

Исследование воздействия фемтосекундного лазерного излучения на образцы из Cu-Zn сплава

С.П. Мурзин¹, Г. Лидль², Р. Поспихаль², А.А. Мельников¹

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

²Венский технический университет, Гетрайдемаркт 9, Вена, Австрия, 1060

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования воздействия фемтосекундного лазерного излучения на образцы из сплава Cu-Zn толщиной 50 мкм. Во время лазерного воздействия наблюдалось изменение максимального отклонения консольно закрепленных образцов, что указывало на их напряженно-деформированное состояние. Проведено металлографическое исследование зоны обработки. В многоимпульсном режиме с плотностью энергии ниже порога мультипульсной абляции на образцах образовывались поверхностные наноструктуры, которые имели гребневидную одномерную структуру решетки. Эти гребни имели среднюю периодичность 0,68 мкм. На поверхности латуни можно было наблюдать образование оксида цинка. Весьма вероятно, что интенсивное выделение цинка на поверхность, который как более активный материал окисляется преимущественно, может быть результатом ускорения диффузии из-за частотного воздействия сверхкоротких лазерных импульсов.

1. Введение

В качестве одного из наиболее перспективных полупроводниковых соединений с удельной проводимостью n-типа и интересными пьезо- и ферроэлектрическими свойствами оксид цинка привлекает внимание исследователей в связи с обширной областью практического применения. Особое внимание уделяется синтезу структур на основе наноземельных (нанопроволоки [1-3], наностержни [4, 5], нановолокна [6, 7], нанопленки и т.д.). Данные структуры, например, по сравнению с коммерчески доступными сенсорами имеют явные преимущества, такие как возможное увеличение селективности и более низкое энергопотребление [8]. Кроме изготовления газовых датчиков, оксид цинка возможно использовать при производстве светодиодов и лазеров в ультрафиолетовой области спектра, а также солнечных батарей, сцинтилляционных детекторов, пьезоэлектрических элементов и преобразователей и т.д.

Особое внимание привлекает высокодисперсный ZnO с его высокоразвитой поверхностью. Одним из возможных технических применений этих форм являются композиционные металлоксидные материалы, которые представляют интерес как функциональные электропроводные материалы, в частности, нанокompозит полупроводникового металла ZnO / Cu. Упорядоченные периодические наноструктуры на основе вюрцитного ZnO и моноклинного CuO находят потенциальное применение в нанoeлектронике, нанооптике, нанокатализе, биоинженерии и др. [9-13]. Однако в настоящее время нет эффективных методов, которые могут служить основой для реализации промышленных технологий контролируемого

производства периодических структур нанокompозитов: металл-полупроводниковых и полупроводниковых наноматериалов: ZnO / Cu на основе металлической матрицы оксида цинка и оксидного полупроводникового нанокompозита ZnO / CuO.

В работах [12-14] проведена оценка возможности генерации наноматериалов и проведен синтез композиционных наноматериалов на основе ZnO импульсно-периодическим лазерным воздействием. Условие интенсификации массопереноса в твердой фазе селективно окислительных медно-цинковых металлов было идентифицировано как нестационарное напряженно-деформированное состояние, вызванное внешним воздействием [15-19]. Это позволяет реализовать новый подход для создания структур композитных слоистых наноматериалов на основе оксида цинка: нанокompозита наночастиц ZnO / Cu из металла и полупроводника и оксидного полупроводникового нанокompозита ZnO / CuO. Он также может служить основой для разработки новых методов создания перспективных полупроводниковых гетероструктур n-ZnO / p-CuO. Данные методы открывают возможность достижения отличных результатов в области создания новых функциональных наноматериалов.

В настоящее время лазеры сверхкоротких импульсов реализовали новые возможности лазерной обработки материалов, увеличив потенциал микро- и нанообработки сверхвысокой точности [20, 21]. Обычно ширина импульсов таких лазеров определяется от нескольких десятков фемтосекунд до десятков пикосекунд. В большинстве случаев импульсы короче пикосекунд обычно используются для фундаментальных исследований, в то время как более длинные импульсы используются для коммерческих и промышленных применений. Воздействие фемтосекундного лазерного излучения позволяет создавать лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры. Такие регулярные одно- или двумерные структуры образуются при локальном удалении материала лазерной абляцией после каждого ультракороткого импульса из областей максимумов интерференции на поверхности материала. Этот процесс часто сопровождается окислением, легированием элементами или комплексными соединениями из окружающей среды, что дает поверхности новые оптические и физико-химические свойства.

Кроме того, химический состав поверхности может быть изменен с помощью другого механизма, который связан с неконгруэнтным испарением с поверхности при интенсивном нагреве лазерным излучением. Некоторые многокомпонентные материалы испаряются конгруэнтно в широком диапазоне режимов воздействия, в то время как другие, например различные сплавы, предпочтительно теряют более летучий компонент [22, 23]. Известно, что при использовании лазеров сверхкоротких импульсов вследствие возможности более локализованного нагрева можно получить точную химическую модификацию поверхности. Поэтому при синтезе периодических структур на поверхности многокомпонентных материалов обычно ставят вопрос о пространственном распределении химических элементов. Целью работы является изучение возможности формирования лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур с окислением поверхности воздействием фемтосекундного лазерного излучения, что является новым подходом к созданию функциональных наноматериалов на основе оксида цинка.

2. Исследуемый материал и лазерное оборудование

Были проведены экспериментальные исследования воздействия фемтосекундного лазерного излучения на образцы сплава Cu-Zn толщиной 50 мкм. Параметры фемтосекундного лазерного воздействия в схеме без сканирования: средняя импульсная мощность 500...680 мВт, частота импульсов 1 кГц; число импульсов 1000, положение образца 45 мм, площадь обработки 0,8 мм², средняя удельная энергия в импульсе 0,6...0,8 Дж/мм². Экспериментальный стенд с лазером сверхкоротких импульсов представлен на рисунке 1.



Рисунок 1. Экспериментальный стенд с лазером сверхкоротких импульсов.

3. Результаты исследования и обсуждение

Первоначально образцы были консольно закреплены в приспособлении. Во время действия лазера с общей продолжительностью 1 с наблюдалось изменение максимального отклонения консольных образцов примерно на 1 мм, что указывало на их напряженно-деформированное состояние. После окончания воздействия лазерного излучения образцы сразу сами возвращались в исходное положение. Проведено металлографическое исследование зоны обработки. На поверхности латуни можно было наблюдать образование оксидного покрытия лимонно-желтого цвета, которое переходило в беловато-серый цвет, характерный для оксида цинка. На рисунке 2 изображен участок лазерной обработки образцов латуни Л62 толщиной 50 мкм с образованием беловато-серого покрытия на поверхности. Даже используя оптический микроскоп, была возможность различать области формирования периодических структур.

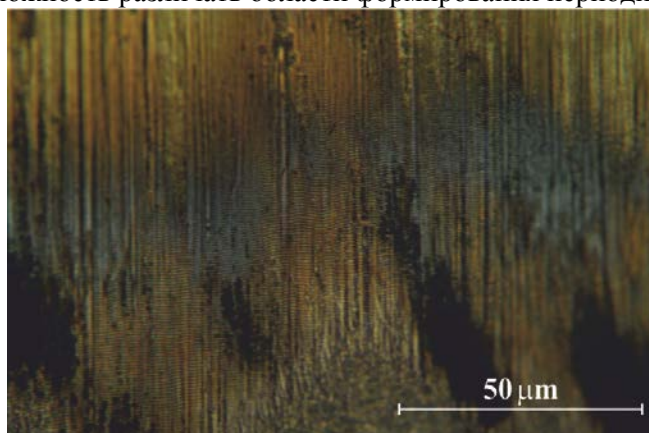


Рисунок 2. Изображение центральной (внизу) и периферической (вверху) области зон лазерной обработки образцов из латуни толщиной 50 мкм с образованием на поверхности беловато-серого покрытия.

Воздействие фемтосекундного лазерного излучения в многоимпульсном режиме приводит к изменению морфологии поверхности материала, которые изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для исследования обработанных лазерным излучением структур использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп VEGA \\ SB, Tescan, диапазон ускоряющего напряжения которого составлял 0,2...30 кВ; источником электронов является вольфрамовый катод с термоэлектронной эмиссией. На рисунке 3 представлено изображение наноструктур, сформированных на поверхности образцов с плотностью энергии ниже порога многоимпульсной абляции. Для нормального падения ультракоротких лазерных импульсов в многоимпульсном режиме показана гребневидная одномерная структура решетки. Данные гребни имеют среднюю периодичность 0,68 мкм. Использование демпфирующего

устройства вызвало некоторое снижение интенсивности обработки с уменьшением размера характерных зон. Компенсировать этот эффект позволяет только увеличение средней мощности импульсов от 630 мВт до 680 мВт (т.е., 8%). Таким образом, показана возможность формирования напряженно-деформированного состояния в образцах при частотном воздействии фемтосекундного лазера. Кроме того, были получены периодические наноструктуры и проведено поверхностное окисление.

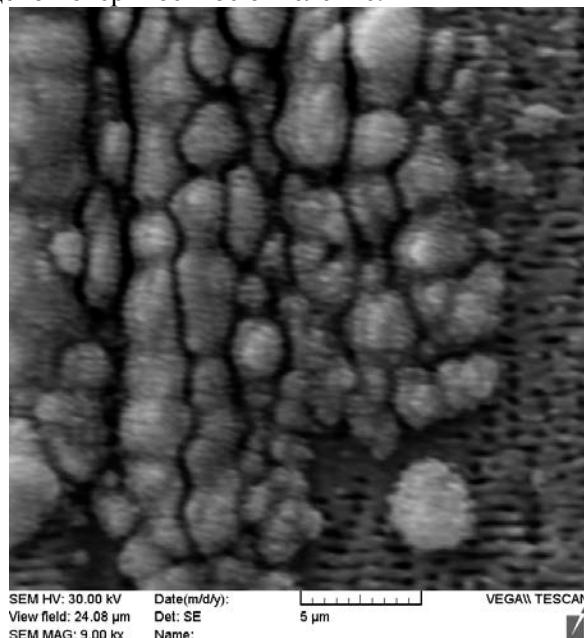


Рисунок 3. Изображение наноструктур, сформированных на поверхности образцов с плотностью энергии ниже порога мультипульсной абляции.

Для получения информации о строении поверхности были исследованы изображения во вторичных и обратно-рассеянных электронах, представленные на рисунке 4. Известно, что контраст во вторичных электронах наиболее сильно зависит от контура поверхности, а изображения в обратно-рассеянных электронах содержат, кроме информации о морфологии поверхности, дополнительную информацию о составе образца. Интенсивность обратно-рассеянных электронов практически не зависит от топографии поверхности образца, и полученные изображения характеризуют элементный химический состав. Например, более яркие области на рисунке 4 б соответствуют большему содержанию кислорода, что указывает на окисление поверхности во время обработки. В этих областях на поверхности обработанного образца уменьшается содержание меди. В данном случае речь не идет о замещении атомов меди атомами кислорода, как может показаться на первый взгляд. Весьма вероятен следующий механизм. Вначале на поверхности материала происходит преимущественное окисление цинка как более активного материала. Содержание неокисленного цинка снижается. В материале создается градиент концентраций, что является причиной диффузии атомов цинка к поверхности. Диффузия становится лимитирующим фактором процесса. Вследствие частотного воздействия и воздействия сверхкоротких лазерных импульсов имеет место ускорение диффузии, происходит более интенсивное выделение цинка на поверхность, который затем окисляется. Содержание меди на поверхности при этом уменьшается (рисунок 4 в).

Выполнен элементный химический анализ поверхности микрообъемов образца. На рисунке 5 приведены обозначения зон исследования элементного состава, а в таблице 1 представлены результаты анализа. Следует отметить, что кроме меди, цинка и кислорода на поверхности образцов было зафиксировано присутствие углерода, содержание которого в различных микрообъемах зоны обработки варьировалось в пределах 3...5 вес. %.

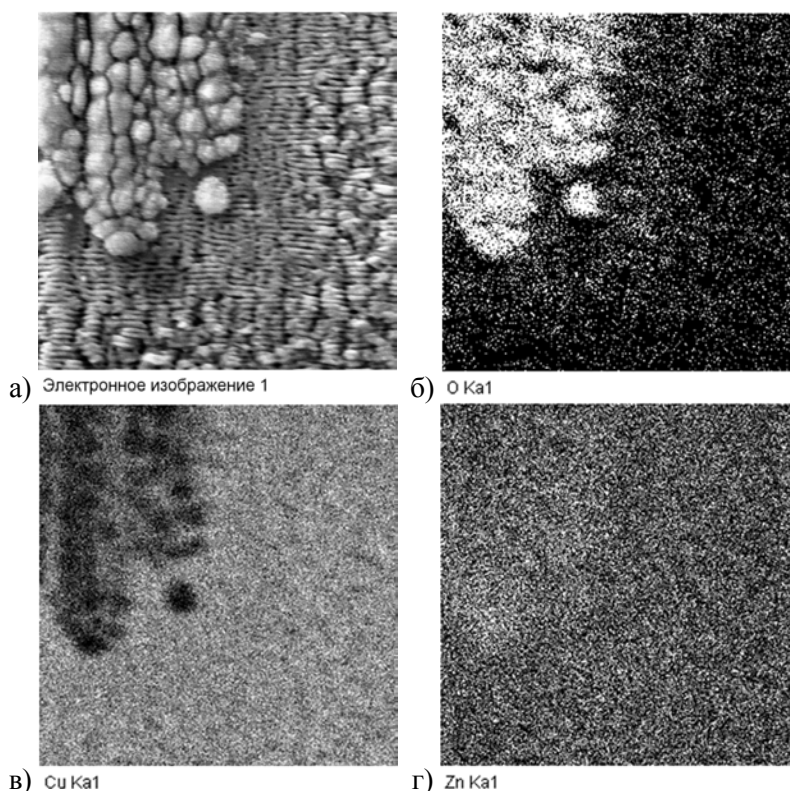


Рисунок 4. Полученные с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа VEGA \\ SB изображения во вторичных (а) и обратно-рассеянных электронах (б), (в), (г).

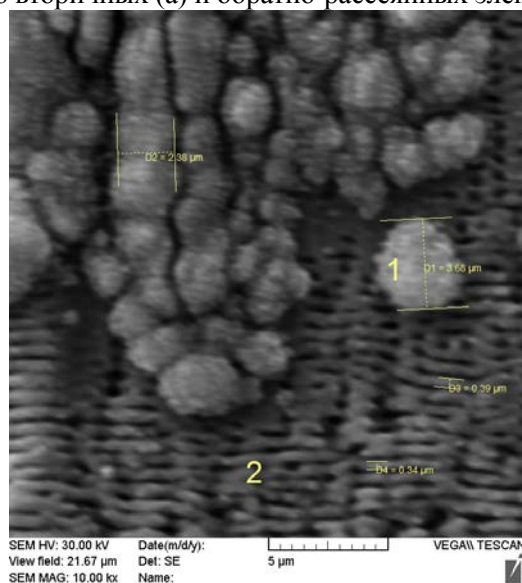


Рисунок 5. Изображение наноструктур, сформированных на поверхности образцов с обозначением зон исследования элементного состава.

Таблица 1. Результаты анализа элементного состава в зонах на поверхности образца (вес. %).

Область исследования	Cu	Zn	O
1	38,3	39,0	22,7
2	58,5	38,1	3,4
Исходное состояние	61,6	37,3	1,1

4. Заключение

Изучена возможность формирования лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур с окислением поверхности воздействием фемтосекундного лазерного излучения, что является новым подходом к созданию функциональных наноматериалов на основе оксида цинка. Выполнены экспериментальные исследования воздействия фемтосекундного лазерного излучения на образцы из сплава Cu-Zn толщиной 50 мкм. Во время лазерного воздействия наблюдалось изменение максимального отклонения консолюдно закрепленных образцов, что указывало на их напряженно-деформированное состояние.

Проведено металлографическое исследование зоны обработки. В многоимпульсном режиме с плотностью энергии ниже порога мультипульсной абляции на образцах образовывались поверхностные наноструктуры, которые имели гребневидную одномерную структуру решетки. Эти гребни имели среднюю периодичность 0,68 мкм. На поверхности латуни можно было наблюдать образование оксида цинка. Весьма вероятно, что вследствие преимущественного окисления цинка как более активного материала, в приповерхностном слое создается градиент концентраций, что является причиной диффузии атомов цинка к поверхности. В результате частотного воздействия и воздействия сверхкоротких лазерных импульсов имеет место ускорение диффузии, происходит более интенсивное выделение цинка на поверхность, который затем окисляется. Содержание меди на поверхности при этом уменьшается.

5. Литература

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Kwon, J. Direct selective growth of ZnO nanowire arrays from inkjet-printed zinc acetate precursor on a heated substrate / J. Kwon, S. Hong, H. Lee // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol. 8(1). – P. 1-6.
- [4] Lv, Y. Gas-sensing properties of well-crystalline ZnO nanorods grown by a simple route / Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Chu // *Physica E.* – 2007. – Vol. 36(1). – P. 102-105.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Song, X. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO₂ nanofibers / X. Song, Z. Wang, Y. Liu, C. Wang, L. Li // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20(7). – P. 075501.
- [8] Ge, C. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin film sensors by dipcoating / C. Ge, C. Xie, S. Cai // *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater.* – 2007. – Vol. 137. – P. 53-58.
- [9] Luo, X. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth // *Electroanalysis.* – 2006. – Vol. 18(4). – P. 319-326.
- [10] Li, Y. Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber // *Mater. Today.* – 2006. – Vol. 9(10). – P. 18-27.
- [11] Gao, P.-X. Electronic transport in superlattice-structured ZnO nanohelix / P.-X. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang // *Nano Letters.* – 2009. – Vol. 9(1). – P. 137-143.
- [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.
- [14] 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.

- [15] 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.
- [16] Murzin, S.P. Formation of nanoporous structures in metallic materials by pulse-periodic laser treatment / S.P. Murzin // *Opt. Laser Technol.* – 2015. – Vol. 72. – P. 48-52.
- [17] Murzin, S.P. A study of vibration characteristics and determination of the conditions of nanopores formation in metallic materials during laser action / S.P. Murzin, E.V. Shakhmatov, A.A. Igolkin, L.F. Musaakhunova // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 106. – P. 266-271.
- [18] Murzin, S.P. Influence of initial surface condition on intensity of porous structure formation in a metallic material during laser action / S.P. Murzin, E.E. Kostriukov, V.A. Glushchenkov, S.A. Afanasiev, M.V. Blokhin // *CEUR Workshop Proceedings*. – 2016. – Vol. 1638. – P. 83-88.
- [19] 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.
- [20] Sugioka, K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects / K. Sugioka // *Nanophotonics*. – 2017. – Vol. 6(2). – P. 393-413.
- [21] Sugioka, K. Ultrafast laser processing: from micro- to nanoscale / K. Sugioka, Y. Cheng. – Singapore: Pan Stanford Publishing, 2013.
- [22] Bulgakov, A.V. Pulsed laser ablation of binary semiconductors: Mechanisms of vaporisation and cluster formation / A.V. Bulgakov, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, I. Ozerov, W. Marine // *Quantum Electronics*. – 2010. – Vol. 40(11). – P. 1021-1033.
- [23] Pershin, S.M. Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A new approach, model, and experiment / S.M. Pershin, F. Colao, V. Spizzichino // *Laser Physics*. – 2006. – Vol. 16(3). – P. 455-467.

Study of the action of a femtosecond laser beam on samples of a Cu-Zn alloy

S.P. Murzin¹, G. Liedl², R. Pospichal², A.A. Melnikov¹

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

²Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, Vienna, Austria, 1060

Abstract. Experimental researches of the action of a femtosecond laser beam on samples of a Cu-Zn alloy with 50 μm thick were performed. At the time of the laser action, the change in the maximum deflection of the cantilevered samples was observed, which indicated their stressed-deformed state. A metallographic study of the treatment zone was performed. In the multipulse mode at an energy density below the multipulse ablation threshold on the samples surface nanostructures were formed which had ridgelike, one-dimensional lattice structure. These ridges had an average periodicity of 0.68 μm . On the surface of the brass the formation could be observed of a zinc oxide. It is highly probable that superficial zinc extraction which as the more active material is oxidized predominantly can be a result of the acceleration of the diffusion due to the frequency action and the action of the ultrafast laser pulses.

Keywords: femtosecond laser beam, surface nanostructure, ridgelike structure, zinc oxide.