

УДК 621.315.592

Влияние скорости охлаждения на размер наночастиц сульфида цинка в процессе лазерного абляционного синтеза

© А.В. Харьковская¹, Д.А. Кочуев¹, А.С. Черников¹, У.Е. Курилова^{1,3}, А.А. Вознесенская¹,
А.Ф. Галкин¹, Д.В. Абрамов¹, А.В. Казак^{1,4}, А.Ю. Герасименко^{2,3}, К.С. Хорьков¹

¹ Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000 Владимир, Россия

² Национальный исследовательский университет электронных технологий „МИЭТ“, 124498 Зеленоград, Москва, Россия

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119048 Москва, Россия

⁴ Московский политехнический университет, 107023 Москва, Россия

E-mail: alenaenergie@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Рассмотрена зависимость размеров получаемых наночастиц от скорости охлаждения продуктов лазерной абляции сульфида цинка. Рассмотрено влияние давления буферного газа на динамику охлаждения продуктов абляции. Представлены результаты оценки охлаждения наночастиц за счет теплового излучения и соударений с буферным газом, результаты получены на основе методов молекулярной динамики.

Ключевые слова: абляционный синтез наночастиц, управление дисперсностью наночастиц.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59372.6446A

1. Введение

Лазерный абляционный синтез наночастиц является эффективным методом получения наноматериалов, используемых как в лабораторных, так и промышленных масштабах [1–3]. Данный метод позволяет синтезировать наночастицы широкого круга материалов. Изменение параметров воздействия, таких как давление буферного газа, энергия в импульсе, режим лазерного воздействия, позволяет точно настроить процессы синтеза, изменять химический, фазовый составы, получать комбинированные наночастицы [4,5]. В процессе синтеза наночастиц, полученных методом лазерной абляции, важно учитывать влияние параметра давления буферного газа, так как он напрямую влияет на характеристики продуктов абляции и динамику процесса синтеза [6].

2. Образцы и методика исследования

Рассматриваются условия лазерного абляционного синтеза при использовании фемтосекундных лазерных импульсов длительностью 280 фс с энергией ~ 100 мкДж в импульсе, частотой следования импульсов 10 кГц, длиной волны лазерного излучения 1030 нм. В качестве мишени использовался сульфид цинка, образец представлял собой брусок с размером $30 \times 30 \times 30$ мм. Сбор аблированных наночастиц осуществлен при помощи электрофильтра. Размер частиц измерялся при помощи растрового электронного микроскопа, для одной пробы использовалось не менее

10 изображений, на которых отчетливо прослеживался контур частиц, в результате измерений вычислялось среднее значение размеров с каждой пробы (рис. 1). В результате поглощения лазерного излучения поверхностью материала, согласно данным [7], совокупность процессов энергообмена является сложным, не имеющим однозначного толкования вопросом. В работе будет рассматриваться непосредственно материал, выброшенный с поверхности. Считаем, что аблированные частицы не попадают под повторное воздействие лазерного луча, охлаждение осуществляется за счет взаимодействия с буферным газом, повышение давления стимулирует процесс охлаждения аблированных материалов. Повышение плотности буферного газа способствует снижению вероятности образования агрегатов. Данная оценка дает понимание ряда микрофизических процессов и кинетики при агрегации наночастиц.

При повышении давления буферного газа возрастает плотность атмосферы, в которой осуществляется обработка материала, что приводит к увеличению концентрации частиц буферного газа аргона. Вследствие этого свободный пробег „вылетевших“ с поверхности образца аблированных частиц уменьшается за счет множества актов соударения с атомами газа, при этом передавая часть своей энергии. Данную гипотезу можно подтвердить на основе вычислений потери энергии в зависимости от давления с использованием метода молекулярной динамики [8].

На основе уравнения теплового баланса можно рассчитать общие потери энергии Q , которую теряет частица до достижения некоторого предела температуры, при

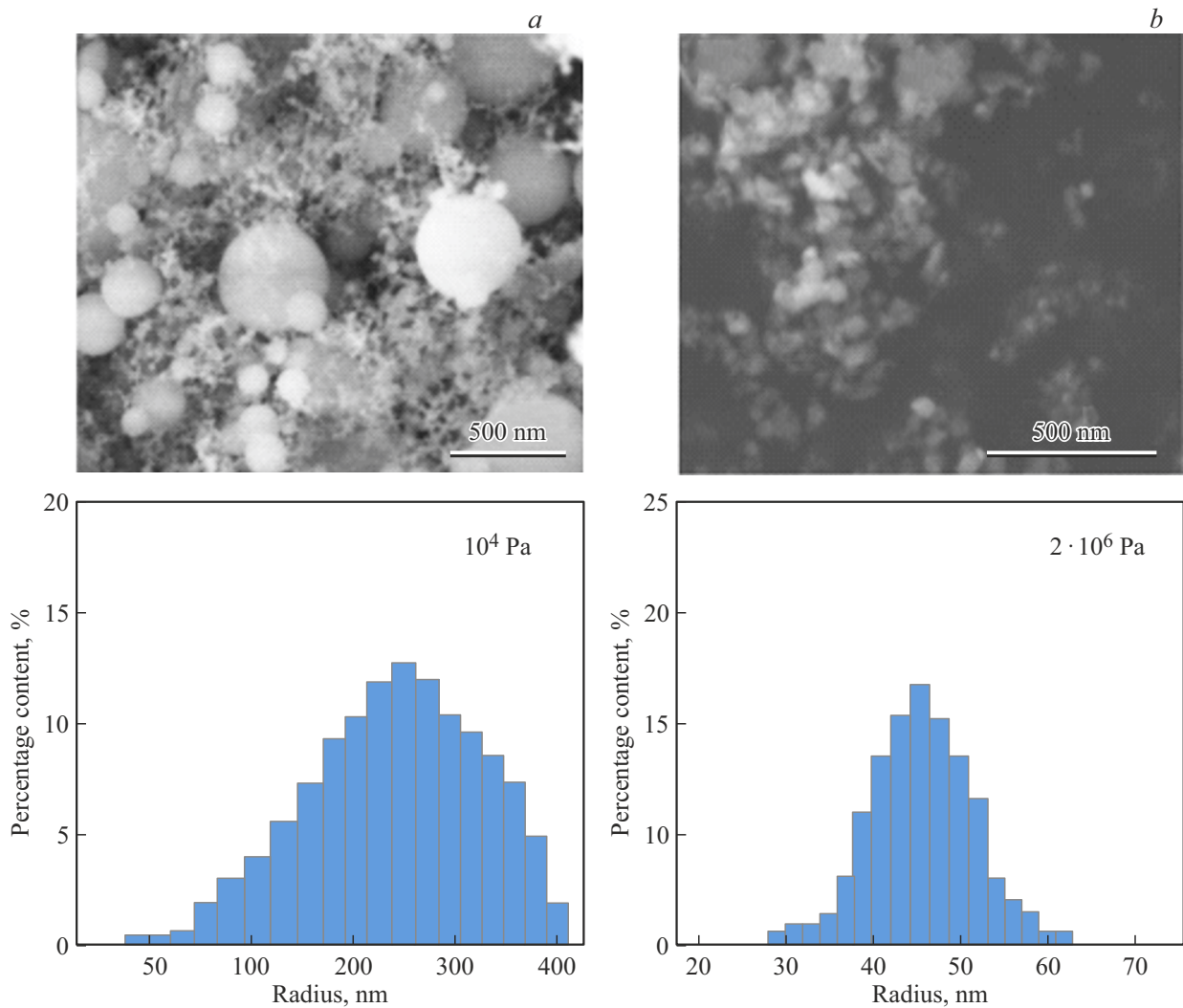


Рис. 1. Гистограммы распределения по размерам частиц ZnS и соответствующие им РЭМ-изображения. *a* — частицы, синтезированные при давлении аргона 10^4 Па, *b* — при давлении аргона $2 \cdot 10^6$ Па.

котором частица уже не способна к агрегации. Согласно данным работ [9–11], считаем начальную температуру частиц ~ 4000 К. Нижняя граница температуры частиц соответствует температуре, при которой невозможно развитие процессов диффузии и агрегации, данное значение температуры примем за 500 К:

$$Q = cm\Delta T. \quad (1)$$

Таким образом, общие потери энергии наночастицы при охлаждении до температуры 500 К будут составлять $3.52 \cdot 10^{-15}$ Дж. Для того чтобы рассчитать потери на столкновения, необходимо вычислить длину свободного пробега частицы. Воспользуемся формулой нахождения длины свободного пробега в зависимости от давления [12]:

$$\tilde{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad (2)$$

где d — диаметр частицы ZnS.

На основе полученных данных можем вычислить количество столкновений атомов аргона. Воспользуемся известной формулой вычисления средней скорости атома, подставляя значение массы атома аргона, равное $6.63 \cdot 10^{-26}$ кг:

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{8kT_q}{\pi m}}. \quad (3)$$

Вычислим потерю энергии ΔW_{elas} при упругом столкновении в случае если одна из частиц неподвижна, т.е. $v_2 = 0$:

$$\Delta W_{\text{elas}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_1 \cdot v_1^2}{2}. \quad (4)$$

Помимо упругих соударений в данной задаче необходимо учесть и неупругие столкновения, так как при соударении частицы ZnS с атомом Ar происходит передача энергии, которая впоследствии преобразуется во внутреннюю энергию. При передаче энергии атому Ar возможен переход из основного состояния в возбужденное [13], для данного процесса необходимо передать

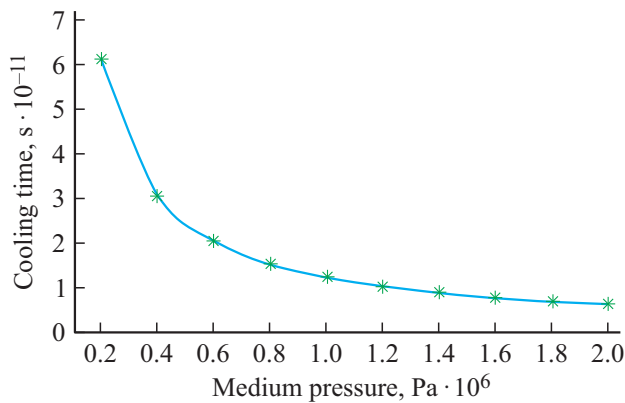


Рис. 2. Зависимости среднего времени охлаждения частицы до температуры 500 К от давления буферного газа.

атому Ag энергию, равную $1.85 \cdot 10^{-18}$ Дж [14]. Таким образом, энергия, которую теряет частица ZnS при 1 соударении с атомом Ag, равна

$$\Delta W_{\text{inelas}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Delta E_{12} = 1.8499 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.} \quad (5)$$

Радиационные потери E_{rad} рассчитаем согласно соотношению

$$E_{\text{rad}} = T_0 c m \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{3\sigma ST_0^3}{cm} t_x + 1}} - 1 \right). \quad (6)$$

3. Обсуждение результатов

Учитывая полученные ранее данные по среднему количеству столкновений за 1 с в зависимости от давления буферного газа, можем получить зависимость времени, за которое частица теряет энергию при соударениях при заданном давлении буферного газа (рис. 2).

Проведенная оценка показывает, что чем больше давление буферного газа, тем быстрее частица будет терять энергию, что не позволит ей увеличивать размер за счет агрегации с другими частицами. Вследствие повышения давления аргона, повышается и плотность атмосферы, что приводит к уменьшению длины свободного пробега частиц, на меньшей дистанции частица встречает большее количество атомов буферного газа Ag, чем при более низком давлении. Полученные данные подтверждаются проведенным ранее экспериментом по синтезу наночастиц титана в атмосфере буферного газа аргона при различных давлениях. С увеличением давления уменьшался размер синтезируемых частиц. При давлении буферного газа 630 Па средний размер частиц составлял 82 нм, при давлении 106 Па средний размер частиц достигал 74 нм, при давлении $2 \cdot 10^6$ Па средний размер частиц снизился до 47 нм [6].

4. Заключение

Управление скоростью охлаждения наночастиц в процессе лазерной абляционной обработки за счет изменения давления инертного газа позволяет управлять диапазоном размеров и дисперсности частиц. Принимая во внимание скорости распространения аблированных частиц, при неизменной начальной энергии, увеличение скорости охлаждения ведет к снижению способности агрегации в более крупные частицы. Проведенные оценки наглядно демонстрируют влияние температуры аблированных частиц к параметру давления буферного газа. Данное заключение подтверждается проведенными измерениями размеров частиц ZnS, синтезированных путем фемтосекундной лазерной абляции, при давлении аргона 1 бар прослеживается широкий разброс частиц по размерам, средний размер частиц лежит в диапазоне от 200–300 нм, при давлении 20 бар разброс частиц по размерам уменьшался, средний размер достигал значения 47 нм.

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. Molecular Sci.*, **24** (23), 17088 (2023). DOI: 10.3390/ijms242317088
- [2] U.E. Kurilova, A.S. Chernikov, D.A. Kochuev. *J. Biomedical Phot. Eng.*, **9** (2), 020301 (2023). DOI: 10.18287/JBPE23.09.020301
- [3] V.V. Osipov, V.V. Platonov, A. Murzakaev. *Bull. Lebedev Physics Institute*, **49** (1), 68 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622130085
- [4] A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.A. Voznesenskaya. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2077** (1), 012002 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2077/1/012002
- [5] D.A. Kochuev, K.S. Khorkov, A.A. Voznesenskaya, R.V. Chkalov, V.G. Prokoshev (eds). *2018 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (IEEE, St.Petersburg, Russia, 2018) p. 335. DOI: 10.1109/LO.2018.8435807
- [6] A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.V. Ivashchenko. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1331**, 012012 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1331/1/012012
- [7] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Samokhin. *Phys.-Usp.*, **60**, 149 (2017). DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037974
- [8] Takato Yoichi, Benson Michael E, Sen Surajit. *Proc. R. Soc.*, **474**, 20170723 (2018). DOI: 10.1098/rspa.2017.0723
- [9] N. Lasemi, C. Rentenberger, G. Liedl. *Nanoscale Advances*, **2** (9), 3991 (2020). DOI: 10.1039/D0NA00317D
- [10] J. Zhang, J. Claverie, M. Chaker. *ChemPhysChem*, **18** (9), 986 (2017). DOI: 10.1002/cphc.201601220

- [11] M. Kim, S. Osone, T. Kim. KONA Powder and Particle J., **34**, 80 (2017). DOI: 10.14356/kona.2017009
- [12] Тр. 10-й Всеросс. конф. „Необратимые процессы в природе и технике“ (Москва, 27–29 января 2019) ч. 2, с. 94–97.
- [13] Д.С. Родионов. *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях*. Автореф. канд. дис. (СПб., Рос. гос. пед. ун-т им. А.И. Герцена, 2014).
- [14] V.Y. Levashov, P.V. Kozlov, N.G. Vykova. Russ. J. Phys. Chem., **15** (1), 56 (2021). DOI: 10.1134/S1990793121010097.

Редактор Г.А. Оганесян

Influence of cooling rate of ablated zinc sulphide nanoparticles during laser ablation synthesis

A.V. Kharkova¹, D.A. Kochuev¹, A.S. Chernikov¹,
U.E. Kurilova^{1,3}, A.A. Voznesenskaya¹,
A.F. Galkin¹, D.V. Abramov¹, A.V. Kazak^{1,4},
A.Y. Gerasimenko^{2,3}, K.S. Khorkov¹

¹ Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletov, 600000 Vladimir, Russia

² National Research University of Electronic Technologies „MIET“, 124498 Zelenograd, Moscow, Russia

³ First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov, 119048 Moscow, Russia

⁴ Moscow Polytechnic University, 107023 Moscow, Russia

Abstract The size dependence of the obtained nanoparticles on the cooling rate of zinc sulfide laser ablation products is considered. The influence of the buffer gas pressure parameter on the dynamics of cooling of ablation products is considered. The results of an assessment of the cooling of nanoparticles due to thermal radiation and collisions with a buffer gas are presenting. The results were obtaining based on molecular dynamics methods.