

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

COMPUTER SIMULATION AND DESIGN AUTOMATION

УДК 538.975

DOI: 10.17586/0021-3454-2024-67-7-567-573

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОГО ИСТОЧНИКА В ПЛЕНКЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

М. М. Сергеев*, А. Е. Пушкарева, В. Р. Греско

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

* *mmsergeev@itmo.ru*

Аннотация. Представлены результаты применения физико-математической модели, описывающей процессы формирования теплового источника и модификации оптических свойств золь-гель-пленок оксида цинка с наночастицами серебра при воздействии на материал серии ультракратких лазерных импульсов в режиме накопления тепла. На основании представленных взаимосвязей между режимами лазерного воздействия, оптическими характеристиками пленок и свойствами наночастиц в них показана возможность прогнозирования оптических свойств композиционных материалов.

Ключевые слова: ультракраткие лазерные импульсы, наночастицы, плазмонный резонанс, лазерное облучение

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке в форме гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10208).

Ссылка для цитирования: Сергеев М. М., Пушкарева А. Е., Греско В. Р. Моделирование теплового источника в пленке с наночастицами при воздействии ультракратких лазерных импульсов // Изв. вузов. Приборостроение. 2024. Т. 67, № 7. С. 567–573. DOI: 10.17586/0021-3454-2024-67-7-567-573.

MODELING OF A HEAT SOURCE IN A FILM WITH NANOPARTICLES UNDER THE ACTION OF ULTRASHORT LASER PULSES

M. M. Sergeev*, A. E. Pushkareva, V. R. Gresko

ITMO University, St. Petersburg, Russia

* *mmsergeev@itmo.ru*

Abstract. Simulation results describing the heat source formation and optical properties modification of the zinc oxide sol-gel films with silver nanoparticles by the series of ultrashort laser pulses in heat-accumulation mode are demonstrated. Based on presented relationships between laser exposure modes, the optical characteristics of films and the properties of nanoparticles in them, the possibility of predicting the optical properties of the composite materials is shown.

Keywords: ultrashort Laser pulses, nanoparticles, plasmon resonance, laser irradiation

Acknowledgments: the research was carried out with funding from a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-79-10208).

For citation: Sergeev M. M., Pushkareva A. E., Gresko V. R. Modeling of a heat source in a film with nanoparticles under the action of ultrashort laser pulses. *Journal of Instrument Engineering*. 2024. Vol. 67, N 7. P. 567–573 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2024-67-7-567-573.

Введение. Технология фемтосекундной лазерной обработки материалов активно развивается в настоящее время [1]. Одновременно с этим появляются новые композиционные материалы, имеющие разнообразный состав и оптические свойства [2]. В большинстве случаев такие

материалы состоят из прозрачной матрицы с наночастицами (НЧ) серебра, меди, золота и т. д. За счет НЧ материал приобретает новые оптические свойства, например локальный поверхностный плазмонный резонанс. Такие материалы в виде пленок широко применяются в фотонике, фотовольтаике и сенсорике [3]. Спектральная ширина пика плазмонного резонанса, его интенсивность и положение в спектре напрямую зависят от таких параметров наночастиц, как размер, форма и химический состав. Контролируя эти параметры, можно добиться управления оптическими характеристиками материала. В настоящее время модификация свойств пленок осуществляется путем синтеза и увеличения размера НЧ в процессе тепловой обработки пленок в печи [4], а также с помощью лазерной обработки [5]. Фемтосекундная лазерная обработка композиционных материалов с НЧ широко используется для записи функциональных элементов различного назначения [5]. Однако контроль за изменением оптических характеристик материала в процессе обработки в обоих случаях не применяется. Проблема контролируемой обработки композиционных материалов проявляется в лазерных технологиях, так как при лазерном воздействии происходит нагрев пленки с НЧ и изменение их параметров, что приводит к изменению коэффициента поглощения пленки во время облучения. Это, в свою очередь, изменяет долю поглощенного излучения, что способствует изменению температуры, которая влияет на НЧ.

Один из способов решения данной проблемы — разработка математических моделей, описывающих фототермическую лазерную модификацию НЧ в пленках на основе оптических и теплофизических характеристик композиционных материалов. Такие модели могут применяться для организации систем обратной связи по оптическому отклику отраженного или прошедшего лазерного излучения и экспресс-анализа этих данных в режиме реального времени [6]. В настоящей статье рассматривается вариант применения оптических и теплофизических расчетов для организации обратной связи в технологии лазерного отжига пленок оксида цинка (ZnO), содержащих НЧ серебра (Ag).

Методы и измерения. В исследовании использовались золь-гель-пленки ZnO с содержанием Ag, изготовленные по технологии, описанной в [4]. Пленки толщиной $h_f = 100 \pm 10$ нм представляют собой трехслойную структуру, где нижний и верхний слои — это ZnO, средний слой — НЧ. Размер и объемная концентрация НЧ оценивались по снимкам, полученным сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) с учетом того, что электронный пучок просвечивал ZnO-пленки насквозь, достигая подложки и отражаясь на НЧ. По данным СЭМ на поле изображения размером $7,33 \times 5,05$ мкм была оценена объемная концентрация наночастиц $C = 820$ мкм⁻³ и их средний радиус $r = 18 \pm 3$ нм. На рис. 1, а–в представлены СЭМ-снимок пленки ZnO:Ag до облучения, вид снимка с высоким контрастом и гистограмма дисперсии НЧ, на рис. 1, г приведена фотография треков в линейно-поляризованном свете, полученных лазерной записью с плотностью энергии от 65 до 121 мДж/см².

Поглощательная способность пленки A_f определялась двумя способами. В первом случае измерялась мощность падающего $P_{\text{п}}$, отраженного $P_{\text{отр}}$ и прошедшего через образец пленки $P_{\text{пр}}$ лазерного излучения в широком пучке. Для измерений использовался измеритель оптической мощности Gentec с пироэлектрическим детектором UP19K-110F-H9. Затем вычислялись коэффициенты отражения и пропускания пленки: $R_p = P_{\text{отр}}/P_{\text{п}}$ и $T_p = P_{\text{пр}}/P_{\text{п}}$. Во втором случае с помощью спектрометра СФ-56 измерялись спектры пропускания T_C и спектры зеркального R_C и диффузного D_C отражения пленки, после чего выбирались значения на длине волны лазерного излучения. Измерения проводились в абсолютных значениях. Далее оценивалась поглощательная способность пленки по выражениям $A_f = (1 - R_p - T_p)$ и $A_f = (1 - T_C - R_C - D_C)$.

Для моделирования теплового источника использовались следующие режимы фемтосекундного лазерного отжига ZnO:Ag-пленок: длина волны излучения $\lambda = 515$ нм, длительность импульсов $\tau = 224$ фс, частота повторения импульсов $f = 5 \dots 200$ кГц, энергия в импульсе $E_p = 1$ мкДж, диаметр лазерного пятна $d_b = 46$ мкм. Скорость сканирования $v = 1$ мм/с. При данных условиях лазерной обработки происходила модификация структуры и оптических свойств пленки (см. рис. 1, г).

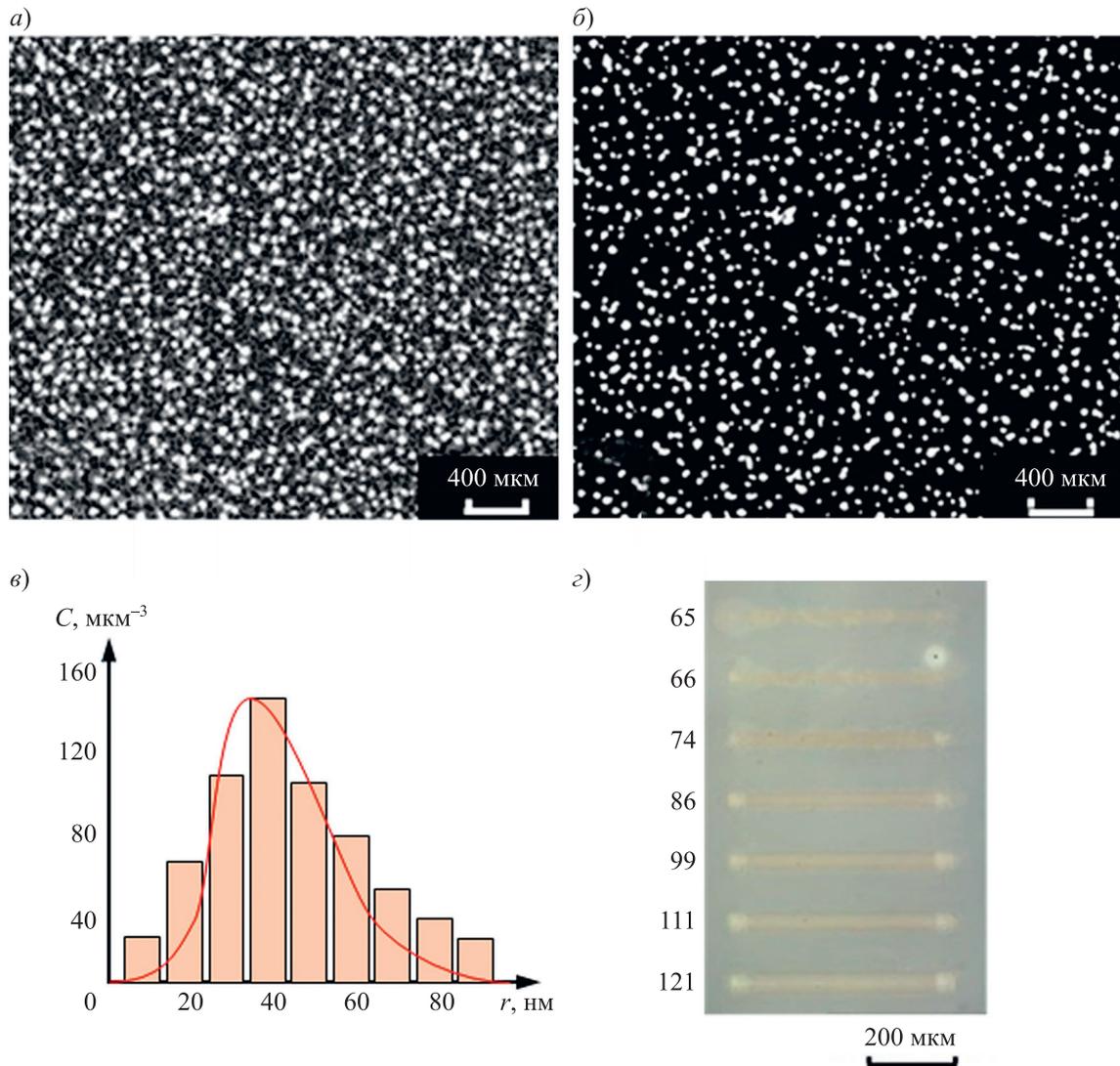


Рис. 1

Описание модели. Тепловой источник формировался в пленке, расположенной на стеклянной подложке, под действием серии ультракоротких лазерных импульсов в области лазерного пятна, движущегося с постоянной скоростью v . При моделировании предполагалось, что НЧ Ag сферической формы равномерно располагались по площади пленки. Это предположение основано на данных СЭМ (см. рис.1, а, б) и условии, что размер лазерного пятна намного превышает размер НЧ. Отношение суммарного объема всех НЧ к объему пленки представляет собой объемную долю второй фазы v_2 , значение которой не превышает нескольких процентов. Объемная доля второй фазы вычислялась по выражению

$$v_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 C \quad (1)$$

и до лазерного воздействия равнялась 0,02.

При вычислениях учитывались следующие приближения:

- лазерное излучение поглощалось НЧ Ag в пленке с поглощательной способностью A_f , практически не поглощалось матрицей ZnO и материалом подложки;
- повышение температуры после передачи энергии поглощенного излучения материалу пленки происходило мгновенно, время нагревания не оценивалось;
- теплоотвод от нагретой области пленки происходил в окружающую среду (воздух) и подложку (плавленый кварц) посредством теплопередачи и теплоотдачи на границах, при этом

коэффициент теплоотдачи на границе пленка-воздух составлял 25,15 Вт/м²·К, на границе пленка-подложка — 100,9 Вт/м²·К.

Теплофизические характеристики пленки зависят от концентрации НЧ. Плотность ρ_f и удельная теплоемкость c_f пленки — композиционного материала, состоящего из матрицы ZnO ($\rho_1 = 5700$ кг/м³, $c_1 = 494$ Дж/кг·К) и НЧ Ag ($\rho_2 = 10493$ кг/м³, $c_2 = 235,4$ Дж/кг·К), — вычислялись по следующим выражениям:

$$\rho_f = \rho_1 + v_2(\rho_2 - \rho_1), \quad c_f = \frac{c_1\rho_1 + v_2(c_2\rho_2 - c_1\rho_1)}{\rho_1 + v_2(\rho_2 - \rho_1)}.$$

Теплопроводность пленки k_f вычислялась с учетом $k_1 = 2,28$ Вт/м·К (для ZnO) и $k_2 = 429$ Вт/м·К (для НЧ Ag) согласно выражению [7]

$$k_f = k_1 \left(1 - \frac{v_2}{(1 - k_1/k_2)^{-1} - (1 - v_2)/3} \right).$$

Поглощательная способность пленки A_f также зависит от концентрации наночастиц в ней и их размера. Радиус НЧ влияет на положение пика плазмонного резонанса в спектре, а концентрация НЧ — на интенсивность резонансного поглощения и, следовательно, на величину A_f [8]. Значение A_f вычислялась по выражению

$$A_f = 1 - (1 - R_C)\exp(-h_f\alpha_f) + A_{ZnO}, \quad (2)$$

где $R_C = 0,038$ — коэффициент зеркального отражения на поверхности пленки; $\alpha_f = (\sigma_a + \sigma_s)C$ — показатель поглощения пленки; σ_a и σ_s — сечения поглощения и рассеяния соответственно. В расчетах использовалось среднее значение A_f , равное 0,55. Также была оценена поглощательная способность пленки без НЧ: $A_{ZnO} = 0,05$. Полученные данные согласуются с результатами работы [9].

Значения R_C , A_{ZnO} и h_f определялись экспериментально, что позволяло оценить показатель поглощения пленки, используя выражение (2), равный до облучения $\alpha_f = 5,45 \cdot 10^4$ см⁻¹. С другой стороны, значения σ_a и σ_s , связанные с характеристиками НЧ, можно найти в рамках электростатического приближения как [8]

$$\sigma_a = \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(4\pi r^3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right);$$

$$\sigma_s = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \left| 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right|^2,$$

где ε_1 и ε_2 — диэлектрическая проницаемость матрицы ZnO и НЧ Ag при $\lambda = 515$ нм, рассчитанные с помощью модели Друде — Лоренца.

Распределение температуры в области воздействия оценивалось как мгновенный приток тепла во время импульса и отток тепла между импульсами по каждой координате x , y , z во времени t с помощью модели, предложенной в [10]:

$$T(x, y, z, t) = \frac{A_f E_p}{16c_f \rho_f d_b^2 h_f} \sum_{i=0}^N \left[\begin{aligned} & \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x + ivf^{-1} - 0,5d_b}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x + ivf^{-1} + 0,5d_b}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) \right) \times \\ & \times \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{y - 0,5d_b}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{y + 0,5d_b}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) \right) \times \\ & \times \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{z - h_f}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{y + h_f}{2\sqrt{a}(if^{-1} + t)} \right) \right) \end{aligned} \right],$$

где N — количество импульсов в серии, a — температуропроводность материала, определяемая в зависимости от теплофизических характеристик среды; температуропроводность a среды, в которой распространялось тепло, задавалась следующим образом:

$$a = \begin{cases} a_{\text{в}}, z < 0; \\ k_f/(\rho_f c_f), 0 \leq z \leq h_f, \\ a_{\text{п}}, z > h_f, \end{cases}$$

где $a_{\text{в}} = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $a_{\text{п}} = 5,96 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ — температуропроводность воздуха и подложки соответственно [11].

Обсуждение результатов. С помощью рассмотренной модели экспериментально по данным спектроскопии модифицированных областей и анализа СЭМ-снимков были определены изменения температуры в центре лазерного пятна в точке $(0,0,0)$. С учетом этих данных были рассмотрены четыре варианта изменения A_f и v_2 во время облучения и оценено влияние этих изменений на температуру (рис. 2). При вычислениях рассматривался процесс нагревания пленки под воздействием серии из $N = 500$ импульсов, так как к этому моменту процесс нагревания выходил в стационарный режим и температура практически не изменялась. В первом варианте значения $A_f = 0,55$ и $v_2 = 0,02$ были постоянны, во втором уменьшались линейно, в третьем увеличивались линейно, в четвертом варианте значения менялись скачкообразно после 250-го импульса (рис. 2, б).

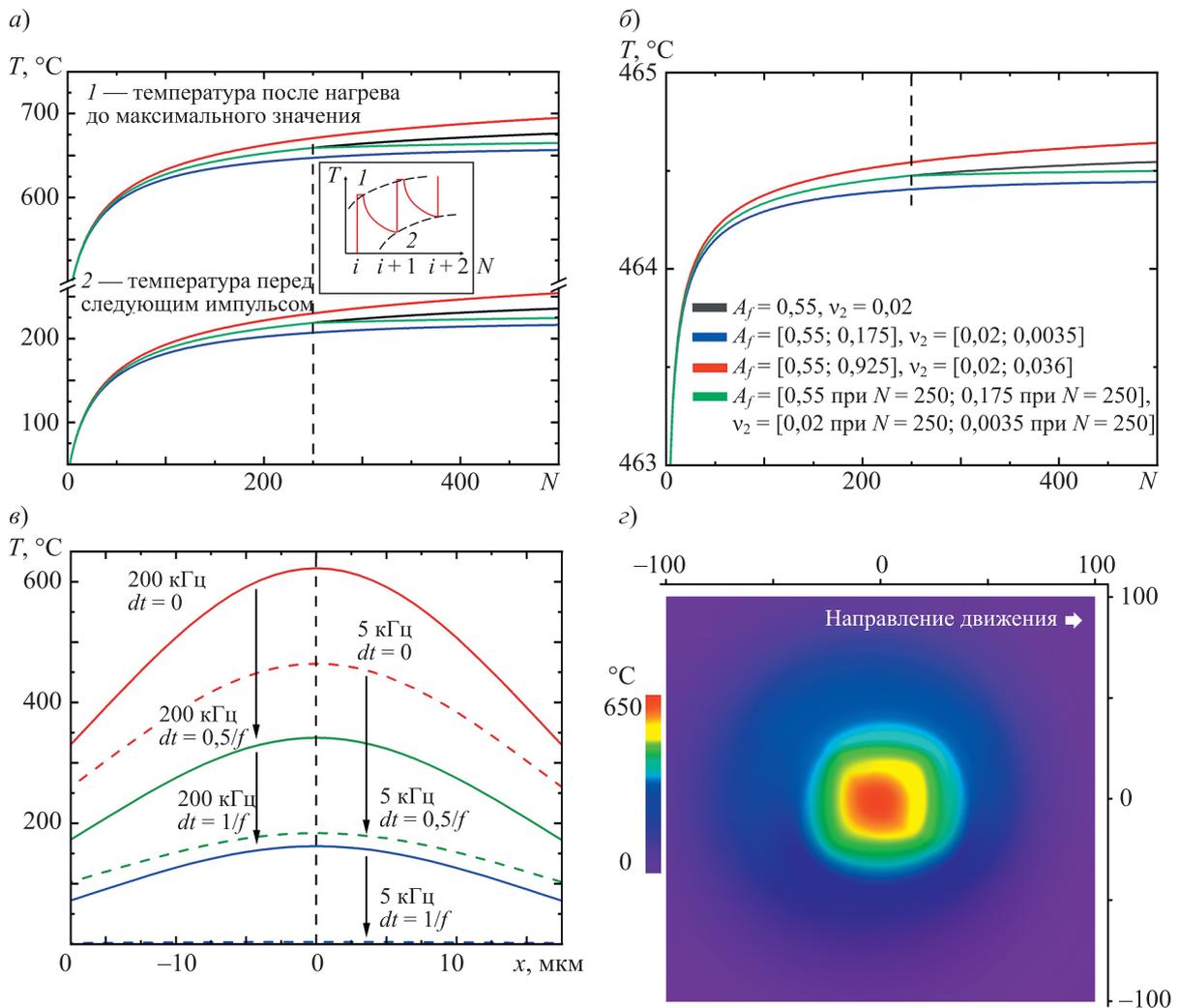


Рис. 2

Анализ рис. 2, а показывает, что процесс нагревания пленки происходил достаточно быстро и к моменту 100-го импульса скорость увеличения температуры начинала замедляться, а после 250-го импульса температура стабилизировалась. Можно отметить, что изменение значений A_f и v_2 не сильно влияло на температуру в центре лазерного пятна, эти изменения после 500-го импульса приводили к изменению температуры в диапазоне 25–50 °С при температуре пленки 650–700 °С. Таким образом, отклонения температуры, связанные с изменением во время облучения поглотительной способности и объемной доли второй фазы в пленке, не превышали 7 % от максимального значения. Тем не менее при скачкообразном изменении значений A_f и v_2 после 250-го импульса происходил мгновенный отклик температуры (рис. 2, а, б, зеленая кривая). Температура начинала снижаться, приближаясь к значениям, соответствующим условиям линейного уменьшения поглотительной способности (рис. 2, а, б, синяя кривая). За время между импульсами при частоте $f = 200$ кГц пленка остывала, и в момент перед следующим 501-м импульсом температура снижалась с 700 до 250 °С, но не остывала полностью (рис. 2, а). Таким образом, пленка оставалась нагретой в момент поглощения каждого следующего импульса и происходило накопление энергии под воздействием серии импульсов. Этот эффект связан с теплофизическими свойствами пленки и частотой следования импульсов. Например, при снижении f с 200 до 5 кГц этот эффект пропадает и температура практически не меняется от импульса к импульсу, начиная с 1-го (рис. 2, б). При этом сохраняются те же закономерности, что и в режиме с $f = 200$ кГц.

Отсутствие эффекта накопления тепла при $f = 5$ кГц приводило к тому, что к каждому следующему импульсу пленка успевала полностью остыть, что видно на профилях температуры вдоль координаты x относительно центра лазерного пятна — см. рис. 2, в, г, где продемонстрирован процесс остывания пленки в различные промежутки времени dt между 100-м и 101-м импульсами, когда режим нагрева приближался к стационарному. Если при $f = 5$ кГц время между импульсами составляло 200 мкс, а величина dt равнялась 0, 100 и 200 мкс, то при частоте $f = 200$ кГц это значение уменьшалось до 5 мкс, а величина dt составляла 0, 2,5 и 5 мкс соответственно. Так, понижая частоту повторения импульсов, экспериментально можно определить время остывания пленки, когда эффект накопления тепла перестает проявляться и температуру пленки невозможно будет зафиксировать приборами, например телевизионной камерой. При частоте $f = 200$ кГц тепло от источника по плоскости XU пленки после 250 импульсов не успевало распространиться далеко за пределы лазерного пятна, тем самым тепловой источник оставался локальным в момент перед следующим импульсом (рис. 2, г).

Заключение. Представленные результаты демонстрируют, что использование переменных значений поглотительной способности пленки A_f и объемной доли второй фазы v_2 приводит к мгновенному изменению температуры в зоне лазерного облучения, а предложенная физико-математическая модель способна описывать изменение температуры при различных значениях A_f и v_2 . Описывающая тепловой источник в пленке теплофизическая модель в сочетании с оптическими характеристиками пленки и параметрами наночастиц в ней позволит в будущем реализовать обратную связь для контролируемой лазерной обработки пленок с наночастицами. Для этой реализации потребуется регистрация коэффициентов пропускания и отражения пленок во время облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugioka K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects // *Nanophotonics*. 2017. Vol. 6, N 2. P. 393–413.
2. Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. Ultra-short pulsed laser engineered metal-glass nanocomposites. Heidelberg: Springer, 2013. 70 p.
3. Unser S., Bruzas I., He J., Sagle L. Localized surface plasmon resonance biosensing: current challenges and approaches // *Sensors*. 2015. Vol. 15, N 7. P. 15684–15716.
4. Shirshneva-Vaschenko E. V., Sokura L. A., Shirshnev P. S., Kirilenko D. A., Snezhnaia Z. G., Bauman D. A., Bougrov V. E., Romanov A. E. Preparation of Transparent N-Zno: Al/P-CuAlCrO₂ Heterojunction Diode by Sol-Gel Technology // *Review on Advanced Materials Science*. 2018. Vol. 57, N 2. P. 167–174. DOI: 10.1515/rams-2018-0061.

5. Destouches N., Sharma N., Vangheluwe M., Dalloz N., Vocanson F., Bugnet M., Hébert M., Siegel J. Laser-Empowered Random Metasurfaces for White Light Printed Image Multiplexing // *Advanced Functional Materials*. 2021. Vol. 31, N 18.
6. Sergeev M. M., Zakoldaev R. A., Itina T. E., Varlamov P. V., Kostyuk G. K. Real-Time Analysis of Laser-Induced Plasmon Tuning in Nanoporous Glass Composite // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, N 6. P. 1131.
7. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
8. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 664 с.
9. Sergeev M. M., Gresko V. R., Andreeva Y. M., Sokura L. A., Shirshneva-Vaschenko E. V., Itina T. E., Varygin G. V. Precise laser-induced local modification of AZO:Ag films and their optical properties // *Optics & Laser Technology*. 2022. Vol. 151. P. 108059.
10. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J., Wortmann D., Yoshino F. Fusion Welding of Glass Using Femtosecond Laser Pulses with High-repetition Rates // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2007. Vol. 2, N 1. P. 57–63.
11. Martienssen W., Warlimont H. Springer handbook of condensed matter and materials data. Berlin: Springer Science & Business Media, 2006. P. 1121.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Максим Михайлович Сергеев** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, Институт лазерных технологий; ст. научный сотрудник; E-mail: mmsergeev@itmo.ru
- Александра Евгеньевна Пушкарева** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, Институт лазерных технологий; ст. научный сотрудник; E-mail: aepushkareva@itmo.ru
- Владислав Романович Греско** — аспирант; Университет ИТМО, Институт лазерных технологий; E-mail: gresko.97@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024; одобрена после рецензирования 05.04.2024; принята к публикации 16.05.2024.

REFERENCES

1. Sugioka K. *Nanophotonics*, 2017, no. 2(6), pp. 393–413.
2. Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. *Ultra-short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites*, Heidelberg: Springer, 2013, 70 p.
3. Unser S., Bruzas I., He J., Sagle L. *Sensors*, 2015, no. 7(15), pp. 15684–15716.
4. Shirshneva-Vaschenko E.V., Sokura L.A., Shirshnev P.S., Kirilenko D.A., Snezhnaia Z.G., Bauman D.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018, no. 2(57), pp. 167–174, <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0061>.
5. Destouches N., Sharma N., Vangheluwe M., Dalloz N., Vocanson F., Bugnet M., Hébert M., Siegel J. *Advanced Functional Materials*, 2021, no. 18(31).
6. Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Itina T.E., Varlamov P.V., Kostyuk G.K. *Nanomaterials*, 2020, no. 6(10), pp. 1131.
7. Dulnev G.N., Zarichnyak Yu.P. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов* (Thermal Conductivity of Mixtures and Composite Materials), Leningrad, 1974, 264 p. (in Russ.)
8. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Verlag, 1983.
9. Sergeev M.M., Gresko V.R., Andreeva Y.M., Sokura L.A., Shirshneva-Vaschenko E.V., Itina T.E., Varygin G.V. *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 151, p. 108059.
10. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J., Wortmann D., Yoshino F. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2007, no. 1(2), pp. 57–63.
11. Martienssen W., Warlimont H. *Springer handbook of condensed matter and materials data*, Berlin, Springer Science & Business Media, 2006, 1121 p.

DATA ON AUTHORS

- Maksim M. Sergeev** — PhD; ITMO University, Institute of Laser Technologies; Senior Researcher; E-mail: mmsergeev@itmo.ru
- Alexandra E. Pushkareva** — PhD; ITMO University, Institute of Laser Technologies; Senior Researcher; E-mail: aepushkareva@itmo.ru
- Vladislav R. Gresko** — Post-Graduate Student; ITMO University, Institute of Laser Technologies; E-mail: gresko.97@mail.ru

Received 28.03.2024; approved after reviewing 05.04.2024; accepted for publication 16.05.2024