМИ от металлического отражателя, перед которым располагается исследуемый образец порошков, в диапазоне 8...12 ГГц может составлять -8...-10 дБ, что позволяет предположить о возможности их использования для создания маслоотражающих экранирующих средств, а также в целях обеспечения электромагнитной совместимости.

Установлено, что добавление технического углерода в состав порошка на основе кристаллов  $CuIn_5S_8$  и  $FeIn_2S_4$  приводит к увеличению ослабления электромагнитного излучения примерно в два раза в диапазоне 8...12 ГГц. Полученные частотные зависимости ослабления ЭМИ показывают возможность получения максимального уровня до 35 дБ в диапазоне частот 8...12 ГГц при увеличении коэффициента отражения до -3...-4 дБ для твердых растворов системы  $CuIn_5S_8$ – $FeIn_2S_4$  путем добавления в состав порошка до 50 масс. % порошка технического углерода.

Полученные результаты позволяют доказать возможность сочетания представленных компонентов для моделирования электрофизических свойств системы с целью оптимизации ее структуры и состава с учетом требуемых параметров.

#### Список литературы

- 1. Нифтиев Н.Н. Термостимулированные токи в монокристаллах MnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // ФТП. 2002. Т. 36, № 7. С. 836-837.
- 2. Electrical spin ijection in a ferromagnetic semiconductors heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, P. 790–792.
- 3. Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // ФТП. 2009. Т. 43, № 11. С. 1549–1552.
- 4. Выращивание монокристаллов  $FeIn_2S_4$  и создание фоточувствительных структур на их основе / И.В. Боднарь [и др.] // ФТП. 2009. Т. 43, № 11. С. 1553–1556.
- 5. Dagan G., Endo S., Hodes G. // Sol. Energy Mater. 1984. Vol. 11, № 1–2. P. 57–74.
- 6. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов (CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>·(FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) / И.В. Боднарь [и др.] //  $\Phi$ TП, 2016. Т. 50, № 2. С. 154–157.
- 7. ГОСТ 22261–94 Средства измерений электрических и магнитных величин: Общие технические условия.
- 8. Шунгитсодержащие композиционные экраны электромагнитного излучения / Под ред. Л.М. Лынькова. Минск: Бестпринт, 2013. 195 с.
- 9. Махмуд М.Ш., Пухир Г.А., Авси М. Исследование стабильности физико-химических параметров экранирующих углеродсодержащих композиционных материалов // Тез. докл. и краткие сообщ. IX Белорус.-российск. науч.-техн. конф. «Технические средства защиты информации». Минск, 28–29 июня 2011 г. С. 72.
- 10. Гибкие конструкции защитных экранов электромагнитного излучения на основе углеродсодержащих порошковых наполнителей / Т.А. Пулко [и др.] // Сб. науч. ст. X Междунар. науч.-техн. конф. «Медэлектроника—2016». Минск, 8—9 декабря 2016 г. С. 132—135.
- 11. Экранирующие электромагнитное излучение СВЧ-диапазона свойства порошков кристаллов  $CuIn_5S_8$ ,  $FeIn_2S_4$  / М.М. Жафар [и др.] // Матер. XIII международной науч.-практ. конф. «Управление информационными ресурсами». Минск, 9 декабря 2016 г. С. 188–190.

#### References

- 1. Niftiev N.N. Termostimulirovannye toki v monokristallah MnIn $_2$ S $_4$  // FTP. 2002. T. 36,  $\stackrel{N}{N}$  7. S. 836–837. (in Russ.)
- 2. Electrical spin ijection in a ferromagnetic semiconductors heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402. P. 790–792.
- 3. Bodnar' I.V., Rud' V.Ju., Rud' Ju.V. Fotochuvstvitel'nye struktury na monokristallah MnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // FTP. 2009. T. 43, № 11. S. 1549–1552. (in Russ.)
- 4. Vyrashhivanie monokristallov  $FeIn_2S_4$  i sozdanie fotochuvstvitel'nyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 2009. T. 43, No 11. S. 1553–1556. (in Russ.)
- 5. Dagan G., Endo S., Hodes G. // Sol. Energy Mater. 1984. Vol. 11, № 1–2. P. 57–74.
- 6. Koncentracionnaja zavisimost' shiriny zapreshhennoj zony tverdyh rastvorov ( $\text{CuIn}_5S_8$ )<sub>1-x</sub>·( $\text{FeIn}_2S_4$ ) / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP, 2016. T. 50, No 2. S. 154–157. (in Russ.)
- 7. GOST 22261–94 Sredstva izmerenij jelektricheskih i magnitnyh velichin: Obshhie tehnicheskie uslovija. (in Russ.)
- 8. Shungitsoderzhashhie kompozicionnye jekrany jelektromagnitnogo izluchenija / Pod red. L.M. Lyn'kova. Minsk: Bestprint, 2013. 195 c. (in Russ.)
- 9. Mahmud M.Sh., Puhir G.A., Avsi M. Issledovanie stabil'nosti fiziko-himicheskih parametrov jekranirujushhih uglerodsoderzhashhih kompozicionnyh materialov // Tez. dokl. i kratkie soobshh. IH Belorus.-rossijsk. nauch.-tehn. konf. «Tehnicheskie sredstva zashhity informacii». Minsk, 28–29 ijunja 2011 g. S. 72. (in Russ.)
- 10. Gibkie konstrukcii zashhitnyh jekranov jelektromagnitnogo izluchenija na osnove uglerodsoderzhashhih poroshkovyh napolnitelej / T.A. Pulko [i dr.] // Sb. nauch. st. X Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. «Medjelektronika–2016». Minsk, 8–9 dekabrja 2016 g. S. 132–135. (in Russ.)
- 11. Jekranirujushhie jelektromagnitnoe izluchenie SVCh-diapazona svojstva poroshkov kristallov CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / M.M. Zhafar [i dr.] // Mater. XIII mezhdunarodnoj nauch.-prakt. konf. «Upravlenie informacionnymi resursami». Minsk, 9 dekabrja 2016 g. S. 188–190. (in Russ.)

### Сведения об авторах

Жафар М.А., аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

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

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

## 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

#### Information about the authors

Jaafar M.A., PG student of information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

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

Bodnar' I.V., D. Sci., professor, professor of information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

## 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