

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

На правах рукописи

УДК 543.422; 621.357

АЛЬ-КАМАЛИ
МАРВАН ФАРХАН САИФ ХАССАН

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ
ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в электро-
нике)»

Научный руководитель

Врублевский Игорь Альфонсович

к.т.н., доцент

Минск 2017

Работа выполнена на кафедре Микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Врублевский Игорь Альфонсович**,
кандидат технических наук, доцент, НИЛ 5.3
НИЧ учреждения образования «Белорусский
государственный университет информатики
и радиоэлектроники»

Рецензент: **Прудник Александр Михайлович**,
канд. технических наук, доцент, доцент ка-
федры экологии учреждения образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «26» июня 2017 года в 9⁰⁰ часов на засе-
дании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в уч-
реждении образования «Белорусский государственный университет инфор-
матики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П.Бровки, 6,
1 уч. корп., ауд. 115, тел.: 293-89-26, e-mail: kafme@bsuir.by .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образо-
вания «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлек-
троники».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании процессов формирования и самоформирования. Одним из материалов, вызывающих практический интерес, является пористый анодный оксид алюминия. Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия востребованы в нанотехнологии, микробиологии и ядерной физике, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, а также механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью. Для формирования оксидных структур на основе *Si*, *Al*, *Ti* и других материалов наиболее часто используется электрохимическое анодирование, которое характеризуется технологической доступностью и совместимостью с традиционными технологическими процессами микро- и нанoeлектроники. Однако наиболее часто представленный в литературных источниках электрохимический метод формирования микро- и нанопористого оксида алюминия реализуется в условиях тонких пленок алюминия (~ 1 мкм), нанесенных на поверхность инородного субстрата, причем получаемые структуры характеризуются большой дисперсией пор по размерам и неоднородным распределением их по поверхности. Сложность, а в ряде случаев и невозможность отделения таких пористых анодных пленок от подложки, ограничивает перспективы их использования в качестве свободных мембран (масок, матриц) с требуемыми тополого-геометрическими параметрами пор.

Значительный интерес вызывает использование свободных мембран в качестве: проницаемых матриц для роста бактериальных культур, наноразмерных шаблонов – масок для фокусировки ионных пучков высоких энергий с достижением эффекта каналирования; искусственных оптических материалов – фотонных кристаллов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Нанопористый анодный оксид алюминия, прежде всего привлекателен тем, что в зависимости от условий получения можно получить упорядоченные пористые структуры с заданными свойствами. Известно, что существует связь между геометрией структуры нанопористого Al_2O_3 с его физическими характеристиками. В связи с этим больше всего анодный оксид алюминия находит применение в качестве матрицы для создания элементов микро- и оптоэлектроники, других 1D и 2D наноматериалов и т.д. На оптические и

люминесцентные свойства анодного оксида алюминия влияют различные условия синтеза, а также дальнейшая температурная или иная обработка. То есть, меняя режимы анодирования и варианты дальнейшей модификации структур, можно получать анодный оксид алюминия с различными характеристиками и свойствами.

Таким образом, изучение влияния режимов синтеза наноструктур анодного оксида алюминия на его оптические и люминесцентные свойства является актуальной задачей.

Степень разработанности проблемы

Предложенное исследование направлено на установление закономерностей влияния режимов синтеза и технологических факторов на оптические и люминесцентные свойства нанопористого анодного оксида алюминия.

Цель и задачи исследования

Целью диссертации является исследование влияния режимов анодирования и температуры термической обработки на структурные и люминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы **следующие задачи:**

- выявить основные закономерности формирования и оптические свойства нанопористого анодного оксида алюминия на основе анализа литературных источников;
- провести синтез структур нанопористого АОА в условиях варьирования электрофизических и температурных параметров;
- провести анализ геометрических характеристик для пленок нанопористого анодного оксида алюминия;
- проанализировать оптические и эмиссионные свойства анодного оксида алюминия методами люминесцентной спектроскопии;
- исследовать влияние длины волны излучения на фотолюминесценцию пленок нанопористого анодного оксида алюминия;
- исследовать влияние температуры отжига на оптические и фотолюминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

Объектом исследования являются процессы формирования нанопористого анодного оксида алюминия.

Предметом исследования выступают оптические и люминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 81 03 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты известных исследований российских, белорусских и зарубежных ученых по получению пленок нанопористого анодного оксида алюминия путем электрохимического окисления алюминия, показавших возможность формирования массивов однородных пор в широком диапазоне размеров – от единиц до сотен нанометров, возможность контроля размеров пор посредством управления режимами анодного окисления.

Микроструктура синтезированных пленок нанопористого анодного оксида алюминия изучалась с помощью СЭМ микроскопии. Для изучения люминесцентных свойств, анализа природы соответствующих центров свечения и для определения механизмов и закономерностей протекания люминесцентных процессов в анодном оксиде алюминия использовались измерения фотолюминесценции на флуоресцентном спектрометре.

Оценка геометрических параметров для размеров пор и межпористого расстояния нанопористого анодного оксида алюминия по результатам анализа СЭМ изображений проводилась с помощью программы для анализа изображений ImageJ. Обработка статистических данных проводилась с использованием программы Origin.

Информационная база диссертационной работы для микроструктуры пленок нанопористого анодного оксида алюминия и спектров фотолюминесценции сформирована на основе результатов СЭМ исследований и спектрометрических измерений.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния температуры отжига на фотолюминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния условий анодирования на люминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

2. Закономерности влияния температуры отжига и длины волны излучения на люминесцентные свойства пленок нанопористого анодного оксида алюминия.

3. Особенности прохождения излучения в диапазоне длин волн 8-14 мкм через нанопористый анодный оксид алюминия.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней предложен подход к анализу влияния режимов получения и термической обработки пленок нанопористого анодного оксида алюминия на их фотолюминесцентные свойства, позволяющий получить информацию о механизме и центрах люминесценции.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что результаты изучения люминесценции в отожженных пленках анодного оксида алюминия показали, что примеси щавелевой кислоты, внедренные в анодные пленки в процессе анодирования алюминия, ответственны за фотолюминесцентные свойства. В пленках анодного оксида алюминия, обработанных при температуре 600 °С и выше, интенсивность люминесценции значительно падает, что объясняется термическим разложением встроенных радикалов щавелевой кислоты.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были представлены на XX международной научно-технической конференции «Современные средства связи», 2015 г., Минск; на IV этапе Республиканского фестиваля молодежной вузовской науки «Моделирование в технике и экономике», 2016 г., г. Витебск; на 52-ой научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, БГУИР, 2016 г., Минск, на XIV Белорусско-российской научно-технической конференции «Технические средства защиты информации», 2016 г., Минск; на IV

Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, 2016 г., Гомель; на XX Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях», 2017 г., Гомель, на XXV Международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов "Физика конденсированного состояния"(ФКС–XXV), 2017 г., Гродно; на 21-ой международной молодежной форуме «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке», 2017 г., Харьков; на VI Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники», 2017 г., Гомель; на 10-ой международной научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Новые направления развития приборостроения», 2017 г., Минск; на 53-ей научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, БГУИР, 2017 г., Минск и на XIV-ой Белорусско-российской научно-технической конференции «Технические средства защиты информации», 2017 г., Минск.

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 14 опубликованных работах общим объемом 2,5 п.л. (авторский объем 2,5 п.л.), в том числе одна в журнале, входящем в перечень ведущих периодических изданий ВАК, авторским объемом 0,6 п.л.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 91 страниц. Работа содержит 6 таблиц, 37 рисунков. Библиографический список включает 63 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние исследований нанопористого анодного оксида алюминия, изучения его фотолюминесцентных и оптических свойств, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апроба-

ции результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В первой главе представлен обзор научных работ, посвященных исследованию закономерностей формирования и оптических свойств нанопористого анодного оксида алюминия. Описаны основные процессы роста пленок нанопористого анодного оксида алюминия. Рассмотрена физико-химическая модель, представлены механизмы, определяющие формирование структуры анодного оксида с заданными параметрами. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств анодного оксида алюминия. Приведены данные о зависимости люминесцентных свойств от исходных характеристик структуры оксида.

Во второй главе проведен анализ устройств и принципов работы научно-технологического и аналитического оборудования, используемого для проведения исследований. Описано назначение элементов и основные режимы работы лабораторной установки анодирования для получения нанопористых структур оксидов металлов методом анодного окисления. Приведены данные об используемом в работе сканирующем электронном микроскопе Zeiss, а также программы для цифрового анализа изображений ImageJ. С помощью данного оборудования были получены снимки наномасштабного разрешения поверхности синтезированных структур. Статистическая оценка величин для распределений характерных геометрических параметров нанопористых структур проводилась с использованием программы ImageJ.

В третьей главе представлены результаты по изучению фотолюминесценции структур анодного оксида алюминия, полученных в потенциостатическом режиме. Спектры свечения измерены в области 1,75-4,2 эВ при возбуждении в полосе 4,53 эВ, спектры возбуждения фотолюминесценции в полосе 2,71 эВ проанализированы в диапазоне 2,9-6,2 эВ. Показано, что вследствие увеличения продолжительности анодирования имел место линейный рост интенсивности фотолюминесценции от толщины слоя оксида алюминия в интервале $5 \text{ мин} < t_{\text{ан}} < 60 \text{ мин}$. Установлено, что с повышением температуры отжига изменяются параметры спектров свечения и возбуждения фотолюминесценции анодного оксида алюминия. Для аморфных образцов происходит рост интенсивности и пик свечения смещается в синюю область от 2.83 эВ до 3.1 эВ. При этом главная полоса возбуждения остается в 4,46 эВ. Исходя из полученных данных сделано предположение, что фотолюминесценция в нанопористом анодном оксиде алюминия с рентгеноаморфной структурой обусловлена центрами на основе анионных вакансий (F^- , F^{+} , F_2 -центры и т.д.). Показано, что применение пленок пористого анодного оксида алюминия для маскирования резко снижало прохождение теплового излучения от источников тепла и уменьшало температуру тепловых пятен, излучаемых

биообъектом (ладонь человека) с 35,7 до 30,7 °С. Получены профили распределения температур от биообъекта в сквозных отверстиях пластины фторопласта для случая без маски и с применением маски из пленки пористого анодного оксида алюминия. Проведенные исследования показали, что пленки нанопористого анодного оксида алюминия имеют хорошие теплоизоляционные и экранирующие свойства в области длин волн 8 -14 мкм и могут быть использованы в качестве теплозащитных экранов для сглаживания контраста тепловых излучений объекта и окружающего фона и для повышения эффективности тепловой маскировки объектов.

В **приложении** представлены грамоты и дипломы, полученные за участие и представление результатов выполнения магистерской диссертации на международных и республиканских научно-технических конференциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен литературный обзор по методикам синтеза и оптическим свойствам анодированного оксида алюминия. Изучены его структурные особенности. Описаны параметры, играющие основную роль при получении упорядоченных нанопористых структур анодного оксида алюминия. Рассмотрены люминесцентные свойства и изучены методики их изучения.

2. Пленки нанопористого анодного оксида алюминия были синтезированы в 4 % водном растворе щавелевой кислоты методом анодного окисления алюминия. Проанализирована геометрия поверхности мембран анодного оксида алюминия, проделана количественная обработка их характеристик. Показано, что температура отжига в пределах 0 ÷ 900 °С не влияет на диаметр пор анодного оксида алюминия при токе анодирования $j = 20 \text{ мА/см}^2$.

3. Показано, что с увеличением длины волны возбуждения интенсивность люминесценции сначала увеличивается, и при длине волны возбуждения 330–360 нм достигает максимума, а затем уменьшается. Спектр фотолюминесценции пористого оксида алюминия полученного в электролите на основе щавелевой кислоты имеет интенсивную широкую полосу в области 350–600 нм с максимумом около 461 нм (голубой диапазон спектра люминесценция). Анализ спектров испускания методом аппроксимации кривыми Гаусса позволил выявить два центра люминесценции в матрице пористого Al_2O_3 с пиками при 420 нм и 480 нм. Показано, что с увеличением напряжения анодирования от 40 до 60 В спектр фотолюминесценции пленок сдвигается в длинноволновую область, а интенсивность люминесценции уменьшается. При напряжении анодирования более 50 В происходит окисление оксалат-ионов и на ИК-спектрах регистрируется присутствие окисленных графитоподобных фрагментов, встроенных в структуру оксида.

4. На основе анализа экспериментальных данных обнаружено, что нанопористый анодный оксид алюминия, подвергнутый отжигу на воздухе при $T_{\text{отж}} < 900$ °С, имеет рентгеноаморфную структуру и характеризуется люминесценцией в области 2,1 – 3,1 эВ, обусловленной оптически активными центрами на базе кислородных вакансий (F^- , F^+ -центры) и/или примесных комплексов щавелевой кислоты ($C_2O_4^{2-}$ и $HC_2O_4^-$), сформировавшихся в оксидном слое в ходе анодирования.

5. Установлено, что пористые мембраны анодного оксида алюминия, полученные в растворе винной кислоты, при возбуждении светом с длиной волны 330 нм обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра. Обработка спектров как исходных, так и прогретых мембран с использованием аппроксимации кривыми Гаусса дает четыре полосы. Центры свечения при 400–403 нм можно отнести к карбонильным структурам. Свечение при 437–443 нм обусловлено преимущественно карбоксилатно-карбонатными структурами. Более низкоэнергетические полосы свечения при 474–483 и 510–519 нм вызваны присутствием в структуре анодного оксида аморфного углерода.

6. Применение пленок пористого анодного оксида алюминия для маскирования резко снижало прохождение теплового излучения от источников тепла и уменьшало температуру тепловых пятен, излучаемых биообъектом (ладонь человека) с 35,7 до 30,7 °С. Получены профили распределения температур от биообъекта в сквозных отверстиях пластины фторопласта для случая без маски и с применением маски из пленки пористого анодного оксида алюминия.

7. Проведенные исследования показали, что пленки нанопористого анодного оксида алюминия имеют хорошие теплоизоляционные и экранирующие свойства в области длин волн 8 -14 мкм и могут быть использованы в качестве теплозащитных экранов для сглаживания контраста тепловых излучений объекта и окружающего фона и для повышения эффективности тепловой маскировки объектов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Материалы конференций и Статьи:

[1]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Цифровая обработка и анализ 2D изображений пленок нанотрубчатого оксида титана с использованием ImageJ / К.В. Чернякова., И.А. Врублевский., М.Ф.С.Х. Аль-Камали // Телекоммуникации: сети и технологии алгебраическое кодирование и безопасность данных, материалы международного научно-технического семинара, Доклады БГУИР, 2015, с. 86–90.

[2]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Ослабление электромагнитного излучения пористым анодным оксидом алюминия в инфракрасном диапазоне / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский // материалы XX-ой международной научно-технической конференции «Современные средства связи», 14–15 октября 2015 г., Минск, с. 146-147.

[3]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Обработка и анализ изображений поверхности анодных пленок с нанопористой структурой в программе imageJ / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, И.А. Врублевский // IV этап республиканского фестиваля молодежной вузовской науки «Моделирование в технике и экономике», сборник материалов докладов международной научно-практической конференции, 23 – 24 марта 2016 г., Витебск, с. 30-32.

[4]. AL-Kamali, M.F.S.H. Hiding of heat radiation by means of nanoporous anodic alumina films/ M.F.S.H. AL-Kamali, Y.T.A. AL-Ademi., I. A. Vrublevsky // V Republican scientific conference of students, undergraduates and post-graduate students, "Actual problems of physics and technology", 2016, April 21, (Republic of Belarus, Gomel), P. 06 – 07 .

[5]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Маскирование теплового излучения пленками нанопористого анодного оксида алюминия / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, И.А. Врублевский // 52-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов, БГУИР, 25–30 апреля 2016 г, Минск, с. 49-50.

[6]. Использование модифицированных пленок анодного оксида алюминия для снижения контрастности изображений в УФ диапазоне / М.Ф.С.Х. Аль-Камали [и др.]; Тезисы докладов, XIV -ой белорусско-российской научно–технической конференции «Технические средства защиты информации», 25–26 мая 2016 г, Минск, с. 52.

[7]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Исследование маскирования теплового излучения пленками нанопористого анодного оксида алюминия / М.Ф.С.Х. Аль-Камали // IV Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», 10–12 ноября 2016 г., Гомель, с. 57-58.

[8]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Компьютерная обработка изображений поверхности нанопористого анодного оксида алюминия с ультрамалыми порами / М.Ф.С.Х. Аль-Камали // XX Республиканская научная конференция студентов и аспирантов "Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях», 20–22 марта 2017 г., Гомель, с. 95.

[9]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Исследование экранирования теплового потока пористым анодным оксидом алюминия/ М.Ф.С.Х. Аль-Камали, Я.Т.А. Аль-Адеми, И.А. Врублевский // XXV-ая международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов "Физика конденсированного состояния" (ФКС–XXV), 20 апреля 2017 г., Гродно, с. 03-04.

[10]. Тепловые режимы работы ИК– излучателя с нагревателем в виде углеродной нити в корпусе из алюминия / Аль-Камали М.Ф.С.Х. [и др.]; 21-й Міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка і молодь у XXI столітті», 25 – 27 апреля 2017 г., Харьков , с. 07-08 сборник №1.

[11]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Исследование спектров оптического пропускания пористого анодного оксида алюминия полученного в органических электролитах / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, Я.Т.А. Аль-Адеми., И.А. Врублевский// VI-ая Республиканская научная конференция студентов,

магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники», 26 апреля 2017 г., Гомель, с. 25-26.

[12]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Исследование температуры поверхности ИК излучателя на основе алюминия с нанопористым Al₂O₃ с элементом нагрева – углеродной нитью / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский // 10-я Международная научно-техническая конференция молодых ученых и студентов «Новые направления развития приборостроения», 26 – 28 апреля 2017 г., Минск, с. 161, сборник №1.

[13]. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. Исследование блокирования прохождения ИК излучения в диапазоне длин волн 8-14 мкм пленками нанопористого анодного оксида алюминия / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, И.А. Врублевский // 53-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов, БГУИР, 02-06 мая 2017 г., Минск, с. 15-17.

[14]. Углеродсодержащие композиционные покрытия на основе анодного оксида алюминия для маскирования в УФ и СВЧ диапазонах / М.Ф.С.Х. Аль-Камали [и др.]; тезисы докладов XIV-ой белорусско-российской научно-технической конференции «Технические средства защиты информации», июнь 2017 г., Минск, с. 79.