

Импульсно-периодическое лазерное воздействие для создания упорядоченной гетерогенной структуры на основе оксидов меди и цинка

С.П. Мурзин¹, С.А. Афанасьев¹, М.В. Блохин¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. Разработан метод импульсно-периодического лазерного воздействия для создания упорядоченной гетерогенной структуры CuO / ZnO. Осуществлялось импульсно-периодическое воздействие излучением CO₂-слэб лазера ROFIN DC 010 на два типа образцов из латуни Л62: шлифованные и подвергнутые поверхностному травлению после шлифовки. Установлено, что при повышении мощности излучения в диапазоне 270...330 Вт плотность нановолокон возрастала, формировались более короткие и широкие нановолокна. Синтезированные нановолокна, укрепленные на подложке, имели длину ~0,5...3 мкм, диаметр ~40...90 нм. Поверхность Cu-Zn сплава, подвергнутая травлению имела четко различимую межзеренную границу с размером зерен в диапазоне ~40...100 мкм. Поверхность образцов после травления состояла из чистой меди. В результате оксидирования на границах зерен, размер которых уменьшается до ~20...30 мкм, наблюдался рост нановолокон ZnO. При увеличении времени оксидирования лазерным воздействием на воздухе, рост нановолокон ZnO становился более интенсивным.

1. Введение

Изменение комплекса физико-механических свойств металлических материалов является важным направлением проведения фундаментальных исследований для последующего решения актуальных прикладных проблем в различных отраслях промышленности. Направленное регулирование состава и структуры металлов и сплавов предоставляет возможность управлять их прочностью и пластичностью, улучшать антифрикционные свойства, виброакустические характеристики и т.п. Для реализации прогрессивных методов формирования структур металлических материалов находит применение лазерное излучение. Так, например, для изготовления металлических нанопористых материалов в настоящее время применяют химические или электрохимические методы, например, электрохимическое селективное выщелачивание [1, 2], селективное анодное травление [3] и селективное растворение [4, 5]. В последнем случае использование энергии лазерного излучения в присутствии электролита позволяет получить эффект селективного растворения определенной фазы металлического материала для создания проницаемой зоны в его структуре [6]. В работах [7, 8] определены условия формирования лазерным воздействием нанопористых структур в медно-цинковом сплаве. При этом в материале происходит образование нанопор, как одиночных, так и образующих разветвленные каналы.

В работах [9, 10] разработан метод оксидирования поверхности сплава системы Cu-Zn при лазерном воздействии. Известно, что моноклинный CuO и вюрцитный ZnO активно используются в электронных и оптоэлектронных устройствах, таких как ячейки солнечных батарей и химические сенсоры. Проведенные различными авторами исследования продемонстрировали, что гетерогенные поликристаллические микроstructures, состоящие из микрозерен CuO и ZnO, могут быть получены используя различные приемы обработки, такие как напыление [11], спекание [12] и другие методы осаждения пара. В работах [13, 14] установлено, что изготовленные золь-гель процессом гетероконтактные микроstructures CuO / ZnO имеют более высокую чувствительность к H₂ по сравнению с поликристаллами ZnO. Кроме того, в тонкопленочных гетеропереходах CuO / ZnO наблюдались явления зависящей от напряжения газочувствительности [15] и селективности по отношению к CO [16]. Введения гетероконтакта или гетеросоединения между CuO и ZnO способствует взаимодействию газового образца и двух сторон гетероструктуры, что открывает еще одну размерность в химических датчиках на основе оксидов металлов. В частности, распределение по положению и размеру гетероконтактов и зерен играет одну из главных ролей в управлении передачей заряда, индуцированным газовой-гетероконтактным поверхностным взаимодействием [13]. Таким образом, упорядоченные гетерогенные структуры, такие как CuO / ZnO являются перспективным материалом для дальнейшего улучшения свойств и работы химических сенсоров и других схожих устройств, основанных на гетероструктурах. Целью данной работы является разработка метода импульсно-периодического лазерного воздействия для создания таких структур.

2. Лазерное оборудование и исследуемый материал

Для проведения исследований использовался CO₂-слаб лазер ROFIN DC 010, имеющий высокочастотную накачку и диффузионное охлаждение. Основные технические характеристики лазера: длина волны излучения 10,6 мкм; диапазон регулирования выходной мощности 100...1000 Вт; частота следования импульсов 2...5000 Гц; длительность одиночного импульса 0,026...125 мс; диаметр выходного пятна 20 мм. Осуществлялось лазерное воздействие на образцы из сплава системы Cu-Zn Л62 толщиной 50 мкм, имеющего соотношение атомов меди/цинка 62/38. Предварительно металлические фольги механически обрабатывались до размеров 20×30 мм². Для проведения сравнительного исследования подготовлено два типа образцов из латуни: шлифованные и подвергнутые поверхностному травлению после шлифовки. При шлифовке зернистость наждачной бумаги из SiC составляла 80; 180; 300; 600; 800; и 1200 последовательно. Для поверхностного травления подложек из медно-цинкового сплава подготавливался травящий раствор: 90 мл 0.68 М FeCl₃ и 10 мл HCl в 80 мл H₂O. Поверхностное травление осуществлялось в течение 30...120 с для выявления распределения фаз/зерен на подложке.

На оба типа образцов из медно-цинкового сплава осуществлялось импульсно-периодическое воздействие лазерного излучения. При проведении экспериментальных исследований частота следования импульсов варьировалась в диапазоне 10...2500 Гц. Мощность излучения составляла 270...330 Вт. Тонкая структура предварительно подготовленных и термически обработанных образцов изучалась с применением растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan. При проведении исследований использовался рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-7 (К-серия характеристического излучения меди, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), предназначенный для измерения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте, с целью решения задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов.

3. Результаты исследования и обсуждение

В соответствии с диаграммой равновесного состояния системы Cu-Zn латуни с высоким содержанием меди, в том числе Л62, имеют однородную структуру, состоящую из твердого раствора цинка и меди (альфа-раствора). В поликристаллическом сплаве однокомпонентная α -фаза является гранцентрированной кубической фазой, в которой атомы цинка замещают

атомы меди. Исследовались два типа подложек из металлического сплава системы Cu-Zn латуни Л62: шлифованная и поверхностно-протравленная. При термическом оксидировании с использованием импульсно-периодического лазерного воздействия предполагается рост двух типов полупроводниковых наноструктурных гетеропереходов. Первый тип - нановолокна ZnO, развивающиеся из нанопленки CuO, второй - нанопленка CuO, окруженная сетью нановолокон ZnO.

На рисунке 1 а, в представлены полученные с использованием растрового электронного микроскопа изображения нановолокон ZnO и нанопленки CuO, развивающихся на шлифованной подложке из сплава системы Cu-Zn после термического оксидирования с использованием различных параметров режима обработки. Изображения в увеличенном масштабе, представленные на рисунке 1 б, г, показывают смешанную природу развивающихся нановолокон и нанопленки после термического оксидирования, что соответствует приведенным в работе [17] фактам. При мощности излучения 270 Вт нановолокна ZnO слабо образуются на шлифованной подложке; при повышении мощности до 330 Вт, плотность нановолокон резко возрастает. Однако при этом образуются более короткие и широкие нановолокна. Синтезированные нановолокна укреплены на подложке и имеют длину $\sim 0,5 \dots 3$ мкм, диаметр $\sim 40 \dots 90$ нм. Четких границ зерен после термического оксидирования, как и на гладкой и чистой поверхности шлифованной подложки не наблюдалось. Результаты исследования состава вещества методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS) показывают, что нановолокна на оксидированной шлифованной подложке состоят из ZnO.

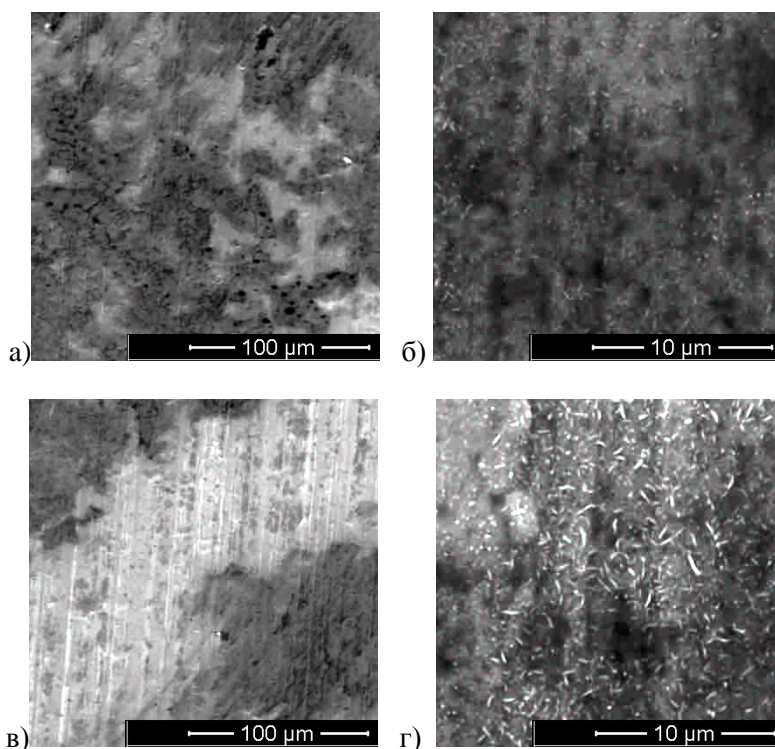


Рисунок 1. Полученные с использованием растрового электронного микроскопа изображения нановолокон ZnO и нанопленки CuO, развивающихся на шлифованной подложке из сплава системы Cu-Zn после термического оксидирования с использованием различных параметров режима обработки (а), (в). Изображения в увеличенном масштабе (б), (г).

На рисунке 2 представлены результаты анализа элементного химического состава исходной структуры латуни. Результаты анализа элементного химического состава поверхности материала после импульсно-периодического лазерного воздействия, представлены на рисунке 3. Установлено, что из металлических материалов доля цинка составляет до 99%, т.е. на поверхности материала присутствует в основном оксид цинка ZnO. Выполнены

рентгеноструктурные исследования полученных образцов из медно-цинкового сплава. Проведенный анализ дифракционных рентгенограмм показал, что термическое окисление приводит к формированию моноклинного CuO (JCPDS 45-0937, кристаллографическая группа: C2/c, $a = 4.6853\text{\AA}$, $b = 3.4257\text{\AA}$, $c = 5.1303\text{\AA}$, $\beta = 99,549^\circ$), вюрцитного ZnO (JCPDS 36-1451, кристаллографическая группа: P63mc, $a = 3,24982\text{\AA}$, $c = 5,20661\text{\AA}$) на подложке из пористого Cu-Zn сплава (JCPDS 25-0322, кристаллографическая группа: R3m, $a = 4,256\text{\AA}$) [17].

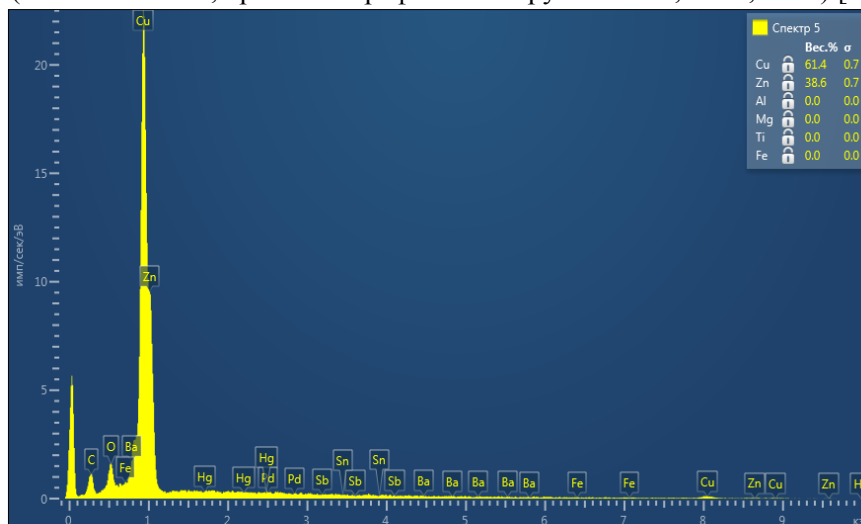


Рисунок 2. Результаты анализа элементного химического состава исходной структуры латуни.

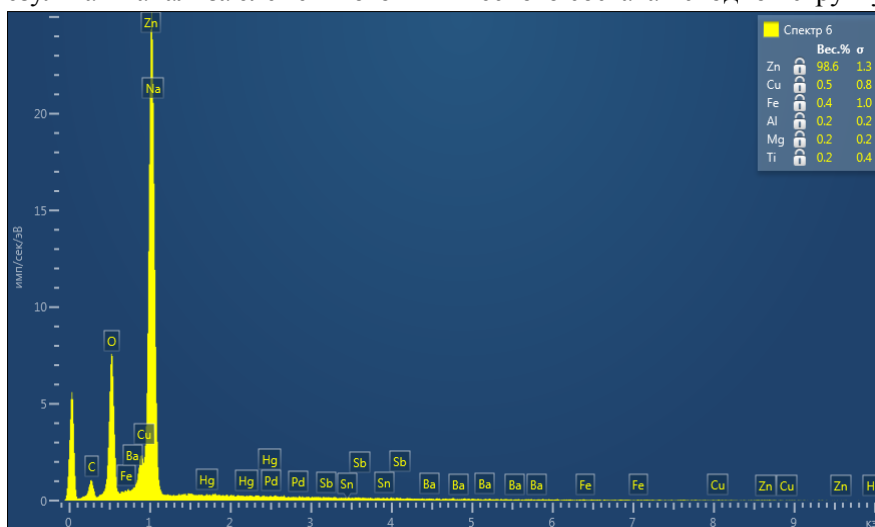


Рисунок 3. Результаты анализа элементного химического состава поверхности обработанного материала после импульсно-периодического лазерного воздействия.

Поверхность Cu-Zn сплава, подвергнутая травлению имеет четко различимую межзеренную границу с размером зерен в диапазоне $\sim 40 \dots 100$ мкм. Результаты химического элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии демонстрируют, что поверхность образцов после травления состоит из чистой меди. В результате окислирования на границах зерен, размер которых уменьшается до $\sim 20 \dots 30$ мкм, наблюдается рост нановолокон ZnO (рисунок 4).

Пучки нановолокон четко распределены по области межзеренных границ, в то время как на остальной наблюдалось лишь некоторое количество нановолокон. ZnO является доминирующим в граничной области, в то время как CuO преобладает на остальной поверхности. Формирование ZnO является доминирующим в силу более низкой температуры плавления и более высокого давления паров цинка, чем у меди при тех же условиях. Кроме

того, рост нановолокон ZnO может быть обусловлен более высокой скоростью внешней диффузией и окисления, чем у меди, при этом Zn может проникать сквозь поверхностные поры меди, а затем сквозь слой CuO. Таким образом, очевидно, что пучки нановолокон ZnO растут в области межзеренных границ, в то время как пленка CuO растет на остальной поверхности, образуя сеть из нановолоконных/пленочных переходов на поверхности медно-цинкового сплава.

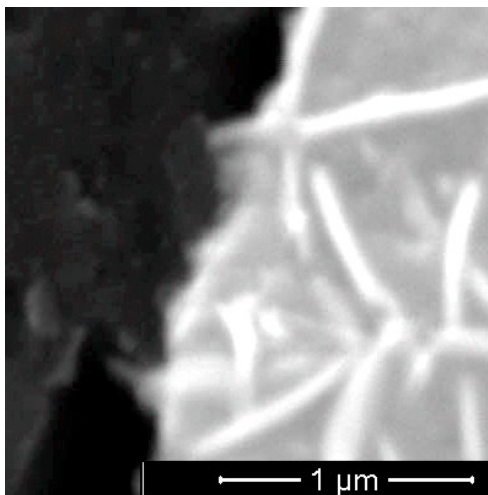


Рисунок 4. Рост нановолокон ZnO в результате окислирования на границах зерен, размер которых уменьшается до ~20...30 мкм.

При увеличении времени окислирования лазерным воздействием на воздухе, рост нановолокон ZnO становится более интенсивным, предполагая дальнейшее преобладание диффузии и окисления цинка на всей поверхности при длительном термическом окислировании. В результате образуется относительно плотный пористый слой металлооксида на поверхности пористой медно-цинковой подложки. Дальнейшее увеличение продолжительности лазерного воздействия приводит к интенсивному трещинообразованию оксидного слоя (рисунок 5). Следует отметить, что после отслоения и воздействия на почти не окислированную поверхность зерен Cu-Zn, область межзеренных границ содержит неразрывный промежуточный слой ZnO как результат наличия сломанных нановолокон ZnO.

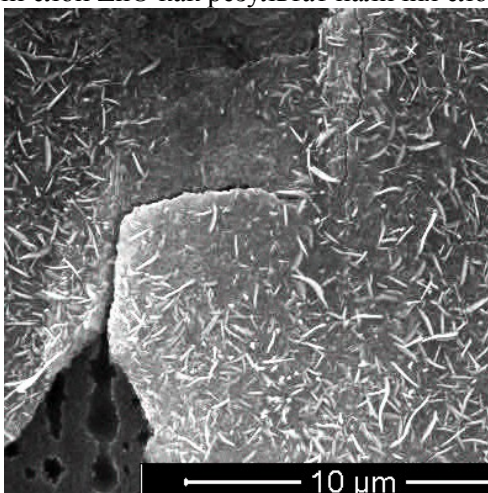


Рисунок 5. Интенсивное трещинообразование оксидного слоя при увеличении продолжительности лазерного воздействия.

4. Заключение

Разработан метод импульсно-периодического лазерного воздействия для создания упорядоченной гетерогенной структуры CuO / ZnO. Осуществлялось импульсно-периодическое

воздействие излучением CO₂-слэб лазера ROFIN DC 010 на два типа образцов из латуни Л62: шлифованные и подвергнутые поверхностному травлению после шлифовки. Для поверхностного травления медно-цинкового сплава использован травящий раствор: 90 мл 0.68 М FeCl₃ и 10 мл HCl в 80 мл H₂O. При проведении экспериментальных исследований частота следования импульсов варьировалась в диапазоне 10...2500 Гц. Мощность излучения составляла 270...330 Вт.

Установлено, что при повышении мощности излучения плотность нановолокон возрастала, формировались более короткие и широкие нановолокна. Синтезированные нановолокна, укрепленные на подложке, имели длину ~0,5...3 мкм, диаметр ~40...90 нм. Поверхность Cu-Zn сплава, подвергнутая травлению имела четко различимую межзеренную границу с размером зерен в диапазоне ~40...100 мкм. Поверхность образцов после травления состояла из чистой меди. В результате оксидирования на границах зерен, размер которых уменьшается до ~20...30 мкм, наблюдался рост нановолокон ZnO. При увеличении времени оксидирования лазерным воздействием на воздухе, рост нановолокон ZnO становился более интенсивным. Дальнейшее увеличение продолжительности лазерного воздействия приводило к интенсивному трещинообразованию оксидного слоя.

Разработанный метод импульсно-периодического лазерного воздействия реализует новый подход к созданию упорядоченных сетей из гетеропереходов, основанных на полупроводниковых нановолокнах ZnO и нанопленках CuO путем иницируемого импульсно-периодическим лазерным воздействием селективного термического оксидирования поверхности обесцинкованной поликристаллической основы сплава системы Cu-Zn. Специально спроектированные металлургически структурированные основы из таких сплавов могут предоставить возможность создания перспективных сборок из гетерогенных наноструктур. Данный подход позволяет открыть новые перспективы формирования сложных наноструктур и применения гетерогенных наноустройств.

5. Литература

- [1] Erlebacher, J. Evolution of Nanoporosity in Dealloying / J. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki // *Nature*. – 2001. – Vol. 410(3). – P. 450-453.
- [2] Senior, N.A. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying / N.A. Senior, R.C. Newman // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17(9). – P. 2311-2316.
- [3] Chang, J.-K. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys / J.-K. Chang, S.-H. Hsu, I.-W. Sun, W.-T. Tsai // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112(5). – P. 1371-1376.
- [4] Hinze, B. Production of nanoporous superalloy membranes by load-free coarsening of γ' -precipitates / B. Hinze, J. Rösler, F. Schmitz // *Acta Mater*. – 2011. – Vol. 59(8). – P. 3049-3060.
- [5] Schmitz, F. Nanoporous membranes produced from polycrystalline Ni-based superalloys / F. Schmitz, J. Rösler // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2010. – Vol. 10(9). – P. 6256-6259.
- [6] Näth, O. Structuring of nanoporous nickel-based superalloy membranes via laser etching / O. Näth, A. Stephen, J. Rösler, F. Vollertsen // *J. Mater. Process. Technol.* – 2009. – Vol. 209(10). – P. 4739-4743.
- [7] Kazanskiy, N.L. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action / N.L. Kazanskiy, S.P. Murzin, Ye.L. Osetrov, V.I. Tregub // *Opt. Lasers Eng.* – 2011. – Vol. 49(11). – P. 1264-1267.
- [8] Murzin, S.P. Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures / S.P. Murzin // *Opt. Laser Technol.* – 2013. – Vol. 48. – P. 509-512.
- [9] Murzin, S.P. Method of composite nanomaterials synthesis under metal/oxide pulse-periodic laser treatment / S.P. Murzin // *Computer Optics*. – 2014. – Vol. 38(3). – P. 469-475.
- [10] Murzin, S.P. Formation of ZnO / CuO heterostructure caused by laser-induced vibration action / S.P. Murzin, A.N. Kryuchkov // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 176. – P. 546-551.

- [11] Baek, K.K. Atmosphere sensitive CuO/ZnO junctions / K.K. Baek, H.L. Tuller // *Solid State Ion.* – 1995. – Vol. 75. – P. 179-186.
- [12] Nakamura, Y. Selective carbon monoxide gas sensing mechanism with copper(II) oxide/zinc oxide heterocontact / Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137(3). – P. 940-943
- [13] Mridha, S. Investigation of a p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for H₂ gas-sensor applications / S. Mridha, D. Basak // *Semicond. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 21(7). – P. 928-932.
- [14] Gao, H.Y. (La,Sr)CoO₃/ZnO nanofilm–nanorod diode arrays for photo-responsive moisture and humidity detection / H.Y. Gao, W.J. Cai, P. Shimpi, H.-J. Lin, P.-X. Gao // *J. Phys. D-Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43(27). – P. 272002 (6 pp).
- [15] Aygün, S. Hydrogen sensitivity of doped CuO/ZnO heterocontact sensors / S. Aygün, D. Cann // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2005. – Vol. 106(2). – P. 837-842.
- [16] Jun, S.T. CO gas-sensing properties of ZnO/CuO contact ceramics / S.T. Jun, G.M. Choi // *Sens. Actuator B-Chem.* – 1994. – Vol. 17(3). – P. 175-178.
- [17] Zhu, Y. Co-synthesis of ZnO–CuO nanostructures by directly heating brass in air / Y. Zhu, C.-H. Sow, T. Yu, Q. Zhao, P. Li, Z. Shen, D. Yu, J.T.-L. Thong // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol. 16(18). – P. 2415-2422.

Pulse-periodic laser action to create an ordered heterogeneous structure based on copper and zinc oxides

S.P. Murzin¹, S.A. Afanasiev¹, M.V. Blokhin¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. A method of pulse-periodic laser action has been developed to create an ordered heterogeneous structure of CuO / ZnO. The pulse-periodic irradiation of a CO₂ slab ROFIN DC 010 laser into two types of brass samples L62: ground and surface etched after grinding was performed. It was found that when the beam power was increased in the range 270–330 W, the density of nanowires increased, shorter and wider nanowires formed. The synthesized nanowires reinforced on the substrate had a length of ~ 0.5–3 μm, a diameter of ~ 40–90 nm. The surface of the Cu-Zn alloy subjected to etching had a clearly discernable grain boundary with a grain size in the range of ~ 40–100 μm. The surface of the samples after etching consisted of pure copper. As a result of oxidation at the grain boundaries, whose size decreases to ~ 20–30 μm, growth of ZnO nanowires was observed. With an increase in the time of oxidation by laser exposure to air, the growth of ZnO nanowires became more intense.

Keywords: pulse-periodic laser action, structure, nanowire, nanofilm, copper and zinc oxides.