

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.039.553.5

ЯСИН
Мохсин Вахиох

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
CdS(Se)-ZnO МАТЕРИАЛОВ В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ
АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО
И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2017

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

Мухуров Николай Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией микро-электроники, механики и сенсорики ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»

Официальные оппоненты

Смирнов Александр Георгиевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Савич Вадим Викторович, кандидат технических наук, доцент, первый заместитель директора Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии»

Оппонирующая организация

ГНПО "Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению"

Защита состоится «22» июня 2017г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп.1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан « » мая 2017 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
доктор физико-математических наук,
профессор

Д.Б. Мигас

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Проблемы охраны окружающей среды, а также ее влияние на здоровье живых организмов вызывают повышенное внимание в связи с развитием промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека. Среди них важнейшими являются своевременное обнаружение радиоактивных материалов, проведение радиационного мониторинга местностей, таможенного контроля ядерных материалов, контроля радиационной обстановки в различных зонах, где имеются источники радиоактивных излучений (атомные станции, предприятия атомной промышленности, научно-исследовательские институты, морские суда с атомными реакторами, места захоронения радиоактивных отходов и др.), контроль уровня ультрафиолетового излучения естественного и искусственного происхождений.

Японские ученые создали низкостоимостной сенсор на основе полиэфирных смол. Компания Teijin Chemicals Limited планирует начать их производство и продажу в ближайшее время по цене, в десять раз меньшей чем стоимость детекторов радиоактивного излучения других типов. За счет модифицирования молекулярной структуры вещества материал с коммерческим названием Scintirex по таким характеристикам, как люминесценция, коэффициент преломления и плотность превзошел другие сцинтилляторы. Кроме того, конструкция Scintirex пластична.

Однако такие сенсоры-индикаторы не могут быть многократными и долговечными, т.к. материал чувствительного элемента (пластик) под действием рентгеновского излучения разрушается. Кроме того, он не чувствителен к ультрафиолетовому излучению, что ограничивает функциональные возможности индикатора.

Поэтому представляется перспективной разработка варианта высокочувствительного сенсора-детектора (индикатора) рентгеновского и ультрафиолетового излучений на основе нанопористых подложек из анодного оксида алюминия с инкапсулированными в него чувствительными к рентгеновскому и гамма-квантам наночастицами соединений, например, сернистого кадмия (селена) и чувствительного к ультрафиолетовому излучению оксида цинка. Преимущества такой конструкции предопределяются радиационной стойкостью подложек из анодного оксида алюминия (алюмооксидной керамики), а также использованием эффекта наноструктурирования чувствительных слоев для проектирования нано- и микрообъемных микроструктур сенсора-детектора.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертационной работы утверждена приказом ректора учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» № 354-о от 26.10.2011 г. Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках заданий ГПНИ «Конвергенция» – «Разработка процессов формирования биосенсоров на основе модифицированных пленок нанопористого оксида алюминия и ленгмюровских пленок для флуоресцентного иммуноанализа» (2011–2015 гг., № ГР 20120975), научно-технической программы Союзного государства «Нанотехнология–СГ» – «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству», раздел программы № 1.2. «Разработка технологий создания наносенсоров и нанодатчиков, элементов датчиков с применением нанотехнологий» (2010–2012 гг., № ГР 20100343), государственной программы прикладных исследований шифр «Компомат», утвержденной постановлением Совета Министров Союзного государства № 46 от 12 декабря 2012 г. (с 2012 г. по настоящий момент).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось установление закономерностей формирования подложек из нанопористого анодного оксида алюминия (Al_2O_3) с незначительной фотолюминесценцией в видимом диапазоне длин волн, формирование в них сквозных цилиндрических микроотверстий селективным травлением и заполнение их чувствительными наноструктурированными частицами соединений $CdS(Se)-ZnO$ для детектирования рентгеновского и ультрафиолетового излучений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести обоснование выбора подложек из анодного оксида алюминия со сквозными порами и методов их обработки для повышения равномерности по толщине, однородности по диаметрам пор.

2. Исследовать влияние состава электролитов для анодирования, последующей термообработки, механической обработки материала подложки на степень равномерности сквозных микроотверстий по толщине и поверхности формируемых изделий.

3. Разработать технологию формирования чувствительных к ультрафиолетовому и рентгеновскому излучениям слоев и исследовать влияние режимов осаждения на возникновение фотолюминесценции.

4. Разработать макетные образцы сенсоров-детекторов, продемонстрировать их свечение при воздействии рентгеновского и ультрафиолетового излучений и выработать рекомендации по использованию разработанных сенсоров.

Научная новизна

Выполненные в работе исследования позволили получить:

– совокупность экспериментальных данных по исследованию оптических характеристик слоев анодного оксида алюминия, что предопределяет эффект их люминесцентного фона в видимом диапазоне длин волн за счет внедрения в оксид примесей из электролита, и разработать метод снижения интенсивности фотолюминесценции в результате термообработки в вакууме при температурах менее 800 °С;

– экспериментально установленные оптимальные режимы проведения электрохимического синтеза CdS(Se) в электролите состава 0,3М CdSO₄, 0,6М H₂SO₄, 0,7·10⁻³М SeO₂, при значении электрического потенциала смещения (-350...-850)±10 мВ и осаждения ZnO из раствора Zn(NO₃)₂ 0,00125 мол/л, при значении переменного электрического напряжения (12,5 ±0,1) В частотой 50 Гц в сквозные микроотверстия нанопористого Al₂O₃ при значениях потенциала смещения -600±10 мВ;

– совокупность экспериментальных данных, доказывающих, что при движении коллоидных растворов в порах алюмооксидной керамики скорость «плотного» заполнения пор составляет величину порядка 1 мкм/мин.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное обоснование режимов термообработки подложек из аморфного оксида алюминия пористого типа, основанных на размещении между плоскими керамическими пластинками с нагрузкой 0,02 кг на 1 см², что позволило сформировать высокотемпературную метастабильную γ-фазу Al₂O₃ с коэффициентом усадки до 0,6 % с неравномерностью поверхности ±15 нм для обеспечения равномерности (однородности) возбуждаемой фотолюминесценции сенсоров рентгеновского и ультрафиолетового излучений.

2. Способ создания сквозных отверстий в оксиде алюминия пористого типа, основанный на локальном анизотропном травлении оксида в водных

растворах на основе H_3PO_4 (2–4 %) и CrO_3 (5–7 %), доставляемых в зону травления через наноразмерные поры, что позволяет формировать подложки со сквозными отверстиями цилиндрической конфигурации с боковым подтравом под фоторезистивную маску 50–100 нм.

3. Методика заполнения сквозных микроотверстий в пористом оксиде алюминия наноразмерными частицами люминесцирующего материала, основанная на последовательном применении разрежения для условий движения коллоидных растворов в микроотверстиях нанопористого Al_2O_3 , введении дополнительного УЗ-воздействия, что позволяет формировать в цилиндрических микроотверстиях «плотные» наноразмерные (50–150 нм) слои $\text{CdS}(\text{Se})$ и ZnO из водных и неводных растворов для обеспечения равномерного по площади поверхности подложки свечения центров люминесценции при детектировании рентгеновского и ультрафиолетового излучений.

Личный вклад соискателя ученой степени

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении выбора нанопористых подложек из анодного оксида алюминия, методов их формирования и модифицирования, соединений, чувствительных к ионизирующему и ультрафиолетовому излучениям. Автором предложены новые конструкции сенсоров для детектирования рентгеновского и ультрафиолетового излучений.

Определение цели и задач исследования, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились с научным руководителем, доктором технических наук, профессором Н. И. Мухуровым.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на XVII Международной научно-технической конференции «Современные средства связи» (Минск, Беларусь, 2012); VII Международной научно-технической конференции «Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии» (Минск, Беларусь, 2012); X–XI Белорусско-российских научно-технических конференциях «Технические средства защиты информации» (Минск, Беларусь, 2012 – 2013); Международной научно-технической конференции, приуроченной к 50-летию МРТИ–БГУИР (Минск, Беларусь, 2014), 11-й Международной научно-технической

конференции «Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», Минск, 28–30 мая 2014 г., Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2014» 6–10 октября 2014 г. Уфа, Респ. Башкортостан, Россия.

Опубликование результатов диссертации

Материалы по теме диссертации опубликованы в 1 коллективной монографии, 4 научных статьях в рецензируемых научных журналах в соавторстве (5,9 авторского листа), соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь.

Опубликованы 2 статьи в сборниках материалов конференций, 5 тезисов докладов в сборниках тезисов докладов конференций, получено 2 патента Республики Беларусь на полезную модель.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложения.

Общий объем диссертационной работы составляет 140 страниц, из них 90 страниц основного текста, 73 рисунка на 31 странице, 8 таблиц на 6 страницах, библиографический список из 167 наименований на 12 страницах (в том числе 14 авторских публикаций), приложение на 1 странице.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** проведен анализ патентной информации и литературных данных по созданию новых конструкций детекторов рентгеновского и ультрафиолетового излучений естественного и искусственного происхождения. Показано, что оперативный контроль за такими излучениями связан с их негативным воздействием на организм человека ввиду возможности повреждения клеток организма. С другой стороны, необходим контроль за воздействием терапевтической аппаратуры, использующей вышеуказанные излучения в лечебной практике. Показано, что регистрация радиоактивного излучения проводится

фотографическими, ионизационными, оптическими, люминесцентными, колориметрическими и химическими методами. Для этих целей используется самая разнообразная аппаратура (радиометры, дозиметры, спектрометры, детекторы и др.). Показано, что твердотельные детекторы ядерных излучений обладают высоким энергетическим разрешением. Действие таких чувствительных элементов основано на контроле явлений, происходящих при воздействии излучений с веществом, и их регистрации с использованием регистрационных схем. Рассмотрены различные варианты конструкций детекторов рентгеновского и ультрафиолетового излучения. Показана перспективность использования нанопористых материалов с внедрением в их основу фотолюминесцентных соединений в качестве накопителей энергии, регистрируемой ультрафиолетовым светом, или при нагревании. При этом использование подложек из оксида алюминия, поры в которых могут быть изготовлены с высокой степенью регулярности и возможностью достаточно точного управления массой наноструктурированных слоев, представляется весьма перспективными.

Во **второй главе** показано, что для всех видов сенсоров с тонкопленочными чувствительными слоями необходимы подложки с высокими значениями механической прочности. Проведено обоснование использования нанопористых подложек из оксида алюминия. Основные преимущества использования таких подложек заключаются в высоком уровне регулярности нанопор с размерами пор 20–200 нм и расстоянием между ними 50–400 нм, заполняемых чувствительными к излучениям слоями материалов. Проведено обоснование режимов электрохимического окисления вентильных металлов для формирования нанопористых структур. Выделены особенности формирования пористого анодного оксида алюминия. Показана необходимость контроля объемного фактора роста оксида алюминия при анодировании алюминия, введении термообработки алюминия, последующей химической полировки и анодирования в условиях перемешивания раствора электролита. Проведен выбор и обоснование метода получения тонких пленок для разрабатываемых индикаторов в условиях необходимости заполнения объема пор с улучшенными адгезионными свойствами. Описаны вакуумные и химические методы осаждения. Для исследования свойств тонких пленок использованы методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия, дифракционная микроскопия, ИК-спектроскопия.

Третья глава посвящена исследованиям особенностей формирования микро- и нанопористых подложек и чувствительных слоев детекторов ионизирующих и ультрафиолетовых излучений. На основе обобщенной схемы

технологических операций матриц анодного оксида алюминия разработан технологический процесс создания подложек с учетом особенностей конструкций и функционирования детектора радиоактивного излучения (рисунок 1).

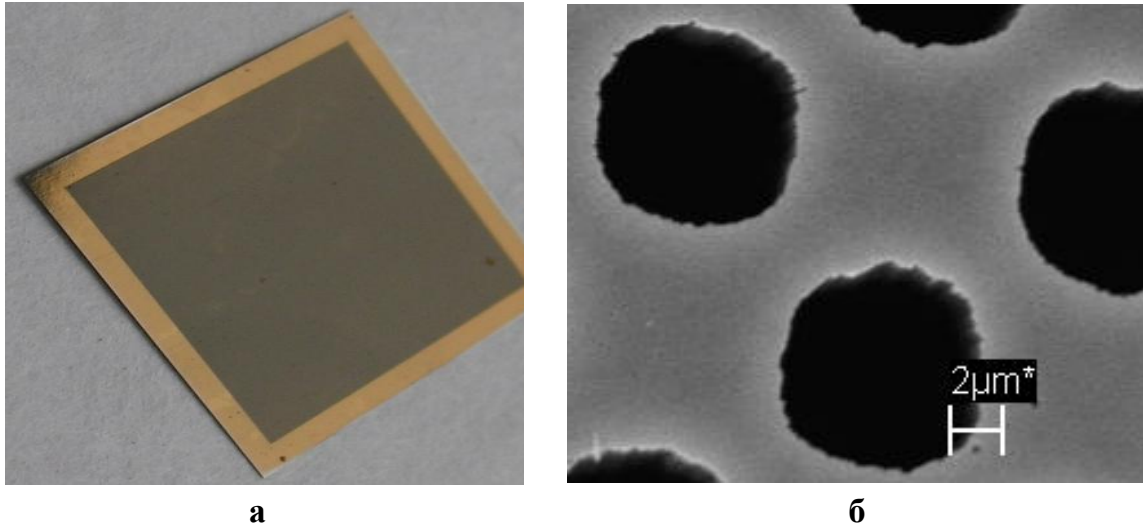


Рисунок 1. – Схема разработанного процесса формирования подложек анодного оксида алюминия для детектора радиоактивного излучения

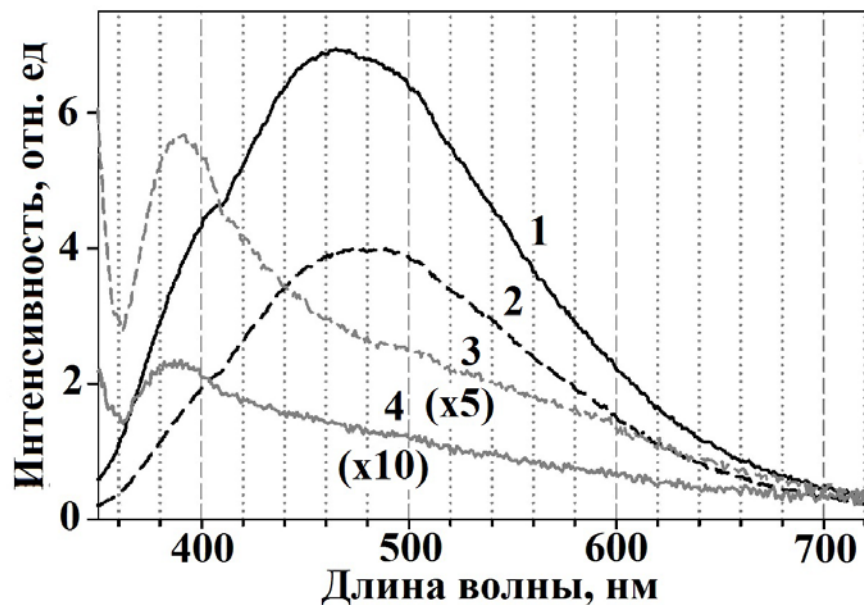
Показана необходимость использования термомеханической обработки алюминиевых подложек. Для получения равномерного по толщине слоя предложено проводить их дополнительную рихтовку специальными плитами. С использованием фотолитографии получены экспериментальные образцы чипов размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ с периодической системой отверстий до 2 мкм в каждом из чипов (рисунок 2).

С использованием метода атомно-силовой микроскопии проведена оценка поверхностного профиля подложки из анодного оксида алюминия пористого типа. Показано, что в зависимости от режимов анодирования неравномерность поверхности подложек не превышает значений $\pm 15 \text{ нм}$, а однородность диаметра пор и их периодичность в объеме подложек составляет $\pm 40 \text{ нм}$ для электролитов на основе щавелевой кислоты. Установлено значение фотолюминесценции алюмооксидных подложек, формируемых в различных электролитах. Спектры фотолюминесценции для образцов, сформированных в различных электролитах, по форме и положению в координатах интенсивность-длина волны практически совпадают. Показано, что максимальное значение

интенсивности фотолюминесценции наблюдается у подложек, сформированных на основе щавелевокислого электролита, а минимальные значения интенсивности фотолюминесценции зарегистрированы на подложках, сформированных в фосфорнокислом электролите (рисунок 3).



а – общий вид;
б – с системой отверстий 2,0 мкм и расстоянием между ними 2,0 мкм
Рисунок 2. – Экспериментальные образцы подложек анодного оксида алюминия для детекторов радиоактивного излучения



1 – $H_2C_2O_4$; 2 – $H_2C_2O_4$ с термообработкой; 3 – H_2SO_4 ; 4 – H_3PO_4
Рисунок 3. – Спектры фотолюминесценции алюмооксидных подложек, сформированных при анодировании алюминия в различных электролитах

Проведена оценка дефектности формируемых подложек с использованием исследований поглощения и испускания F -центров, что

позволило установить механизм воздействия на значение фотолюминесценции примесей из H_2O и OH -групп в их составе. С использованием ИК-спектроскопии показано, что максимум значения интенсивности фотолюминесценции смещен в коротковолновую область спектра (~ 435 нм) при добавках в щавелевокислый электролит (0,3–0,5 %) серной кислоты (максимум 470–480 нм) (рисунок 4).

1 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 2– $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с отжигом; 3 – H_3PO_4 ; 4 – H_2SO_4

Рисунок 4. – ИК – спектры подложек, сформированных в электролитах с различными кислотами

В четвертой главе представлены результаты особенностей формирования чувствительных слоев для детекторов ионизирующих и ультрафиолетовых излучений. Проведено обоснование выбора материала сцинтилляторов, встраиваемых в систему периодических отверстий.

Для получения композиционных материалов Al_2O_3 - CdSe использовался метод электрохимического синтеза внутри пор оксида алюминия. Для создания электрического поля внутри каналов пор необходимо на одну из поверхностей Al_2O_3 нанести слой металла, к которому затем припаять токоподводящий провод. Структура электродов перед внедрением CdSe показана на рисунке 5. Электрохимический синтез CdSe проводится в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения. На рабочий электрод подаётся циклическое электрическое напряжение треугольного вида от -300–-350 мВ до -800...-900 мВ относительно хлорсеребряного электрода со скоростью развёртки потенциала 600–2000 мВ/с.

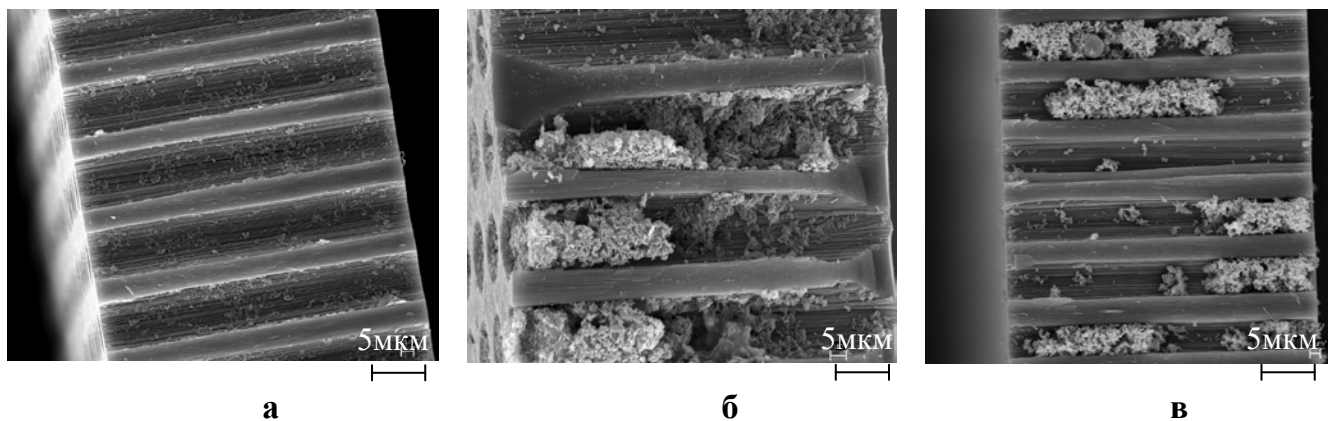
Показано, что наиболее эффективными по совокупности параметров (прежде всего чувствительности к воздействию ионизирующих излучений) являются слои из CdS и CdSe. Предложена конструкция порогового детектора ионизирующего излучения на основе композиционного материала CdSe в Al_2O_3 пористого типа.

**1 – защитный лак; 2 – слой никеля; 3 – оксидный слой;
4 – полость поры; 5 – токоввод; 6 – припой**

Рисунок 5. – Схематическое изображение структуры рабочего электрода на поверхности пористого Al_2O_3

Разработаны электролиты на основе соединений солей кадмия и селена в серноокислом электролите и с использованием методов катодного электрохимического осаждения наноструктурированных кластерных частиц сцинтиллятора в пористую основу подложек. Показано, что с использованием ультразвукового воздействия на формируемый осадок сцинтиллятора возможно формирование более плотной упаковки кластеров. Подтверждением достаточно плотного заполнения микроканалов осажденными слоями CdS могут служить данные элементного анализа скола подложки, указывающие на наличие в осажденных слоях 23,7 атомн. % S и 61,2 атомн. % Cd.

Получены микрофотографии скола, на которых показаны осажденные слои CdS в каналах пористых матриц из оксида алюминия (рисунок 6). Не полное, частичное заполнение отверстий на микрофотографиях можно объяснить выпадением осадков сульфида кадмия при скалывании подложки.



а – исходная матрица;
б и в – матрица с различными степенями заполнения CdS(Se)
Рисунок 6. – Микрофотографии сколов пористых матриц из оксида
алюминия с осажденными слоями CdS(Se) в каналах

В пятой главе представлены разработанные конструкции детекторов ионизирующего и ультрафиолетового излучений и результаты проведенных испытаний. Предложена оригинальная конструкция детектора ионизирующих излучений из алюмооксидной керамики с периодической системой микро-наноотверстий микронных размеров, заполненных наноразмерными частицами фотолюминесцирующего компонента, содержащего соединения CdS-CdSe, чувствительные к ионизирующим излучениям в широком диапазоне энергий. Конструкция позволяет повысить чувствительность и стабильность и расширить рабочий диапазон при минимальных массогабаритных характеристиках. При определенных уровнях излучений, высоких чувствительности и фотолюминесценции возможно визуальное наблюдение свечения при наличии ионизирующих излучений. Диэлектрические подложки изготовлены методом электрохимического окисления алюминия и формирования анодного оксида алюминия (Al_2O_3) с периодической системой отверстий, диаметр которых может регулироваться технологическими приемами от 10 нм до сотен микрометров (рисунок 7). Заполнение микроотверстий частицами фотолюминесцирующего компонента проводится с помощью модифицированного золь-гель метода при избыточном давлении или разрежении. Кроме того, при толщинах до 50 мкм подложка из анодного оксида алюминия достаточно гибкая.

**1 – диэлектрическая подложка; 2 – микроотверстия;
3 – частицы люминесцирующего компонента; 4 – фотоприемник**
**Рисунок 7. – Схематическое изображение детектора ионизирующих
излучений в разрезе**

Для расширения функциональных возможностей при сохранении минимальных массогабаритных характеристик детектор ионизирующих и ультрафиолетовых излучений содержит выполненную из диэлектрика с высокой прозрачностью в оптическом диапазоне подложку с перпендикулярными обеим ее поверхностям отверстиями, которые заполнены сцинтиллятором, чувствительным к ионизирующим излучениям в широком диапазоне энергий, диаметр отверстий больше диаметра частиц сцинтиллятора в три и более раз, и фотоприемник, сцинтиллятор со стороны, обращенной к источнику ультрафиолетового излучения, содержит части отверстий, заполненных чувствительными к ультрафиолетовому излучению частицами люминесцирующей компоненты, и тонкопленочным покрытием из того же соединения на поверхности подложки, противоположной фотоприемнику, причем толщина слоя чувствительных к ультрафиолетовому излучению частиц составляет не менее 10 мкм, а толщина тонкопленочного покрытия менее $2D$ (D – диаметр перпендикулярных обеим поверхностям подложки отверстий).

Выполнение конструкции из алюмооксидной керамики с периодической системой отверстий, заполненных частицами люминесцирующего от рентгена компонента и чувствительного к люминесцирующей от ультрафиолета компонента, и тонкопленочного покрытия, чувствительного к ультрафиолету, позволяет расширить функциональные возможности детектора ионизирующих излучений при сохранении минимальных массогабаритных характеристик (рисунок 8).

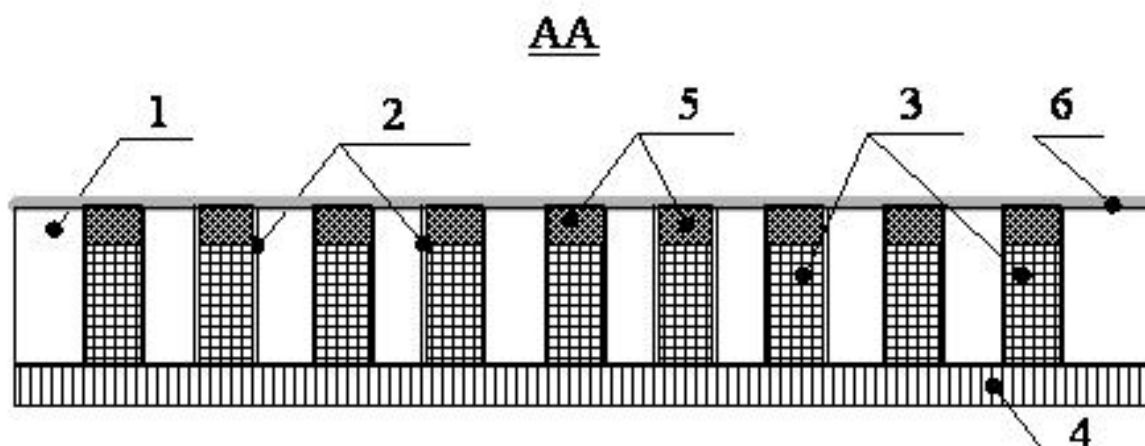


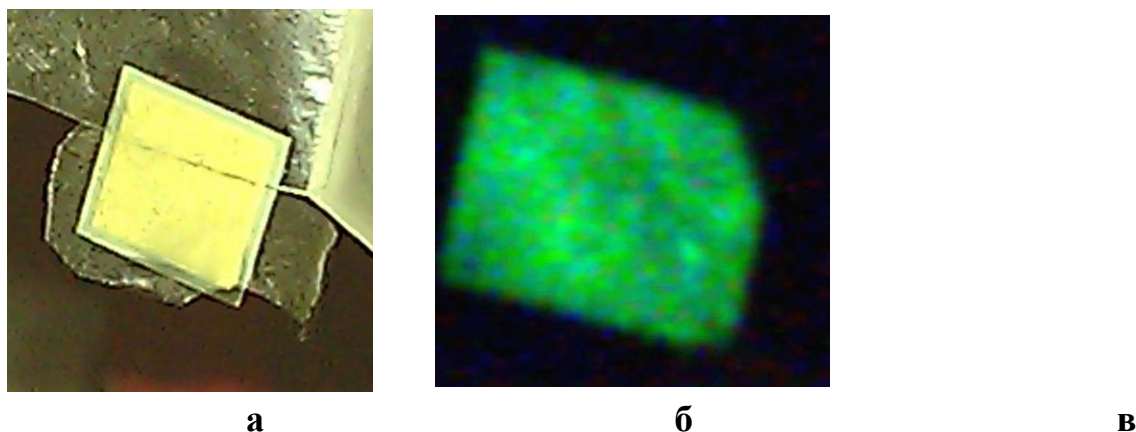
Рисунок 8. – Схематическое изображение разреза отдельных отверстий, заполненных частицами люминесцирующих от ионизирующих и ультрафиолетовых излучений компонентов

Экспериментально определено, что при максимальных размерах частиц люминесцирующего от рентгена компонента, и частиц люминесцирующего от ультрафиолета компонента, как минимум, в три раза (700 нм) меньших, чем диаметры отверстий, достигается высокая плотность заполнения отверстий. При этом, наблюдается бóльший объем взаимодействия частиц люминесцирующего от рентгена компонента с ионизирующими излучениями и частиц люминесцирующего от ультрафиолета компонента, вследствие, более высокой чувствительности к ним. Заполнение в верхней части отверстий частицами люминесцирующего от ультрафиолета компонента и формирование на поверхности диэлектрической подложки, противоположной фотоприемнику тонкопленочного покрытия, чувствительного к ультрафиолету, позволяют воспринимать детектором как рентгеновское, так и ультрафиолетовое излучения.

Экспериментально определено, что для обеспечения высокой чувствительности к ультрафиолетовому излучению толщина слоя частиц люминесцирующего от ультрафиолета компонента в верхней части отверстий должна быть не менее 10 мкм, а толщина тонкопленочного покрытия, чувствительного к ультрафиолету, должна быть не более $2D$, где D – диаметр отверстий.

Рентгеновское излучение практически беспрепятственно проходит через слой частиц люминесцирующего от ультрафиолета компонента и тонкопленочного покрытия, чувствительного к ультрафиолету (рисунок 9). Различия в цветности обусловлены различиями в размере наночастиц («голубой сдвиг»).

Демонстрация фотолюминесценции разработанных экспериментальных образцов проводилась при потоке УФ-излучения с энергией порядка единиц мВт на длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 275$ и 325 нм.



**а – исходный образец; б – свечение при УФ;
в – изображение макетного образца детектора**
Рисунок 9. – Фотографии образцов с осажденным ZnO

Это обеспечивает расширение рабочего диапазона длин волн от рентгена до ультрафиолета), к воздействию которых чувствителен детектор, при сохранении минимальных массогабаритных характеристик за счет наличия двух чувствительных к рентгену и ультрафиолету слоев сцинтиллирующих соединений, а также применением высокотемпературной алюмооксидной керамики, незначительно изменяющей свои характеристики даже при высоких интенсивностях ионизирующего и ультрафиолетового излучений и значениях температур окружающей среды.

Разработанная методика позволила качественно оценить интегральную яркость свечения тестовых образцов, заполненных чувствительными к рентгеновскому излучению материалами. В результате было подтверждено, что наиболее яркое свечение наблюдалось от образцов, имеющих большую высоту микростержней материала, осажденного в периодическую систему микропор в матрице анодного оксида алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Проведено обоснование использования нанопористых подложек из оксида алюминия (размерами 50 – 100 нм и расстояниями между ними 50 – 400 нм), заполняемых чувствительными слоями, как основы сенсоров для детектирования радиоактивных и ультрафиолетовых излучений за счет контроля объемных изменений алюминия при окислении, термообработки, электрополировки и анодирования в условиях перемешивания раствора электролита. С применением термомеханической обработки специальными плитами и фотолитографии сформированы чипы размером 10x10 мм² с периодической системой отверстий диаметром до 2 мкм. Показана возможность создания подложек Al₂O₃ с неравномерностью поверхности ±15 нм и однородностью диаметров пор и их периодичностью в объеме подложек ±40 нм для электролитов на основе щавелевой кислоты [1, 2, 5, 9].

2. Предложены конструкции сенсоров для детектирования ионизирующих и ультрафиолетовых излучений, отличающихся «плотным» заполнением периодической системы микроотверстий матрицы из Al₂O₃ нанопористыми частицами люминесцирующего материала на основе соединений CdS(Se) и ZnO, реагирующих на радиоактивные и ультрафиолетовые излучения. Экспериментально установлены граничные максимальные (700 нм) размеры частиц осадков из CdS(Se) и ZnO в 3 и более раз меньше диаметра пор и показана необходимость использования ультразвуковых колебаний для более плотного заполнения пор. Показано, что толщина слоя частиц осадка, чувствительного к ультрафиолетовому излучению, не должна превышать размера более двух диаметров (4 мкм) отверстий [1, 3, 6, 8, 11, 12].

3. Разработана методика формирования чувствительных наноразмерных (50–150 нм) частиц CdS(Se) и ZnO с использованием синтеза в водных и неводных растворах, что позволило получать осадки из оксидов кадмия, селена и цинка. Отличительной особенностью методики является проведение механического заполнения пор в алюмооксидной матрице путем разрежения или избыточного давления в условиях движения коллоидных растворов наночастиц данных соединений с одновременным уплотнением формируемых осадков. Показано, что скорость заполнения пор составляет величину 1 нм/мин. Последующий отжиг в вакууме сформированных структур при температурах 500–600 °С приводит к стабилизации структуры осадков, чувствительных к детектируемым излучениям [1, 4, 7, 10].

4. По результатам экспериментальных исследований продемонстрирована фотолюминесценция разработанных сенсоров при потоке рентгеновского излу-

чения с энергией ($E \sim 6$ кэВ), потоке γ -квантов от 10 до 20 рад/с и потоке УФ-излучения с энергией порядка единиц милливатт на длинах волн возбуждения $\lambda_{ex} = 275$ и 325 нм [1]. Оригинальные решения конструктивных вариантов сенсоров для детектирования рентгеновского и ультрафиолетового излучений защищены патентами Республики Беларусь на полезные модели [3, 4, 13, 14].

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации

1. Предложены конструкции сенсоров для детектирования рентгеновского и ультрафиолетового излучений на основе нанопористой алюмооксидной керамики, содержащей периодическую систему сквозных микроотверстий, и разработана последовательность технологических операций их изготовления.

2. Разработанные методы формирования детекторов рентгеновского и ультрафиолетового излучений на основе пористых подложек из анодного оксида алюминия с внедренными частицами соединений CdS(Se) использованы в лаборатории физики магнитных пленок ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» в рамках выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» (Нанотехнология СТ), утвержденная постановлением Совета Министров Союзного государства от 26 июня 2009 г. № 22, раздел программы № 1.2. «Разработка технологий создания наносенсоров и нанодатчиков, элементов датчиков с применением нанотехнологий», и в порядке проведения инициативных работ проведен комплекс научных исследований, направленных на разработку миниатюрных пороговых сенсоров гамма-излучения (Акт использования приведен в приложении А).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Монография

1. Пороговые детекторы ионизирующих и ультрафиолетовых излучений на основе наноструктурированных подложек из анодного оксида алюминия / М. В. Ясин [и др.]; под общ. ред. Н. И. Мухурова. – Минск: Бестпринт, 2016. – 176 с.

Статьи в рецензируемых научных журналах

2. Гасенкова, И. В. Особенности формирования подложек для сенсора радиоактивного излучения / И. В. Гасенкова, Г. А. Власова, Э. Э. Колесник, Я. М. Вахиох // Доклады БГУИР. – 2013. – № 1(71). – С. 68–72.

3. Гасенкова, И. В. Пороговый сенсор ионизирующих излучений // И. В. Гасенкова, Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров, Ясин Мохсин Вахиох / Доклады БГУИР. - 2013. - № 8(78). - С. 108-111.

4. Гасенкова, И. В. Комбинированный пороговый сенсор ионизирующих и ультрафиолетовых излучений // И. В. Гасенкова, Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох / Приборы. – 2013. – №12(162). – С. 15-18.

5. Гасенкова, И. В. Оптические свойства подложек анодного оксида алюминия как основы пороговых детекторов // И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох / Доклады БГУИР. – 2016. – №2(96). – С. 114-118.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

6. Гасенкова, И. В. Пороговый сенсор ионизирующих излучений // И. В. Гасенкова, Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох / Медэлектроника. – 2012. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–14 дек. 2012 г. / БГУИР; ред. кол.: В. С. Улащик [и др.]. – Минск, 2012. – С. 305-307.

7. Гасенкова И. В, Детектор ионизирующих и ультрафиолетовых излучений // И. В Гасенкова, Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох / Материалы Междунар. науч.- техн. конф., приуроченной к 50-летию МРТИ–БГУИР: А. А. Кураев [и др.]. – Минск, 16–18 марта 2014 г. С. 416-417.

Тезисы

8. Мухуров, Н. И. Универсальная микро-нанопористая подложка для сенсорных систем // Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох, Л. М. Лыньков / Современные средства связи: материалы XVII Междунар. науч.- техн. конф., Минск, 16–18 окт. 2012 г. / ВГКС; ред. кол.: А. О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2012. — С. 168.

9. Мухуров, Н. И. Детектор для систем дозиметрического контроля на радиационно-опасных объектах // Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох, А. М. Прудник Технические средства защиты информации: материалы X Белорус.-Российск. науч.-техн. конф., Минск, 29–30 мая 2012 г. / БГУИР: Л. М. Лыньков [и др.]. – Минск, 2012. - С. 88.

10. Я. М. Вахиох / Технические средства защиты информации: материалы XI Белорус.-Российск. науч.-техн. конф., Минск, 5–6 июня 2013 г. / БГУИР: Л. М. Лыньков [и др.]. – Минск, 2013 — С. 82-83.

11. Гасенкова, И. В. Прототип порогового сенсора радиоактивного и ультрафиолетового излучений на наноструктурированной подложке из АОА // И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, Л. М. Лыньков, Я. М. Вахиох. Сборник тезисов докладов открытой науч.-техн. конф. стран СНГ, 2014. – С. 171.

12. Мухуров, Н. И. Наноструктурированные диэлектрические подложки для сенсоров радиоактивного излучения // Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох / Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11 Междунар. науч.- техн. конф., Минск, 28-30 мая 2014 г. – С. 252-254.

Патенты

13. Детектор ионизирующих излучений: пат. №8898 РБ, МПК (2006.01) G01T Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров, А. М. Прудник, Я. М. Вахиох; заявитель Белорус. гос. ун–т информатики и радиоэлектроники. Номер заявки: u 20120614; заявл. 19.06.2012.; опубл. 11.09.2012.

14. Детектор ионизирующих и ультрафиолетовых излучений: пат. № 9551 РБ, МПК (2006.01) G 01T 1/00 Л. М. Лыньков, И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, Я. М. Вахиох; заявитель Белорус. гос. ун–т информатики и радиоэлектроники. – Номер заявки: u 20130233 от 20.03.2013; опубл. 30.10.2013.

РЭЗІЮМЭ

Ясін Махсін Вахіюх

«Фарміраванне і ўласцівасці нанаструктураваных CdS(Se)-ZnO матэрыялаў ў порыстым анодным аксідзе алюмінія для дэтэктавання рэнтгенаўскага і ультрафіялетавага выпраменьванняў»

Ключавыя словы: нанопорысты анодны аксід алюмінія, нанопорыстая алюмааксідная кераміка, дэтэктары рэнтгенаўскага і ультрафіялетавага выпраменьвання, мініяцюрныя парогавыя сэнсары гама-выпраменьванняў.

Мэта працы: усталяванне заканамернасцяў фарміравання падкладак з нанопорыстага аноднага аксиду алюмінія з нязначнай фоталюмінесцэнцыяй ў бачным дыяпазоне даўжынь хваль, фарміраванне ў іх скразных цыліндрычных мікраадтулінаў селектыўным вытраўленнем і запаўненнем іх адчувальнымі нанаструктураванымі часцінкамі злучэнняў CdS(Se)-ZnO для дэтэктавання рэнтгенаўскага і ультрафіялетавага выпраменьванняў.

Метады даследавання і выкарыстаная апаратура: электрахімічнае акісленне вентыльных металаў для фарміравання нанопорыстых структур; выбар і абгрунтаванне метаду атрымання тонкіх плёнак для распрацоўкі дэтэктараў ва ўмовах неабходнасці «шчыльнага» запаўнення аб'ёму пораў; вакуумныя і хімічныя метады аблогі; для даследавання ўласцівасцяў тонкіх плёнак выкарыстаныя метады аптычнай мікраскапіі, растравай электроннай мікраскапіі, сканавальная тунельная і атамнасілавая мікраскапія, дыфракцыйная мікраскапія, ІЧ-спектраскапія.

Атрыманая вынікі і іх навізна: прапанаваныя рэжымы тэрмаапрацоўкі падкладак з аморфнага аксиду алюмінія порыстага тыпу, што дазволіла сфармаваць высокатэмпературную метастабільную γ -фазу Al_2O_3 з нераўнамернасцю паверхні ± 15 нм для забеспячэння раўнамернасці (аднастайнасці) узбуджанай фоталюмінесцэнцыі сэнсараў рэнтгенаўскага і ультрафіялетавага выпраменьванняў; прапанаваны спосаб стварэння скразных адтулін у аксідзе алюмінія порыстага тыпу, які заснаваны на лакальным анізатропным тручэнні аксиду ў водных растворах на аснове H_3PO_4 (2–4%) і CrO_3 (5–8%), якія дастаўляюцца ў зону тручэння праз нанопамерныя поры, што дазваляе фармаваць падкладкі са скразнымі адтулінамі цыліндрычнай канфігурацыі; прапанавана метадыка запаўнення скразных мікраадтулін ў порыстым аксідзе алюмінія нанопамернымі (50–150 нм) часцінкамі люмінесцыванага матэрыялу, заснаваная на паслядоўным ужыванні разрэджання для ўмоў руху калоідных раствораў у мікраадтуліны нанопорыстага Al_2O_3 , увядзенні дадатковага ультрафіялетавага уздзеяння, што дазваляе фармаваць у цыліндрычных мікраадтулінах «шчыльныя» нанопамерныя пласты CdS(Se)-ZnO з водных і неводных раствораў для забеспячэння раўнамернага па плошчы паверхні падкладкі святлення цэнтраў люмінесцэнцыі пры дэтэктаванні рэнтгенаўскага і ультрафіялетавага выпраменьванняў.

Ступень выкарыстання: выкарыстаныя пры выкананні ВКР ў рамках праграмы Саюзнай дзяржавы “Нанатэхналогіі СД”.

Галіна прымянення: прыборы для дэтэктавання X-гау і УФ выпраменьванняў.

РЕЗЮМЕ**Ясин Мохсин Вахиох****Формирование и свойства наноструктурированных CdS(Se) ZnO материалов в пористом анодном оксиде алюминия для детектирования рентгеновского и ультрафиолетового излучений**

Ключевые слова: нанопористый анодный оксид алюминия, нанопористая алюмооксидная керамика, детекторы рентгеновского и ультрафиолетового излучения, миниатюрные пороговые сенсоры гамма излучений.

Цель работы: установление закономерностей формирования подложек из нанопористого анодного оксида алюминия (АОА) с незначительной фотолюминесценцией в видимом диапазоне длин волн, формирование в них сквозных цилиндрических микроотверстий селективным травлением и заполнение их чувствительными наноструктурированными частицами соединений CdS(Se)-ZnO для детектирования рентгеновского (X-ray) и ультрафиолетового (УФ) излучений.

Методы исследования и использованная аппаратура: электрохимическое окисление вентильных металлов для формирования нанопористых структур выбор и обоснование метода получения тонких пленок для разрабатываемых детекторов в условиях необходимости «плотного» заполнения объема пор; вакуумные и химические методы осаждения; для исследования свойств тонких пленок использованы методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия, дифракционная микроскопия, ИК-спектроскопия.

Полученные результаты и их новизна: предложены режимы термообработки подложек из аморфного оксида алюминия пористого типа, что позволило сформировать высокотемпературную метастабильную γ -фазу Al_2O_3 с неравномерностью поверхности ± 15 нм для обеспечения равномерности (однородности) возбуждаемой фотолюминесценции сенсоров X-ray и УФ излучений; предложен способ создания сквозных отверстий в оксиде алюминия пористого типа, основанный на локальном анизотропном травлении оксида в водных растворах на основе H_3PO_4 (2–4 %) и CrO_3 (5–8%), доставляемых в зону травления через наноразмерные поры, что позволяет формировать подложки со сквозными отверстиями цилиндрической конфигурации; предложена методика заполнения сквозных микроотверстий в пористом оксиде алюминия наноразмерными (50–150 нм) частицами люминесцирующего материала, основанная на последовательном применении разрежения для условий движения коллоидных растворов в микроотверстиях нанопористого Al_2O_3 , введении дополнительного УЗ-воздействия, что позволяет формировать в цилиндрических микроотверстиях «плотные» наноразмерные слои CdS(Se) и ZnO из водных и неводных растворов для обеспечения равномерного по площади поверхности подложки свечения центров люминесценции при детектировании X-ray и УФ излучений.

Степень использования: использованы при выполнении ОКР в рамках программы Союзного государства «Нанотехнологии СГ»

Область применения: приборы для детектирования X-ray и УФ излучений.

SUMMARY

Yaseen Mohsin Wahioh

Formation and properties of nanostructured CdS(Se)-ZnO sensors in porous anodic alumina for detection of X-ray and ultraviolet radiation

Keywords: nanoporous anodic aluminum oxide, nanoporous alumina ceramic, X-ray and ultraviolet radiation detectors, miniature gamma radiation threshold sensors.

Aim of the work: was to establish dependencies in the formation of substrates from nanoporous anodic aluminum oxide with negligible photoluminescence in the visible wavelength range, the formation of through-hole cylindrical microholes in them by selective etching and their filling with sensitive nanostructured particles of CdS(Se)-ZnO compounds for detection of X-ray and ultraviolet radiation.

Research methods and equipment: electrochemical oxidation of the valve metal to form a nanoporous structure; selection and justification of the method to produce thin films for detectors developed in conditions of necessity dense pore volume; vacuum deposition and chemical methods; optical microscopy, scanning electron microscopy, scanning tunneling and atomic force microscopy, diffraction microscopy, and IR-spectroscopy were used to study the properties of thin films.

The obtained results and their novelty: modes of heat treatment of substrates of amorphous alumina of porous type have been proposed, which made possible to form a high-temperature metastable γ -phase of Al_2O_3 with a surface irregularity of ± 15 nm to ensure uniformity of the excited photoluminescence of X-ray and UV radiation sensors; the method for creating through holes in aluminum oxide of a porous type, based on local anisotropic etching of oxide in aqueous solutions based on H_3PO_4 (2–4%) and CrO_3 (5–8%), delivered to the etching zone through nanosized pores, which makes to form substrates with the through holes of the cylindrical configuration; the technique of filling through microholes in porous alumina with nanoscale (50–150 nm) particles of luminescent material is proposed, based on the successive application of rarefaction for the conditions of motion of colloidal solutions in the microperforations of nanoporous Al_2O_3 , introducing an additional ultrasonic action, which makes it possible to form «dense» in cylindrical microholes nanoscale layers CdS (Se) and ZnO from aqueous and non-aqueous solutions provide uniform over the surface area of the substrate fluorescent luminescence centers upon detecting X-ray and UV radiation.

Extent of usage: used in the performance of ROC in the framework of the Union State Program «Nanotechnology SG».

Scope: devices for detecting X-ray and UV radiation.

Научное издание

Ясин Мохсин Вахиох

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
CdS(Se)-ZnO МАТЕРИАЛОВ В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ
АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО И
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Подписано в печать 16.05.2017. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,63 . Уч. изд. л. 1,4 . Тираж 60 экз. Заказ 95 .

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 24.03.2014,
№ 2/113 от 07.04.2014, № 3/615 от 07.04.2014.
ЛП № 02330/264 от 14.04.2014.
220013, Минск, П. Бровка, 6.