

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

УДК 546.62; 544.65

Лушпа  
Никита Васильевич

Термостойкие наноструктурированные матрицы из анодного оксида  
алюминия

**АВТОРЕФЕРАТ**

магистерской диссертации на соискание степени  
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы  
в электронике»

Научный руководитель  
Чернякова Е.В.  
канд. физ.-мат. наук, доцент

Минск 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к созданию наноразмерных материалов является прямым следствием современной тенденции к миниатюризации микро- и нанoeлектронных устройств. Упорядоченные структуры, такие как наноточки, нанопоры, нанотрубки и массивы нанонитей представляют большой практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электрических, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и для создания на их основе приборов с улучшенными техническими характеристиками. Эффективным и технологически простым методом получения самоорганизованных наноструктурированных материалов с периодическим расположением нанопор на макроскопических поверхностях является электрохимический процесс анодирования. Простая технология анодирования известна относительно давно, но в последнее время она стала активно улучшаться с целью применения процесса анодирования для получения пористых матриц с заданной морфологией и физико-химическими свойствами. Пористые матрицы анодного оксида могут быть получены на таких материалах, как кремний, фосфид индия, титан, ниобий, тантал, олово и др. Наиболее перспективным металлом для создания нанопористых матриц оксида алюминия является алюминий. Матрицы анодного оксида алюминия обладают уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структурой, высокой механической прочностью, особыми диэлектрическими и оптическими свойствами. За счет изменения условий анодирования возможно получение матриц анодного оксида алюминия с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик. Пористый анодный оксид алюминия может использоваться как матрица для создания наноразмерных структур и композитных материалов. Путем встраивания в поры оксида алюминия металлических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание материалов со специальными свойствами. Заполнение пор оксида алюминия диэлектрическими материалами позволяет получить матрицы с низкой диэлектрической проницаемостью. Применение таких материалов в качестве подложек интегральных микросхем позволяет значительно снизить емкостные связи между элементами и, за счет этого, существенно повысить быстродействие разрабатываемых приборов. В данной работе представлены результаты исследований термостойкости наноструктурированных матриц из анодного оксида алюминия.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## **Актуальность темы исследования**

В последние десятилетия область практического применения анодного оксида алюминия была значительно расширена, благодаря открытию режимов анодирования, приводящих к формированию плёнок анодного оксида алюминия с упорядоченной структурой каналов. Поры при этом имеют узкое распределение по размерам, преимущественно располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно исходной алюминиевой подложке. Пористый анодный оксид алюминия обладает высокой механической, термической и химической стабильностью, узким распределением пор по размерам, контролируемой пористостью и толщиной. Матрицы пористого анодного оксида алюминия перспективны для практического применения в качестве мембран для фильтрации и разделения в газовой и жидкой средах; матриц для синтеза одномерных наноструктур – нитей, трубок, лент и слоистых структур; шаблонов для создания супергидрофобных материалов; основы газовых сенсоров различных типов. Поэтому для расширения областей применения матриц пористого анодного оксида алюминия актуальной задачей является определение их термической стабильности и термических свойств.

## **Цель и задачи исследования**

**Целью** диссертации является исследование особенностей морфологии поверхности матриц нанопористого анодного оксида алюминия, влияния режимов анодирования на наноразмерную структуру и состав и установление закономерностей влияния отжига на микроструктуру, состав и термическую стабильность нанопористого анодного оксида алюминия.

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

- выявить достигнутый уровень научно-технического прогресса в формировании и практическом использовании термостойких матриц нанопористого анодного оксида алюминия;
- разработать методику статистического анализа поверхности матриц анодного оксида алюминия с наноразмерными порами;
- провести анализ термической устойчивости матриц нанопористого анодного оксида алюминия и определить их фазовый состав.

**Объектом** исследования является нанопористый анодный оксид алюминия.

**Предметом** исследований выступают такие характеристики, как микроструктура, состав и термическая стабильность нанопористого анодного

оксида алюминия.

**Область исследования.** Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

#### **Теоретическая и методологическая основа исследования**

В основу диссертации легла база данных СЭМ-исследований закономерностей роста и формирования микроструктуры анодных матриц, полученных в Центре 9.1 НИЧ БГУИР

Обработка статистических данных и визуализация процесса анализа проводилась с использованием ImageJ и OriginLab.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в установлении пределов термической стабильности матриц нанопористого анодного оксида алюминия и допустимой максимальной температуры высокотемпературной обработки.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Пористые матрицы анодного оксида алюминия полученные при 40 В в 0,3 М водном растворе щавелевой кислоты не претерпевают изменений и остаются стабильными при термической обработке в широком интервале температур вплоть до 1000 °С с диаметром пор 26 нм и межпористым расстоянием 100 нм.

**Теоретическая значимость** диссертации заключается в установлении фазовых превращений в анодном оксиде алюминия при его высокотемпературной обработке в температурном диапазоне 800 – 1400 °С.

**Практическая значимость** диссертации состоит в разработке рекомендаций по использованию матриц нанопористого анодного оксида алюминия для газоразделительных мембран и газовых сенсоров работающих в условиях повышенных температур.

#### **Апробация и внедрение результатов исследования**

Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были доложены на Nano-design, technology, computer simulations (NDTCS-17), Minsk, October 26–27, 2017; Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы международной научно-технической конференции, Минск, 28–30 ноября 2017 года; Актуальные вопросы физики и техники: Материалы VII Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апреля 2018 года; Материалы и структуры современной электроники: VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 октября 2018 года; BIG DATA Advanced Analytics, Minsk, Belarus, May 3 – 4, 2018; Advanced Properties and Processes in

Optoelectronic Materials and Systems, Vilnius, 10-12 October; 14. Chemnitzer Fachtagung Mikrosystemtechnik: collection of materials of international scientific and practical conference, Chemnitz, 23 - 24 October 2018; Радиотехника и электроника : материалы 54-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, 23 - 27 апреля 2018 г; Сотрудничество - катализатор инновационного роста: сборник материалов 4-го Белорусско-Прибалтийского форума, Минск, 31 мая – 1 июня 2018 г.

### **Публикации**

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в двенадцати опубликованных работах, в том числе три в журналах, входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК.

**Структура и объем работы.** Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 101 наименование. Общий объем диссертации – 73 страницы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** рассмотрено современное состояние развития и создания термостойких материалов для использования в высокотехнологичных устройствах, работающих при повышенных температурах, определены основные направления исследований, а также сформулирована актуальность темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** представлены ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, а также структура и объем диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору публикаций по теме диссертации, методам получения, структуре и области применения матриц нанопористого анодного оксида алюминия.

Во **второй главе** описаны методики проведения и исследования микроструктуры, состава и термической стабильности пористого оксида алюминия.

В **третьей главе** представлены результаты исследований микроструктуры и влияния режимов анодирования на морфологию матриц анодного оксида алюминия с наноразмерными порами.

**Четвертая глава** посвящена исследованию фазового состава и термической стабильности матриц нанопористого анодного оксида алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ научно технической литературы показывает, что наибольший коммерческий интерес представляют матрицы наноструктурированного анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку они обладают высоким показателем износостойкости и являются хорошими антикоррозионными и декоративными покрытиями, а также легко могут быть окрашены практически в любой цвет. Термическая стабильность имеет важное значение для применения наноструктурированных матриц анодного оксида алюминия в качестве катализаторов и элементов конструкции газовых сенсоров.

2. Предложен алгоритм обработки изображений с наноразмерными порами для наноструктур на основе  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  в программе ImageJ, позволяющий отделить дефекты на поверхности от развивающихся пор, с целью последующего анализа закономерностей анодного роста и выбора оптимальных режимов анодирования. Применение разработанного алгоритма позволило проводить статистическую обработку данных по диаметру пор исследуемых нанопористых матриц, определить экспериментальное распределение диаметра пор, а также построить графики для визуализации процесса анализа наноразмерных пор. Полученные результаты были использованы для определения диаметра пор матриц анодного оксида алюминия методом аппроксимации функцией Гаусса и анализа их термической стабильности.

3. Морфология пористых структур до и после отжига при различных температурах была исследована методом растровой сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура АОА остаётся не изменённой вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ . Поры сохраняют свою форму, размеры и упаковку в плоскости. Таким образом, первичная кристаллизация оксида алюминия из аморфной фазы в смесь  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  не оказывает значительного влияния на морфологию пористой структуры. Этот факт чрезвычайно важен при использовании пористых мембран в процессах газоразделения, а также в качестве основы газовых сенсоров. Спекание оксида происходит лишь после отжига при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Данная температура более чем в 2 раза превышает рабочий температурный диапазон сенсорных устройств с элементами нагрева. Спекание пор сопровождается кристаллизацией анодного оксида в фазу корунда. Таким образом, при температуре  $1400^\circ\text{C}$  происходит полная кристаллизация образца в наиболее термодинамически стабильную фазу. Спекание пористой структуры сказывается и на механических свойствах образцов: они становятся чрезвычайно хрупкими.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Исследование распространения тепла в плате из алюминия с нанопористым анодным оксидом алюминия тепловизионным методом / Х. Т. Динь [и др.] // Доклады БГУИР. – 2019.– № 1 (119). – С. 45–50.

2–А. Morphology investigation of nanoporous anodic alumina films with image analysis / N. V. Lushpa [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2019. – Vol. 41. – P. 74–77.

3–А. Цифровая обработка изображений наноразмерных элементов на наноструктурированной поверхности материалов с помощью программы ImageJ / Х. Т. Динь [и др.] // Доклады БГУИР. – 2019.– № 4 (122). – С. 79–83.

### Статьи в сборниках материалов научных конференций

4–А. Lushpa, N. Analysis and digital processing of SEM image of anodic alumina films with nanoporous structure / N. Lushpa, T. Dinh // Nano-design, technology, computer simulations (NDTCS-17), Minsk, October 26–27, 2017. – P. 185–188.

5–А. Морфологический анализ нанопористой структуры пленок анодного оксида алюминия с помощью цифровой обработки СЭМ изображений / Н. В. Лушпа [и др.] // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы международной научно-технической конференции, Минск, 28–30 ноября 2017 года. – С. 126–129.

6–А. Лушпа, Н. В. Обработка массивов данных с использованием программы цифровой обработки изображений для определения параметров микроструктуры нанопористых материалов / Н. В. Лушпа, Х. Т. Динь, Е. В. Чернякова // Актуальные вопросы физики и техники: Материалы VII Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апреля 2018 года. – С. 83–84.

7–А. Исследование распространения тепловых потоков в плате из алюминия с нанопористым оксидом алюминия с помощью тепловизионных измерений / И. А. Врублевский [и др.] // Материалы и структуры современной электроники: VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 октября. 2018 года. – С 290–293.

8–А. Using the imagej software for determining parameters of microstructure of nanoporous materials by the results of sem image processing / N. V. Lushpa and others // BIG DATA Advanced Analytics: collection of materials of the fourth international scientific and practical conference, Minsk, Belarus, May 3 – 4, 2018 / editorial board: M. Batura [etc.]. – Minsk, BSUIR, 2018. – P. 136 – 138.

9–А. Thermal and electrical characteristics of flat heaters made of aluminum with nanoporous anodic aluminum oxide and a resistive element of carbon filament / N. V. Lushpa and other // 14. Chemnitzer Fachtagung Mikrosystemtechnik: collection of materials of international scientific and practical conference, Chemnitz, 23 - 24 October 2018. – Chemnitz: TU Chemnitz, 2018. – P. 148 – 149.

10–А. Использование компьютерной обработки изображений для анализа снимков оптической когерентной томографии переднего отрезка глаза / Г. В. Вашкевич и др. // Сотрудничество - катализатор инновационного роста: сборник материалов 4-го Белорусско-Прибалтийского форума, Минск, 31 мая – 1 июня 2018 г. – Минск: БНТУ, 2018. – С. 84 – 85.

### **Тезисы докладов на научных конференциях**

11–А. Лушпа, Н. В. Определение параметров микроструктуры нанопористых материалов с помощью автоматизированной цифровой обработки СЭМ изображений / Н. В. Лушпа, Д. А. Мачерко // Радиотехника и электроника : материалы 54-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, 23 - 27 апреля 2018 г. / Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. - Минск, 2018. - С. 160.

12–А. Synthesis and Structure of Anodic Alumina/Carbon Composites / K. Chernyakova and other // Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems: book of abstracts, Vilnius, 10-12 October. – Vilnius: NFTMC, 2018. – P. 75.