

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Владимирский государственный университет имени
Николая Григорьевича и Александра Григорьевича Столетовых (ВлГУ)»

На правах рукописи

Харькова Алёна Валерьевна

**СИНТЕЗ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА
ЦИНКА В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ГАЗОВОЙ
СРЕДЕ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук,
Кочуев Дмитрий Андреевич

Владимир – 2026

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
Введение	5
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	16
1.1 Применение халькогенидных порошковых материалов и методы синтеза ..	16
1.2 Влияние условий лазерной абляции на свойства получаемых наночастиц ..	27
1.2.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с материалами в газовых средах.....	28
1.2.2 Влияние параметров лазерного излучения на физические процессы при лазерной абляции	36
1.3 Влияние характеристик наночастиц на компактируемость материалов	45
1.4 Методы исследования характеристик наночастиц	49
1.4.1 Методы исследования формы и размеров частиц	49
1.4.2 Методы исследования фазового и химического состава наночастиц	51
1.5 Выводы по главе и постановка задач исследования.....	53
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....	55
2.1 Используемое оборудование для синтеза частиц и материалы	55
2.2 Разработка методики проведения экспериментов	60
2.2.1 Методика анализа влияния стратегии сканирования лазерного луча	60
2.2.2 Методика исследования влияния плотности мощности на продукты абляции сульфида цинка.....	62
2.2.3 Методика исследования влияния давления буферного газа на продукты абляции сульфида цинка.....	66
2.3 Методы исследования наночастиц сульфида цинка синтезированных фемтосекундной лазерной абляцией.....	69
2.3.1 Методика исследования размеров частиц при помощи растровой электронной микроскопии.....	70
2.3.2 Методика исследования частиц при помощи просвечивающей электронной микроскопии.....	71
2.3.3 Методика исследования фазового состояния наночастиц ZnS.....	74

2.3.4 Метод измерения размеров кристаллитов на основе рентгеноструктурного анализа	76
ГЛАВА 3. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА ЗАДАННЫХ РАЗМЕРОВ И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ	81
3.1 Влияние условий лазерного абляционного синтеза на свойства наночастиц сульфида цинка	81
3.1.2 Влияние плотности энергии излучения на синтез наночастиц сульфида цинка	95
3.3 Характеризация наночастиц сульфида цинка, полученных методом фемтосекундной лазерной абляции.....	109
3.3.1 Исследование размеров наночастиц при помощи растровой электронной микроскопии	109
3.3.2 Рентгеноструктурный анализ наночастиц сульфида цинка	115
3.4 Выводы по главе.....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

DFT – дискретное преобразование Фурье

DLS – динамическое рассеяние света

FFT – быстрое преобразование Фурье

FWHM – уширение линии на половине максимума

ICDD – международная база данных кристаллографических дифракционных данных

ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия

ВРПЭМ – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

ИК излучение – инфракрасное излучение

ПЗС – прибор с зарядовой связью

ПММА – полиметилметакрилат

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

УФ излучение – ультрафиолетовое излучение

ХИП – холодное изостатическое прессование

ЭДС-детектор – энергодисперсионный детектор

ЭРМ – энергодисперсионный микроанализ

НЧ – наночастицы

Введение

Диссертационная работа направлена на исследование процессов абляции наночастиц сульфида цинка под действием субпикосекундных лазерных импульсов в среде аргона. Рассмотрены основные проблемы синтеза нанопорошкового материала, удовлетворяющего следующим требованиям: сферичная форма, высокая химическая чистота, отсутствие нарушения морфологии частиц. Рассмотрены процессы, протекающие при взаимодействии лазерного излучения с ZnS в среде инертного газа аргона при изменении давления. В работе рассмотрено влияние плотности мощности лазерного излучения на производительность абляционного воздействия. Проведена оценка влияния различных режимов и условий воздействия на характеристики порошкового материала. Представлены результаты проведенных измерений размеров наночастиц, фазового состояния, влияния условий обработки на эти характеристики. Решена задача разработки эффективного метода управляемого синтеза наночастиц ZnS под действием субпикосекундных лазерных импульсов.

Актуальность темы исследования. Оксидные и халькогенидные нанопорошки представляют собой перспективные материалы, которые позволяют создавать оптические элементы, находящие своё применение в различных отраслях: от производства ИК приборов до медицинских приложений [1-3]. Отдельным и важным направлением исследований является создание оптической керамики на основе порошков с заданной дисперсностью. Синтез наночастиц ZnS с контролируемой дисперсностью рассматривается с целью их применения в оптической керамике – в частности, в качестве активной добавки при формировании компактов для дальнейшего выращивания оптических элементов. В условиях современного развития оптоэлектроники и роста спроса на компоненты для мультиспектральных оптических систем, технологии шликерного литья и горячего прессования приобретают приоритетное значение по сравнению с методами классической механической обработки. Традиционный

производственный цикл, включающий выращивание монокристаллических заготовок, их шлифование, полирование и нанесение покрытий, характеризуется низкой производительностью и не позволяет обеспечить массовый выпуск (тысячи единиц) оптических элементов. Методы формования из порошковых материалов демонстрируют высокую масштабируемость [4, 5]. Ключевым фактором эффективности данных технологий является использование сферических нанопорошков и оптимизация плотности упаковки частиц в компакте, что позволяет минимизировать светорассеяние, особенно в коротковолновой области спектра. В ряде отечественных научных работ [6, 7] отмечается, что отдельными научными группами были получены оптические заготовки сульфида цинка в виде пластин методом прессования порошка, однако также указывается, что разработанные методы не обеспечивали требуемого оптического качества материала. Настоящая работа направлена на решение указанных проблем за счёт управляемого синтеза частиц с заданными характеристиками (размера, фракционного состава, химического и фазового состояния). Актуальность исследований подтверждается тем, что синтезируемый наноматериал также находит активное применение для приложений нанофотоники, дифракционной оптики, синтеза метаповерхностей и т.д. Сферические наночастицы заданных (контролируемых) размеров могут выступать модельным объектом для изучения квантоворазмерных эффектов, оптического, электрического отклика, каталитической активности. Таким образом, несмотря на активное исследование и продвижение в данной области, при производстве керамических изделий оптического качества существует ряд нерешенных проблем: отсутствие на рынке в достаточном количестве (десятки и сотни грамм) необходимых порошковых материалов с требуемым фазовым, фракционным и химическим составом для проведения экспериментальных работ; длительный процесс подготовки материала для компактирования при изменении химического состава смеси. Данные проблемы приводят к появлению дефектов при компактировании порошковых материалов (поры, дефекты по границе зерен, примеси и трещины, приводящие к негативным эффектам, таким, как двойное лучепреломление или разрушение

заготовок). Цикл формирования заготовок керамики оптического качества является трудоемким и имеет в себе множество технологических операций: подбор компонентов порошковой смеси, компактирование, спекание, отжиг и конечная механическая обработка заготовки. В данной работе рассматривается синтез наночастиц с контролируемым размером, обеспечивающий максимальную плотность упаковки порошка при формовании. Максимальное заполнение объема формы достигается путем тщательного подбора фракционного состава смеси, так как размеры и форма частиц напрямую влияют на пустоты, образующиеся в смеси при ее укладке. В экспериментальной практике это итерационный, затратный с точки зрения ресурсов процесс.

Степень разработанности. Высокопрозрачная оптическая керамика требует высокой чистоты и высокой плотности. Авторы в работах [8, 9] указывают, что для получения высококачественных конечных продуктов необходимо использовать высокочистые порошки. Метод лазерной абляции широко используется для получения частиц высокого качества, так как он позволяет синтезировать частицы сферичной формы. На сегодняшний день все еще не решен целый ряд ключевых проблем, связанных с использованием ультракоротких лазерных импульсов для синтеза порошковых материалов. В частности, актуальной задачей является минимизация тепловых эффектов, возникающих при обработке. Также важно отметить присущую наночастицам агломерацию – слипание частиц между собой, при котором их последующее разделение становится практически невозможным. Фракционный состав порошка напрямую влияет на качество заготовки для производства высокопрозрачной оптической керамики. Хотя применение ультракоротких лазерных импульсов позволяет получать порошки с узким распределением по размерам частиц, это само по себе не гарантирует оптимальность состава с точки зрения технологических свойств. Всесторонний анализ современного состояния данной области позволяет говорить о том, что необходимо применение комплексного подхода, позволяющего оценить влияние не только параметров излучения, но и внешней среды, в которой происходит обработка материала.

Целью данной работы является исследование и установление физических закономерностей и механизмов, определяющих размер, дисперсность, фазовый состав и структуру наночастиц сульфида цинка, синтезируемых методом лазерной абляции в среде аргона, и разработка принципов управления этими параметрами при варьировании условий лазерного эксперимента.

Для достижения указанной цели в диссертационной работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние параметров плотности энергии и давления буферного газа на эффективность выхода, дисперсность и средний размер сферических наночастиц, синтезируемых методами лазерной абляции в среде аргона.

2. Выявить количественную зависимость среднего размера и дисперсности сферических наночастиц ZnS, образованных в облаке продуктов лазерного абляционного воздействия, от давления буферного газа - аргона с точки зрения кинетики нуклеации.

3. Установить влияние давления буферного газа на фазовое состояние синтезируемых наночастиц: определить критическое давление, при котором происходит переход от образования поликристаллических агломератов к синтезу структурно-однородных наночастиц, и связать этот переход со сменой доминирующего механизма кристаллизации.

4. На основании установленных закономерностей предложить оптимальные параметры лазерного абляционного синтеза для получения сферических наночастиц ZnS с заданными размерами и дисперсностью.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- Показано, что в процессе лазерной абляции возможно управлять фракционным составом порошкового материала в зависимости от величины давления буферного газа (патент на изобретение №2688001).

- Впервые продемонстрировано, что изменение давления буферного газа (аргона) при фемтосекундной лазерной абляции оказывает существенное влияние как на конечные размеры получаемых наночастиц, так и на внутреннюю структуру материала, определяя вероятность формирования моно- и поликристаллических

частиц.

- Обнаружено, что изменение плотности энергии лазерного излучения в пределах 0,2-0,9 Дж/см² позволяет осуществлять процесс лазерной абляции в режиме, исключающем образование плазменного факела. Экспериментально установлено, что при значении плотности энергии 1 Дж/см² в среде аргона при атмосферном давлении происходит оптический пробой на взвешенных частицах, что приводит к подавлению абляции и локальному оплавлению области воздействия.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных представлений о физике лазерной абляции и кинетике нуклеации наночастиц в газовой фазе. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования, формируют основу для углублённого понимания механизмов управляемого синтеза наноматериалов.

Практическая значимость результатов состоит в развитии подходов к синтезу сферических наночастиц, формирующих методическую основу для разработки технологий получения наночастиц с заданным размером, формой и фазовым составом. Сферические нанообъекты сульфида цинка, синтезированные в данной работе, могут стать востребованными модельными системами в таких передовых направлениях, как плазмоника и оптоэлектроника. Кроме того, полученные зависимости позволяют перейти к разработке оптической керамики на основе ZnS, в том числе градиентных материалов, с использованием методов шликерного литья и 3D-печати, что открывает возможности для повышения физико-механических характеристик изделий и масштабирования производства.

Установленные в работе корреляции между давлением буферного газа, размерами и фазовым составом сферических наночастиц значительно дополняют существующую научную базу о влиянии условий лазерного синтеза на конечные свойства материала.

Полученные результаты позволяют сформулировать практические рекомендации для широкого спектра прикладных задач: от разработки оптически

прозрачной в ИК-диапазоне керамики до конструирования тераностических агентов нового поколения.

Результаты диссертации имеют образовательную ценность: они могут быть интегрированы в курсы лекций по физике конденсированного состояния, физики плазмы, лазерной физике, направлениях коллоидной химии.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ №25-22-20075 «Разработка методов лазерного синтеза наночастиц на основе сульфида цинка с управляемой дисперсностью для изготовления микрооптики из высокопрозрачной оптической керамики».

Методология и методы исследования

Исследовались наночастицы сульфида цинка (ZnS), синтезированные методом лазерной абляции. Исследованию подвергались их морфология, дисперсность, фазовый и химический состав в зависимости от давления газа и плотности мощности лазерного излучения.

Синтез наночастиц осуществлялся методом фемтосекундной лазерной абляции мишени, полученной методом газофазового осаждения (CVD), из поликристаллического сульфида цинка. В качестве источника излучения использовалась фемтосекундная лазерная система с длиной волны $\lambda = 1030$ нм, длительностью импульса 280 фс и частотой следования 10 кГц. Лазерный луч фокусировался на поверхность мишени в атмосфере аргона высокой чистоты с использованием объектива плоского поля. Для визуального контроля зоны облучения, динамики распространения плазменного факела и процесса синтеза, использовалась CCD-камера со скоростью регистрации 40 кадров в секунду. Полученные видео- и фотоматериалы позволили качественно оценить стабильность процесса, геометрию плазменного факела и зафиксировать момент формирования свечения продуктов абляции в зависимости от плотности энергии лазерного излучения.

Выполнена характеристика полученных продуктов абляции с использованием комплекса методов: растровая электронная микроскопия применялась для анализа

морфологии частиц, контроля наличия агрегатов, агломератов и предварительной оценки размеров продуктов абляции. Просвечивающая электронная микроскопия применялась для детального исследования формы, размера и внутренней структуры. Рентгенофазовый анализ применялся для определения фазового состава, политипии кристаллической решетки синтезированных наночастиц, размера кристаллитов. Обработка фотографий с растрового и просвечивающего электронного микроскопа и анализ дифрактограмм проводились с использованием специализированного программного обеспечения. Совокупная погрешность определения размеров частиц по данным РЭМ/ПЭМ оценивались на уровне $\pm 5\%$, размеров кристаллитов по РФА – $\pm 10\%$, сходимость результатов измерений, полученных различными методами в пределах 20%.

На основании полученных данных были построены количественные зависимости среднего диаметра частиц, размера кристаллитов и фазового состава от давления газа, а также массы аблированного материала от плотности энергии лазерного излучения.

Положения, выносимые на защиту:

I. Предложенный метод лазерной абляции объемной мишени ZnS в среде аргона, позволяет синтезировать сферические наночастицы с сохранением стехиометрии и контролируемые диаметрами в заданном размерном диапазоне. Показано, что с увеличением давления в диапазоне 5-20 бар достигается монотонное уменьшение среднего диаметра от 63 ± 3 нм до 18 ± 2 нм, что обусловлено изменением плотности газовой среды, определяющей частоту столкновений частиц ZnS с атомами буферного газа и скорость теплопереноса в расширяющемся фронте продуктов абляции.

II. Изменение давления буферного газа приводит к изменению процесса роста частиц. До величины давления 5 бар наблюдается доминирующее образование поликристаллических частиц ZnS со средним размером кристаллитов 55 ± 5 нм. Повышение давления до диапазона 15-20 бар приводит к смене основного механизма на быструю нуклеацию и ограниченный рост частиц, обеспечивая формирование структурно-однородных наночастиц вюрцита 2H (средние размеры

кристаллитов – 45 ± 4 нм).

III. Увеличение плотности энергии начиная с порогового значения $0,3 \text{ Дж/см}^2$ в импульсе, приводит к линейному росту количества удаляемого материала, с максимумом эффективности на уровне не более $0,9 \text{ Дж/см}^2$, при котором масса удаляемого материала составляет 2 нг/импульс. Дальнейшее увеличение плотности энергии в диапазоне $1,2\text{-}3,4 \text{ Дж/см}^2$ приводит к резкому снижению выхода продуктов абляции (менее 1 нг/импульс), что обусловлено доминированием процессов нагрева поверхностного слоя вещества, многофотонной ионизацией и образованием плазмы.

Достоверность полученных данных подтверждена использованием современного аналитического оборудования, сходимостью результатов, полученных независимыми методами измерений (РЭМ, ПЭМ, РФА). Результаты являются воспроизводимыми и статистически подтвержденными, обработка результатов измерений осуществлялась с использованием специализированного программного обеспечения. Полученные результаты были представлены на всероссийских и международных профильных конференциях, публиковались в рецензируемых научных изданиях.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационного исследования были представлены на всероссийских и международных конференциях: 7-я Международная конференция «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства» (г. Суздаль, 2018); International Conference «Laser Optics» (г. Санкт Петербург, 2022, 2020, 2018); III Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (г. Москва, 2018); Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (г. Севастополь, 2018), Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (г. Сочи, 2019, 2020; Москва, 2018), VIII Международной молодежной научной школе конференции «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, апрель 2019 г.), Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и

технологии» ЛаПлаз (г. Москва, 2023, 2020, 2019, 2018), IX Международная конференция «Лучевые технологии и применение лазеров» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018» (г. Москва, 2018 г.); XII Международная научная конференция «Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии» ФРЭМЭ'2019 (г. Суздаль, 2019 г.); XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2023 г.); 21-ой Международная конференция Оптика лазеров ICLO 2024 (г. Санкт-Петербург, 2024 г.); Симпозиум «Актуальные проблемы функциональных материалов» (АПФМ-2025), (г. Ставрополь, 2025 г.); Международная конференция Физика.СПб (г. Санкт-Петербург, 2025 г.); XII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2026» (г. Москва, 2026 г.); 68-я Всероссийская научная конференция МФТИ в честь 130-летия со дня рождения Н.Н. Семёнова (г. Москва, 2026 г.); 22-ое Международное совещание «Сложные системы заряженных частиц и их взаимодействие с электромагнитным излучением» (г. Москва, 2026 г.).

Материалы использовались для синтеза фракций сферических наночастиц широкого круга материалов, заданного размера и дисперсности наночастиц для медицинских приложений в области тераностики в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ №22-79-10348, для исследований в области создания эффективных методов объемной лазерной микромодификации алмазных материалов для создания оптоэлектрических устройств в рамках Госзадания FZUN-2024-0018 ВлГУ.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним; получено 5 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в определении концепции управляемого синтеза наночастиц, направления исследований и установлении граничных условий эксперимента. Также в непосредственном

проведении экспериментальных исследований, включая подготовку и проведение экспериментов по лазерной абляции в заданных диапазонах плотности энергии (0,2–3,4 Дж/см²) и давления буферного газа (5-20 бар). Непосредственно автором осуществлялась обработка данных сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, проведение рентгеноструктурного анализа и интерпретация полученных результатов, на основе которых сформулированы выводы и положения диссертации.

Экспериментальные рентгенограммы получены старшим научным сотрудником кафедры минералогии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» к. х. н. Потехиной Н. В. и заведующим лабораториями кафедры материаловедения и энергетических установок ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых» Киреевым А.В.

Изображения наночастиц сульфида цинка с растрового электронного микроскопа получены старшим научным сотрудником лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН к. ф.-м. н. Артемовым В. В.

Обсуждение результатов теоретических расчётов осуществлялось автором при консультативной поддержке доцента кафедры общей и прикладной физики ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых» к. ф.-м. н., доцента А. Ф. Галкина.

Разработка и создание реакционной камеры для синтеза наночастиц, исследование структуры наночастиц, исследование данных рентгеноструктурного анализа, постановка цели и задач, обсуждение результатов экспериментов, формулировка выводов выполнялись автором совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и научных докладов по результатам научных исследований в рамках диссертационной работы осуществлялась совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 190 наименований.

Общий объем диссертации – 150 страниц, в том числе 61 рисунок и 5 таблиц.

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1.1 Применение халькогенидных порошковых материалов и методы синтеза

Прозрачные материалы включают стекла, полимеры и гидриды щелочных металлов, все они имеют ограниченную термомеханическую прочность и химическую стабильность [8]. Прозрачная керамика благодаря своим механическим свойствам, температурной стабильности и высокой светопропускной способности является незаменимым материалом для создания новых оптических устройств для различных областей техники. Изготовление монокристаллов в основном контролируется термодинамическими процессами, которые протекают относительно медленно. Кроме того, выращивание больших монокристаллов часто является сложной задачей, особенно для оксидных материалов с чрезвычайно высокой температурой плавления. Выращенные монокристаллы имеют ограничения по размерам и направлениям кристаллографических плоскостей, поскольку эти параметры определяются процессом роста. Следовательно, поликристаллическая прозрачная керамика стала перспективным кандидатом на замену своим монокристаллическим аналогам из-за ряда преимуществ, к которым относятся низкая стоимость, возможность крупносерийного производства, высокая механическая прочность, ударная вязкость и высокие показатели термомеханических свойств. Однако, несмотря на ряд очевидных преимуществ, для керамических материалов характерны определенные недостатки. Полидисперсная керамика может иметь множество источников светорассеяния, таких, как поры, границы зерен, примеси и эффекты двойного лучепреломления, которые схематично показаны на рисунке 1 [9].

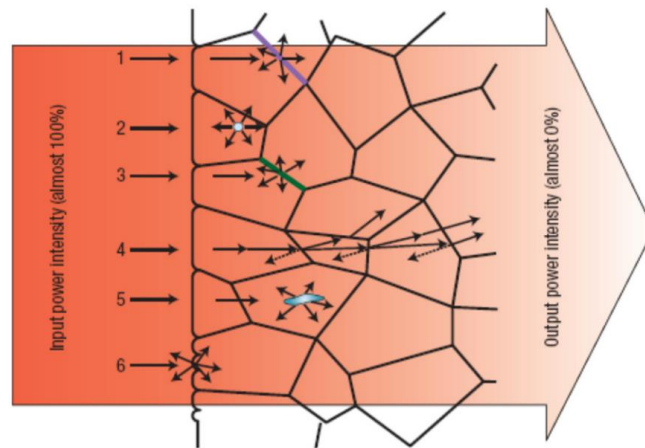


Рисунок 1 – Возможные источники светорассеяния в керамике: 1 – границы зерен, 2 – поры, 3 – примеси, 4 – двойное лучепреломление, 5 – вторичная фаза, 6 – шероховатость поверхности [10].

Снижение количества дефектов структуры возможно путем повышения плотности первоначального компакта, повышения активности компонентов порошковой смеси (ликвидность, снижение размеров), оптимизации режима спекания. На сегодняшний день ИК-приборы, использующие оптические элементы из ИК-прозрачных материалов, относятся к потребительскому рынку. Их можно интегрировать в смартфоны и использовать в автомобильной промышленности для помощи при вождении в ночное время. Важнейшими требованиями к ИК-прозрачным материалам являются следующие: высокий коэффициент пропускания, охватывающий диапазон более длинных волн, высокая степень оптической однородности и чистоты, соответствующий показатель преломления и параметры дисперсии в инфракрасном диапазоне, термическая устойчивость к кристаллизации, долговечность на воздухе, в воде и при механических воздействиях. Ведется большая работа по поиску новых материалов и использованию нелинейных фотонных эффектов в полимерах, стеклах и полупроводниках для достижения желаемых характеристик в устройствах и системах. Стекла, содержащие халькогениды, относятся к числу наиболее нелинейных стекол, и их изучению было посвящено достаточно много работ [11-13].

Разнообразие керамических материалов позволяет реализовать их производство с низкой стоимостью, они могут ответить на вызовы, связанные с разработкой новых лазерных усиливающих сред на основе прозрачной керамики, описанных в литературе [14, 15]. Например, изготовление стержня из подобных материалов позволяет минимизировать продольные перепады температур и, следовательно, градиенты напряжений в зависимости от направления накачки в резонаторе лазера во время работы [16]. Также можно выделить изоляторы Фарадея, которые являются основными и незаменимыми устройствами в мощных лазерных системах, они обеспечивают высокую стабильность излучения [17]. В качестве ключевых компонентов изоляторов Фарадея магнитооптические материалы в основном представляют собой кристаллы или керамику с высокой постоянной Верде, низким коэффициентом поглощения, высокой теплопроводностью [18-20]. Важным является подбор подходящих процессов для формования керамики с последующим спеканием разработанных композитных деталей [21, 22]. Недостатком прозрачной керамики часто является остаточное светорассеяние из-за высокого уровня пористости. Общеизвестно, что для устранения высокой пористости требуется использование чистых, гомогенных и реакционноспособных нанопорошков, а также использование методов спекания, способствующих уплотнению материала, таких, как спекание в вакууме или методы спекания под давлением (горячее прессование, электроискровое плазменное спекание и горячее изостатическое прессование) [23-25].

С другой стороны, реакционная способность к спеканию, то есть способность зернистого компакта к уплотнению, также сильно зависит от его микроструктуры, особенно от распределения пор по размерам [23]. Во многом это обусловлено используемыми порошками и техникой формования. Исходные порошки выбирают по размеру частиц (часто субмикрометрический), морфологии и чистоте [26]. В исследовании [27] продемонстрировано наличие межагломератной пористости, которая приводит к дифференциальному спеканию. Таким образом, во многих исследованиях изучалось влияние формообразования на конечные свойства материала. Сухое прессование порошка представляет собой простой метод

формования, широко используемый в промышленности. Микроструктура не спеченных прессовок, полученных прессованием, не является однородной, в отличие от жидкостных процессов, позволяющих частицам лучше перестраиваться при формовании [28]. В работе [29] показано, что наилучшая прозрачность YAG-керамики достигается для образцов, формованных методом шликерного литья, что приводит к узкому распределению пор по размерам и высокой относительной плотности 64 %. Это исследование особенно подчеркнуло критическое влияние параметров состава суспензии, таких как содержание диспергатора или твердой фракции, на оптическое качество YAG-керамики. Авторы в работе [30] сравнили шликерное литье с холодным изостатическим прессованием и продемонстрировали, что ХИП также позволяет производить порошковые прессовки с хорошо контролируемой и тонкой микроструктурой. В этом случае образцы, полученные ХИП, были более прозрачными, чем образцы, полученные шликерным литьем, из-за неоптимизированного состава порошков и/или суспензии. Все эти исследования подчеркивают, что выбор порошков, методов формования и связанных с ними параметров имеет важное значение для обеспечения однородности, которая в значительной степени определяет прозрачность материала после обработки спеканием. Таким образом, качество первичной упаковки частиц порошка является более важным, чем выбор конкретного процесса формования.

Ключевыми характеристиками исходного порошка являются размер частиц и однородность распределения по размеру, которая традиционно описывается с помощью гистограмм. Установлено, что плотность образца увеличивается с уменьшением размеров частиц порошка [31] и с использованием однородных по размеру порошков [32]. Возрастание плотности керамики с увеличением концентрации ультрадисперсной добавки можно объяснить заполнением более мелкими частицами стыков и пор [33].

Необходимо отметить достаточно большое количество различных химических соединений, из которых возможно реализовывать высокопрозрачную керамику, к ним можно отнести глинозем (Al_2O_3), также известный как корунд,

который применяется для изготовления корпусов металлогалогенных ламп высокого давления, электромагнитных куполов и брони, прозрачная керамика Al_2O_3 может использоваться для замены сапфиров [34], алюминат иттрия ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), также известный как иттрий-алюминиевый гранат (YAG), является одним из наиболее важных материалов в семействе гранатов, поскольку ИАГ имеет centrosymmetric кубическую структуру и, следовательно, является изотропным [35]. Основное применение YAG – твердотельные лазеры, прозрачная керамика YAG также имеет потенциальное применение в высокотемпературных конструкционных и флуоресцентных материалах, поскольку обладает высокой термической и химической стабильностью, однородными оптическими свойствами [36]. Циркониевая керамика (ZrO_2) обладает высокими механическими и функциональными свойствами, в том числе высокой ударной вязкостью, низкой теплопроводностью. Отдельное место занимает халькогенидная керамика, к которой можно отнести ZnS и ZnSe . Сульфид цинка является полупроводниковым соединением II-VI с широкой запрещенной зоной, что оптимально для оптических применений в области люминесценции [37]. Добавление легирующих примесей в качестве активаторов в кристаллы ZnS , таких как переходные металлы, редкоземельные элементы и галогенные элементы, позволяет материалы на основе ZnS проявлять фотолюминесцентные свойства. Такие материалы на основе ZnS называются люминофорами [38, 39]. Благодаря их способности к легированию различными элементами для получения люминесценции с различными цветами, люминофоры типа ZnS широко используются в электронно-лучевых трубках, экранах радаров и лампах [40, 41].

На данный момент существует потребность в технологиях получения наноразмерных порошков различного рода химических соединений высокой чистоты, которые позволили бы реализовывать непрерывный процесс синтеза материалов, снизить затраты на производство и уменьшить количество дополнительных методов доведения продукта до готовности. Твердофазный синтез, методы получения порошков из растворов, плазмохимические и механохимические методы синтеза, а также пиролиз металлоорганических

соединений широко используются в настоящее время, однако они не позволяют в полной мере решить все вышеуказанные проблемы.

В работе в качестве основного материала исследования выбран сульфид цинка (ZnS). Как было отмечено выше, данный материал часто используется для создания ИК-окон с улучшенными характеристиками (рисунок 2). Для задач оптики основным требованием является более высокое пропускание в широком спектральном диапазоне. Сульфид цинка рассматривается как перспективный материал для изготовления инфракрасной (ИК) оптики, поскольку он обладает очень высокой многоспектральной прозрачностью от видимого до длинноволновой инфракрасной области спектра 0,4–14 мкм [42].

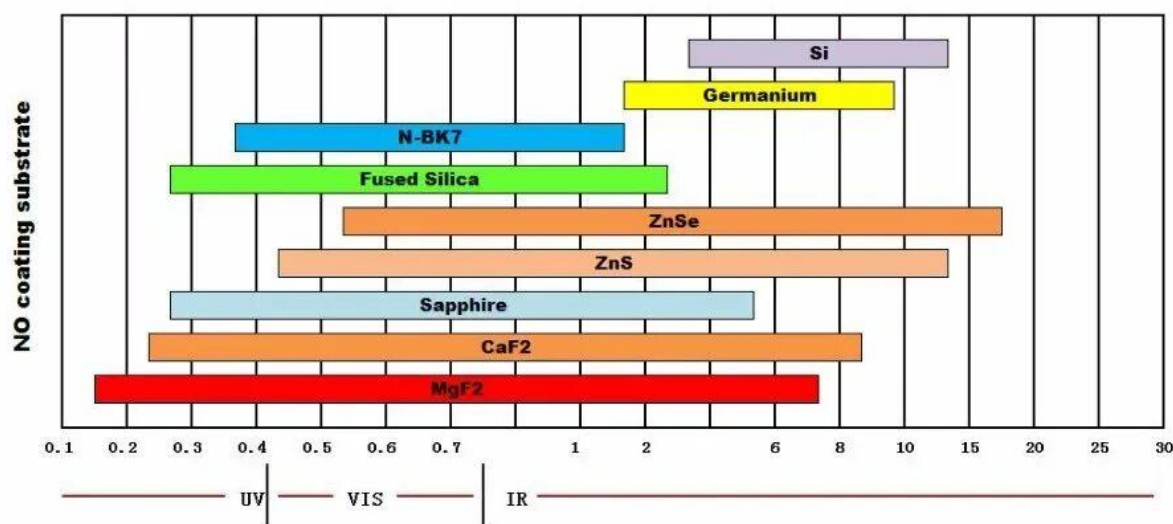


Рисунок 2 – Спектральные диапазоны различных материалов, используемых в оптике.

Поликристаллический CVD-ZnS сульфид цинка, прозрачный в ИК области спектра, но с заметным поглощением в видимой части спектра, называется инфракрасным ИК сортом сульфида цинка или CVD-ZnS FLIR. Большая часть современного высококачественного FLIR-ZnS изготавливается методом химического осаждения из паровой фазы (CVD), в то время как мультиспектральный сульфид цинка (MS-ZnS) изготавливается методом горячего изостатического прессования (HIP), который прозрачен как в видимом, так и в

среднем и дальнем инфракрасном диапазоне длин волн. Благодаря высокой адаптивности спектра ZnS и превосходной термической стабильности коэффициент пропускания инфракрасного излучения может поддерживаться выше 60% при повышении температуры до 300 °С, поэтому он используется в качестве материала полнодиапазонных инфракрасных окон обнаружения и электрооптических обтекателей наведения [43].

Поскольку окна и обтекатели в основном используются в условиях высокоскоростных полетов и обычно устанавливаются в передней части системы вооружения, они часто подвергаются термическим и механическим воздействиям в реальных условиях эксплуатации. Это воздействие происходит, с одной стороны, в результате повышения температуры за счет трения с плотной атмосферой (этот эффект известен как аэродинамический нагрев), с другой стороны, окно в используемой среде страдает от удара песка, гравия и других твердых и жидких частиц. Термическое и механическое воздействие может напрямую привести к повреждению оптической поверхности и серьезно влиять на нормальную работу инфракрасной фотоэлектрической сенсорной системы. Если на поверхности или внутри материала окна имеется значительная концентрация напряжений, их неравномерное распределение либо повреждения, вызванные термическим и механическим воздействием, то это будет способствовать быстрой фрагментации и отслаиванию материала. Актуальность использования данного материала для различных приложений также подтверждается рядом научных работ в высокорейтинговых изданиях [44-46]. На оптические элементы, используемые в качестве проходной оптики, работающей в ближнем ИК и видимом диапазоне, налагается дополнительное требование по мелкозернистой структуре. Данное требование обусловлено высокими механическими характеристиками материалов с мелкозернистой структурой и более высоким качеством обработки поверхности. На основании этих требований использование керамической технологии для компактирования заготовок оптических элементов из нанопорошков выглядит очень привлекательным. Перспективы внедрения данного материала значительно покрывают затраты на цикл «рост-подготовка-обработка-отбраковка» оптических

изделий.

Согласно вышесказанному, необходимость в разработке методов синтеза порошков для керамических оптических изделий является актуальной и глобальной задачей. Потребность промышленности в порошковых материалах, имеющих сферическую форму поверхности, определяется их высокой текучестью, прогнозируемым взаимодействием НЧ порошка по всему объему компакта и его равномерным заполнением. Описанные свойства материалов в конечном счете определяют конечное состояние материала, а именно сводят к минимуму наличие точек светорассеяния и анизотропии плотности керамических материалов.

На заре развития порошковых технологий стоит отметить направления химических и механических методов получения порошковых материалов. Основные преимущества этих методов перед другими - низкая себестоимость, высокая воспроизводимость результата и производительность. Однако, нанопорошки, полученные таким образом, имеют высокую степень агрегации [47], несферичную форму частиц, что приводит к необходимости дополнительной сфероидизации частиц [48], поиску методов устранения пор из компактов [49]. Частицы несферичной формы с нарушенной морфологией не имеют возможности плотного компактирования [50]. Перечисленные проблемы возможно решить путем синтеза порошков необходимого размера, требуемой дисперсности, сферической формы с гладкой поверхностью. Метод лазерного абляционного синтеза позволяет регулировать гранулометрический, химический и фазовый состав получаемых наночастиц [51-53]. В процессе лазерной абляции создаются условия, при которых возможно получение материалов в метастабильном состоянии, синтез которых недоступен при других условиях. Применение лазерных систем с субпикосекундной длительностью импульса позволяет передавать энергию световой волны среде за времена существенно меньшие характерных длительностей релаксационных тепловых процессов. Такой механизм воздействия позволяет синтезировать чистые наноматериалы, наночастицы сложных сплавов, композитов, коллоидные растворы, в том числе оболочечные частицы из широкого круга материалов [54-56]. Получение таких материалов возможно, как при абляции

исходных образцов, содержащих необходимые компоненты, так и при их обработке в реакционных газовых или жидких средах.

Существует два основных подхода при лазерном синтезе наночастиц – применение мощных лазерных систем непрерывного действия и использование импульсных лазерных систем [57-64]. Согласно механизму воздействия лазерного излучения, на материал лазерный синтез наночастиц можно разделить на два направления: лазерный синтез за счет абляционного действия на материал и синтез в результате испарения с поверхности материала. В случае лазерного испарения поверхность материала нагревается лазерным лучом, с разогретой поверхности испаряется облучаемый материал, который впоследствии конденсируется в сферические наночастицы. Присутствуют и более крупные, субмикронные частицы, образованные в результате выброса брызг при динамичном развитии парогазового канала и осколков поверхности, подверженной воздействию лазерного луча, в результате застывания и рекристаллизации. При данном режиме диспергирования мишени, увеличение размеров частиц целевой фракции зависит от условий конденсации, однако значительное увеличение не представляется возможным. В виду высокой мощности, вкладываемой в процесс выноса материала, (сотни ватт, единицы киловатт) производительность данной операции характеризуется десятками граммов в час. При лазерной абляционной обработке импульсами субмикросекундной длительности, напротив, получается широкая дисперсность целевой фракции (5-500 нм). Также могут присутствовать осколки и следы выброса жидкой фазы материала. В процессе высокопроизводительной лазерной абляционной обработки различных материалов субмикросекундными импульсами наблюдается проблема накопления «непроизводительного тепла». Под термином «непроизводительное тепло» в данной работе понимается остаточный нагрев в материале, который не приводит к выходу функциональной фракции наночастиц, а приводит к нагреву области воздействия после окончания действия процессов выброса материала, инициированных лазерным импульсом. Также наблюдается образование брызг расплава обрабатываемого материала. Для достижения высокой производительности лазерного абляционного синтеза

наноматериалов в случае лазерных импульсов фемто- и субпикосекундной длительности необходимо осуществлять воздействие на материал при мощности лазерного излучения в единицы и десятки ватт при частоте следования импульсов порядка десятков кГц – единиц МГц. Характерная производительность при синтезе наноматериалов функциональной фракции составляет от долей до единиц грамм в час при энергиях единицы – десятки ватт. Проблемы образования жидкой фазы в результате перегрева обрабатываемого материала приводят к растеканию обрабатываемых кромок, разлету капель материала, нарушению процесса абляции. Избыточное тепло оказывает негативное влияние на процесс получения ультрадисперсных порошковых материалов методом лазерной абляции, так как приводит к значительному увеличению дисперсии размеров синтезируемых частиц, а также образованию сателлитов на их поверхности. Обозначенные проблемы «непроизводительного нагрева» влияют на продуктивность лазерного синтеза наноматериалов, приводят к необходимости дополнительного отбора по дисперсности и форме полученных наноматериалов.

Согласно современным представлениям о взаимодействии фемто- и субпикосекундных лазерных импульсов с материалами механизм разогрева области воздействия следующий. Если временной промежуток между импульсами достаточно мал или условия обработки не способствуют отводу остаточного тепла из области воздействия, то данный эффект может приводить к образованию жидкой фазы материала. Разогрев поверхности также возможен в результате воздействия лазерно-индуцированного плазменного факела, образующегося над обрабатываемой поверхностью после воздействия лазерного излучения, при прохождении продуктов абляции через пространство образованной каверны. Также разогрев возможен в результате рассеяния, отражения воздействующего лазерного излучения от лазерно-индуцированного плазменного факела, в том числе на облаке аблированных частиц, находящихся в области распространения лазерного излучения. Энергии прошедшего лазерного излучения становится недостаточно для динамичной абляции обрабатываемого материала, и в результате потерь на аблированных частицах, эрозионном плазменном факеле, процесс

обработки переходит в режим лазерно-плазменной обработки, в результате которого лазерное излучение накачивает лазерно-индуцированный плазменный факел, осуществляющий значительное тепловое воздействие на обрабатываемый материал. Окружающая среда, в которой осуществляется обработка, оказывает влияние абсолютно на все процессы лазерной абляции, в том числе на процессы теплообмена, разлет лазерно-индуцированного плазменного факела.

В настоящее время остается нерешенным целый ряд проблем, а именно минимизация тепловых эффектов, возникающих, в том числе во время воздействия ультракороткими импульсами, за счет которых на поверхности частиц могут обнаружиться следы брызг от ванны расплава. Наиболее негативным эффектом можно считать слипание частиц между собой, когда их разделение становится фактически невозможным. Как отмечено ранее, важной особенностью является фракционный состав порошкового материала, который во многом определяет качество получаемой заготовки для изготовления высокопрозрачной оптической керамики. При синтезе наноматериалов с применением ультракоротких лазерных импульсов возможно получать порошок с узким гранулометрическим составом, однако, этот факт не является однозначным для оценки оптимальности данного состава. В данном случае целесообразно заранее определять фракционный состав смеси и конечную вероятную плотность системы.

Важно отметить вклад в исследуемую научную сферу российских ученых, а именно В. В. Осипова и др. Их работы [65-67] посвящены лазерному синтезу нанопорошков для приготовления высокопрозрачной керамики, в том числе, на основе халькогенидов (селенида цинка). Ученые добились высоких показателей производительности лазерного синтеза (производительность получения нанопорошка при средней мощности лазерного излучения 300 Вт составила ~100 г/ч.), однако достаточно узкий размерный разброс частиц не позволяет говорить о возможности достижения плотной упаковки. Как было отмечено ранее, порошковой материал, имеющий одинаковый размер частиц, либо дисперсию размеров в узком диапазоне, практически не поддаются качественному прессованию. В работе [68] авторы также отмечают влияние размерности частиц

на свойства конечной заготовки и указывают на то, что частицы малого размера из-за высокой поверхностной энергии обеспечивают высокую спекаемость, а с другой стороны – более плохую прессуемость.

Задача управляемого синтеза до настоящего времени не решена, что подчеркивает высокую важность данной научной проблемы. Таким образом, современные направления исследований в мировой науке подтверждают необходимость разработки более совершенных технологий синтеза наноматериалов для приложений оптической керамики.

1.2 Влияние условий лазерной абляции на свойства получаемых наночастиц

Изучение процесса абляции материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов в различных средах в настоящее время является актуальной и перспективной задачей [69-71]. Как известно из литературных данных, лазерное излучение позволяет синтезировать порошок материала узкого гранулометрического состава за счет высокой локальности и интенсивности обработки [72, 73]. При использовании лазерного излучения и оптимального подбора параметров среды воздействия возможно создавать принципиально новые материалы, которые либо невозможно, либо затруднительно синтезировать иным путем, в связи с чем такие материалы могут обладать уникальными физико-механическими свойствами. Подбор среды обработки напрямую влияет на свойства получаемых абляционных частиц, что связано с характером распространения лазерного излучения в определенной среде и взаимодействием продуктов абляции. Стимулирование и подавление различных физических явлений, например, скорости охлаждения продуктов абляции и/или поверхности образца, вынос аблированных частиц из зоны распространения лазерного излучения, оказывают влияние как на сам продукт, так и на эффективность процесса абляции.

1.2.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с материалами в газовых средах

В связи с высокой интенсивностью ультракоротких лазерных импульсов, порядка 10^{16} - 10^{19} Вт/см² [74] характерно развитие нелинейных эффектов, наблюдаемых не только на обрабатываемом материале мишени, но и при взаимодействии со средой, через которую распространяется лазерный пучок. В результате происходит изменение значения показателя преломления газа, а также возможно искажение профиля пучка в зоне каустики. Показатель преломления среды может быть изменен вследствие двух механизмов. Увеличение показателя преломления может происходить за счет нелинейного отклика среды на сильное электрическое поле, вызванное лазерным импульсом, в то время как уменьшение показателя преломления происходит за счет образования свободных электронов в результате ионизации. В первом случае речь идет про эффект Керра, во втором имеет место так называемый плазменный эффект. Данные физические явления могут приводить к изменению показателя преломления газа и формированию градиента показателя преломления. За счет градиента показателя преломления происходит дифракция и искажение профиля луча, который отклоняется от исходного распределения Гаусса. Газовая среда оказывает непосредственное влияние на доставку лазерных импульсов до поверхности мишени. Для повышения эффективности обработки, точности моделирования и прогнозирования воздействия необходимо изучение нелинейных механизмов, влияющих на распространение ультракоротких лазерных импульсов в газовой среде.

Одним из важных физических явлений, которое можно наблюдать при обработке лазерным излучением материалов в различных газовых средах, является образование лазерно-индуцированного плазменного факела. В этом случае наличие газовой среды и взвешенных частиц может оказывать значительное влияние на величину порога плазмообразования. Данный факт связан с тем, что в области воздействия образуются достаточно высокие концентрации свободных электронов, атомов и молекул газа, а также продуктов абляции, на которых происходит поглощение падающего лазерного излучения.

В работе [75] процесс абляции осуществлялся импульсами неполяризованного лазерного излучения, длина волны которого составляла 1,06 мкм и энергия – 100 Дж, длительность – 10 мс. При помощи резонатора, близкого к концентрическому, был реализован квазинепрерывный режим. В качестве буферного газа были использованы He и Ar. Давление в сосуде менялось от 0,001 до 100 атм. В качестве мишеней были использованы кристаллический кремний и бинарные смеси порошков кремния, спрессованные при давлении в 60 атм с графитом и кремния с кремнеземом. В результате воздействия излучения, мелкодисперсная фаза, образованная на периферии плазменного факела, осаждалась на стеклянную подложку. На рисунке 3 показан фрактал, полученный в результате абляции кремниевой мишени в атмосфере буферного газа He при давлении 30 атм.

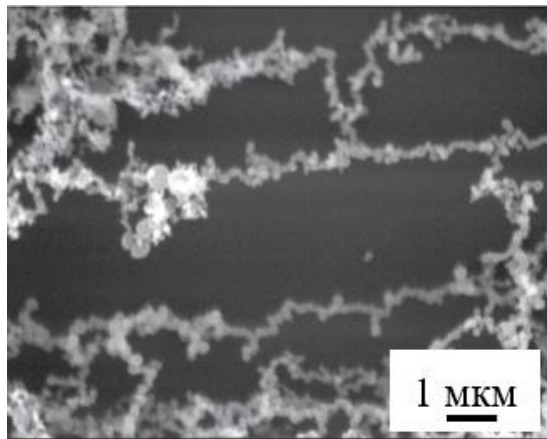


Рисунок 3 – Изображение фрактала, полученного в результате абляции кремниевой мишени в атмосфере буферного газа He при давлении 30 атм [76].

В работе сделан вывод о том, что в результате абляции мишеней импульсом длительностью 10 мс происходит конденсация пара с образованием наночастиц, а также агрегация наночастиц или в слабо связанные между собой фрактальные микрокластеры, или в макроскопическую фрактальную структуру. Эффективностью процессов, которые приводят к образованию фракталов, можно управлять меняя внешнее давление буферного газа, а также плотность лазерного излучения, геометрию облучения образцов и их состав. В работе [76] отмечено, что

при распространении лазерно-плазменного канала в газовой среде происходит его ограничение в связи с повышением внешнего давления, и, как следствие, происходит повышение плотности среды.

В работе [77] также было изучено влияние внешнего давления на процесс фемтосекундной лазерной абляции медной мишени. На рисунке 4 показаны результаты воздействия лазерными импульсами при различном давлении.

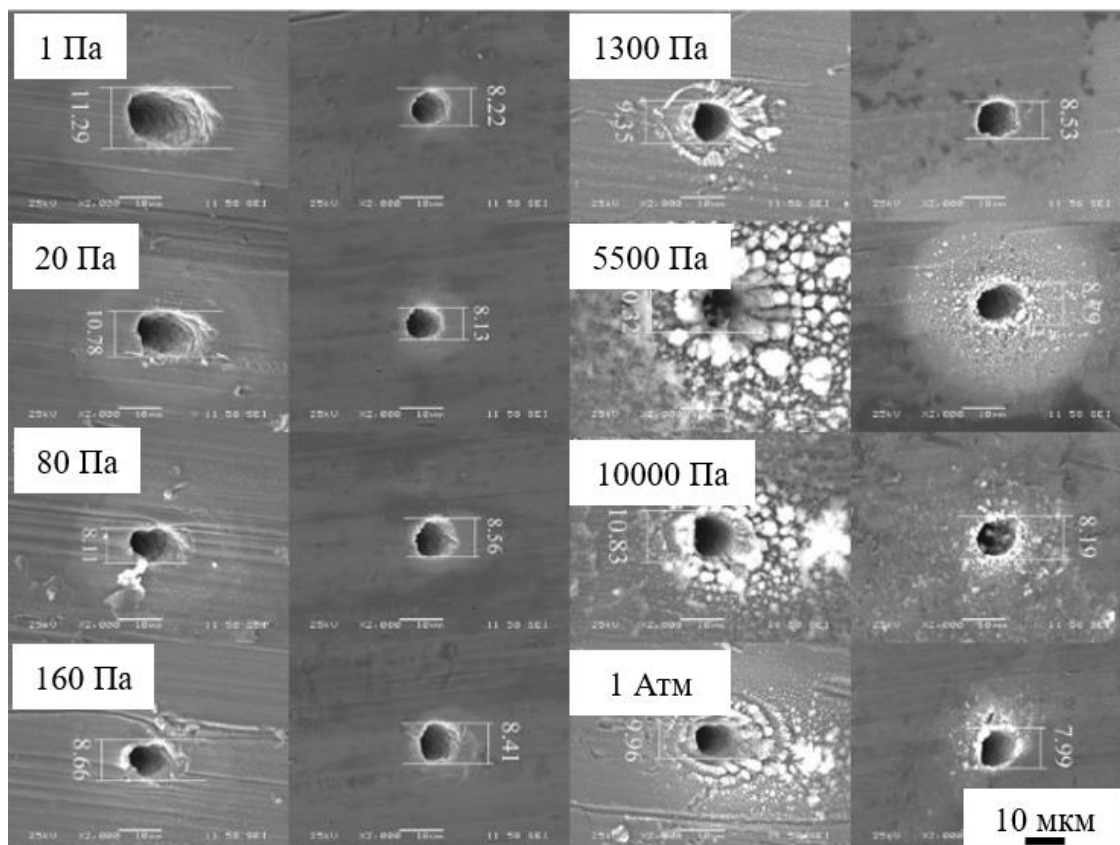


Рисунок 4 – РЭМ-изображение отверстия при различных давлениях окружающей среды для входа (левый столбец), выхода (правый столбец) [77].

Как показано на рисунке 4, количество повторно осажденного материала вокруг каверны увеличивается вместе с увеличением давления окружающей среды. При давлении окружающей среды 5500 Па количество повторно осажденного материала достигло максимума. По мере того, как давление окружающей среды продолжало увеличиваться, количество повторно осажденного материала

уменьшалось. Снижение давления буферного газа приводит к чистому абляционному отверстию. Вокруг каверны практически не наблюдается осаждение частиц. Когда давление окружающей среды находилось в диапазоне от 40 до 5500 Па, повышенное давление газа окружающей среды сдерживало расширение аблированного материала, что приводило к увеличению количества переосажденного материала вокруг отверстия. Когда окружающее давление было выше 5500 Па, осажденный аблированный материал ограничивался в области абляции еще более высоким окружающим давлением. Это уменьшило количество удаляемого материала вокруг отверстия. Таким образом, с увеличением давления окружающей среды количество импульсов, необходимых для «бурения» образца, уменьшилось. Исследование поверхности образованных отверстий показало увеличение количества повторно осажденного материала вокруг входного отверстия в диапазоне давления от 1 до 5500 Па, и уменьшение переосажденного материала при еще более высоких значениях давлениях.

Так, исходя из данных литературных источников, можно сделать вывод - изменение внешнего давления оказывает влияние непосредственно на плотность среды обработки. За счет этого параметра происходят изменения в динамике распространения продуктов абляции. Энергия выброса частиц становится «сжата» в определенной области, что приводит к увеличению как интенсивности выброса, так и увеличению теплового вклада в материал. Однако, как было сказано выше, помимо положительного эффекта такого воздействия, может наблюдаться образование лазерно-индуцированного плазменного факела, что может оказывать негативный эффект на морфологию поверхности образованных частиц. При обработке материалов фемтосекундным лазерным излучением принято говорить о преимуществе нетепловых процессов, в частности, о процессе холодной абляции, когда длительность импульса настолько коротка, что энергия лазерного излучения практически не успевает проникнуть вглубь материала, а внесенная энергия тратится на удаление слоя материала. Авторы работы [78] упоминают о тепловом воздействии ультракороткого излучения на поверхность материала, где наблюдались образованные после обработки зоны расплава. Образование

плазменного факела над поверхностью обработки может оказывать значительный разогрев в области воздействия. Процессы, происходящие во время воздействия ультракороткого лазерного излучения на материал, принято рассматривать как нетепловые. Однако совокупный результат лазерного и плазменного воздействия вносит ощутимое влияние именно тепловых процессов. Дифференцировать вклад каждого процесса, возможно, в зависимости от плотности энергии лазерного излучения, теплофизических характеристик среды распространения лазерного излучения, обрабатываемого материала.

Лазерно-плазменная обработка имеет ряд недостатков: синтезированные частицы могут иметь следы оплавления; вместе с основным материалом на выходе могут наблюдаться следы «брызг»; выраженные следы ванны расплава. Данный факт приводит к значительному загрязнению продуктов абляции, что делает затруднительным дальнейшее применение данного порошкового материала. Помимо загрязнения, вследствие процесса плавления может происходить и неконтролируемое увеличение гранулометрического состава порошка, что также является нежелательным эффектом. Для того, чтобы избежать перечисленных негативных эффектов необходимо установить такие режимы, при которых тепловые эффекты не будут носить контролируемый характер.

Анализ литературных источников [79-82] позволяет установить, что такие физические процессы, как плавление, испарение, сублимация, образование лазерно-индуцированной плазмы и другие процессы, имеют некоторый пороговый характер. В большинстве случаев, проявление, как во время, так и после обработки, тепловых процессов носит отрицательный характер. Это связано с тем, что процессы плавления и накопления тепловой энергии внутри материала могут приводить к значительному снижению эффективности процесса лазерной абляции. В данном случае большая часть лазерной энергии будет направлена на плавление материала. Переход материала из твердого состояния в газообразное, минуя стадию плавления, позволит увеличить количество энергии, направленную на сублимацию вещества. Данный факт позволит повысить эффективность процесса лазерной абляции при помощи ультракоротких лазерных импульсов.

В работе [83] авторы исследуют процессы при фемтосекундной лазерной абляции, где отмечается, что вначале происходит процесс поглощения энергии лазерного излучения, который приводит к реализации стадии плавления поверхностного слоя материала, и только после начинается стадия гидродинамического разлета. На последней стадии, вследствие потери энергии, остаточное тепло распространяется вглубь материала.

На образование плазмы, оказывает влияние используемый буферный газ. В том случае, если при обработке используются неинертные газы (азот, водород, углекислый газ и др.), то вблизи поверхности образца образуется плазма высокой плотности, которая, может приводить к экранировке лазерного луча [84]. При этом стоит отметить, что повышение значения давления газа, способствует повышению как концентрации частиц вещества вблизи мишени, так и повышению точки кипения вещества. Стадия испарения при высоких давлениях может практически отсутствовать. Основываясь на литературных данных, в диапазоне давлений до 150 атм точка плавления вещества повышается незначительно, в то время как точка кипения весьма заметно [84]. Важным является и тот факт, что рост давления газа в камере увеличивает время жизни образованного плазменного канала.

Так как целью настоящей работы является лазерный синтез наночастиц высокой химической чистоты, целесообразно в качестве среды обработки использовать инертные газы – аргон или гелий. Использование этих газов позволяет исключить взаимодействие полученного материала с веществом газа, тем самым, не приводя к загрязнению полученного порошкового материала примесями. Порог оптического пробоя для воздуха, азота и аргона примерно равен и составляет значение порядка 10^{14} Вт/см² [85]. В случае фемтосекундной обработки материалов плазменный факел образуется преимущественно вследствие образования в зоне воздействия абляционного облака, когда концентрация вылетевших с поверхности частиц достаточно велика. Величина давления в среде оказывает непосредственное влияние на величину порога пробоя, для дальнейшего формирования плазменного факела. Так, в работе [86] было установлено, что при повышении давления порог пробоя понижается до некоторого порогового значения

(рисунок 5). В широком диапазоне давлений значения порогов для пробоя среды для каждого газа могут возрастать.

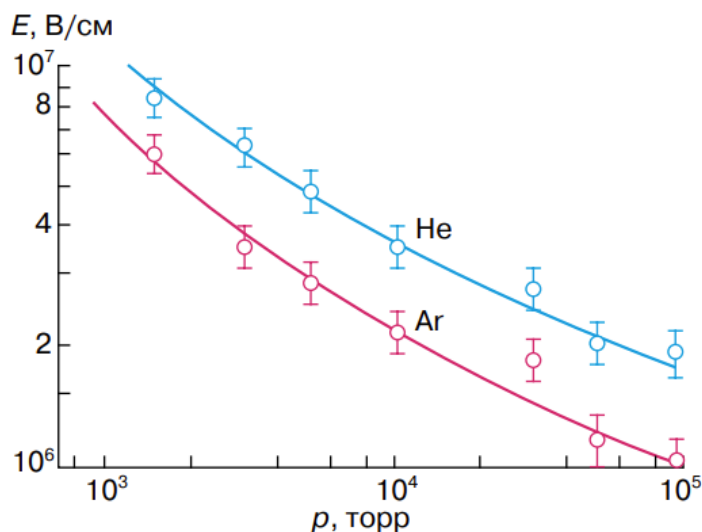


Рисунок 5 – Зависимость значений порогов пробоя аргона и гелия от давления излучением рубинового лазера (длительность импульса 30 нс) [86].

Как видно из рисунка 5, пороговая напряженность, необходимая для оптического пробоя аргона меньше, чем для гелия, что необходимо учитывать при реализации лазерно-плазменной обработки материалов. Газовая среда может способствовать контролю конденсационного или коагуляционного роста частиц после воздействия лазера. В работе [89] использовались различные газы, такие как He, Ne и Ar. Данные вещества имеют различные физические свойства по теплопроводности, молекулярной массе и первому потенциалу ионизации. Это может повлиять на рост частиц, конденсирующихся из пара. Наблюдения показывают, что лазерно-индуцированная плазма в атмосфере He значительно меньше по сравнению с Ar. Это может обеспечить более быстрое распространение тепловой энергии от места зарождения частиц, что будет способствовать более быстрому завершению этапа конденсационного роста, что, в конечном итоге, приведет к большему количеству мелких частиц (рисунок 6).

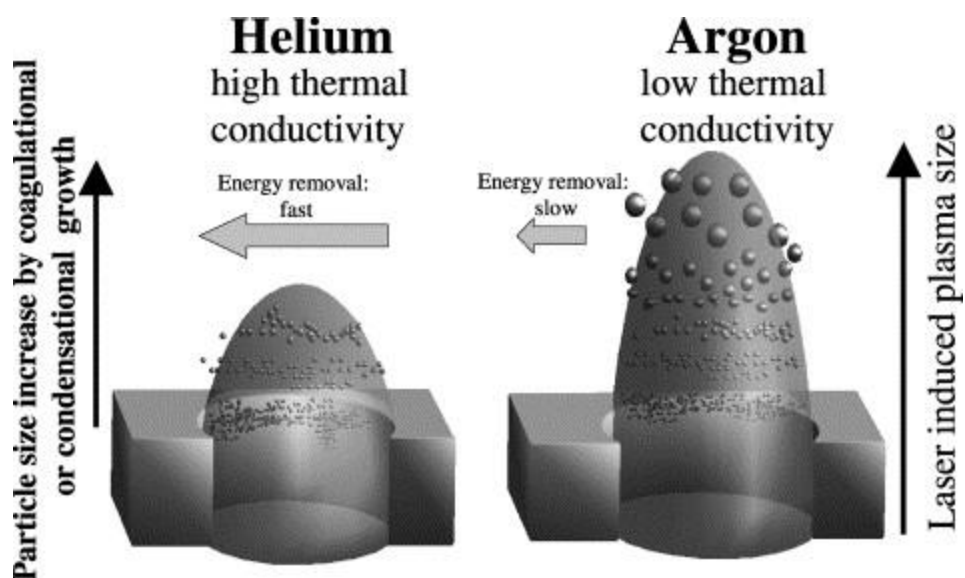


Рисунок 6 – Наблюдаемые различия в распределении размеров частиц для абляции с использованием различных газов [87].

На рисунке 6 представлены основные различия в распределении размеров частиц при лазерной абляции. Основное различие основано на теплопроводности и теплоемкости используемых газов. Гелий, по сравнению с аргоном, имеет более высокую удельную теплоемкость (у гелия удельная теплоемкость составляет 5200 Дж/(г·К), у аргона 520 Дж/(г·К)), что может способствовать более быстрому отводу тепловой энергии от лазерно-индуцированной плазмы и аблированного материала [88]. Это приводит к коротким конденсационным процессам, и, как следствие, формированию мелких частиц. Исследования лазерной абляции были проведены авторами с использованием лазера с длиной волны 193 и 266 нм. Для длины волны 266 нм сдвиг в распределении размеров частиц в Ar и He в сторону меньших размеров частиц относительно невелик. Это приводит к выводам, что абляция лазером 266 нм неэффективна из-за слабого поглощения. В конечном итоге это приводит к менее выраженному изменению распределения размеров частиц. Использование самой короткой длины волны УФ в сочетании с газовой средой с высокой теплопроводностью приводит к образованию паровой фазы или очень мелких частиц. Частицы из паровой фазы также могут агломерироваться. В работе [89] исследовалось влияние давления газа на скорость абляции (рисунок 7).

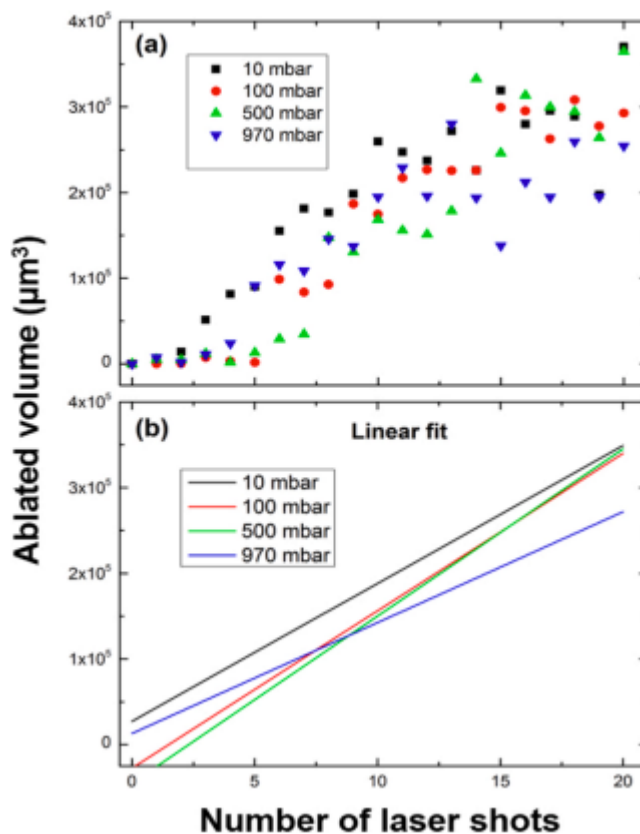


Рисунок 7 – Объем абляции при различных давлениях (10, 100, 500 и 970 мбар) [89].

На рисунке 7 хорошо прослеживается влияние давления газа на скорость абляции. Установлено, что при повышении давления скорость абляции уменьшается. Таким образом, подбор газовой среды и давление газа влияют на тепловые процессы во время лазерной абляции, что позволяет реализовывать управляемый синтез частиц.

1.2.2 Влияние параметров лазерного излучения на физические процессы при лазерной абляции

Выбор экспериментальных параметров при лазерном воздействии позволяет эффективно контролировать физико-химические изменения, происходящие в обрабатываемом материале. Это дает возможность реализации различных механизмов модификации – от отжига до абляции, при которых можно контролируемо изменять морфологию, состав и структуру материала в зоне воздействия. Одним из ключевых параметров, определяющих результат

воздействия лазерного излучения, является длительность импульсов. Для эффективного взаимодействия она должна находиться в диапазоне времён электрон-фотонных процессов – от сотен фемтосекунд до единиц пикосекунд.

В работе [90] показано, что использование импульсов длительностью от миллисекунд до наносекунд приводит, в основном, к реализации термических механизмов модификации обрабатываемого материала, где эффекты плавления и динамика расплавленного материала определяют характеристики обрабатываемой зоны. Использование пико- и фемтосекундных импульсов приводит к ограничению термических эффектов, а также к реализации различных механизмов модификации, таких как фазовый взрыв, откол, холодная лазерная абляция, связанных с более быстрым вложением энергии в материал по сравнению с релаксационными механизмами [91]. Выбор параметра длительности импульса позволит обеспечить наиболее точную и эффективную обработку материалов, трудно поддающихся обработке механическими методами, например, алмазов, керамики и стекла [92]. В работе [93] наглядно продемонстрировано сравнение обработки керамического материала при разной длительности импульсов. В качестве образцов были рассмотрены мишени из AlN и Si₃N₄ толщиной около 0,6 и 0,3 мм соответственно. Для обработки применялись три лазерные системы: для генерации нано и пикосекундных импульсов – Nd:YAG-лазер, а для генерации фемтосекундных импульсов – Ti:sapphire лазерная система. На рисунке 8 можно наблюдать результат воздействия лазерного излучения с разной длительностью импульсов. Плотность энергии лазерного излучения составляла 20 Дж/см² для наносекундных импульсов, 2 Дж/см² для пикосекундных и 0,7 Дж/см² для фемтосекундных импульсов.

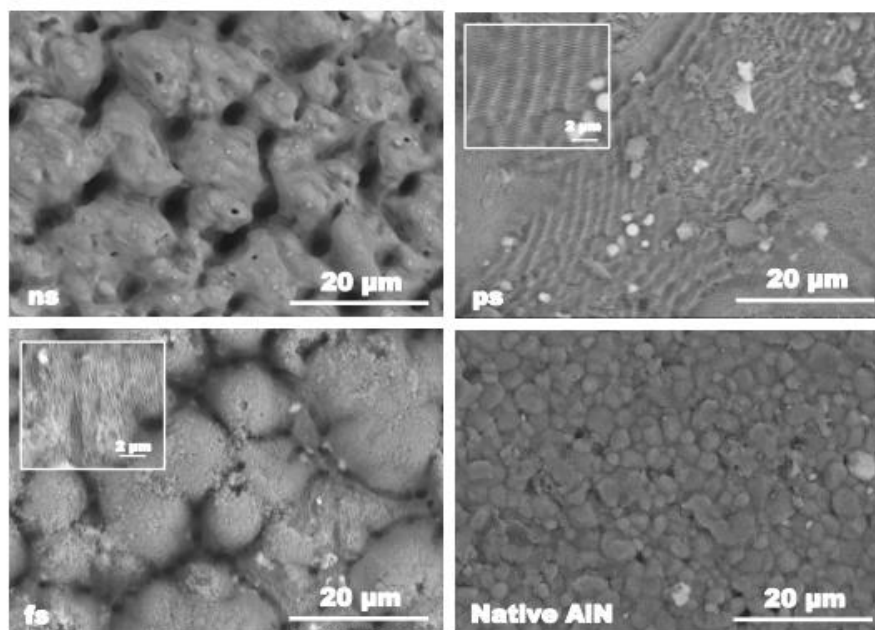


Рисунок 8 – СЭМ изображения областей керамики AlN, обработанных 1000 лазерными импульсами с различной длительностью.

На рисунке 8 показаны РЭМ-изображения зон абляции керамики AlN для трех режимов длительности импульса. Также представлено изображение поверхности исходной керамики. Авторы отмечают, что на поверхности образцов после обработки не наблюдались четко определенные кристаллиты, которые формируют естественную морфологию поверхности керамики. В случае абляции наносекундными импульсами образуется пористая поверхность, характеризующаяся микрометровыми отверстиями. Гладкие края сформированных поверхностных структур свидетельствовали об образовании расплава. Абляция более короткими лазерными импульсами приводит к образованию «куполообразных» структур, в областях между которыми наблюдается образование периодической структуры. В случае применения пикосекундных импульсов образуются структуры с различным периодом – более мелкая с периодом около 200 нм, а также с периодом 1,2 мкм. Фемтосекундный режим абляции характеризуется образованием поверхностно периодических структур с периодом около 200 нм. Поверхность образцов при обработке пико- и фемтосекундными лазерными импульсами шероховатая. Данный факт наглядно демонстрирует более «холодный» режим абляции при обработке ультракороткими

лазерными импульсами, так как образованные «ванны» расплава менее выражены. В работе [93] установлено, что эффективность абляции максимальна при обработке наносекундными импульсами и минимальна при фемтосекундном режиме.

Авторы работы [94] провели исследование влияния длительности лазерных импульсов на механизм абляции. В экспериментах использовалась Ti:Sapphire лазерная система с центральной длиной волны 800 нм и энергией импульса 2 мДж. Система позволяла регулировать длительность импульса в диапазоне от 80 фс до 10 пс. В качестве образцов использовалось три различных керамики MgAl_2O_4 , ZrO_2 и Al_2O_3 . Результаты воздействия лазерным излучением представлены на рисунке 9.

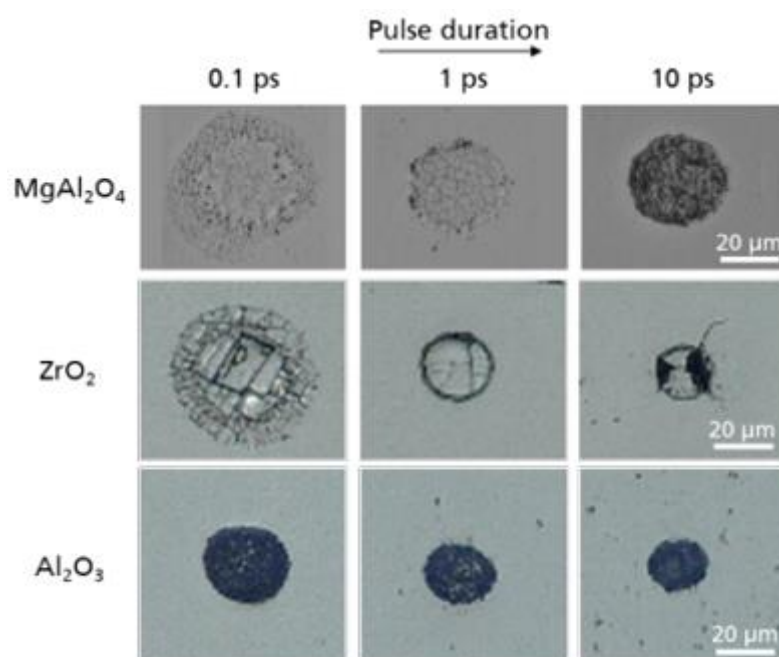


Рисунок 9 – Кратеры абляции поверхности на трех образцах керамики после обработки лазерным излучением с длительностью импульса 0,1, 1 и 10 пс для плотности энергии 27 Дж/см².

Как видно из рисунка 9, для всех трех видов керамики диаметры абляционных кратеров уменьшаются с увеличением длительности импульса, что указывает на более высокий порог абляции. Абляционный кратер MgAl_2O_4 демонстрирует для длительности импульса 0,1 пс гладкий профиль поверхности, при этом, наблюдаются ванны расплава. Авторы отмечают [94], что для высоких интенсивностей основным механизмом абляции является плавление. Для

длительности импульса 1 пс наблюдаются «трещиноподобные» зоны в центре абляционного кратера, как следствие более высокой плотности энергии (27 Дж/см^2). Для длительности импульса 10 пс образуются отверстия и наблюдаются большие трещины. Данный факт может указывать на выраженный процесс откола материала, который удаляет гораздо более крупные кластеры с его поверхности по сравнению с плавлением или испарением. Авторы предполагают, что образование больших трещин и откол материала коррелирует со сравнительно большим размером зерна 180 мкм используемого ZrO_2 . В отличие от MgAl_2O_4 и ZrO_2 , для Al_2O_3 морфология абляционного кратера остается постоянной при изменении длительности импульса от 0,1 до 10 пс. Таким образом, для изменения длительности импульса от 0,1 до 10 пс идентифицированы различные режимы абляции в зависимости от приложенной плотности потока. Для 0,1 пс кратеры абляции демонстрировали механизм абляции с преобладанием расплава для MgAl_2O_4 и ZrO_2 , который может возникать из-за высоких пиковых интенсивностей в связи с короткой длительностью импульса. Для ZrO_2 наблюдается сильное «растрескивание» при длительности импульса, превышающей 1 пс, что коррелирует с относительно большим размером зерна по сравнению с другими керамиками.

Плотность энергии, наряду с длительностью импульса, играет ключевую роль, определяющую динамику процесса абляции. Можно говорить о том, что пороговая плотность мощности разделяет начало режима лазерной абляции и режима модификации без удаления материала. В работе [95] исследовали зависимость порога абляции от характеристик излучения для монокристаллического кремния (Si) и германия (Ge). Были измерены пороги абляции при облучении 5, 10 и 50 импульсами на длинах волн 343, 515 и 1030 нм для длительности лазерного импульса 350 фс [95]. На рисунке 10 представлены результаты лазерного воздействия с разными длинами волн.

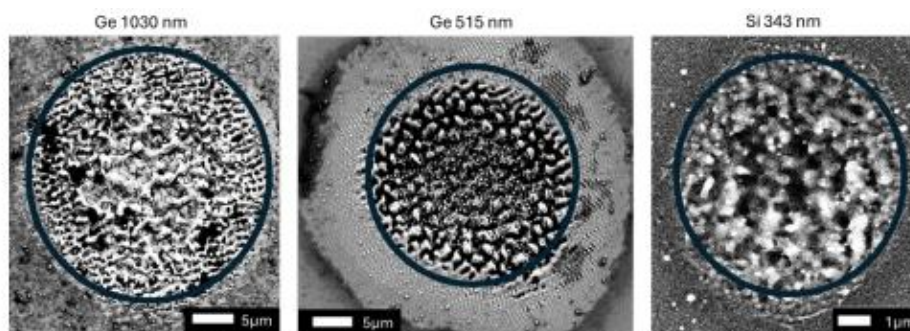


Рисунок 10 – РЭМ изображения мишеней Ge и Si, облученных при различных длинах волн лазерного излучения [95].

Экспериментальные результаты показывают уменьшение порога абляции с уменьшением длины волны (рис. 10) и в зависимости от ширины запрещенной зоны основного материала. Для кремния обнаружено, что пороговые значения абляции уменьшаются с длиной волны. Для германия порог абляции уменьшается с 1030 нм до 515 нм, но остается постоянным на 343 и 515 нм. Это качественно объясняется с учетом линейного коэффициента оптического поглощения. Таким образом, установлено, что в случае меньших длин волн переход от термической абляции к фазовому взрыву происходит при меньших плотностях потока лазерного излучения. Наблюдалось изменение формы кратера из-за эффекта «глубокого сверления» вблизи порога фазового взрыва [96]. Полученные результаты в данной статье коррелируют с существующими литературными данными – в работе [97] представлено исследование эффектов, вызванных импульсной лазерной абляцией различных материалов в зависимости от длины волны лазера. Использовались два различных источника лазерного излучения, которые были сфокусированы на поверхности мишени, помещенной в вакуумную камеру. Во-первых, лазер Nd:YAG с длиной волны 1064 и 532 нм, длительностью импульса 9 нс, максимальной энергией импульса 900 мДж и максимальной интенсивностью 10^{10} Вт/см², работающий в режиме одиночного импульса или с частотой повторения 30 Гц. Второй источник – лазер KrF с длиной волны 248 нм, длительностью импульса 23 нс, максимальной энергией импульса 40 мДж и максимальной интенсивностью 10^8 Вт/см². Результат воздействия на мишень ПММА представлена на рисунке 11.

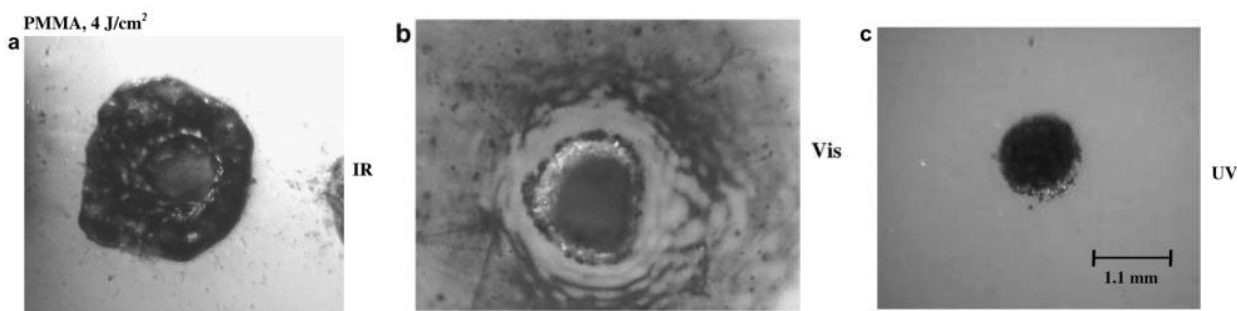


Рисунок 11 – Фотографии кратеров ПММА, полученные с помощью оптического микроскопа [97].

На рисунке 11 представлены микрофотографии, показывающие размеры кратера на мишени ПММА: под буквой а – кратер, индуцированный одиночными выстрелами ИК излучения, б – излучения видимого диапазона, в – УФ излучения, плотность энергии которых составляла 4 Дж/см^2 . При абляции УФ-лазером края кратера не «расплываются» и достаточно четкие, в то время как абляция ИК-лазером вызывает более расплывчатый кратер, который содержит много сплавленных и повторно затвердевших «участков» материала. Таким образом, при излучении 1064 и 532 нм преобладает процесс термической абляции. Он создает кратеры, характеризующиеся неправильной формой, и преобразует компонент полимера в углеродные слои, о чем свидетельствуют черные окрашенные зоны на краю кратера. При этих длинах волн полимерные цепи менее фрагментированы по отношению к УФ-излучению. При абляции УФ-лазером преобладают фотохимические процессы. УФ-фотоны по своей природе способны воздействовать на химические связи и травить полимер с более высоким пространственным разрешением, поскольку термическое повреждение окружающего материала незначительно.

В работах [97-100] авторы проанализировали скорость абляции с учетом эффекта инкубации и насыщения глубины абляции в многоимпульсном режиме. Явление инкубации определяет, как порог многоимпульсной абляции уменьшается с увеличением числа импульсов на пятно. Несмотря на уменьшение пороговой плотности энергии с увеличением числа лазерных импульсов, глубина аблированной каверны достигает значения насыщения после определенного числа импульсов [101-104]. Авторы в работе [100] провели исследование влияния

скорости абляции твердотельным лазером с диодной накачкой и длительностью импульса 10 пс, излучающим на длине волны 1064 нм. Энергия импульса составляла до 130 мкДж при частоте повторения 100 кГц и средней мощности лазера 13 Вт. Существует несколько известных физических аспектов, связанных с поведением насыщения глубины при использовании фиксированного положения лазерного луча при многоимпульсном облучении, но наиболее важным из них является многократное отражение лазерного луча от внутренних стенок аблированной лунки [104-107]. Френелевское отражение резко увеличивается из-за увеличения угла падения, как показано на рисунке 12.

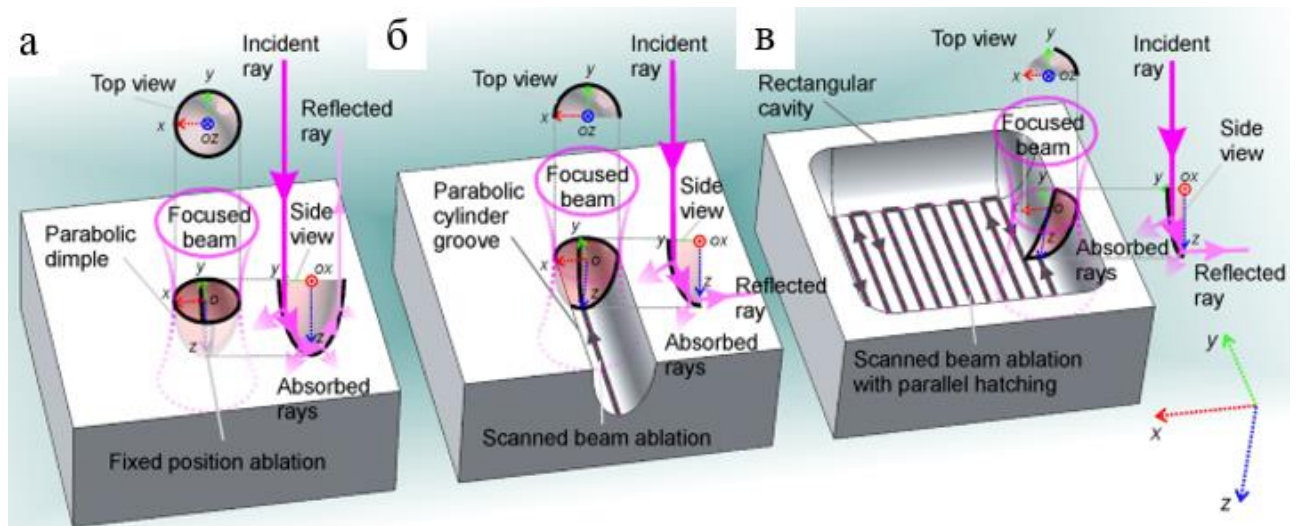


Рисунок 12 – Схематическая иллюстрация механизма, связанного с насыщением глубины абляции в фиксированном положении и сканировании луча, изображение адаптировано из [98].

На рисунке 12 приняты следующие обозначения: а – кратер в форме параболоида вращения, абляция несколькими лазерными импульсами с фиксированным положением луча; б - каверна в форме параболического цилиндра, абляция сканированным лазерным лучом (траектория линейного сканирования); в – прямоугольная полость, абляция сканированным лазерным лучом и штриховка параллельных линий (двунаправленная траектория сканирования). Центральные положения сфокусированных импульсов гауссова луча обозначены буквами «О». Многократные отражения падающего луча от внутренних стенок изображены на

видах сбоку. Поглощение падающего луча и многократно отраженных лучей также показано на видах сбоку. Все более уменьшающаяся площадь внутренней поверхности стенки, взаимодействующая со сфокусированными гауссовыми пучками, показана на видах сверху (в плоскости xy) и видах сбоку (в плоскостях xz и yz). Изменение скорости лазерного сканирования также значительно влияет на распределение размеров частиц. В работе [108] изучается контролируемая лазерная абляция и соответствующие свойства кремниевых наночастиц. Лазерная абляция проводилась с использованием волоконного лазера Nd:YAG, работающего при мощности 20 Вт на длине волны 1064 нм. Лазер имел длительность импульса (полная ширина на полувысоте) 1,0 мкс, работал с частотой повторения 40 кГц. Данные результаты представлены на рисунке 13.

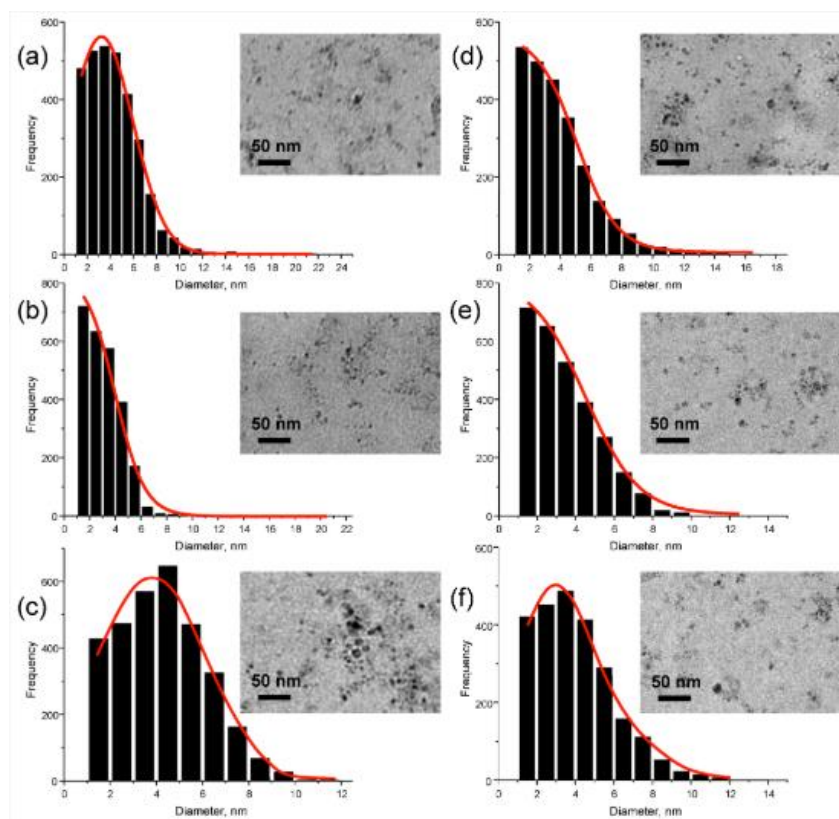


Рисунок 13 – Распределение размеров Si НЧ, полученных с использованием лазерного сканирования при скоростях 2000 мм/с (а), 3000 мм/с (б), 4000 мм/с (с), 5000 мм/с (d), 6000 мм/с (е) и 7000 мм/с (f) [108].

При скорости сканирования 3000 мм/с были получены частицы со средним диаметром 4 нм, тогда как при увеличении скорости сканирования наблюдается более широкий разброс частиц. Таким образом, можно сказать, что корректно

подобранный режим абляции (скорость сканирования и траектория) определяют эффективность процесса абляции и физические процессы, происходящие во время удаления материала. Однако исследование физических процессов, влияющих на указанные факторы, нуждаются в более глубоком изучении.

1.3 Влияние характеристик наночастиц на компактируемость материалов

Определение требуемого фракционного состава порошкового материала является одной из важнейших задач при компактировании керамических материалов оптического качества. Размер и содержание фракций определяется типом используемых материалов, легирующими добавками, дисперсностью композиций. Прежде всего, данный факт связан с влиянием фракционного состава на плотность упаковки дисперсных систем. В задачах консолидации одной из главных целей является получение упаковки с максимально возможной плотностью. В реальных условиях, при спекании порошкового материала используются гранулы с различным распределением частиц по размерам. Данный факт связан с тем, что частицы, имеющие одинаковый размер, не поддаются качественному процессу компактирования. Использование такого порошкового материала нецелесообразно, так как при спекании порошка с частицами, имеющими одинаковый, либо узкий размерный диапазон, заготовка имела бы большое количество пор, которые образовались бы вследствие пустот при соприкосновении таких частиц между собой. Реализация такой задачи сводилась бы, как минимум, к наличию стадии фракционирования с большим количеством повторений, что значительно повлияло бы на итоговую стоимость такого порошкового материала. Для того, чтобы определить какие именно размерности частиц и в каком объеме требуется использовать, необходимо решить задачу относительно упаковки полидисперсной системы, предполагая, что некоторый объем заполняется сферическими частицами с разными радиусами.

Основными технологическими свойствами порошков являются следующие: насыпная плотность (насыпная удельная плотность), текучесть,

компактируемость и спекаемость. Под текучестью понимают способность порошка заполнять форму. Исследования, проведенные в работах [109-112], показали, что размер наночастиц, тип и пропорции смеси оказывают определенное влияние на характеристики композитов. Наночастицы склонны к агломерации за счет сил Ван-дер-Ваальса и электростатического действия, что значительно снижает текучесть. В работе [113] были оценены такие параметры, как прессуемость, механические и микроструктурные свойства строительного раствора, содержащего четыре вида наночастиц: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZnO , представленных на рисунке 14.

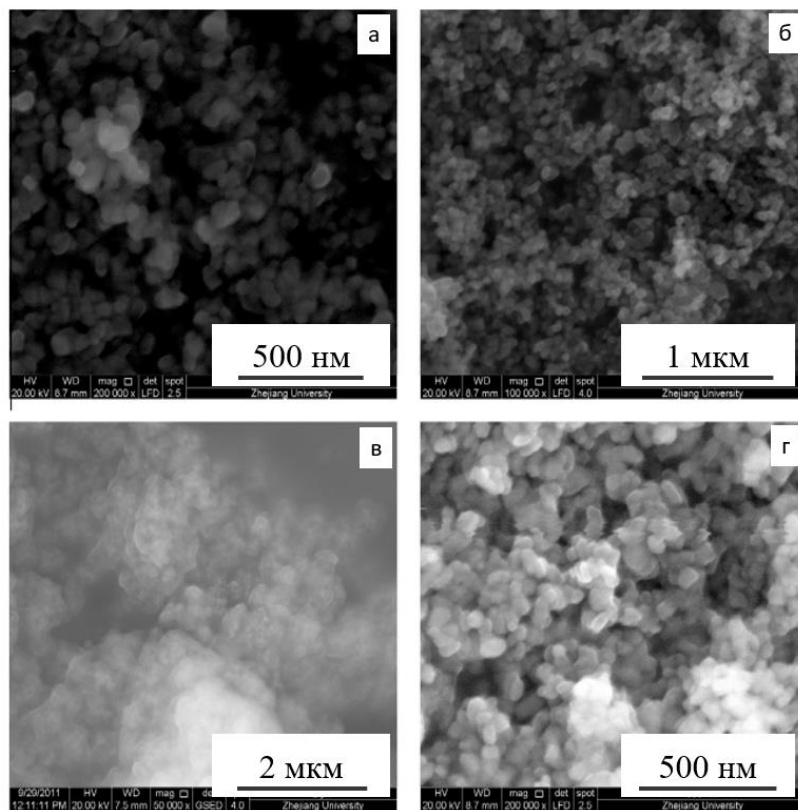


Рисунок 14 – РЭМ-микрофотографии частиц SiO_2 (а), TiO_2 (б), Al_2O_3 (в) и ZnO (г).

Установлено, что избыточное количество наночастиц приводило к их агломерации и снижению текучести. Кроме того, оптимальное содержание наночастиц для вяжущих материалов зависит от среднего размера частиц. С разным количеством наночастиц строительный раствор показал разные рабочие характеристики. Текучесть контрольного образца цементного раствора без наночастиц составляла 280 мм. Добавление наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 значительно снизило текучесть строительного раствора – полученные композиты обладали

высокой водопоглощающей способностью, что было обусловлено большой удельной поверхностью наночастиц. По сравнению с SiO_2 и Al_2O_3 , добавка наночастиц TiO_2 и ZnO мало влияет на текучесть раствора из-за меньшей удельной поверхности. Результаты текучести смесей показаны на рисунке 15.

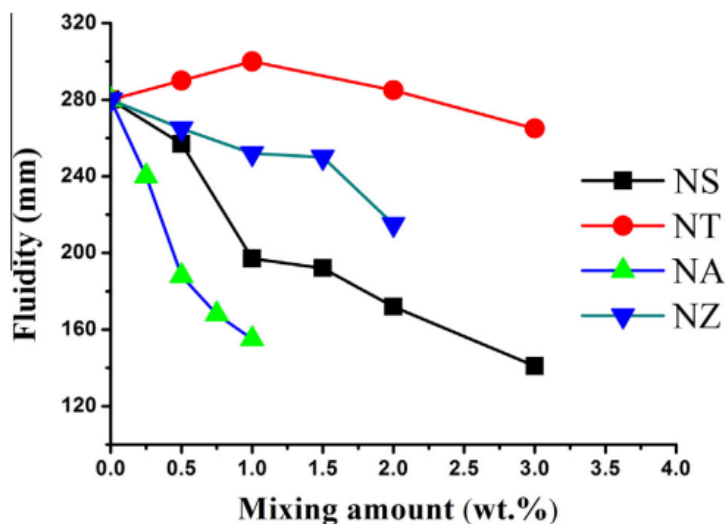


Рисунок 15 – Результаты текучести раствора с различными наночастицами, где: NA - Al_2O_3 , NS - SiO_2 , NT - TiO_2 , NZ – ZnO .

Избыточное количество наночастиц приводило к агломерации и снижению текучести. В работе [113] указано, что TiO_2 и ZnO мало влияют на текучесть раствора из-за их более низкой удельной площади поверхности. Таким образом, химический состав нанопорошка также требует тщательного подбора. Авторы в работе [114] проводили измерения плотности крупнокристаллических и тонкодисперсных порошков Ag_2S и Ag с помощью пикнометрии, где установили, что пикнометрическая плотность порошков уменьшалась при уменьшении среднего размера частиц и увеличении площади удельной поверхности порошков.

Согласно литературным данным, увеличение концентрации нанодобавок способно снижать текучесть материала вследствие роста межчастичного трения. Это указывает на то, что необходимо проводить тщательный подбор фракции.

Форма частиц также оказывает влияние на компактируемость – правильная сферическая форма является наиболее предпочтительной, так как оскольчатые частицы приводят к ухудшению текучести, и, как следствие, снижению

компактируемости порошковой смеси. На насыпную плотность концентрация наночастиц не оказывает существенного влияния [115].

Качество порошковой смеси на этапе производства керамики, фактически, предопределяет ее конечные физико-механические характеристики [116]. Структура и химические свойства материалов могут сильно зависеть от размера частиц, в особенности, если материал создан из нанопорошка. Взаимосвязь между поверхностной деформацией, внутренней структурой и механическими свойствами наночастиц изучена недостаточно. Авторы в работе [116] также отмечают, что на примере наночастиц CdS, CdSe и ZnS хорошо видно, как конкурирующие кинетические и термодинамические факторы во время синтеза влияют на структуру конечного материала. Например, при синтезе наночастиц ZnS как кинетика зародышеобразования, так и взаимодействие поверхности с частицей, которая находится в связанном состоянии с акцептором, могут определять, будет ли получена стабильная объемная фаза с кубической структурой, метастабильная объемная фаза с гексагональной структурой или политипная структура со смешанной фазой [117]. Компакт из бимодального нанопорошка достигал высокой плотности в сыром виде более 80% от теоретической плотности при давлении 1000 МПа без каких-либо дефектов благодаря эффективной упаковке. Это достигалось за счет заполнения межчастичного пространства наночастицами [118], что подтверждает необходимость подбора фракционного состава порошкового материала [119, 120].

При производстве керамики увеличение плотности сырья перед спеканием значительно помогает уплотнить спеченное тело и снизить температуру спекания. В свою очередь, на плотность исходного сырья влияют такие факторы, как распределение размеров частиц исходного материала, метод формования, приложенное давление, спекающая добавка [121-124]. Корректный подбор параметров на каждом этапе производства керамики позволит повысить однородность микроструктуры компактов, обеспечить их высокое оптическое пропускание и повышенные физико-механические характеристики, что позволит использовать такие компакты в промышленных масштабах [125-127].

1.4 Методы исследования характеристик наночастиц

Как известно из научной литературы, наночастицы представляют собой материалы с размерами от 1 до 100 нм, обладающие уникальными физико-химическими свойствами благодаря своему размеру, включая высокую удельную площадь поверхности и высокую поверхностную энергию [128-130]. Такие частицы могут состоять из различных химических соединений и принимать различную морфологию, например, сферы, цилиндры или трубки. Физические параметры наноматериалов (размер, форма, поверхность и др.) определяют их свойства, а также область применения [131]. Несмотря на впечатляющий технологический прогресс и разнообразие получаемых наноматериалов, по-прежнему существуют проблемы в части разработки более быстрых и точных методов их характеристики. Всесторонняя характеристика наночастиц критически важна не только для получения полной картины самого наноматериала, но и для установления взаимосвязей между его структурой и свойствами.

Характеристика наноматериалов представляет собой сложную задачу из-за присущих им размеров. Как правило, для изучения морфологии наноматериалов используется несколько методов, например, сочетание АСМ (атомно-силовой микроскопии), ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии), РЭМ (растровой электронной микроскопии) и других методов.

1.4.1 Методы исследования формы и размеров частиц

Как уже было отмечено выше, форма и размер частиц являются основными характеристиками, влияющими на качество получаемой керамики оптического качества. Традиционно, для контроля размеров и формы частиц используется растровый электронный микроскоп – это прибор, позволяющий наблюдать морфологию материалов в наномасштабе. При этом, данные с РЭМ не дают информацию о внутренней структуре частицы. Растровая электронная микроскопия предоставляет информацию о морфологии поверхности

(шероховатости, гладкости), форме и размере. Несмотря на ряд преимуществ по сравнению с другими методами, можно отметить некоторые ограничения. Во-первых, для получения качественных изображений требуется проводящий образец. При сканировании непроводящих материалов (изоляторов) происходит накопление поверхностного заряда (эффект зарядки), что сильно искажает получаемые изображения. Для решения этой проблемы на такие образцы наносят тонкое проводящее покрытие, однако наличие этого слоя может маскировать исходную топологию поверхности наноматериалов.

Помимо растровой электронной микроскопии, для контроля размеров и формы частиц также используется просвечивающая электронная микроскопия. ПЭМ, особенно высокоразрешающая микроскопия (ВРПЭМ), является мощным инструментом визуализации для характеристики наноматериалов, поскольку обеспечивает визуализацию размера, формы, однородности и структуры кристаллической решетки. Основой просвечивающего электронного микроскопа является создание изображения с помощью прошедшего через тонкий образец электронного пучка. Изменяя ускоряющее напряжение до 100 кВ, электронная пушка, установленная в верхней части просвечивающего электронного микроскопа, создает электронный пучок, который перемещается по вакуумной трубке и способствует формированию изображения. Прошедшие через слой образца электроны попадают на флуоресцентный экран в основании микроскопа. Во-первых, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) обладает большим разрешением и увеличением по сравнению с растровым электронным микроскопом (РЭМ), что критически важно для изучения наноматериалов. Во-вторых, ПЭМ также оснащен ЭДС-детектором, который используется для получения информации об элементарном составе образца. Также просвечивающий электронный микроскоп, работающий при более низких значениях напряжения, не повреждает образец, как это делает РЭМ [132].

Метод динамического рассеяния света (DLS) относится к неразрушающему методу измерения размера наночастиц в жидкости путем анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света, вызванных броуновским движением частиц.

Лазерный луч пропускается через суспензию, и скорость движения частиц, обратно пропорциональная размеру, используется для расчета гидродинамического радиуса и распределения частиц по размерам. Динамическое рассеяние света широко используемый метод определения размера частиц и дзета-потенциала [133]. При этом, для исследования размеров наночастиц данный метод является очень чувствительным и требует тщательной подготовки пробы, часто многоэтапной (подбор раствора, разбиение агломератов и пр.). Высокая неточность метода связана с ошибками при измерении размера частиц, агрегирующих в растворе. Метод динамического рассеянного света, в отличие от микроскопии, не позволяет измерить размер отдельных частиц в составе агрегатов. Поэтому очень часто в таких случаях размеры гидродинамического радиуса, определяемые методом DLS, в десятки раз превышают размеры частиц, определяемые методом ПЭМ [134]. В связи с вышесказанным, в данной работе метод DLS не был использован для характеристики формы и размеров, преимущество было отдано растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

1.4.2 Методы исследования фазового и химического состава наночастиц

Одним из наиболее распространённых методов исследования фазового и химического состава порошковых материалов является рентгеновская дифракция. Анализ материалов методом порошковой рентгеновской дифракции даёт важную информацию, дополняющую данные различных микроскопических и спектроскопических методов, такую как идентификация фаз, чистота образца, размер кристаллитов и, в некоторых случаях, морфология. Поскольку это метод объёмного анализа, предоставляемую им информацию можно сопоставить с данными микроскопии, чтобы проверить, являются ли микроскопические наблюдения за небольшим количеством частиц репрезентативными для большей части образца. Высокая информативность рентгеноструктурного анализа не всегда реализуется в полной мере при изучении наноматериалов: дифракционные данные зачастую используются фрагментарно или интерпретируются с ошибками из-за

специфики наноразмерных объектов. В основе метода рентгеновской дифракции лежит анализ углов рассеяния и интенсивности рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллической решетке исследуемого материала. Атомные плоскости внутри кристалла действуют как трёхмерная решётка, рассеивая рентгеновские лучи в определённых направлениях. Это рассеяние создаёт уникальную дифракционную картину, состоящую из интенсивных пятен, известных как пятна дифракции Брэгга. Дифракционная картина предоставляет важную структурную информацию о симметрии, ориентации и фазе материала. Рентгеновская дифрактограмма представляет собой зависимость интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей от угла дифракции 2θ . Каждый пик соответствует определённому набору кристаллографических плоскостей, что позволяет исследователям определять структуру кристалла и его фазовый состав, сравнивая полученную дифрактограмму с информацией из различных баз данных (например, «Международная база данных кристаллографических дифракционных данных (ICDD)»). Помимо идентификации фаз, рентгеновская дифракция позволяет измерять параметры решетки и обнаруживать дефекты кристаллов, включая деформацию, дислокации и дефекты упаковки. Эти данные важны для анализа структурных свойств кристаллических материалов, что делает рентгеновскую дифракцию широко используемым инструментом в науке о наноматериалах.

Точные и надёжные данные рентгеновской дифракции требуют строгого контроля условий эксперимента. Такие факторы, как подготовка образцов, температура и калибровка прибора, должны быть тщательно учтены. Наноматериалы, часто размером менее 100 нм, дают широкие дифракционные пики, которые могут привести к потере интенсивности, что затрудняет их обнаружение и анализ [135, 136]. Несмотря на эти трудности, рентгеновская дифракция остаётся одним из самых востребованных и информативных методов для исследования нанопорошков. Для более полного анализа её часто комбинируют с другими методами, такими как электронная микроскопия (ПЭМ/РЭМ). Для исследования фазового состава материала также может быть

применена спектроскопия комбинационного рассеяния, тогда как рентгеновская дифракция лучше подходит для определения кристаллической структуры и дальнего порядка, предоставляя информацию о параметрах элементарной ячейки, симметрии кристалла. Рамановская спектроскопия более чувствительна к молекулярной структуре и локальному химическому окружению, позволяя идентифицировать колебательные моды. Такой метод особенно полезен для аморфных материалов или образцов с низкой кристаллическостью [137].

1.5 Выводы по главе и постановка задач исследования

Результаты анализа влияния параметров лазерного воздействия на получаемые наночастицы выявили следующее. На данный момент не разработано полноценных методик синтеза наноматериалов халькогенидов с управляемой дисперсностью. Вопрос совокупного вклада условий абляции, таких как давление газа, плотность мощности лазерного излучения, скорость перемещения луча по поверхности, механизм удаления аблированных частиц, до настоящего времени изучен слабо, что не позволяет оперативно подобрать оптимальные параметры синтеза частиц. Необходимо разработать методику, которая учитывала бы вклад всех перечисленных параметров синтеза и позволяла бы прогнозировать возможное изменение фракционного состава нанопорошков и их фазовое состояние. На основании вышесказанного сформулированы основные задачи диссертационного исследования, заключающиеся в следующем:

1. Разработка методики получения образцов наноматериалов сульфида цинка, которая учитывала бы основные физические процессы фемтосекундной лазерной абляции. Метод должен позволять управлять дисперсностью синтезированных наночастиц, обеспечивать их высокую химическую чистоту.

2. Разработка методов характеристики полученных частиц сульфида цинка, включающих исследование их формы, размеров, химического состава и фазового состояния. Методы должны включать в себя использование растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного

анализа, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Характеризация должна обеспечивать возможность измерения размеров частиц, размеров кристаллитов для исследования их соответствия и точности анализа. Рентгеноструктурный анализ должен обеспечивать получение данных о фазовом состоянии синтезированных наноматериалов.

3. Синтез сферических наночастиц ZnS с управляемой дисперсностью. На основании проведенных экспериментов по синтезу и выполненной характеристике аблированных наночастиц ZnS необходимо установить роль физических процессов, определяющих свойства наночастиц. Выделить доминирующие механизмы, управление которыми позволяет эффективно и воспроизводимо изменять свойства получаемых сферических наночастиц.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

2.1 Используемое оборудование для синтеза частиц и материалы

Оборудование и материалы, которые описаны и продемонстрированы в данном разделе, необходимы для достижения цели диссертационной работы, а именно для проведения серии экспериментов в целях исследования влияния условий получения сферических наночастиц сульфида цинка заданных размеров при лазерной абляции и их характеристики.

В качестве основного оборудования была использована фемтосекундная лазерная система ТЕТА-10, фотография которой представлена на рисунке 16.

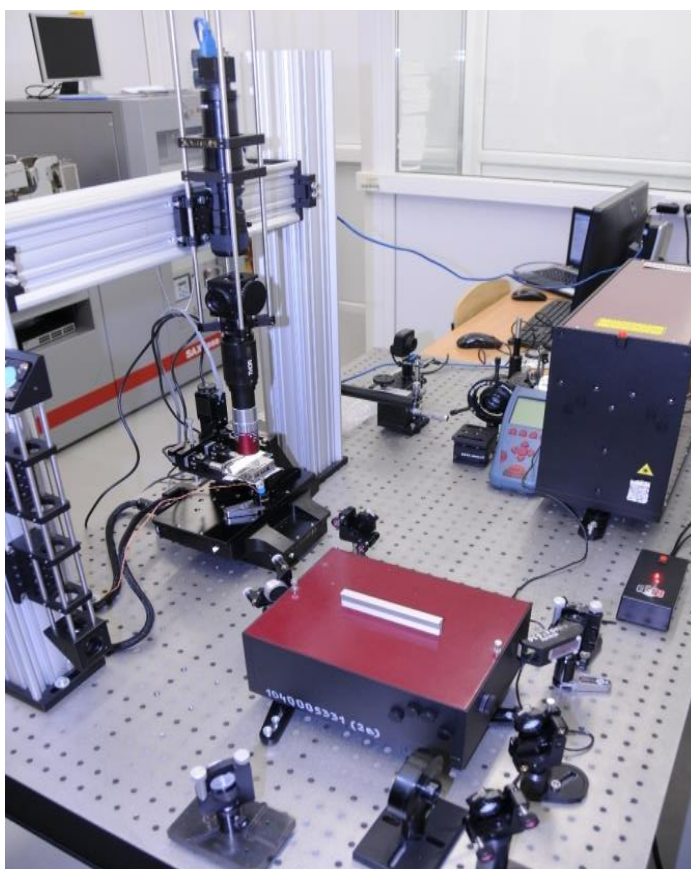


Рисунок 16 – Фотография лазерной установки ТЕТА-10

Система на иттербии построена на принципе усиления chirпированных импульсов и включает в себя волоконный задающий генератор фемтосекундных импульсов, волоконный стретчер, изолятор Фарадея, регенеративный усилитель с диодной накачкой, дополнительную ячейку Поккельса и компрессор импульсов. Все компоненты лазерной системы интегрированы в единый термостабилизированный корпус, что обеспечивает устойчивый режим работы и надежную эксплуатацию. Дополнительная ячейка Поккельса позволяет понижать частоту следования импульсов до заданного значения, мгновенно включать/выключать излучение на выходе лазерной системы с помощью внешнего сигнала, а также формировать цуги излучения с заданным числом лазерных импульсов. Лазерная система может комплектоваться блоком преобразования излучения во вторую, третью или четвертую гармоники, оптическим параметрическим усилителем серии PARUS (320-9000 нм), капиллярным компрессором Compulse-1030 (50%), системой стабилизации фазы огибающей импульса, системой частотной привязки.

Перемещение лазерного луча осуществлялось при помощи гальваносканатора. Фокусное расстояние линзы 200 мм. Диаметр пучка в фокальной плоскости составлял 67 мкм.

Для отработки методик проводимых экспериментальных работ и юстировки оптических схем в качестве мишеней использованы образцы из нержавеющей стали AISI 304 и оксида алюминия Al_2O_3 . В качестве распыляемого материала образца использован CVD-ZnS, который представлял собой объемный образец, изготовленный методом осаждения из газовой фазы (далее – CVD метод), где в качестве газовой среды был использован H_2S и пары Zn. На выходе получался химически чистый поликристалл сульфида цинка с различной кристаллической структурой, которая менялась от стороны, соответствующей началу роста кристалла, к противоположной стороне.

В качестве буферного газа использовался аргон. Для исследования влияния давления буферного газа на результат абляции ZnS его значения варьировались в диапазоне от 1 до 25 бар. При этом, результаты, полученные при атмосферном

давлении, обладали низкой воспроизводимостью, низкая плотность среды приводила к обильному выбросу брызг, на поверхности присутствовали выраженные следы плавления материала. Производительность синтеза сферических частиц крайне низкая. Повышение давления более 20 бар не приводило к значительным изменениям регистрируемых результатов абляции (производительность, размер частиц, ширина фракции), но значительно усложняло требования к рабочему сосуду и газовой магистрали. На основании вышесказанного, основной диапазон давления газа, приводящий к результатам с высокой степенью воспроизводимости, ценным в научном и академическом плане, составил 5-20 бар.

Эксперименты проводились с использованием разработанного сосуда, эскиз которого с указанием узлов представлен на рисунке 17.

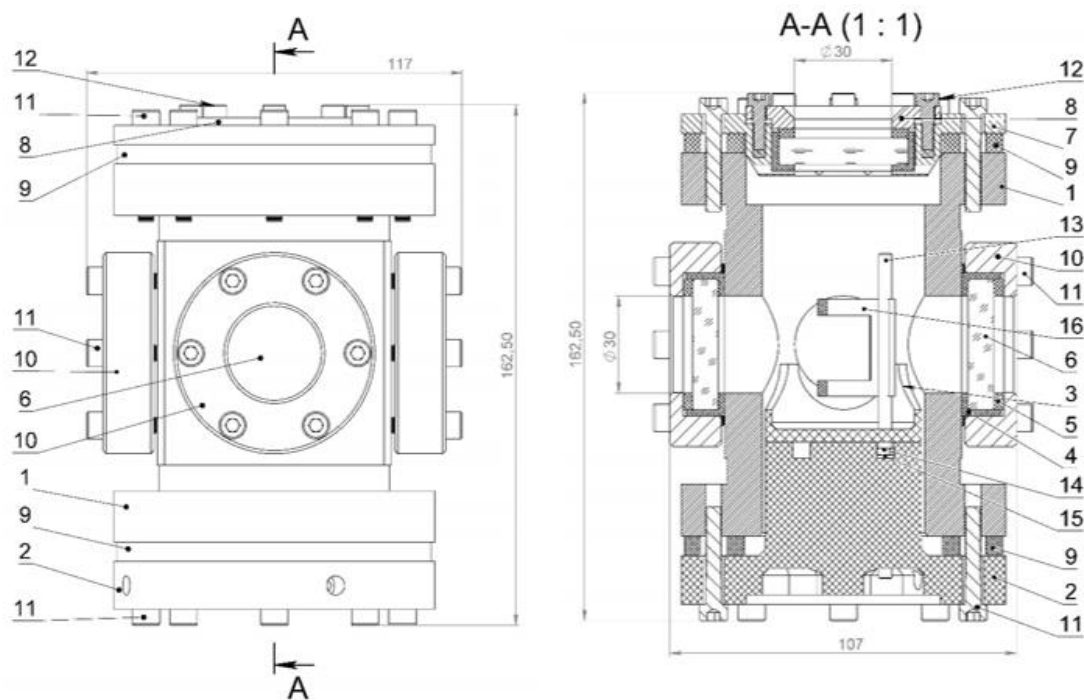


Рисунок 17 – Чертеж устройства для синтеза и сбора нанопорошкового материала.

На рисунке 17 приняты следующие обозначения: корпус сосуда (1), основание сосуда с высоковольтными вводами (2), лоток для сбора нанопорошка (3), фторопластовая гильза для окна (4), фторопластовый уплотнитель окна (5), окно (6), проем окна крышки сосуда (7), крышка сосуда (8), фторопластовая прокладка корпуса сосуда (9), крышка бокового окна (10), болт с внутренним

шестигранником M5x30 (11), болт с внутренним шестигранником M4x16 (12), шайба широкая M4 (13), гайка M4 (14), бронзовая шпилька M4x100, играющая роль высоковольтного электрода (15), с электроизоляционным основанием (16).

В качестве аналитического оборудования были использованы следующие:

1. Растровый электронный микроскоп с полевой эмиссией JSM-7401F. Данный прибор предназначен для изучения поверхности наноразмерных объектов и структур с пониженным ускоряющим напряжением, в режиме торможения основного пучка. Необходим для осуществления качественной оценки наночастиц (форма частиц, наличие/отсутствие агломератов), а также количественной оценки (измерение размеров частиц/агломератов).

2. Сканирующий электронный микроскоп Quanta 200-3D, необходимый для измерений линейных размеров элементов топологии микрорельефа поверхности твердотельных материалов. Увеличение до 240000x, разрешение до 3 нм. Микроскоп может работать в режимах низкого, среднего и высокого вакуума, а также в режиме исследования электронным или ионным пучком.

3. Для рентгеноструктурного анализа использовался рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, который позволял измерить зависимость интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных порошкообразными образцами, от угла дифракции 2θ . Полученные результаты рентгеноструктурного анализа позволяют осуществить количественную и качественную оценку размеров наночастиц и наличие/отсутствие кристаллической фазы. Для качественного анализа использовался банк данных порошковых рентгенограмм PDF-2 органических и неорганических соединений.

4. Оптический микроскоп RAZTEK, использует высококонтрастные планахроматические объективы со следующим увеличением: 4x; 10x; 40x; 100x.

5. Для регистрации изображений использовалась цифровая видеокамера ZWO ASI178MC (интерфейс USB 3.0) с матрицей 6,4 мегапикселя, разрешением 3096x2080 и физическим размером пикселя 2,4 мкм. Она необходима для осуществления наблюдения физических процессов на поверхности образца/внутри реакционной камеры в режиме реального времени.

6. Весы аналитические OHAUS ADVENTUR CRAR, цена деления 0,1 мг. Необходимы для осуществления взвешивания проб с порошковым материалом для исследования количества удаленной массы образца после обработки.

Обработка результатов экспериментов проводилась с использованием следующего программного обеспечения:

1. Microsoft Excel, который позволял обрабатывать большие массивы числовых данных и строить графики зависимости и гистограммы распределения. Данное программное обеспечение позволяло вести учет полученных данных, с подробным описанием получаемых проб и расчетом удаленной массы материала.

2. Origin Pro – специализированное программное обеспечение для обработки экспериментальных данных и подготовки графических материалов. Использован для построения различных типов графиков.

3. Matlab – высокоуровневый интерпретируемый язык программирования с пакетом прикладных программ и интегрированной средой для разработки, выполнения инженерных и математических расчетов, работы с матричными базами данных, визуализации. Необходим для построения графиков и гистограмм распределения частиц по размерам.

4. Altami Studio – программа предназначена для захвата, исследования и обработки изображений. Необходима для анализа размеров частиц. Разметка частиц на изображениях производится вручную, выбирается не менее 10 изображений, на которых должно быть отчетливо видно не менее 20 частиц. После ручного выделения частиц, программа автоматизировано вычисляет диаметр/радиус каждой выделенной области.

5. TOPAS 4.2 – программное обеспечение для количественного фазового анализа, анализа микроструктуры и кристаллической структуры.

6. DIFFRAC.EVA – программное обеспечение для анализа данных рентгеновской дифракции, которое входит в состав пакета программного обеспечения для рентгеновских дифрактометров. ПО используется для качественного и количественного фазового анализа порошковых образцов, а также для работы с базами данных, таких как PDF-2, PDF-4.

Описанные в данном разделе оборудование и образцы были использованы при проведении экспериментальных работ. Более подробное описание их применения в каждом эксперименте представлено в разделе ниже.

2.2 Разработка методики проведения экспериментов

Методики для проведения экспериментов разработаны в соответствии с ГОСТ 19.301-79 «Единая система программной документации. Программа и методика испытаний. Требования к содержанию и оформлению». Объектом испытаний являлся объемный образец CVD ZnS. В случае невозможности использования данной формы, возможно использование круглого образца. К испытуемым образцам предъявлялись следующие требования: химическая чистота исходного материала более 99,9%; поверхность образца должна быть ровной, гладкой, не иметь раковин, трещин и других дефектов; поверхности и края образцов не должны иметь царапин и иных дефектов. Соответствие требованиям проверялось путем визуального осмотра, а также с помощью средств измерений.

В ходе исследований был проведен входной контроль образцов по геометрическим размерам, а также внешнему виду и массе. Перед экспериментальными работами образец был промаркирован таким образом, чтобы метки не влияли на результаты экспериментов, но в то же время позволяли однозначно определить положение образца.

Результаты экспериментов записывались в журнал испытаний. Методики для каждой серии экспериментов описаны в соответствующих подразделах.

2.2.1 Методика анализа влияния стратегии сканирования лазерного луча

Для исследования влияния характера перемещения лазерного луча на процесс абляции была предварительно подобрана стратегия сканирования. В рамках эксперимента варьировалась скорость перемещения лазерного луча по поверхности образца, а также осуществлялось облучение в режиме неподвижного

воздействия.

В качестве исследуемого материала использовалась пластина из оксида алюминия (Al_2O_3) размерами 10×15 мм. Перед обработкой поверхность образца была тщательно очищена путем удаления возможных загрязнений для обеспечения воспроизводимости результатов.

Область обработки имела размеры 2×2 мм. Скорость сканирования варьировалась в диапазоне от 4 до 1000 мм/с (рисунок 18). Дополнительно проводились эксперименты в режиме «точечного» воздействия (без перемещения луча) для сравнения с результатами при сканировании.

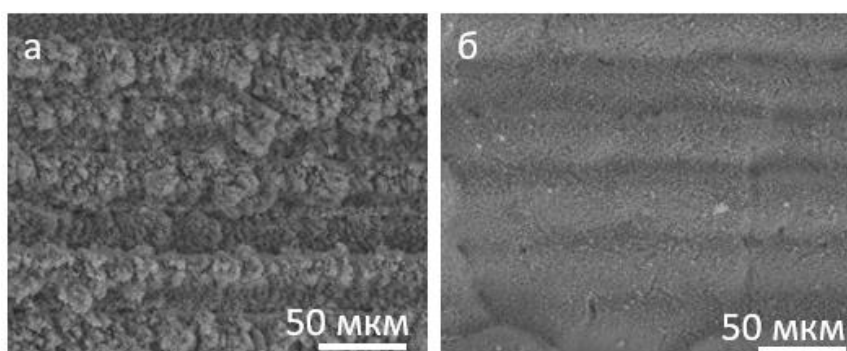


Рисунок 18 – Фотографии поверхности образца Al_2O_3 после обработки лазерным излучением со скоростью перемещения: а – 4 мм/с, б – 1000 мм/с.

Скорость перемещения лазерного луча определяла величину теплового вклада в процесс лазерной абляции. При снижении скорости (то есть увеличении погонной энергии воздействия на единицу площади) плотность энергии возрастала, что при превышении порогового значения приводило к образованию ванны расплава в зоне лазерного воздействия. Подобное состояние поверхности при лазерной абляции способствует получению неконтролируемой по размерам фракции, содержащей брызги обрабатываемого материала. В процессе охлаждения наблюдалось формирование осколков в пробах, получаемых наночастиц.

Во время лазерного воздействия влияние теплового вклада в область обработки регистрировалось при помощи тепловизионной камеры НТІ НТ-А1. На основании результатов измерения степени нагрева (температуры поверхности) были построены графики зависимости интегральной температуры нагрева от

количества импульсов (рисунок 19).

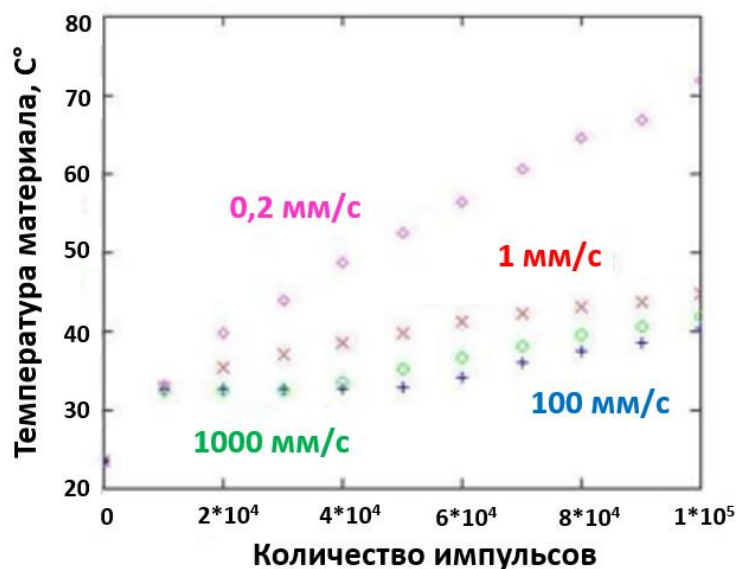


Рисунок 19 – Зависимость температуры нагрева от количества импульсов при сканировании лазерным лучом со средней мощностью излучения 1 Вт.

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют о том, что величина суммарного теплового вклада в область лазерного воздействия оказывает прямое влияние как на производительность лазерной абляции, так и на морфологию синтезируемых наночастиц. Установлено доминирующее влияние тепловых процессов на дисперсность и размер получаемых частиц, что так же подтверждено в литературных источниках. Минимизация тепловых процессов достигается при скоростях не менее 1000 мм/с. Снижение (устранение) процессов плавления, регистрируемых на обрабатываемой поверхности при абляционной обработке, позволяет эффективнее дифференцировать процессы, влияющие на сборку, консолидацию и агрегацию наночастиц, исключая изменение начальной температуры обрабатываемой поверхности.

2.2.2 Методика исследования влияния плотности мощности на продукты абляции сульфида цинка

Целью проведения эксперимента являлось исследование влияния плотности мощности лазерного фемтосекундного излучения на свойства продуктов абляции

сульфида цинка. Изменение плотности мощности лазерного излучения достигалось путем изменения положения поверхности облучаемого образца относительно фокальной плоскости. Стенд для проведения исследований представлен на рисунке 20. На поверхность платформы вертикального перемещения устанавливался реакционный сосуд, представленный на рисунке 17.

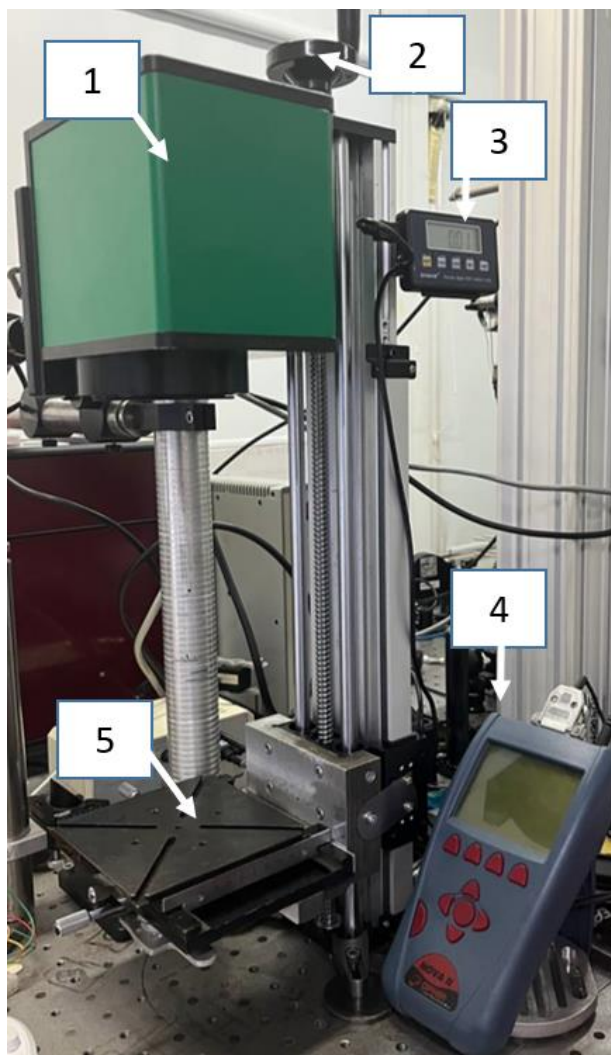


Рисунок 20 – Стенд для проведения исследований с возможностью изменения положения фокальной плоскости относительно поверхности образца.

На рисунке 20 приняты следующие обозначения: 1 – гальваносканатор, 2 – моторизованная система перемещения по оси Z, 3 – цифровое табло, где указаны значения перемещения в мм, 4 – измеритель мощности, 5 – стол для установки реакционного сосуда. Стенд позволял перемещаться по оси Z с минимальным шагом 0,01 мм, вследствие происходило изменение размеров пятна лазерного

излучения, падающего на поверхность образца, что позволяло варьировать параметр плотности мощности излучения. Более подробные данные относительно измерений диаметра лазерного пучка и соответствующей ему плотности мощности представлены в разделе 3.1.2 настоящей работы. Шаг перемещения образца по оси Z в серии экспериментов был равен 1 мм, что связано с достаточным изменением плотности мощности для наблюдения наиболее выраженных изменений в области обработки материала и минимизации погрешности при перемещении образца. Плотность энергии лазерного излучения менялась от $0,32 \text{ Дж/см}^2$ до $3,4 \text{ Дж/см}^2$, что позволяло оценить эффективность выброса наночастиц, влияние данного параметра на химический и фазовый состав, морфологию поверхности наночастиц. Плотность энергии излучения $0,32 \text{ Дж/см}^2$ являлась пороговым значением, ниже которого процесс абляции не наблюдался.

Получение данных о влиянии положения фокальной плоскости относительно поверхности образца (измерение удаленной массы, характеристика продуктов абляции), накопление данной информации и ее последующее использование необходимо осуществлять согласно последовательности операций, описанных ниже:

1. В программе для управления гальваносканатором выбрана оптимальная область обработки 16 на 16 мм. Плотность заполнения области воздействия лазерного излучения составляла 100 линий на 1 мм, скорость перемещения луча равна 1000 мм/с. Входная мощность излучения не менялась и составляла 560 мВт.

2. Осуществлено взвешивание образца ZnS до начала процесса абляции. Данные заносились в журнал измерений.

3. Образец устанавливался в сосуд между пластинами с электродами, после чего крышка сосуда плотно закрывалась и включалась подача аргона. Строго осуществлялся контроль протока газа и устанавливалась скорость расхода газа 1 л/мин. Одновременно был включен источник высокого напряжения.

4. На поверхности образца выбрана область обработки по центру. Положение, соответствующее минимальному размеру пятна (диаметр лазерного

пучка порядка 70 мкм), устанавливалось на стенде в качестве нулевой точки отсчета перемещения, относительно которой будет проведено последующее сканирование по горизонтальной оси.

5. Время обработки составляло 1 час 15 минут, выбиралось исходя из возможности синтеза минимальной массы пробы, позволяющей исследовать ее физико-химические свойства.

6. Шаг по вертикальной оси составлял 1 мм, перемещение осуществлялось при помощи ручки, отмеченной цифрой 2 на рисунке 20.

7. После проведения одной итерации по синтезу пробы наночастиц сульфида цинка источник высокого напряжения был отключён и остановлена подача газа. С электродов осуществлялся сбор осажденного аблированного материала. Образец ZnS очищался от осажденного порошка и взвешивался на аналитических весах. Данные заносились в журнал измерений.

Дальнейший анализ полученных данных и порошкового материала осуществлялся при помощи соответствующего аналитического оборудования и программного обеспечения, представленного в разделе 2.1 настоящей работы.

В ходе эксперимента по определению влияния плотности мощности лазерного излучения на характеристики сульфида цинка было получено несколько десятков проб. Пробы осаждались на пластины из нержавеющей стали под действием электростатического поля. После каждого цикла осуществлялся сбор порошка в пробирку. Фотографии некоторых полученных проб представлены на рисунке 21.

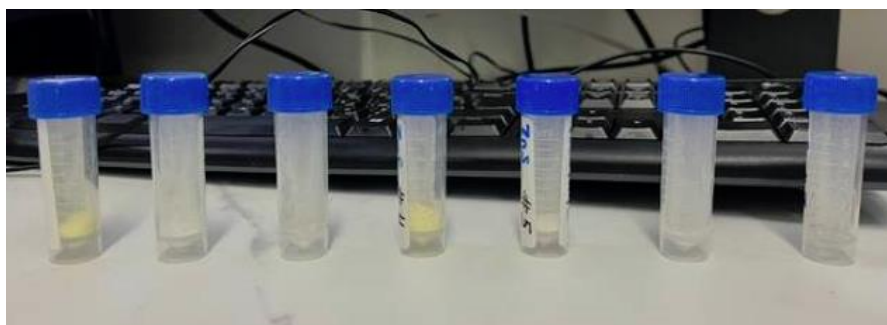


Рисунок 21 – Фотографии проб наночастиц ZnS

Была получена зависимость количества удаляемого материала от положения

фокуса лазерного луча, что графически представлено на рисунке 22. Исследование эффективности выхода материала проводилось на основании данных с весов марки OHAUS ADVENTUR CRAR, погрешность которых не превышала 1%. Осуществлялось взвешивание образца до и после обработки. Помимо этого, взвешивалась также каждая полученная проба порошка, что позволило оценить величину потерь порошка при его сборе из сосуда. В процессе получения проб мощность излучения была постоянным параметром и составляла 0,5 Вт (изменение мощности лазерного излучения в процессе абляции не превышало 0,5%). Сбор продуктов абляции выполнялся электрофильтром. Напряженность электрического поля составляла 0,05 кВ/см.

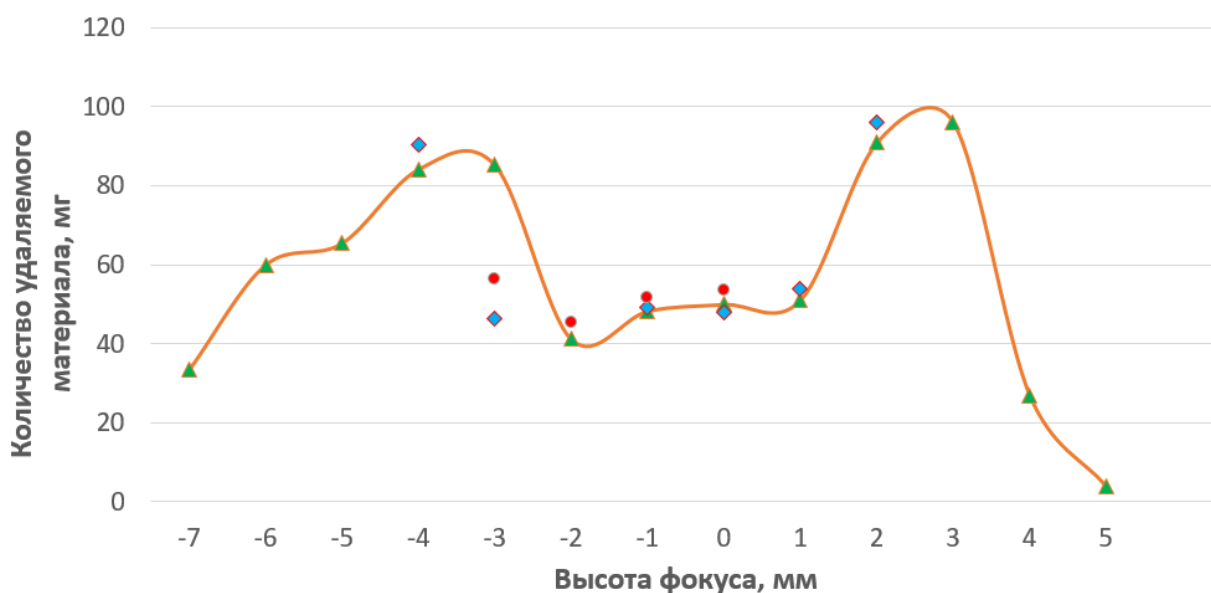


Рисунок 22 – Зависимость удаляемой массы от положения фокуса лазерного луча при абляции сульфида цинка.

Наиболее эффективный режим абляции наблюдался при смещении фокальной плоскости на ± 3 мм относительно поверхности образца.

2.2.3 Методика исследования влияния давления буферного газа на продукты абляции сульфида цинка

Цель проведения эксперимента состояла в исследовании влияния давления

буферного инертного газа на результат абляции ZnS. Эксперимент был проведен в реакционной камере, обеспечивающей полную герметизацию. В качестве инертной среды использовался аргон. Крепление пластин, на которые осуществляется сбор наночастиц, полностью исключало их перемещение во время проведения экспериментов.

1. В программе для управления гальваносканатором была выбрана оптимальная область обработки относительно размеров образца – 16 на 16 мм. Плотность заполнения обрабатываемой поверхности составляла 100 линий на 1 мм, скорость перемещения луча была равна 1000 мм/с. Входная мощность излучения не менялась и составляла 560 мВт.

2. Предварительно образец был установлен в реакционную камеру между пластинами для сбора, крышка камеры закрывалась и включалась подача газа аргона. Включался источник высокого напряжения.

3. На поверхности образца была выбрана область обработки по центру. Положение фокальной плоскости относительно поверхности образца менялось дважды, первая серия экспериментов подразумевала обработку в фокусе, во второй серии экспериментов поверхность образца была на 3 мм выше фокальной плоскости.

4. При помощи манометра контролировалось необходимое значение давления в реакционной камере (от 1 до 20 Бар с шагом 2 Бара).

Проведённая серия экспериментов не включала измерение массы удаленного материала. Кроме того, для качественного анализа наночастиц методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) предпочтительно формирование на подложке тонкого, равномерно распределённого слоя частиц. Этот факт позволял сократить время обработки до 5 с.

5. После проведения одной итерации по синтезу пробы наночастиц сульфида цинка осуществлялся сброс давления с реакционной камеры, отключался источник высокого напряжения и останавливалась подача газа. После этого, кремниевые пластины извлекались из реакционной камеры и помещались в пробирку.

Дальнейший анализ порошкового материала осуществлялся при помощи ПО

и аналитического оборудования, представленных в разделе 2.1 настоящей работы.



Рисунок 23 – Схема проведения эксперимента по синтезу наночастиц ZnS:
 1 – гальваносканатор, 2 – лазерное излучение, 3 – реакционный сосуд, 4 – окно ввода излучения, 5 – кремниевые пластины для сбора материала, 6 – наночастица, 7 – образец ZnS, 8 – баллон с аргоном, 9 – расходомер газа, 10 – манометр, 11 – высоковольтный источник питания.

Фотографии полученных образцов представлены на рисунке 24. Всего было получено 2 группы проб: первая была синтезирована при абляции мишени, поверхность которой расположена в области перетяжки луча. Данная экспериментальная группа образцов соответствовала наибольшей плотности энергии. Вторая группа проб была получена при смещении поверхности образца вдоль оси z вверх на 3 мм выше фокальной плоскости, для достижения значения плотности энергии $0,92 \text{ Дж/см}^2$, что соответствовало режиму с наибольшим выходом сферических наночастиц ZnS.

Пара образцов располагалась на высоковольтных электродах, один на

положительном, второй на отрицательном, согласно схеме, представленной на рисунке 23.



Рисунок 24 – Фотография некоторых проб сульфида цинка.

На рисунке 24 пробы промаркированы следующим образом: А – 2 бар, Б – 4 бара, В – 6 бар, Г – 8 бар, Д – 10 бар, Е – 12 бар, Ж – 14 бар, З – 16 бар, И – 18 бар, К – 20 бар, Л – 1 бар, М – 2 бара, Н – 4 бара, О – 6 бар, П – 8 бар, Р – 10 бар, С – 12 бар, Т – 14 бар, У – 16 бар, Ф – 18 бар, Х – 20 бар, Ч – 20 бар (повторный). В результате синтеза и анализа продуктов абляции были получены данные о размере частиц, демонстрирующие уменьшение их среднего размера при повышении давления буферного газа. При давлении 5 бар средний размер частиц составил 62,7 нм, при давлении 10 бар – 50,4 нм, при давлении 15 бар – 43,5 нм, при давлении 20 бар – 18,3 нм. Размеры частиц представлены по измерению диаметра сфер с растрового электронного микроскопа.

2.3 Методы исследования наночастиц сульфида цинка синтезированных фемтосекундной лазерной абляцией

В работе в качестве основных измеряемых свойств рассматривались форма

частиц, размер частиц, фазовый и химический состав материала, размер кристаллитов. Для определения формы частиц использовался метод растровой электронной микроскопии. Для определения размеров частиц в работе применены два метода с целью повышения достоверности получаемых данных: метод растровой электронной микроскопии и метод измерения размеров кристаллитов на основе данных рентгеноструктурного анализа. Растровая электронная микроскопия позволяет оценить размер отдельных частиц/агломератов, в то время как данные рентгеноструктурного анализа позволяют определить размеры кристаллитов – структур с одной кристаллической решеткой. Характерный размер кристаллита либо равен, либо меньше размера частицы/агломерата. Определение фазового состава порошкового материала осуществлено с целью выявления фазы и исследования влияния лазерной абляции на ее изменение. Достоверное определение фазового состояния напрямую влияет на корректность измерения размеров кристаллитов. Химический состав материала был исследован при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

2.3.1 Методика исследования размеров частиц при помощи растровой электронной микроскопии

Исследование размеров синтезированных частиц выполнено при помощи растровой электронной микроскопии. Полученные пробы порошкового материала были осаждены на кремниевую подложку. Изображения для построения гистограмм распределения частиц по размерам подбирались таким образом, чтобы одновременно в области находилось не более 30 наночастиц. Для одной пробы наночастиц были сделаны не менее 10 изображений с четко прослеживаемыми границами. Их анализ был проведен вручную с использованием специализированного программного обеспечения для проведения измерений и анализа изображений Altami Studio. В результате было установлено влияние давления буферного газа на конечные размеры наночастиц. Повышение давления буферного газа способствовало снижению среднего размера наночастиц: при

понижении давления буферного газа средний размер частиц увеличивался.

2.3.2 Методика исследования частиц при помощи просвечивающей электронной микроскопии

В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, Thermo Fisher Scientific, США). Ускоряющее напряжение ПЭМ - 200 кВ, разрешающая способность по точкам 2,1 Å, по линиям – 1,02 Å. ПЭМ оборудован гониометрической головкой для наклона образца на углы до 40°, ПЗС-камерой для регистрации изображений 4x4 МП, приставкой энергодисперсионного анализа для определения химического состава образцов Super-X, детекторами для регистрации изображений в режимах просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), широкоугловым детектором тёмного поля для получения изображений с Z-контрастом (Fischione, США). В процессе исследования морфологии, состава и размера полученных частиц применялись различные методы электронной микроскопии: ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВРЭМ (высокоразрешающая электронная микроскопия), ПРЭМ (просвечивающая растровая электронная микроскопия), электронная дифракция, ЭРМ (энергодисперсионный микроанализ).

Образцы для исследований приготавливались методом диспергирования исходных частиц порошка в изопропиловом спирте с применением ультразвуковой обработки и последующим нанесением на медные сетки с аморфными пленками углерода. В результате были получены карты распределения элементов, построенные с помощью ЭРМ.

Целью проведения анализа при помощи просвечивающей электронной микроскопии являлось исследование структуры образцов. Также анализ ВРЭМ изображений, на которых прослеживаются одиночные частицы, позволял проводить вспомогательный анализ частиц на предмет их поли/монодисперсности при помощи быстрого преобразования Фурье – построение FFT карт. На рисунке 25 представлен общий вид агломерата частиц, синтезированных при давлении буферного газа 20 Бар. Более крупные частицы от 10 нм до 250 нм имеют

сферическую форму.

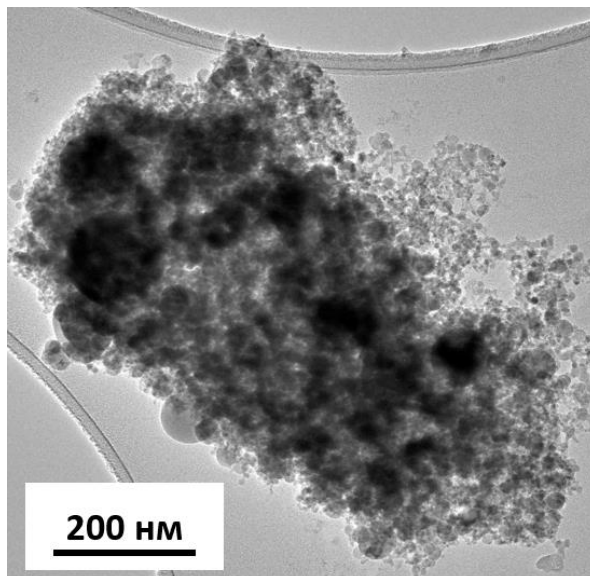


Рисунок 25 – Светлопольное ПЭМ изображение общего вида частиц, полученных при давлении 20 бар.

Также для каждого образца были сделаны ВРЭМ изображения. Для образца, синтезированного при давлении 20 бар изображение представлено на рисунке 26.

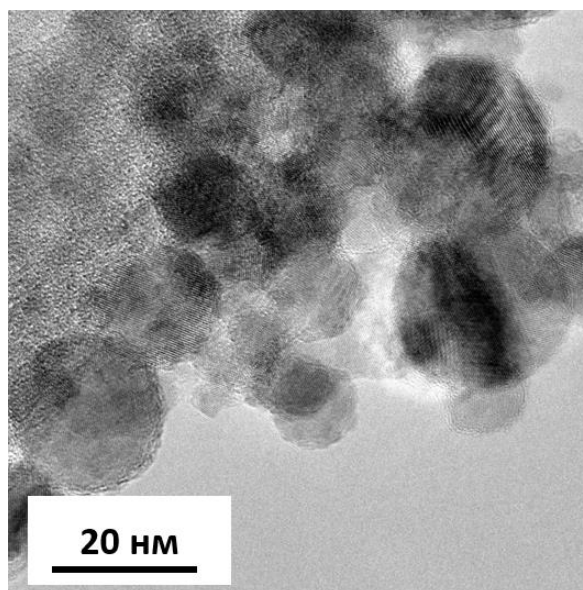


Рисунок 26 – ВРЭМ изображение частиц образца, полученного при давлении газа 20 бар.

Также были получены карты распределения химических элементов в составе наночастиц с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ), которые подтверждают равномерное распределение серы, цинка и кислорода в образце (рисунок 27).

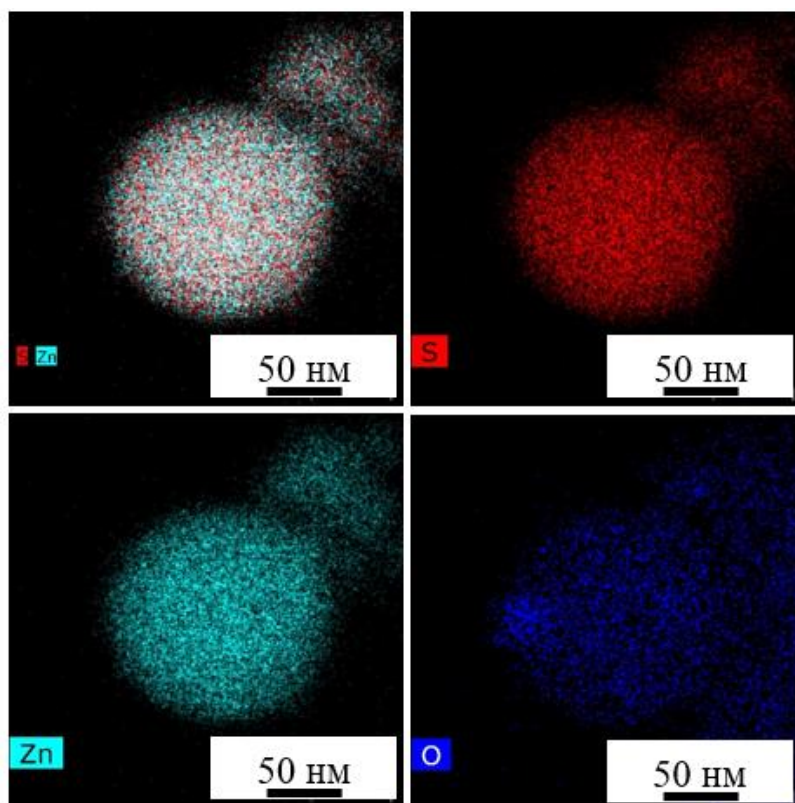


Рисунок 27 – Карты распределения химических элементов, построенные с помощью ЭРМ, для частиц, синтезированных при давлении газа 20 бар.

Для всех групп проб карты распределения элементов были аналогичны. В качестве вспомогательного метода определения фазы материала на основе данных ВРЭМ были построены карты быстрого преобразования Фурье. Быстрое преобразование Фурье (FFT) локальной области было сделано автоматизировано при помощи программного обеспечения Image J. FFT анализ представляет собой алгоритм численного вычисления дискретного преобразования Фурье (DFT), который преобразует изображение из пространственной области (реальное пространство) в частотную область (обратное пространство, или пространство волновых векторов). Для данного анализа область на изображении была выбрана таким образом, чтобы в нее попадала только одна частица. В случае попадания в область нескольких частиц, происходит наложение их кристаллических решеток, что делает невозможным корректный анализ выбранной области. После выбора необходимой области на ВРЭМ-изображении к ней применялся FFT анализ. Полученная FFT-картина анализировалась на предмет фазового состава на

основании измерения расстояния от центра до пятна и измерения угла между пятнами, что соответствует углу между кристаллографическими плоскостями. Данный анализ позволял измерить межплоскостные расстояния и дополнительно определить фазовый состав материала.

Важно отметить, что в данной работе FFT-анализ применялся только как локальный вспомогательный инструмент. Основным методом определения фазового состава служил анализ данных рентгеновской дифракции (XRD), FFT-карты использовались исключительно для дополнения и локальной верификации полученных результатов.

2.3.3 Методика исследования фазового состояния наночастиц ZnS

Фазовый состав полученного материала был исследован при помощи рентгеновского дифрактометра. После анализа каждой пробы порошкового материала полученные зависимости интенсивности рентгеновских лучей были сопоставлены с банком данных порошковых рентгенограмм органических и неорганических соединений, встроенным в программное обеспечение дифрактометра.

Исследование фазового состава материала было произведено при помощи данных рентгеноструктурного анализа с использованием специализированного программного обеспечения DIFFRAC.EVA. В программе возможен как автоматизированный, так и ручной поиск фазы материала. Для удобства можно воспользоваться химическим фильтром, который предлагает указать все возможные химические элементы, содержащиеся в пробе (рисунок 28).

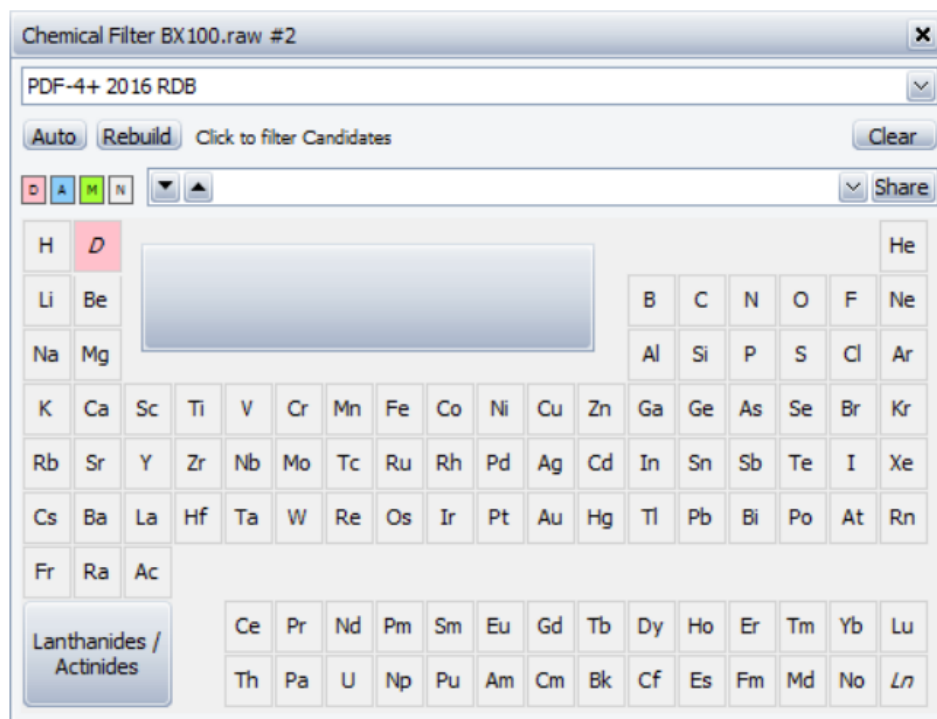


Рисунок 28 – Фильтр подключаемых химических элементов.

Цветовой код определяет «статус» каждого элемента: синий означает, что, хотя бы один элемент из выделенных должен присутствовать в результатах поиска; зелёный означает, что элемент обязателен; красный – что элементы отбрасываются (должны отсутствовать); серый означает, что элемент не проверен (присутствует или отсутствует).

Время выполнения фазового поиска зависит от объёма используемой базы данных эталонных дифрактограмм и обычно составляет несколько секунд. При верификации новой фазы-кандидата отображение ранее добавленных фаз в рабочем поле программы автоматически затемняется, тогда как текущий кандидат визуально выделяется контрастной цветовой индикацией для удобства сопоставления с экспериментальной дифрактограммой. Стоит отметить, что пользователь должен внимательно интерпретировать результаты автоматического поиска. Их точность не может быть известна заранее. На практике может потребоваться продолжить поиск с помощью интерактивного поиска/соответствия после первоначального использования автоматического поиска [138].

2.3.4 Метод измерения размеров кристаллитов на основе рентгеноструктурного анализа

Анализ образцов методом порошковой рентгеновской дифракции даёт важную информацию, дополняющую данные микроскопических и спектроскопических методов. Он позволяет осуществить не только идентификацию фаз и оценить чистоту образца, но и измерить размер кристаллитов. Важно учесть, что XRD является методом объёмного анализа, в отличие, например, от растровой электронной микроскопии.

Кристаллиты, которые могут быть измерены на основании данных XRD, представляют собой «области» с упорядоченной периодической решеткой атомов. При помощи рентгенофазного анализа (метод XRD), возможно определить размер кристаллитов в порошковом материале. Увеличение размера кристаллитов, традиционно, приводит к «сужению» дифракционных пиков, а уменьшение – к их «уширению». Уширение пиков рентгеновской дифракции происходит также при дефектах кристаллической решетки [139]. Из-за образования поликристаллических агрегатов в порошковых материалах размер кристаллита, как правило, не идентичен размеру частицы. На рисунке 29 представлено условное изображение, демонстрирующее разницу между размером конечных частиц и размером кристаллитов.

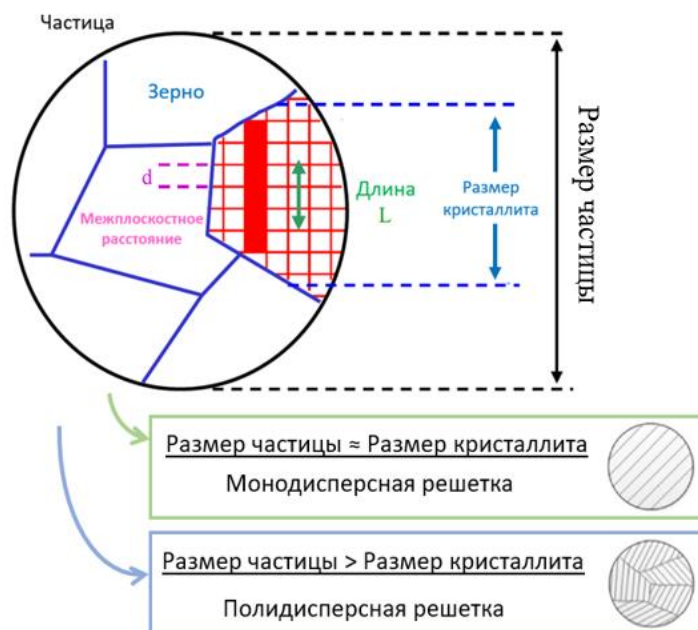


Рисунок 29 – Изображение, демонстрирующее разницу между размером конечных частиц и размером кристаллитов.

Достаточно распространенным является метод определения размера кристаллитов методом XRD на основе анализа уширения пиков на рентгенограмме путем ручного подсчета. Для количественной оценки используется формула Шеррера (1), которая связывает полуширину пика с длиной волны рентгеновского излучения, углом Брэгга и размером кристаллита:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta'} \quad (1)$$

где K – постоянная Шеррера (коэффициент формы частиц), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина линии на половине максимума (FWHM), Θ – брэгговский угол. Стоит отметить, что несмотря на приобретенную распространённость, данный метод в классическом виде не демонстрирует высокой точности в отношении исследования частиц менее 100 нм. Прежде всего, это связано с тем, что он относит все уширения пиков исключительно размеру кристаллита, пренебрегая вкладом других факторов, таких как деформация решетки, инструментальное уширение и дефекты кристалла [140]. В настоящей работе для расчета размера кристаллитов было выбрано специализированное

программное обеспечение TOPAS, которое позволяет проводить обработку данных порошковых рентгенограмм, полученных на дифрактометрах. В том числе, программа позволяет автоматизировано рассчитать размеры кристаллитов в порошковой пробе. Данное программное обеспечение является намного более точным инструментом, так как в его основе лежит расчет размера кристаллитов путем анализа уширения пика рентгеновской дифракции (XRD) с использованием подхода фундаментальных параметров. Подход позволяет моделировать весь профиль пика, а не только полную ширину на половине максимума (FWHM), как это реализуется в описанном выше классическом подходе. Программа применяет как лоренцевские, так и гауссовы свертки для точного моделирования форм пиков и может различать размер кристаллитов и внутреннюю деформацию, предоставляя данные по средневзвешенному объему размера кристаллитов.

Традиционно, в лабораторных дифрактометрах, где обычно используются только широкополосные фильтры (например, металлические фильтры K β или монохроматоры с однократным отражением), профиль излучения источника может вносить значительный вклад в наблюдаемую форму профиля линии. Такие «частично отфильтрованные» спектральные формы не имеют простых описаний и требуют особого рассмотрения независимо от геометрических вкладов прибора. Таким образом, при работе с данными XRD важным является учет инструментальной погрешности прибора. При уменьшении размера частиц становится сложно корректно рассчитать размеры кристаллических доменов с помощью классического уравнения Шеррера, поскольку большая часть уширения пиков обусловлена инструментальными эффектами, а не эффектами размера частиц. В работе [141] авторы отмечают, что точное измерение размеров кристаллов является фундаментальной задачей в нанонауке и стало особенно важным с открытием размерного эффекта, однако часто при расчетах исследователи исследуют не все пики рентгеновской дифракции, а только наиболее интенсивные из них. При исследовании частиц, в особенности менее 10 нм, требуется тщательный анализ всех полученных пиков (т. е. полная подгонка профиля), что обеспечивает специализированное программное обеспечение, как

TOPAS.

В данной работе для получения данных рентгеноструктурного анализа был использован рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance. Данный дифрактометр использует парафокусирующую геометрию Брэгга-Брентано, что обеспечивает высокое разрешение и высокую интенсивность дифрагированного пучка. Геометрия Брэгга-Брентано состоит из двух окружностей: измерительной и фокусирующей, как показано ниже на рисунке 30.

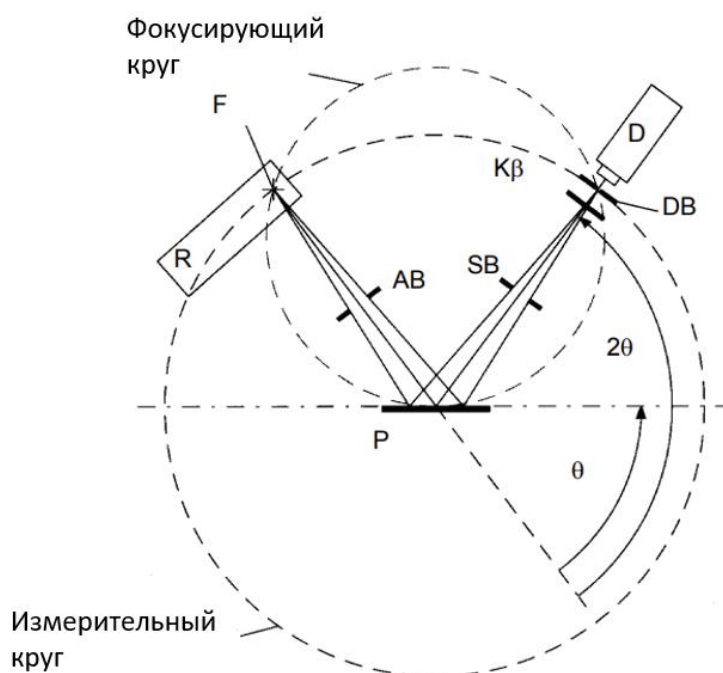


Рисунок 30 – Геометрия дифракции Брэгга-Брентано.

Источник рентгеновского излучения F и щель детектора DB расположены на измерительной окружности, центр которой образован образцом. При выполнении уравнения Брэгга расходящийся рентгеновский пучок, испускаемый источником рентгеновского излучения F, дифрагируется образцом P и сходится в точке на щели детектора DB. Средний угол падения равен θ , а дифракция происходит под углом 2θ к падающему пучку. Самофокусировка отраженного рентгеновского пучка наиболее идеальна, если образец изгибается по фокусирующей окружности, образованной путем проведения дуги через три точки: центр образца, источник рентгеновского излучения и щель детектора. Однако, поскольку использование

изогнутых образцов непрактично, реализуется условие близкое к идеальным: образец располагается по касательной к фокусирующей окружности. Этого достаточно для получения точных результатов.

В работе при съемке были использованы следующие параметры. Расстояние от центра вращения гониометра до точки, в которой происходит измерение угла, составляло 280 мм. Использовалась линейная спектральная плотность мощности. Длина волны рентгеновского излучения составляла 1.54 Å. Все указанные параметры необходимо занести в TOPAS, для учета возможной инструментальной погрешности. После полной настройки программы и внесения всех требуемых коэффициентов, необходимо корректно выбрать пространственную группу, которая подразумевает выбор типа решетки (кубическая, гексагональная и др.). Это возможно сделать путем верификации с встроенными порошковыми базами данных PDF-2 и PDF-4. Далее, в случае выбора, например, гексагональной решетки, предлагается внести размеры элементарной ячейки.

Особое значение имеет корректное определение фазового состава материала, поскольку оно напрямую влияет на точность расчёта размера кристаллитов. Для анализа было отобрано четыре пробы, полученные при различных условиях синтеза: а именно при давлениях 5, 10, 15 и 20 бар. Для каждой пробы были зарегистрированы рентгеновские дифрактограммы, на основании которых рассчитаны средние размеры кристаллитов. Более подробное описание результатов представлено в разделе 3.3 настоящей работы.

ГЛАВА 3. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА ЗАДАНЫХ РАЗМЕРОВ И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

3.1 Влияние условий лазерного абляционного синтеза на свойства наночастиц сульфида цинка

Основными варьируемыми параметрами являются плотность энергии излучения и давление буферного газа. На процесс абляции оказывает влияние плотность газовой атмосферы, в которой осуществляется обработка. Изменение давления буферного газа в изолированном сосуде, где осуществляется абляционное воздействие, необходимо для исследования влияния на динамику выброса материала в результате лазерного воздействия. Путем изменения давления в процессе лазерной абляции можно управлять интенсивностью теплообмена аблированных частиц с объемом изолированного сосуда, тем самым регулировать скорость охлаждения потока частиц, движение фронта аблированных частиц и характеристики лазерного эрозионного факела. Изменение плотности атмосферы также влияет на температуру и время жизни лазерного факела. Лазерный эрозионный факел оказывает существенное влияние на динамику абляции материалов излучением фемто- и субпикосекундных лазерных систем, что особенно выражено при режимах обработки импульсов с высокой частотой следования. При высокой частоте следования импульсов тепловая энергия не успевает релаксировать до прихода следующего импульса, что приводит к накоплению тепла. При длительном воздействии лазерного излучения на одну область наблюдается значительный разогрев, вплоть до оплавления поверхности мишени. Наличие жидкой фазы препятствует процессу абляции, происходят процессы испарения материала. Нередко наблюдается коагуляция продуктов испарения в лазерном эрозионном факеле. Регулировать взаимодействие лазерного излучения с эрозионным факелом можно с помощью электростатического поля. Экспериментально установлено, что именно этот подход обеспечивает наиболее эффективное удаление продуктов абляции из зоны обработки.

3.1.1 Влияние давления буферного газа на дисперсность синтезируемых частиц

Воздействие лазерного излучения на поверхность материала с плотностью энергии, превышающей порог абляции, приводит к образованию частиц, которые, получив достаточную кинетическую энергию, покидают зону облучения. В настоящем разделе рассматривается исключительно взаимодействие аблированных частиц между собой и с атомами газа в процессе их разлёта из области обработки. Влияние лазерно-индуцированного плазменного канала, лазерного эрозионного факела или повторного облучения частиц лазерным импульсом, выходит за рамки поставленной задачи. Условия эксперимента были подобраны таким образом, чтобы исключить или свести к минимуму вклад указанных процессов. Описанные условия синтеза наночастиц достигались путём применения ряда экспериментальных подходов:

1. Сканирование поверхности обрабатываемого образца лазерным лучом позволяет частицам после нахождения в зоне лазерно-плазменного облака, покинуть данную область, и не попадать повторно под лазерное излучение. Необходимо отметить, что осуществление режима сканирования лучом, само по себе, не обеспечивает вылетевшим частицам полного ограничения повторного попадания под лазерный луч. Частицы, осевшие непосредственно в зоне обработки и при повторном проходе лучом, подвергаются дополнительному воздействию, но их число несопоставимо с вынесенными за пределы области распространения.

2. Процесс «выноса» подавляющего числа частиц из области воздействия осуществлён в работе при помощи электростатического поля. На пластины проводящего материала подается напряжение (порядка 10-20 кВ), за счет приобретения электрического заряда частицы осаждаются на пластину с противоположным знаком. Данные условия являются наиболее благоприятными, так как исключают возможность повторной неконтролируемой фрагментации частиц лазерным излучением.

3. Изменения тепловых условий при синтезе осуществлялось путем

изменения давления буферного газа – особо чистый аргон Ar (99,998%). Тепловым вкладом от возможных химических реакций с примесями в газе можно пренебречь.

На стадии разлета продуктов абляции происходит взаимодействие частиц между собой, с молекулами/атомами буферного газа. В качестве буферного газа использован аргон. При рассмотрении межчастичных взаимодействий необходимо уделить особое внимание процессу агрегации наночастиц, который происходит вследствие столкновения «разогретых» частиц между собой (рисунок 31). Вероятность агрегации непосредственно влияет на конечный размер наночастиц и дисперсность формируемой фракции. В работе [142] описывается процесс агрегации наночастиц, где отмечено, что при отсутствии конденсированной среды, происходит процесс быстрой и необратимой коагуляции с последующей конденсацией вещества, данная стадия оканчивается спустя первую миллисекунду после лазерного импульса. Образование аэрозоля из частиц размером менее 5-10 нм происходит на первой стадии разлета парового облака [143], дальнейший рост частиц связан со слиянием частиц внутри аэрозоля. Возможно формирование как монокристаллических частиц с единой ориентацией кристаллической решётки, так и поликристаллических, состоящих из разноориентированных кристаллитов, что представлено на рисунке 31.

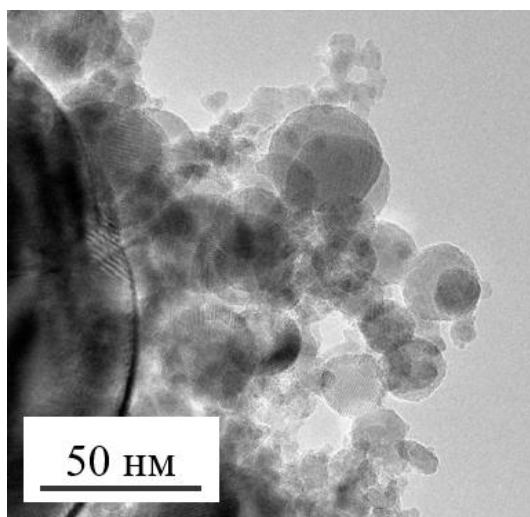


Рисунок 31 – Изображение частицы ZnS, полученное методом просвечивающей микроскопии.

Авторы работы [144] отмечают, что перенос больших жидких капель и/или твердых частиц (осколков) может быть также вызван фотомеханическими эффектами (деформацией и разрушением материала мишени вследствие значительных термоупругих напряжений, вызванных лазерным нагревом), что экспериментально подтверждается в настоящей работе. Рассмотрены классические стадии образования наночастиц, описанные в работе [145], где выделена стадия нуклеации (образование зародышей). После стадии нуклеации следует стадия роста зародышей вследствие конденсации молекул на их поверхности. Затем происходит коагуляция с образованием крупных кластеров, а завершает процесс стадия агломерации (за счёт ван-дер-ваальсовых сил).

Агрегация частиц возможна только при температуре выше точки плавления, после их охлаждения и кристаллизации процесс слияния становится невозможным. Увеличение времени пребывания частиц в высокотемпературной фазе повышает вероятность их коалесценции, что способствует росту среднего размера наночастиц и расширению их размерного распределения. Скорость охлаждения наночастиц зависит как от первоначальной температуры частиц, так и от давления газа. В данном случае важным является рассмотрение процессов столкновения наночастиц с атомами буферного газа. Для определения доминирующих механизмов столкновений (упругих или неупругих) в работе проводится их качественный и количественный анализ. Если говорить о синтезе наночастиц сульфида цинка, то можно произвести оценку количественных потерь энергии при каждом таком столкновении частицы с атомом газа.

После выхода из зоны облучения частица продолжает движение, а длина её пробега зависит от плотности буферного газа (давления в камере). Давление буферного оказывает доминирующее влияние на скорость охлаждения частицы (потерю энергии). Чем большее количество атомов газа она встретит на своем пути за меньшее расстояние, тем быстрее она потеряет энергию и способность к образованию агрегатов. При этом, стоит разделить понятия агломерации и агрегации наночастиц. Если речь идет об агрегации наночастиц, то имеет место именно «слипание» частиц между собой вследствие нахождения частицы в стадии

плавления, наглядный пример агрегации наночастиц ZnS представлен на рисунке 32.

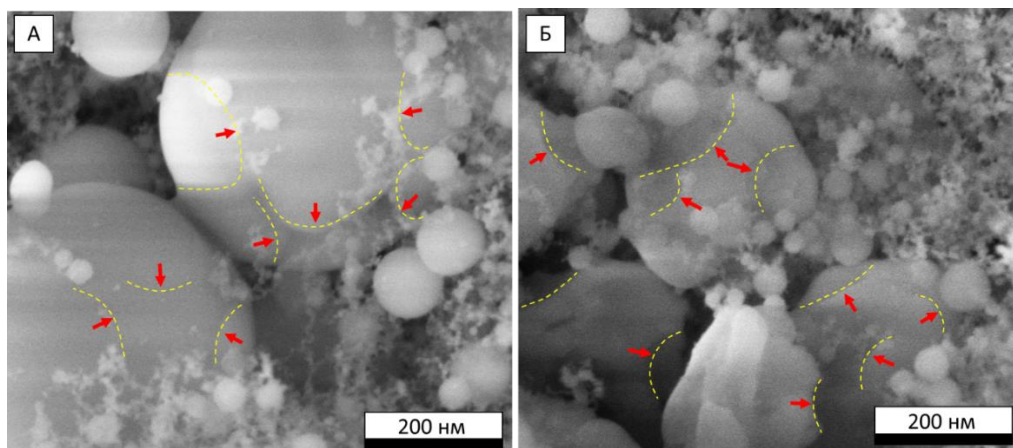


Рисунок 32 – Агрегаты наночастиц ZnS, полученных методом лазерной абляции при атмосферном давлении: а – агрегат сферической формы, с отмеченными границами образующих частиц, б – агрегат подверженных механическому воздействию с зонами откола образующих частиц.

При таком «слипании» частиц их конечные размеры увеличиваются, разделение агрегатов становится невозможным. На рисунке 32а представлены агрегаты НЧ ZnS на поверхности углеродного скотча, на рисунке 32б представлены НЧ ZnS на поверхности углеродного скотча после «стирающего» воздействия. Образование агломератов является достаточно характерным для наночастиц, что связано с их маленькими размерами, это объясняется увеличением Ван-дер-ваальсовых сил. Агломераты, в отличие от агрегатов, достаточно легко поддаются разделению. Неконтролируемое образование агрегатов порошкового материала может стать серьезной проблемой в области синтеза нанопорошковых материалов с заданными свойствами. В зависимости от тепловых условий процесса синтеза, образованием агрегатов и степенью агрегации возможно управлять. Для реализации возможности управления размером частиц необходимо выполнить оценки влияния микрофизических процессов на взаимодействие НЧ в процессе синтеза.

Как уже было отмечено выше, при повышении давления газа, возрастает плотность среды, что приводит к увеличению частоты взаимодействия аблированных частиц с атомами газа, при этом, передавая им часть своей энергии.

Вследствие этого, свободный пробег «вылетевших» с поверхности образца частиц также уменьшается, как следствие снижается возможность взаимодействия частиц между собой. В данной работе термин «свободный пробег частиц» подразумевает статистически усреднённое расстояние, проходимое частицей в среде между двумя соседними актами столкновения. Численное выражение процесса потери энергии НЧ в зависимости от давления можно представить, используя метод молекулярной динамики [146]. За малый промежуток времени (dt) температура её поверхности уменьшается на dT , тогда потеря тепла (энергии) будет равна $cmdT$, где c – теплоемкость вещества, m – масса наночастицы. При этом излучаемая энергия по закону Стефана-Больцмана с единицы площади в единицу времени будет σT^4 , где σ – постоянная Стефана-Больцмана ($\sigma = 5,67 * 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 * \text{К}^4}$). Тогда можно записать уравнение теплового баланса (2):

$$cmdT = -\sigma \cdot T^4 S dt, \quad (2)$$

где S – площадь поверхности наночастицы. Знак «-» появляется за счет убывания энергии (dT – величина отрицательная, а в правой части все величины положительные). Уравнение (2) позволяет оценить характер охлаждения наночастицы во времени и определить продолжительность её нахождения в высокотемпературном состоянии после процесса абляции. До тех пор, пока температура частицы остаётся достаточной для агрегации происходит формирование её конечного размера.

Сравнение времени охлаждения наночастицы при различных давлениях позволяет количественно оценить, насколько среда подавляет рост частиц за счёт ускоренного охлаждения, и, следовательно, предсказать зависимость конечного размера наночастиц от давления газа.

Время, необходимое для полной потери энергии ($t_{\text{общ}}$):

$$t_{\text{общ}} = n * t_1, \quad (3)$$

где n – количество столкновений, необходимое для полной потери энергии, t_1 – время на 1 соударение с атомом газа носителя.

Общие потери энергии Q , которую теряет частица до достижения

температуры находятся по формуле (4), нижняя граница температуры равна 800 К, начальная температура частиц 3000 К. Нижний предел температуры выбран на основании проведенных серий экспериментов, направленных на изучение термомеханического взаимодействия образцов ZnS. Верхний предел обусловлен характерными тепловыми условиями при лазерной абляционном синтезе наноматериалов [147, 148].

Воспользуемся соотношением (4):

$$Q = ct\Delta T. \quad (4)$$

Общие потери энергии наночастицы диаметром 5 нм при охлаждении до температуры 800 К составляют $2,2 \cdot 10^{-15}$ Дж.

Средняя длина свободного пробега $\tilde{\lambda}$ равна (5) [145]:

$$\tilde{\lambda} = \frac{\tilde{v}}{\tilde{z}}, \quad (5)$$

где \tilde{v} – средняя скорость атомов аргона, \tilde{z} – среднее количество столкновений атомов аргона. Воспользуемся соотношением длины свободного пробега атомов аргона в зависимости от давления (6) [146]:

$$\tilde{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad (6)$$

где d – диаметр частицы ZnS. Средняя длина свободного пробега для значения давления 2 Бара $4,59 \cdot 10^{-11}$ м.

Далее можем вычислить количество столкновений атомов аргона. Воспользуемся известной формулой вычисления средней скорости атома, подставляя в нашем случае значение массы аргона, равное $6,63 \cdot 10^{-26}$ кг:

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{8kT_q}{\pi m}} = 1,259 \cdot 10^3 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Тогда среднее количество столкновений \tilde{z} за одну секунду, исходя из формулы (5), равно:

$$\tilde{z} = 2,7452 \cdot 10^{14}.$$

Для остальных значений давления результаты представлены в таблице 1. Согласно полученным данным на рисунке 33 представлена зависимость средней

длины свободного пробега атома Ar от давления буферного газа.

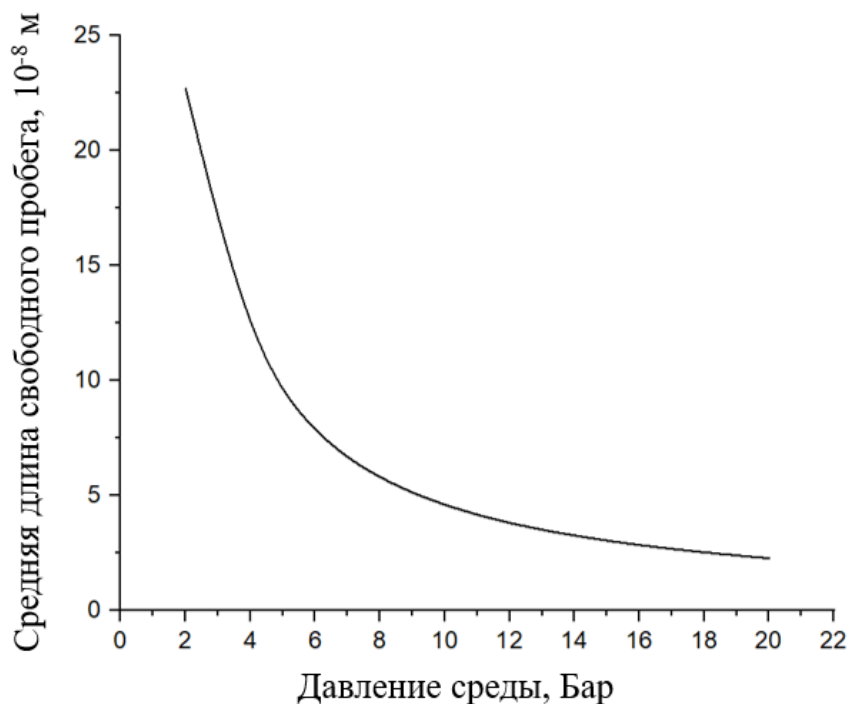


Рисунок 33 – Зависимость средней длины свободного пробега атомов Ar от давления буферного газа.

Таблица 1. Средняя длина свободного пробега частицы ZnS диаметром 10 нм и количество столкновений в зависимости от давления в среде.

Давление в среде, Бар	Средняя длина свободного пробега, 10^{-12} м	Среднее количество столкновений за 1 секунду
2	45,861	$0,2745 \cdot 10^{15}$
4	22,931	$0,549 \cdot 10^{15}$
6	15,287	$0,8235 \cdot 10^{15}$
8	11,465	$1,0981 \cdot 10^{15}$
10	9,1732	$1,3726 \cdot 10^{15}$
12	7,6436	$1,6471 \cdot 10^{15}$
14	6,5516	$1,9217 \cdot 10^{15}$
16	5,7327	$2,1962 \cdot 10^{15}$
18	5,0957	$2,4707 \cdot 10^{15}$
20	4,5861	$2,7452 \cdot 10^{15}$

Вычислим потерю энергии $\Delta W_{\text{упр}}$ при упругом столкновении, исходя из известной формулы (7), в случае если частица неподвижна, т.е. $v_2 = 0$:

$$\Delta W_{\text{упр}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_1 \cdot v_1^2}{2} = 4,728 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad (7)$$

Рассчитаем потерю энергии при упругом столкновении атома аргона и частицы ZnS по согласно соотношению (7) (потеря энергии при одном столкновении).

Помимо упругих соударений, в данной задаче можно учесть и неупругие столкновения, так как при соударении частицы ZnS с атомом Ar происходит передача энергии, которая впоследствии преобразуется во внутреннюю энергию. Влияние молекул/атомов газовой среды на процесс абляции описан, например, в работах [151, 152]. При передаче энергии возможен переход атома Ar из основного состояния на первый энергетический уровень [153], для данного процесса необходимо передать атому Ar энергию, равную $1,85 \cdot 10^{-18}$ Дж [154]. Таким образом, энергия, которую теряет частица ZnS при 1 соударении с атомом Ar равна (8):

$$\Delta W_{\text{неупр}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Delta E_{12} = 1,8499 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}. \quad (8)$$

Общие потери на столкновения $\sum W_{\text{столк}}$ будут равны (9):

$$\sum W_{\text{столк}} = Q - E_{\text{рад}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{рад}}$ – радиационные потери энергии.

В случае если частица ZnS имеет средний размер 10 нм, потеря энергии на одно столкновение с атомом аргона соответствует значению $4,73 \cdot 10^{-20}$ Дж. По проведенной оценке, видно, что для возбуждения атома аргона и его перехода из основного состояние в возбужденное с последующей релаксацией энергии необходимо на несколько порядков больше энергии, чем затрачивается на одно упругое соударение.

Далее рассчитывались радиационные потери. Используя данные

соотношения (2) и соотношения (4), подставим все известные значения, предполагая, что t_x равно 100 нс, [155]:

$$E_{\text{рад}} = T_0 c m \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{3\sigma S T_0^3}{c m} t_x + 1}} - 1 \right) = -1,41 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$$

Рассчитаем общие потери на столкновения по формуле (10):

$$\sum_{\text{столк}} W = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ Дж.} \quad (10)$$

Основываясь на литературных данных [156], если масса покоящегося тела (масса наночастицы) $m_2 \gg m_1$ (m_1 – масса атома аргона), то при неупругом столкновении почти вся кинетическая энергия превращается во внутреннюю. Упругие столкновения атомов аргона играют роль для установления температуры газа. По проведенным оценкам, радиационные потери составляют порядка 10^{-19} Дж, это позволяет говорить о том, что данный вид потерь не является доминирующим процессом.

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 [157]. Для расчета общего времени охлаждения НЧ 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 уменьшается. Среднее количество столкновений наночастицы можно рассчитать исходя из соотношения (11):

$$\tilde{n} = \frac{v}{\lambda}, \quad (11)$$

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

Для расчета свободного пробега и потерь энергии на упругие соударения, использовался газ аргон и гелий, оценка проведена для частиц с размером 1 нм,

10 нм, 50 нм и 100 нм, выбор нижней границы размеров наночастиц выполнен согласно данным литературных источников [158, 159]. 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 (12):

$$E_{\text{упр}} = \frac{m_1 \cdot m_2 \cdot v_1^2}{2(m_1 + m_2)}, \quad (12)$$

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, что представлено на рисунке 34.

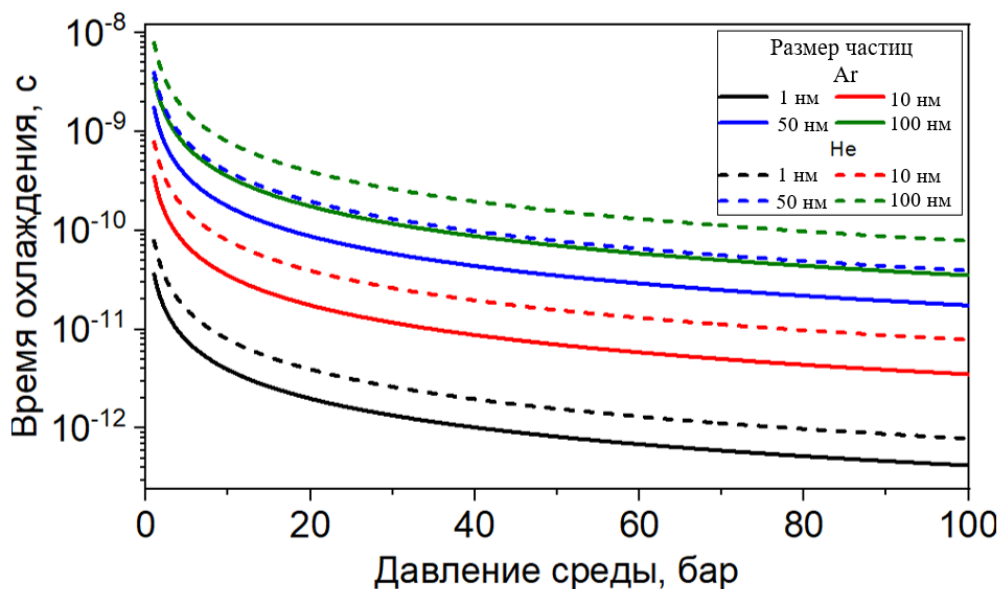


Рисунок 34 – Зависимость времени охлаждения частицы ZnS до достижения температуры 800 К при упругих соударениях от давления буферного газа.

На рисунке 34 прослеживается зависимость времени охлаждения частиц от их размеров и давления буферного газа: чем меньше размер частицы, тем быстрее

происходит ее охлаждение. Как видно из графика, использование аргона более эффективно, это связано с тем, что масса атомов гелия меньше, чем аргона. Полученные временные масштабы в области пикосекунд, хорошо согласуются с работой [160], 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 приводят к образованию более крупных вторичных частиц, что является ключевым процессом, определяющим конечный фракционный состав полученного порошкового материала. Механизмы получения монодисперсных нанопорошков соответствуют условиям формирования проточастиц, и отсутствием взаимодействия между ними до полной потери энергии частиц, что достигается при синтезе в условиях разряженной атмосферы. Повышенное давление буферного газа, с одной стороны, приводит к увеличению вероятности взаимодействия частиц между собой в процессе разлета, с другой стороны, стимулирует процесс потери энергии частицей, как следствие ограничивает возможность взаимодействия частиц. Повышение давления буферного газа увеличивает плотность газовой среды в которой распространяются продукты абляции, частица испытывает больше соударений с атомами буферного газа. Полученные в оценке данные подтверждают результаты проведенного ранее эксперимента по синтезу наночастиц под действием ультракороткого лазерного излучения в зависимости от давления [161].

Варьируя значением давления буферного газа возможно управлять скоростью охлаждения наночастиц и динамикой фронта расширения облака аблированных частиц, что определяет условия постабляционного взаимодействия. Информация о зависимости времени охлаждения продуктов абляции от давления буферного газа позволяет осуществлять синтез частиц с заранее заданными размерами, создавая условия, стимулирующие и ограничивающие процессы коагуляции и агрегации наноматериалов. Решение данной проблемы особенно важно в области, требующей получения наночастиц сферической формы, заданного размера и дисперсности.

На рисунке 35 схематично изображены физические процессы, протекающие после вылета частиц из зоны лазерного воздействия, представлено соответствие процессов в зависимости от давления буферного газа с синтезированными наночастицами сульфида цинка, продемонстрирован процесс агрегации частиц (выделен красным контуром на нижних изображениях), представлены частицы, которые не подвергались процессу агрегации (правый столбец).

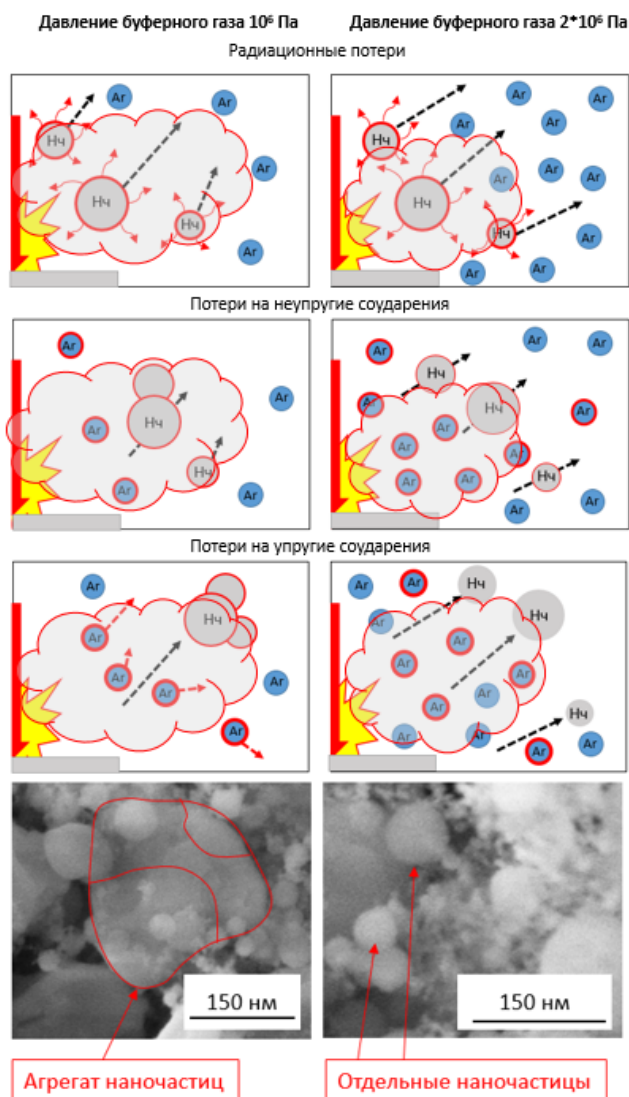


Рисунок 35 – Схема физических процессов после вылета частиц из зоны обработки и соответствующие им РЭМ изображения.

Принимая во внимание скорости распространения аблированных частиц, при неизменной начальной энергии, увеличение скорости охлаждения ведет к снижению способности агрегации в более крупные частицы. Сопротивление

фронту расширения продуктов абляции определяет условия взаимодействия наночастиц.

Для подтверждения теоретической оценки был проведен эксперимент по лазерному фемтосекундному синтезу наночастиц сульфида цинка при разном давлении буферного газа. В качестве фокусирующей оптики использовалась гальваносканирующая система с объективом плоского поля (фокусное расстояние 200 мм). Энергия лазерного импульса измерялась с помощью высокочувствительного фотодетектора. В ходе эксперимента величина давления варьировалась от 1 до 25 бар. При этом, в работе представлены наиболее воспроизводимые результаты, полученные в диапазоне давлений 5-20 Бар. Более подробно методика проведения эксперимента описана в разделе 2.2.3.

Образцы частиц порошка исследовались двумя методами: электронной микроскопией (растровой и просвечивающей) и методом рентгеновской дифракции. Использование двух различных методов позволило помимо контроля результатов, дополнить картину зарегистрированных процессов.

При синтезе наночастиц в ограниченной среде необходимо учитывать, что с течением времени реакционная камера, вследствие маленькой массы частиц, будет заполнена наночастицами. Причем, можно говорить о наличии большого количества именно взвешенных частиц, которые долгое время могут не оседать и находиться в свободном движении. Основанием для данного тезиса служат проведенные эксперименты по синтезу наночастиц сульфида цинка, в ходе которых электрофильтр был во включенном и выключенном состоянии. Наглядная демонстрация процесса синтеза в обоих режимах представлена на рисунке 36.

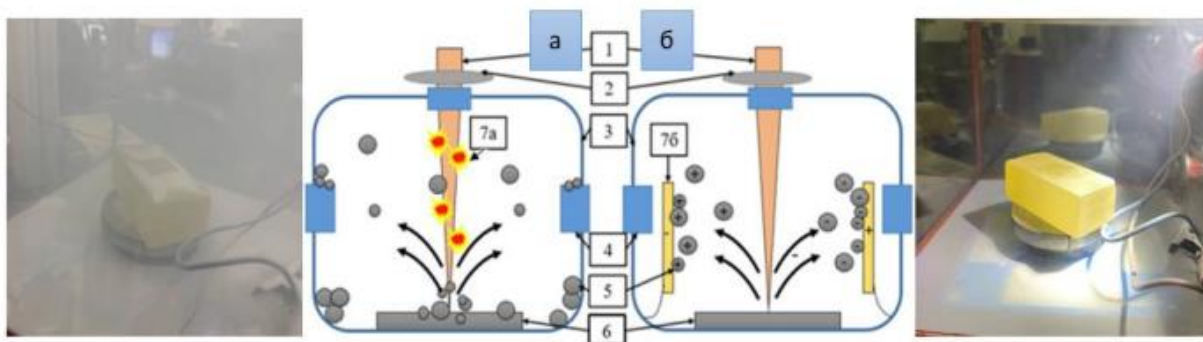


Рисунок 36 – Схема проведения эксперимента: 1 – лазерное излучение, 2 – фокусирующая линза, 3 – сосуд, 4 – окна, 5 – частицы, 6 – образец, 7а – пост облучение парящих частиц, 7б – электроды.

Полученные данные позволяют утверждать, что отсутствие электрофилтра снижает эффективность процесса абляции. Синтезированные частицы «парят» внутри объема камеры и оседают по всей камере, лазерное излучение на пути распространения взаимодействует с ними, что приводит к снижению мощности воздействия на обрабатываемой поверхности. В случае наличия электрофилтра становится возможным осаждать частицы на пластины непосредственно во время синтеза, что способствует повышению эффективности процесса абляции, исключается потеря материала при сборе наночастиц при вскрытии сосуда, так как практически все частицы осаждаются на пластины.

3.1.2 Влияние плотности энергии излучения на синтез наночастиц сульфида цинка

Одним из доминирующих факторов, определяющих эффективность выхода частиц, является величина плотности энергии лазерного излучения, сосредоточенная в области воздействия. Данная величина также определяет развитие процесса абляции, энергия в области воздействия должна быть больше порога лазерной абляции для обрабатываемого материала.

Для экспериментальной оценки порогового значения абляции сульфида цинка был проведен ряд экспериментов по воздействию на поверхность образца в одноимпульсном режиме. Параметры лазерного воздействия подробно описаны в

разделе 3.1.4 настоящей диссертационной работы. Управляемым параметром являлась энергия в импульсе, которая варьировалась от 4 до 85 мкДж. Воздействие осуществлено в фокусе в среде атмосферного воздуха. Полученные результаты представлены на рисунке 37.

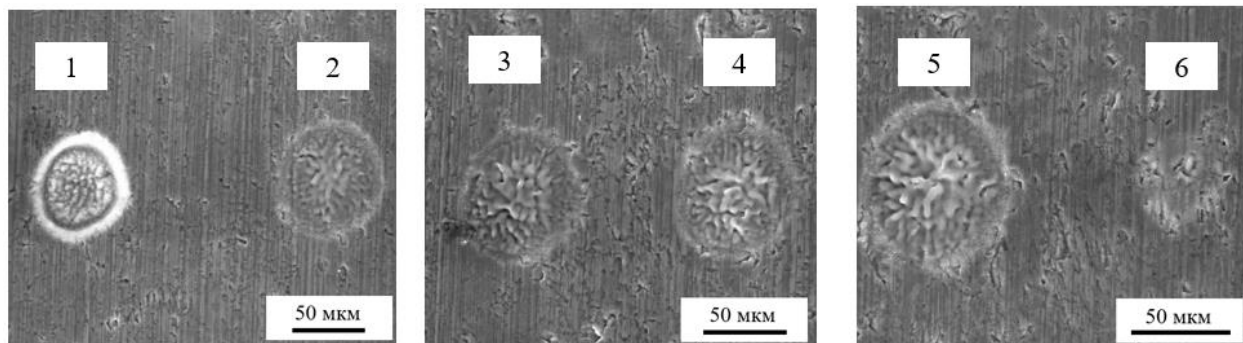


Рисунок 37 – РЭМ изображения поверхности сульфида цинка при воздействии лазерным излучением в одноимпульсном режиме.

На рисунке 37 представлены 6 областей воздействия, более подробная расшифровка по параметрам находится в таблице 2.

Таблица 2. Параметры лазерного воздействия при одноимпульсном режиме.

Номер области	Диаметр «отпечатка», мкм	Мощность излучения, мВт	Плотность энергии, Дж/см ²	Энергия в импульсе, мкДж
1	51,7	575	3,3	57,5
2	64,6	208	1,2	20,8
3	79,6	63,6	0,36	6,36
4	77,27	40	0,3	4
5	76,17	35	0,2	3,5
6	48,44	30	0,17	3

Величина порога абляции соответствует значению $0,2 \text{ Дж/см}^2$. Экспериментально установлена величина плотности энергии, соответствующая условию получения минимального количества продуктов абляции, которая равна $0,3 \text{ Дж/см}^2$. На рисунке 38 представлен график зависимости размера «отпечатка» от энергии в импульсе.

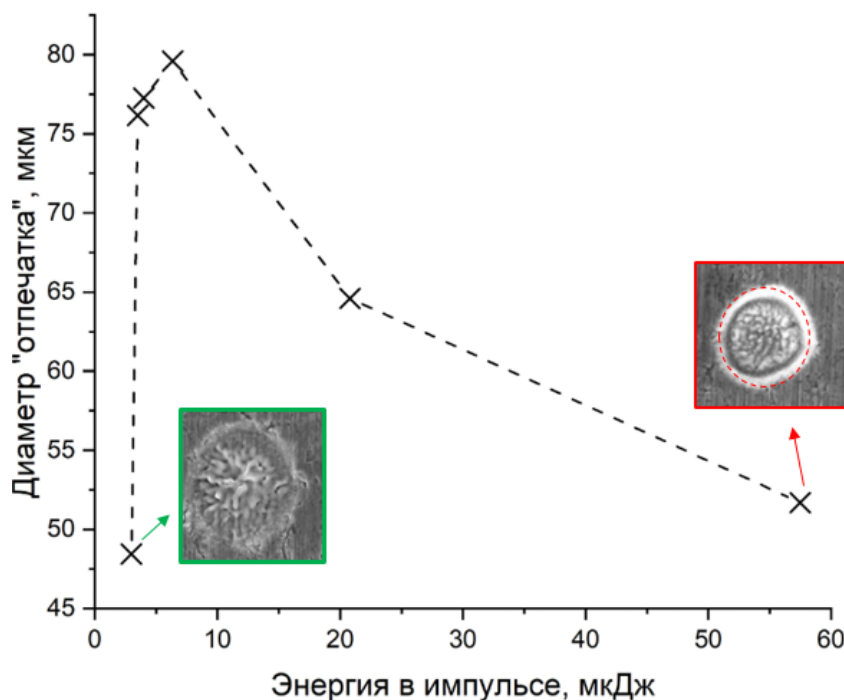


Рисунок 38 – Зависимость диаметра «отпечатка» от энергии в импульсе.

На рисунке 38 можно заметить уменьшение размера «отпечатка» лазерного пятна с увеличением энергии в импульсе. На краях отпечатка (красный квадрат справа) можно заметить образованный кольцевой выброс ярко белого цвета, что демонстрирует выраженную абляцию в данной области, происходит образование каверны.

Варьировать параметром энергии излучения при лазерной абляции возможно изменяя настройки лазерной системы. При помощи изменения положения фокуса луча, изменяется плотность мощности. Изменение данной величины возможно путем передвижения либо образца, либо фокусирующего объектива.

Облучение поверхности сульфида цинка с изменением положения относительно фокальной плоскости лазерного луча схематично представлено на

рисунке 39, где S1, S2 и S3 - положение поверхности облучаемого образца относительно фокальной плоскости объектива.

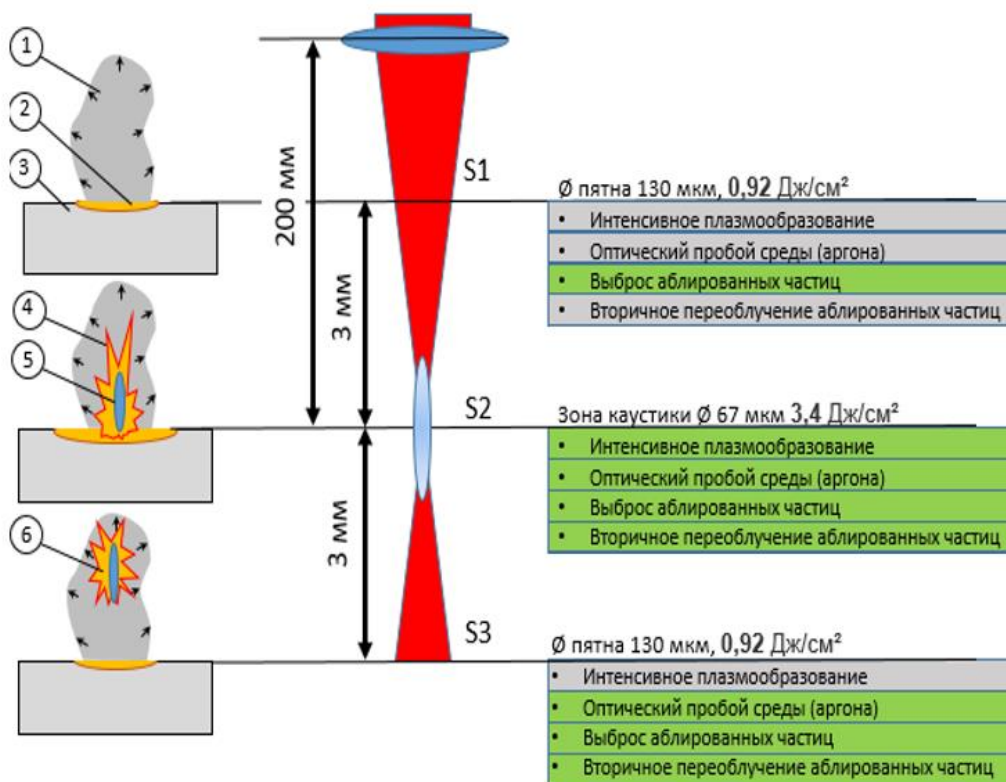


Рисунок 39 – Схема расположения поверхности облучаемого образца относительно каустики лазерного пучка.

На рисунке 39 представлена схема процессов при фемтосекундной лазерной абляции, где 1 – облако аблированных наночастиц, 2 – область воздействия лазерного луча, 3 – обрабатываемый образец поликристаллического сульфида цинка, 4 – лазерный эрозионный факел и плазменный канал при оптическом пробое аргона, 5 – плазменный канал, образованный в результате пробоя аргона и находящихся в нем аблированных частиц. Серыми прямоугольниками обозначены процессы, не характерные для рассматриваемого состояния системы, в зеленых обозначены процессы, протекающие при обработке поверхности сульфида цинка ультракороткими лазерными импульсами согласно зонам обработки S1-S3. Вынос наночастиц из области распространения лазерного луча для исключения

повторного облучения осуществлялся электрофильтром. Положение плоскостей (S1, S2 и S3) отличается расположением поверхности образца относительно фокальной плоскости объектива по оси z . Плоскость S1 подразумевает расположение поверхности обрабатываемого образца ZnS на 3 мм выше области каустики. Лазерный луч распространяется через аргон, не вызывая процессов плазмообразования и филаментации при энергиях не превышающих лучевую стойкость среды [162]. Достигая поверхности ZnS, плотность мощности лазерного излучения превышает порог абляции материала. Наблюдается выброс наночастиц без возникновения оптического пробоя среды и интенсивного плазмообразования, что позволяет избавиться от значительного воздействия лазерного эрозионного факела на продукты абляции.

Обработка в плоскости S2 представляет собой фокусировку на поверхность образца в области перетяжки пучка, в данной точке сосредоточена наибольшая плотность энергии, порядка $3,4 \text{ Дж/см}^2$. В таком положении наблюдается филаментация в среде аргона, образование оптического пробоя, выраженный эрозионный факел в зоне воздействия лазерного излучения, что в совокупности способствует снижению эффективности абляции.

В плоскости S3 область перетяжки расположена выше поверхности образца, при этом, оптический пробой / плазмообразование имеют место над поверхностью образца. Негативным эффектом является снижение энергии лазерного излучения, доходящей до поверхности образца через область оптического пробоя. Происходит выраженное переоблучение при попадании аблированных наночастиц в область каустики.

Таким образом, условия обработки в области S1 являются наиболее подходящими для повышения эффективности процесса абляции, так как позволяют избежать повторного переоблучения наночастиц и теплового воздействия плазмы. При данных условиях плотность мощности лазерного излучения достигает порога абляции, при этом не достигая порога плазмообразования. Более подробно процессы, происходящие во время лазерной абляции в плоскости S1, представлены на рисунке 40.

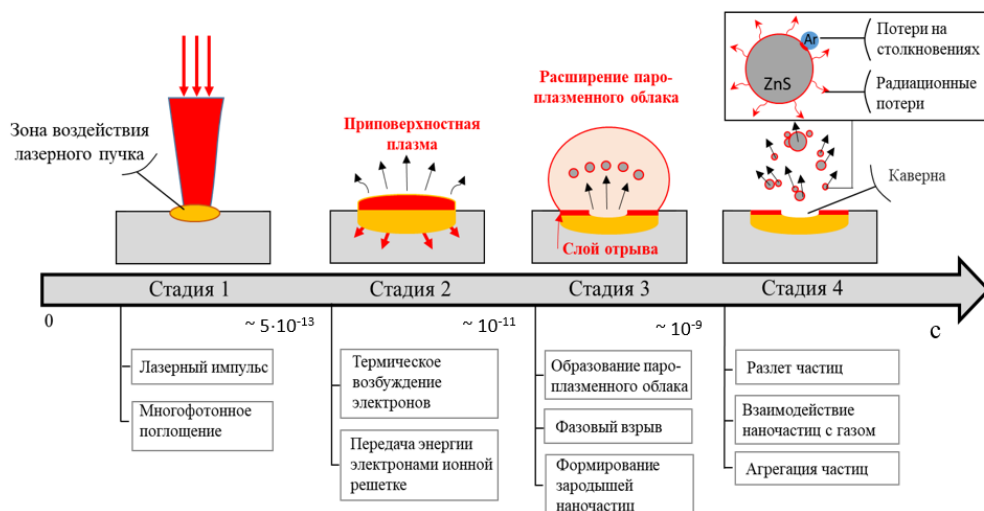


Рисунок 40 – Схема процессов, происходящих во время лазерной абляции в плоскости S1.

На рисунке 40 показаны временные масштабы различных стадий при абляции ультракороткими импульсами выше каустики пучка. Основные процессы можно разделить на 4 стадии. Первая стадия соответствует времени передачи энергии фотонов электронной подсистеме, происходит процесс многофотонного поглощения [163-165]. Вторая стадия включает в себя процесс передачи энергии электронов ионам, характерные временные масштабы до 10^{-12} с [164, 166]. Формирование парогазового облака и его расширение сопровождается фазовым взрывом, в среднем стадия длится до 10^{-10} с [163, 167]. Процесс конденсации молекул из парогазового облака, образование первоначальных частиц – зародышей, которые формируются до 10^{-9} с. В процессе разлета продуктов абляции частицы взаимодействуют с буферным газом, что сопровождается столкновениями и диссипацией энергии [164-167]. При условии поддержания достаточной температуры поверхности также может происходить агрегация наночастиц.

В зависимости от положения фокуса будет меняться не только значение плотности энергии, но и физические процессы, протекающие во время воздействия. Так, в научной статье [168] проведено исследование эффективности синтеза композитных наночастиц кремния и золота, полученных с помощью пикосекундного лазера, выявлена зависимость эффективности от точности

положения фокуса. Авторы установили, что углубление фокуса до 0,5 мм внутрь объемного материала привело к лучшей химической стабильности коллоидных растворов и увеличило концентрацию частиц и массу полученных наночастиц.

Было обнаружено, что изменение фокусировки лазерного излучения (длина волны 1064 нм, длительность импульса 6 пс) существенно влияет на производительность лазерного абляционного синтеза наночастиц серебра, которая достигает 7–9 мкг/с в зависимости от частоты повторения [169]. Также показано, что фокусировка влияет на оптическую плотность и распределение размеров наночастиц в коллоидных растворах плазмонных наночастиц [170, 171]. В работе [172] положение фокуса рассматривается как один из критических факторов, влияющих на размер наночастиц. Отмечено, что условия фокусировки являются важным параметром, имеющим решающее значение для синтеза наночастиц с узким распределением по размерам.

В данной работе положение фокуса определено на основании измерения диаметра пучка лазерного излучения на поверхности образца при помощи камеры. Схема эксперимента представлена на рисунке 41.

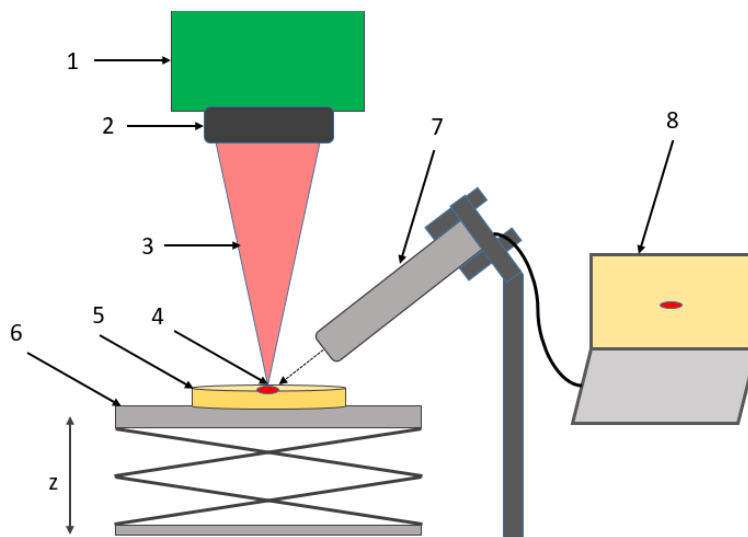


Рисунок 41 – Схема проведения эксперимента по измерению пятна лазерного излучения.

На рисунке 41 приняты следующие обозначения: под цифрой 1 –

гальваносканатор, 2 – объектив, 3 – лазерное излучение, 4 – фокусное пятно, 5 – образец, 6 – регулируемый по оси Z столик, 7 – камера, 8 – компьютер. Фокусировка осуществляется при помощи линзы с фокусным расстоянием 200 мм. Диаметр падающего пучка составляет 4,5 мм. Для определения масштаба использовалась калибровочная мира. На рисунке 42 представлены фотографии с поверхности образца при изменении размеров фокусного пятна и схема проведения измерений.

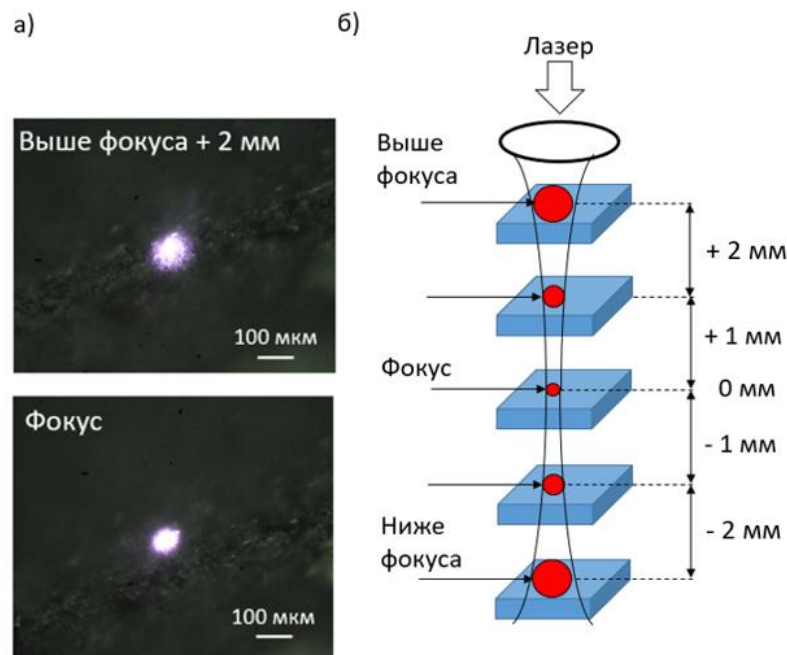


Рисунок 42 – Фотографии поверхности образца и схема положения фокуса при измерении размеров фокусирующего пятна.

На рисунке 42 под буквой а представлены фотографии, полученные с использованием камеры ZWO ASI 178MC в двух разных положениях. Верхняя фотография соответствует области перетяжки луча. Проведены измерения при помощи Beamstar, прибора для точного измерения диаметра, положения и распределения интенсивности лазерного пучка. Измерения позволяют говорить о том, что пятно фокусируется в пучок диаметром 67 мкм. При дальнейшем перемещении по оси z с шагом 1 мм, пучок увеличивается в диаметре, на нижней фотографии, сделанной на высоте 2 мм от фокуса, диаметр пучка составил 68,2 мкм. Высота перетяжки при данной фокусирующей системе равна 0,5 мм.

Плотность энергии в фокусе составляет 3,404 Дж/см², на высоте +-1 мм составляет 3,343 Дж/см², на высоте +-2 мм равна 3,280 Дж/см². Синтез порошкового материала производился в пределах 7 мм с шагом 1 мм при перемещении поверхности образца относительно фокальной плоскости вверх и вниз по вертикальной оси. В таблице 3 приведены данные об изменении диаметра пучка лазерного излучения и плотности энергии в зависимости от перемещения образца вдоль вертикальной оси.

Таблица 3. Данные об изменении диаметра пучка лазерного излучения и плотности энергии в зависимости от перемещения образца вдоль вертикальной оси.

Положение поверхности образца относительно фокальной плоскости, мм	Диаметр пучка, мкм	Плотность энергии, Дж/см ²
0	67	3,404
1	89	1,929
2	111,3	1,233
3	128,6	0,92
4	150,7	0,67
5	172,9	0,51
6	195,1	0,4
7	217,2	0,32

Степень перекрытия лазерных импульсов рассчитывалась для каждого положения фокальной плоскости при скорости перемещения пучка 1000 мм/с. На рисунке 43 представлены схематичные изображения лазерных импульсов разного диаметра, перекрытие наблюдается только при отклонении положения фокальной плоскости на 7 мм от фокуса, при этом, оно составляет не более 2% процентов.

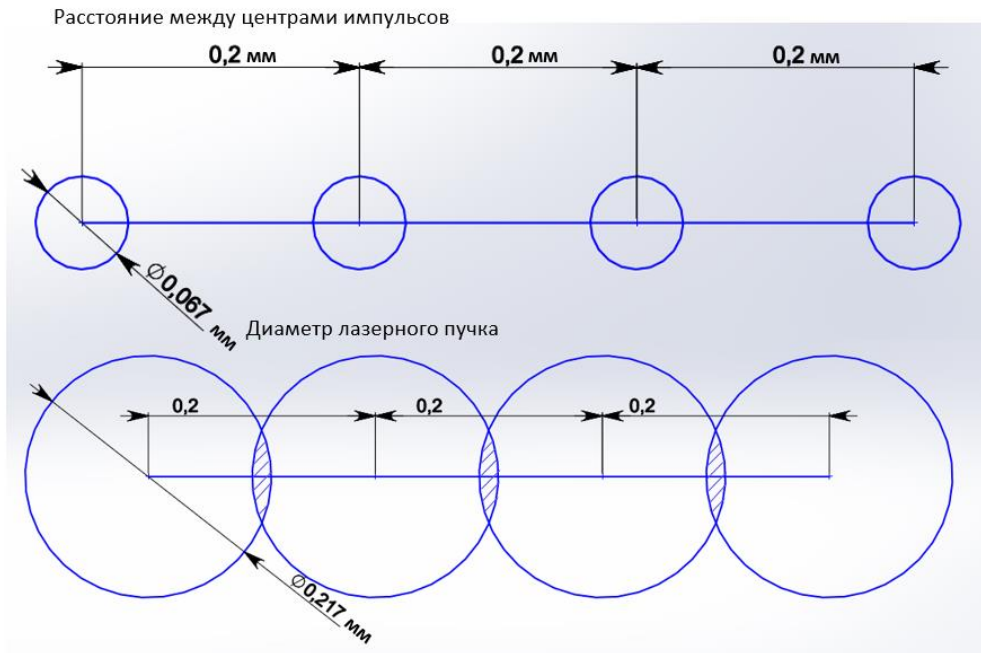


Рисунок 43 – Схематичные изображения отсутствия/наличия перекрытия лазерных импульсов разного диаметра: 67 мкм и 217 мкм.

На рисунке 44 представлена фотография образца после обработки, где можно наблюдать осевший на электроды порошок.

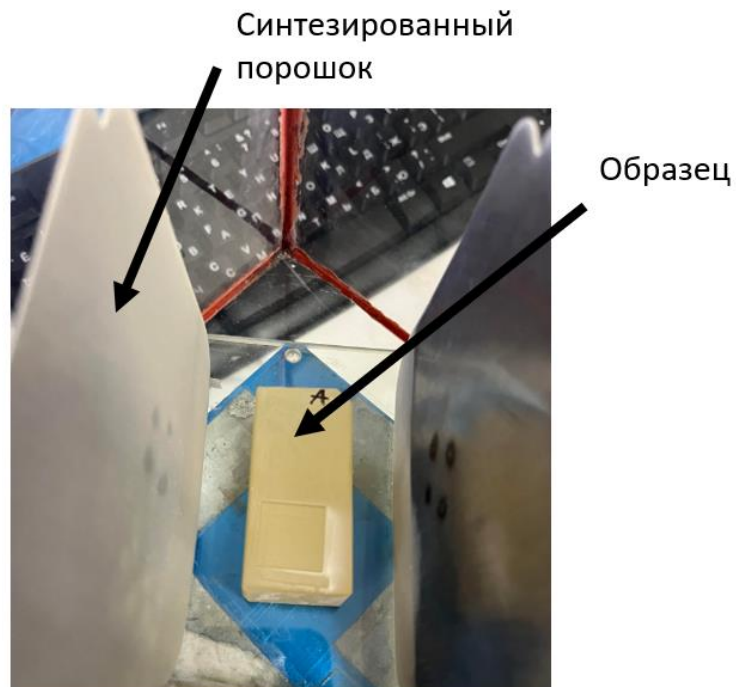


Рисунок 44 – Фотография сосуда после лазерной абляции сульфида цинка.

На рисунке 45 представлены фотографии области воздействия во время проведения эксперимента при расположении поверхности образца

непосредственно в фокальной плоскости.

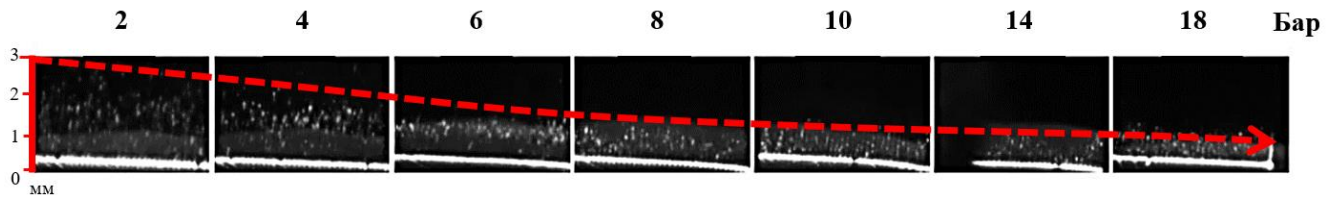


Рисунок 45 – Эволюция лазерного эрозионного факела на поверхности ZnS в фокальной плоскости при различном давлении буферного газа.

На рисунке 45 представлена качественная картина эволюции плазменного облака при абляции сульфида цинка в среде буферного газа различного давления. С ростом давления наблюдается сокращение протяжённости плазменного факела, что согласуется с уменьшением длины свободного пробега частиц.

Исследование производительности абляционного воздействия от плотности энергии выполнялось на основании данных измерения массы обрабатываемого образца до и после обработки. Построена зависимость удаленной массы от плотности энергии, сосредоточенной на поверхности образца (рисунок 46). Наблюдается выраженное нелинейное поведение. Стремительный рост до точки экстремума согласуется с увеличением энергии воздействия, приводящей к росту аблированного материала. Резкое снижение и монотонный выход на незначительно убывающее значение массы аблированного материала при увеличении энергии лазерного излучения связано с изменением доминирующего механизма взаимодействия лазерного излучения с веществом. Наблюдается значительный разогрев электронной подсистемы, который выражается в развитии плазменного канала над поверхностью образца. Как следствие, нагрев электронной подсистемы приводит к перераспределению энергии и существенному подавлению процессов абляции. На рисунке 46 можно наблюдать нелинейную зависимость, которая демонстрирует данный эффект. Наиболее эффективный экспериментально установленный режим абляции наблюдается в случае, когда перетяжка лазерного луча находится в глубине образца, что соответствовало плотности энергии $0,92 \text{ Дж/см}^2$.

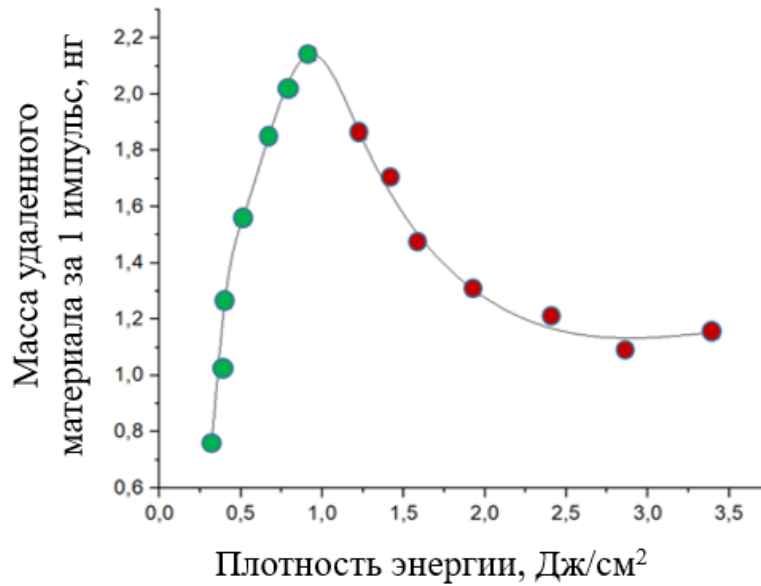


Рисунок 46 – Зависимость удаляемой массы за 1 импульс от плотности энергии лазерного излучения при абляции сульфида цинка.

При положении фокуса выше поверхности образца, происходит оптический пробой среды, возникает плазменный факел, при этом, энергии достаточно для запуска процесса абляции материала. Наблюдается спад производительности абляции по сравнению с аналогичным значением плотности энергии при заглубленной фокальной плоскости в объем образца (рисунок 22). Частицы, которые вылетают с поверхности, активно взаимодействуют с плазмой. В случае наличия лазерного эрозионного факела над поверхностью образца, снижение производительности остается в пределах 10%. Увеличение плотности энергии приводит к значительному разогреву поверхности образца за счет лазерно-плазменной обработки. При расположении фокальной плоскости в глубине образца образование плазменного факела не наблюдается, что связано с недостаточностью энергии для пробоя среды. Одновременно с этим, энергии хватает на процесс абляции материала, вылетевшие частицы свободно покидают зону обработки, не препятствуя вновь поступающему лазерному импульсу, что позволяет сохранять высокую эффективность абляции во время полного цикла обработки.

Результаты эксперимента согласуются с научными результатами, описанными в статье [173], где авторы сообщают о том, что максимальные

параметры абляции достигаются при размещении образца вне фокуса. Соответствие между формой плазменного факела и пространственным распределением энергии лазерного излучения зависит от расстояния «фокальная плоскость - поверхность образца» [174]. Это расстояние оказывает важное влияние на динамику расширения и оптическое излучение плазменного факела. Например, в работах [174, 175] исследовано влияние расстояния до поверхности образца на плазменный факел, индуцированный лазером, в воздухе. Для плазменного факела большой размер пятна приводил к полусферической структуре, а малый размер пятна приводил к струевидной форме. В работах [176, 177] исследовано влияние расстояния на динамику расширения и распространения лазерно-индуцированной плазмы, изменение формы и размеров в том числе с пространственным ограничением, при различных положениях фокальной плоскости.

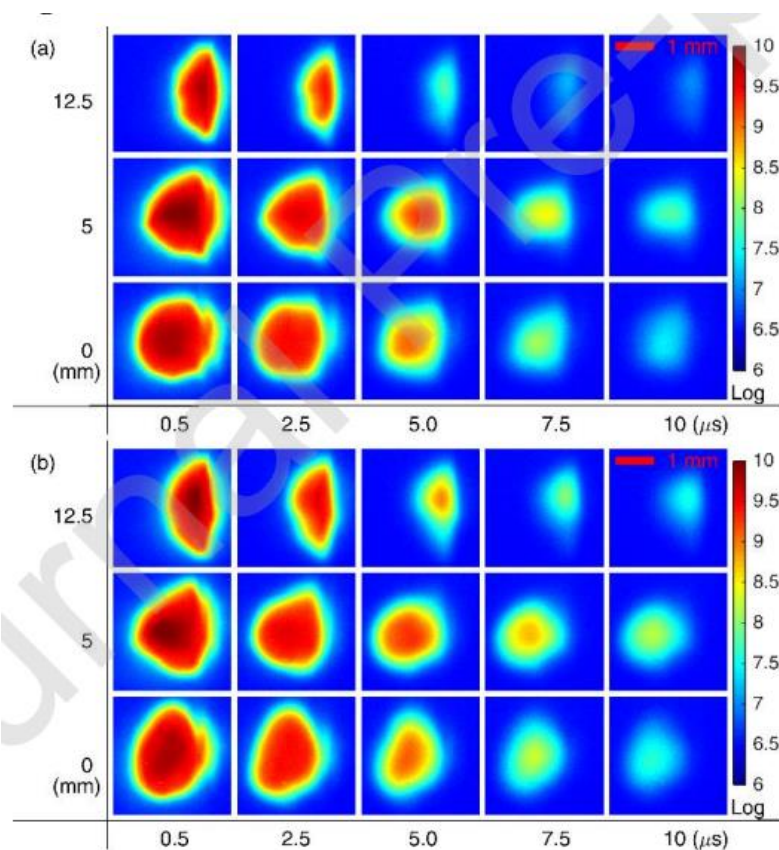


Рисунок 47 – Фотографии расширения плазменного факела с временным разрешением на разных расстояниях от фокуса до образца. поверхность для температур образца 30 °С (а) и 200 °С (б). Энергия лазера 60 мДж [174].

На рисунке 47 [174] показана фотография расширения шлейфа с временным разрешением на различных расстояниях от фокальной точки до поверхности образца при различных температурах образца (30 и 200°C). Изображение плазменного шлейфа при комнатной температуре показывает, что расстояние играет определяющую роль в части формы плазменного шлейфа. В фокальной точке плазма имеет сферическую форму. Когда расстояние увеличивается до 5 мм, плазма приобретает крупные размеры и полусферическую структуру. При дальнейшем увеличении расстояния (до 12,5 мм) наблюдается значительное изменение формы шлейфа. Влияние расстояния на морфологию плазменного шлейфа в основном определяется размером пятна лазера, сфокусированного на поверхности образца. Образец нагревали до 200°C, было выявлено, что при температуре 30°C плазменный шлейф почти симметричен вдоль оси. Однако при высокой температуре образца плазменный шлейф асимметричен в осевом направлении. Авторы работы отмечают, что поток плазмы распространяется в стороны только при низкой температуре образца (30°C). При повышении температуры образца плотность воздуха вокруг образца снижается [178]. В работе [179] установлено, что давление газа и положение фокуса существенно влияют на размер, форму, интенсивность, воспроизводимость и расстояние плазмы от поверхности мишени. Установлено, что плазма с наилучшей воспроизводимостью параметров формируется при смещении образца на -1 и -2 см относительно фокальной плоскости, тогда как при смещениях -3 см и 0 см генерация плазмы характеризуется нестабильностью. Интегральная интенсивность излучения плазмы также выше в положениях с воспроизводимой плазмой.

Правильный выбор фокусного положения и давления окружающей среды важен для высокой воспроизводимости и желаемой формы плазменного факела.

3.3 Характеризация наночастиц сульфида цинка, полученных методом фемтосекундной лазерной абляции

3.3.1 Исследование размеров наночастиц при помощи растровой электронной микроскопии

На основании данных, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), измерены средние размеры и определена форма продуктов абляции. Изображения наночастиц, синтезированных при различных давлениях буферного газа, представлены на рисунках 48, а–г.

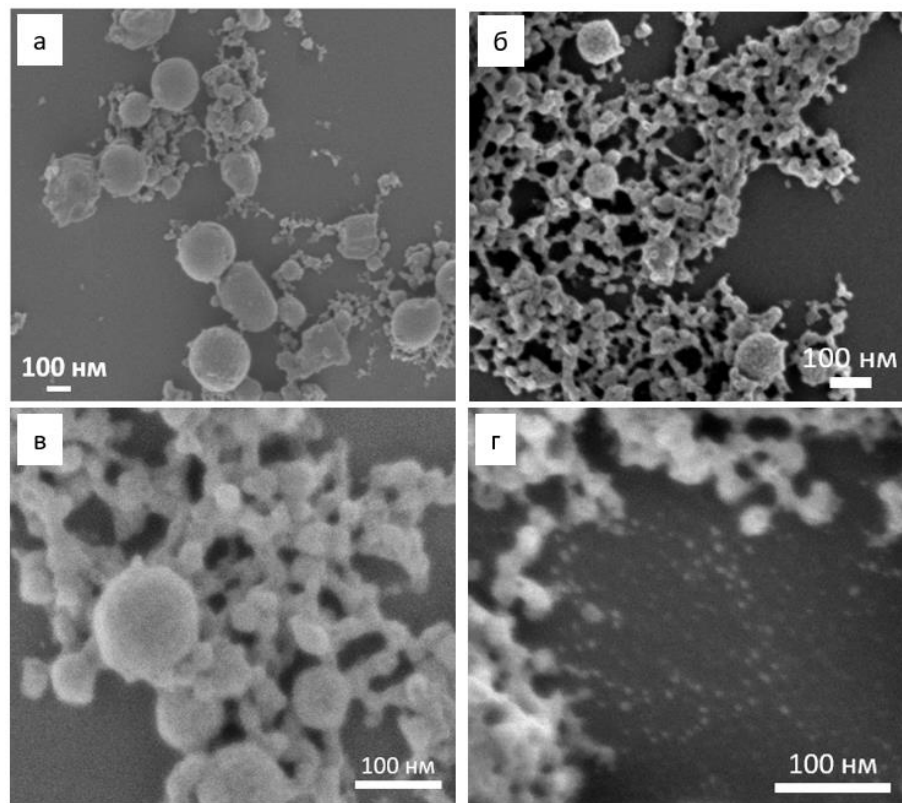


Рисунок 48 – РЭМ изображения наночастиц сульфида цинка после лазерной абляции при разном давлении буферного газа: а – 5 бар; б – 10 бар; в – 15 бар; г – 20 бар.

На представленных выше изображениях прослеживается сферическая форма частиц. Качественный анализ позволяет говорить о наличии агрегации наночастиц, что характерно для подобных материалов [176]. Измерение размеров

продуктов абляции проведено, основываясь на значении диаметра. Гистограммы распределения частиц по размерам в зависимости от давления буферного газа для 5 и 15 бар представлены на рисунках 49 а, б.

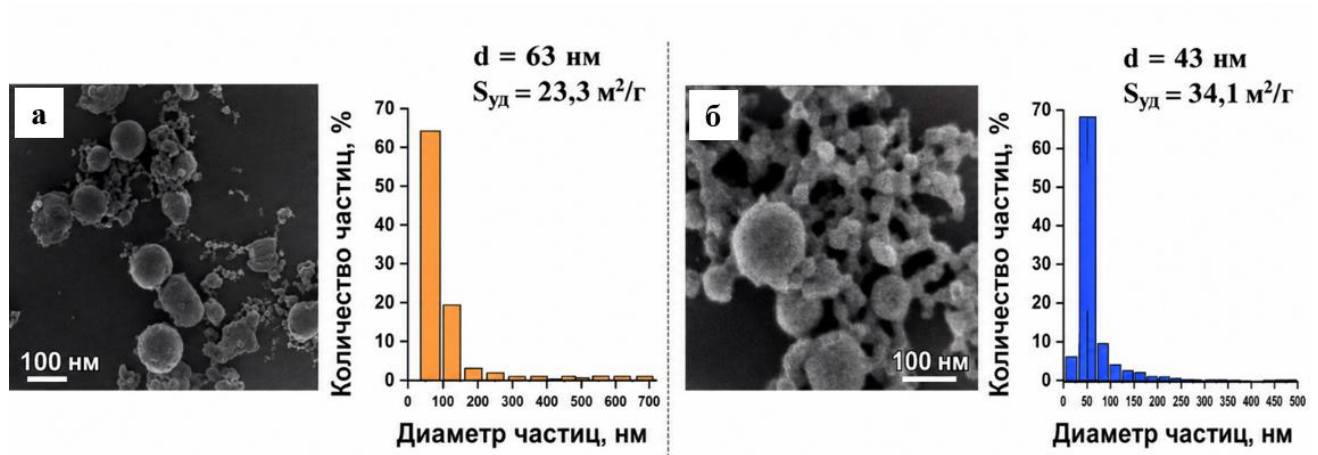


Рисунок 49 – РЭМ изображения наночастиц сульфида цинка после лазерной абляции при разном давлении буферного газа и гистограммы распределения частиц по размерам: а – 5 бар; б – 15 бар (обозначения: d – средний размер частиц, $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности).

По построенным гистограммам прослеживается «сужение» разброса частиц по размерам и сдвиг размеров наночастиц в левую область гистограммы при увеличении давления буферного газа, которая соответствует более маленьким диаметрам. Средний диаметр частиц, полученных при давлении буферного газа 5 бар составлял 63 нм, в то время как диаметр частиц, синтезированных при давлении 20 бар снизился до 18 нм. Основные процессы, влияющие на конечные размеры частиц в зависимости от давления буферного газа, представлены на рисунке 50.

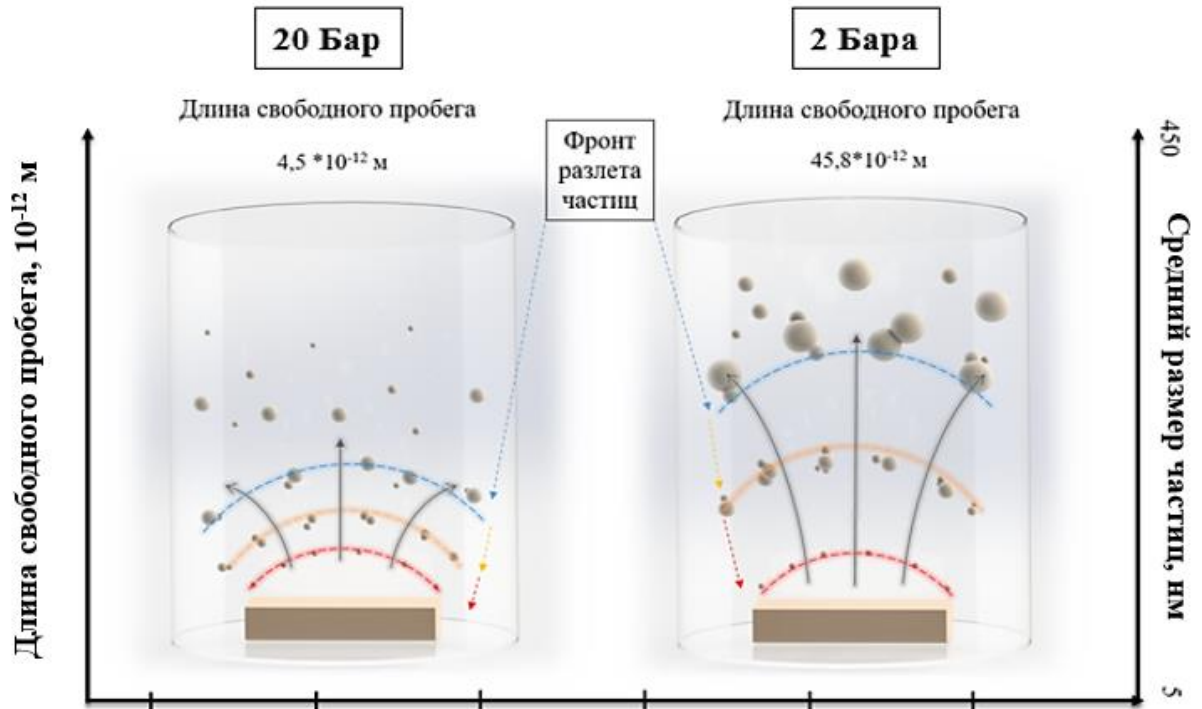


Рисунок 50 – Процессы, влияющие на конечные размеры частиц в зависимости от давления буферного газа.

На рисунке 50 продемонстрировано два состояния, при которых происходит разлет продуктов абляции после лазерного воздействия. Слева продемонстрирован процесс синтеза частиц при давлении 2 бара, справа – синтез при давлении 20 бар. При низком давлении плотность среды остаётся также невысокой, при давлении 2 бара длина свободного пробега наночастиц ZnS на стадии зародышеобразования составляет $45,8 \cdot 10^{-12}$ м. Частица, вылетевшая с поверхности образца, находится в состоянии «плавления» и теряет кинетическую энергию при столкновениях с атомами буферного газа и другими наночастицами ZnS. Благодаря достаточно большой длине свободного пробега частица долгое время имеет потенциал к коагуляции с другими частицами, постепенно увеличиваясь в размерах, пока окончательно не потеряет энергию. Фронт разлета частиц достаточно широкий, демонстрируется изменение цветовой гаммы фронта, от красной «нагретой» области к синей «остывшей» области фронта. Иная картина (слева) наблюдается при давлении 20 бар. Увеличение плотности среды влияет на уменьшение

свободного пробега частиц после вылета с поверхности образца. Длина свободного пробега составляет уже $4,5 \cdot 10^{-12}$ м, что на 92 % меньше, чем при давлении 2 бара. Фронт разлета частиц становится более «сжатым», зародыши встречают на своем пути частицы газа и продуктов абляции намного чаще, что заставляет их стремительно терять энергию и остывать. За подобный временной промежуток (порядка 10^{-12} с) частицы не успевают активно коагулировать и имеют потенциал к сохранению практически исходного размера. Полученные изображения с растрового электронного микроскопа демонстрируют наличие большого количества, так называемых, «квантовых» точек (размеры частиц 5-10 нм), что представлено на рисунке 51.

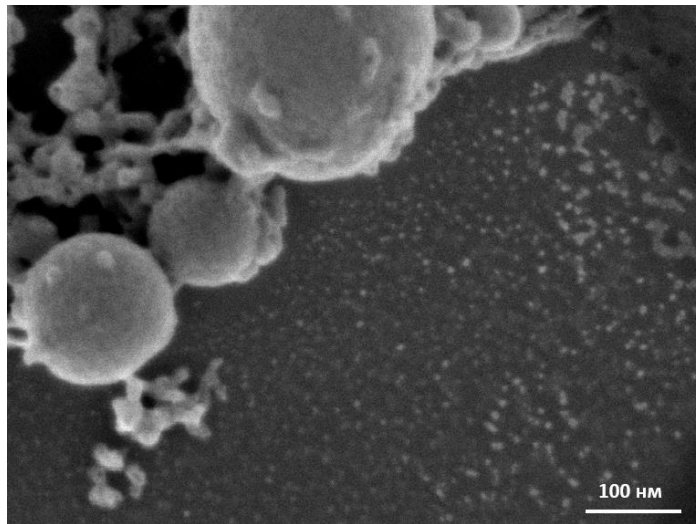


Рисунок 51 – РЭМ изображение наночастиц сульфида цинка, синтезированных при давлении среды 20 бар.

Помимо вышесказанного, можно также обратить внимание на характер осаждения частиц. На рисунке 52 отчётливо видны агломераты, имеющие «цепочкообразную» структуру.

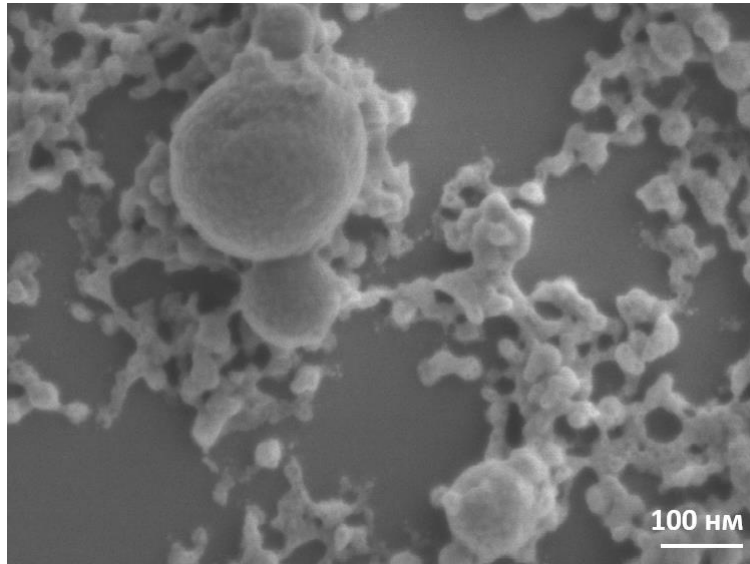


Рисунок 52 – РЭМ изображение наночастиц сульфида цинка, синтезированных при давлении среды 15 бар.

В работе [181] описывается характерное образование агломератов после синтеза наночастиц, указывается, что они состоят из тысяч наноразмерных частиц, связанных вместе в линейную или разветвленную структуру. Отмечается, что такие агломераты коагулировались в плазме. Агломерат может быть разрушен. Процесс расщепления, вероятно, будет происходить в самом легко разрушаемом месте (на «мостиках» между изначально спеченными первичными частицами). Эти наблюдения указывают на то, что механизмы агломерации также являются основными процессами, вовлеченными в рост наночастиц и крупномасштабных агломератов.

Исследование размеров частиц, синтезированных при лазерной абляции, не должно ограничиваться исключительно анализом изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа. Подобный анализ изображений позволяет оценить геометрические размеры частиц на основе их 2D-проекций с ограниченным масштабом. Мелкодисперсная фракция трудноразличима для машинного анализа, что требует участие человека. Совокупность этих факторов является проблемой для набора статистических данных.

Давление буферного газа существенно влияет на кинетику роста и агрегации частиц, важно не только определить их геометрический размер, но и выяснить,

какое фазовое состояние они имеют. В зависимости от условий синтеза, частицы могут формироваться как монокристаллы с единой кристаллической структурой, либо как поликристаллы, состоящие из множества мелких кристаллитов. Для изучения фазового состояния и внутренней структуры частиц был проведен их анализ при помощи рентгеновской дифракции (XRD). Важно обозначить, что данные XRD дают информацию относительно среднего размера частиц в объеме образца, то есть это объёмно-усреднённая величина. Данный факт требует проведения перерасчета данных с РЭМ изображений по объемной доле. Перерасчет основан на преобразовании площади в объём для сферических частиц, что позволяет получить средний объёмный диаметр частиц. Объемная доля также позволяет учесть возможную поликристалличность структуры. На рисунке 29 Главы 2 представлено изображение, демонстрирующее разницу между размером частиц и размером кристаллитов.

С учетом данных, полученных с растрового электронного микроскопа, были построены гистограммы среднего диаметра частиц по объемному распределению (рисунок 53).

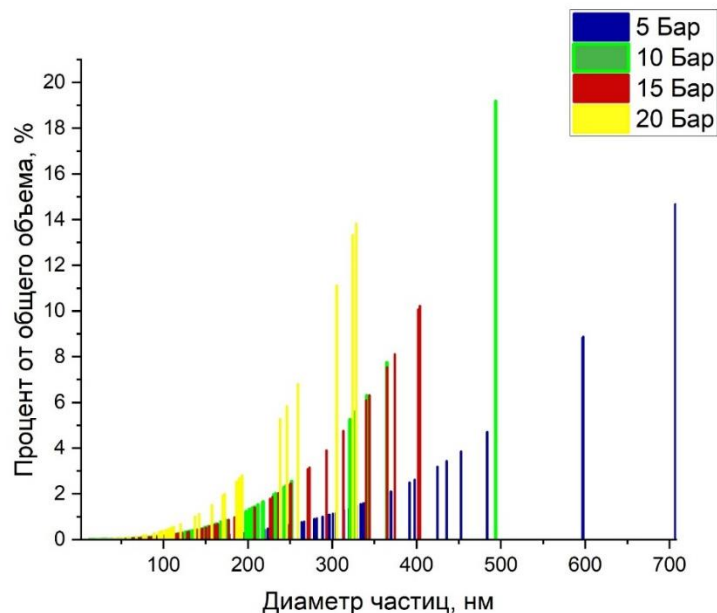


Рисунок 53 – Гистограмма среднего диаметра частиц по объемному распределению.

Средний диаметр частиц уменьшается с увеличением давления буферного

газа. Наблюдаемая тенденция согласуется с описанным выше физическим механизмом. При повышении давления увеличивается частота столкновений частиц с атомами газа, сокращается средняя длина свободного пробега частиц, что приводит к более быстрому остыванию и ограничению условий роста наночастиц. При давлении 5 бар распределение имеет более «широкий хвост» в области крупных частиц (свыше 400 нм), тогда как при давлении 20 бар распределение становится более узким и смещённым в сторону меньших размеров (менее 100 нм).

3.3.2 Рентгеноструктурный анализ наночастиц сульфида цинка

Сульфид цинка имеет две первичные кристаллические структуры: сфалерит и вюрцит, сфалерит имеет кубическое строение решетки, вюрцит характеризуется гексагональной структурой. Образец, который был использован в данной работе, находится в фазе сфалерита, что подтверждает проведенный рентгеноструктурный анализ. Синтезированные наночастицы сульфида цинка были исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD). Полученные дифракционные данные сопоставлялись с литературными [182] и с эталонным профилем из международной базы данных PDF-2. Использование рентгеновской дифрактометрии позволяет анализировать размер кристаллитов расчетным методом, для корректного использования данного инструмента необходимо учитывать, как фазовый состав, так и полиптипию решётки исследуемого материала. На рисунке 54 представлены дифрактограммы образцов, синтезированных при различных давлениях газа.

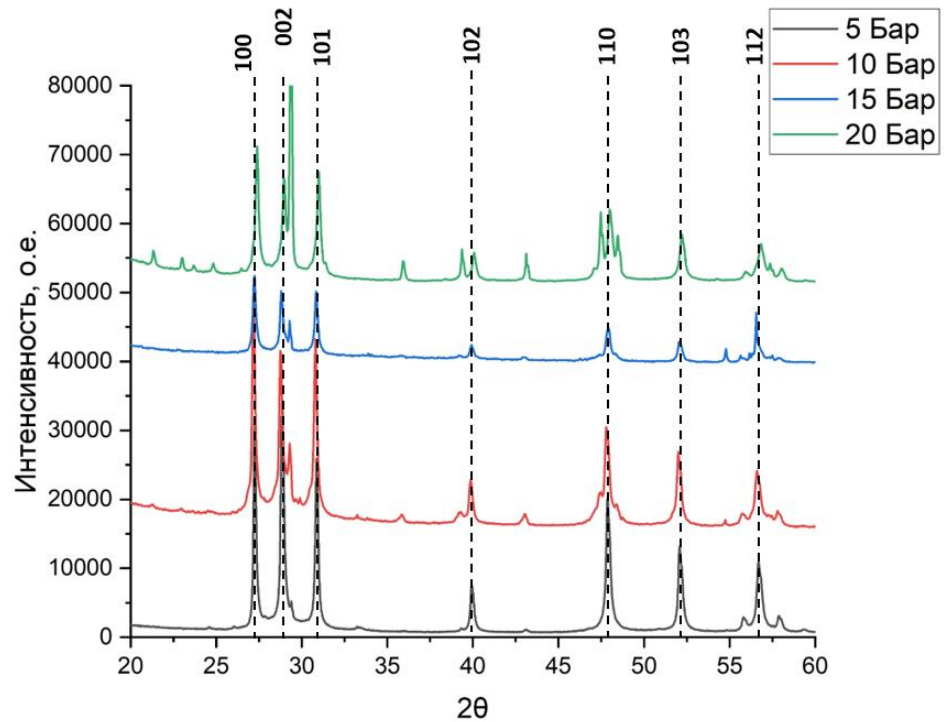


Рисунок 54 – Рентгенограммы образцов наночастиц сульфида цинка, синтезированных при различных давлениях аргона (5-20 бар).

В рентгенограммах наблюдаются дифракционные пики при углах $2\theta \approx 27,01^\circ$, $28,52^\circ$, $30,61^\circ$, $39,68^\circ$, $47,65^\circ$, $51,95^\circ$, $56,54^\circ$, что соответствует рефлексам плоскостей (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) гексагональной фазы ZnS (вюрцит), индексы Миллера (hkl) соответствуют гексагональной фазе вюрцита [182]. В некоторых пробах наблюдалось наличие фазы сфалерита (исходная фаза образца). В зависимости от условий синтеза соотношение фаз вюрцита и сфалерита менялось, что продемонстрировано на рисунке 55.

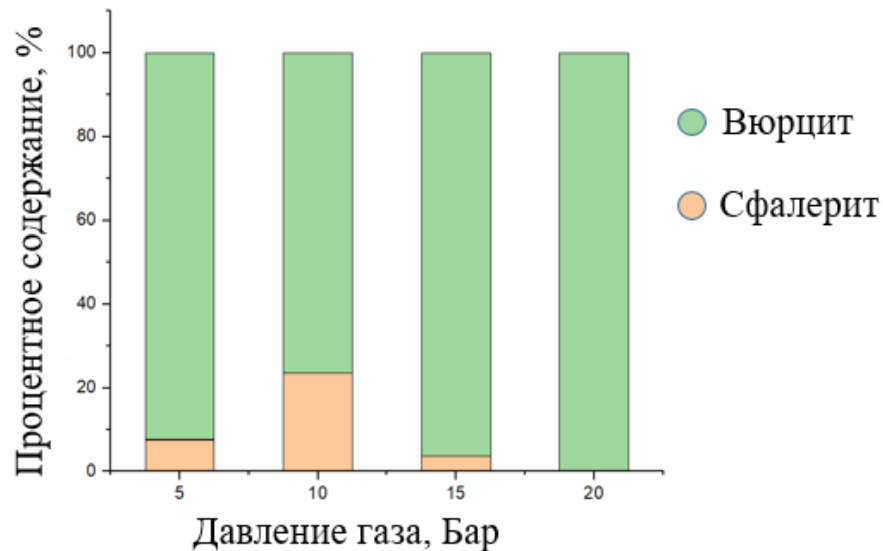


Рисунок 55 – Зависимость фазового состава синтезированных наночастиц сульфида цинка от давления буферного газа при синтезе наночастиц.

Полученные данные позволяют утверждать, что во всех образцах преобладающей фазой является вюрцит. Присутствие сфалерита может быть вызвано следующими механизмами. Аблированный образец представляет собой поликристалл с размером кристаллитов 2-500 мкм. При облучении ультракороткими лазерными импульсами на поверхности материала возникают значительные термомеханические напряжения в кристаллической решётке, что приводит к откольной абляции и образованию осколков. Поскольку эти осколки не достигают температуры плавления, их кристаллическая структура сохраняется, что и обуславливает наличие исходной фазы сфалерита. Также возможно формирование фазы сфалерита в процессе рекристаллизации при лазерной абляции. В зависимости от давления газа меняется соотношение политипов вюрцита (таблица 4).

Таблица 4. Содержание фаз и политипов ZnS в зависимости от давления буферного газа.

Давление	Политип ZnS	Содержание политипа, %
5 Бар	8Н	67,97
	2Н	18,58
	3С	7,57
	4Н	5,88
10 Бар	2Н	38,3
	3С	23,44
	8Н	21,66
	6Н	8,7
	4Н	7,9
15 Бар	2Н	45,14
	8Н	30,92
	6Н	11,23
	4Н	9,03
	3С	3,68
20 Бар	2Н	100
	8Н	0
	6Н	0
	4Н	0
	3С	0

Лазерная абляция при давлении буферного газа 5 бар способствует образованию наночастиц сульфида цинка с преобладанием политипа 8Н. При увеличении давления буферного газа доминирующим становится политип 2Н (рисунок 56).

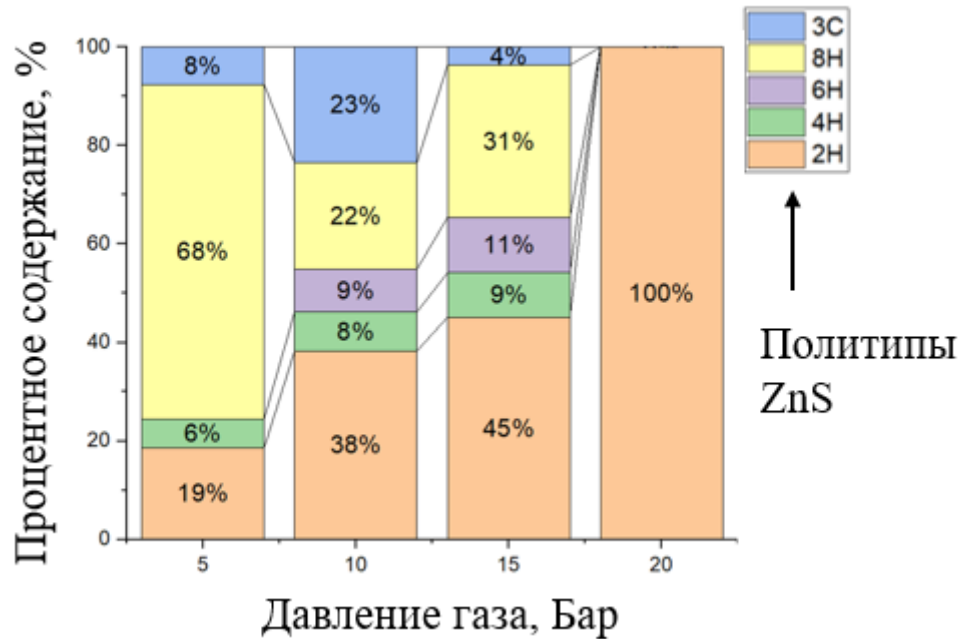


Рисунок 56 – Содержание поли типов сульфида цинка в зависимости от давления буферного газа.

Можно отметить, что с увеличением давления от 5 до 15 бар происходит выраженное снижение доли поли типа 8Н (с 68% до 31%) и увеличение доли поли типа 2Н при давлении от 5 до 20 Бар (с 19% до 100%). Описанная закономерность указывает на то, что высокое давление способствует преобладанию 2Н поли типа, который является наиболее стабильной поли морфной модификацией при данных условиях [183]. Доля кубической фазы (3С) остаётся низкой во всём диапазоне давлений 5-15 Бар (не превышает 8%), что согласуется с её термодинамической нестабильностью в наноразмерном масштабе. Поли типы 6Н и 4Н присутствуют в количестве до 12% и не демонстрируют выраженной зависимости от давления. Разница в укладке слоев в зависимости от поли типов представлена на рисунке 57.

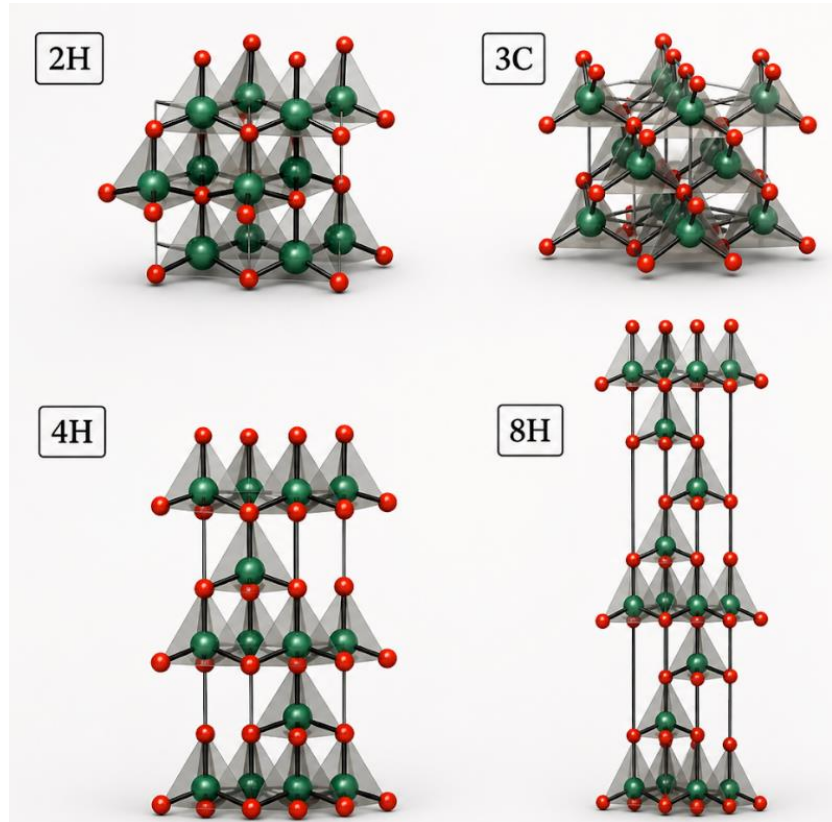


Рисунок 57 – Модели укладки слоев кристаллической решетки в зависимости от политипов сульфида цинка [184].

Сфалерит является термодинамически стабильной фазой при температурах ниже 1000 °С для объемного материала, тогда как вюрцит (2H) стабилен при высоких температурах, с температурой перехода приблизительно 1020 °С. Стабильность наночастиц со средним размером 5-7 нм меняется на противоположную, вюрцит становится более стабильным, чем сфалерит, из-за более низкой поверхностной энергии (вюрцит обладает поверхностной энергией 0,57 Дж/м², сфалерит 0,86 Дж/м²) [185]. При среднем размере частиц 7 нм температура перехода из сфалерита в вюрцит составляет 25 °С, что значительно ниже, чем наблюдаемая в объемном материале (~1020 °С при 1 бар) [186, 187].

На основании полученных данных были проведены измерения размеров кристаллитов при помощи программного обеспечения TOPAS 4.2, более подробное описание сравнения существующих методов измерения размеров кристаллитов и обоснование выбора метода описано в ГЛАВЕ 2 настоящей диссертационной работы. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Характеристики наночастиц ZnS в зависимости от давления среды, полученные на основании рентгеноструктурного анализа.

Параметры синтеза (давление, Бар)	Средний диаметр (на основании объемной доли), нм	Средний размер кристаллитов (XRD), нм
5	149	55
10	94	53
15	92	50
20	62	48

Средний диаметр частиц по объему уменьшается с увеличением давления газа, средний размер кристаллитов имеет аналогичную тенденцию. При этом, можно обратить внимание на то, что при повышении давления средний размер кристаллитов стремится к равенству с диаметром частиц по объему, что подтверждает факт уменьшения количества столкновений и приводит к меньшей агрегации частиц. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают описанную тенденцию к уменьшению среднего размера частиц при увеличении давления буферного газа, так как по XRD наблюдается уширение линий по плоскостям кристаллизации. В качестве примера на рисунке 58 а, б представлены пики, соответствующие плоскостям кристаллизации (100) и (103).

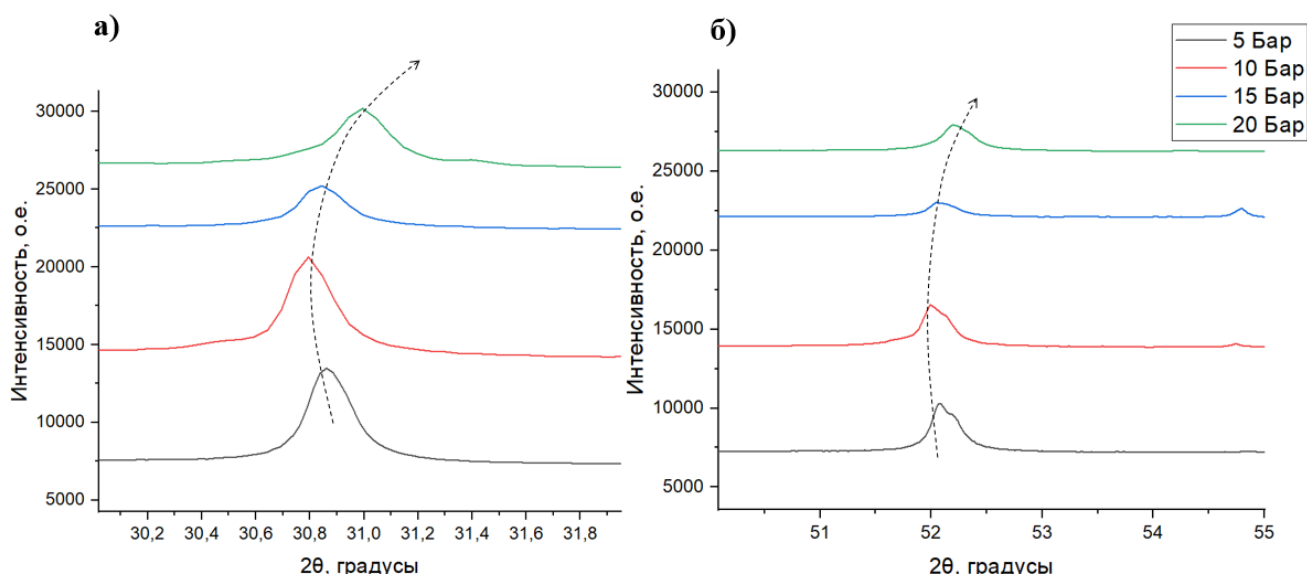


Рисунок 58 – XRD наночастиц сульфида цинка, представлены пики, соответствующие плоскостям кристаллизации (100) и (103).

На рисунке 58 а, б хорошо прослеживается уширение пиков с ростом давления газа, что также позволяет говорить об уменьшении средних размеров частиц. При уменьшении размера кристаллита происходит расширение пиков рентгеновской дифракции. Уравнение Шеррера количественно описывает расширение пика при определённом угле дифракции (θ), связывая размер кристаллического домена (d) с шириной пика на половине его высоты (β) (1). В работе [188] отмечается, что уменьшение размера кристаллического домена с 50 до 25 нм приводит к более заметному уширению пиков. По мере дальнейшего уменьшения размера кристаллического домена уширение пиков значительно увеличивается. Для размеров наночастиц меньше 10 нм уширение пиков настолько существенно, что интенсивность сигнала низка, пики перекрываются, что приводит к затруднению интерпретации полученных XRD. Частицы с размерами кристаллических доменов менее 5 нм становится трудно анализировать не только из-за уширения пиков, но и низкого отношения сигнал/шум.

Сдвиг пиков в область больших углов, указанный зелеными стрелками (рисунок 58), вероятно, обусловлен возникновением сжимающих напряжений в кристаллической решетке. Данные напряжения могут быть вызваны изменением скорости роста кристаллов, что приводит к искажению межплоскостных

расстояний [189, 190].

Исследование кристаллической решетки частиц можно провести также на основании полученных изображений ВРЭМ (высокоразрешающей электронной микроскопии). На рисунке 59 представлены ВРЭМ изображения частиц, синтезированных при различном давлении.



Рисунок 59 – ВРЭМ изображения частиц, синтезированных при различном давлении.

Как крупные, так и более мелкие частицы имеют кристаллическую структуру, о чем свидетельствует полосчатый контраст на ВРЭМ изображениях (рисунок 59). На основании ВРЭМ изображений были построены карты быстрого преобразования Фурье (FFT). На рисунке 60 продемонстрирована FFT карта для образца, синтезированного при давлении 10 Бар.

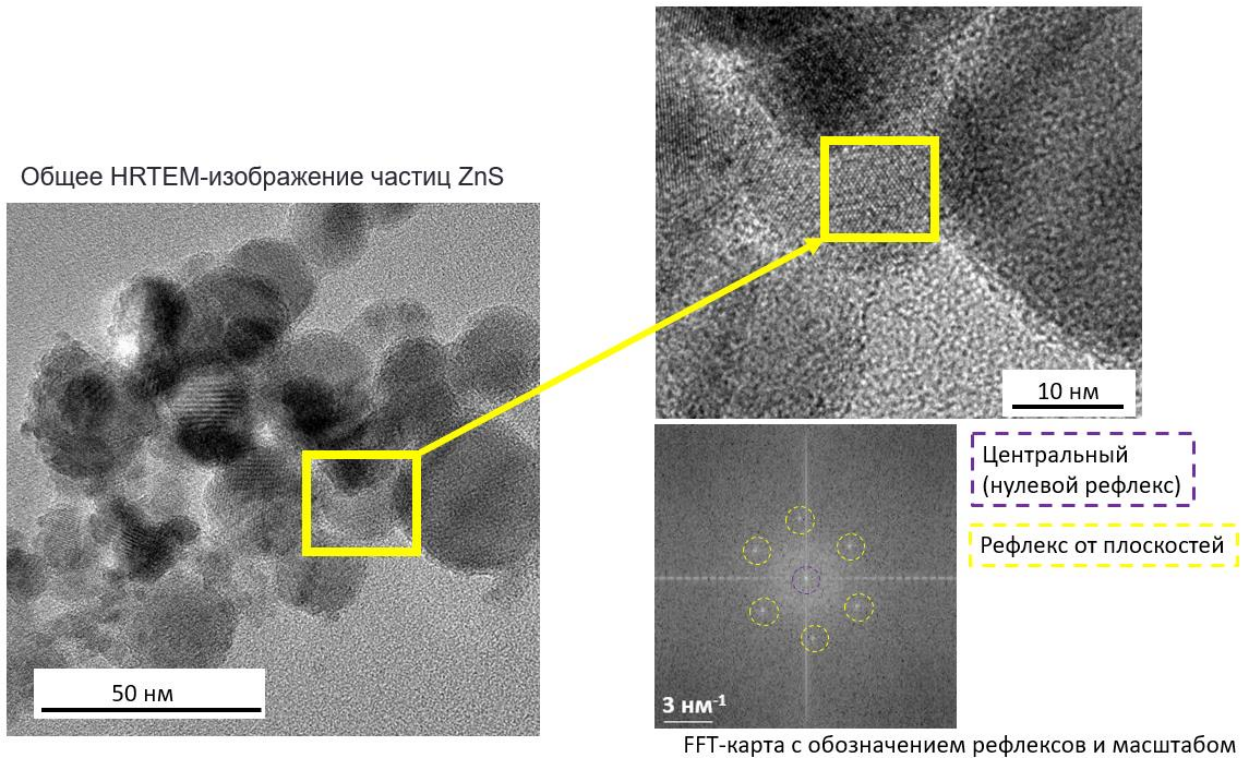


Рисунок 60 – ВРЭМ изображение частиц, синтезированных при давлении 10 Бар, FFT карта для выделенной области с обозначением рефлексов.

На рисунке 60 желтым цветом выделена одиночная частица. Заметно, что большая часть ее площади не имеет перекрытия с другими частицами, что позволяет с большей точностью исследовать ее кристаллическую решетку, так как данный факт исключает вероятность наложения решеток с другими частицами друг на друга. Анализ FFT-карты показывает, что выбранный участок соответствует монокристаллической области ZnS (вюрцит) в зоне плоскости (100), так как среднее измеренное межплоскостное расстояние составляет 3,8 Å (рисунок 61). Наличие шестикратной симметрии на FFT карте подтверждает гексагональную решётку, рефлексы симметричные, что говорит об однородности структуры в выбранной области.

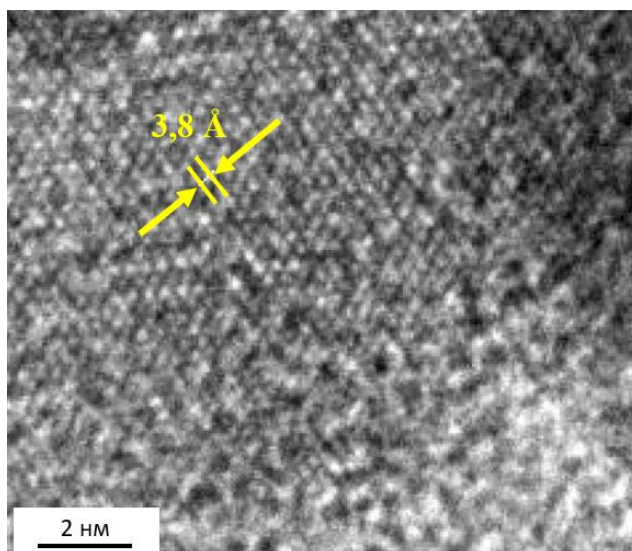


Рисунок 61 – Область ПЭМ изображения наночастицы, полученной при давлении 10 Бар с измеренным межплоскостным расстоянием.

Наличие различных ориентаций в других областях подтверждает поликристаллическую природу материала. Вместе с этим, полученные данные с XRD (размеры кристаллитов) и с РЭМ (размеры частиц по объемной доле) позволяют говорить об отсутствии равенства этих размеров. Данный факт говорит о том, что в синтезированных порошковых материалах в большей степени присутствуют поликристаллические частицы. При этом, тенденция к уменьшению размеров кристаллитов при повышении давления подтверждает гипотезу о влиянии длины свободного пробега и количества столкновений на конечный размер частиц.

3.4 Выводы по главе

В заключении третьей главы сделаны следующие выводы:

1. Наблюдается нелинейная зависимость эффективности абляции от плотности энергии лазерного излучения. При плотности энергии, превышающей режим эффективной абляции ($0,9 \text{ Дж/см}^2$), дальнейшее увеличение энергии приводит к разогреву электронной подсистемы, что способствует развитию интенсивного лазерного индуцированного плазмообразования. Дальнейший процесс характеризуется лазерно-плазменным воздействием, с доминированием теплового гидродинамического воздействия на обрабатываемую поверхность. к плазмообразованию. Наблюдаются жидкофазные течения в зоне воздействия, термомеханическое разрушение поверхности. Увеличения выхода сферических наночастиц не регистрируется.

2. Увеличение давления буферного газа во время лазерной абляции способствует уменьшению среднего размера частиц. С увеличением давления газа фронт разлета частиц становится более ограниченным – при 20 Бар он имеет минимальную протяженность, тогда как при 5 Бар достигает максимальных размеров. Это связано с ростом плотности среды, при высоких давлениях частицы чаще сталкиваются с атомами аргона, эффективно передают кинетическую энергию среде, ограничивая дальность распространения фронта направленного разлета аблированных частиц. При снижении давления до 5 Бар концентрация атомов аргона уменьшается, что снижает вероятность столкновений с атомами газа и позволяет частицам перемещаться практически без потерь энергии, взаимодействуя друг с другом.

3. Полученные данные рентгеноструктурного анализа (размеры кристаллитов) и растровой электронной микроскопии (размеры частиц по объемной доле) позволяют говорить о том, что в синтезированных порошковых материалах в большей степени присутствуют поликристаллические частицы. При этом, тенденция к уменьшению размеров кристаллитов при повышении давления подтверждает гипотезу о влиянии длины свободного пробега и количества

столкновений на конечный размер частиц.

4. Образование наночастиц в процессе лазерной абляции происходит преимущественно за счет зарождения и роста испаренных частиц в быстро «гасящемся» плазменном факеле. Ключевые этапы включают гомогенное зарождение, конденсацию и последующий рост частиц (коалесценцию/коагуляцию). При высоком давлении среды (15-20 бар) процессы нуклеации и агрегации, обусловленные диффузионными механизмами, начинают играть доминирующую роль. Время развития этих механизмов напрямую зависит от давления буферного газа, с его увеличением сокращается характерное время формирования конечных наночастиц. Это объясняется увеличением плотности среды, способствующей интенсивным столкновениям между атомами, ионами и кластерами, что приводит к быстрой диссипации их кинетической энергии. Атомы, ионы и нанокластеры, выбрасываемые из области лазерно-индуцированной плазмы, могут служить зародышами для последующего роста частиц посредством коалесценции, диффузии и коагуляции.

5. Фазовый состав наночастиц сульфида цинка, синтезированных методом лазерной абляции, определяется скоростью охлаждения частицы. При высоких давлениях (15-20 бар) синтезируются частицы со средним размером менее 20 нм, соответствующие фазе вюрцита. Это связано с интенсивным охлаждением частиц в условиях высокого давления, что способствует образованию политипа 2Н – термодинамически устойчивой фазы для наночастиц такого размера. Снижение давления буферного газа (ниже 15 бар) приводит к увеличению размера частиц и, как следствие, к уменьшению доли гексагональной фазы с политипом 2Н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной фемтосекундной абляции получены наночастицы сульфида цинка сферической формы. На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Установлен нелинейный характер зависимости плотности энергии лазерного излучения от удаляемой массы ZnS. Абляция осуществлялась с использованием источника лазерного излучения с длиной волны 1030 нм, длительностью импульса 280 фс. При увеличении плотности энергии с порогового значения $0,3 \text{ Дж/см}^2$ в импульсе, наблюдается линейный рост с максимумом эффективности на уровне не более $0,9 \text{ Дж/см}^2$, масса удаляемого материала составляет порядка 2 нг за 1 импульс. Дальнейшее увеличение плотности энергии $1,2\text{-}3,4 \text{ Дж/см}^2$ приводит к резкому снижению выхода продуктов абляции, менее 1 нг за 1 импульс, что обусловлено доминированием процессов нагрева электронной подсистемы поверхностного слоя вещества, многофотонной ионизации, образованием плазмы.

2. Изменение давления буферного газа – аргона, в диапазоне от 5 до 20 бар при абляции ультракороткими лазерными импульсами, позволяет получать наночастицы сульфида цинка сферической формы с заданным диаметром частиц. При давлении 5 бар средний размер частиц составил 63 нм, при давлении 10 бар – 50 нм, при давлении 15 бар – 43 нм, при давлении 20 бар – 18 нм. Размеры частиц представлены по измерению диаметров, наблюдаемых на РЭМ-изображениях. По построенным гистограммам прослеживается «сужение» дисперсии частиц по размерам и сдвиг максимума в область меньших размеров с увеличением давления буферного газа. Доминирующим процессом при формировании конечного размера частиц является агломерация, что зависит от времени нахождения частицы в «разогретом состоянии» (температура частицы выше или равна температуре плавления материала).

3. Показано, что изменение давления буферного газа при лазерной абляции

влияет на фазовый состав материала. Продемонстрировано изменение содержания поликристаллов в материале в зависимости от давления газа. При повышении давления средний размер кристаллитов стремится к равенству с диаметром частиц по объемной доле, что подтверждает факт уменьшения количества столкновений и приводит к меньшей коагуляции частиц. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают проведенную количественную оценку скорости охлаждения частиц на основе метода молекулярной динамики.

4. Продемонстрировано, что при давлении 5 бар активно синтезируются поликристаллические частицы. Доминирующей фазой при этих условиях является вюрцит с политипом 8Н, средний диаметр частиц по объемной доле составляет 150 нм, средний размер кристаллитов 55 нм. При давлении от 15 до 20 бар количество поликристаллических включений снижается, доминирующей фазой является вюрцит с политипом 2Н, средний размер частиц по объемной доле составляет величину порядка 60 нм, средний размер кристаллитов 45 нм.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА
по теме диссертации

В журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним:

A1. Тарасова М.А., Хорьков К.С., Кочуев Д.А., **Иващенко А.В.** Исследование явления филаментации фемтосекундного лазерного излучения // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2018 – № 8. – С. 33-40. [Tarasova M. A., Khorkov K. S., Kochuev D. A., **Ivaschenko A. V.** Study of the filamentation phenomenon of femtosecond laser radiation // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2018. – V. 45. – No. 8. – P. 246-250].

A2. **Харькова А. В.** и др. Влияние параметров лазерного воздействия на температуру обрабатываемой поверхности // Известия РАН. Серия физическая. – 2022. – № 6. – С. 864-868 [**Kharkova A. V.** et al. Effect of the Parameters of Laser Impact on the Temperature of a Processed Surface // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – V. 86. – No. 6. – P. 726-729].

A3. **Харькова А. В.** и др. Влияние скорости охлаждения на размер наночастиц сульфида цинка в процессе лазерного абляционного синтеза // Физика и техника полупроводников. – 2024. – Т. 58. – № 10. – С. 525-528. [**Kharkova A. V.** et al. Influence of cooling rate on the size of zinc sulphide nanoparticles during laser ablation synthesis // Semiconductors. – 2024. – V. 58. – No. 10. – P. 485-487].

A4. **Харькова А.В.**, Кочуев Д.А., Вознесенская А.А., Хорьков К.С. Влияние положения поверхности образца относительно фокальной плоскости оптической системы на эффективность выхода наночастиц ZnS при лазерной абляции // Физика и техника полупроводников. – 2025. – Т. 59. – № 6. – С. 324-327 [**Kharkova A. V.** et al. Effect of the position of the sample surface relative to the focal plane of the optical system on the efficiency of the ZnS nanoparticle yield during laser ablation // Semiconductors. – 2025. – V. 59. – No. 6. – P. 301-303].

A5. **Харькова А. В.** и др. Влияние давления буферного газа на скорость охлаждения наночастиц сульфида цинка и их размеры при абляции ультракороткими лазерными импульсами // Письма в Журнал технической физики.

– 2025. – Т. 51. – № 7. – С. 20-22 [Kharkova A. V. et al. Effect of buffer gas pressure on the cooling rate and size of zinc sulfide nanoparticles ablated by ultrashort laser pulses //Technical Physics Letters. – 2025. – V. 51. – No. 7 – P. 20-22].

Объекты интеллектуальной собственности:

Б1. Патент № 2688001 Российская Федерация, МПКВ22F 9/06, С22С 32/00, С22В 34/12. Способ получения титановых микросфер узкого гранулометрического состава с содержанием карбида титана: № 2017137066: заявлено 20.10.2017: опубликовано 17.05.2019 / Иващенко А.В. Вознесенская А.А., Кочуев Д.А, Прокошев В.Г., Хорьков К.С.; патентообладатель ВлГУ– 4 с.: ил. – Текст: непосредственный.

Б2. Свидетельство № 2023618556. Программное обеспечение для вычисления параметров смеси с максимальной плотностью упаковки частиц: № 2023617328: заявл. 19.04.2023: опубл. 26.04.2023 / А.В. Харькова; заявитель, патентообладатель ООО «НАНОТЕХ» – 1 с.: – Текст: непосредственный.

Б3. Свидетельство № 2022616216. Модуль переключателя полюсов узла сбора наночастиц электростатическим полем синтезированных в процессе лазерной абляции: № 2022615736: заявл. 06.04.2022: опубл. 06.04.2022 / Харькова А.В., Кочуев Д.А., Чкалов Р.В., Вознесенская А.А.; заявитель, патентообладатель ВлГУ – 1 с.: – Текст: непосредственный.

Б4. Свидетельство № 2022619807. Расчет скорости сублимации материалов: № 2022618891: заявл. 18.05.2022: опубл. 26.05.2022 / Харькова А.В.; заявитель, патентообладатель ВлГУ – 1 с.: – Текст: непосредственный.

Б5. Свидетельство № 2022611929. Программа расчета энергии сублимации металлов: № 2022618870: заявл. 15.12.2021: опубл. 04.02.2022 / Харькова А.В., Кочуев Д.А.; заявитель, патентообладатель ВлГУ – 1 с.: – Текст: непосредственный.

Б6. Свидетельство № 2025696189. Программный код для моделирования гидродинамики внутри устройства типа циклон и трассировки частиц с целью их

сфероидизации: № 2025695139/69: заявл. 10.12.2025: опубл. 16.12.2025 / Харькова А.В., Кочуев Д.А., Вознесенская А.А.; заявитель, патентообладатель Харькова А.В. – 1 с.: – Текст: непосредственный.

Другие публикации по теме диссертации:

В1. **Харькова А. В.** Моделирование процесса воздействия лазерного излучения на нержавеющую сталь // Журнал Современные наукоемкие технологии. – 2022. – № 3. – С. 56-61.

В2. **Voznesenskaya A., Kireev A., Ivashchenko A.** Synthesis of Ultra-Dispersed Spherical Composite Materials // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 299. – P. 205-209.

В3. **Ivashchenko A., Kochuev D., Davydov N.** Formation of Coatings under the Action of Laser Radiation in Liquid Media // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 299. – P. 743-748.

В4. **Вознесенская А. А., Иващенко А. В., Жданов А. В., Кочуев Д. А., Хорьков К. С.** Синтез сферических гранул композиционного порошкового материала узкого гранулометрического состава для аддитивных технологий // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 3. – С. 25-29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chevereau M. et al. First Ga₂Se₃ infrared transparent chalcogenide ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – С. 117823.
2. Calvez L. Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications //Comptes Rendus. Physique. – 2017. – Т. 18. – №. 5-6. – С. 314-322.
3. Cao Z. et al. Chalcogenide glass ceramics: a high-performing innovative infrared acousto-optic material //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – №. 14. – С. 7215-7221.
4. Durand G. R. et al. New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – №. 10. – С. 3094-3102.
5. Osipov V. V. et al. Features of synthesis of ZnSe ceramics from nanopowders obtained using a high-power laser //Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – Т. 45. – №. 3. – С. 116971.
6. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка //Фотоника. – 2015. – №. 6. – С. 90-104.
7. Гаврищук Е. М., Яшина Э. В. Оптические элементы из сульфида цинка и селенида цинка для инфракрасной техники //Оптический журнал. – 2004. – Т. 71. – №. 12. – С. 24-31.
8. Wang S. F. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications //Progress in solid state chemistry. – 2013. – Т. 41. – №. 1-2. – С. 20-54.
9. Xiao Z. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – Т. 139. – С. 100518.
10. Ikesue A., Aung Y. L. Ceramic laser materials //Nature photonics. – 2008. – Т. 2. – №. 12. – С. 721-727.
11. Lin C., Rüssel C., Dai S. Chalcogenide glass-ceramics: Functional design and crystallization mechanism //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 93. – С. 1-44.

12. Jiang Z. H., Zhang Q. Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach //Progress in Materials Science. – 2014. – T. 61. – C. 144-215.
13. Hubert M. et al. An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range //Optics express. – 2011. – T. 19. – №. 23. – C. 23513-23522.
14. Seddon A. B. et al. Short review and prospective: chalcogenide glass mid-infrared fibre lasers //The European Physical Journal Plus. – 2024. – T. 139. – №. 2. – C. 1-10.
15. Ikesue A., Aung Y. L., Lupei V. Ceramic lasers. – Cambridge University Press, 2013.
16. Ikesue, A., Aung, Y.L., Taira, T., Kamimura, T., Yoshida, K., Messing G.L. Progress in ceramic lasers // Ann. Rev. Mater. Res. – 2006. – T. 36, C. 397–429.
17. Snetkov I., Yakovlev A. Faraday isolator based on crystalline silicon for 2- μ m laser radiation //Optics Letters. – 2022. – T. 47. – №. 7. – C. 1895-1898.
18. Dai J. et al. Synthesis of Tb₄O₇ nanopowders by the carbonate-precipitation method for Tb₃Al₅O₁₂ magneto-optical ceramics //Optical Materials. – 2017. – T. 73. – C. 706-711.
19. Lee J. W. et al. Monochromatic amber light emitting diode with YAG and CaAlSiN₃ phosphor in glass for automotive applications //Journal of the Korean Ceramic Society. – 2019. – T. 56. – №. 1. – C. 71-76.
20. Yang H. et al. Novel transparent ceramics for solid-state lasers //High Power Laser Science and Engineering. – 2013. – T. 1. – №. 3-4. – C. 138-147.
21. Fujishiro K. et al. Electrostatically Design of Composite Particles for Efficient Ceramics Sintering //Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2025. – T. 72. – №. Supplement. – C. S1029-S1032.
22. Zhang W. Recent progress in B₄C–SiC composite ceramics: processing, microstructure, and mechanical properties //Materials Advances. – 2023. – T. 4. – №. 15. – C. 3140-3191.
23. Cottrino S. et al. Effect of high pressure on microstructure and mechanical and optical properties of nano-structured MgAl₂O₄ spinel fabricated by High Pressure Spark

Plasma Sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – C. 117579.

24. Fan J. et al. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – №. 4. – C. 3647-3653.

25. Benjira A. et al. In-depth characterization of the early sintering stages of an amorphous silica powder //Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – T. 45. – №. 3. – C. 117031.

26. DeWith G. Preparation, microstructure and properties of Y3Al5O12 ceramics //Philips J. Res. – 1987. – T. 42. – C. 119-130.

27. Rhodes W. H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia //Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – T. 64. – №. 1. – C. 19-22.

28. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. – CRC press, 2017. – <https://doi.org/10.1201/9781315274126>.

29. Mohammadi F., Mirzaee O., Tajally M. Influence of solid loading on the rheological, porosity distribution, optical and the microstructural properties of YAG transparent ceramic //Ceramics International. – 2018. – T. 44. – №. 11. – C. 12098-12105.

30. Esposito L., Piancastelli A. Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – T. 29. – №. 2. – C. 317-322.

31. Bürger R., Concha F., Karlsen K. H. Phenomenological model of filtration processes: 1. Cake formation and expression //Chemical Engineering Science. – 2001. – T. 56. – №. 15. – C. 4537-4553.

32. Moser D., Pannala S., Murthy J. Computation of effective thermal conductivity of powders for selective laser sintering simulations //Journal of Heat Transfer. – 2016. – T. 138. – №. 8. – C. 082002.

33. Oh H. M. et al. Effect of powder milling routes on the sinterability and optical properties of transparent Y2O3 ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – T. 41. – №. 1. – C. 775-780.

34. Jin X., Gao L., Sun J. Highly Transparent Alumina Spark Plasma Sintered from

Common-Grade Commercial Powder: The Effect of Powder Treatment //Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93. – №. 5. – C. 1232-1236.

35. Xu G. et al. Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method //Materials Letters. – 2006. – T. 60. – №. 7. – C. 962-965.

36. Ikesue A., Furusato I., Kamata K. Fabrication of polycrystal line, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method //Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – T. 78. – №. 1. – C. 225-228.

37. Li Y. et al. Green phosphorescence of zinc sulfide optical ceramics //Optical Materials Express. – 2014. – T. 4. – №. 6. – C. 1140-1150.

38. Li Y. et al. Luminescence properties of Br-doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid-state reaction method //Ceramics International. – 2013. – T. 39. – №. 5. – C. 5521-5525.

39. Sarkar R. et al. Enhanced visible light emission from Co^{2+} doped ZnS nanoparticles //Physica B: Condensed Matter. – 2009. – T. 404. – №. 21. – C. 3855-3858.

40. Davies D. A. et al. A novel method for the synthesis of ZnS for use in the preparation of phosphors for CRT devices //Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – T. 148. – №. 10. – C. H143.

41. Feldmann C. et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application //Advanced Functional Materials. – 2003. – T. 13. – №. 7. – C. 511-516.

42. Johnson R. et al. Zinc sulfide ceramics for infrared optics //Handbook of advanced ceramics and composites: defense, security, aerospace and energy applications. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – C. 533-567.

43. Lee D. et al. Study on the heat treatment of multispectral ZnS for residual stress reduction //Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – T. 30. – C. 6195-6209.

44. Zhang H. et al. High-quality customized micro-diffractive optical devices fabricated from ZnS ceramics using femtosecond laser direct writing and solution etching //Ceramics International. – 2025. – T. 51. – №. 8. – C. 10521-10532.

45. Pakizeh E., Mohammadi M. Strain engineering of the structural, electronic, and optical properties of phosphorene-like ZnS ceramic nanolayers: Density functional theory

- study //Journal of the American Ceramic Society. – 2025. – T. 108. – №. 1. – C. e20125.
46. Zhao X. et al. Linear optical characterization of meter-size zinc sulfide polycrystal //Chinese Optics Letters. – 2025. – T. 23. – №. 1. – C. 011601.
47. Goutham S. et al. Nanostructured ZnO gas sensors obtained by green method and combustion technique // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017. – T. 57. – C. 110-115.
48. Károly Z., Szépvölgyi J. Plasma spheroidization of ceramic particles //Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2005. – T. 44. – №. 2. – C. 221-224.
49. Hu L. F., Wang C. A. Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics //Ceramics international. – 2010. – T. 36. – №. 5. – C. 1697-1701.
50. Miyake K. et al. The effect of particle shape on sintering behavior and compressive strength of porous alumina //Materials. – 2018. – T. 11. – №. 7. – C. 1137.
51. Ye F., Musselman K. P. Synthesis of low dimensional nanomaterials by pulsed laser ablation in liquid //APL Materials. – 2024. – T. 12. – №. 5. – 050602.
52. Schuffenhauer C. et al. Synthesis of fullerene-like tantalum disulfide nanoparticles by a gas-phase reaction and laser ablation //Small. – 2005. – T. 1. – №. 11. – C. 1100-1109.
53. Ahmed H. A. et al. The importance of CdS and ZnO-NPs in study anti-microbial activity prepared by laser ablation and simple chemical method //Chalcogenide Letters. – 2025. – T. 22. – №. 1. – C.11-22.
54. Kolaib R. W. et al. Study of optical and structural characterization of silver oxide nanoparticles prepared by pulse laser ablation //Journal of Optics. – 2025. – C. 1-8.
55. Shakir A. K. et al. Novel synthesis of reduced graphene oxide-decorated antimony sulfide nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid for photovoltaic applications //Synthetic Metals. – 2025. – T. 312. – C. 117862.
56. Rasheed S. A., Nayef U. M. Enhancing of spectral responsivity of gold nanoparticles via laser ablation deposited on porous silicon //Plasmonics. – 2025. – T. 20.

– С. 7773–7780.

57. Осипов В. В. и др. Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа //Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №. 4. – С. 117-123.

58. Гуренцов Е. В. УФ-лазерный синтез наночастиц в газовой фазе //Кинетика и катализ. – 2017. – Т. 58. – №. 3. – С. 241-265.

59. Kim M. et al. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review //KONA Powder and Particle Journal. – 2017. – Т. 34. – С. 80-90.

60. Eliezer S. et al. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses //PHYSICAL REVIEW-SERIES B-. – 2004. – Т. 69. – №. 14. – С. 144119-144119.

61. Dheyab A. B., Alwan A. M., Jabbar A. A. An efficient and well-organized sensing process of SERS sensors via synthesis of nanoparticles with laser pulse repetition rate //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2025. – Т. 36. – №. 12. – С. 720.

62. Liang S. X. et al. Design and perspective of amorphous metal nanoparticles from laser synthesis and processing //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – №. 19. – С. 11121-11154.

63. Liu W. et al. In situ laser synthesis of Pt nanoparticles embedded in graphene films for wearable strain sensors with ultra-high sensitivity and stability //Carbon. – 2022. – Т. 190. – С. 245-254.

64. Rashid T. M. et al. Synthesis and characterization of Au: ZnO (core: shell) nanoparticles via laser ablation //Optik. – 2021. – Т. 244. – С. 167569.

65. Осипов В. В. и др. Лазерный синтез нанопорошков на основе селенида цинка для приготовления высокопрозрачной керамики //Квантовая электроника. – 2022. – Т. 52. – №. 8. – С. 739-748.

66. Осипов В. В. и др. Синтез и исследование нанопорошков и керамики магний-алюминиевой шпинели, активированной медью //Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 1. – С. 157-162.

67. Соломонов В. И. и др. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия //Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – №. 1. – С. 5-9.

68. Осипов В. В. и др. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть I: особенности получения // Фотоника. – 2017. – №. 7. – С. 52-70.

69. Yoshitomi D. et al. Intensity Modulation Effects on Ultrafast Laser Ablation Efficiency and Defect Formation in Fused Silica // Nanomaterials. – 2025. – Т. 15. – №. 5. – С. 377

70. Jia X. et al. Ultrashort pulsed laser ablation of stainless steel using MHz bursts // Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology. – 2025. – Т. 24. – №. 1. – С. 014802-014802.

71. Zhang S., Shin Y. C. Analysis of ultrafast laser ablation of fused silica filled epoxy molding compound (EMC) using an improved two temperature model: The effect of the processing parameters and the particle size // Journal of Manufacturing Processes. – 2025. – Т. 141. – С. 481-493.

72. Ivashchenko A.V., Kochuev D., Khorkov K., Prokoshev V., Tarasova M. Interaction of femtosecond laser radiation with titanium in a liquid hydrocarbon medium // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – № 1238. P. 012033.

73. Ju Sun and Jon P. Longtin. Effects of a gas medium on ultrafast laser beam delivery and materials processing // J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 21, No. 5/May 2004.-8 p.

74. Седов М.В. Моделирование характеристического рентгеновского излучения фемтосекундной лазерной плазмы: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21. - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 2019 - 304 с.

75. Аксенов В.П., Каск Н.Е., Михайлова Г.Н., Федоров Г.М. Формирование наноструктур кремния при абляции мишени квазинепрерывным лазерным импульсом // Оптический журнал. – 2008. – № 6. – С.43-49.

76. Sven Stauss, Keiichiro Urabe, Hitoshi Muneoka and Kazuo Terashima. Pulsed Laser Ablation in High-Pressure Gases, Pressurized Liquids and Supercritical Fluids: Generation, Fundamental Characteristics and Applications // Intech Open. – 2016. – №10. – С. 221-244.

77. Qinxin Wang, Anmin Chen, Suyu Li et al. Influence of ambient pressure on the

ablationhole in femtosecond laser drilling Cu // *Applied Optics*. – 2015. – 27. – С.8235-8240.

78. A. A. Ionina, S. I. Kudryashova, L. V. Seleznev et al. Thermal melting and ablation of silicon by femtosecond laser radiation// *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2013. – V. 143. – №. 3. – С. 403–422.

79. Дмитриев А.С. Теплофизические процессы на поверхностях функциональных материалов при фемтосекундном лазерном воздействии// Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Москва. -2016. 217 с.

80. Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime // *Applied Surface Science*. – 1997. – Т. 109. – С. 1-10.

81. Кононенко Т.В., Конов В.И., Гарнов С.В., Даниелиус Р., Пискарскас А., Тамошаускас Г., Даусингер Ф. Сравнительное исследование абляции материалов фемтосекундными и пико/наносекундными лазерными импульсами // *Квантовая электроника*. – 1999. – Т. 28. – № 2. – С. 167–172.

82. Драпкин Б.М., Руденко В.А. Об определении энергии сублимации металлов // *Журнал технической физики*. – 1992. –Т. 62. – №9. – С. 125-130.

83. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Самохин А. А. Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов // *Успехи физических наук*. – 2017. – Т. 187. – №. 2. – С. 159-172.

84. Мажукин В.И., Углов А.А., Четверушкин Б.Н. Низкотемпературная лазерная плазма вблизи металлических поверхностей в газах высокого давления (обзор) // *Квантовая электроника*. – 1983. – Т. 10. – №4. – С. 679–701.

85. Букин В. В. и др. Фемтосекундная лазерная микроплазма оптического пробоя газов: динамика процессов ионизации и постиионизации // *Квантовая электроника*. – 2007. – Т. 37. – №. 10. – С. 961-966.

86. Райзер Ю. П. Пробой газов под действием лазерного излучения – «лазерная искра» // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – Т. 1. – С. 89-94.

87. Horn I., Günther D. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on

the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA–ICP–MS //Applied Surface Science. – 2003. – Т. 207. – №. 1-4. – С. 144-157.

88. Физические величины. Справочник. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

89. Bencherif F. et al. Experimental study of the effect of pressure and laser fluency on laser ablation craters and LIBS emission features of brass sample //Optik. – 2020. – Т. 224. – С. 165573.

90. Sharma A., Yadava V. Experimental analysis of Nd-YAG laser cutting of sheet materials—A review //Optics & Laser Technology. – 2018. – Т. 98. – С. 264-280.

91. Li X., Guan Y. Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review //Nanotechnology and Precision Engineering. – 2020. – Т. 3. – №. 3. – С. 105-125.

92. Hazzan K. E., Pacella M., See T. L. Laser processing of hard and ultra-hard materials for micro-machining and surface engineering applications //Micromachines. – 2021. – Т. 12. – №. 8. – С. 895.

93. Nedyalkov N. et al. Influence of the pulse duration at the laser processing of nitride ceramics //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2024. – Т. 2710. – №. 1. – С. 012014.

94. Kalupka C., Schmalstieg M. Ultrafast Laser Ablation of Transparent Ceramics: The Role of the Pulse Duration on the Ablation Mechanisms //Proceedings of the Lasers in Manufacturing Conference, Munich, Germany. – 2019. – С. 21-25.

95. Prada-Rodrigo J. et al. Influence of the Wavelength on Femtosecond Laser Ablation Thresholds and Incubation Coefficients of Silicon and Germanium //Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2024. – Т. 19. – №. 3. – 7 С.

96. Hoffman J. et al. The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon //Applied Physics A. – 2014. – Т. 117. – №. 1. – С. 395-400.

97. Torrisi L., Borrielli A., Margarone D. Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths //Nuclear Instruments and Methods in Physics

Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – T. 255. – №. 2. – C. 373-379.

98. Žemaitis A. et al. Advanced laser scanning for highly-efficient ablation and ultrafast surface structuring: experiment and model //Scientific reports. – 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 1-14.

99. Kramer T. et al. Influence of pulse bursts on the specific removal rate for ultrafast pulsed laser micromachining of copper //Physics Procedia. – 2016. – T. 83. – C. 123-134.

100. Neuenschwander B. et al. Factors controlling the incubation in the application of ps laser pulses on copper and iron surfaces //Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVIII. – SPIE, 2013. – T. 8607. – C. 26-35.

101. Lukač N. et al. Ablation characteristics of quantum square pulse mode dental erbium laser //Journal of biomedical optics. – 2016. – T. 21. – №. 1. – C. 015012-015012.

102. Canguero L. T. et al. Femtosecond laser ablation of bovine cortical bone //Journal of Biomedical Optics. – 2012. – T. 17. – №. 12. – C. 125005-125005.

103. Ji L. et al. Ti: sapphire femtosecond laser ablation of dental enamel, dentine, and cementum //Lasers in medical science. – 2012. – T. 27. – №. 1. – C. 197-204.

104. Li F. et al. Nanosecond laser ablation of Al-Si coating on boron steel //Surface and coatings technology. – 2017. – T. 319. – C. 129-135.

105. Ki H., Mohanty P. S., Mazumder J. Multiple reflection and its influence on keyhole evolution //International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. – Laser Institute of America, 2001. – T. 2001. – №. 1. – C. 933-942.

106. Cho J. H., Na S. J. Implementation of real-time multiple reflection and Fresnel absorption of laser beam in keyhole //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – T. 39. – №. 24. – C. 5372.

107. Courtois M. et al. A complete model of keyhole and melt pool dynamics to analyze instabilities and collapse during laser welding //Journal of Laser applications. – 2014. – T. 26. – №. 4.

108. Lazauskas A. et al. Laser ablation of silicon nanoparticles and their use in charge-coupled devices for UV light sensing via wavelength-shifting properties

//Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 22. – С. 2915.

109. Ranogajec J. et al. Influence of particle size and furnace atmosphere on the sintering of powder for tiles production //Ceramics-Silikáty. – 2000. – Т. 44. – №. 2. – С. 71-77.

110. Fruhstorfer J., Aneziris C. G. Influence of particle size distributions on the density and density gradients in uniaxial compacts //Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – №. 16. – С. 13175-13184.

111. Wu Y., Guo K., Ni J. Characterization of Particle Size Effects on Sintering Shrinkage and Porosity in Stainless Steel Metal Injection Molding Using Multi-Physics Simulation //Materials. – 2024. – Т. 17. – №. 23. – С. 5691.

112. Hristova M. et al. Role of particle size on the cohesive strength of non-sintered (green) ceramics //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – Т. 658. – С. 130653.

113. Liu J., Li Q., Xu S. Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar //Construction and Building Materials. – 2015. – Т. 101. – С. 892-901.

114. Садовников С. И., Гусев А. И. Влияние размера частиц и удельной поверхности на определение плотности нанокристаллических порошков сульфида серебра Ag_2S //Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – №. 5. – С. 875-879.

115. Еремеева Ж. В. и др. Исследование влияния наномоди-фикаторов и вида смешивания на технологические свойства и уплотняемость порошковых смесей //Нанотехнологии: наука и производство. – 2018. – №. 3. – С. 30-37.

116. Gonnissen Y., Remon J. P., Vervaeet C. Development of directly compressible powders via co-spray drying //European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics. – 2007. – Т. 67. – №. 1. – С. 220-226.

117. Gilbert B. et al. Compressibility of zinc sulfide nanoparticles //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Т. 74. – №. 11. – С. 115405.

118. Song J. et al. Compaction behavior of bimodal iron nanopowder agglomerate //Powder technology. – 2018. – Т. 338. – С. 333-341.

119. Степанов Е. И., Григорьев М. В., Кирко В. И. Влияние добавок ультрадисперсного Al_2O_3 на физико-механические свойства корундовой керамики //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2008. – Т. 1. – №. 2. – С. 162-167.
120. Номоев А. В. Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксидов магния и кремния //Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – №. 21. – С. 46.
121. Yamaguchi K., Nakanishi M., Hashimoto S. Effect of particle size distribution on cold sintering of amorphous silica //Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – Т. 45. – №. 11. – С. 117380.
122. Galotta A., Sglavo V. M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – №. 16. – С. 1-17.
123. Gonzalez-Julian J. et al. Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy //Acta materialia. – 2018. – Т. 144. – С. 116-128.
124. Guo H. et al. Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO_2 -based ceramics //Scripta Materialia. – 2017. – Т. 136. – С. 141-148.
125. Kim W. et al. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL //Applied optics. – 2015. – Т. 54. – №. 31. – С. F210-F221.
126. Cao X. et al. Optical properties of transparent ceramics under shock compression: Correlation mechanism and design strategies //Matter and Radiation at Extremes. – 2025. – Т. 10. – №. 6. – С. 063601.
127. Akinribide O. J. et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics //Journal of materials research and technology. – 2022. – Т. 21. – С. 712-738.
128. Pal G., Rai P., Pandey A. Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future //Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles. – Elsevier, 2019. – С. 1-26.
129. Calzolari L., Gilliland D., Rossi F. Measuring nanoparticles size distribution

in food and consumer products: a review //Food Additives & Contaminants: Part A. – 2012. – T. 29. – №. 8. – C. 1183-1193.

130. Rao J. Shedding light on tumors using nanoparticles //ACS nano. – 2008. – T. 2. – №. 10. – C. 1984-1986.

131. Jayawardena H. S. N. et al. Analytical methods for characterization of nanomaterial surfaces //Analytical chemistry. – 2021. – T. 93. – №. 4. – C. 1889-1911.

132. Aziz A. et al. Microscopic techniques for nanomaterials characterization: a concise review //Microscopy Research and Technique. – 2025. – T. 88. – №. 5. – C. 1599-1614.

133. Ashizawa K. Nanosize particle analysis by dynamic light scattering (DLS) //Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. – 2019. – T. 139. – №. 2. – C. 237-248.

134. Filippov S. K. et al. Dynamic light scattering and transmission electron microscopy in drug delivery: A roadmap for correct characterization of nanoparticles and interpretation of results //Materials Horizons. – 2023. – T. 10. – №. 12. – C. 5354-5370.

135. Kumar P. S., Pavithra K. G., Naushad M. Characterization techniques for nanomaterials //Nanomaterials for solar cell applications. – Elsevier, 2019. – C. 97-124.

136. Mudalige T. et al. Characterization of nanomaterials: Tools and challenges //Nanomaterials for food applications. – 2019. – C. 313-353.

137. Buchberger D. A. et al. Raman spectroscopy complemented with XRD and TEM for studying structural evolution in initial cycles of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material //Discover Nano. – 2025. – T. 20. – №. 1. – C. 189.

138. DIFFRAC.SUITE User Manual// DOC-M88-EXX194 V5 – 03.2016.

139. Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening //Scripta Materialia. – 2004. – T. 51. – №. 8. – C. 777-781.

140. Nasiri S. et al. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 //Nano Trends. – 2023. – T. 3. – C. 100015.

141. Nasiri S. et al. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 //Nano Trends. – 2023. – T. 3. –

C. 100015.

142. Tillack M. S., Blair D. W., Harilal S. S. The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes //Nanotechnology. – 2004. – Т. 15. – №. 3. – С. 390.

143. Shih C. Y. et al. Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal films in water //Journal of colloid and interface science. – 2017. – Т. 489. – С. 3-17.

144. Paltauf G., Dyer P. E. Photomechanical processes and effects in ablation //Chemical reviews. – 2003. – Т. 103. – №. 2. – С. 487-518.

145. Takiya T., Han M., Yaga M. Thermodynamics of nanoparticle formation in laser ablation //Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases. – IntechOpen, 2011.

146. Takato Y., Benson M. E., Sen S. Small nanoparticles, surface geometry and contact forces //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – Т. 474. – №. 2211. – С. 20170723.

147. Zhang J. et al. Colloidal metal nanoparticles prepared by laser ablation and their applications //ChemPhysChem. – 2017. – Т. 18. – №. 9. – С. 986-1006.

148. Arakelyan S. et al. The temperature characteristics of plasma induced by femtosecond laser radiation // EPJ Web of Conferences. – EDP Sciences, 2019. – Т. 220. – С. 03034.

149. Ильиных А.А., Баев Е.С. Плотности вероятности распределения длин свободного пробега молекул. Поперечное сечение столкновения // Вестник КузГТУ. – 2009. – №4. – С.102-104.

150. А.В. Семиколенов. Численный эксперимент по определению зависимости давления идеального газа на поверхность сферического тела от числа кнудсена// Необратимые процессы в природе и технике: Одиннадцатая Всероссийская конференция (Москва, 26–29 января 2021 года): труды конференции. – Т. 2. – С.168-171.

151. Gusarov A. V., Gnedovets A. G., Smurov I. Gas dynamics of laser ablation: Influence of ambient atmosphere //Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 88. – №. 7. – С. 4352-4364.

152. Wen S. B. et al. Experimental and theoretical studies of particle generation after laser ablation of copper with a background gas at atmospheric pressure //Journal of applied physics. – 2007. – Т. 101. – №. 12. – С. 123105.

153. Родионов Д.С. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. дис. кан. физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург.: 2014. – 125 с.

154. Левашов В. Ю., Козлов П. В., Быкова Н. Г., Забелинский И. Е. Особенности излучения аргоновой плазмы на начальном этапе за фронтом ударной волны// Химическая физика, 2021, Т. 40, № 1, стр. 16-23.

155. Kraatz I. T. et al. Sub-bandgap emission and intraband defect-related excited-state dynamics in colloidal CuInS₂/ZnS quantum dots revealed by femtosecond pump–dump–probe spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 41. – С. 24102-24109.

156. Матвеев А. Н. Механика и теория относительности // Учебное пособие – Лань, 2009. – 329 с.

157. Dautov G., Fayrushin I., Kashapov N. Calculation of distribution of potential and electron concentration in the dust-electron thermal plasma with the axial geometry particles //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2014. – Т. 567. – №. 1. – С. 012006.

158. Perrière J. et al. Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Т. 40. – №. 22. – С. 7069.

159. Koch J. et al. Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2004. – Т. 19. – №. 2. – С. 267-272.

160. Spellauge M. et al. Comparison of ultrashort pulse ablation of gold in air and water by time-resolved experiments //Light: Science & Applications. – 2022. – Т. 11. – №. 1. – С. 68.

161. Chernikov A. S. et al. Synthesis of spherical zinc sulfide nanoparticles produced by femtosecond laser ablation and deposited on a silicon substrate under the action of an electrostatic field //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 2077. – №. 1. – С. 012002.

162. Райзер Ю. П. Пробой газов под действием лазерного излучения-лазерная искра //Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №. 1. – С. 89-94.

163. Li X., Guan Y. Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review //Nanotechnology and Precision Engineering. – 2020. – Т. 3. – №. 3. – С. 105-125.

164. Naderi-Samani H., Razavi R. S. Synthesis of nanoparticles using pulsed laser //Pulsed Laser Processing of Materials, D. Yang and K. Gibson (ed.), IntechOpen. – 2024.

165. Royon A. et al. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents //Optical materials express. – 2011. – Т. 1. – №. 5. – С. 866-882.

166. Hu A., Zhou Y., Duley W. W. Femtosecond laser-induced nanowelding: fundamentals and applications //significance. – 2011. – Т. 9. – №. 10. – С. 10.2174.

167. Kim B. et al. Lift-off ablation of metal thin films for micropatterning using ultrashort laser pulses //Metals. – 2021. – Т. 11. – №. 10. – С. 1586.

168. Ryabchikov Y. V., Kana A., Mirza I. Performance of Pico-Second Laser-Designed Silicon/Gold Composite Nanoparticles Affected by Precision of Focus Position //Crystals. – 2025. – Т. 15. – №. 2. – С. 132.

169. Barcikowski S. et al. Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow //Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 91. – №. 8.

170. Nastulyavichus A. et al. Focusing effects during ultrashort-pulse laser ablative generation of colloidal nanoparticles for antibacterial applications //Laser Physics Letters. – 2022. – Т. 19. – №. 6. – С. 065601.

171. Stasic J. et al. Focusing geometry-induced size tailoring of silver nanoparticles obtained by laser ablation in water //Laser Physics. – 2014. – Т. 24. – №. 10. – С. 106005.

172. Garcia C. C. et al. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport efficiencies of aerosols released under argon atmosphere and the importance of the focus position //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2008. – Т. 63. – №. 2. – С. 271-276.

173. Sola D., Peña J. I. Study of the wavelength dependence in laser ablation of

advanced ceramics and glass-ceramic materials in the nanosecond range //Materials. – 2013. – T. 6. – №. 11. – C. 5302-5313.

174. Zhang D. et al. Influence of distance between sample surface and focal point on the expansion dynamics of laser-induced silicon plasma under different sample temperatures in air //Optik. – 2020. – T. 202. – C. 163511.

175. Li X. et al. The influence of spot size on the expansion dynamics of nanosecond-laser-produced copper plasmas in atmosphere //Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 113. – №. 24.

176. Zhang D. et al. Influence of the distance between target surface and focal point on the expansion dynamics of a laser-induced silicon plasma with spatial confinement //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2018. – T. 143. – C. 71-77.

177. Lixue W., Jixing C. A. I. Study on the effect of focal position change on the expansion velocity and propagation mechanism of plasma generated by millisecond pulsed laser-induced fused silica //Plasma Science and Technology. – 2023. – T. 25. – №. 3. – C. 035507.

178. Ghosal S. Fluid mechanics of electroosmotic flow and its effect on band broadening in capillary electrophoresis //Electrophoresis. – 2004. – T. 25. – №. 2. – C. 214-228.

179. Yuan H. et al. Investigation of laser-induced plasma at varying pressure and laser focusing //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2018. – T. 150. – C. 33-37.

180. Zhilnikova M. I., Barmina E. V., Shafeev G. A. Laser-assisted generation of elongated Au nanoparticles and analysis of their morphology under pulsed irradiation in water and CaCl₂ solutions //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – T. 1439. – №. 1. – C. 012026.

181. Dap S. et al. Agglomeration processes sustained by dust density waves in Ar/C {sub 2} H {sub 2} plasma: From C {sub 2} H {sub 2} injection to the formation of an organized structure //Physics of Plasmas. – 2013. – T. 20. – №. 3.

182. Prasad N., Karthikeyan B. Phase-dependent structural, optical, phonon and UV sensing properties of ZnS nanoparticles //Nanotechnology. – 2019. – T. 30. – №. 48.

– C. 485702.

183. Kioseoglou J. et al. Nanostructural and electronic properties of polytypes in InN nanocolumns //Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 114. – №. 7.

184. Zagorac D. et al. Theoretical investigations of novel zinc oxide polytypes and in-depth study of their electronic properties //RSC Advances. – 2015. – T. 5. – №. 33. – C. 25929-25935.

185. Zhang H. et al. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 47. – C. 13051-13060.

186. Popov I. S., Vorokh A. S., Enyashin A. N. Stability and electronic properties of oxygen-doped ZnS polytypes: DFTB study //Chemical Physics. – 2018. – T. 510. – C. 70-76.

187. Boutaiba F. et al. Polytypism in ZnS, ZnSe, and ZnTe: first-principles study //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 24. – C. 245308.

188. Holder C. F., Schaak R. E. Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials //ACS nano. – 2019. – T. 13. – №. 7. – C. 7359-7365.

189. Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening //Scripta Materialia. – 2004. – T. 51. – №. 8. – C. 777-781.

190. Dolabella S. et al. Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution X-ray diffraction: Theoretical and practical aspects //Small Methods. – 2022. – T. 6. – №. 2. – C. 2100932.