

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Отделение твердотельной электроники
Сектор теоретических основ микроэлектроники

Научный доклад

**Исследование кинетики факела вспышки
взрывчатого превращения композитов
на основе пористого кремния**

Карпова Анастасия Андреевна

Область науки: 1. Естественные науки
Группа научных специальностей: 1.3. Физические науки
Специальность: 1.3.11 Физика полупроводников

Санкт-Петербург
2024

Научный руководитель:

Зегря Георгий Георгиевич,

д.ф.-м.н., профессор,

гл.н.с.-зав. сектором теоретических основ микроэлектроники

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент:

Илюшин Михаил Алексеевич, д.х.н., профессор СПбГТИ(ТУ)

Рецензент:

Козачук Александр Иванович, к.ф.-м.н.,

н.с. лаборатории динамики материалов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Содержание

Общая характеристика научно-квалификационной работы	4
1 Введение	6
1.1 Основные сведения о взрывчатых веществах и взрыве	6
1.2 Композиты на основе пористого кремния	9
2 Экспериментальные методы и оборудование	12
2.1 Подготовка энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния	12
2.2 Экспериментальные установки для инициирования и регистрации взрывчатых превращений	13
2.2.1 Экспериментальная установка ФТИ им. А.Ф. Иоффе	13
2.2.2 Экспериментальная установка ИОФ РАН	14
3 Результаты и обсуждение	15
3.1 Регистрация оптического сигнала, сопровождающего взрывчатое превращение энергонасыщенного композита на основе пористого кремния	15
3.2 Улавливание и сбор продуктов взрывчатого превращения	23
Заключение	28
Список литературы	29

Общая характеристика научно-квалификационной работы

Актуальность темы. Излучение, сопровождающее взрывчатое превращение, несет большой объем информации для исследователя. Продолжительность нарастания интенсивности световой вспышки и ее максимальное значение, спектральный состав, пространственная форма, площадь под кривой регистрируемого оптического сигнала — все эти характеристики позволяют дать оценку взрывчатому превращению (ВП) энергонасыщенного композита (ЭНК). В частности, последний параметр был использован автором работы [1] для разработки «показателя качества» ЭНК, который в совокупности с громкостью хлопка, степенью разрушения образца и дальностью распространения осколков позволяет оценить энергию, выделяемую при ВП. Косвенная связь энерговыделения и площади под кривой оптического сигнала была использована авторами работы [2] для контроля за последовательным инициированием ВП нескольких ЭНК на основе ПК и перхлората натрия, т. е. организации «a domino-like sequence of explosions».

Цели и задачи работы. Цель работы — изучение фундаментальных физических явлений, возникающих при ВП ЭНК на основе ПК.

Задачи, выполняемые в ходе работы:

- 1) Пространственно-временная регистрация и спектроскопия быстропротекающих процессов ВП ЭНК на основе ПК.
- 2) Сбор продуктов ВП, соответствующих ЭНК на основе ПК, исследование их химического и структурного составов.
- 2) Интерпретация результатов исследований по пп. 1 и 2.

Объект исследования. Объектом исследования являются ЭНК на основе ПК и перхлоратного окислителя.

Основные результаты и их научная новизна

1. Исследованы временная зависимость, спектральный состав и пространственная форма световых вспышек, сопровождающих ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария. Обнаружен новый немонотонный вид временной зависимости интенсивности световой вспышки: резкое снижение интенсивности излучения до нулевого уровня с последующим возбуждением коротких электромагнитных импульсов. Показано, что появление последних во временной зависимости оптического сигнала, регистрируемого от ЭНК, может наблюдаться независимо от периода нулевой интенсивности вспышки.
2. Впервые собраны продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария и исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария являются низкоразмерными и кремнийсодержащими.

Апробация работы. Результаты по теме научно-квалификационной работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Всероссийской конференции «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения» в 2023 г., XVI Международной конференции «Забабахинские научные чтения» и XXXVI Международной конференции «Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом».

Публикации по теме научно-квалификационной работы

[3] Г.Г. Зегря, Е.В. Шашков, А.А. Карпова, Н.С. Воробьев, В.М. Фрейман, А.Г. Зегря, Ю.С. Соломонов, “Лазерный эффект при взрыве пористого кремния”, *Письма в ЖЭТФ*, **114**:4 (2021), 263–268.

1 Введение

1.1 Основные сведения о взрывчатых веществах и взрыве

Согласно определению, приведенному в кратком энциклопедическом словаре «Энергетические конденсированные системы» [4], *взрывчатые вещества* (ВВ) — это химические соединения, их механические смеси или растворы друг в друге, способные под влиянием механического, теплового или ударно-волнового внешнего воздействия к самораспространяющемуся, быстрому, экзотермическому превращению, сопровождающемуся выделением большого количества тепла и нагретых до высокой температуры газообразных продуктов. Запас потенциальной химической энергии, которым обладает ВВ, и его выделение в ответ на определенное внешнее воздействие отличают ВВ от обычных, инертных материалов. Важность целенаправленного воздействия на ВВ с целью «высвобождения» запаса потенциальной энергии подчеркивается в определении ВВ, данным в монографии [5]: «Взрывчатыми веществами (ВВ) называются метастабильные химические соединения и смеси, относительно устойчивые при нормальных условиях, но способные после определенного начального воздействия (инициирующего импульса) к взрыву путем самоподдерживающегося внутреннего химического превращения с выделением тепла и газообразных продуктов».

Вероятно, самым коротким определением взрыва является следующее: *взрыв* — это чрезвычайно быстрое проявление работы, вызываемое расширением газов или паров [6]. Данное определение можно уточнить [5]: взрывом называют быстрое, термодинамически необратимое изменение состояния вещества, сопровождающееся нарушением механического равновесия с внешней средой, быстрым расширением (разлетом) вещества или резким повышением давления с возбуждением ударных или упругих волн в окружающей среде. Таким образом, можно заключить, что в целом суть процесса взрыва составляет быстрое физическое или химическое превращение системы, сопровождающееся переходом ее потенциальной энергии в механическую работу, обусловленную расширением газов или паров. Как было замечено, взрыв может иметь не только химическую, но и физиче-

скую природу. Например, электрический взрыв проводника, взрыв баллона со сжатым газом или взрыв на поверхности сплошной среды при фокусировке импульсного лазерного излучения вызваны физическими причинами. В частности, при пропускании короткого импульса электрического тока с высокой плотностью через тонкую металлическую проволоку взрыв обусловлен быстрым переходом металла в газообразное состояние. Химическая реакция сопровождается взрывом [6; 7], если

1. химическая реакция является экзотермической, т. е. в процессе ее выделяется тепло, обеспечивающее самораспространение взрыва,
2. химическая реакция протекает за крайне малый промежуток времени (выделение энергии может происходить за микросекунды),
3. химическая реакция сопровождается газообразованием.

Химические превращения ВВ могут протекать в форме *термического разложения* (медленного химического превращения), *горения* и *детонации*. Последний процесс энергосвободного представляет собой стационарную форму взрыва, который распространяется с постоянной и максимально возможной для данного ВВ и данных условий скоростью, превышающей скорость звука в данном веществе [7]. Процессы горения и детонации могут быть объединены под названием «взрывчатое превращение» (ВП) [8]. Рассматриваемая классификация взрывных процессов основана на величине скорости распространения экзотермической реакции по ВВ и механизме передачи энергии возбуждения от одного слоя к другому. Перечислим основные отличия процессов горения и детонации [5; 7; 9]:

- При горении передача энергии реагирующих слоев следующим слоям осуществляется путем теплопроводности, диффузии газообразных продуктов и излучения. Для детонации характерно перемещение фронта реакции, обеспечиваемое распространением ударной волны.
- Процессы горения протекают существенно медленнее, чем процессы детонации. Скорость процесса горения относительно ВВ всегда является дозвуковой, т. е. значительно меньше скорости звука в исходном веществе, и находится в диапазоне от долей миллиметра до десятков

метров в секунду. В то же время скорость процессов детонации является сверхзвуковой и составляет несколько км/с.

- Скорость и характер протекания химических реакций в условиях горения ВВ сильно зависят от внешнего давления.
- Давление продуктов детонации на фронте реакции намного выше, чем давление продуктов горения в зоне пламени.

Как известно [4; 9], процесс горения может переходить в детонацию; этому способствует повышение давления, температуры, увеличение поверхности горения и проч. По склонности к данному переходу ВВ разделяют на три основных класса:

- *Иницирующие ВВ* отличаются высокой чувствительностью к внешним воздействиям, их горение легко и быстро переходит в детонацию. Такие ВВ генерируют детонационный импульс для иницирования детонации бризантных ВВ.
- *Бризантные ВВ* более устойчивы к внешнему воздействию (слабый удар, накол, трение и т. д.), однако демонстрируют высокую способность к детонации под воздействием взрыва детонатора, содержащего некоторую массу иницирующего ВВ.
- *Метательные ВВ* (пороха, твердые ракетные топлива) показывают устойчивое горение, которое не переходит в детонацию даже при повышении давления до нескольких ГПа.

На сегодняшний день принято следующее разделение ВВ по составу [4]:

- *Индивидуальные ВВ*, они же взрывчатые химические соединения. К индивидуальными ВВ относят химические соединения, у которых при внешних воздействиях происходит полный разрыв внутримолекулярных химических связей с последующей рекомбинацией свободных атомов или ионов в термодинамически устойчивые продукты ВП.
- *Смесевые ВВ*, называемые также взрывчатыми составами. Смесевые ВВ представляют собой системы, состоящие по крайней мере

из двух химически не связанных между собой веществ, одно из которых относительно богато кислородом, а второе вещество (*горючее*) либо совсем не содержит кислород, либо содержит его недостаточно для внутримолекулярного окисления.

1.2 Композиты на основе пористого кремния

ЭНК на основе ПК относятся к иницирующим ВВ и являются твердыми гетерогенными взрывчатыми смесями; горючим в них служит ПК.

Впервые пористый кремний был получен как побочный продукт электрохимического травления отверстий в пластинах кристаллического кремния А. Улиром в лабораториях Белла, США в 1956 г. [10]. В настоящее время электрохимическая анодная обработка в электролите по-прежнему остается одним из наиболее распространенных способов порообразования в кремнии наряду с жидкостным травлением (*stain etching*), химическим травлением кремния с использованием металла в качестве катализатора (металл-ассистированное химическое травление, *metal-assisted chemical etching*, МАСЕ), гальваническим травлением (*galvanic etching*) и т. д.

О возможности использовать ПК для создания ЭНК на его основе стало известно в 1992 г. [11], когда попадание 0.5 мл концентрированной HNO_3 на поверхность ПК привело к возникновению «вспышки света и слышимого хлопка» («*a flash of light with an audible pop*»). Выбор окислителей, т. е. вещества, богатого кислородом, для создания смесевых ВВ на основе ПК весьма разнообразен [12]. Так, например, могут быть использованы

- перхлоратные окислители (перхлораты кальция, лития, натрия, калия, аммония и т. п.),
- нитратные окислители (нитраты кальция, аммония, калия)
- и другие (метапериодат натрия, пентаоксид дийода, сера и проч.) [13].

Поскольку большинство окислителей доступны в виде порошка, то широко используемым способом внедрения окислителя в поры кремния является изготовление раствора окислителя, пропитка пористого кремния этим раствором и удаление остатков окислителя путем высушивания композита

в камере с регулируемой влажностью. В связи с тем, что поверхность пористого кремния является лиофильной, и вода не проникает в поры структуры, для изготовления раствора окислителя необходимо использовать такие растворители, как метанол, этанол или в отдельных случаях ацетон [12].

На сегодняшний день известны следующие способы инициирования ВП ЭНК на основе ПК и окислителя: термический, электрический и оптический. Определенные экспериментальным способом значения температур инициирования взрывчатых превращений ЭНК с перхлоратами кальция и натрия, а также серы, используемых в качестве окислителя, находятся в диапазонах 185-210, 308-337, 239-267 °С, соответственно [12]. Для окислителя-нитрата гадолиния данная температура находится в промежутке от 225 до 243 °С [14; 15].

Электрический способ инициирования взрывчатого превращения предполагает пропускание тока через проводник, расположенный на поверхности образца, либо использование мостика накаливания, находящегося в тесном контакте с образцом. В частности, впервые монолитная интеграция электровоспламенителя с взрывчатыми составами на основе ПК была продемонстрирована в 2009 г. авторами работы [16]. Было показано, что с момента начала процесса инициирования до начала взрывчатого превращения энергонасыщенного элемента с перхлоратом натрия проходит 475 мкс; использовался трехслойный нагревательный элемент Ti/Pt/Au суммарной толщиной 0.5 мкм, а также шириной 25 мкм и длиной 500 мкм в области концентрированного тепловыделения. Максимальная потребляемая мощность, рассчитанная на основе приложенного напряжения 2.8 В и измеренного пикового тока 840 мА, составила 2.35 Вт, а энергия инициирования, вычисленная как площадь под кривой зависимости произведения тока на напряжение от времени, оказалась равной 0.83 мДж и близкой к значению величины 1 мДж, ранее определенному авторами работы [17].

Оптическое инициирование энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния может быть проведено путем воздействия на композит лазерного излучения. В работе [18] было исследовано лазерное инициирование взрывчатого превращения ЭНК на основе ПК с перхлоратом натрия. Использование аргонового лазера с длиной волны излучения 514 нм, работающего в режиме непрерывной генерации, привело к успешному ини-

цированию взрывчатого превращения ЭНК при минимальном значении поверхностной мощности излучения лазера 2.7 кВт/см^2 , причем образец с композитом находился на расстоянии 23 см от выходного окна лазера. В 2013 году было также проведено исследование, направленное на иницирование горения слоя пористого кремния без окислителя с помощью ксеноновой лампы-вспышки [19].

2 Экспериментальные методы и оборудование

2.1 Подготовка энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния

Подготовка ЭНК на основе ПК состоит из следующих этапов:

1. *Получение пористого кремния* путем двустороннего электрохимического травления монокристаллической кремниевой пластины в электролите, состоящем из HF (46 %, водн.) и C₂H₅OH (96 %) в объемном соотношении 1 : 1. Плотность тока и длительность травления являются некоторыми из факторов, определяющих степень пористости продукта.
2. *Механическое измельчение пористого кремния* производится в фарфоровой ступке и может сопровождаться последующим просеиванием порошка ПК для получения частиц со средним размером 30-40 мкм.
3. *Изготовление контейнера*, содержащего определенную массу ЭНК на основе пористого кремния, производится путем высверливания углубления диаметром 6 мм в цилиндре высотой 15 мм и диаметром 15 мм. Материалом цилиндра является стержневой фторопласт марки Ф-4.
4. *Запрессовка порошка ПК в контейнер* производится с помощью гидравлического пресса Т61204М (АЕ&Т, Китай). Нагрузка, выбираемая при прессовании, определяется сотрудником, ответственным за подготовку образцов. Диаметр используемого пуансона равен 6 мм.
5. *Внесение окислителя в поры* кремниевого горючего производится вручную путем нанесения капли раствора окислителя на поверхность запрессованного порошка ПК. Объем капли контролируется с помощью механического дозатора. Остатки растворителя удаляются в процессе обработки сырых образцов струей воздуха с температурой 50 °С.

2.2 Экспериментальные установки для инициирования и регистрации взрывчатых превращений

2.2.1 Экспериментальная установка ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Экспериментальная установка ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН состоит из полупроводникового лазера на базе диода GH04C05B9G (SHARP, Япония) с длиной волны 440 нм и комбинированной системой питания, что позволяет осуществлять инициирование ВП ЭНК как непрерывным излучением с настраиваемой интенсивностью, так и короткими импульсами длительностью до 10 мс. Для регистрации оптического сигнала, сопровождающего взрывчатое превращение, используются фотодиоды марки ФД256, закрепленные на гибких держателях. Визуализация оптического сигнала выполняется с помощью цифровых осциллографов DSO-5202B (Hantek, Китай) или WJ 354A (Teledyne LeCroy, США). Фотография экспериментальной установки представлена на Рис. 1. В случае необходимости сбора продуктов ВП в состав установки включаются концентрирующие элементы, позволяющие сузить телесный угол их распространения.

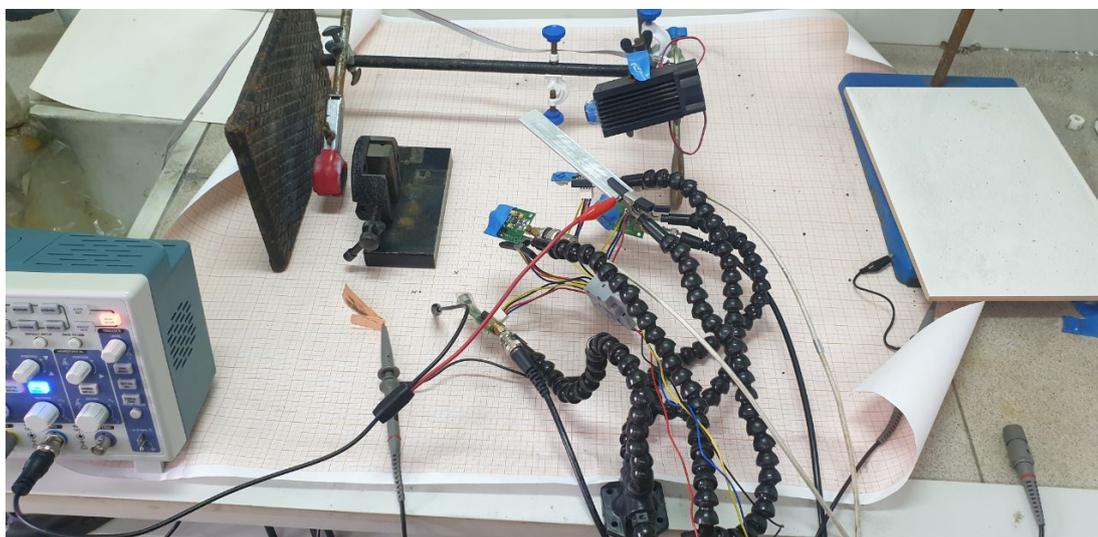


Рис. 1: Фотография экспериментальной установки для инициирования и регистрации ВП ЭНК на основе ПК, расположенная на территории ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Рядом с системой фотодиодов расположена антенна, изготовленная из медного токопроводящего скотча.

2.2.2 Экспериментальная установка ИОФ РАН

Экспериментальная установка, принадлежащая институту общей физики им. А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН), состоит из стабильного Nd:YAG лазера Quanta-Ray GCR-130 (Spectra-Physics, США) с модуляцией добротности (длительность лазерных импульсов составляет приблизительно 20 нс; частота следования импульсов — одиночный или 10 Гц; длина волны 1064, 532 и 355 нм; энергия в импульсе 250, 190 и 10 мДж, соответственно), а также системы регистрации оптического сигнала, представленной тремя фотодиодами марки ФД-7К, расположенными под углами 45° (PD2), 90° (PD3) и 180° (PD4) к оптической оси установки, сигналы с которых поступают на осциллографы TDS 3032 (Tektronix, США) или WS 3054 (Teledyne LeCroy, США), CCD камерой C8484-05G02 (Hamamatsu, Япония) и спектрометром ASP-150TF (ООО «Авеста-Проект», Россия). Более подробное описание экспериментальной установки ИОФ РАН можно найти в сопроводительных материалах к статье [3].

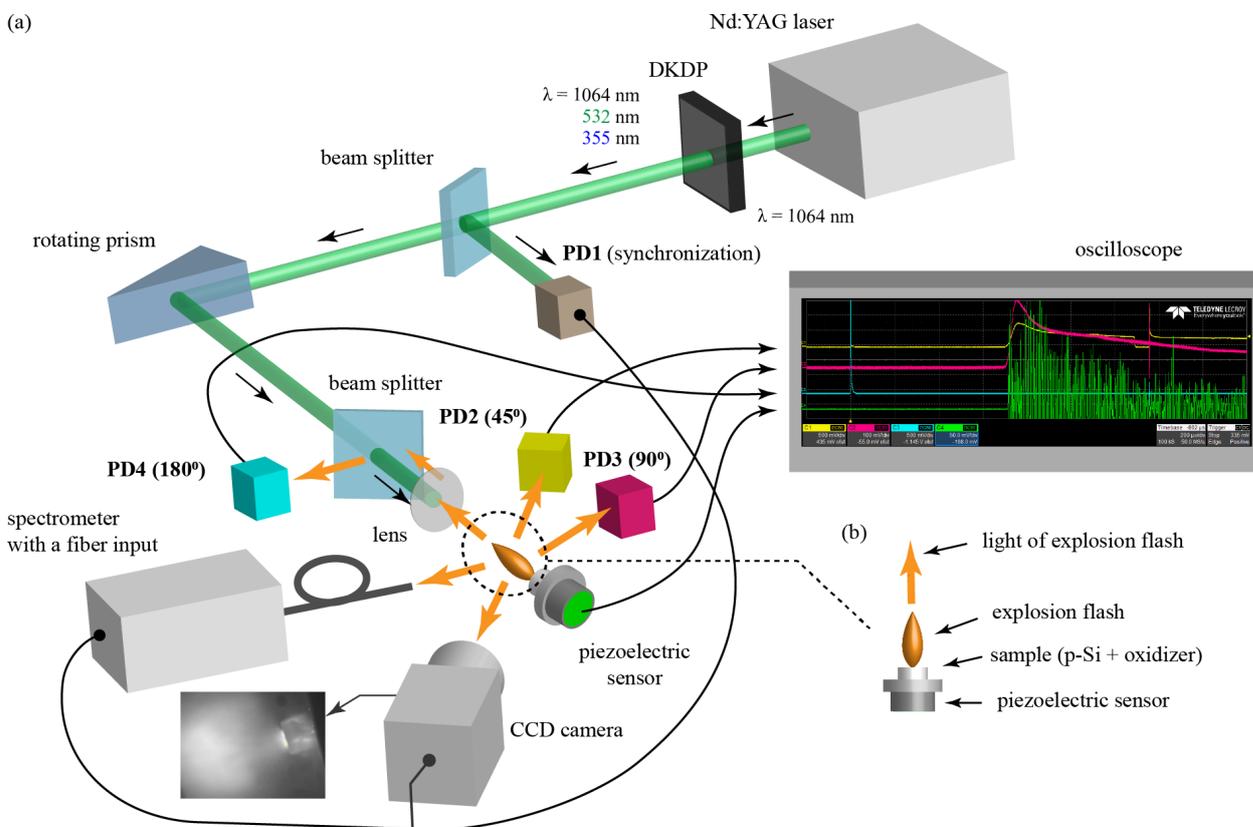


Рис. 2: Схематическое изображение экспериментальной установки для регистрации быстропротекающих процессов ИОФ РАН [3]

3 Результаты и обсуждение

3.1 Регистрация оптического сигнала, сопровождающего взрывчатое превращение энергонасыщенного композита на основе пористого кремния

В ходе экспериментов по регистрации оптического сигнала, сопровождающего ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария, были исследованы временные интенсивности световой вспышки, принадлежащие более чем 400 образцам. Часть экспериментальной работы была проведена с целью отработки способа изготовления ЭНК для достижения повторяемости отклика на внешнее воздействие, т. е. успешного инициирования ВП лазерным излучением. В большинстве случаев был зарегистрирован «классический» вид кинетики факела вспышки — нарастание оптического сигнала до максимального значения интенсивности с последующим затуханием до нулевого уровня. Ранее такой вид временной зависимости оптического сигнала был зарегистрирован для ЭНК с жидким кислородом [20], нитратом алюминия [21], нитратом калия [22] и перхлоратом кальция [23]. Тем не менее, среди полученных экспериментальных результатов имеются такие, которые позволяют говорить о принципиально ином сценарии развития ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария.

Рис. 3 показывает характерную осциллограмму, демонстрирующую наблюдение эффекта, названного возникновением «нулевой полки». После инициирования ВП интенсивность световой вспышки достигает своего максимального значения так же, как и в «классическом» случае; далее на этапе снижения интенсивности излучения наблюдается ее резкий провал до нулевого уровня, длящийся десятки микросекунд и завершающийся излучением коротких электромагнитных импульсов. Данный эффект был зарегистрирован для 20 образцов, содержащих 15-17 мг ПК и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Использование другого перхлоратного окислителя $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ни разу не привело к появлению «нулевой полки» во временной зависимости световой вспышки, сопровождающей ВП. Как показано на Рис. 4, длительность «нулевой полки» может варьироваться.

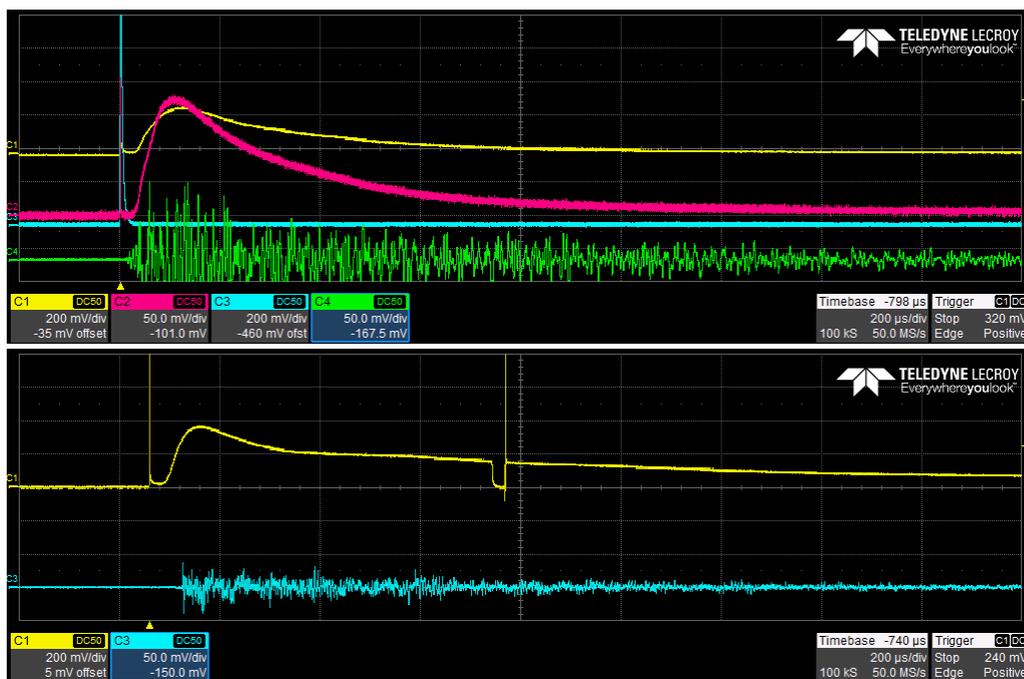


Рис. 3: Экраны осциллографа WS 3054, показывающие «классическую» временную развертку оптического сигнала, сопровождающего ВП ЭНК на основе ПК и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, а также временную развертку с «нулевой полкой». Быстроосциллирующий сигнал является импульсом отдачи, который регистрируется пьезодатчиком 6528101 (IMASONIC, Франция) (см. Рис. 2).

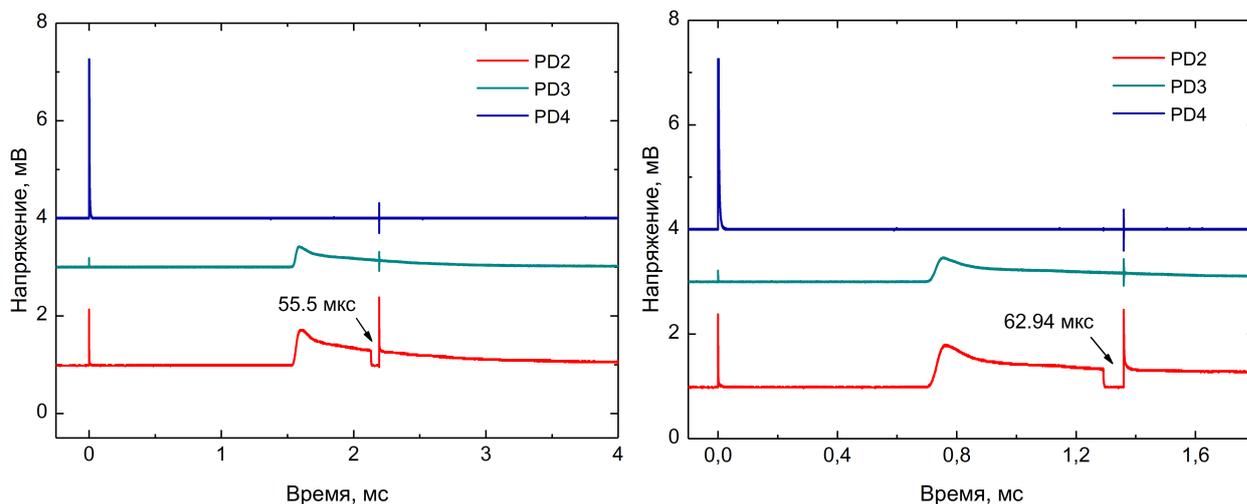


Рис. 4: «Нулевые полки» разной длительности, наблюдаемые во временной зависимости интенсивности световых вспышек. Номера фотодиодов соответствуют тем, которые указаны на Рис. 2.

Еще один результат, свидетельствующий о ранее не наблюдавшейся форме временной интенсивности оптического сигнала, сопровождающего

ВП ЭНК на основе ПК, был зарегистрирован для образцов из серии «М» от 25.04.2024 г. со следующими параметрами: перхлорат бария в качестве окислителя, дырочная проводимость исходной монокристаллической пластины кремния, массовое соотношение (ПК/окислитель) находится в диапазоне от 1.056 до 1.177, степень пористости ПК составляет примерно 67 %, нагрузка при запрессовке выбрана равной 70 МПа.

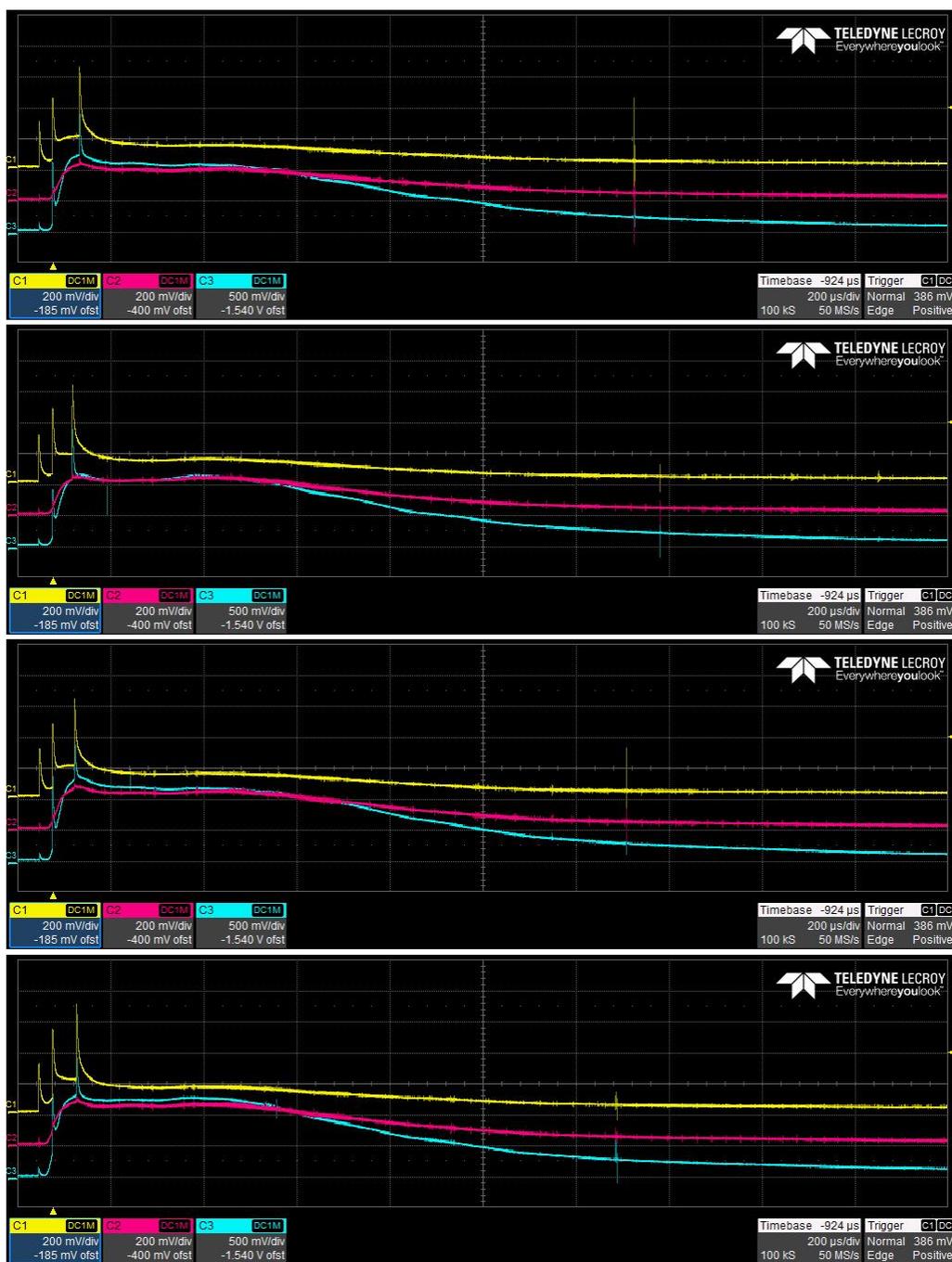


Рис. 5: Экраны осциллографа WS3054, показывающие временную развертку оптического сигнала, сопровождающего ВП образцов из серии «М» от 25.04.2024 г.

Как видно на Рис. 5, приблизительно через 1.3-1.4 мс после начала регистрации временной развертки оптического сигнала все три фотодиода ФД-7К, входящие в состав экспериментальной установки ИОФ РАН, одновременно регистрируют биполярный сигнал электромагнитного происхождения. Интенсивность зафиксированного сигнала значительно превышает уровень фона в помещении.

Любопытно, что независимо от наличия или отсутствия особенностей во временной зависимости интенсивности вспышки, сопровождающей ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария, ее спектральный состав остается почти неизменным. На спектрах, показанных на Рис. 6 и 7, можно увидеть узкие пики в области 590 нм и 500-550 нм, последние из которых относятся к $Ba(ClO_4)_2$. Другие интенсивные спектральные линии в диапазоне 185-1110 нм с помощью спектрометра ASP-150TF зарегистрированы не были.

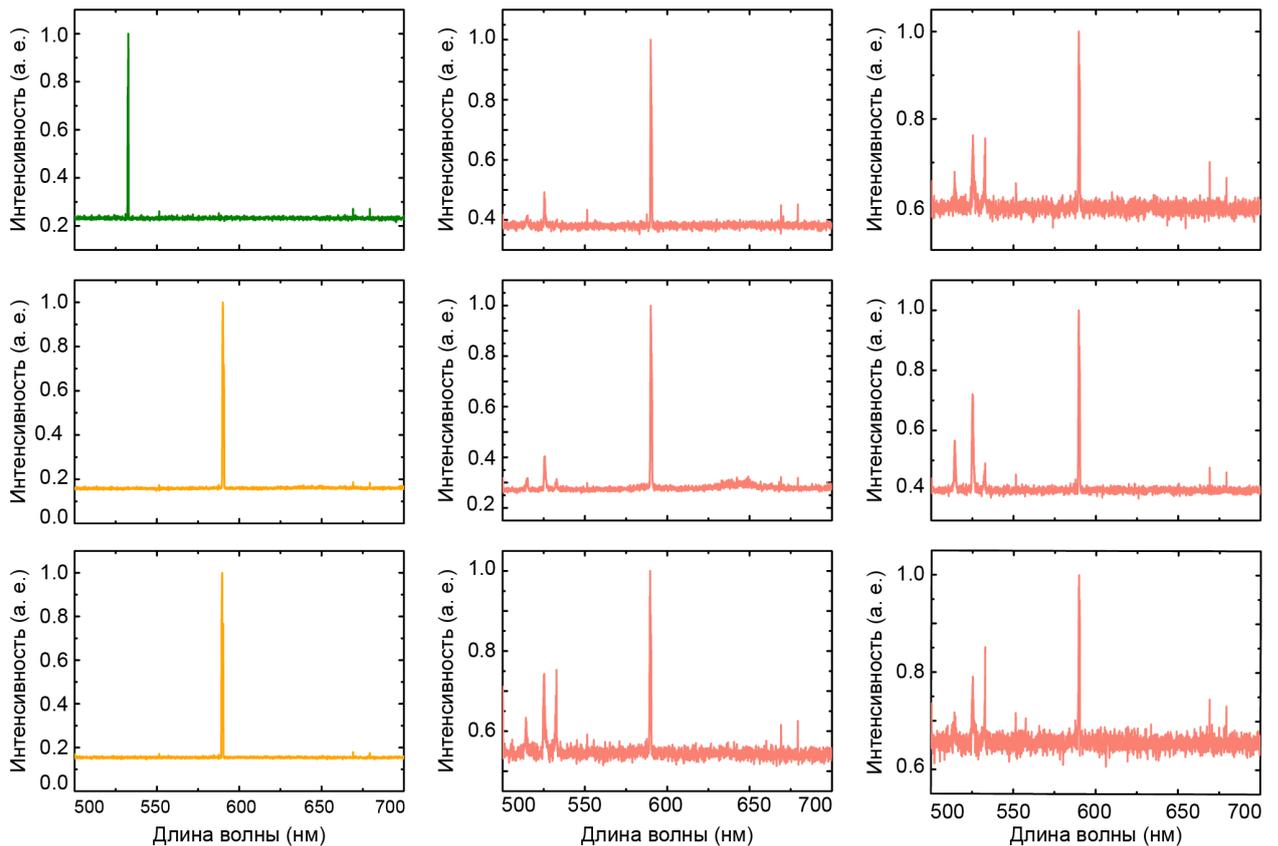


Рис. 6: Вторая гармоника Nd:YAG лазера Quanta-Ray GCR-130 (зеленый цвет), а также спектральные составы вспышек, сопровождающих ВП ЭНК на основе ПК и $Ca(ClO_4)_2$ (желтый цвет), ПК и $Ba(ClO_4)_2$ (розовый цвет). Полная ширина спектральных линий 590 нм на уровне полувысоты составляет от 0.85 до 1.76 нм.

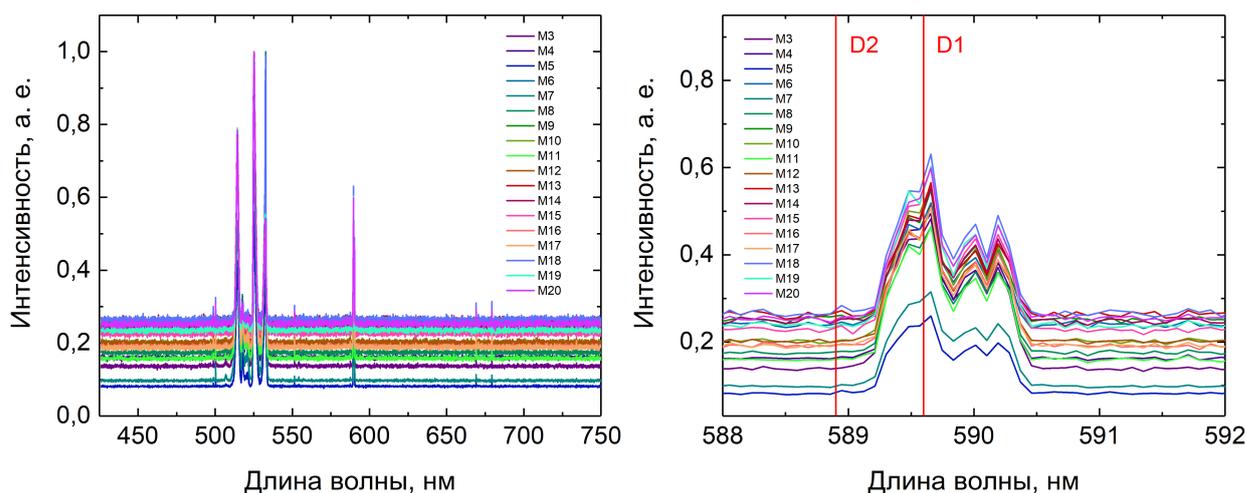
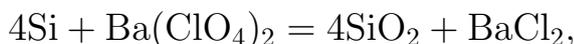


Рис. 7: Спектральный состав оптического сигнала, сопровождающего ВП ЭНК на основе ПК из серии «М» от 25.04.2024 г. Слева: обзорный спектр. Справа: участок обзорного спектра в области 588-592 нм. Вертикальными линиями красного цвета отмечено спектральное положение линий D₁ и D₂, называемых натриевым дублетом.

Некоторые исследователи относят происхождение излучения с длиной волны 590 нм к присутствию натрия в атмосфере лаборатории или кремниевой составляющей ЭНК [21; 24], однако спектр, представленный в правой части Рис. 7, не подтверждает данное предположение. Уточним, что разрешение спектрометра ASP-150TF составляет 0.2 нм.

Эффекту «нулевой полки» и возбуждению коротких электромагнитных импульсов было предложено следующее объяснение. Если обеспечивается стехиометричность химической реакции



то ее тепловой эффект равен 21 МДж/кг, а температура в области ВП составляет 3600 К. Данный результат был получен с помощью многоцелевого программного комплекса АСТРА-4, разработанного в МГТУ им. Н.Э. Баумана. В основе его рабочего алгоритма лежит универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии. Для справки уточним, что температура кипения кремния при нормальном атмосферном давлении равна 3573 К [25]. В процессе ВП происходит испарение кремниевой составляющей ЭНК и ее конденсация,

что подтверждается изображениями продуктов ВП, полученными с помощью сканирующей электронной микроскопии (см. Рис. 3 в статье [3] и подраздел 3.2 настоящего научного доклада). Следовательно, можно предположить, что возникновение провала интенсивности и возбуждение электромагнитных импульсов во временной зависимости оптического сигнала, регистрируемого от ЭНК, связано с взаимодействием излучения вспышки с продуктами ВП, занимающих случайное положение в воздушной среде.

В 1968 г. В.С. Летохов предсказал возможность получения стимулированного излучения в активной среде с отрицательным резонансным поглощением, заполненной идентичными рассеивателями, имеющими комплексную диэлектрическую проницаемость [26]. Предложенная В.С. Летоховым система получила англоязычное название «photonic bomb», поскольку процесс генерации фотонов следующих поколений в ней схож с процессом умножения нейтронов в атомной бомбе, однако интенсивность генерируемого излучения не увеличивается бесконечно в связи с насыщением усиления. Первым экспериментальным подтверждением теории Летохова стало наблюдение лазероподобного поведения (laser-like behaviour) коллоидного раствора наночастиц оксида титана в спиртовом растворе лазерного красителя Родамин 6G [27], однако на сегодняшний день сообщено об успешном наблюдении «случайной» лазерной генерации (random lasing) в активных средах на основе полупроводников ZnO [28–30], ZnSe [31], GaAs (с добавлением Al₂O₃) [32], GaN [33], SnO₂ [34]. Активные среды полупроводниковых «случайных» лазеров представляют собой, как правило, либо порошок, полученный путем механического измельчения объемного материала, либо массив квантово-размерных полупроводниковых структур. В 2019 г. авторы работы [35] заявили о наблюдении генерации «случайного» лазера, роль активной среды которого играют коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, роль рассеивателей — неупорядоченный массив кремниевых квантовых проволок.

«Случайные» лазеры принято разделять на два типа в зависимости от механизма положительной обратной связи [36]: *лазеры с нерезонансной обратной связью* (лазеры с обратной связью по интенсивности) и *лазеры с резонансной обратной связью* (лазеры с обратной связью по амплитуде). В первом типе «случайных» лазеров отсутствует вырождение мод, коэф-

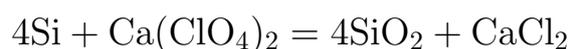
коэффициент потери фотонов одинаков для всех мод, происходит спектральное перекрытие и смешение мод [37]. Частота излучения такого лазера определяется одним основным атомным переходом в активной среде [38]. Распространение излучения в «случайном» лазере с обратной связью по интенсивности является диффузным, фаза излучения игнорируется, однако это не исключает возможности получения в спектре излучения неупорядоченной активной среды узких спектральных линий: в активной среде могут существовать статистически редкие траектории движения фотонов, имеющие максимальную длину, прохождение которых приводит к значительному усилению излучения [39].

Увеличение эффективности рассеяния в неупорядоченной среде приводит к наблюдению принципиально нового поведения «случайного» лазера. Если рассеяние излучения достаточно велико, система может достичь порога андерсоновской локализации излучения, определяемого числом Таулесса [40], который является аналогом критерия Иоффе-Регеля [41] для фотонов. «Случайные» лазеры, в которых фаза излучения не может исключаться из внимания, а в формировании положительной обратной связи принимают участие интерференционные эффекты, были названы лазерами с резонансной обратной связью. Излучение таких лазеров многомодовое, точнее, многоквазимодовое, поскольку лазерная система является открытой, и потери энергии и излучения в ней неизбежны.

В одной и той же неупорядоченной активной среде могут наблюдаться оба типа положительной обратной связи в зависимости от степени рассеяния, контролируемой, например, объемной плотностью рассеивателей [42]. Установление достоверной связи «случайного» лазерного излучения с возникновением «нулевой полки» и возбуждением коротких электромагнитных импульсов, наблюдаемых во временной зависимости световой вспышки, сопровождающей ВП ЭНК на основе ПК, требует проведения дальнейших исследований. Перечислим часть из них:

1. *Установление химического и структурного составов продуктов ВП, собираемых от ЭНК на основе ПК и перхлората кальция.*

Тепловой эффект химической реакции



составляет 8.2 МДж/кг, что примерно в 2.5 раза меньше теплового эффекта химической реакции, протекающей с участием $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Соответственно, температура в области ВП будет ниже 3600 К, что может повлиять на химический и фазовый составы продуктов ВП.

2. *Определение связи между энерговыделением, происходящим при ВП, и наблюдением особенностей во временной зависимости оптического сигнала, сопровождающего ВП ЭНК на основе ПК.*

Степень пористости кремниевой составляющей ЭНК так же, как и выбор окислителя, может оказывать влияние на величину энергии, выделяемой при ВП. Как показывают более ранние результаты исследования ЭНК на основе ПК и нитрата алюминия [21], оптимальный размер пор, позволяющий получить максимальное энерговыделение, составляет 11.8 нм. Заметим, что на сегодняшний день оптимальный размер пор для перхлората бария еще не установлен, и его определение представляет собой самостоятельную и актуальную исследовательскую задачу. Кроме того, в работе [23] утверждается, что обеспечение стехиометричности химической реакции с получением SiO_2 для большинства окислителей возможно при степени пористости кремниевого горючего, составляющей $\sim 70\%$.

3. *Видеорегистрация процессов ВП ЭНК на основе ПК*

На Рис. 8 показаны фотографии вспышек, сопровождающих ВП ЭНК на основе ПК. Их изучение позволяет оценить телесный угол, в котором распространяются продукты ВП, однако они не содержат информации о временной зависимости регистрируемого оптического сигнала. Для получения сведений о кинетике факела вспышки необходима высокоскоростная видеосъемка быстропротекающего процесса ВП.

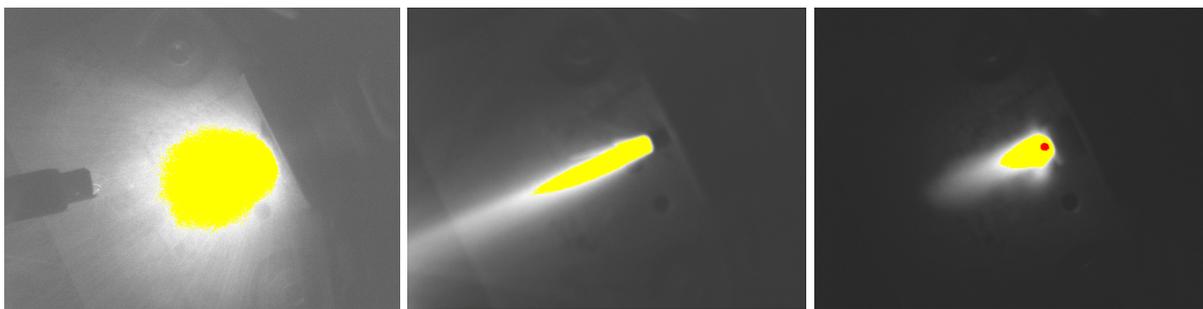


Рис. 8: Фотографии вспышек, сопровождающих ВП ЭНК на основе ПК. Использована CCD камера C8484-05G02. Области повышенной и высокой температуры показаны желтым и красным цветами соответственно. Постобработка фотографий произведена с помощью программы HiPic 8.

3.2 Улавливание и сбор продуктов взрывчатого превращения

Твердые продукты взрывчатого превращения весьма редко интересуют специалистов, работающих в области энергетических конденсированных систем. Однако известна работа [43], авторы которой провели исследование продуктов ВП ЭНК на основе ПК и перхлората натрия методами рамановской спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также выполнили их рентгенодифракционный анализ. Было установлено, что в состав продуктов ВП входят пирогенный диоксид кремния (fumed silica) и кристаллический кремний. Сами продукты ВП, инициированных в среде N_2 или O_2 , являются частицами почти идеальной сферической формы, диаметр которых составляет от 50 до 1000 нм.

Эксперименты по улавливанию и сбору продуктов ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария проводились на экспериментальной установке ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Осаждение продуктов ВП производилось на подложки из арсенида галлия, обработанные в травителе с химическим составом $HNO_3 + HF + CH_3COOH$. Как показали результаты **сканирующей электронной микроскопии**, поверхности подложек, на которые были осаждены продукты ВП образцов из серии «С1» от 25.02.2022 г., покрыты микроскопическими образованиями сложной формы, среди которых наблюдаются отдельные крупные сферические частицы. На поверхности наблюдаемых микрочастиц присутствуют многочисленные частицы нанометрового раз-

мера (см. Рис. 9). Образцы из серии «С1» от 25.02.2022 г., содержащие ЭНК на основе ПК и перхлората бария, характеризуются следующими параметрами: 15-17 мг ПК, дырочная проводимость исходной монокристаллической пластины, нагрузка при запрессовке 70 МПа. Степень пористости готового продукта электрохимического травления не устанавливалась. Исследование подложек с продуктами ВП проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония) в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

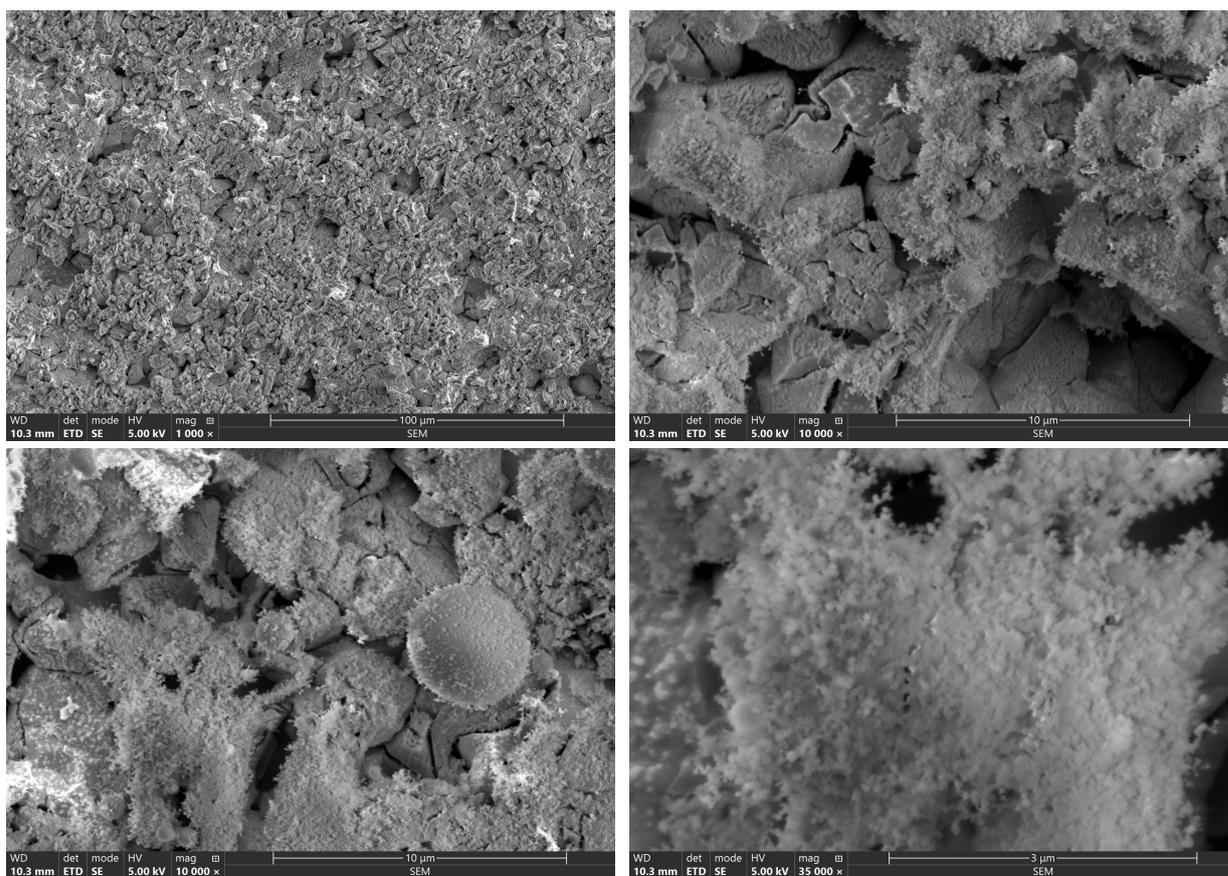


Рис. 9: СЭМ-изображения поверхности подложки GaAs, на которую были осаждены продукты ВП образцов из серии «С1» от 25.02.2022 г. Кратности увеличения: верхний ряд 1000× (слева), 10000× (справа), нижний ряд 10000× (слева), 35000× (справа).

Продукты ВП, уловленные от образцов из серии «Р1» от 25.05.2022 г., были исследованы методом **рамановской спектроскопии**. Как показали результаты регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС), продукты ВП оказались неравномерно распределены по поверхно-

стям сапфировых подложек и имели малую поверхностную плотность. На Рис. 10 видно, что пик с волновым числом $\sim 520 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующий о присутствии кристаллического кремния [44], наблюдается не во всех рамановских спектрах, записанных в различных точках каждой отдельной подложки. Образцы из серии «Р1» от 25.05.2022 г., содержащие ЭНК на основе ПК и перхлората бария, характеризуются следующими параметрами: 15 мг ПК, дырочная проводимость монокристаллической пластины кремния, используемой для получения ПК, нагрузка 52-62 МПа. Исследование подложек, содержащих продукты ВП, методом рамановской спектроскопии производилось с помощью спектрометра T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Франция), оснащенного конфокальным микроскопом Olympus VX41. Спектры КРС измерялись при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера.

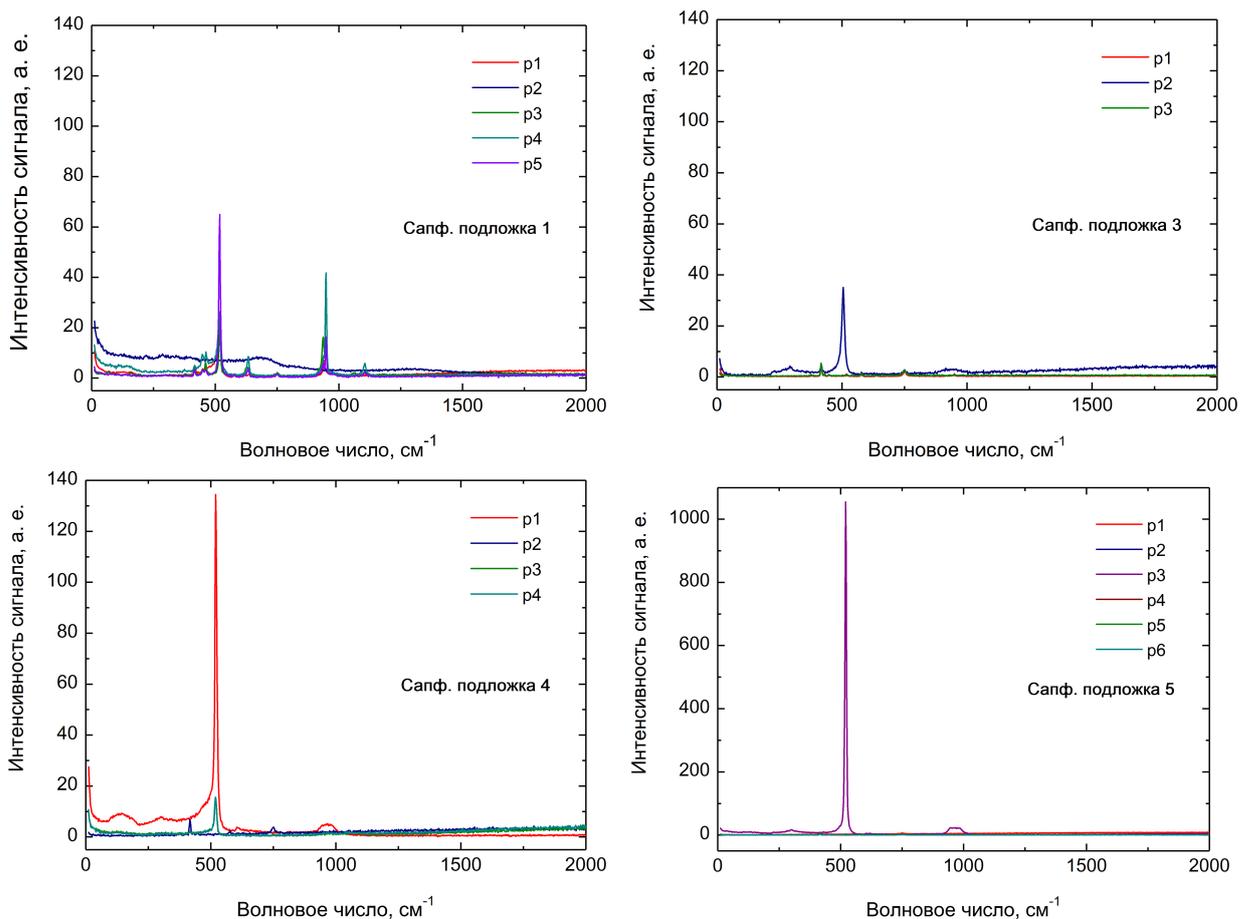


Рис. 10: Спектры КРС, зарегистрированные в различных точках сапфировых подложек, на которые были осаждены продукты ВП образцов из серии «Р1» от 25.05.2022 г.

Еще одним подтверждением того факта, что продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария являются кремнийсодержащими, стали результаты **рентгенодифракционного анализа** продуктов ВП, собранных от образцов из серии «РН2» от 27.07.2023 г. Продукты ВП улавливались на лист координатно-разметочной бумаги так, как показано на Рис. 1. Индексированные дифрактограммы для образцов из серии «РН2» от 27.07.2023 г. представлены на Рис. 11. Для сравнения на данном рисунке также приведены дифрактограммы, которые были зарегистрированы для образцов из серии «РН1» от 18.03.2023 г., продукты ВП которых улавливались на две сапфировые подложки, покрытые слоем пищевого парафина.

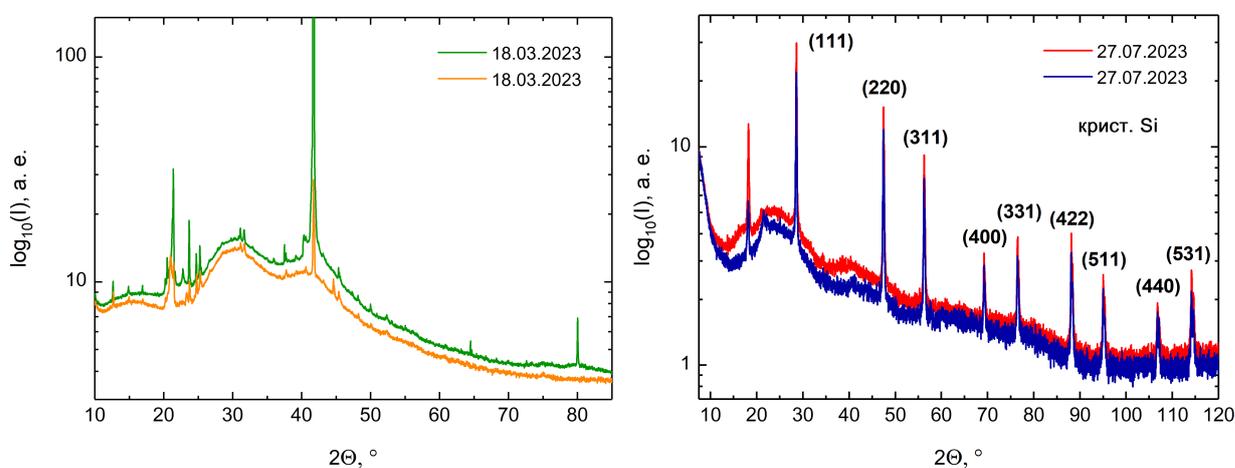


Рис. 11: Рентгенодифрактометрические спектры, полученные в результате исследования продуктов ВП для образцов из серий «РН1» от 18.03.2023 г. (слева) и «РН2» от 27.07.2023 г. (справа).

Как видно на Рис. 11, химический и структурный составы продуктов ВП могут значительно различаться для образцов из разных серий, подготовленных почти одинаковым образом (5-17 мг ПК, дырочная проводимость монокристаллической пластины кремния, нагрузка 62-70 МПа); среди дифрактометрических пиков обнаруживаются такие, происхождение которых предположительно связано с $\text{Ba}(\text{SiO}_4)_2$, различными полиморфными модификациями кристаллического SiO_2 и т. д. Исследование продуктов ВП от образцов из серий «РН1» и «РН2» производилось с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) с использованием CuK_α -рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Результаты исследования продуктов ВП методами СЭМ, рамановской спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа требуют комментария, касающегося «степени желательности» получения в их составе кристаллического кремния. Авторы работы [43] объяснили наличие кремния в продуктах ВП ЭНК на основе ПК и NaClO_4 некоторым количеством горючего, которое не участвовало в экзотермической реакции. Тем не менее, проведение дополнительного эксперимента по полному окислению ПК в атмосфере кислорода привело к почти полному воспроизведению первоначального результата — получению сферических частиц, характеризующихся идентичным спектром КРС. Единственное существенное отличие заключалось в том, что некоторые продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората натрия имели продолговатые удлинения («necks»), а также содержали малое количество Na и Cl; данный результат был получен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследователям не удалось установить, входил ли натрий в состав силиката натрия или являлся загрязняющей примесью, однако в составе продуктов ВП ЭНК на основе ПК и перхлората натрия ими были обнаружены кристаллы с наиболее вероятным химическим составом NaCl.

Очевидно, что продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария будут иметь в своем составе такие химические элементы, как Si, O, Ba и Cl. Поэтому получение кристаллического кремния так же, как диоксида и субоксида кремния, в результате протекания экзотермической реакции допустимо. В этой связи перспективной и сложной задачей является исследование возможности управления количеством, размером и составом продуктов ВП путем изменения различных параметров ЭНК включая окислитель.

Заключение

Исследования, полученные в рамках настоящей работы, являются частью исследовательского проекта, направленного на изучение фундаментальных физических явлений, возникающих при ВП ЭНК на основе ПК. В частности, были исследованы временная зависимость, спектральный состав и пространственная форма световых вспышек, сопровождающих ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария. Был обнаружен новый вид кинетики факела вспышки: интенсивность вспышки, сопровождающей ВП, достигает своего максимального значения, далее наблюдается ее резкий провал до нулевого уровня, длящийся десятки микросекунд (названный «нулевая полка»), и в заключение происходит одновременное излучение коротких электромагнитных импульсов. Показано, что возбуждение электромагнитных импульсов может происходить независимо от возникновения «нулевой полки». Для объяснения обнаруженных особенностей во временной зависимости оптического сигнала, регистрируемого при ВП ЭНК на основе ПК и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, было предложено взаимодействие излучения вспышки с продуктами ВП. Их исследование методами СЭМ, спектроскопии КРС и порошковой рентгеновской дифрактометрии показало, что продукты ВП ЭНК на основе ПК и перхлората бария являются кремнийсодержащими и имеют микро- и наноразмеры.

Благодарности

Аспирант искренне благодарит В.Ю. Давыдова с коллегами за исследование продуктов взрывчатого превращения энергонасыщенных композиций на основе пористого кремния методом рамановской спектроскопии, А.В. Нащекина — за проведение сканирующей электронной микроскопии, М.В. Байдакову — за выполнение рентгенодифракционного анализа и многочисленные ценные замечания. Аспирант также выражает благодарность В.П. Улину, С.Н. Голяндину и В.В. Забродскому за помощь в проведении экспериментальных работ.

Список литературы

1. *Plessis M. du.* Properties of porous silicon nano-explosive devices // *Sensors and Actuators A: Physical.* — 2007. — Т. 135, № 2. — С. 666—674.
2. Sequential Nano-Explosion Using Patterned Porous Silicon / S. Keshavarzi [и др.] // *J. Microelectromech. Syst.* — 2018. — Т. 27, № 2. — С. 250—258.
3. Лазерный эффект при взрыве пористого кремния / Г. Г. Зегря [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* — 2021. — Т. 114, № 4. — С. 263—268.
4. Энергетические конденсированные системы : Крат. энцикл. слов. / под ред. Б. П. Жуков. — 2-е изд. — Москва : Янус-К, 2000. — С. 596.
5. *Митрофанов В. В.* Детонация гомогенных и гетерогенных систем. — Новосибирск. : Изд-во Ин-та гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 2003. — С. 200.
6. *Ремпель Г. Г., Ликин В. А.* Безопасность труда при работе с взрывчатыми веществами. — Москва : Оборонгиз, 1963. — С. 59.
7. *Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. И.* Физика взрыва. — Москва : Физматгиз, 1959. — С. 800.
8. Краткая химическая энциклопедия : [в 5 томах] / под ред. И. Л. Кнунянц [и др.] — Москва : Советская энциклопедия, 1961-1967. — С. 59.
9. Физика взрыва. Т. 1 / С. Г. Андреев [и др.] ; под ред. Л. П. Орленко. — 3-е изд. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — С. 832.
10. *Uhlir A.* Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // *Bell System Technical Journal.* — 1956. — Т. 35, № 2. — С. 333—347.
11. *McCord P., Yau S.-L., Bard A. J.* Chemiluminescence of Anodized and Etched Silicon: Evidence for a Luminescent Siloxene-Like Layer on Porous Silicon // *Science.* — 1992. — Т. 257, № 5066. — С. 68—69.
12. Handbook of porous silicon / под ред. L. Canham. — 2-е изд. — Springer Cham, 2018. — С. XXVI, 1613.

13. Combustion of Energetic Porous Silicon Composites Containing Different Oxidizers / A. Abraham [и др.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* — 2016. — Т. 41, № 1. — С. 179—188.
14. *Plessis M. du, Conradie C.* Nano-explosions in porous silicon // *Proceedings Volume 6037, Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, and Photonics IV.* Т. 6037. — SPIE, 12.2005. — С. 246—255.
15. Understanding the high energetic behavior of nano-energetic porous silicon / W. Churaman [и др.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2008. — Т. 464, № 4. — С. 198—201.
16. *Currano L. J., Churaman W. A.* Energetic Nanoporous Silicon Devices // *Journal of Microelectromechanical Systems.* — 2009. — Т. 18, № 4. — С. 799—807.
17. *Plessis M. d.* Nanoporous silicon explosive devices // *Mater. Sci. Eng., B.* — 2008. — Т. 147, № 2. — С. 226—229.
18. Optical initiation of nanoporous energetic silicon for safing and arming technologies / W. A. Churaman [и др.] // *Proceedings Volume 7795, Optical Technologies for Arming, Safing, Fuzing, and Firing VI.* Т. 7795. — SPIE, 2010. — С. 27—35.
19. Flash Ignition of Freestanding Porous Silicon Films: Effects of Film Thickness and Porosity / Y. Ohkura [и др.] // *Nano Lett.* — 2013. — Т. 13, № 11. — С. 5528—5533.
20. Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperatures / D. Kovalev [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Т. 87, вып. 6. — С. 068301.
21. The influence of pore size and oxidizing agent on the energetic properties of porous silicon / A. Plummer [и др.] // *Smart Materials V.* Т. 7267 / под ред. N. H. Voelcker, H. W. Thissen. — SPIE, 2008. — 72670P.
22. Spherical plasmoids formed upon the combustion and explosion of nanostructured hydrated silicon / S. K. Lazarouk [и др.] // *JETP Lett.* — 2007. — Т. 84, № 11. — С. 581—584.

23. Highly explosive nanosilicon-based composite materials / D. Clément [и др.] // *Phys. Status Solidi A*. — 2005. — Т. 202, № 8. — С. 1357—1364.
24. *Mikulec F. V., Kirtland J. D., Sailor M. J.* Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic Emission Spectroscopy // *Adv. Mater.* — 2002. — Т. 14, № 1. — С. 38—41.
25. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник / под ред. В. А. Рабинович. — 2-е изд. — Ленинград : Химия. Ленингр. отделение, 1978. — С. 392.
26. *Letokhov V. S.* Generation of Light by a Scattering Medium with Negative Resonance Absorption // *Soviet Physics JETP*. — 1968. — Т. 26, № 4. — С. 835—840.
27. Laser action in strongly scattering media / N. M. Lawandy [и др.] // *Nature*. — 1994. — Т. 368. — С. 436—438.
28. Random Laser Action in Semiconductor Powder / Н. Сао [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Т. 82, № 11. — С. 2278—2281.
29. High-temperature random lasing in ZnO nanoneedles / Н. Y. Yang [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Т. 89, № 1. — С. 011103.
30. Multi-photon excited coherent random laser emission in ZnO powders / С. Т. Dominguez [и др.] // *Nanoscale*. — 2015. — Т. 7, № 1. — С. 317—323.
31. *Takahashi T., Nakamura T., Adachi S.* Blue-light-emitting ZnSe random laser // *Opt. Lett.* — 2009. — Т. 34, № 24. — С. 3923—3925.
32. GaAs random laser / М. А. Noginov [и др.] // *Laser Phys. Lett.* — 2004. — Т. 1, № 6. — С. 291.
33. Stimulated emission from GaN nanocolumns / А. Kikuchi [и др.] // *Phys. Status Solidi B*. — 2004. — Т. 241, № 12. — С. 2754—2758.
34. Ultraviolet coherent random lasing in randomly assembled SnO₂ nanowires / Н. Y. Yang [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Т. 94, № 24.
35. A silicon-based quantum dot random laser / Z. Xu [и др.] // *RSC Adv.* — 2019. — Т. 9, № 49. — С. 28642—28647.

36. *Cao H.* Lasing in random media // *Waves Random Media.* — 2003. — Т. 13, № 3. — R1.
37. *Zaitsev O., Deych L.* Recent developments in the theory of multimode random lasers // *J. Opt.* — 2010. — Т. 12, № 2. — С. 024001.
38. Лазер с нерезонансной обратной связью / Р. В. Амбарцумян [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 1966. — Т. 3, вып. 6. — С. 262.
39. Amplified Extended Modes in Random Lasers / S. Mujumdar [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Т. 93, № 5. — С. 053903.
40. *Thouless D. J.* Maximum Metallic Resistance in Thin Wires // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Т. 39, № 18. — С. 1167—1169.
41. *Ioffe A. F., Regel A. R.* Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors // *Prog. Semicond.* — 1960. — Т. 4. — С. 237—291.
42. Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media / Н. Сао [и др.] // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Т. 61, № 2. — С. 1985—1989.
43. Nanoporous Silicon Combustion: Observation of Shock Wave and Flame Synthesis of Nanoparticle Silica / С. R. Becker [и др.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2015. — Т. 7, № 45. — С. 25539—25545.
44. *Temple P. A., Hathaway C. E.* Multiphonon Raman Spectrum of Silicon // *Phys. Rev. B.* — 1973. — Т. 7, № 8. — С. 3685—3697.