

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной  
университет, 2021

## ТЕПЛОВИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМБРАН ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Н. Муратова

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»  
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5  
sokolovaeknik@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnp/2021.13.312

**Аннотация.** Изучение оптических свойств наноразмерных мембран пористого анодного оксида алюминия позволяет значительно расширить области применения данного материала. В работе представлены результаты тепловизионных исследований мембран пористого анодного оксида алюминия с различными структурными параметрами. Построены профили распределения температуры для мембран, полученных в различных электролитах на основе серной, щавелевой и ортофосфорной кислот. Установлено, что экранирование ИК излучения сильнее (примерно на 30%) проявляется у мембран с меньшим диаметром пор  $d_{pore}^s \approx 20$  нм по сравнению с мембранами, у которых  $d_{pore}^l \approx 200$  нм. Это связано с рассеиванием теплового излучения на неоднородностях структуры, которых значительно больше в мембранах пористого анодного оксида алюминия, полученных на серной кислоте. В качестве источников неоднородности выступают поры малого диаметра, недотравленные области и дефекты. Также, за счет повышенной активности серной кислоты по сравнению с другими используемыми кислотами большее количество анионов встраивается в структуру образца.

*Ключевые слова:* пористый оксид алюминия, мембраны, диаметр пор, оптические свойства, тепловизор, ИК излучение.

### 1. Введение

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) уже много лет находит все более широкое применение во многих областях науки и техники [1, 2], что сопровождается интенсивными исследованиями процессов формирования и его свойств. Уникальность ПАОА обусловлена процессами самоорганизованного роста упорядоченных наноразмерных пор и возможностью управления геометрическими размерами пор за счет выбора условий и режимов анодирования [3-5]. Для целого ряда применений в нанотехнологиях [1], например, в газовой сепарации частиц, нанофотонике, сенсорике [6, 7], солнечной энергетике [8-10] важную роль играет наноразмерный диаметр пор анодного оксида алюминия.

Особый интерес вызывают оптические свойства наноразмерных мембран ПАОА. В ранних работах [11-12] было показано, что такие мембраны являются оптически прозрачными в видимом диапазоне, но при этом экранируют тепловое излучение среднего инфракрасного (ИК) диапазона.

Для визуализации теплового изображения объектов обычно

используют два типа тепловизоров: охлаждаемые тепловизоры, работающие в коротковолновом диапазоне (3–5 мкм), и неохлаждаемые тепловизоры в средневолновом диапазоне (8–14 мкм). Для обнаружения и идентификации тепловых объектов, например, таких как человек, спектральная длина волны теплового излучения которого составляет 9,3 мкм, применяются неохлаждаемые тепловизоры.

## 2. Эксперимент

В данной работе тепловизионные исследования мембран проводились с помощью ручного тепловизора RGK TL-160 (температурный диапазон: –20...+350 °С). Он имеет два объектива: ИК и оптический, что позволяет получать фотографии образцов в ИК и оптическом диапазоне одновременно. Температурные показатели тепловизор RGK TL-160 выводит одновременно в трёх точках: в центре исследуемой области, в самой холодной и самой горячей точке. Максимальная и минимальная температура помечаются на экране специальными подвижными маркерами.

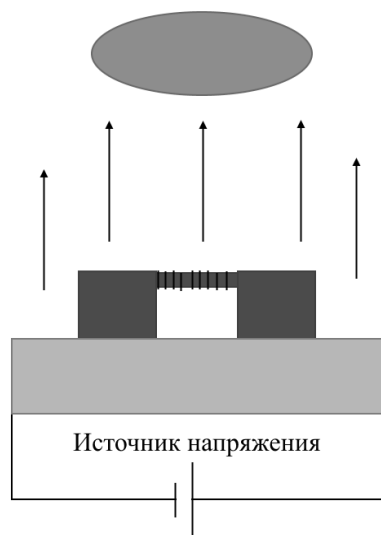


Рис. 1. Схема проведения тепловизионных исследований мембран ПАОА.

Для проведения исследований были изготовлены мембраны ПАОА в электролитах на основе различных кислот: щавелевой, фосфорной и серной. Полученные мембраны закреплялись в тефлоновом держателе для повышения прочности и термоизоляции. Образец располагался таким образом, чтобы мембрана была на некотором расстоянии (3–5 мм) от источника теплового излучения. Ниже приведена схема проведения тепловизионных исследований (см. рис. 1) и тепловизионное изображение, где роль источника тепла выполняет нагревательный элемент (см. рис 2).

Исследования проводились следующим образом. Над

нагревательным элементом на расстоянии 5 мм располагалась мембрана, закрепленная во фторопластовом кольцевом держателе (см. рис. 3).

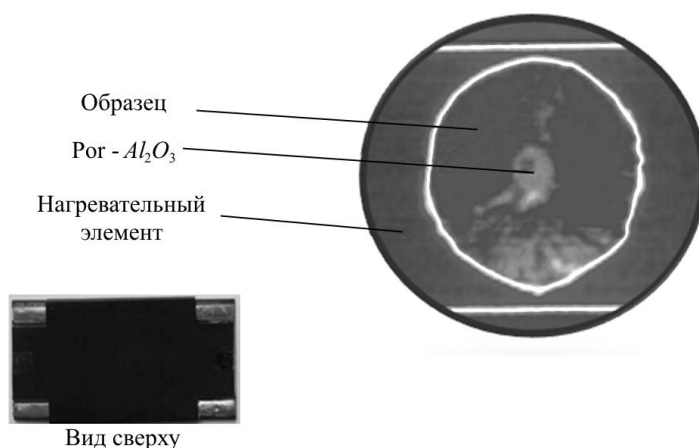


Рис. 2. Нагревательный элемент и тепловизионное изображение исследуемого образца.



Рис. 3. Фотография нагревательного элемента вместе с образцом.

При подаче напряжения 0,5–14 В на нагреватель, проводилась регистрация ИК излучения, проходящего сквозь мембрану. Измерения производились при температурах от 25 до 60 °С. Кроме того, проводилось сравнение пропускной способности мембран, полученных в электролитах на основе водных растворов серной, щавелевой и ортофосфорной кислот с добавлением глицерина. Выбор именно таких кислот обусловлен их химической активностью и, как следствие, возможностью получать мембраны с различным диаметром пор (от 20 до 200 нм соответственно).

### **3. Результаты и обсуждение**

В зависимости от используемого электролита, а, следовательно, и параметров пористой структуры, получившиеся мембраны с различной эффективностью экранируют ИК излучение. Результаты измерений, представленные на рис. 4, говорят о том, что мембраны с максимальным диаметром пор (200 нм), полученные в электролите на основе ортофосфорной кислоты, обладают более выраженной способностью экранировать тепловое излучение, чем другие мембраны. Это подтверждается соответствующими профилями распределения температуры, построенными для всех трех видов мембран.

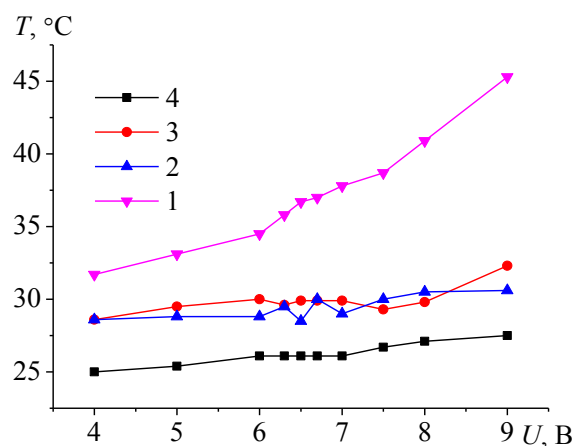


Рис. 4. График зависимости регистрируемой температуры подложки (1) и мембран, полученных на основе серной (2), щавелевой (3) и фосфорной (4) кислот.

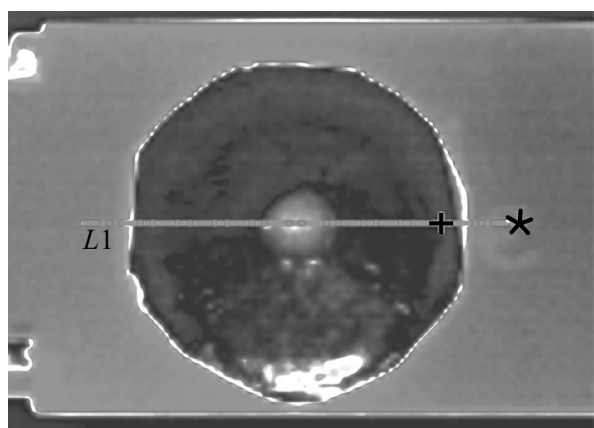


Рис. 5. Пример проведения линии для построения профиля распределения температуры.

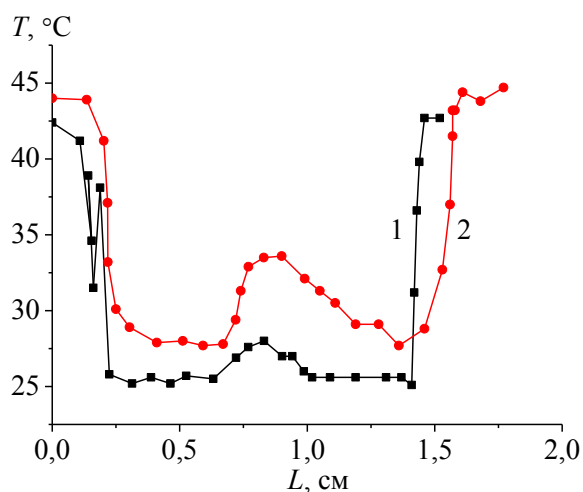


Рис. 6. Температурный профиль мембран ПАОА на основе фосфорной (кривая 1) и серной кислот (кривая 2).

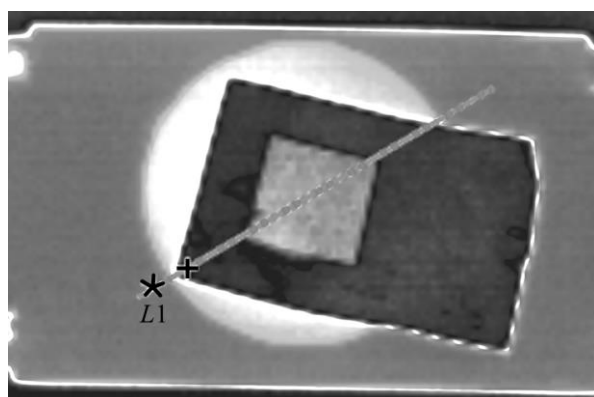


Рис. 7. Линия профиля для образца на щавелевой кислоте.

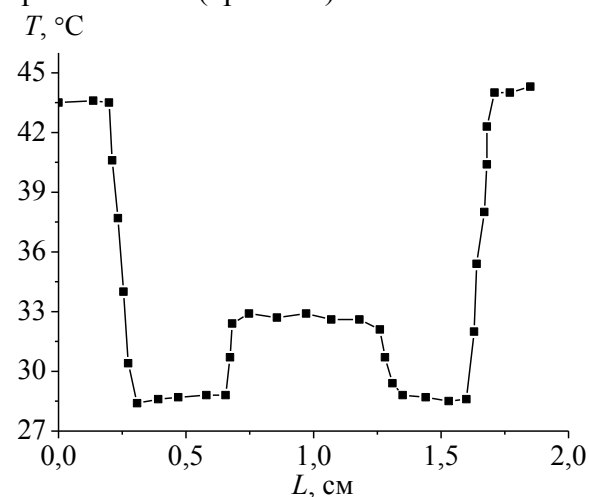


Рис. 8. Температурный профиль распределения температуры углеродсодержащей мембраны ПАОА на щавелевой кислоте.

Для того чтобы определить как ведут себя мембраны ПАОА при разных температурах нагрева источника, были построены профили распределения тепла для мембран различной геометрии при температурах, соответствующих тепловому излучению среднего ИК диапазона, в том числе излучению тела человека (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Профили распределения тепла для мембран различной геометрии при температурах нагрева источника  $T_h$ : 1 – 31,7 °С, 2 – 41,1 °С, 3 – 45 °С.

№	$H_2SO_4$ + 15% глицерина $d_{pore} \approx 20$ нм	$C_2H_4OH$ $d_{pore} \approx 40$ нм	$H_3PO_4$ + 10% глицерина $d_{pore} \approx 200$ нм
1			
2			
3			

Было замечено, что мембраны, полученные в электролите на основе ортофосфорной кислоты, в указанном температурном диапазоне имеют более стабильные результаты по сравнению с другими мембранами.

Для получения более полной картины в дальнейших исследованиях был расширен температурный диапазон измерений. Описание технологии получения образцов представлено в Таблице 2, а результаты представлены на рис. 9.

Представленные результаты тепловизионных исследований показали, что при температурах, соответствующих тепловому излучению

среднего ИК диапазона, близких к температуре человеческого тела, мембраны ПАОА обеспечивают эффективное экранирование. Данная эффективность напрямую зависит от диаметра пор.

Таблица 2. Технологические параметры формирования мембран ПАОА ( $U$  – напряжение анодирования,  $T$  – температура анодирования,  $t$  – время анодирования).

№ образца	Электролит	$U$ , В	$T$ , °С	$t$ , мин
1	$H_2SO_4$ + 15% глицерина	26	2	45
2	$H_2SO_4$ + 15% глицерина	20	4	107
3	$H_2SO_4$ + 15% глицерина	24	12	30
4	$H_3PO_4$ + 10% глицерина	120	10	40
5	$H_3PO_4$ + 10% глицерина	120	15	40
6	$H_3PO_4$ + 10% глицерина	100	4-14	30

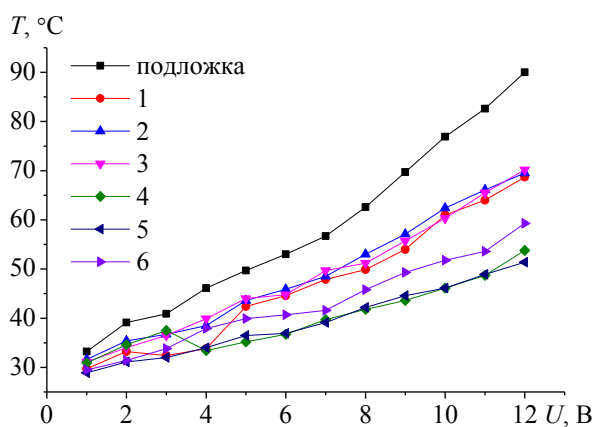


Рис. 9. График зависимости регистрируемой температуры для различных мембран ПАОА.

#### 4. Заключение

В данной работе показано, что при температурах, соответствующих тепловому излучению среднего ИК диапазона, лучшие свойства экранирования проявляются у мембран с большим диаметром пор. При повышении температуры источника мембраны, у которых диаметр пор меньше, также начинают лучше проявлять способность к экранированию.

Это может быть объяснено тем, что мембраны на основе ПАОА хорошо экранируют тепловое излучение, за счет рассеивания его на неоднородностях структуры. Такой же эффект наблюдается при наличии недотравленных областей или дефектов на обратной стороне мембраны. Это можно объяснить диффузионным рассеиванием от оптически неоднородной среды, где в качестве источников неоднородности выступают поры, недотравленные области и дефекты.

**Библиографический список:**

1. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing / G.D. Sulka // In book: *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / G.D. Sulka; ed. by A. Eftekhari. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – Ch. 1. – P. 1-116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1.
2. Муратова, Е.Н. Особенности формирования свободных наноразмерных пористых мембран оксида алюминия из фольги и новые области применения / Е.Н. Муратова, В.В. Лучинин, В.А. Мошников и др. // *Физика и химия стекла*. – 2017. – Т. 43. – № 2. – С. 207-215.
3. Муратова, Е.Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06: защищена 13.11.2014; утв. 06.04.2015 / Муратова Екатерина Николаевна. – СПб.: СПбГЭТУ, 2014. – 118 с.
4. Cheng, C. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization / C. Cheng, A.H.W. Ngan // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – № 1. – Art. № 215602. – 10 p. DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215602.
5. Cantelli, L. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films / L. Cantelli, J.S. Santos, F. Trivinho-Strixino // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 780. – P. 386-390. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.009.
6. Moshnikov, V.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – I. 37-40. – P. 2020-2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030.
7. Nalimova, S.S. Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing / S.S. Nalimova, S.V. Myakin, V.A. Moshnikov // *Glass Physics and Chemistry*. – 2016. – V. 42. – I. 6. – P. 597-601. DOI: 10.1134/S1087659616060171.
8. Kauppinen, C. Grass-like alumina with low refractive index for scalable, broadband, omnidirectional antireflection coatings on glass using atomic-layer deposition / C. Kauppinen, K. Isakov, M. Sopanen // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – I. 17. – P. 15038-15043. DOI: 10.1021/acsami.7b01733.
9. Tsai, J.K. Fabrication of polymeric antireflection film manufactured by anodic aluminum oxide template on dye-sensitized solar cells / J.K. Tsai, Y.S. Tu // *Materials*. – 2017. – V. 10. – I. 3. – Art. № 296. – 8 p. DOI: 10.3390/ma10030296.
10. Li, H. Morphology-dependent high antireflective surfaces via anodic aluminum oxide nanostructures / H. Li, L. Cao, T. Fu et al. // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 496. – Art. № 143697. – 6 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143697.
11. Matyushkin, L.B. Determination of the alumina membrane geometrical parameters using its optical spectra / L.B. Matyushkin, E.N. Muratova, M.F. Panov // *Micro & Nano Letters*. – 2017. – V. 12. – I. 2. – P. 100-103. DOI: 10.1049/mnl.2016.0353.
12. Муратова, Е.Н. Рассеяние ИК излучения оптически неоднородными пленками нанопористого анодного оксида алюминия / Е.Н. Муратова, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 593-596. DOI: 10.7868/S0002337X18060076.

**References:**

1. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, ed. by A. Eftekhari. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, chapter 1, pp. 1-116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1.
2. Muratova E.N., Luchinin V.V., Moshnikov V.A. et al. Features of the formation of nanoporous membranes based on alumina from foil and new fields of applications, *Glass Physics and Chemistry*, 2017, vol. 43, issue 2, pp. 163-169. DOI: 10.1134/S1087659617020122.
3. Muratova E.N. *Iskustvenno i estestvenno uporyadochennye mikro- i nanorazmernye kapillyarnye membrany na osnove anodnogo oksida alyuminiya* [Artificially and naturally ordered micro- and nano-sized capillary membranes based on anodic aluminum oxide], Cand. tech. sci. diss. Saint Petersburg, ETU «LETI» Publ., 2014, 118 p. (In Russian).
4. Cheng C., Ngan A.H.W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 1, art. no. 215602, 10 p. DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215602.
5. Cantelli L., Santos J.S., Trivinho-Strixino F. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 780, pp. 386-390.

DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.009.

6. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, vol. 356, issue 37-40, pp. 2020-2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030.

7. Nalimova S.S., Myakin S.V., Moshnikov V.A. Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing, *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, issue 6, pp. 597-601. DOI: 10.1134/S1087659616060171.

8. Kauppinen C., Isakov K., Sopanen M. Grass-like alumina with low refractive index for scalable, broadband, omnidirectional antireflection coatings on glass using atomic-layer deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, issue 17, pp. 15038-15043. DOI: 10.1021/acsami.7b01733.

9. Tsai J.K., Tu Y.S. Fabrication of polymeric antireflection film manufactured by anodic aluminum oxide template on dye-sensitized solar cells, *Materials*, 2017, vol. 10, issue 3, art. no. 296, 8 p. DOI: 10.3390/ma10030296.

10. Li, H., Cao L., Fu T. et. al. Morphology-dependent high antireflective surfaces via anodic aluminum oxide nanostructures, *Applied Surface Science*, 2019, vol. 496, art. no. 143697, 6 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143697.

11. Matyushkin L.B., Muratova E.N., Panov M.F. Determination of the alumina membrane geometrical parameters using its optical spectra, *Micro & Nano Letters*, 2017, vol. 12, issue 2, pp. 100-103. DOI: 10.1049/mnl.2016.0353.

12. Muratova E.N., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Chernyakova K.V., Vrublevsky I.A. IR scattering by optically inhomogeneous nanoporous anodic alumina films, *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, issue 6, pp. 564-567. DOI: 10.1134/S0020168518060080.

*Short Communication*

## **THERMAL STUDIES OF POROUS ALUMINUM OXIDE MEMBRANES**

E.N. Muratova

*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.312

**Abstract:** Study of optical properties of nanoscale membranes of porous anodic alumina can significantly expand the scope of this material. The paper presents the results of thermal imaging studies of porous anodic alumina membranes with various structural parameters. Temperature distribution profiles for membranes obtained in various electrolytes based on sulfuric, oxalic and orthophosphoric acids have been constructed. It was found that the shielding of IR radiation is more pronounced (approximately 30 %) in membranes with a smaller pore diameter  $d_{pore}^s \approx 20$  nm compared to membranes with a larger pore diameter  $d_{pore}^l \approx 200$  nm. This is due to the scattering of thermal radiation on structural inhomogeneities, which are much higher in porous anodic alumina membranes obtained with sulfuric acid. Small-diameter pores, under-etched areas and defects act as sources of inhomogeneity. Also, due to the increased activity of sulfuric acid in comparison with other acids used, more anions are incorporated into the structure of the sample.

**Keywords:** porous aluminum oxide, membranes, pore diameter, optical properties, thermal imager, IR radiation.

*Муратова Екатерина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»*

*Ekaterina Muratova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»*

Поступила в редакцию/received: 03.09.2021; после рецензирования/ revised: 01.10.2021; принята/accepted 04.10.2021.