Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 4, с. 263 – 268 © 2021 г. 25 августа

Лазерный эффект при взрыве пористого кремния[1)]

Г. Г. Зегря[+], *Е. В. Шашков*[*], *А. А. Карпова*[+ 2)], *Н. С. Воробьев*[*], *В. М. Фрейман*[+], *А. Г. Зегря*[+], *Ю. С. Соломонов*[×]

[+]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Московский институт теплотехники, 127273 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 мая 2021 г.
После переработки 12 июля 2021 г.
Принята к публикации 15 июля 2021 г.

При взрывчатом превращении композитов на основе пористого кремния с перхлоратными окислителями был обнаружен новый эффект: интенсивность, сопровождающая взрывчатое превращение, достигает максимального значения за десятки микросекунд с момента возбуждения взрывчатого превращения, далее наблюдается резкий провал интенсивности до нулевого уровня, длящийся десятки микросекунд ("нулевая полка"), и в заключение происходит одновременное излучение коротких светового и электромагнитного импульсов. Регистрируемая ширина линии излучения порядка 1 нм позволяет интерпретировать световой импульс как лазерный эффект. Обсуждаются условия, при которых происходит наблюдение "нулевой полки", возможная причина ее возникновения, а также механизм излучения короткого светового импульса.

DOI: 10.31857/S1234567821160096

1. Введение. Способность пористого кремния к взрывчатому превращению была впервые обнаружена в 1992 г. [1]. С тех пор были проведены многочисленные исследования, направленные на изучение зависимости энергетических и временных характеристик взрывчатого превращения пористого кремния, заполненного окислителем, от типа использованного окислителя, стабилизации окислителя в порах, присутствия водорода на поверхности кремния, инициирования экзотермической реакции термическим, оптическим способами и т.д. [2]. Как предположили Клемент с коллегами, при взрывчатом превращении композита на основе пористого кремния, заполненного окислителем, за основным событием детонации следует этап охлаждения, соответствующий расширению слабо взаимодействующих продуктов экзотермической реакции – горячих газов или частиц [3]. Это отражается в постепенном снижении интенсивности вспышки света, сопровождающей взрывчатое превращение. В настоящей работе мы сообщаем о новом и необычном сценарии развития взрывчатого превращения композита на основе пористого кремния и окислителя, при котором интенсивность световой вспышки неожиданно исчезает на десятки микросекунд с последующим излучением коротких светового и электромагнитного импульсов.

2. Экспериментальная часть. Для исследования взрывчатого превращения композитов на основе пористого кремния с перхлоратами кальция и бария в качестве окислителей были приготовлены более 100 образцов. Каждый из образцов представлял собой политетрафторэтиленовый контейнер цилиндрической формы с углублением, которое заполнялось определенной массой композита. Размеры контейнера: высота – 8 мм, внешний диаметр – 8 мм, внутренний диаметр – 6 мм. Также в дне контейнера имелось отверстие с диаметром 0.8 мм. Технология получения пористого кремния и описание подготовки образцов приведены в работе [4].

Экспериментальная установка позволяла как инициирование, так и детектирование взрывчатого превращения энергонасыщенных композитов. Был выбран оптический способ инициирования: композит на основе пористого кремния, находящийся в контейнере, устанавливался на мишень и облучался единичным импульсом Nd : YAG лазера. Детектирование взрывчатого превращения включало в себя регистрацию:

1) временной зависимости интенсивности световой вспышки с помощью трех фотодиодов, расположенных под углами 45°, 90° и 180° к оптической оси;

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: va7059va@yandex.ru

2) панорамного спектра вспышки света в диапазоне 185–1110 нм на протяжении времени экспозиции 10 мс;

3) формы световой вспышки путем ее фотографирования;

4) импульса отдачи, сопровождающего взрывчатое превращение.

Подробное описание и схематическое изображение экспериментальной установки приведено в дополнительном материале.

Отдельное внимание было уделено исследованию влияния различного рода наводок на систему регистрации взрывчатого превращения композитов на основе пористого кремния. Основными наводками, влияющими на фотодиоды, регистрирующие временную зависимость световых вспышек, являются световые засветки от ламп накачки Nd : YAG лазера и импульсы электромагнитного излучения от источника его питания. При работе экспериментальной установки в обычном режиме с установкой контейнера с композитом на мишень, но при одновременном перекрытии лазерного излучения фотодиодами не были зарегистрированы какие-либо сигналы, т.е. линии временной развертки были нулевыми. Если установка контейнера с композитом на мишень не производилась, однако при этом лазерные импульсы могли достигать поверхности мишени, то происходила регистрация только инициирующих лазерных импульсов. На основании полученных результатов по изучению влияния наводок на результаты измерений можно заключить, что все зарегистрированные данные достоверно характеризуют взрывчатые превращения композитов на основе пористого кремния и окислителя.

3. Результаты. Среди более чем ста экспериментов по инициированию и детектированию взрывчатого превращения композитов на основе пористого кремния и окислителя в большинстве случаев экспериментальные данные были зарегистрированы без искажений, связанных с высокой интенсивностью регистрируемых сигналов. В отдельных случаях взрывчатое превращение образца сопровождалось механическим разрушением контейнера, содержащего исходный композит.

Зарегистрированные сигналы без искажений характеризовали взрывчатые превращения 50 композитов, содержащих от 5 до 30 мг пористого кремния. В 20 случаях при испытаниях, проводимых с использованием одного из этих 50 композитов, нами был обнаружен один и тот же эффект, информация о котором отсутствует в более ранних работах по исследованию взрывчатого превращения композитов на основе пористого кремния [5, 6]. Эффект заключается в том, что интенсивность световой вспышки исчезает на десятки микросекунд. Как показано на рис. 1, период нулевой интенсивности световой вспышки, который мы назвали “нулевой полкой”, заканчивается одновременным возбуждением светового и электромагнитного импульсов.

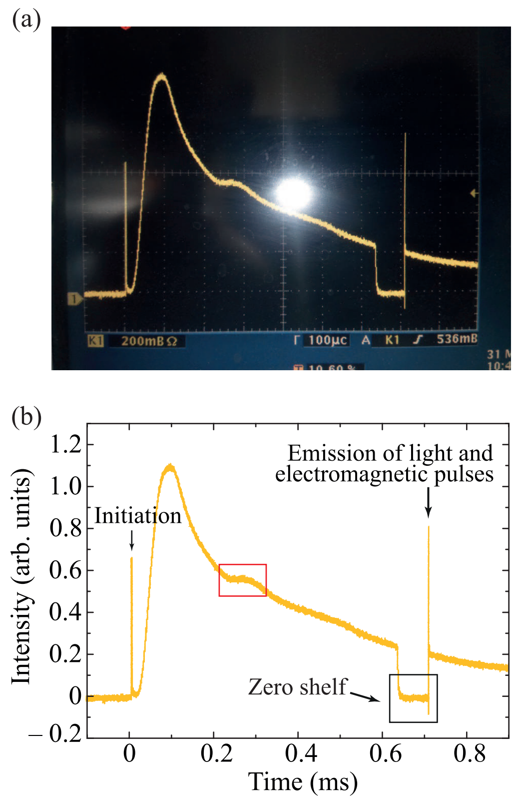

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Фотография экрана осциллографа Tektronix TDS 3032, на котором показана “нулевая полка”, возникающая во временной зависимости световой вспышки, которая сопровождает взрывчатое превращение. Длительность “нулевой полки” составляет примерно 60 мкс. (b) – Фотография экрана осциллографа Tektronix TDS 3032 после постобработки с указанием некоторых особенностей зарегистрированной осциллограммы. Период практически постоянной интенсивности световой вспышки выделен на осциллограмме на рис. 1b красной рамкой без дополнительных комментариев

На рисунке 1 малые отрицательные значения сигнала интенсивности вспышки на конце “нулевой полки” можно объяснить наложением светового и электромагнитного импульсов. Важно отметить, что длительность “нулевой полки” может изменяться в пределах от 40 до 60 мкс, а сама “нулевая полка” появляется через 0.5–0.6 мс после того, как интенсивность световой вспышки достигает своего максимального значения (см. дополнительный материал).

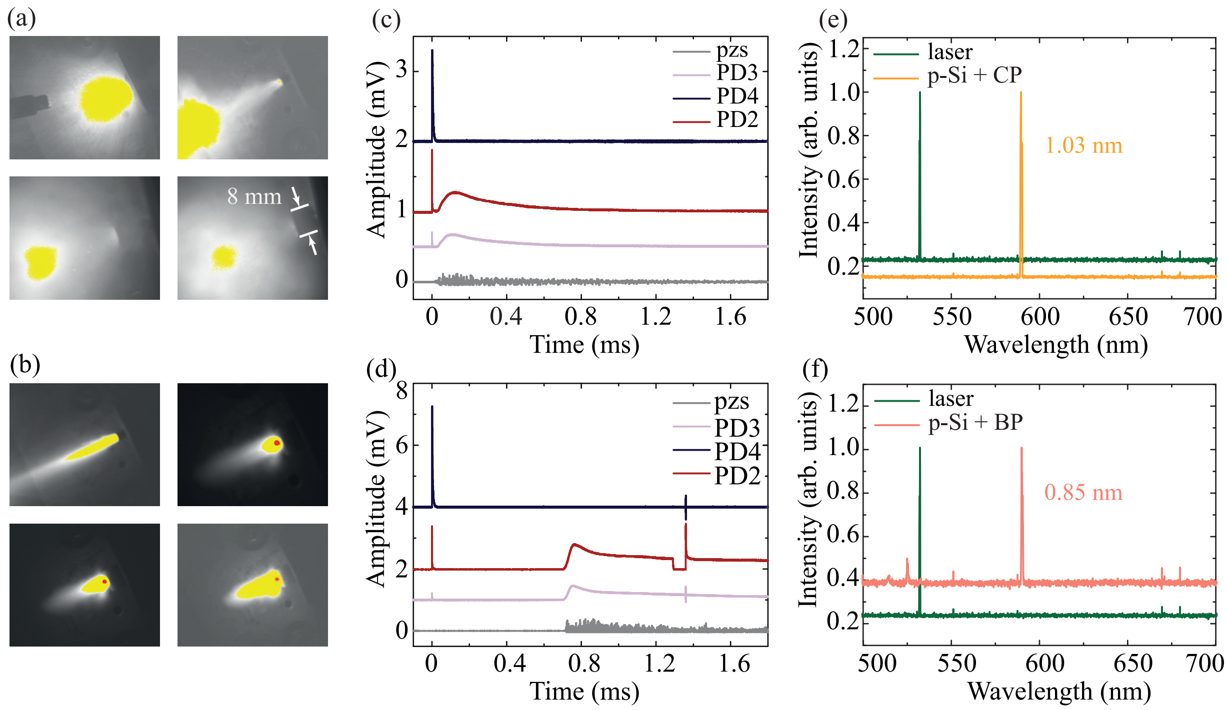

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a)–(d) – Фотографии и временные зависимости интенсивности вспышек света для композитов, демонстрирующих вспышку сферической (a), (c) или вытянутой (b), (d) форм. Области высокой и еще более высокой температуры по сравнению с фоном на рис. 2a, b выделены желтым и красным цветами, соответственно. Длительность "нулевой полки" на рис. 2d равна 63 мкс. (e), (f) – Спектральный состав вспышек света, сопровождающих взрывчатые превращения композитов пористый кремний (p-Si) + перхлорат кальция (CP) (e) и пористый кремний + + перхлорат бария (BP) (f)

Мы установили, что успешная регистрации "нулевой полки" соответствует композитам с массой порошка пористого кремния, равной 15 мг (8 из 20 успешных испытаний) и перхлоратом бария в качестве окислителя (20 из 20 успешных испытаний). Использование перхлората кальция в качестве окислителя ни разу не привело к наблюдению "нулевой полки". Более подробная информация о результатах регистрации "нулевой полки" приведена в дополнительном материале.

На рисунке 2 показаны два типичных набора экспериментальных данных, зафиксированных при взрывчатых превращениях композитов на основе пористого кремния и окислителя, при которых "нулевая полка" не наблюдается (верхний ряд) и наблюдается (нижний ряд).

Как видно на рис. 2a, b, взрывчатое превращение композита может сопровождаться световой вспышкой как сферической, так и вытянутой формы. Известно, что форма световой вспышки зависит от типа окислителя [7, 8]. Мы обнаружили, что вспышка вытянутой формы характерна для композитов с перхлоратом бария. Сферическая форма световой вспышки наблюдалась при взрывчатых превращениях композитов на основе пористого кремния и перхлората кальция.

Перейдем к обсуждению спектрального состава световых вспышек. Спектры световых вспышек, сопровождающих взрывчатые превращения композитов на основе пористого кремния и перхлората кальция или бария, состоят из интенсивной линии на длине волны 590 нм и сателлитов, относящихся к остаткам окислителя. Ряд этих спектров приведен на рис. 2e, f и в дополнительном материале. Примечательно, что единичный пик на длине волны 590 нм (2.10 эВ) не зависит от типа использованного окислителя. Авторами других работ при исследовании взрывчатых превращений композитов на основе пористого кремния и перхлората натрия, нитрата гадолиния и нитрата алюминия [5, 9] была зарегистрирована близкая спектральная линия на длине волны 589 нм. В качестве причины ее присутствия в спектрах световых вспышек авторы указали наличие натрия в атмосфере лаборатории или кремниевом каркасе образцов. Другая близкая спектральная линия 2.08 эВ (596 нм) была зарегистрирована при взрывчатом превращении пористого кремния, заполненного жидким кислородом [10]. Возможной причиной ее появления авторы работы [10] назвали излучение однократно ионизированного атомарного кремния.

Мы не связываем происхождение линии излучения 590 нм в зарегистрированных нами спектрах ни с излучением натрия, ни с излучением однократно ионизированного атомарного кремния. Во-первых, спектральное разрешение спектрометра ASP-150TF, используемого в экспериментальной установке, составляет 0.2 нм; следовательно, при использовании этого прибора можно ожидать разрешения натриевого дублета. Во-вторых, при использовании программного обеспечения ASTRA 4, разработанного в Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана, нами была оценена максимальная температура в области взрывчатого превращения композита на основе пористого кремния и перхлората бария. Рассчитанное значение температуры 3600 К, т.е. 0.31 эВ, оказалось намного меньше величины первого ионизационного потенциала кремния, равного 8.149 эВ.

4. Обсуждение. В первую очередь необходимо обратить внимание на тот факт, что число случаев регистрации "нулевой полки" во временной зависимости интенсивности световой вспышки, сопровождающей взрывчатое превращение, является различным для разных значений массы порошка пористого кремния в составе энергонасыщенного композита. Например, увеличение массы порошка пористого кремния в композите до 20 мг уменьшило количество случаев регистрации "нулевой полки" приблизительно в полтора раза по сравнению с использованием 15 мг порошка пористого кремния. Это говорит о том, что появление "нулевой полки" тесным образом связано с энергетическим выходом и энергетическим балансом взрывчатого превращения. Также стоит отметить, что "нулевая полка" наблюдалась только при таких взрывчатых превращениях, которые сопровождались световыми вспышками вытянутой формы. Следовательно, форма световой вспышки также существенно влияет на появление "нулевой полки". В частности, вытянутая форма вспышки говорит о разбросе продуктов взрывчатого превращения в меньшем телесном угле.

Мы полагаем, что наиболее вероятной причиной появления "нулевой полки" во временной зависимости интенсивности световой вспышки является взаимодействие выделившегося излучения с продуктами экзотермической реакции. Поскольку максимальная температура в области взрывчатого превращения композита на основе пористого кремния и перхлората бария 3600 К превышает температуру испарения кремния 2873 К, то при взрывчатом превращении композита неизбежно должно происходить испарение кремниевого каркаса образцов. После достижения своего максимального значения температура в области взрывчатого превращения снижается, что должно приводить к конденсации и дальнейшему росту наноразмерных частиц кремния.

На рисунке 1 можно заметить период практически постоянной интенсивности вспышки, начинающийся приблизительно через 0.2 мс после начала взрывчатого превращения и выделенный на рис. 1b красной рамкой. Мы связываем указанный период времени с началом формирования наночастиц кремния. Эта особенность временной зависимости интенсивности вспышки была также зарегистрирована ранее Клементом и др. [3] и Ковалевым и др. [10]. Такой метод получения наноразмерных кремниевых частиц сходен с испарением кристаллического кремния пучком ускоренных электронов [11] с той лишь разницей, что энергия, затрачиваемая на плавление и испарение кремниевой составляющей энергонасыщенного композита, выделяется при его взрывчатом превращении.

Предположение об испарении кремниевого каркаса подтверждают результаты исследования продуктов взрывчатого превращения композита на основе пористого кремния и перхлората кальция методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. дополнительный материал). Как видно на рис. 3, в результате взрывчатого превращения произошло формирование материала с преобладающим содержанием кремния и кислорода и наноструктурированной поверхностью, который отличен от исходного порошка пористого кремния [12].

Взаимодействие выделившегося излучения с кремниевыми наноразмерными частицами действительно может быть причиной появления наблюдаемого на конце "нулевой полки" светового импульса. Усиление излучения в среде за счет многократного рассеяния на частицах, занимающих случайное пространственное положение, было предсказано В. С. Летоховым в 1968 г. [13]. Как известно, эффект случайной лазерной генерации (*random lasing*) наблюдался при использовании порошков различных полупроводниковых материалов ZnO, ZnSe, GaAs, GaN, причем наночастицы, составляющие порошок, выполняли как функцию рассеивателей, так и функцию активной среды [14]. В 2019 году было показано, что массив кремниевых нанопроволок способен обеспечивать достаточно эффективное рассеяние излучения коллоидных квантовых точек

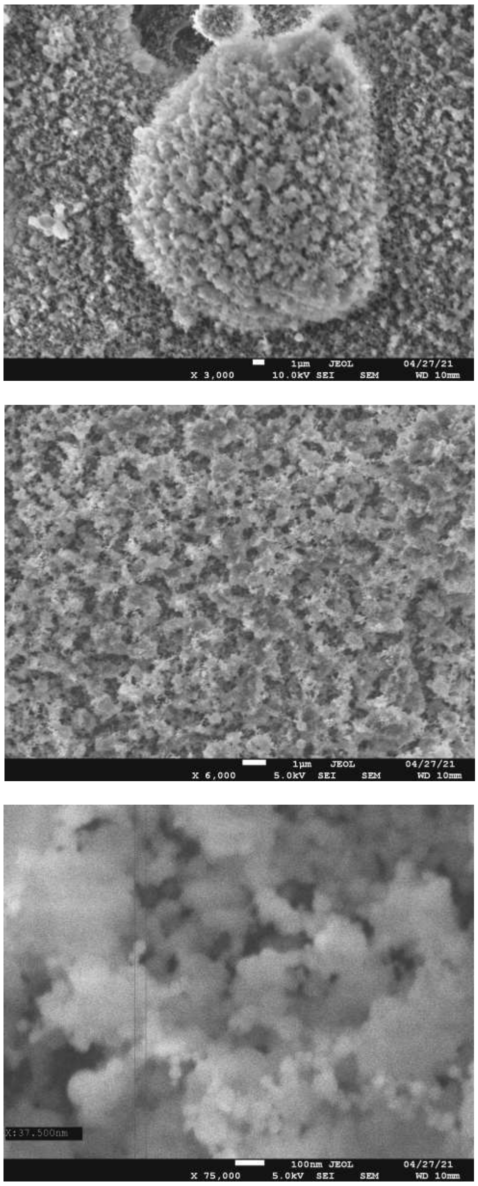

Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности кремниевого наноструктурированного материала с увеличением 3× (a), 6× (b) и 75× (c)

CdSe/CdS/ZnS для реализации случайного лазера (*random laser*) [15].

Мы считаем, что интерпретация наблюдаемого нами эффекта как "случайной" лазерной генерации для объяснения излучения светового импульса, возникающего на конце "нулевой полки", очень привлекательна по нескольким причинам.

Во-первых, формирование экстремально узких спектральных линий с величиной полной ширины на уровне полувысоты порядка 1–2 нм (см. дополнительный материал) случайного лазера возможно при наличии в системе как резонансной, так и нерезонансной положительной обратной связи [16].

Во-вторых, различную длительность регистрируемых "нулевых полок" можно было бы объяснить различным временем рассеяния излучения в неупорядоченной среде из кремниевых рассеивателей до того момента, в который усиление излучения превысит потери, и произойдет излучение светового импульса.

В-третьих, хорошо известно, что излучение случайного лазера происходит в полном телесном угле [17]. Как видно на осциллограммах, приведенных на рис. 2c, d, интенсивный сигнал на конце "нулевой полки" регистрируют все три фотодиода, которые расположены под различными углами к оптической оси.

В-четвертых, повышенная температура в области взрывчатого превращения по сравнению с комнатной температурой также должна способствовать эффективному усилению излучения в кремниевом случайном лазере, поскольку, как было продемонстрировано в недавней работе, лазерно-индуцированный нагрев кремниевых нанокристаллов в матрице оксида кремния приводит к более чем троекратному увеличению скорости излучательной рекомбинации [18].

5. Заключение. В настоящей работе наблюдался новый эффект, возникающий при взрывчатом превращении энергонасыщенного композита на основе пористого кремния и перхлоратного окислителя – исчезновение интенсивности световой вспышки, сопровождающей взрывчатое превращение, на десятки микросекунд с последующим излучением лазерного и электромагнитного импульсов. Установлены требования к композиту, взрывчатое превращение которого позволит наблюдать данный эффект, а также обсуждена возможная причина возникновения этого эффекта.

Авторы благодарят Ю. М. Михайлова, Г. Г. Савенкова и В. П. Улина за советы по подготовке образцов, Ю. К. Куриленкова, В. Е. Фортова, М. М. Глазова и А. Я. Вуля – за обсуждение работы, А. В. Нащекина – за проведение исследования продуктов взрывчатого превращения методом сканирующей электронной микроскопии.

---

1. P. McCord, S. L. Yau, and A. J. Bard, Science **257**, 68 (1992).
2. L. Canham, *Handbook of Porous Silicon* Springer, Cham (2014), p. 975.
3. D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Künzner, V. Y. Timoshenko, and D. Kovalev, Phys. Status Solidi A **202**, 1357 (2005).

4. G. G. Zegrya, G. G. Savenkov, A. G. Zegrya, V. A. Bragin, I. A. Os'kin, and U. M. Poberezhnaya, Tech. Phys. **65**, 1636 (2020).
5. A. Plummer, H. Cao, R. Dawson, R. Lowe, J. Shapter, and N. H. Voelcker, Proc. SPIE 7267, Smart Materials V **7267**, 72670P (2008).
6. S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, V. A. Labunov, and V. E. Borisenko, JETP Lett. **84**, 581 (2007).
7. M. du Plessis, Propellants Explos. Pyrotech. **39**, 348 (2014).
8. M. du Plessis, Sens. Actuators A **135**, 666 (2007).
9. F. V. Mikulec, J. D. Kirtland, and M. J. Sailor, Adv. Mater. **14**, 38 (2002).
10. D. Kovalev, V. Y. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, and F. Koch, Phys. Rev. Lett. **87**, 068301 (2001).
11. S. P. Bardakhanov, A. I. Korchagin, N. K. Kuksanov, A. V. Lavrukhin, R. A. Salimov, S. N. Fadeev, and V. V. Cherepkov, Mater. Sci. Eng. B **132**, 204 (2006).
12. G. G. Savenkov, A. G. Zegrya, G. G. Zegrya, B. V. Rumyantsev, A. B. Sinani, and Y. M. Mikhailov, Tech. Phys. **64**, 361 (2019).
13. V. S. Letokhov, Sov. Phys. JETP **26**, 835 (1968).
14. F. Luan, B. Gu, A. S.L. Gomes, K. T. Yong, S. Wen, and P. N. Prasad, Nano Today **10**, 168 (2015).
15. Z. Xu, H. Zhang, C. Chen, G. Aziz, J. Zhang, X. Zhang, J. Deng, T. Zhai, and X. Zhang, RSC Adv. **9**, 28642 (2019).
16. S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre, and D. S. Wiersma, Phys. Rev. Lett. **93**, 053903 (2004).
17. D. S. Wiersma, Nature **406**, 133 (2000).
18. E. M. de Jong, H. Rutjes, J. Valenta, M. T. Trinh, A. N. Poddubny, I. N. Yassievich, A. Capretti, and T. Gregorkiewicz, Light: Sci. Appl. **7**, 17133 (2018).