

МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ/ОКСИД ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Мурзин С.П.

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет) (СГАУ)

Аннотация

Разработан метод синтеза композиционных наноматериалов металл/оксид импульсно-периодическим лазерным воздействием на примере металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu. Осуществлён новый подход к созданию структур композиционных слоистых наноматериалов на основе нановолокон оксида цинка. Впервые для синтеза таких материалов использовался нагрев лазерным излучением с регулируемым распределением плотности мощности. Нагрев на воздухе фольги из латуни импульсно-периодическим лазерным воздействием интенсифицирует окисление поверхности материала. Предпочтительное образование ZnO обусловлено более высокой, чем у меди, скоростью окисления цинка, а также диффузией цинка к поверхности. Длина нановолокон оксида цинка при реализации выбранных режимов лазерного воздействия не превышает 5 мкм.

Ключевые слова: наноматериал композиционный, синтез, воздействие лазерное, латунь, поверхность, окисление, цинк.

Введение

Упорядоченные периодические образования равномерно распределённых наноструктур находят потенциальное применение в нанoeлектронике, нанооптике, нанокатализе, биоинженерии и др. [1–4]. Одно из возможных технических применений – композиционные материалы металл/оксид, представляющие интерес как функциональные электроконтактные материалы, в частности, металл-полупроводниковый нанокompозит ZnO/Cu [5, 6]. Для получения полупроводниковых наноплёнок наиболее широко используются технологии химического осаждения из газовой фазы [7] и молекулярно-лучевой эпитаксии [8], которые первоначально были разработаны для создания тонкоплёночных элементов в изделиях микроэлектроники. Однако в настоящее время отсутствуют эффективные способы, на которых может базироваться промышленная технология контролируемого производства периодических структур из двух или более нанокомпонентов. Такие методы нанолитографии, как электронно-лучевая и фотолитография, используются для облегчения процесса самосборки структур из нанотрубок и нанопроволок с вертикальным или боковым выравниванием и контролируемым размещением [9–11]. Но такие характерные недостатки, как низкая производительность, небольшой размер рабочей зоны и высокая стоимость оборудования, ограничивают область их применения. Поиск новых методов высокопроизводительного создания сложных наноструктур с управляемым формированием периодических образований остаётся значительной и перспективной задачей в области наноматериалов.

В работах [12, 13] определены условия формирования лазерным воздействием нанопористых структур в металлическом материале – двухкомпонентном сплаве системы Cu-Zn латунь Л62. Показано, что при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения основным механизмом образования нанопористой структуры при обработке в вакууме является сублимация компонента сплава с более высокой упругостью па-

ров (Zn). В материале создаётся градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимирует в той мере, в какой обеспечивается его диффузионная доставка к поверхности. Со временем толщина обеднённого цинком слоя увеличивается и диффузия становится лимитирующим фактором процесса сублимации. Условием для интенсификации массопереноса в твёрдой фазе металлических материалов является нестационарная локальная деформация, вызываемая высокоэнергетическим внешним воздействием [14–19]. Для целенаправленного изменения распределения плотности мощности воздействующего лазерного излучения используются элементы дифракционной компьютерной оптики – фокусаторы излучения [20–26]. При обработке в вакууме в результате лазерного воздействия в поверхностном слое материала происходит образование нанопор, как одиночных, так и образующих разветвлённые каналы, достаточно равномерно распределённых по площади. Такая структура формируется за счёт образования вакансий и их коагуляции в результате сублимации цинка с поверхности материала, создания градиента концентраций и диффузии к поверхности данного компонента с относительно высокой упругостью паров. Лазерная обработка позволяет создать в поверхностном слое металлического материала нанопористую структуру как со средним размером пор 40...50 нм, так и около 100 нм, при этом нанопоры равномерно распределяются внутри субзёрен, имеют относительно стабильные размеры и формы.

Целью данной работы является разработка метода синтеза композиционных наноматериалов металл/оксид импульсно-периодическим лазерным воздействием на примере металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu.

1. Исследуемый материал и экспериментальная установка

Экспериментальные исследования проведены в лаборатории физического моделирования процессов лазерных технологий Центра коллективного пользования

«Научно-образовательный центр лазерных систем и технологий» СГАУ. Для проведения исследований использовался технологический CO₂-слэб лазер ROFIN DC 010 с диффузионным охлаждением и высокочастотной накачкой. Основные технические характеристики CO₂-лазера ROFIN DC 010: длина волны излучения – 10,6 мкм; частота следования импульсов – 2...5000 Гц; длительность одиночного импульса – 0,026...125 мс; диапазон регулирования выходной мощности – 100...1000 Вт; диаметр выходного пятна – 20 мм; расходимость не более 0,3 мрад; поляризация линейная, 45° относительно горизонтальной плоскости. Формирование лазерного излучения осуществлялось с помощью оптической системы [27–30] на основе элемента дифракционной компьютерной оптики. В качестве материала при проведении экспериментальных исследований использовались образцы толщиной 50 мкм из сплава системы Cu-Zn латуни Л62, имеющего соотношение атомов меди/цинка 62/38. Металлические фольги механически обрабатывались до размеров 20×30 мм². Контроль температуры в зоне нагрева осуществлялся с помощью бесконтактного пирометра «Кельвин-1300 ЛЦМ», имеющего диапазон измерения температур от 600 до 1600 К. До лазерного воздействия никакой специальной обработке образцы не подвергались. Распределение плотности мощности лазерного излучения измерялось методом параллельного анализа.

2. Синтез металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu импульсно-периодическим лазерным воздействием

С целью синтеза металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu импульсно-периодическое воздействие лазерным излучением на металлический материал реализовано на воздухе. При этом на поверхности латуни наблюдалось образование оксидной плёнки лимонно-жёлтого цвета, которая с увеличением времени лазерного воздействия переходила в белесовато-серую, характерную для оксида цинка, состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы. На рис. 1 представлено изображение области нагрева образцов из латуни Л62 толщиной 50 мкм с образованием на поверхности белесовато-серой плёнки. Выполнен анализ элементного состава белесовато-серой плёнки, образующейся на поверхности материала в результате лазерного воздействия. Анализ проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan, оснащённого системой электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM Oxford Instruments. Применение безазотного кремний-дрейфового (SDD) детектора нового поколения X-MaxN с активной площадью 80 мм² позволило повысить точность электронно-зондового микроанализа. Диапазон элементов: Ве-Ру. Стабильность позиции пика <1eV @Mn Ka и стабильность разрешения <1eV @Mn Ka при скорости счёта до 100000 имп/с. Количественный анализ при скорости счёта до 250 000 имп/с. Большая площадь кристалла предоставляет преимущества при

анализе наноструктур и чувствительных к электронному зонду образцов при малых токах зонда и низких ускоряющих напряжениях. Область анализа представлена на рис. 2. Установлено, что из металлических материалов доля цинка составляет до 99 %. Это свидетельствует о том, что на поверхности сплава системы Cu-Zn осаждается в основном оксид цинка ZnO белесовато-серого цвета.

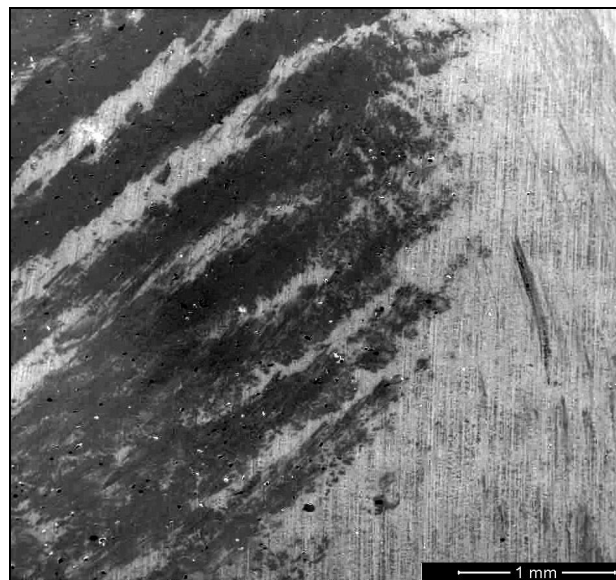


Рис. 1. Изображение области нагрева образцов из латуни Л62 толщиной 50 мкм с образованием на поверхности белесовато-серой плёнки

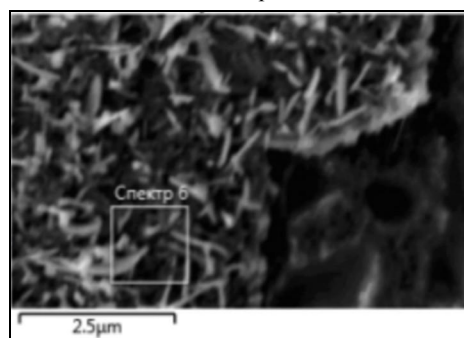


Рис. 2. Область анализа элементного состава белесовато-серой плёнки, образующейся на поверхности сплава системы Cu-Zn в результате импульсно-периодического лазерного воздействия

На рис. 3–4 представлены полученные с применением растрового электронного микроскопа изображения металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu и нановолокон ZnO, образующихся на поверхности латуни Л62. Предполагается, что при импульсно-периодическом лазерном воздействии реализуется следующий механизм. Нагрев на воздухе фольги из латуни интенсифицирует окисление поверхности материала. Формирование оксида ZnO является доминирующим в силу более низкой температуры плавления и более высокого давления паров цинка, чем у меди в тех же условиях. Кроме того, предпочтительное образование ZnO обусловлено более высокой, чем у меди, скоростью окисления Zn, а

также диффузией цинка к поверхности. При этом атомы цинка проникают сквозь медно-цинковый сплав. В работе [31] подробно описаны термодинамические свойства поверхностных слоёв и объёмных фаз системы Cu-Zn в области температур до 400°C. Показано, что большей поверхностной активностью в латунях обладает цинк; его активность в поверхностном слое на 3-5 порядков выше, чем у меди. С учётом поверхностной активности цинка в сплаве обесцинкование поверхности латуни облегчается. Из-за повышенной концентрации вакансий в поверхностных слоях латуней, возникших вследствие селективного окисления цинка, кристаллическая структура этих слоёв искажена и медь, находящаяся в них, имеет повышенную энергию, что находит выражение в увеличении её активности.

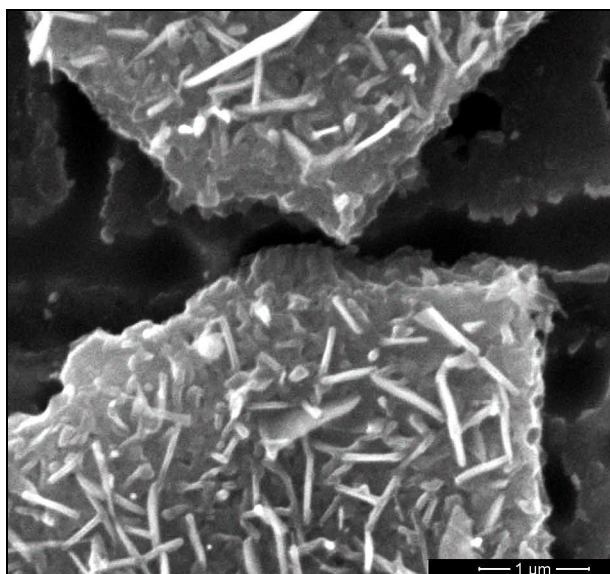


Рис. 3. Полученное с применением растрового электронного микроскопа изображение металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu

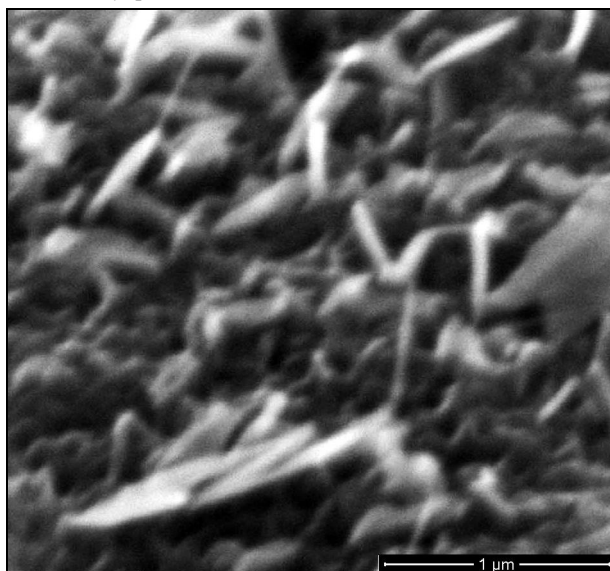


Рис. 4. Нановолокна ZnO, образующиеся на поверхности латуни Л62 при импульсно-периодическом лазерном воздействии

Важной особенностью атомов поверхности металлического материала является то, что часть связей является незаполненной. Поэтому поверхностные атомы легко образуют связи с кислородом воздуха, адсорбируя его. Выходящий из внутренних объёмов к поверхности цинк взаимодействует с кислородом. Образуется рыхлая оксидная плёнка, частицы которой представляют собой волокна толщиной в десятки нанометров и длиной в единицы микрометров. По мере развития процесса плёнка уплотняется за счёт поступления из внутренних объёмов новых порций цинка и их окисления. При этом цинк окисляется, внедряется в плёнку, вызывая её наращивание. Теплопроводность сформировавшегося на поверхности образца оксида существенно ниже, чем у неокисленного металлического материала, поэтому наибольшему нагреву при лазерном воздействии подвергается именно плёнка, выполняющая функции термобарьерного покрытия. Дальнейшее лазерное воздействие приводит к спеканию частиц образовавшейся оксидной плёнки, между ними образуются прочные связи. Указанные процессы приводят к упрочнению и уплотнению плёнки, при этом сохраняется её хорошая адгезия к поверхности основы.

В результате импульсно-периодического лазерного воздействия на поверхности материала формируются анизотропные квазиодномерные структуры – нановолокна оксида цинка. Полученные структуры материалов являются перспективными для сенсорных приложений в связи с чувствительностью ZnO к различным химическим агентам, биосовместимостью, возможностью модификации различными методами. Основа из микропористой латуни в данном случае может выполнять функцию подводящего контакта к нановолокнам ZnO.

Морфология наноструктур ZnO чувствительна как к повышению температуры, так и к локальной концентрации цинка из-за его неравномерного распределения в сплаве. Поскольку при синтезе не используются какие-либо катализаторы, то обычный механизм паржидкость-кристалл, т.е. механизм роста одномерных структур, таких как нановискеры, в процессе химического осаждения из газовой фазы, вряд ли ответственен за рост нановолокон ZnO. Кроме того, высокая температура способствует боковому и разветвлённому росту некоторых кристаллов ZnO. Это может быть объяснено так называемым самокаталитическим кристаллообразованием [32, 33] и последующим ростом пиков [34]. При повышении температуры в локальных областях с высокой концентрацией Zn интенсифицируются процессы диффузии кислорода, вызывающие окисление цинка. Образующийся ZnO выступает в роли центра кристаллообразования. Осаждение кластеров ZnO приводит к росту нановолокон [35]. Их дальнейший рост, существенно зависящий от температуры, поддерживается за счёт диффузии атомов цинка к вершине. Увеличение температуры приводит к увеличению диффузии и большему подводу цинка. При этом образуются более длинные нановолокна, имеет

место более интенсивный боковой рост в их корневой части. При достижении определённой длины их рост замедляется вследствие потери эффективности подвода цинка к вершине. Поэтому длина нановолокон ZnO при реализации выбранных режимов лазерного воздействия не превышает 5 мкм.

Заключение

Таким образом, разработан метод синтеза композиционных наноматериалов металл/оксид импульсно-периодическим лазерным воздействием на примере металл-полупроводникового нанокompозита ZnO/Cu. Осуществлён новый подход к созданию структур композиционных слоистых наноматериалов на основе нановолокон оксида цинка. Впервые для синтеза таких материалов использовался нагрев лазерным излучением с регулируемым распределением плотности мощности. Условием для интенсификации массопереноса в твёрдой фазе селективно оксидируемой металлической медно-цинковой основы является нестационарное напряжённое состояние, вызываемое импульсно-периодическим воздействием.

Нагрев на воздухе фольги из латуни импульсно-периодическим лазерным воздействием интенсифицирует окисление поверхности материала. Предпочтительное образование ZnO обусловлено более высокой, чем у меди, скоростью окисления Zn, а также диффузией цинка к поверхности. При этом атомы цинка проникают сквозь медно-цинковый сплав. Выходящий из внутренних объёмов к поверхности цинк взаимодействует с кислородом. Образуется рыхлая оксидная плёнка, частицы которой представляют собой волокна толщиной в десятки нанометров и длиной в единицы микрометров. По мере развития процесса плёнка уплотняется за счёт поступления из внутренних объёмов новых порций цинка и их окисления. Дальнейшее лазерное воздействие приводит к спеканию частиц образовавшейся оксидной плёнки, между ними образуются прочные связи. Длина нановолокон ZnO при реализации выбранных режимов лазерного воздействия не превышает 5 мкм.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. **Huang, M.H.** Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – P. 1897-1899.
2. **Whang, D.** Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems / D. Whang, S. Jin, Y. Wu, C.M. Lieber // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3, № 9. – P. 1255-1259.
3. **Luo, X.L.** Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X.L. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 319-326.
4. **Li, Y.** Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber // *Materials Today (Oxford, United Kingdom)*. – 2006. – Vol. 9, № 10. – P. 18-27.
5. **Braunovich, M.** Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology / M. Braunovich, V. Konchits, N. Myshkin. – London, New York: CRC Press, 2006. – 639 p.
6. **Yang, C.** ZnO/Cu nanocomposite: a platform for direct electrochemistry of enzymes and biosensing applications / C. Yang, C. Xu, X. Wang // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, №9. – P. 4580-4585.
7. **Cheng, A.-J.** Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication / A.-J. Cheng, Y. Tzeng, Y. Zhou, M. Park, T.-h. Wu, C. Shannon, D. Wang, W. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92, № 9. – P. 092113.
8. **Chen, Y.F.** Morphology evolution of ZnO(0001) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy / Y.F. Chen, H.J. Ko, S.K. Hong, T. Yao, Y. Segawa // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80, № 8. – P. 1358-1360.
9. **Wang, X.D.** Large-scale fabrication of ordered nanobowl arrays / X.D. Wang, E. Graugnard, J.S. King, Z.L. Wang, C.J. Summers // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4, № 11. – P. 2223-2226.
10. **Martensson, T.** Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography / T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert, L. Samuelson // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4, № 4. – P. 699-702.
11. **Lee, Y.C.** Micro-/nano-lithography based on the contact transfer of thin film and mask embedded etching / Y.C. Lee, C.Y.J. Chiu // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2008. – Vol. 18, № 7. – P. 075013.
12. **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 // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2011. – Vol. 49, № 11. – P. 1264-1267.
13. **Murzin, S.P.** Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures / S.P. Murzin // *Optics & Laser Technology*. – 2013. – Vol. 48. – P. 509-512.
14. **Gertsriken, D.S.** Determining the duration of mass transfer and the temperature of metal subjected to pulsed deformation / D.S. Gertsriken, A.I. Ignatenko, V.F. Mazanko, O.A. Mironova, Yu.V. Fal'chenko, G.K. Kharchenko // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2005. – Vol. 99, № 2. – P. 187-193.
15. **Pogorelov, A.E.** Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation / A.E. Pogorelov, K.P. Ryaboshapka, A.F. Zhuravlyov // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 92, № 10. – P. 5766-5771.
16. **Мурзин, С.П.** Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов / С.П. Мурзин // *Компьютерная оптика*. – 2011. – Т. 35, № 2. – С. 175-179. – ISSN 0134-2452.
17. **Мурзин, С.П.** Термоциклирование импульсно-периодическим лазерным воздействием для формирования нанопористой структуры в металлическом материале / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, Е.В. Шокова, Н.В. Трегуб // *Компьютерная оптика*. – 2013. – Т. 37, № 1. – С. 99-104. – ISSN 0134-2452.
18. **Мурзин, С.П.** Применение фокусаторов излучения для создания металлических нанопористых материалов с высокой удельной площадью поверхности лазерным воздействием / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.А. Мельников, Н.В. Трегуб // *Компьютерная оптика*. – 2013. – Т. 37, № 2. – С. 226-232. – ISSN 0134-2452.
19. **Мурзин, С.П.** Синтез нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии с применением фокусаторов излучения / С.П. Мурзин // *Компьютерная оптика*. – 2014. – Т. 38, № 2. – С. 249-255. – ISSN 0134-2452.

20. **Kazanskiy, N.L.** Computer-aided design of diffractive optical elements / N.L. Kazanskiy, V.V. Kotlyar, V.A. Soifer // *Optical Engineering*. – 1994. – Vol. 33, N 10. – P. 3156-3166.
21. **Doskolovich, L.L.** Analysis of quasiperiodic and geometric optical solutions of the problem of focusing into an axial segment / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, V.A. Soifer, A.Ye. Tzaregorodtzev // *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*. – 1995. – Vol. 101, N 2. – P. 37-41.
22. **Doskolovich, L.L.** A method of designing diffractive optical elements focusing into plane areas / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, S.I. Kharitonov, V.A. Soifer // *Journal of Modern Optics*. – 1996. – Vol. 43, N 7. – P. 1423-1433.
23. **Казанский, Н.Л.** Исследовательско-технологический центр дифракционной оптики / Н.Л. Казанский // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13, № 4-1. – С. 54-62. – ISSN 1990-5378.
24. **Volkov, A.V.** A method for the diffractive microrelief forming using the layered photoresist growth / A.V. Volkov, N.L. Kazanskiy, O.Ju. Moiseev, V.A. Soifer // *Optics and Lasers in Engineering*. – 1998. – Vol. 29, N 4-5. – P. 281-288.
25. **Golovashkin, D.L.** Solving diffractive optics problem using graphics processing units / D.L. Golovashkin, N.L. Kazanskiy // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. – 2011. – Vol. 20, N 2. – P. 85–89.
26. **Khonina, S.N.** Vortex phase transmission function as a factor to reduce the focal spot of high-aperture focusing system / S.N. Khonina, N.L. Kazanskiy, S.G. Volotovskiy // *Journal of Modern Optics*. – 2011. – Vol. 58, N 9. – P. 748–760.
27. **Казанский, Н.Л.** Оптическая система для проведения селективной лазерной сублимации компонентов металлических сплавов / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, В.И. Трегуб // *Компьютерная оптика*. – 2010. – Т. 34, № 4. – С. 481-486.
28. **Murzin, S.P.** Increasing the efficiency of laser treatment of materials using elements of computer optics / S.P. Murzin // *Journal of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 10, N 2. – P. 181-185.
29. **Мурзин, С.П.** Формирование нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, Е.Л. Осетров, А.М. Никифоров // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 182-185. – ISSN 1990-5378.
30. **Мурзин, С.П.** Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов / С.П. Мурзин // *Компьютерная оптика*. – 2011. – Т. 35, № 2. – С. 175-179. – ISSN 0134-2452.
31. **Тюрин, А.Г.** Термодинамика химической и электрохимической устойчивости латуней / А.Г. Тюрин, А.А. Шрейнер // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 313-319. – ISSN 0044-1856.
32. **Fan, H.J.** Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals / H.J. Fan, R. Scholz, F.M. Kolb, M. Zacharias // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – P. 4142-4144.
33. **Dang, H.Y.** The synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmospheres / H.Y. Dang, J. Wang, S.S. Fan // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – P. 738-741.
34. **Wen, X.** ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: synthesis, characterization, and applications / X. Wen, Y. Fang, Q. Pang, C. Yang, J. Wang, K. Ge, K.S. Wong, S.J. Yang // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 15303-15308.
35. **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 // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – Vol. 16. – P. 2415-2422.

References

1. **Huang, M.H.** Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – P. 1897-1899.
2. **Whang, D.** Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems/ D. Whang, S. Jin, Y. Wu, C.M. Lieber // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3, № 9. – P. 1255-1259.
3. **Luo, X.L.** Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X.L. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 319-326.
4. **Li, Y.** Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber // *Materials Today (Oxford, United Kingdom)*. – 2006. – Vol. 9, № 10. – P. 18-27.
5. **Braunovich, M.** Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology / M. Braunovich, V. Konchits, N. Myshkin. – London, New York: CRC Press, 2006. – 639 p.
6. **Yang, C.** ZnO/Cu nanocomposite: a platform for direct electrochemistry of enzymes and biosensing applications / C. Yang, C. Xu, X. Wang // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, №9. – P. 4580-4585.
7. **Cheng, A.-J.** Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication / A.-J. Cheng, Y. Tzeng, Y. Zhou, M. Park, T.-h. Wu, C. Shannon, D. Wang, W. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92, № 9. – P. 092113.
8. **Chen, Y.F.** Morphology evolution of ZnO(0001) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy / Y.F. Chen, H.J. Ko, S.K. Hong, T. Yao, Y. Segawa // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80, № 8. – P. 1358-1360.
9. **Wang, X.D.** Large-scale fabrication of ordered nanobowl arrays / X.D. Wang, E. Graugnard, J.S. King, Z.L. Wang, C.J. Summers // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4, № 11. – P. 2223-2226.
10. **Martensson, T.** Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography / T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert, L. Samuelson // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4, № 4. – P. 699-702.
11. **Lee, Y.C.** Micro-/nano-lithography based on the contact transfer of thin film and mask embedded etching / Y.C. Lee, C.Y.J. Chiu // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2008. – Vol. 18, № 7. – P. 075013.
12. **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 // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2011. – Vol. 49, № 11. – P. 1264-1267.
13. **Murzin, S.P.** Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures / S.P. Murzin // *Optics & Laser Technology*. – 2013. – Vol. 48. – P. 509-512.
14. **Gertsriken, D.S.** Determining the duration of mass transfer and the temperature of metal subjected to pulsed deformation / D.S. Gertsriken, A.I. Ignatenko, V.F. Mazanko, O.A. Mironova, Yu.V. Fal'chenko, G.K. Kharchenko // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2005. – Vol. 99, № 2. – P. 187-193.

15. **Pogorelov, A.E.** Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation / A.E. Pogorelov, K.P. Ryaboshapka, A.F. Zhuravlyov // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 92, № 10. – P. 5766-5771.
16. **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. – ISSN 0134-2452. – (In Russian).
17. **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. – ISSN 0134-2452.
18. **Murzin, S.P.** Application of radiation focusators for creation of nanoporous metal materials with high specific surface area by laser action / S.P. Murzin, V.I. Tregub, A.A. Melnikov, N.V. Tregub // *Computer Optics*. – 2013. – Vol. 37, № 2. – P. 226-232. – ISSN 0134-2452.
19. **Murzin, S.P.** Synthesis of metal materials nanoporous structures with cyclic elasto-plastic deformation under laser treatment using radiation focusators // *Computer Optics*. – 2014. – Vol. 38, № 2. – P. 249-255. – ISSN 0134-2452.
20. **Kazanskiy, N.L.** Computer-aided design of diffractive optical elements / N.L. Kazanskiy, V.V. Kotlyar, V.A. Soifer // *Optical Engineering*. – 1994. – Vol. 33, № 10. – P. 3156-3166.
21. **Doskolovich, L.L.** Analysis of quasiperiodic and geometric optical solutions of the problem of focusing into an axial segment / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, V.A. Soifer, A.Ye. Tzaregorodtzev // *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*. – 1995. – Vol. 101, № 2. – P. 37-41.
22. **Doskolovich, L.L.** A method of designing diffractive optical elements focusing into plane areas / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, S.I. Kharitonov, V.A. Soifer // *Journal of Modern Optics*. – 1996. – Vol. 43, № 7. – P. 1423-1433.
23. **Kazanskiy, N.L.** Research & education center of diffractive optics // *Proceedings of SPIE*. – 2012. – Vol. 8410. – P. 84100R. – DOI: 10.1117/12.923233.
24. **Volkov, A.V.** A method for the diffractive microrelief forming using the layered photoresist growth / A.V. Volkov, N.L. Kazanskiy, O.Ju. Moiseev, V.A. Soifer // *Optics and Lasers in Engineering*. – 1998. – Vol. 29, N 4-5. – P. 281-288.
25. **Golovashkin, D.L.** Solving diffractive optics problem using graphics processing units / D.L. Golovashkin, N.L. Kazanskiy // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. – 2011. – Vol. 20, № 2. – P. 85–89.
26. **Khonina, S.N.** Vortex phase transmission function as a factor to reduce the focal spot of high-aperture focusing system / S.N. Khonina, N.L. Kazanskiy, S.G. Volotovskiy // *Journal of Modern Optics*. – 2011. – Vol. 58, № 9. – P. 748–760.
27. **Kazanskiy, N.L.** Optical system for realization selective laser sublimation of metal alloys components / N.L. Kazanskiy, S.P. Murzin, V.I. Tregub // *Computer Optics*. – 2010. – Vol. 34, N 4. – P. 481-486. – ISSN 0134-2452. – (In Russian).
28. **Murzin, S.P.** Increasing the efficiency of laser treatment of materials using elements of computer optics / S.P. Murzin // *Journal of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 10, № 2. – P. 181-185.
29. **Murzin, S.P.** Nanoporous structure formation in metal materials by cyclic elastoplastic deformation with laser action / S.P. Murzin, V.I. Tregub, E.L. Osetrov, A.M. Nikiforov // *Proceedings of Samara RAS Scientific Centre*. – 2010. – Vol. 12, N 4. – P. 182-185. – ISSN 1990-5378. – (In Russian).
30. **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, N 2. – P. 175-179. – ISSN 0134-2452. – (In Russian).
31. **Tyurin, A.G.** Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of brasses / A.G. Tyurin, A.A. Shrainer // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2007. – Vol. 43, № 3. – P. 291-297. – DOI: 10.1134/S0033173207030162.
32. **Fan, H.J.** Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals / H.J. Fan, R. Scholz, F.M. Kolb, M. Zacharias // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – P. 4142-4144.
33. **Dang, H.Y.** The synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmospheres / H.Y. Dang, J. Wang, S.S. Fan // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – P. 738-741.
34. **Wen, X.** ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: synthesis, characterization, and applications / X. Wen, Y. Fang, Q. Pang, C. Yang, J. Wang, K. Ge, K.S. Wong, S.J. Yang // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 15303-15308.
35. **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 // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – Vol. 16. – P. 2415-2422.

METHOD OF COMPOSITE NANOMATERIALS SYNTHESIS UNDER METAL/OXIDE PULSE-PERIODIC LASER TREATMENT

S.P. Murzin

Samara State Aerospace University

Abstract

A method of composite nanomaterials synthesis under metal/oxide pulse-periodic laser treatment has been developed on the example of a metal-semiconductor nanocomposite ZnO/Cu. A new approach to the creation of structures of layered composite nanomaterials based on zinc oxide nanofibers is implemented. For the first time for such materials synthesis, heating laser controlled distribution of power density has been used. Air heating of foil brass by pulse-periodic laser treatment intensifies the oxidation of the surface material. Preferable formation of ZnO is caused by a higher oxidation speed of zinc than copper and the zinc diffusion to the surface, as well. The length of zinc oxide nanofibers in the implementation of the selected modes of the laser treatment is less than 5 micrometers.

Key words: composite nanomaterial, synthesis, laser treatment, brass, surface, oxidation, zinc.

Сведения об авторе

Мурзин Сергей Петрович, 1963 года рождения. В 1986 году окончил Куйбышевский авиационный институт (КуАИ, ныне – Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва – СГАУ) по специальности «Двигатели летательных аппаратов». Доктор технических наук (2005 год), работает профессором кафедры автоматических систем энергетических установок СГАУ. Заместитель руководителя научно-образовательного центра лазерных систем и технологий СГАУ. С.П. Мурзин – специалист в области лазерных технологий и нанотехнологий, лазерной физики и оптики. В списке научных работ С.П. Мурзина более 70 статей, 2 монографии, 20 авторских свидетельств и патентов.

E-mail: murzin@ssau.ru.

Serguei Petrovich Murzin (b. 1963) graduated (1986) from S.P. Korolyov Kuibyshev Aviation Institute (KuAI, presently, S.P. Korolyov Samara State Aerospace University (SSAU)), majoring in Aircraft Engines. He received his Doctor in Technics (2005) degree from Samara State Aerospace University. He is holding a position of professor at SSAU's Power Plant Automatic Systems department. He is the deputy manager of the Research & Education Center of Laser Systems and Technologies of SSAU. He is a specialist in laser technology and nanotechnology, laser physics and optics. He is co-author of more than 70 scientific papers, 2 monograph, and 20 inventions and patents.

Поступила в редакцию 30 июня 2014 г.