

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 621.315.612

АШАРИФ
Ахмед Масуд

**ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИД ТИТАНА
И АЛЮМОИТТРИЕВЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ
ИЗ РАСТВОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2014

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

Научный руководитель **Гапоненко Николай Васильевич**, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры микро- и наноэлектроники, заведующий лабораторией «Нанофотоника» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: **Лыньков Леонид Михайлович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Позняк Сергей Кондратьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация **ОАО "ИНТЕГРАЛ"** - управляющая компания холдинга "ИНТЕГРАЛ"

Защита состоится **«20»** ноября 2014 г. в 16.00 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.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель технология подразумевает совокупность процессов приготовления материалов, общими признаками которых являются гомогенизация исходных составляющих раствора, их перевод в золь, а затем в гель. Золь-гель технология является гибким процессом, позволяющим получать высокопористые монолитные материалы с высокой удельной поверхностью, тонкие пленки и покрытия, содержащие требующие примеси, вводимые обычно на стадии приготовления золя. Инновации, связанные с применением золь-гель технологии, могут быть полезны для улучшения свойств уже имеющихся, хорошо зарекомендовавших себя материалов, а также для разработки принципиально новых.

Основными методами получения гелей являются алкоксидный и коллоидный методы. Получение геля из раствора требует наличия в нем таких компонентов, как пленкообразователь и растворитель. Для обеспечения заданных свойств необходимо также присутствие в коллоидном растворе растворимых легирующих компонентов. В отдельных случаях компоненты пленкообразователя могут быть одновременно и легирующими. Для ускорения реакций вводят катализаторы, в качестве которых используют соляную, азотную кислоты или раствор аммиака.

Существует ряд методов нанесения золь-гель пленок на подложку: метод погружения подложки в коллоидный раствор; метод полива коллоидного раствора на неподвижную подложку; метод распыления или пульверизации коллоидного раствора на подложку; метод центрифугирования. При термической обработке происходит окончательное формирование полученных пленок, что включает в себя гидролиз пленкообразователя, разложение промежуточных продуктов гидролиза, удаление растворителя и органических остатков и разложение неорганических кислот.

Результаты ранее проведенных исследований указывают на возможность усиления люминесценции лантаноидов при введении их в матрицу пористого анодного оксида алюминия золь-гель методом, а также осаждением из растворов солей (растворных композиций). Интенсивность люминесценции ксерогелей, в частности, диоксида титана, легированных лантаноидами, в пористом анодном оксиде алюминия выше, чем на гладких подложках. Синтез диоксида титана золь-гель методом представляет значительный интерес для фотокаталитического применения.

В диссертационной работе изложены результаты исследований синтеза и фотокаталитических свойств ксерогелей диоксида титана в пористом анодном оксиде алюминия и на других подложках, а также диоксида титана и других композитов, легированных люминесцирующими примесями, возбуждаемыми оптическим и рентгеновским излучением, приведены примеры изготовления планарных структур на пленках пористого анодного оксида алюминия с использованием планаризирующего слоя, сформированного золь-гель методом.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертации соответствует подразделу 6.7 «Научные основы создания и функционирования оптико-электронных микросистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники, электронных и оптических систем обработки информации на спиновых эффектах; нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике» перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 585 от 19 апреля 2010 г.

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» на базе НИЛ 4.5 «Нанофотоника» в рамках заданий Государственных комплексных программ научных исследований «Конвергенция»: задание 3.2.04 «Разработка научных основ и технологии создания устройств на основе наноструктурированных материалов для фотокаталитической очистки воды» и «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал»: задание 1.13 «Получение и функциональные свойства микро- и наноразмерных полупроводниковых оксидных фаз и композитов для оптоэлектронных и каталитических приложений»; проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № T12MC-025 «Исследование особенностей синтеза золь-гель методом мезоскопических радиационно стойких материалов в регулируемом пористом анодном оксиде алюминия для усиления люминесценции».

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы явилось установление физико-химических закономерностей формирования наноструктурированных пленок диоксида титана из различных зольей на пористом анодном оксиде алюминия с наноразмерными порами и их фотокаталитической активности, композитных наноструктур на основе ксерогелей в пористом анодном оксиде алюминия и алюмоиттриевых композитов, полученных осаждением из растворов солей, анализ их морфологии и люминесценции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Провести анализ особенностей синтеза материалов золь-гель методом; изучить физико-химические основы формирования ксерогелей в виде пленок на подложках и объемных материалов.

2. Установить физико-химические закономерности золь-гель синтеза пленок диоксида титана на пористом анодном оксиде алюминия, стекле, нанотекстурированном алюминии, алюминиевой фольге, а также влияние условий синтеза на морфологию формируемых пленок.

3. Исследовать зависимость фотокаталитического разложения органических веществ на пленках диоксида титана при облучении ультрафиолетовым излучением от типа и морфологии подложки и условий синтеза.

4. Исследовать люминесценцию легированных тербием композитов оксида алюминия, оксида титана, алюмоиттриевых перовскитов и других композитов, сформированных золь-гель методом и осаждением из растворов солей, в пористом анодном оксиде алюминия, а также их морфологию при выполнении фотолитографии.

В качестве объекта исследования выбраны пленки диоксида титана, синтезированные золь-гель методом на пористом анодном оксиде алюминия различной морфологии, стекле, монокристаллическом кремнии, нанотекстурированном алюминии, композиты различного химического состава, сформированные золь-гель методом и осаждением из растворов солей в пористом анодном оксиде алюминия.

Предмет исследования – физико-химические свойства пленочных структур, полученных золь-гель методом и осаждением из растворов солей, и закономерности изменения их морфологии, фотокаталитической активности и люминесценции в зависимости от условий синтеза.

Положения, выносимые на защиту

1. Диоксид титана, сформированный золь-гель методом в анодном оксиде алюминия толщиной 1,5–150 мкм с порами 50–110 нм, за счет развитой эффективной поверхности обеспечивает фотокаталитическую очистку воды от органических загрязнений с увеличенной на 20–100 % эффективностью по сравнению с пленками на гладких подложках.

2. Нанесение центрифугированием спирто-водного раствора нитратов алюминия, иттрия и тербия на пористый анодный оксид алюминия, сформированный на кремниевой подложке, и последующая термообработка при температуре 900–1000 °С обеспечивает разложение нитратов указанных металлов, приводящее к синтезу легированного тербием алюмоиттриевого композита $YAlO_3$, демонстрирующего интенсивную люминесценцию тербия как при возбуждении ультрафиолетовым, так и рентгеновским излучением с характерными для уровней трехвалентного тербия полосами люминесценции в синем и зеленом спектральном диапазоне с наиболее интенсивной полосой

люминесценции 545 нм, соответствующей оптическому переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ трехвалентного тербия.

3. Фотолитографическое формирование топологического рисунка пленок пористого анодного оксида алюминия с использованием в качестве нивелирующего маскирующего покрытия пор пленки ксерогеля диоксида титана позволяет отказаться от маскирующего покрытия, создаваемого вакуумным нанесением пленки металла, и исключить нежелательное попадание фоторезиста и металла в поры диаметром не более 50 нм.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Выполнение диссертационной работы потребовало различных междисциплинарных знаний и не могло осуществляться без участия специалистов в различных областях. Научному руководителю Н.В. Гапоненко принадлежат постановка ряда основных задач и интерпретация полученных результатов. Измерения фотокаталитической активности осуществлялись в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси в группе профессора А.И. Кулака, а также в Институте химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. Разработка пленкообразующих коллоидных растворов, синтез пористого анодного оксида алюминия и фотолитография осуществлялись совместно с коллегами из НИЛ 4.5 «Наноптоника» и НИЛ 4.2 «Технология гибридных микросхем» НИЧ БГУИР.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих международных и республиканских конференциях: 21-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (г. Севастополь, Крым, Украина, 12–16 сентября 2011 г.); 19-й международный симпозиум «Перспективные технологии дисплеев и полупроводниковой осветительной техники» (Логойск, Беларусь, 28 февраля 5 марта 2011 г.); Украинско-польский симпозиум «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application» (Пуща-Водица, Киев, Украина, 11–24 сентября 2012 г.); Международная конференция «Nanomeeting-2013» (Минск, Беларусь, 28–31 мая 2013 г.); Международная конференция «International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition: PPM'2013» (Чешме, Измир, Турция, 3–6 сентября 2013 г.); Международный семинар «New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations: NDTCS'2013» (Минск, Беларусь, 12–15 июня

2013 г.); 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (г. Севастополь, Крым, Украина, 8–13 сентября 2013 г.); Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ–БГУИР (г. Минск, Беларусь, 18–19 марта 2014 г.)

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ: 4 статьи в научных журналах, 9 статей в сборниках трудов и материалах международных конференций и 1 тезисы докладов. Общий объем публикаций по теме диссертации составляет 3 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 106 страниц, из них 68 страниц основного текста, 45 рисунков на 21 странице, 4 таблицы на 4 страницах, библиографии из 136 наименований, включая 14 собственных публикаций автора, на 11 страницах и 2 приложения на 2 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и в общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цель и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, их опубликованности, а также о структуре и объеме диссертации.

Первая глава содержит обзор литературы, включающий сущность золь-гель метода, физико-химические свойства ксерогелей и область применения пленок, формируемых золь-гель методом, в твердотельной электронике и оптике. Золь – это коллоидная дисперсия твердых частиц размером от 1 до 100 нм в жидкости. Формирование пленок и других твердотельных материалов из коллоидных растворов осуществляется посредством золь-гель перехода или гелеобразования, сопровождаемого протеканием реакций гидролиза и поликонденсации, с последующей термообработкой геля. При удалении жидкости из геля в процессе термообработки, проводимой в условиях атмосферного давления или близкого к

нему, формируется ксерогель. Введение различных добавок на стадии приготовления золя обеспечивает изменение функциональных свойств синтезируемых материалов. Получение пленок и композитов с высокой удельной поверхностью используется для разработки тонкопленочных датчиков сорбционного типа и для фотокаталитического применения. Золь-гель метод используется для синтеза фотонных кристаллов, прозрачных проводящих покрытий и люминофоров. Золь-гель синтез легированных лантаноидами материалов в пористых матрицах обеспечивает их интенсивную люминесценцию. Однако, остаются недостаточно изученными возможности применения золь-гель метода для синтеза фотокаталитически активных в водных растворах пленочных пористых структур с размерами пор порядка 50 нм, что является основной задачей данной диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны методики приготовления экспериментальных образцов и методы исследования их свойств.

Для формирования пленок диоксида титана использовался классический и темплатный золь-гель синтез. Для классического золь-гель синтеза в качестве прекурсора использовался тетраэтоксититан $Ti(OC_2H_5)_4$, для темплатного – тетраизопропоксид титана с добавлением темплата – триблоксополимера оксидов этилена и пропилена $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ (Pluronic P123). Пленки ксерогелей диоксида титана формировали методами погружения и центрифугирования на различные материалы, включая пористый анодный оксид алюминия для исследования их фотокаталитической активности в водных растворах.

Для анализа фотолюминесценции были приготовлены золи из различных прекурсоров и растворные композиции, содержащие соли тербия. При подготовке золь-гелей оксида титана, содержащих стронций и тербий, использовали соответствующие азотнокислые или уксуснокислые соли. Золи с нитратами готовились с использованием тетраэтоксититана ($Ti(OC_2H_5)_4$) в качестве прекурсора, нитрата стронция пентагидрата ($Sr(NO_3)_2 \times 5H_2O$) и нитрата тербия пентагидрата ($Tb(NO_3)_3 \times 5H_2O$) в качестве легирующих добавок, в качестве растворителей использовали этиловый спирт и дистиллированную воду. Для приготовления золь-гелей с ацетатами в качестве прекурсора использовался изопропоксид титана ($Ti(OC_3H_7)_4$), легирующими добавками являлись ацетат стронция $Sr(CH_3COO)_2$ и ацетат тербия $Tb(CH_3COO)_3$. В качестве растворителей использовались уксусная кислота и монометиловый эфир этиленгликоля.

Для приготовления золь-гелей оксида алюминия в раствор ацетилацетона и изопропанола добавили изопропоксид алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ в молярном соотношении 1:2 с последующим перемешиванием в течение часа при комнатной температуре. Золь сохранял стабильность в течение одного месяца. Для введения легирующей примеси в состав золя добавлялась спирто-водная смесь нитрата

тербия из расчета 40 % Tb_2O_3 – 60 % Al_2O_3 , 50% Tb_2O_3 – 50 % Al_2O_3 или 60% Tb_2O_3 – 40 % Al_2O_3 (масс. %). Для формирования в порах люминофора, соответствующего составу алумонитриевого граната, был приготовлен спиртовой раствор азотнокислых солей иттрия $Y(NO_3)_3$, алюминия $Al(NO_3)_3$ и тербия $Tb(NO_3)_3$ с доведением кислотности раствора до $pH = 2$ разбавленной азотной кислотой. Концентрация тербия в растворе изменялась в соответствии с содержанием тербия в композите по отношению к алюминию и иттрию от 0,4 до 4,1 моль. %. Описанный раствор солей остается стабильным в течение года и не демонстрирует опалесценцию, гелирование или выпадение осадка.

Для приготовления золя виллемита на начальной стадии требуемые количества нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$, ацетата марганца $(CH_3COO)_2Mn$ и мочевины (NH_2CONH_2) растворяли в этиловом спирте, после чего в полученный раствор добавили необходимое количество тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$.

Для синтеза пленочных структур пористого анодного оксида алюминия в диссертационной работе использовались пленки алюминия толщиной 3–5 мкм, полученные электронно-лучевым распылением на кремниевые пластины с подслоем тантала толщиной 20 нм, и алюминиевая фольга марки А99 и А5 (содержание алюминия 99,99 % и 99,5 % соответственно). Перед анодированием алюминиевая фольга после обезжиривания в растворе на основе бихромата калия (3 %) и серной кислоты (80 %), промывки и сушки полировалась электрохимически в смеси этанола и $HClO_4$ (5:1) при $T \leq 15^\circ C$ и плотности тока 300 mA/cm^2 до зеркальной поверхности.

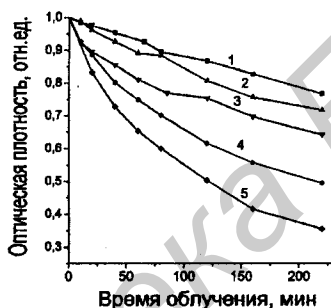
Анодирование проводилось в одну и две стадии в электролитической ячейке объемом 0,3 и 1 л при непрерывном перемешивании электролита анодирования. Анодирование проводилось в водных растворах электролитов с содержанием 4–10 % ортофосфорной кислоты и напряжении 80 – 150 В; 2–20 % серной кислоты и напряжении 10 – 30 В; 0,04 – 5 моль/л щавелевой кислоты и напряжении 40 – 100 В; 0,5 – 0,8 моль/л винной кислоты и напряжении 100 –120 В; 15 % сульфосалициловой кислоты и напряжении 35 В.

Для анализа люминесценции при различных условиях возбуждения оптическим и рентгеновским излучением и фотокаталитической активности из сформированных золь и растворных композиций формировались твердотельные нанотекстурированные материалы на мембранах и пленках пористого анодного оксида алюминия различной морфологии, а также для сравнения результатов анализа – на гладких нетекстурированных подложках монокристаллического кремния и стекла.

В третьей главе приведены результаты исследования фотокаталитической активности ксерогелей диоксида титана, сформированных на различных подложках из нескольких золь. Фотокаталитическую активность наблюдали в отношении органических красителей (родамин В) и антибиотиков (тетрациклина гидрохлорид) в водных растворах при облучении ультрафиолетовым излучением. Фотокаталитическая активность структуры

ксерогель/подложка оценивалась по изменению оптической плотности растворов при облучении.

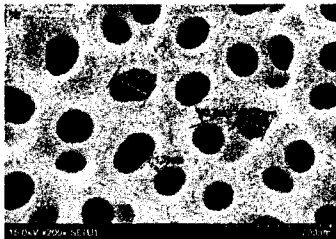
Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 1, получены при анализе изменения оптической плотности на длине волны поглощения красителя 550 нм, пробы водных растворов отбирались каждые 20 мин. Очевидно, что пленки ксерогеля диоксида титана, сформированные на стеклянной подложке и на мембране пористого анодного оксида алюминия, обладают незначительной фотокаталитической активностью. Значительный уровень деградации молекул красителя 50 – 65 % наблюдался для ксерогелей диоксида титана, сформированных на наноструктурированном алюминии и пористом анодном оксиде алюминия.



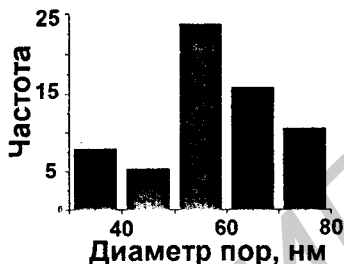
1 – стекло; 2 – мембрана пористого анодного оксида алюминия; 3 – алюминиевая фольга; 4 – нанотекстурированный алюминий; 5 – пористый анодный оксид алюминия толщиной 1,5 мкм на кремнии

Рисунок 1 – Изменение концентрации красителя родамина В, измеренное для длины волны в максимуме поглощения 550 нм, полученное для ксерогеля диоксида титана на различных подложках

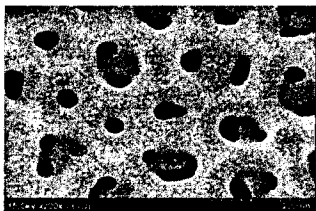
Установлено, что существенным фактором фотокаталитической активности пленочных структур, содержащих ксерогели, является морфология нанотекстурированного диоксида титана, определяемая морфологией подложки. Фотографии и диаграммы распределения внешнего размера пор, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) для пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) различной морфологии, приведены на рисунке 2.



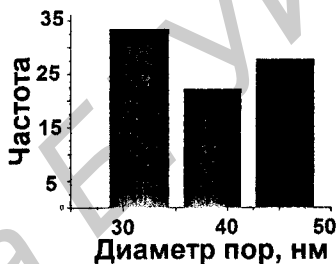
Толщина слоя TiO_2 на стенках пор 10–30 нм



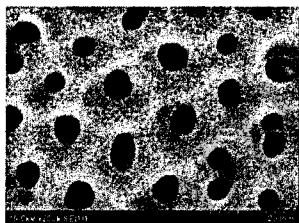
а



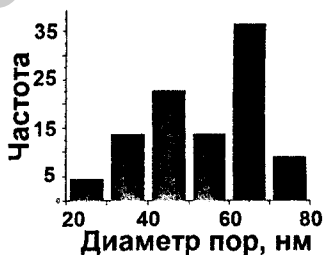
Толщина слоя TiO_2 на стенках пор 50 – 90 нм



б



Толщина слоя TiO_2 на стенках пор 10 – 60 нм



в

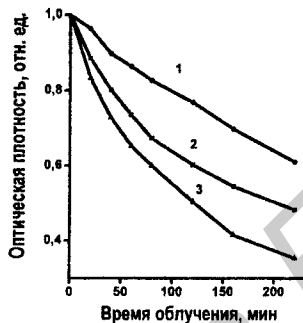
а – толщина ПАОА 40 мкм; б – толщина ПАОА 3 мкм; в – толщина ПАОА 1,5 мкм Подписи под изображениями указывают толщину слоя диоксида титана на стенках поры, взятых из сравнения РЭМ-снимков пористого анодного оксида алюминия до и после осаждения ксерогеля двуокиси титана

Рисунок 2 – Микроизображения (слева) и распределение внешнего размера пор (справа), полученные после формирования ксерогеля диоксида титана на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 1,5 – 40 мкм

Наиболее высокой фотокаталитической активностью в водных растворах обладают структуры ксерогель диоксида титана/пористый анодный оксид алюминия, имеющие на поверхности значительный процент пор диаметром 30–50 нм. Наличие

фазы анатаза в сформированных структурах было подтверждено методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света.

Результаты изменения интенсивности пропускания в присутствии катализатора в виде структуры ксерогель диоксида титана/пористый анодный оксид алюминия (рисунок 3) показывают, что наиболее эффективно деструкция красителя происходит при сравнительно малых толщинах (ПАОА) - 1,5 мкм (рисунок 3, кривая 3) и 3 мкм (рисунок 3, кривая 2).



1 – толщина мембраны ПАОА 40 мкм; 2 – толщина пленки ПАОА 3 мкм; 3 – толщина пленки ПАОА 1,5 мкм

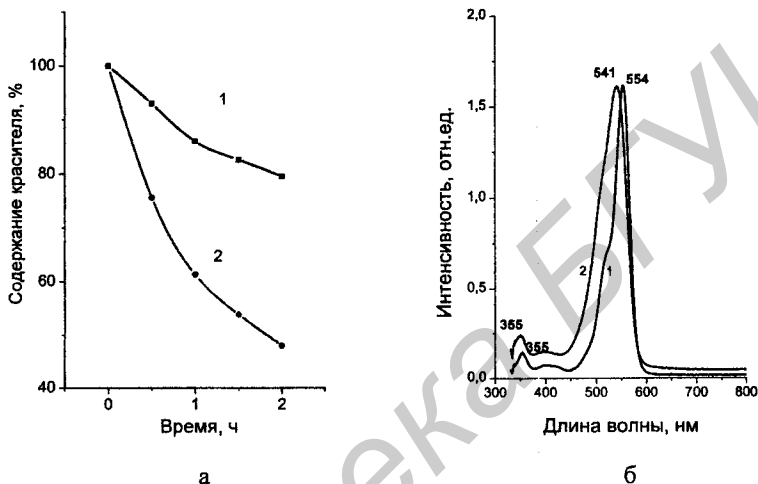
Рисунок 3 – Изменение оптической плотности водного раствора, содержащего родамин В, измеренное для длины волны в максимуме поглощения 550 нм, полученное для ксерогеля диоксида титана на ПАОА различной толщины

По данным РЭМ-анализа при формировании диоксида титана на мембране пористого анодного оксида алюминия ксерогель частично закрывает каналы пор, образуя на поверхности сплошную пленку ксерогеля, что объясняет сравнительно низкую фотокаталитическую активность такой структуры, сравнимую с ксерогелем на гладкой подложке, в водной среде (рисунок 4).



Рисунок 4 – РЭМ-изображение скола образца мембраны ПАОА с пленкой ксерогеля диоксида титана, сформированной методом погружения

Для ксерогелей диоксида титана, сформированных на пористом анодном оксиде алюминия, полученном анодированием алюминиевой фольги марки А5, также наблюдается фотокаталитическая активность при разложении органических красителей в водных растворах (рисунок 5). После формирования центрифугированием пяти слоев ксерогеля образцы сохраняют мезопористую текстуру (рисунок 6).



а – кривые фотокаталитической деструкции красителя; б – спектр поглощения раствора красителя – исходный 1 и после 2-часового облучения 2

Рисунок 5 – Родамин С на образцах ПАОА с одним 1 и пятью 2 слоями диоксида титана

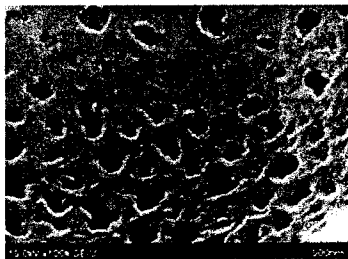


Рисунок 6 – РЭМ-изображение ПАОА, полученного из алюминия марки А5, со сформированной пятислойной пленкой диоксида титана

Результаты изменения оптической плотности раствора органического красителя свидетельствуют о том, что скорость фоторазложения красителя коррелирует с толщиной пористого анодного оксида алюминия, который в свою очередь определяет толщину активного слоя диоксида титана, облучаемого в водном растворе. Исходя из полученных данных для пористого анодного оксида алюминия различной толщины и полученной морфологии нанотекстурированного диоксида титана можно заключить, что большее количество красителя разлагается на сравнительно тонкой пленке анодного оксида алюминия.

Ксерогели диоксида титана, полученные методом темплатного синтеза, проявляют фотокаталитическую активность в отношении тетрациклина гидрохлорида в водных растворах при активации ультрафиолетовым излучением. Тетрациклин является достаточно распространенным антибиотиком, и технология очистки воды от тетрациклина представляет значительный интерес. При формировании ксерогеля диоксида титана на различных подложках и анализе фотокаталитического разложения тетрациклина в водном растворе (рисунок 7) обнаружено, что наилучший результат показывают ксерогели диоксида титана в пористом анодном оксиде алюминия по сравнению с нанотекстурированным алюминием и алюминиевой фольгой. Регистрация осуществлялась через каждые 20 минут в отбираемых пробах.

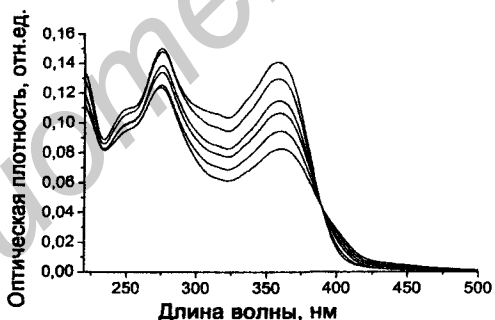
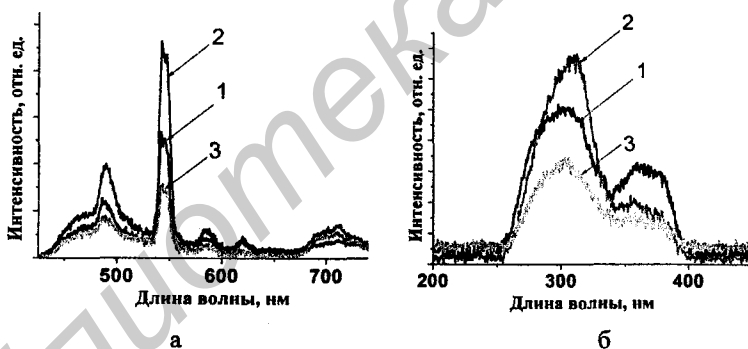


Рисунок 7 – Изменение оптической плотности раствора тетрациклина гидрохлорида в процессе фоторазложения на мезопористой пленке диоксида титана, сформированной на пористом анодном оксиде алюминия

В четвертой главе приведены результаты люминесценции ксерогелей оксида алюминия, легированного тербием, виллемита, легированного марганцем, алюмоиттриевых композитов, легированных тербием. Данные соединения являются радиационно стойкими. Ксерогели формировали в пористом анодном оксиде алюминия, так как согласно полученным ранее

данным матрица пористого анодного оксида алюминия усиливает интенсивность люминесценции за счет многократного рассеяния возбуждающего излучения и анизотропии плотности фотонных состояний с максимумом вдоль каналов пор анодного оксида алюминия.

Для ксерогелей оксида алюминия и диоксида титана, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия, обнаружена интенсивная фотолюминесценция тербия. Спектры фотолюминесценции для образцов пористого анодного оксида алюминия на кремнии с пленкой ксерогеля $Tb_2O_3-Al_2O_3$ с различной концентрацией тербия (масс.%) приведены на рисунке 8, а. Наблюдаемые четкие полосы соответствуют оптическим переходам трехвалентных ионов тербия $^5D_4-^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) 490 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 542 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 628 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Наибольшая интенсивность фотолюминесценции достигается для ксерогеля состава 50 % $Tb_2O_3 - 50\%Al_2O_3$, увеличение концентрации тербия вызывает концентрационное тушение люминесценции. Оптимальная длина волны возбуждения люминесценции на 542 нм находится в области 290 – 300 нм (рисунок 8, б).



1 – пленка состава 40 % $Tb_2O_3 - 60 \% Al_2O_3$; 2 – пленка состава 50 % $Tb_2O_3 - 50 \% Al_2O_3$; 3 – пленка состава 60 % $Tb_2O_3 - 40 \% Al_2O_3$
 а – спектры фотолюминесценции; б – спектры возбуждения люминесценции

Рисунок 8 – Люминесценция содержащих тербий образцов ПАОА на кремнии с пленкой ксерогеля $Tb_2O_3-Al_2O_3$ с различной концентрацией тербия (масс.%)

Образцы пористого анодного оксида алюминия с различным диаметром пор, содержащие алюмоиттриевые композиты, легированные тербием, проявляют фотолюминесценцию, характерную для трехвалентных ионов тербия, содержащихся в композите, а также люминесценцию, возбуждаемую рентгеновским излучением

(радиоломинесценцию), рисунок 9. Для возбуждения радиоломинесценции использовался источник излучения Cu K α с энергией 8,86 кэВ.

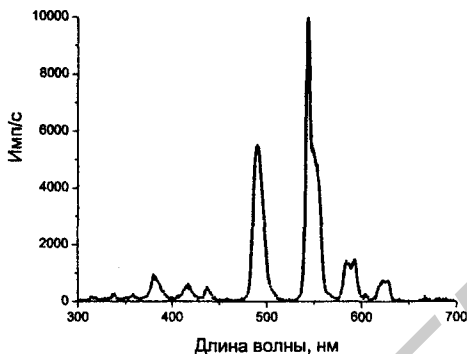


Рисунок 9 – Спектр радиоломинесценции структуры: YAlO₃:Tb³⁺/ пористый анодный оксид алюминия при комнатной температуре

По данным растровой электронной микроскопии нанесение одного слоя алюмоиттриевого композита на пористый анодный оксид алюминия с диаметром пор 200 нм сохраняет каналы пор открытыми (рисунок 10).

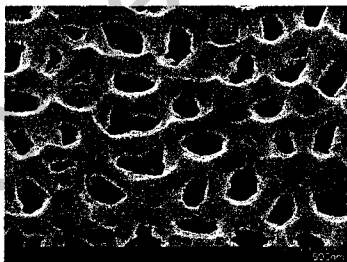
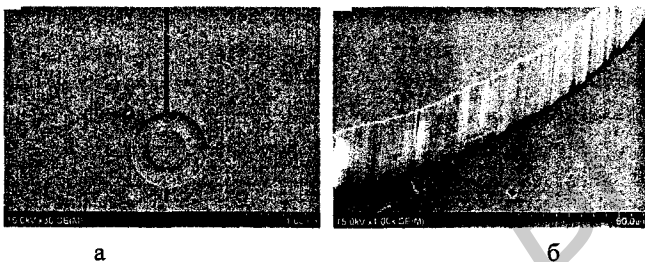


Рисунок 10 – РЭМ-изображение пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной на монокристаллическом кремнии, после нанесения одного слоя алюмоиттриевого композита и отжига при температуре 1000 °C

Методом РЭМ исследована морфология структур пористого анодного оксида алюминия с различным размером пор после формирования ксерогеля диоксида титана, фотолитографии и анизотропного травления.

Установлено, что при использовании пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор менее 50 нм фотолитографическое формирование топологического рисунка пленок пористого анодного оксида алюминия с использованием в

качестве нивелирующего маскирующего покрытия пор пленки ксерогеля диоксида титана позволяет отказаться от маскирующего покрытия, создаваемого вакуумным нанесением пленки металла и исключить нежелательное попадание фоторезиста и металла в поры диаметром не более 50 нм. С использованием ксерогеля диоксида титана для заполнения пор анодного оксида алюминия были получены микроструктурированные пленки толщиной 20–50 мкм, содержащие элементы волновода, – канавку травления и микроцилиндр (рисунок 11).



а – волноводная структура и микродиск; б – вертикальная стенка канавки травления
Рисунок 11 – Изображения пленочных структур ксерогель диоксида титана/пористый анодный оксид алюминия толщиной 20–50 мкм

В приложениях к диссертации приведены акты внедрения результатов диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Пленки диоксида титана, сформированные золь-гель методом с использованием как погружения, так и центрифугирования, демонстрируют фотокаталитическую активность в водных растворах, что проявляется по уменьшению поглощения растворов, содержащих родамин и тетрациклин, при облучении ультрафиолетовым излучением. Фотокаталитическая активность зависит от типа подложки, используемой для синтеза ксерогеля диоксида титана, и покрывающего подложку слоя, возрастая в последовательности: 1) стекло, 2) мембрана пористого анодного оксида алюминия, 3) алюминиевая фольга, 4) нанотекстурированный алюминий, 5) пористый анодный оксид алюминия на кремнии или алюминии [3, 5–9, 13, 14].

2. Структуры ксерогель диоксида титана/пористый анодный оксид алюминия/алюминий, сформированные методом центрифугирования с последующей термообработкой, имеющие пористую структуру с размером пор

100 – 120 нм, после формирования пленки ксерогеля демонстрируют сравнительно высокую фотокаталитическую активность в водных растворах роданина как при использовании для анодирования алюминия марки А99, так и менее дорогостоящего алюминия марки А95 [3, 6, 8, 9].

3. Многократное нанесение растворной композиции, содержащей спирто-водные растворы нитратов алюминия, иттрия и тербия, на структуру пористый анодный оксид алюминия/кремний и последующая высокотемпературная термообработка обеспечивают формирование легированного тербием алюмоиттриевого перовскита $YAlO_3$, демонстрирующего интенсивную люминесценцию тербия как при возбуждении ультрафиолетовым, так и рентгеновским излучением с характерными для уровней трехвалентного тербия полосами люминесценции в синем и зеленом спектральном диапазоне с наиболее интенсивной полосой люминесценции 545 нм, соответствующей оптическому переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ трехвалентного тербия [1, 10, 11].

4. Ксерогели оксида алюминия, легированные тербием, с содержанием оксида тербия 40 – 60 мас. % и ксерогели оксида титана, легированные стронцием и тербием, синтезированные в пористом анодном оксиде алюминия, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию тербия с максимальной интенсивностью для концентрации оксида тербия 50 мас.% [1, 2].

5. Сочетание методов электрохимического анодирования, золь-гель синтеза и фотолитографии позволяет формировать пленочные структуры композит/пористый анодный оксид алюминия в соответствии с рисунком фотошаблона без металлической маски при использовании пористого анодного оксида алюминия с размером пор не более 50 нм [2, 4, 12].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Пленочные структуры, фотокаталитически активные в водной среде, могут быть сформированы на основе пленок пористого анодного оксида алюминия из зольей, содержащих титансодержащие прекурсоры, как при нанесении погружением, так и центрифугированием с последующей термообработкой. При этом для использования фотокаталитической очистки воды можно рекомендовать структуры, формируемые не только при анодировании алюминия марки А99, но и менее дорогостоящего алюминия А5, а также сравнительно тонкие пленки анодного оксида алюминия толщиной 1,5 мкм с первоначальным размером пор 100–120 нм.

2. Предложенная лабораторная технология формирования легированной тербием пленочной структуры алюмоиттриевый композит/пористый анодный оксид алюминия/кремний может быть использована при разработке технологии

изготовления пленочных конверторов рентгеновского излучения и люминесцентных изображений на алюминии.

3. Предложенная лабораторная технология формирования с использованием фотолитографии в соответствии с рисунком фотошаблона пленочных структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия может быть использована при разработке технологии изготовления планарных элементов оптоэлектроники на алюминии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Люминесценция и спектроскопия возбуждения в структурах на основе пористого анодного оксида алюминия / И.А. Николаенко, Т.И. Ореховская, Л.С. Степанова, М.В. Руденко, К.В. Артемьева, А.М. Ашариф, Н.В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2011. – № 3(57). – С. 92–97.

2. Люминесценция пленок оксида алюминия и перспективы их использования в планарных микроструктурах нанофотоники / Л.С. Хорошко, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, А.С. Кочев, А.М. Ашариф, Б.С. Колосницын, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый // Доклады БГУИР. – 2012. – Т. 67, № 5. – С. 16–20.

3. Influence of Support Nature on Photocatalytic Activity of TiO_2 Film / O. Linnik, N. Smirnova, M. Zhukovskiy, T. Orekhovskaya, A. Asharif, V. Borisenko, N. Gaponenko // Adv. Sci. Eng. Med. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 371–376.

4. Фотолитография на пленочных структурах ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, сформированных в различных электролитах / Л.С. Хорошко, А.М. Ашариф, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, В.А. Сокол, Б.С. Колосницын, Н.В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2014. – № 3(81). – С. 101–105.

Статьи в сборниках трудов и материалах международных конференций

5. Фотокаталитическая активность структур, содержащих мезопористый ксерогель оксида титана / О.П. Линник, М.А. Жуковский, Н.П. Смирнова, Т.И. Ореховская, И.А. Николаенко, А.М. Ашариф, Н.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии («СтиМиСо-2011»): материалы 21-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 12–16 сентября 2011 г. / Wb. – Севастополь, 2012. – Т. 2, С. 733–734.

6. Фотокаталитическое разложение красителя «Родамин С» на поверхности диоксида титана, осажденного на пористый оксид алюминия / Е.Н. Крутько, А.И. Кулак, Л.С. Хорошко, И.А. Николаенко, А.М. Ашариф, Н.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко, А. Подгубельский // Доклады БГУИР. – 2014. – № 3(81). – С. 106–110.

микроструктурные полупроводники: сб. трудов VIII Междунар. конф., Санкт-Петербург, 2–5 июля 2012 г. / СПб, изд-во Политехнического университета, 2012. – С. 311–312.

7. Influence of the morphology of porous anodic alumina films on photocatalytic activity of titania sol-gel derived inside them / M. Zhukovskiy, O. Linnik, N. Smirnova, L. Khoroshko, A. Asharif, N. Gaponenko // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: proceedings of the International conference «Nanomeeting-2013»: Minsk, Belarus, May 28–31, 2013 / World Scientific; ed. by V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2013. – P. 506–508.

8. Photocatalytic decomposition of an organic dye by nanostructured titania deposited into porous anodic alumina / L. Khoroshko, I. Nikolaenko, A. Asharif, N. Gaponenko, E. Krutko, A. Kulak // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: proceedings of the international conference «Nanomeeting-2013»: Minsk, Belarus, May 28–31, 2013 / World Scientific; ed. by V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2013. – P. 503–505.

9. Photocatalytic activity of film structures comprising titania xerogel in porous anodic alumina / O. Linnik, M. Zhukovskiy, N. Smirnova, E. Krutko, A. Kulak, N. Gaponenko, A. Asharif, L. Khoroshko, M. Meledina, T. Orekhovskaya, V. Borisenko // The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition: proceedings of the PPM'2013: Çeşme, Izmir, Turkey, September 3–6, 2013 / Üç Adım Printing House; ed. by S. Kilik Ozdemir [et al.]. – Izmir, 2013. – P. 366–370.

10. Enhanced photo- and under X-ray luminescence from xerogels embedded in mesoporous anodic alumina / N. Gaponenko, V. Kortov, V. Pustovarov, L. Khoroshko, M. Rudenko, A. Asharif, I. Molchan, G. Tompson, A. Podhorodecki, J. Misevich, S. Prislopskii // The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition: proceedings of the PPM'2013: Çeşme, Izmir, Turkey, September 3–6, 2013 / Üç Adım Printing House; ed. by S. Kilik Ozdemir [et al.]. – Izmir, 2013. – P. 656–658.

11. Рентгенолюминесценция тербия в композите YAlO_3 , осажденном в пористый анодный оксид алюминия / Н.В. Гапоненко, В.С. Кортов, В.А. Пустоваров, Л.С. Хорошко, А.М. Ашариф, И.С. Молчан, Дж.Е. Томпсон, А. Подгородецки, Г. Затруб, Я. Мисевич // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии («CriMiCo-2012»): материалы 23-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 8–13 сентября 2013 г. / Wb. – Севастополь, 2013. – Т. 2, С. 857–858.

12. Микроструктурированные пленки пористого анодного оксида алюминия для применения в оптоэлектронике и фотокатализе / Л.С. Хорошко, А.М. Ашариф, М.В. Меледина, Т.И. Ореховская, В.А. Сокол, Н.В. Гапоненко // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ-БГУИР : материалы конф. В 2 ч. Ч. 2,

Минск, 18–19 марта 2014 г. / редкол. : А.Н. Осипов [и др.]. – Минск : БГУИР, 2014. – С. 28–29.

13. Фотокаталитическое разложение тетрациклина гидрохлорида в присутствии структур Al/TiO_2 И $\text{Al/TiO}_2:\text{Au}$ / О.П. Линник, М.А. Жуковский, Г.Н. Старух, Н.П. Смирнова, Н.В. Гапоненко, А.М. Ашариф, Т.И. Ореховская // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ–БГУИР : материалы конф. В 2 ч. Ч. 2, Минск, 18–19 марта 2014 г. / редкол. : А.Н. Осипов [и др.]. – Минск : БГУИР, 2014. – С. 44–45.

Тезисы докладов

14. Photocatalytic activity of titania films generated on porous anodic alumina / O.P. Linnik, N.P. Smirnova, M.A. Zhukovskiy, T.I. Orekhovskaya, A.M. Asharif, V.E. Borisenko, N.V. Gaponenko // XIII Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application: proceedings of the conference, September 11–24, 2012, Puszshawodica (Kyiv), Ukraine. – Kyiv, 2012. – P. 73.



РЭЗІЮМЭ

Ашарыф Ахмед Масуд

ПЛЁНАЧНЫЯ СТРУКТУРЫ З НАНАПОРЫСТАГА АНОДНАГА АКСІДУ АЛЮМІНІЮ, ЯКІЯ ЎТРЫМЛІВАЮЦЬ ДЫАКСІД ТЫТАНУ І АЛЮМАІТРЬЕВЫЯ ПЕРАЎСКІТЫ, СІНТЭЗАВАНЫЯ З РАСТВОРНЫХ КАМПАЗІЦЫЙ

Ключавыя словы: золь-гель сінтэз, ксерагель, фотакаталіз, люмінесценцыя, порысты анодны аксід алюмінію.

Мэта дысертацыйнай працы – устанавленне фізіка-хімічных заканамернасцей фарміравання нанаструктураваных плёнак дыаксиду тытану з разнастайных золяў на порыстым анодным аксідзе алюмінію з наапамернымі парамі і іх фотакаталітычнай актыўнасці, кампазітных нанаструктур на аснове ксерагеляў у порыстым анодным аксідзе алюмінію і алюмаітравых кампазітаў, атрыманых асаджэннем з солевых раствораў, аналіз іх марфалогіі і люмінесценцыі.

Эксперыментальныя даследаванні праводзіліся метадамі растравай электроннай мікраскапіі, рэнтгенаўскага дыфракцыйнага аналізу, камбінацыйнага рассеяння, люмінесценцыі пры ўзбуджэнні ў аптычным і рэнтгенаўскім дыяпазоне.

Распрацавана метадыка сінтэзу золь-гель метадам плёнак дыаксиду тытану с выкарыстаннем тэтраэтаксітытану $Ti(OC_2H_5)_4$ і тэтраізапрокітытану $Ti(OC_3H_7)_4$ на порыстым анодным аксідзе алюмінію рознай тоўшчыні, якія захоўваюць наапамерныя поры парадку 50 – 100 нм, і даследавана фотакаталітычная актыўнасць сінтэзаваных структур у водных растворах фарбавальнікаў радаміну і антыбіётыку – тэтрацыкліну. Структуры ксерагель дыаксиду тытану/порысты анодны аксід алюмінію забяспечваюць фотакаталітычную ачыстку вады ад арганічных забруджанняў з павялічанай на 20-100 % эфектыўнасцю ў параўнанні з плёнкамі на гладкіх падложках.

Выкарыстанне электрахімічнага анадзіравання, якое фарміруе порысты анодны аксід алюмінію з памерам пор не больш за 50 нм, золь-гель сінтэзу і фоталітаграфіі дазваляе фарміраваць плёначныя структуры ксерагель дыаксиду тытану/порысты анодны аксід алюмінію ў адпаведнасці з малюнкам фоташаблону без металічнай маскі.

Легіраваныя тэрбіем алюмаітравыя кампазіты, сфарміраваныя са спіртаводных раствораў у порыстым анодным аксідзе алюмінію, дэманструюць інтэнсіўную люмінесценцыю тэрбію як пры ўзбуджэнні ультрафіялетавым, так і рэнтгенаўскім выпраменьваннем.

Галіна прымянення вынікаў: фізіка і тэхналогія тонкіх плёнак, матэрыялазнаўства, экалагічны фотакаталіз.

РЕЗЮМЕ

Ашариф Ахмед Масуд

ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИД ТИТАНА И АЛЮМОИТТРИЕВЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ РАСТВОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: золь-гель синтез, ксерогель, фотокатализ, люминесценция, пористый анодный оксид алюминия

Цель диссертационной работы – установление физико-химических закономерностей формирования наноструктурированных пленок диоксида титана из различных золь-гелей на пористом анодном оксиде алюминия с наноразмерными порами и их фотокаталитической активности, композитных наноструктур на основе ксерогелей в пористом анодном оксиде алюминия и алюмоиттриевых композитов, полученных осаждением из растворов солей, анализ их морфологии и люминесценции.

Экспериментальные исследования проводились методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, комбинационного рассеяния, люминесценции при возбуждении в оптическом и рентгеновском диапазоне.

Разработана методика синтеза золь-гель методом пленок диоксида титана с использованием тетраэтоксититана $Ti(OC_2H_5)_4$ и тетраизопрроксититана $Ti(OC_3H_7)_4$ на пористом анодном оксиде алюминия различной толщины, сохраняющих наноразмерные поры порядка 50 – 100 нм, и исследована фотокаталитическая активность синтезированных структур в водных растворах красителей родамина и антибиотика – тетрациклина. Структуры ксерогель диоксида титана/пористый анодный оксид алюминия обеспечивают фотокаталитическую очистку воды от органических загрязнений с увеличенной на 20 – 100 % эффективностью по сравнению с пленками на гладких подложках.

Использование электрохимического анодирования, формирующего пористый анодный оксид алюминия с размером пор не более 50 нм, золь-гель синтеза и фотолиграфии позволяет формировать пленочные структуры ксерогель оксида титана/пористый анодный оксид алюминия в соответствии с рисунком фотошаблона без металлической маски.

Легированные тербием алюмоиттриевые композиты, сформированные из спирто-водных растворов в пористом анодном оксиде алюминия, демонстрируют интенсивную люминесценцию тербия как при возбуждении ультрафиолетовым, так и рентгеновским излучением.

Область применения результатов: физика и технология тонких пленок, материаловедение, экологический фотокатализ.

SUMMARY

Asharif Ahmed Masud

FILM STRUCTURES FROM NANOPOROUS ANODIC ALUMINA CONTAINING TITANIA AND YTTRIUM ALUMINA PEROVSKITES, SYNTHESIZED FROM SOLUBLE COMPOSITIONS

Key words: sol-gel synthesis, xerogel, photocatalyses, luminescence, porous anodic alumina.

The aim of the work: to determine the physical-chemical peculiarities of fabrication of the nanotextured films of titania dioxide from various sols on porous anodic alumina with nanosize pores and their photocatalytic activity, as well as the peculiarities of fabrication the composed nanostructures on the basis of xerogels in porous anodic alumina and yttrium alumina composites deposited from the solution of salts, analyses of their morphology and luminescence.

The experimental research was performed with the methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analyses, Raman scattering, luminescence with excitation in optical and X-ray range.

The method of sol-gel synthesis of the titania films with the use of tetraethylorthotitanate $Ti(OC_2H_5)_4$ and titanium tetraisopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$ on porous anodic alumina of various thickness with the retaining nanosize pores of 50 – 100 nm was developed. The photocatalytic activity of the synthesized structures in the aqueous solutions of dye rhodamine and antibiotic tetracycline was investigated. The structures of titania xerogel/porous anodic alumina provide photocatalytic purification of water from the organic pollutions with 20 – 100 % enhanced efficiency as compared with the films on flat substrates.

The use of electrochemical anodizing for fabrication of the porous anodic alumina with the pore size not exceeding 50 nm, sol-gel synthesis and photolithography allow for fabrication of the film structures of titania xerogel/porous anodic alumina in accordance with the photomask pattern without a metal mask.

Terbium doped yttrium alumina composites fabricated from aqueous and alcohol solutions in porous anodic alumina reveal intensive terbium luminescence under excitation either with ultraviolet or X-ray irradiation.

Field of application of the results: physics and technology of thin films, material science, ecological photocatalysis.

Научное издание

Ашариф Ахмед Масуд

**ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИД ТИТАНА
И АЛЮМОИТТРИЕВЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ
ИЗ РАСТВОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Подписано в печать 15.10.2014.	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 397.

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.

2200013, Минск, П. Бровки, 6