

Шарообразные плазмойды, образующиеся при горении и взрыве наноструктурированного гидрогенизированного кремния

С. К. Лазарук¹⁾, А. В. Долбик, В. А. Лабунюв, В. Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники 220013 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 25 сентября 2006 г.

После переработки 24 октября 2006 г.

Исследована кинетика горения и взрыва наноструктурированного гидрогенизированного пористого кремния в диапазоне длительностью от 100 мкс до 1 с. Показано, что наличие водорода в кремниевых наноструктурах увеличивает энергетический выход окислительных процессов, приводящих к образованию шарообразных плазмойдов размером 0.1–0.8 м. В них выталкивающая сила Архимеда может компенсироваться весом, образующихся внутри материальных частиц, что приводит к изменению скорости движения плазмойдов от 0.5 м/с до нуля по мере их остывания. Предложена гипотеза возникновения природного явления шаровой молнии как результата горения и взрыва наноструктурированного гидрогенизированного кремния в шарообразных плазмойдах.

PACS: 61.43.–j, 82.33.–z

Введение. В работе [1] исследователи из Новой Зеландии предположили, что шаровая молния как явление природы – это результат горения или взрыва кремниевых кластеров, образующихся при локальном разогреве участка земной поверхности при попадании в него обычной линейной молнии. Авторам [1] даже удалось получить фрагмент такого кремниевого “пуха”, однако добиться горения либо взрыва этого образования не удалось. После этого было опубликовано несколько работ, посвященных горению и взрыву пористого кремния с образованием плазмойдов с яркостной температурой свыше 2000 °C [2–5].

Целью настоящей работы явилось исследование процессов взрыва и горения наноструктурированного кремния в зависимости от присутствия на его поверхности водорода. При этом особое внимание уделялось поведению получаемых плазменных образований шарообразной формы. В качестве источника наноразмерных частиц кремния использовали слои пористого кремния, образуемого в результате электрохимического анодирования монокристаллического кремния.

Эксперимент. Слои пористого кремния формировали электрохимической анодной обработкой монокристаллического кремния *p*-типа проводимости с сопротивлением 12 Ом · см в 48-процентном водном растворе плавиковой кислоты при постоянной плотности тока 50 мА/см². Время анодирования варьировали от 15 до 90 мин для получения пористых слоев с толщинами от 30 до 180 мкм. Затем экспериментальные

образцы погружали в 10-процентный водный раствор KNO₃ и высушивали при ~ 60 °C.

Взрыв и горение пористого кремния инициировали термически, механически, электрически и оптически. Термическое инициирование осуществлялось при помощи контактного нагрева до 900 °C, механическое – царапанием или уколом поверхности пористого кремния металлической иглой. Электрическое инициирование проводили пропусканием импульса электрического тока через исследуемую структуру. Оптическое инициирование осуществляли лазерным излучением мощностью 40 МВт/см². Принципиальных отличий в протекании взрывных реакций в зависимости от метода их инициирования не обнаружено. Взрывные реакции проводили при комнатной температуре окружающей воздушной среды при ее контролируемой влажности 50, 70, и 90%. Оптическую регистрацию взрывной реакции осуществляли двумя видеокамерами с дискретностью 60 кадров в секунду, а также кремниевым фотодиодом с последующей обработкой его сигнала цифровым осциллографом.

Результаты и их обсуждение. При взрыве и горении пористого кремния образуется светящийся шар с размерами до нескольких десятков сантиметров в диаметре. На рис.1 представлена зависимость размеров вспышки, возникающей при горении и взрыве слоев пористого кремния, пропитанного KNO₃, от толщины исследуемых слоев и времени их хранения после операции анодирования. Важно отметить, что размер световой вспышки максимален для свежеприготовленных образцов, что объясняется высоким содержанием водорода на поверхности крем-

¹⁾e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

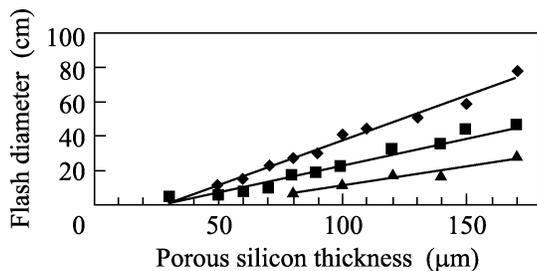


Рис.1. Зависимость диаметра вспышки при взрыве пористого кремния, пропитанного KNO_3 , от толщины слоя пористого кремния для образцов с различным временем хранения: ромбы – свежеприготовленные образцы, квадраты – образцы после суток хранения, треугольники – образцы после двух суток хранения

ния после операции анодирования. В процессе хранения свежеприготовленных слоев пористого кремния Si-H_x -группы в нем замещаются Si-O_x -группами, то есть имеет место дегидрирогенизация поверхности, что и снижает энергетический выход исследуемых процессов. Тем не менее, и после нескольких дней хранения способность пористого кремния гореть и взрываться сохраняется. Отметим также, что размер светящегося шара определяется количеством окисляемого пористого кремния.

Исследование кинетики нарастания и спада световой вспышки при взрыве пористого кремния выявило ряд интересных особенностей. Если фронт нарастания интенсивности излучения практически неизменен во всех исследованных условиях, то спад интенсивности излучения в значительной степени определяется режимами формирования пористого кремния и содержанием влаги в воздушной среде, в которой происходит взрывной процесс (рис.2). Продолжительность взрыва и горения свежеприготовленных образцов составляет несколько десятков миллисекунд, а после хранения в течение одних суток сокращается до единиц миллисекунд. Кроме того, проведение этих процессов во влажной среде сопровождается увеличением времени спада интенсивности излучения до долей секунды. Причем, если при взрыве в сравнительно сухом воздухе вспышка регистрируется только на поверхности пористого кремния, то при взрыве свежеприготовленных образцов во влажной среде светящаяся сфера возникает у поверхности образца, а затем отделяется от нее и движется в воздушном пространстве подобно шаровой молнии, как это показано на рис.3а,б,с. В некоторых случаях наблюдалось деление светящегося шара на два или несколько светящихся образований (рис.3д).

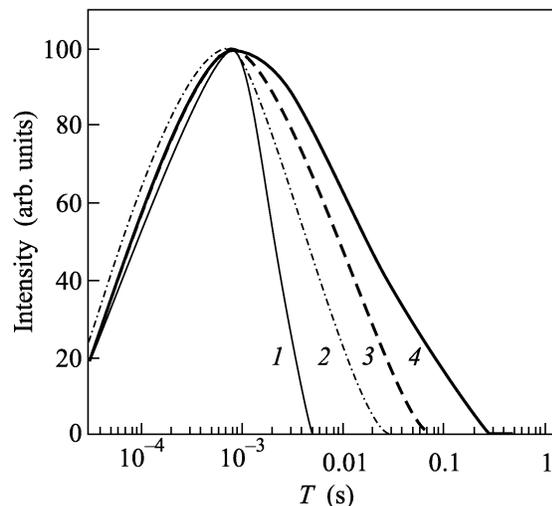


Рис.2. Кинетика изменения интенсивности излучения света при взрыве пористого кремния, пропитанного KNO_3 : 1 – образцы после хранения на воздухе в течение 1 суток, 2 – свежеприготовленные образцы при взрыве в воздушной среде с влажностью 50%, 3 – свежеприготовленные образцы при взрыве в воздушной среде с влажностью 70%, 4 – свежеприготовленные образцы при взрыве в воздушной среде с влажностью 90%. Иницирование взрыва осуществлялось импульсом электрического тока. Толщина пористого кремния 100 мкм

Особо отметим кинетические и температурные параметры наблюдаемых плазменных образований. Светящийся плазмоид движется вверх со скоростью до 0.5 м/с, что обеспечивается локальным разогревом газообразной среды внутри шара. По мере остывания плазмоида скорость движения уменьшается. В некоторых случаях вначале наблюдалось движение вверх, после чего плазмоид опускался вниз. При этом после затухания плазмоида внутри него догорали продукты окислительной реакции [6], которые представляют твердые частицы SiO_2 . Такое поведение может быть объяснено тем, что твердые частицы внутри плазмоида своим весом способны компенсировать силу Архимеда, что и приводит к изменению направления движения плазмоида при охлаждении.

Механизм формирования шарообразного плазмоида может быть объяснен образованием вихря, в котором могут удерживаться твердые частицы продуктов реакции окисления. Вихрь снижает теплопроводностное охлаждение плазмоида и частиц внутри него, что способно значительно увеличить время жизни исследуемых объектов [7]. Кроме этого увеличение времени жизни плазмоидов может быть объяснено образованием гидратированной плазмы [8]. Именно наличие в атмосфере молекул воды, препятствующих сближению ионов плазмы и их рекомбинации, способ-

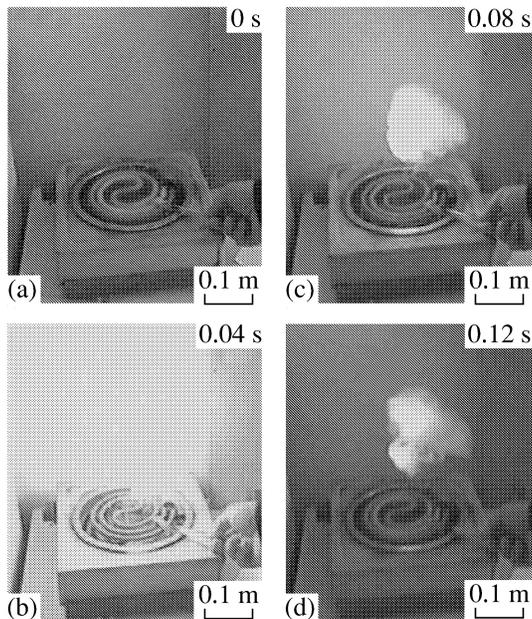


Рис.3. Фрагменты съемки взрыва пористого кремния, пропитанного KNO_3 , в воздушной среде с влажностью 90%: (а) – термическое инициирование взрывного процесса в исследуемом образце; (б) – фрагмент отделения шарообразного плазмойда от исследуемого образца; (с), (д) – фрагменты движения светящегося шара с последующим разделением на два плазменных образования

но увеличить время жизни плазменных образований на несколько порядков. Как уже упоминалось выше, поверхность свежеприготовленных образцов пористого кремния сильно гидрогенизирована [9]. В результате взрыва и горения такого пористого кремния образуются молекулы воды, которые и обеспечивают формирование гидратированной плазмы. Еще больше этот эффект проявляется при проведении взрывного процесса во влажной атмосфере. Именно при условии реализации взрыва свежеприготовленного пористого кремния в атмосфере с влажностью, близкой к 100%, удалось достичь времени жизни отдельных плазмойдов около 1 с, что сопоставимо с результатами работ [10,11], где время жизни аналогичных плазмойдов превышало 1 с.

Исследование спектров излучения формируемых плазмойдов было проведено нами ранее [12]. Отметим лишь, что значения яркостной температуры в большинстве случаев находились в диапазоне 2000–3000 °С, хотя иногда наблюдались вспышки с более высокими значениями этого параметра, что также отмечалось в [3]. Известно, что кремний плавится при 1415 °С, а кипит при 3265 °С. Аналогичные параметры для окиси кремния составляют 1713 °С и

2950 °С, соответственно [13]. Поэтому, учитывая диапазон наблюдаемых яркостных температур, можно предположить, что на определенных стадиях окислительного процесса материальные частицы внутри шарообразных плазмойдов могут находиться в твердом, жидком и даже газообразном состоянии, что также влияет на скорость перемещения шарообразного плазмойда.

Отмеченные взрывные реакции в пористом кремнии эффективны при наличии в нем кремниевых структур с размерами 10 нм и менее [14]. Причем они наиболее интенсивно протекают в свежеприготовленных пористых слоях, когда содержание водорода в них максимально. Как показали выполненные нами расчеты, энергетический выход при окислении гидрогенизированного кремния в несколько раз превышает аналогичную величину обычного чистого кремния [15]. Именно по этим причинам вероятнее всего исследователям из Новой Зеландии [1] не удалось добиться инициирования процессов горения и взрыва в исследуемых ими наноразмерных кремниевых образованиях с размерами частиц 5–70 нм. К тому же исследуемый ими кремний не был гидрогенизирован.

Известно, что фундаментальными отличиями процессов горения и взрыва являются время их развития и наличие ударной волны. Варьируя толщину пористых слоев и заполнение порового пространства различными окислителями, нам удалось добиться времени протекания исследуемых процессов от микросекунд, соответствующих процессам взрыва, до нескольких секунд, что соответствует более медленным процессам горения. В частности, пористый кремний, пропитанный KNO_3 , при толщинах менее 60 мкм демонстрировал процессы горения, а при толщинах более 60 мкм – процессы взрыва [16]. При этом важно отметить, что процессы горения и взрыва не исключают друг друга и способны последовательно происходить в одном и том же экспериментальном образце, например, в слоях пористого кремния с переменной пористостью.

На рис.4 представлены наиболее интересные фотографии светящихся образований, получаемых при горении и взрыве исследуемых образцов пористого кремния. Так на рис.4а показана корона, сопровождающая движение светящегося шара. Такой эффект происходит за счет догорания разлетающихся продуктов окислительной реакции. На рис.4б–д показаны фрагменты, когда плазменное образование после отрыва от исходного образца окружает различные предметы, не производя при этом разрушающего эффекта. В частности, ни рука исследователя, инициирующего процесс взрыва при механическом контак-

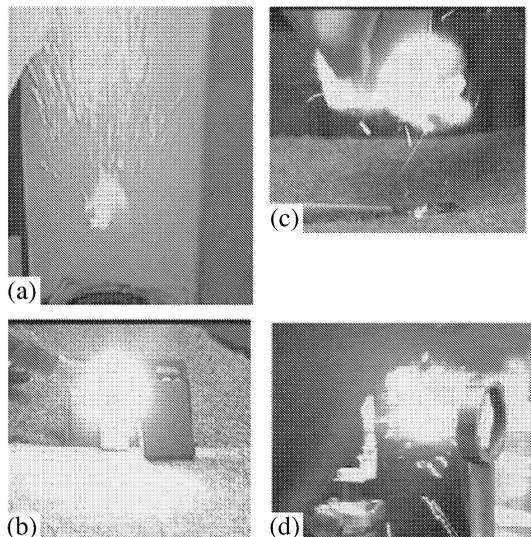


Рис.4. Светящиеся образования, получаемые при горении и взрыве наноструктурированного гидрогенизированного кремния: (а) – корона, сопровождающая движение светящегося шара (термическое инициирование); (б), (с) – образующееся плазменное образование не оказывало ощутимого воздействия на человека (механическое инициирование); (д) – контактирование светящегося шара с оптическими приборами не вызвало разрушительных эффектов (оптическое инициирование)

те, ни оптическая линза, фокусирующая луч лазера при оптическом инициировании взрывного процесса, не подверглись какому-либо заметному воздействию при контакте с получаемыми плазменными образованиями. Подобное поведение шарообразных плазмидов свидетельствует о слабом их взаимодействии с контактирующими предметами.

С учетом отмеченных выше закономерностей нами предложена гипотеза возникновения и поведения шаровой молнии. Она дополняет известные представления [1, 10] и дает объяснение многообразию поведения этого загадочного явления природы. Суть гипотезы заключается в следующем. Линейная молния при ударе в поверхность земли в результате локального разогрева и испарения кремния с поверхности земли при его последующей конденсации в воздухе вызывает образования кремниевых частиц, в том числе и с размерами порядка нескольких нанометров. Поверхность кремниевых наноструктур покрыта атомами водорода, так как процесс конденсации происходит в атмосфере влажного воздуха. Такие наночастицы находятся в воздухе в виде фрактального кластера во взвешенном состоянии, никак не проявляя себя, вплоть до того момента, когда в результа-

те механического, термического либо электрического воздействия инициируются их горение либо взрыв. Следует отметить, что кремниевые наноструктуры, в зависимости от размера и конфигурации, могут гореть, частично взрываться и взрываться полностью, что соответствует разнообразному поведению шаровой молнии согласно описаниям очевидцев этого явления. Кроме того, важно отметить, что наводороженная поверхность кремния и влага атмосферного воздуха обеспечивают образование гидратированной плазмы в процессе горения и взрыва, что увеличивает время жизни такой плазмы до нескольких секунд. Роль окислителя могут выполнять молекулярный кислород, озон, находящийся в атмосфере во время и после грозы, а также соединения азота, находящиеся в канале линейной молнии [17]. В качестве возможных механизмов излучения света в исследуемых процессах следует выделить тепловое излучение [1], свечение ионизированных частиц гидратированной плазмы [10], хемилюминесценцию наноструктурированного кремния [18], фото- и электролюминесценцию наноструктурированного кремния [19, 20]. Для выяснения реального вклада каждого из упомянутых явлений необходимо проведение дополнительных экспериментов.

Заключение. Горение и взрыв наноструктурированного гидрогенизированного кремния в сочетании с образованием гидратированной плазмы, окруженной вихревыми потоками, способны проявляться в виде светящегося шара размером 0.1–0.8 м, автономно перемещающегося в пространстве со скоростью до 0.5 м/с. Скорость движения плазмиды уменьшается по мере его остывания вследствие того, что сила Архимеда, выталкивающая горячие плазмиды вверх, компенсируется весом частиц продуктов окислительной реакции. Время жизни таких плазмидов может достигать 1 с.

1. J. Abrahamson and J. Dinnis, *Nature* **403**, 519 (2000).
2. D. Kovalev, V. Y. Timoshenko, N. Kunzner et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 68301 (2001).
3. F. V. Mikules, J. D. Kirtland, and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* **14**, 38 (2002).
4. D. Clement, J. Diener, E. Gross et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 1357 (2005).
5. S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, P. V. Jaguiro et al., *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, World Press, Singapore, 2005, p. 378.
6. S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, and V. E. Borisenko, www.nano-center.org (2005).
7. А. А. Скворода, *ЖЭТФ* **112**, 877 (1997).
8. С. В. Шевкунов, *Докл. РАН* **379**, 181 (2001).

9. *Properties of Porous Silicon*, Ed. L. Canham, INSPEC, London, 1997.
10. А. И. Егоров, С. И. Степанов, Г. Д. Шабанов, *Успехи Физ. Наук* **174**, 107 (2004).
11. А. И. Егоров, С. И. Степанов, *ЖТФ* **72**, 102 (2002).
12. А. В. Долбик, С. К. Лазарук, Е. В. Луценко и др., *Известия Белорусской инженерной академии* № **1(19)/5**, 30 (2005).
13. *Handbook of chemistry and physics*, Ed. D. R. Lide, 80 edition, CRC Press LLC, 1999.
14. А. В. Долбик, А. А. Ковалевский, С. К. Лазарук и др., *Известия Белорусской инженерной академии* № **1(15)/4**, 41 (2003).
15. А. А. Ковалевский, А. В. Долбик, С. К. Лазарук, В. А. Лабунюк, *Доклады НАН РБ* **49**, 103 (2005).
16. С. К. Лазарук, А. В. Долбик, П. В. Жагиро и др., *Физика и техника полупроводников* **39**, 917 (2005).
17. М. П. Лисица, М. Я. Валах, *Атмосферная и космическая оптика*, Киев, Логос, 2002.
18. P. McCord, S. L. Yau, and A. J. Bard, *Science* **257**, 68 (1992).
19. S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba et al., *Applied Physics Letters* **68**, 2108 (1996).
20. S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson et al., *Materials Science and Engineering* **69–70**, 114 (2000).