

03

Влияние давления буферного газа на скорость охлаждения наночастиц сульфида цинка и их размеры при абляции ультракороткими лазерными импульсами

© А.В. Харькова, Д.А. Кочуев, А.Ф. Галкин, К.С. Хорьков

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: alenaenergie@gmail.com

Поступило в Редакцию 6 октября 2024 г.

В окончательной редакции 26 ноября 2024 г.

Принято к публикации 29 ноября 2024 г.

Проведено исследование влияния микрофизических процессов при синтезе наночастиц. Оценено влияние буферного газа и величины давления на скорость охлаждения наночастиц ZnS, полученных в результате абляции ультракороткими лазерными импульсами. В качестве доминирующего процесса рассматриваются упругие соударения наночастицы с атомами буферного газа. Представлены результаты оценки времени охлаждения наночастицы ZnS с размерами 10^{-9} , 10^{-8} , $5 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-7} м в зависимости от давления буферного газа.

Ключевые слова: абляционный синтез наночастиц сульфида цинка, управление дисперсностью наночастиц, фемтосекундная лазерная абляция.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60068.20140

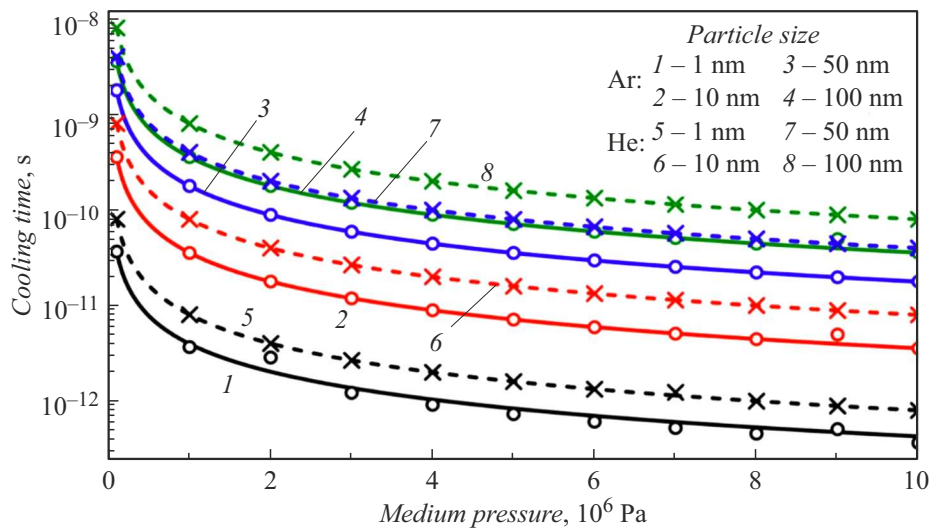
Лазерная абляция является одним из перспективных направлений в области синтеза наночастиц с заданными свойствами [1–3]. Несмотря на большое количество работ в области абляционного синтеза, процессы, определяющие размер аблированных частиц при воздействии ультракоротких лазерных импульсов в газовых средах, изучены недостаточно широко. Важной задачей является установление и исследование доминирующих факторов после вылета частицы из области воздействия лазерного излучения. Под микрофизическими процессами в настоящей работе подразумеваются упругие соударения между частицами сульфида цинка и частицами буферного газа. Условия абляции определяют конечный размер наночастиц, дисперсность и морфологию поверхности наночастиц. В настоящей работе рассмотрены температурные условия, способствующие процессу агрегации частиц, что подразумевает процесс „слипания“ до момента остывания их поверхности. Контроль тепловых процессов позволит управлять распределением частиц по размерам и состоянием их поверхности. Исходя из литературных источников [4–6] во время абляции ультракороткими лазерными импульсами первоначально происходит передача энергии фотонов электронной подсистеме, за счет малой длительности импульса при сравнительно высокой энергии в импульсе происходит фазовый взрыв и откольная абляция. Вылетевшие с поверхности материала частицы обладают температурой, соизмеримой с температурой плазменного факела, которая по различным литературным данным составляет порядка 3000–6000 К [7–9]. В процессе разлета частицы остывают до температуры, при которой процесс агрегации невозможен. Полагаем, что для частицы ZnS данная температура составляет 800 К; согласно данным [10],

эффективная диффузия достигается при температурах 1100–1400 К. Рассмотрены условия лазерной абляции, при которых повторное попадание частиц под воздействие лазерного излучения, плазмы и эрозионного факела исключено, что позволяет значительно упростить проводимую оценку, не снижая корректности результата в представленной оценке.

Представленная оценка применима при рассмотрении процесса абляции ультракороткими лазерными импульсами мишени из сульфида цинка в среде буферного газа (аргона и гелия) от момента выхода частицы из зоны лазерного воздействия. Использование инертного газа (Ar или He) позволяет не рассматривать изменение энергии при образовании новых химических связей. В работе использовалось излучение с энергией порядка $100 \mu\text{J}$, частотой следования импульсов 10 kHz, длительностью импульса 280 fs. Конфигурация экспериментальной установки, методика проведения эксперимента представлены в работе [11], обработка поверхности ZnS осуществлялась в среде инертных газов (Ar, He), аблированные частицы покидали область распространения лазерного луча, не попадая под повторное воздействие. Указанный процесс стимулировался электростатическим полем. В данных экспериментах использовался образец материала ZnS толщиной 10 mm.

При рассмотрении процессов, происходящих после лазерной абляции в среде буферного газа, можно выделить радиационные потери энергии частицей и потери энергии, происходящие во время соударений частицы ZnS с атомами буферного газа (упругие и неупругие соударения). Общие потери энергии частицей при упругих соударениях можно выразить следующим образом:

$$Q = NE_{el}, \quad (1)$$



Зависимость времени охлаждения частицы ZnS до достижения температуры 800 К при упругих соударениях от давления буферного газа.

где Q — общие потери энергии частицей, N — количество упругих соударений, E_{el} — энергия, теряемая частицей на одно упругое соударение.

Согласно проведенным оценкам, радиационные потери составляют порядка 10^{-19} J, что позволяет говорить о том, что данный вид потерь не является доминирующим процессом. В связи с этим в соотношении (1) рассмотрены только упругие соударения. Полагаем, что начальная температура частиц соответствует среднему значению 3000 К, так как при данном значении температуры можно говорить о термализации плазмы — установлении равновесия между ионной и электронной температурой. Для расчета общего времени охлаждения наночастицы с 3000 К до нижней границы температуры 800 К учитываем, что Δt_1 зависит от давления буферного газа, длина свободного пробега наночастицы с повышением давления сокращается. Среднее количество столкновений наночастицы можно рассчитать исходя из соотношения

$$\tilde{n} = \frac{v}{\lambda}, \quad (2)$$

где $\tilde{n}$ — среднее количество столкновений наночастицы на длине свободного пробега, v — средняя скорость атомов буферного газа, λ — длина свободного пробега.

Общее время, которое затрачивается на процесс охлаждения, будет равно

$$\Delta t = \Delta t_1 \tilde{n}, \quad (3)$$

где Δt — общее время охлаждения, Δt_1 — время на одно столкновение.

Для расчета свободного пробега и потерь энергии на упругие соударения рассматривался газ (аргон и гелий), оценка проведена для частиц с размером 10^{-9} , 10^{-8} , $5 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-7} м, выбор нижней границы размеров наночастиц выполнен согласно данным литературных источников [12,13]. Можем предположить, что одна из

частиц неподвижна, так как масса наночастицы ZnS при указанных выше условиях много больше массы атома буферного газа, потери энергии на упругие соударения будут выражаться соотношением

$$E_{el} = m_1 m_2 v_1^2 / 2(m_1 + m_2), \quad (4)$$

где m_1 — масса атома буферного газа, m_2 — масса частицы ZnS, v_1 — скорость атома буферного газа.

Верхняя граница давления в расчетах принята на уровне 10^7 Па, что обусловлено возможностями оборудования для проведения эксперимента по лазерному синтезу наночастиц с регулированием величины давления в сосуде. На основе расчетных данных получена зависимость времени охлаждения частицы ZnS до температуры 800 К при упругих соударениях от давления буферного газа, представленная на рисунке.

На рисунке хорошо прослеживается зависимость падения температуры от размеров частиц и давления буферного газа: чем меньше размер частицы, тем быстрее происходит ее охлаждение. Видно, что охлаждение аргоном более эффективно, что можно объяснить тем, что масса атомов гелия меньше, чем аргона. Полученные временные масштабы в области пикосекунд хорошо согласуются с данными работы [14], в которой авторы провели исследование пространственно-временной динамики лазерной абляции, где утверждается, что условия для синтеза малых первичных наночастиц реализуются в пределах от $2 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ с. Последующий рост и агрегация наночастиц внутри плазменного факела являются процессом образования фракции более крупных вторичных наночастиц, который выступает в качестве ключевого, определяющего конечный фракционный состав полученного порошкового материала. Большее значение давления буферного газа стимулирует процесс потери энергии частицей. Данный факт связан с

уменьшением свободного пробега аблированной частицы. Повышение давления буферного газа увеличивает плотность среды, в которой распространяются продукты абляции, частица испытывает больше соударений с атомами буферного газа. Полученные при оценке данные подтверждают результаты проведенного ранее эксперимента по синтезу наночастиц под действием ультракороткого лазерного излучения в зависимости от давления [11].

Оценка скорости охлаждения наночастицы в зависимости от давления буферного газа представляет интерес в различных аспектах физики, в частности при абляционном лазерном синтезе наноматериалов. Мы полагаем, что характерное для режима абляции субпикосекундными лазерными импульсами при атмосферных условиях бимодальное распределение размеров наночастиц зависит непосредственно от скорости охлаждения продуктов абляции. Доля крупных частиц — результат агрегации продуктов абляции. Варьируя значения плотности мощности лазерного излучения, можно изменять начальную температуру формируемых наночастиц, изменяя давление буферного газа, и управлять скоростью охлаждения наночастиц. Информация о зависимости времени охлаждения продуктов абляции от давления буферного газа позволит осуществлять синтез частиц с заранее заданными размерами, создавая условия, ограничивающие процессы коагуляции наноматериалов. Решение данной проблемы особенно важно в областях, в которых используются наночастицы сферической формы заданного размера и дисперсности.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10348.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.N. Zavestovskaya, A.I. Kasatova, D.A. Kasatov, *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (23), 17088 (2023). DOI: 10.3390/ijms242317088
- [2] A.V. Kharkova, D.A. Kochuev, N.N. Davidov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2131** (5), 052086 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2131/5/052086
- [3] V.V. Osipov, V.V. Platonov, A. Murzakaev, *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **49** (Suppl. 1), S68 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622130085
- [4] A.A. Ионин, С.И. Кудряшов, А.А. Самохин, *УФН*, **187** (2), 159 (2017). DOI: 10.3367/UFNr.2016.09.037974 [A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Samokhin, *Phys. Usp.*, **60** (2), 149 (2017). DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037974].
- [5] Д.С. Иванов, В.П. Вейко, Е.Б. Яковлев, Б. Ретфельд, М.Э. Гарсия, *Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики и оптики*, № 5 (93), 23 (2014).
- [6] H. Vaghasiya, S. Krause, P.-T. Miclea, *Opt. Mater. Express*, **13** (4), 982 (2023). DOI: 10.1364/OME.474452
- [7] N. Lasemi, C. Rentenberger, G. Liedl, D. Eder, *Nanoscale Adv.*, **2**, 3991 (2020). DOI: 10.1039/d0na00317d
- [8] M. Kim, S. Osone, T. Kim, *KONA Powder Particle J.*, **34**, 80 (2017). DOI: 10.14356/kona.2017009
- [9] S. Noel, J. Hermann, T. Itina, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6310 (2007). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.081
- [10] Н.А. Тимофеева, Е.М. Гавришчук, Д.В. Савин, С.А. Родин, С.В. Курашкин, В.Б. Иконников, Т.С. Томилова, *Неорган. материалы*, **55** (12), 1274 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19120121 [N.A. Timofeeva, E.M. Gavrishchuk, D.V. Savin, S.A. Rodin, S.V. Kurashkin, V.B. Ikonnikov, T.S. Tomilova, *Inorg. Mater.*, **55** (12), 1201 (2019). DOI: 10.1134/S00020168519120124].
- [11] A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.A. Voznesenskaya, A.V. Egorova, K.S. Khorkov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2077**, 012002 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2077/1/012002
- [12] J. Perriere, C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, S. Tricot, *J. Phys. D*, **40**, 7069 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/22/031
- [13] J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenröder, K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 267 (2004). DOI: 10.1039/b310512a
- [14] M. Spellaugue, C. Doñate-Buendía, S. Barcikowski, B. Gökce, H.P. Huber, *Light Sci. Appl.*, **11**, 68 (2022). DOI: 10.1038/s41377-022-00751-6