

Создание наноматериалов на основе ZnO с использованием импульсно-периодического лазерного воздействия

С.П. Мурзин¹, А.И. Сафин¹, М.В. Блохин¹

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

Аннотация. Создан металлический полупроводниковый нанокompозитный материал на основе ZnO при импульсно-периодическом лазерном воздействии с частотой следования импульсов 500 Гц. Анализ результатов позволил обнаружить, что при лазерном вибровозбуждении образцов скорость вибрации возрастает в случае частот, кратных частоте начальных колебаний, амплитуда уменьшается с увеличением частоты. Были определены характеристики нагрева образца лазерным воздействием. Анализ рентгеновского дифракционного изображения показал, что в результате термического окисления импульсно-периодической лазерной обработкой на подложке из пористого сплава Cu-Zn происходит образование оксида ZnO. Показано, что условием интенсификации массопереноса в твердой фазе металлического материала является нестационарная локальная деформация, вызванная высокомоощным внешним воздействием. Новый подход к созданию структур на основе оксида цинка в чистом металл-полупроводниковом нанокompозите ZnO/Cu представляет собой синергию теплового воздействия и лазерно-индуцированных колебаний в звуковом диапазоне частот.

1. Введение

Благодаря обширной области практического применения оксид цинка привлекает внимание исследователей как одно из наиболее перспективных полупроводниковых соединений с проводимостью n-типа и интересными пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Структуры на основе нанозлементов (нанопроволоки, нановолокна, нанопленки и т.д.) [2-4] могут использоваться в качестве сенсорных устройств, и это фокусирует особое внимание на их производстве, поскольку такие устройства демонстрируют явные преимущества по сравнению с коммерчески доступными датчиками. Такие датчики могли бы сочетать увеличение селективности при более низком энергопотреблении [5]. Помимо производства газовых датчиков, ZnO предоставляет возможность изготовления солнечных элементов, сцинтилляторов, пьезоэлектрических устройств и т.д., а также производство светодиодов и лазеров в ультрафиолетовой области спектра. Особое внимание уделяется высокодисперсному ZnO с высокой удельной поверхностью [6], поскольку композиционные металл/оксидные материалы, в частности, металл-полупроводниковый нанокompозит ZnO/Cu, относятся к числу возможных технических применений этих форм и представляют интерес в качестве функциональные электроконтактных материалов. Упорядоченные периодические составы наноструктур на основе вюрцитного ZnO и моноклинного CuO имеют потенциальное применение в нанoeлектронике, нанооптике, нанокатализе, биоинженерии и др. [7-9]. Однако в

настоящее время не существует технологии для контролируемого производства структур металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu и оксидного полупроводникового нанокompозита ZnO/CuO.

Синтез нанопористых материалов, а также композитных наноматериалов на основе ZnO, импульсно-периодическим лазерным воздействием были выполнены и оценены в работах [10-12]. Впервые было отмечено значительное увеличение коэффициента диффузии, в несколько раз по сравнению с только тепловым воздействием в металлическом материале, вызванное синергией теплового воздействия и лазерно-индуцированных колебаний, полученных с помощью импульсно-периодического лазерного излучения с длительностью импульса в микро- и миллисекундном диапазоне [13-15]. В этом случае, лазерные колебания осуществлялись в диапазоне частот звука [16-18]. Установлено, что нестационарное напряженно-деформированное состояние, вызванное лазерно-индуцированными звуковыми волнами, является условием интенсификации массопереноса в твердой фазе селективно окисляемых медно-цинковых металлических материалов. Синергетический эффект, который мы изучаем, может послужить основой для разработки новых методов создания перспективных полупроводниковых гетероструктур n-ZnO/p-CuO, а также позволяет реализовать новый подход для создания структур композитных наноматериалов на основе оксида цинка: металл-полупроводниковых нанокompозитов ZnO/Cu и оксидных полупроводниковых нанокompозитов ZnO/CuO. Такие методы создания новых функциональных наноматериалов открывают возможность достижения отличных результатов в этой области. Таким образом, исследование синергии теплового воздействия и вибрации в инфразвуковой области, вызванной импульсно-периодическим лазерным воздействием, является актуальной для создания наноматериалов на основе ZnO.

2. Создание металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu на основе нановолокон ZnO при лазерном воздействии

В качестве образцов для экспериментальных исследований использовалась латунь Л62 размерами 30×20 мм и толщиной 50 мкм. Воздействие на образцы проводилось с помощью диффузионно-охлаждаемого радиочастотно-возбуждаемого CO₂-лазера ROFIN DC010 с длительностью одиночного импульса 0,026...125 мс, частота следования импульсов составляла 500 Гц. Мощность лазера составляла 330 Вт, а диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял 16 мм. В оптической системе для формирования излучения использовался дифракционный оптический элемент [19-23]. Для измерения скорости вибрации и регистрации форм колебаний образцов использовался трехкомпонентный сканирующий лазерный измерительный прибор Polytec® PSV-400-3D. Измерены спектры вибрации при лазерном воздействии, их волновые формы были определены и зарегистрированы.

На рисунке 1 показан типичный диапазон скорости вибрации V образца при лазерном воздействии с частотой следования импульсов $f = 500$ Гц. При анализе результатов было обнаружено, что при описанном лазерном вибровозбуждении образцов скорость вибрации возрастает в случае частот, кратных частоте начальных колебаний, амплитуда уменьшается с увеличением частоты. При изучении вынужденных колебаний было обнаружено, что максимальные значения скорости вибрации имеют место на частотах, близких к частоте собственных колебаний, что для выбранных размеров образца составляло приблизительно 48,5 Гц. На рисунке 2 продемонстрированы восстановленные с использованием программного обеспечения PSV Presentation изображения образца, соответствующие частоте 500 Гц. Форма колебаний соответствует частотам звукового диапазона, а именно: 500 Гц, 1000 Гц и 1500 Гц и т.д. Было определено, что максимальная скорость вибрации имеет место на периферии образца. Для исследования нагрева образцов при лазерном воздействии использовалась тепловизионная камера FLIR SC7300. Проводилось определение характеристик нагрева образца с помощью лазерного воздействия мощностью 330 Вт и частотой следования импульсов $f = 500$ Гц. Центральная область зоны термического воздействия образцов до температуры 500°C нагревалась почти за 12 с. В процессе увеличения лазерного воздействия температура в центральной области возрастала сильнее, чем на периферии.

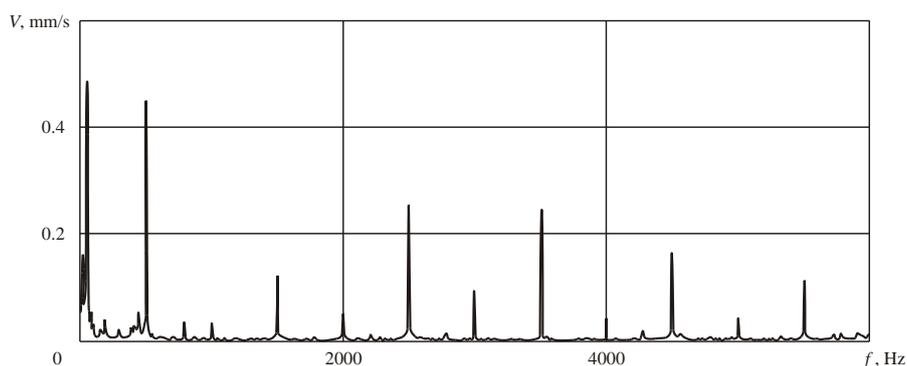


Рисунок 1. Спектр вибрационной скорости при лазерном воздействии с частотой следования импульсов 500 Гц.

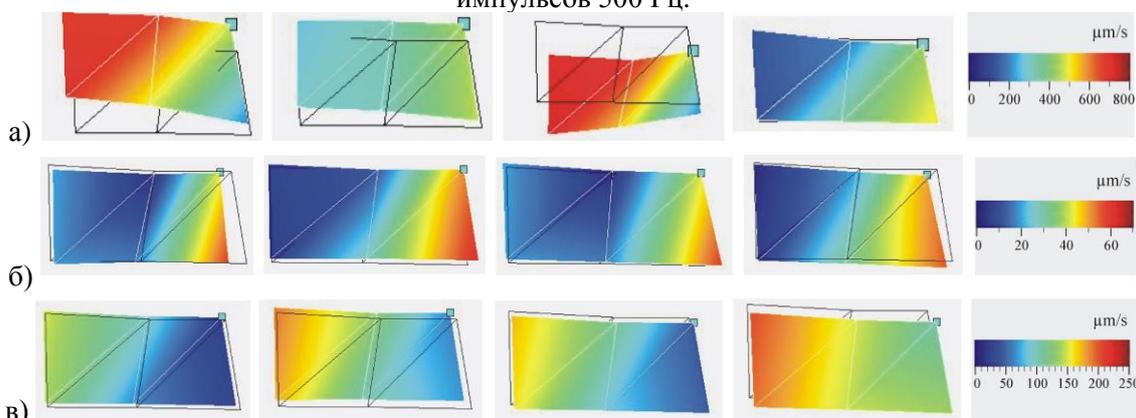


Рисунок 2. Изображения образцов, полученные с использованием программного обеспечения PSV Presentation и соответствующие частотам: 500 Гц (а), 1000 Гц (б) и 1500 Гц (в).

На рисунке 3 показано распределение температуры вдоль образца в центре зоны термического влияния при импульсно-периодическом лазерном воздействии, где наибольшая температура была зарегистрирована. На рисунке 4 показано температурное поле образца, время лазерного воздействия составляло 16 с.

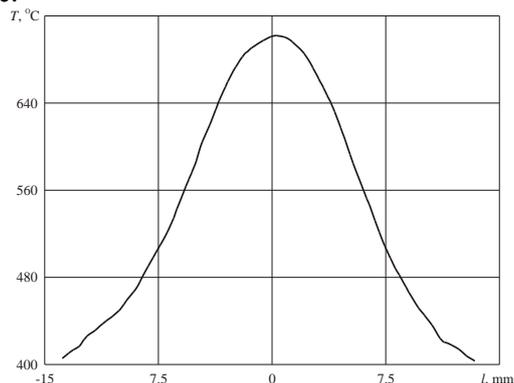


Рисунок 3. Распределение температуры вдоль образца.

С помощью растрового электронного микроскопа VEGA\\SB, Tescan исследовалась поверхность материала после импульсно-периодической лазерной обработки, которая была реализована на воздухе. В этом случае можно было наблюдать образование оксидного покрытия, состоящего из удлиненных иглообразных кристаллов и имеющего лимонно-желтый цвет на поверхности латуни, который с увеличением времени обработки лазером переходил в беловато-серый цвет, что типично для оксида цинка. Анализ элементарного состава этого покрытия был проведен с использованием системы электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM Oxford Instrument в составе микроскопа VEGA\\SB, Tescan. Было обнаружено, что на

поверхности сплавов Cu-Zn образуется преимущественно оксид цинка ZnO, поскольку доля цинка из металлических элементов достигала 99 %. На поверхности металлического материала образовывались поры в субмикронном и микронном диапазонах. На рисунке 5 показано изображение поверхности металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu, которое получено с использованием растрового электронного микроскопа. Металл-полупроводниковый нанокompозит представлял собой пленку ZnO на поверхности металлического пористого материала с содержанием меди до 90%.

После лазерного воздействия на поверхности образца формируется структура, содержащая равномерно распределенные по площади микропоры различной формы: от овальной до нерегулярной. Обнаружены субмикропоры с характерным размером не более 1 мкм, а также микропоры. В центральной области импульсно-периодического лазерного воздействия плотность пор выше, чем на периферии. Поры также образуют микропористые ответвления, соединяющиеся друг с другом через сужения. На рисунке 6 показаны поры субмикрометрового и микрометрового диапазонов, сформированные на поверхности обработанного материала. На рисунке 7 показаны изображения нановолокон ZnO, образующихся на поверхности латуни Л62.

Повышение температуры является эффективным способом увеличения подвижности атомов, поскольку коэффициент диффузии экспоненциально связан с температурой. Однако условием интенсификации массопереноса в твердой фазе металлического материала является нестационарная локальная деформация, вызванная мощным внешним воздействием. В этом случае на поверхности образцов появляется постоянное напряжение, вызванное импульсно-периодическим лазерным воздействием. Тем не менее, интенсивность образования нановолокон оксида цинка на периферии значительно ниже, чем в центре, так как самая высокая температура во время нагрева имеет место в центральной зоне.

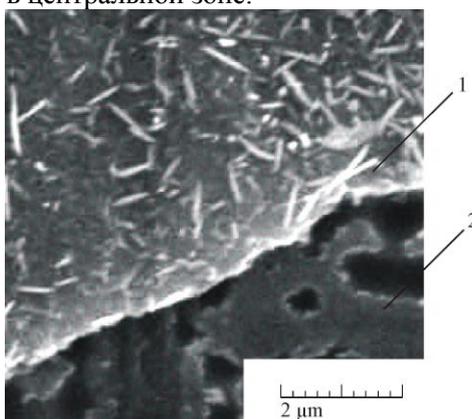


Рисунок 5. Метал-полупроводниковый нанокompозит ZnO/Cu: 1 - область формирования беловато-серой пленки; 2 - поры субмикронного диапазона на поверхности металлического материала.

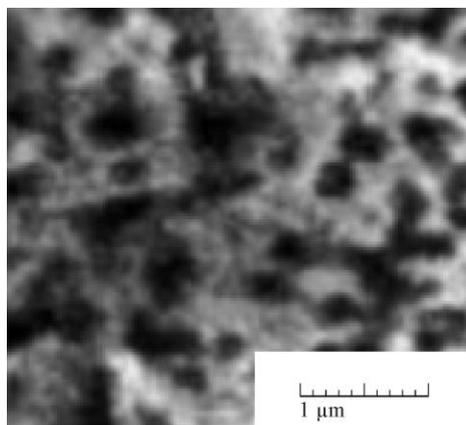


Рисунок 6. Поры, образованные на поверхности обработанного материала.

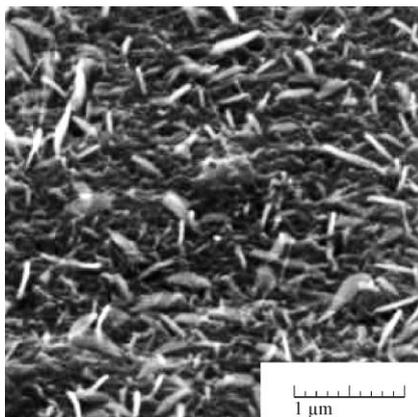


Рисунок 7. Изображения нановолокон ZnO, сформированных на поверхности.

Проведен рентгеноструктурный анализ образцов медно-цинкового сплава методом рентгеновской дифракции, основанной на способности отражения рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки материала. Этот метод позволяет определить в поликристаллических объектах: размер областей когерентного рассеяния, параметры решетки отдельных фракций и наличие химических соединений. Данный анализ показал, что образование оксида ZnO на подложке из пористого сплава Cu-Zn происходит в результате термического окисления при импульсно-периодической лазерной обработке. Таким образом, показан новый подход к созданию структур композитных наноматериалов на основе оксида цинка, который позволяет использовать синергию теплового воздействия и лазерно-индуцированных колебаний в звуковом диапазоне частот.

3. Заключение

Создан металлический полупроводниковый нанокомпозитный материал на основе ZnO при импульсно-периодическом лазерном воздействии с частотой следования импульсов 500 Гц. Измерены спектры вибрации при лазерном воздействии, и их волновые формы были определены и зарегистрированы. При анализе результатов было обнаружено, что при описанном лазерном вибровозбуждении образцов скорость вибрации возрастает в случае частот, кратных частоте начальных колебаний, амплитуда уменьшается с увеличением частоты. Проводилось определение характеристик нагрева образца с помощью лазерного воздействия мощностью 330 Вт и частотой следования импульсов $f = 500$ Гц.

С помощью растрового электронного микроскопа исследовалась поверхность материала после импульсно-периодической лазерной обработки, которая была реализована на воздухе. В этом случае можно было наблюдать образование оксидного покрытия лимонно-желтого цвета на поверхности латуни, который с увеличением времени лазерной обработки переходил в беловато-серый, что характерно для оксида цинка. Было обнаружено, что на поверхности Cu-Zn сплава образуется преимущественно оксид цинка ZnO, поскольку доля цинка из металлических элементов достигает до 99 %. На поверхности металлического материала образуются поры в субмикронном и микронном диапазонах. После лазерного воздействия на поверхности образца формируется структура, содержащая равномерно распределенные по площади микропоры различной формы: от овальной до нерегулярной. Последующий анализ показал, что образование оксида ZnO на подложке из пористого сплава Cu-Zn происходит в результате термического окисления импульсно-периодической лазерной обработкой.

Повышение температуры является эффективным способом увеличения подвижности атомов, поскольку коэффициент диффузии экспоненциально связан с температурой. Однако условием интенсификации массопереноса в твердой фазе металлического материала является нестационарная локальная деформация, вызванная мощным внешним воздействием. В этом случае на поверхности образцов появляется постоянное напряжение, вызванное импульсно-периодическим лазерным воздействием. Показан новый подход к созданию структур

композитных наноматериалов на основе оксида цинка, который позволяет использовать синергию теплового воздействия и лазерно-индуцированных колебаний в звуковом диапазоне частот.

4. Литература

- [1] Goris, L. Intrinsic and doped zinc oxide nanowires for transparent electrode fabrication via low-temperature solution synthesis / L. Goris, R. Noriega, M. Donovan, J. Jokisaari, G. Kusinski, A. Salleo // *J. Electron. Mater.* – 2009. – Vol. 38(4). – P. 586-595.
- [2] Zhu, C.L. Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α -Fe₂O₃/ZnO heteronanostructures / C.L. Zhu, Y.J. Chen, R.X. Wang, L.J. Wang, M.S.Cao, X.L. Shi // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2009. – Vol. 140(1). – P. 185-189.
- [3] Song, X. Characterization of electrospun ZnO-SnO₂ nanofibers for ethanol sensor / X. Song, L. Liu // *Sens. Actuator A-Phys.* – 2009. – Vol. 154. – P. 175-179.
- [4] Wu, C. Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity / C. Wu, L. Shen, H. Yu, Y.-C. Zhang, Q. Huang // *Mater. Lett.* – 2012. – Vol. 74. – P. 236-238.
- [5] Aygün, S. Hydrogen sensitivity of doped CuO/ZnO heterocontact sensors / S. Aygün, D. Cann // *Sensor Actuat B-Chem.* – 2005. – Vol. 106(2). – P. 837-842.
- [6] Bai, Z. Preparation and gas-sensing property of parallel-aligned ZnO nanofibrous films / Z. Bai, W. Xu, C. Xie // *B Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 36(4). – P. 505-511.
- [7] Whang, D. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems / D. Whang, S. Jin, Y. Wu, C.M. Lieber // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3(9). – P. 1255-1259.
- [8] Gao, P.-X. Electronic transport in superlattice-structured ZnO nanohelix / P.-X. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9(1). – P. 137-143.
- [9] Y. Li, Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber // *Mater. Today.* – 2006. – Vol. 9(10). – P. 18-27.
- [10] Murzin, S.P. The research of intensification's expedients for nanoporous structures formation in metal materials by the selective laser sublimation of alloy's components / S.P. Murzin // *Computer Optics.* – 2011. – Vol. 35(2). – P. 175-179.
- [11] 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. Laser. Eng.* – 2011. – Vol. 49(11). – P. 1264-1267.
- [12] 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.
- [13] Murzin, S.P. Determination of conditions for the laser-induced intensification of mass transfer processes in the solid phase of metallic materials / S.P. Murzin // *Computer Optics.* – 2015. – Vol. 39(3). – P. 392-396. DOI: 10.18287/0134-2452-2015-39-3-392-396.
- [14] Murzin, S.P. Thermocycling with pulse-periodic laser action for formation of nanoporous structure in metal material / S.P. Murzin, V.I. Tregub, E.V. Shokova, N.V. Tregub // *Computer Optics.* – 2013. – Vol. 37(1). – P. 99-104.
- [15] Kazanskiy, N.L. Formation of the laser radiation to create nanoscale porous materials structures / N.L. Kazanskiy, S.P. Murzin, A.V. Mezhenin, E.L. Osetrov // *Computer Optics.* – 2008. – Vol. 32(3). – P. 246-248.
- [16] Murzin, S.P. Influence of conditions of the samples fixation on the intensity of the nanoporous structure formation in the metallic material by laser action with thermocycling / S.P. Murzin, A.N. Kryuchkov // *Procedia Engineering.* – 2015. – Vol. 106. – P. 272-276.
- [17] Murzin, S.P. Study of Cu-Zn alloy objects vibration characteristics during laser-induced nanopores formation / S.P. Murzin, A.B. Prokofiev, A.I. Safin // *Procedia Engineering.* – 2017. – Vol. 176. – P. 552-556.
- [18] Murzin, S.P. Creation of ZnO-based nanomaterials with use synergies of the thermal action and laser-induced vibrations / S.P. Murzin, A.B. Prokofiev, A.I. Safin, E.E. Kostriukov // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018 – Vol. 1096(1). – P. 012150.

- [19] Doskolovich, L.L. Multifocal spectral diffractive lens / L.L. Doskolovich, E.A. Bezus, N.L. Kazanskiy // *Computer Optics*. – 2018. – Vol. 42(2). – P. 219-226. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-2-219-226.
- [20] Kazanskiy, N.L. Modeling diffractive optics elements and devices / N.L. Kazanskiy // *Proceedings of SPIE*. – 2017. – Vol. 10774. – P. 1077400.
- [21] Kharitonov, S.I. Asymptotic methods for solving problems of diffraction by non-periodic structures / S.I. Kharitonov, L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy // *Computer Optics*. – 2017. – Vol. 41(2). – P. 160-168. DOI: 10.18287/2412-6179-2017-41-2-160-168.
- [22] Golovashkin, D.L. Solving diffractive optics problems using graphics processing units / D.L. Golovashkin, N.L. Kasanskiy // *Optical Memory and Neural Networks*. – 2011. – Vol. 20(2). – P. 85-89.
- [23] Murzin, S.P. Formation of structures in materials by laser treatment to enhance the performance characteristics of aircraft engine parts / S.P. Murzin // *Computer Optics*. – 2016. – Vol. 40(3). – P. 353-359. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-3-353-359.

Creation of ZnO-based nanomaterials using pulse-periodic laser action

S.P. Murzin¹, A.I. Safin¹, M.V. Blokhin¹

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

Abstract. Creation of metallic-semiconductor nanocomposite materials based on ZnO nanowires under pulse-periodic laser action with a pulse frequency of 500 Hz was performed. At analyzing of the results it was found that with laser-induced vibroexcitation of samples, the vibration rate increases in the case of frequencies that are divisible by the frequency of initial oscillation, during the amplitude decrease with the frequency increase. The sample heating features by laser action was determined. Analysis of the X-ray diffraction image showed that the ZnO oxide formation on the substrate of porous Cu–Zn alloy occurs as a result thermal oxidation by the pulse-periodic laser treatment. It is shown that, condition for the intensification of mass transfer in the solid phase of a metallic material is a non-stationary local deformation, caused by a highly-powered external action. A new approach for the creation of structures of composite nanomaterials based on zinc oxide in pure metallic-semiconductor ZnO/Cu nanocomposite allows the use of synergies of thermal effects and laser-induced vibrations in the sound frequency range.