

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. / Наливайко О.Ю., Солодуха В.А., Пилипенко В.А., Колос В.В., Белоус А.И., Липинская Т.И. и др. Турцевич А.С., редактор. Минск: Интегралполиграф. Том 1. - 2013. С. 703 стр
2. Солодуха В.А., Твердофазная рекристаллизация механически нарушенного слоя кремния при быстрой термообработке. / Солодуха В.А. [и др.] // Печат. Доклады Национальной академии наук Беларуси. - 2018. - Т.62, №3. - С.7. 6 стр.
3. Characteristic Features of Heating Semiconductor Silicon Structures during the Rapid Thermal Processing in the VLSI Technology. / V.Bondarev, [et al.] // High Temperature Material Process. - 2018. - Vol. 22, №1. - P. 1-6.
4. Толстой В. П., Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов / В. П. Толстой - Санкт-Петербург, изд. СОЛО. - 2014. - 21, 39-48 с.
5. Постников В. С., Оптическое материаловедение. / В. С. Постников. - Пермь, изд. Пермского национального исследовательского политехнического университета. - 2013. - 22-38 с.
6. Орлов А. М., Б. М. Костишко, А. А. Скворцов, Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. М. Орлов. - Ульяновск, УлГУ. - 2014. - 33-35 с.
7. Ворошилов Ю. В., В. И. Павлишин, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов / Ю. В. Ворошилов. - Украина, ТОВ "КНТ". - 2011. - 80-84 с.
8. Кононенко В. В., Возбуждение электронной подсистемы кремния с помощью фемтосекундного лазерного облучения / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника - 2012. - том 42, номер 10. - С. 925–930.
9. Пихтин А. Н., Край собственного поглощения полупроводниковых твердых растворов с прямой структурой энергетических зон / А. Н. Пихтин, Х. Х. Хегази // Физика и техника полупроводников. - 2009. - том 43, вып. 10. - С. 1301–1307.
10. Хируненко Л. И., Оптические свойства кремния с высоким содержанием бора / Л. И. Хируненко, Ю. В. Помозов, М. Г. Соснин // Физика и техника полупроводников. - 2013. - том 47, вып. 2 - С. 233–238.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА

В. В. Паньков, Ю. С. Гайдук, Л. В. Махнач, Д.°В.°Ивашенко

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. V. Pankov (pankov@bsu.by)*

Разработан масштабируемый способ получения порошкообразного керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O для генерации импульсного инфракрасного излучения дальнего диапазона. Методами энергодисперсионного рентгеновского и рентгенофазового анализа установлено образование метастабильных фаз, расположенных на границах раздела зёрен, которые, скорее всего, участвуют в генерации излучения. Показано, что рассматриваемая керамика состоит из фазы оксида кремния и фаз на основе твёрдых растворов оксидов хрома и железа типа корунда. Оказалось, что эти фазы дополнительно включают метастабильные твёрдые растворы с катионами кальция, алюминия и меди. Проведенные испытания с первичным источником энергии свидетельствуют о возможности генерации импульсного инфракрасного излучения.

Ключевые слова: импульсное инфракрасное излучение; метастабильные твёрдые растворы; керамика; оксиды; энергодисперсионный рентгеновский анализ.

CERAMIC MATERIAL FOR PULSE INFRARED RADIATION: SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE

V. V. Pankov, Yu. S. Haiduk, L. V. Machnach, D. V. Ivashenko

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. V. Pankov (pankov@bsu.by)*

A scalable method has been developed for producing powdered ceramic material in the Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O system for generating far-range pulsed infrared radiation generating. The energy dispersive X-ray and X-ray phase analysis established the formation of metastable phases located at the grain boundaries, which, most likely, participate in the generation of radiation. It is shown that the considered ceramics consists of a silicon oxide phase and phases based on corundum-type solid solutions of chromium and iron oxides. It turned out that these phases additionally include metastable solid solutions with calcium, aluminum, and copper cations. The tests carried out with a primary energy source indicate the possibility of generating pulsed infrared radiation.

Key words: pulsed infrared radiation; metastable solid solutions; ceramics; oxides; energy dispersive X-ray analysis.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных проблем является разработка эффективных методов генерации когерентного терагерцового или дальнего ИК-излучения. В этом диапазоне неприменимы хорошо разработанные физические принципы генерации оптического и СВЧ излучений [1]. Сегодняшние традиционные устройства ИК генерации являются равновесными источниками, поэтому у них очень низкая спектральная плотность энергии, резко снижающаяся с увеличением длины волны излучения. В этих устройствах плохо учитываются спектральные особенности поглощения лучистой энергии материалом, поскольку его невозможно достичь с равновесными излучателями. В целом, доступные источники когерентного терагерцового излучения являются маломощными, плохо перестраиваемыми и фактически покрывающими лишь отдельные узкие полосы частот. В этом отношении большие надежды возлагаются на полупроводниковые источники, которые уже хорошо зарекомендовали себя в оптическом инфракрасном диапазоне и в последние годы стали развиваться также в терагерцовом (дальнем ИК) диапазоне [2]. Так, открытие нового наноконпозиционного полупроводникового керамического материала позволило создать одну из самых интересных и перспективных на сегодняшний день технологий использования ИК-излучения дальнего диапазона [3]. Этот керамический материал, как оказалось, имеет широкое прикладное значение с точки зрения энергосбережения, медицины, машиностроения, для низкотемпературной стерилизации различных продуктов, медицинских инструментов, низкотемпературной сушки многих видов изделий, продукции сельского хозяйства и так далее. Однако для его получения сейчас используется маломасштабная гелиотехнология. Поэтому предлагаемые в данной статье модифицированные методы синтеза керамики и последующее получение из

нее большого спектра материалов с комплексом заданных свойств, под воздействием импульсного излучения, генерируемого самой керамикой, будут актуальными и открывают широкие перспективы для ее масштабного производства.

В случае практического использования нашего состава обеспечивается получение условий для неравновесной работы излучателей за счет специальной функциональной керамики, на гетерогенных границах которой происходит нелинейная передача энергии от первичного источника. Такая неравновесность дает практически полное использование энергии первичного источника, создавая максимальную энергоэффективность с получением нового качества. Очень важно, что предлагаемая технология, в отличие от традиционных, обеспечивает получение импульсного ИК-излучения с высокой плотностью энергии. Это изменяет характер взаимодействия излучения с веществом, позволяя за счет импульсов глубоко проникать излучению в материал. Причиной появления описанных эффектов, скорее всего, является образование метастабильных и аморфных фаз в виде нановключений на границах зёрен керамического материала. Недавние исследования ряда авторов показывают похожую возможность такой генерации импульсного излучения на основе оксидов [4]. Использование в данной работе неравновесных процессов, имеющих место при высокоэнергетической механохимической обработке с нагревом материала в ходе синтеза, позволяет получать метастабильные неравновесные фазы в керамике [5]. Установлено также, что в процессе трения скольжения в ходе высокоэнергетического механохимического воздействия происходит аморфизация поверхностных слоёв с диспергированием малых кристаллических областей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования был взят состав керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O в соответствии с патентом [6]. Этот состав находит применение для сушки продукции сельского хозяйства, для создания специальных полимерных композитных пленок, способных регулировать окружающий температурный режим, также он используется в медицине. В качестве исходных компонентов были использованы оксиды с квалификацией ч.д.а. Рентгенограммы порошкообразных образцов

записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $Co_{K\alpha}$ -излучения ($\lambda=0,178896$ нм) и Ni-монохроматора. Сканирование вели в интервале углов $2\Theta = 10-90^\circ$. Микроструктура и концентрации составляющих элементов были изучены с применением микроскопа LEO 1455 VP с энергодисперсионным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80. Механохимическая обработка смеси порошков оксидов проводилась в водной среде со стальными мелющими телами. Последующие

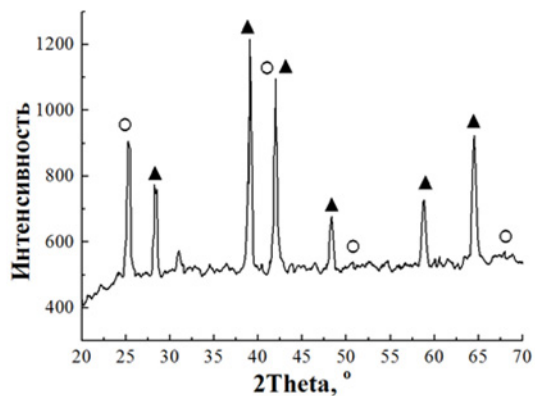


Рисунок 1. Рентгеновский спектр образца системы Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O, обожженного при 1300 °С (○ - фаза на основе SiO₂, ▲ - фаза на основе твердого раствора Fe₂O₃*Cr₂O₃)

термообработки осуществлялись в муфельной печи при температурах: 600, 800, 1100, 1300 °С. Соответственно, после каждой термообработки проводилось механо-химическое диспергирование реагирующей смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава показывает, что полученный материал включает в себя три главных компонента: фаза на основе оксида кремния SiO_2 со структурой кристобалита, фаза на основе оксида железа Fe_2O_3 со структурой гематита и фаза на основе оксида хрома Cr_2O_3 со структурой корунда (рис. 1).

Микроструктурные особенности полученного керамического порошка представлены на рис. 2. Установлено что продукт состоит из дисперсных частиц с размерами на уровне 0,2–0,5 мкм. СЭМ изображение в упругоотражённых электронах также позволяет идентифицировать присутствие нескольких фаз в порошке. Точный состав этих фаз был определён методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. На рис. 2 представлены карты распределения элементов в рассматриваемом участке образца. Детальное их исследование показало наличие твёрдых растворов основных компонентов – оксидов кремния железа и хрома, в которых присутствуют катионы кальция, алюминия, магния и меди.

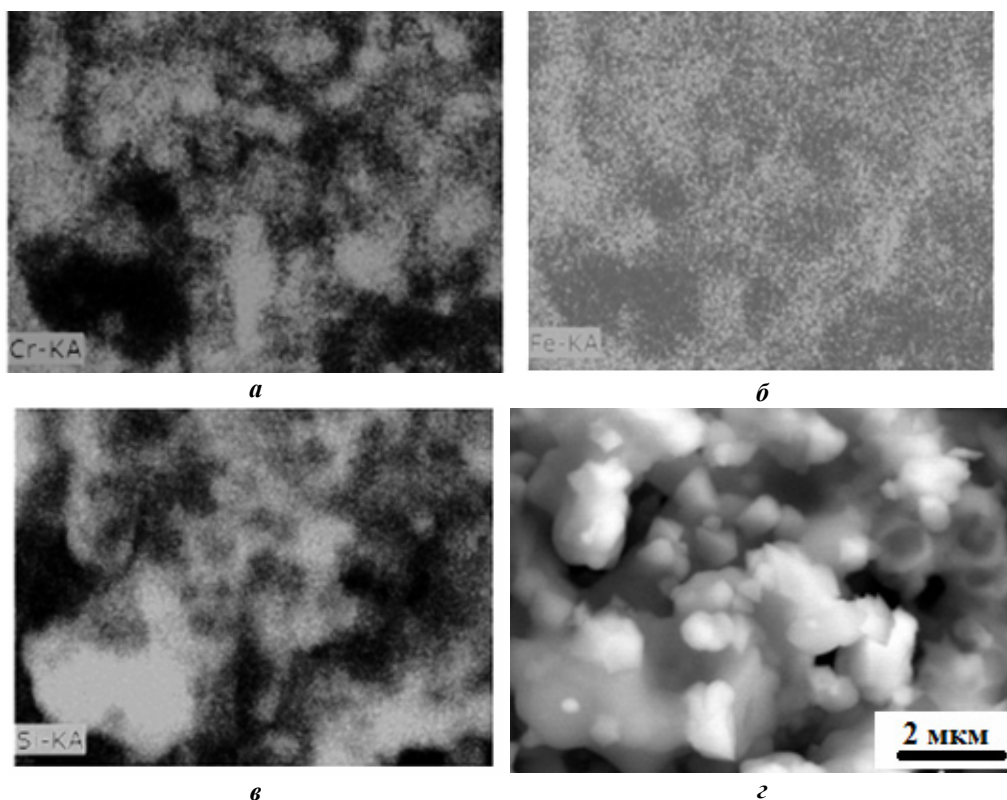


Рисунок 2. Карты распределения элементов на отдельном участке образца системы Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O, обожженного при 1300 °С. а) Cr, б) Fe, в) Si, г) – изображение рассматриваемого участка в упругоотражённых электронах

Ромбоэдрические оксиды хрома и железа корундового типа образуют между собой твёрдые растворы [7]. Можно заметить, что распределение катионов железа и хрома по разным фазам повторяет друг друга (рисунок 2, а, б). Это свидетельствует об образовании твёрдого раствора между ними в рассматриваемой керамике. Вместе с тем оксид кремния присутствует в образце в основном в тех местах, где наблюдается дефицит или отсутствие железа и хрома (рисунок 2 в). Таким образом полученные результаты показывают, что рассматриваемая керамика состоит из двух основных фаз – твёрдого раствора оксида хрома и железа, а также фазы на основе оксида кремния. Вместе с тем оказалось, что эти фазы включают в себя дополнительные катионы, то есть сами являются твёрдыми растворами. По данным EDX анализа алюминий присутствует, в основном в фазе богатой оксидом кремния, а кальций – в фазе твёрдого раствора $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, поскольку концентрационное распределение кальция приблизительно совпадает с распределением хрома и железа. Вместе с тем было обнаружено избыточное, по сравнению с данными, относящимися к равновесному состоянию, содержание катионов кальция, алюминия, магния в данных двух фазах. То есть наблюдаются

составы твёрдых растворов, в которых вышеупомянутые катионы присутствуют в большем количестве, чем показано на диаграммах состояния. Такие факты являются свидетельством того, что здесь, как и предполагалось, имеет место образование определённой доли метастабильных фаз, особенно на границах зёрен. Например, в равновесии совсем отсутствует область гомогенности для рассматриваемого диапазона температур синтеза керамики в системе $Cr_2O_3-SiO_2$ [8]. Однако, фаза на основе SiO_2 включает довольно существенное количество хрома (рис. 3).

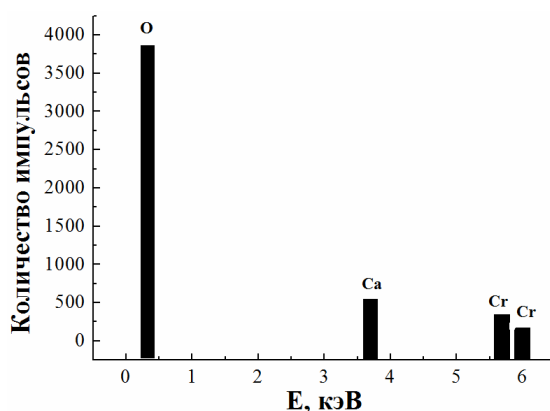


Рисунок 3. Схематическое изображение состава фазы на основе SiO_2

Изготовление устройства для получения импульсного ИК-излучения на основе рассматриваемой керамики было проведено в Институте материаловедения Академии Наук Узбекистана. Для этого полученный керамический порошок наносился на лампы накаливания, в которых имелся первичный источник излучения в виде спирали. Проведенные испытания установили совпадение технических характеристик разработанной керамики, с аналогичными характеристиками устройств, в которых рабочий слой был синтезирован по трудно масштабируемой гелиотехнологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе синтеза керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O использование высокоэнергетического диспергирования позволяет получить метастабильные фазы на границах зёрен керамики.

Установлено что основными фазами продукта реакции являются фаза на основе оксида железа Fe_2O_3 со структурой гематита и фаза на основе оксида хрома Cr_2O_3 со

структурой корунда. Состав метастабильных включений соответствует твёрдым растворам основных фаз и оксидов кальция алюминия, магния.

Проведённые испытания показали, что разработанная керамика может входить в состав устройств, генерирующих импульсное ИК-излучение.

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор Х22УЗБ-033).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Applications and Outlook for Electronic Terahertz Technology / Van der Weide D. // *Optics&PhotonicsNews*. – 2003. – Vol. 14. – № 4. – С. 48–53.
2. Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом / Секачева А.Ю., Рунина К.И. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Т. 34. – №4(227). – С. 80–82.
3. Фононный механизм преобразования в керамических материалах / Рахимов Р. Х., Ермаков В. П., Рахимов М. Р. // *Computational nanotechnology*. – 2017. – № 4. – С. 21–35.
4. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники / Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимум В.Г. // *Труды ВИАМ*. –2016. –№5(41). –С. 36–43.
5. Новые методы модифицированной керамической технологии для синтеза функциональных наноструктурированных систем/ Паньков В.В., Ивашенко Д.В. // *Computational nanotechnology*. –2021. –Т. 8. –№ 2. –С. 18–23.
6. Patent № US 6,251,306 B1 Infrared radiation emitting / Rakhimov R. // Jun. 26, 2001
7. Crystal structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions with different Cr_2O_3 contents / Zhao Pengda; Zhao Huizhong; Yu Jun // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – Issue 2. – P. 1356–1361.
8. Thermochemical analysis and modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ systems relevant to refractories / Besmann T.M., Kulkarni N.S. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – Issue 2. – P. 638–644.

ГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРЕМНИИ ТЕРАГЕРЦЕВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Д. А. Подрябинкин¹, А. Г. Трафименко¹, А. Л. Данилюк¹,
И. В. Комиссаров¹, С. Л. Прищепа^{1,2}

¹) *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П.Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,*

²) *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия
e-mail: podryabinkin@bsiur.by*

Представлены результаты моделирования генерации электронов при воздействии ТГц импульсов длительностью 2–4 пс в приповерхностном слое кремния протяженностью 4,5 мкм. Показано, что для гармонического ТГц импульса длительностью 2 пс достигается концентрация электронов $10^{19}\text{--}10^{22}\text{ см}^{-3}$ при напряженности поля 10–12 МВ/см. Установлены закономерности влияния напряженности поля, периода и длительности гармонического ТГц импульса на динамику генерации электронов.

Ключевые слова: кремний; терагерцевый импульс; ударная ионизация; генерация электронов; осцилляции концентрации.