



**ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ**

**Факултет по електронна техника и технологии**

**Катедра „Микроелектроника”**

**маг. инж. Ана Габриелова Банкова**

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ДЪЛГОВРЕМЕННАТА СТАБИЛНОСТ НА  
НАНОСТРУКТУРИРАНИ МАТЕРИАЛИ ОТ АНОДЕН  
ОКСИД НА АЛУМИНИЯ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен  
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.2 Електротехника, електроника и автоматика

Научна специалност: Технология на електронното производство

**Научен ръководител: доц. д-р инж. Боряна Рангелова Цанева**

СОФИЯ, 2022 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Микроелектроника“ към Факултет по електронна техника и технологии на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 12.12.2022 г..

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 25.04.2023 г. от 15,00 часа в Конферентната зала на БИЦ на Технически университет – София на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-5.2-01 / 10.01.2023 г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. доц. д-р Мария Петрова Александрова-Пандиева – председател
2. доц. д-р Боряна Рангелова Цанева – научен секретар
3. доц. д-р Емилия Георгиева Балабанова
4. проф. д-р Петко Костадинов Витанов
5. доц. д.т.н. Анелия Владимирова Манукова-Маринова

Рецензенти:

1. доц. д-р Мария Петрова Александрова-Пандиева
2. доц. д-р Емилия Георгиева Балабанова

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултет по електронна техника и технологии на ТУ-София, блок №1, кабинет № 1355.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Микроелектроника“ на Факултет по електронна техника и технологии. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Ана Банкова

Заглавие: Изследване на дълговременната стабилност на наноструктурирани материали от аноден оксид на алуминия

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

# **I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

---

## **Актуалност на проблема**

Неотслабващият интерес към създаването на наноматериали е пряк резултат от тенденцията към миниатюризация на микроелектронните устройства. На базата на нанопорьозни структури се създават продукти с принципно нови физични свойства приложими в техниката, медицината, научните изследвания и бита. Ефикасен и технологично прост метод за синтез на наноструктури с висока степен на подреденост е електрохимичния процес – анодиране. Анодното формиране на алуминиев оксид дава възможност чрез контролиране на параметрите на електрохимичното окисление - потенциал, температура, състав на електролита, рН и др., да се получат системи от нанопори, характеризиращи се с различна форма, големина и дължина. Това от своя страна обуславя механичните му характеристики и позволява приложението му като конструктивна основа, за реализация на широка гама компоненти за устройства на електронната техника, в това число и в микромеханичните системи (МЕМС).

Поради изключително широката област от приложения на наноструктурите, е много важно да може да се определя механичното им поведение с цел подобряване на функционалния дизайн и увеличаване надеждността на устройствата, в които се използва аноден алуминиев оксид (ААО). В литературата се срещат сравнително малко данни от изпитания на оксидния слой при многократни механични въздействия, както и изследвания за граничните му режими на работа. Това доведе до необходимостта от разработването на методика, която да даде възможност за определяне на дълговременната механична стабилност на тънки наноструктури от ААО, както умора и цикли до счупване (разрушаване) на материала, като провеждането на тестове е значително по-евтино и достъпно за по-широк кръг от изследователи.

## **Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване**

Основната цел на настоящия дисертационен труд е да се разработи методика, която въз основа на резултатите от експериментални данни да дава възможност за определяне на граничните режими за работа, както и изследване на механичната устойчивост на образците от ААО, подложени на дълговременно изпитване при циклично повтарящо се механично огъване.

За постигане на поставената цел е необходимо да се решат следните основни задачи:

1. Сравняване на методите за получаване на алуминиевия оксид, кинетиката на формиране на порести оксидни слоеве върху алуминий, както техните параметри и приложения;
2. Разработване на технология за изготвяне на тестови образци за механични изпитания;
3. Изследване на получените мембрани от аноден оксид на алуминия чрез различни микроскопии за установяване на тяхната структура, състав и повърхностна морфология;
4. Разработване на техники за механични изпитания, изработване на съответната апаратура и софтуер към тях за експериментално определяне на механичните характеристики на получените мембрани от аноден алуминиев оксид.
5. Установяване влиянието на структурата на мембраните от аноден алуминиев оксид върху техните характеристики и дълговременната им механична стабилност.

Изследването на структурата, състава и морфологията на формирания оксид при различни условия на електрохимично анодиране, е извършено чрез съвременни методи за анализ, като Сканираща Електронна Микроскопия (SEM), Инфрачервена Спектроскопия (FTIR), както и рентгенова енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDX). Изследването на механичните характеристики на получените мембрани от ААО се извършва посредством техника за наноиdentация. За експерименталното определяне на тяхната дълговременна механична стабилност са приложени разработени нестандартни устройства за механични изпитвания.

## **Научна новост**

Разработена е технология за изготвяне на мембрани от ААО, осигуряваща възможността за реализиране на различна конфигурация, дебелина и прецизност на топологичните размерите на експерименталните образци. Предложени са оригинални комплексни методи за изследване на дълговременната механична стабилност на формираните наноструктурирани образци от ААО (контактно и безконтактно въздействие чрез механично, термично и пневматично натоварване).

За нуждите на дисертацията са проектирани, реализирани и внедрени в експлоатация нестандартни устройства за осигуряване на необходимите механични изпитвания с различна продължителност и характер. С използването на създадените експериментални установки, за пръв път е показано, че тънки пластини (с дебелини от 0,5 до 10 $\mu$ m) от аморфен ААО демонстрират изключително висока дълговременна механична стабилност (издържат над 10<sup>6</sup> пъти огъвания) при високи ъгли на огъване (над 45°).

## **Практическа приложимост**

Получените експериментални резултати от дисертационното изследване могат да се използват в инженерната практика за бърза оценка при окачествяване на механичното поведение на формирания нанопорест оксид.

## **Апробация**

Основната работа по дисертацията е осъществена в лабораториите на катедра Микроелектроника към Техническият Университет София.

Финансовата подкрепа по изследванията е осигурена от докторантски договор 122ПД0080-03: Изследване на наноструктурирани материали.

## **Публикации**

Основните научни публикации по дисертационния труд са 13, като 3 от тях са в чуждестранни списания, 7 в списания у нас и 3 са доклади от научни форуми.

## **Структура и обем на дисертационния труд**

Дисертационният труд е в обем от 162 страници, като включва увод, 3 глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията, използвана литература и 1 приложение. Цитирани са общо 227 литературни източници, като 183 са на латиница и 39 на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо 106 фигури и 18 таблици.

## II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

#### 1.1. Методи за получаване на алуминиев оксиден слой върху алуминий

Процесът на окисление на алуминия води до изграждане на собствен оксид, израстващ на повърхността му. Съществуват различни методи за окисление на алуминия, включващи термична, химична, плазмена и електрохимична обработка, в резултат на което се формират оксидни слоеве с предварително зададени свойства.

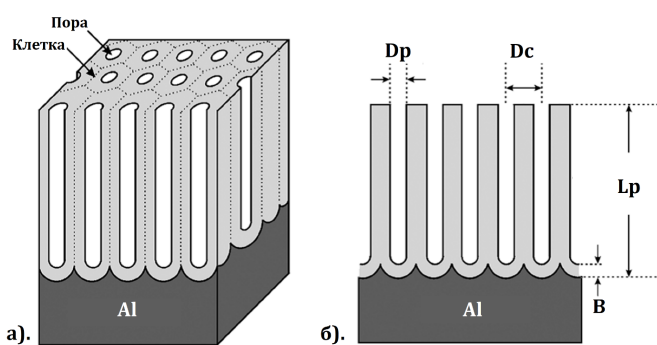
#### 1.2. Нанопорьозен аноден алуминиев оксид

##### 1.2.1. Видове аноден алуминиев оксид

Една от особеностите на алуминия се проявява във възможността за получаване на два типа анодни оксидни покрития на повърхността му: безпорести плътни слоеве (барьерен слой) и порести слоеве [1]. Морфологията на двата типа оксиди се определя от химичният състав на електролита и параметрите на процеса на анодиране [2, 3]. Безпорестите плътни („барьерни“) слоеве на ААО се формират в неутрални електролити ( $5 < \text{pH} < 7$ ), в които оксида не се разтваря (разтвор на лимонвата, борната, винената, малоновата киселина и други подобни) [4, 5]. Порестите слоеве се образуват в силно кисели електролити ( $\text{pH} \leq 5$ ), като например водни разтвори на сярна, фосфорна, оксалова, хромова киселина и други подобни, които разтварят умерено анодния оксид на алуминия, в резултат на което се образуват пори в оксида [6].

##### 1.2.2. Структура на порьозен аноден оксид на алуминия

Морфологията на ААО слоеве от порест тип може да бъде представена във вид на плътно опакован набор от елементарни клетки, които са с добре изразена хексагонална форма с цилиндрични отвори в централната част на структурата. На фигура 1 е показано схематичното изображение на част от аноден алуминиев оксид от порест тип, начертан на базата на модела на процеса на анодиране, предложен от Келер [7].



Фигура 1. Идеализирани структура на порьозен ААО (А) и напречен разрез на оксиден слой (Б) [7]

Основните параметри на наноструктурираният оксид са:

- диаметър на пората ( $D_p$ );
- разстояние между порите ( $D_c$ );
- дебелина на барьерен слой ( $B$ );
- дебелина на оксидния слой ( $L_p$ ).

##### 1.2.3. Кинетика на формиране на порьозни оксидни слоеве на алуминия

В литературата са предложени няколко модела на порообразуване [8, 9], като един от тях се базира на установяването на динамично стационарно състояние, при което нарастването на оксидния слой се извършва на границата метал/оксид и се съпровожда с химично разтваряне на оксида на границата оксид/електролит [10]. В резултат на изравняване на скоростите на процесите на порообразуване и химично разтваряне, се достига гранична дебелина на порестия слой. Порьозен аноден алуминиев оксид може да бъде формиран чрез анодиране на Al в кисели електролити, чрез прилагането на постоянно напрежение (потенциостатичен режим) или постоянен ток (галаностатичен режим) към електрохимичната клетка [11-13].

### 1.3. Основни свойства и приложения на анодния алуминиев оксид

Свойствата на анодният алуминиев оксид се определят от особеностите на строежа, състава, структурата и модификацията му. Получаването на стабилни параметри на оксидния слой, отличната термична стабилност и относително ниската производствена цена, създава предпоставка за използването на ААО в много научни области. В [14] са разгледани широк кръг въпроси от прилагането му като матрица за създаване на нанокompозитни материали, а също така и като наноматрица с различни приложения. Анодният оксид на алуминия може да бъде използван и като конструктивен елемент в различни микроелектромеханични устройства [15] под формата на мембрани и греди. Разработката на методите и средствата относно формирането на конкретни микроструктури на основата на ААО, трансформира тези възможности в реалност за пълно мащабно промишлено приложение

### 1.4. Изводи към Глава 1

В много малко литературни източници са представени резултати от механичното поведение на ААО мембрани, подложени на многократни механични въздействия, както и определяне на граничните им режими на работа. Познаването на механичните характеристики на ААО е необходимо при проектирането на устройства и структури на основата на ААО, както и при използването им като входни данни за различни софтуерни продукти при компютърен инженерен анализ. В този аспект изследването и изучаването на дълговременната механична стабилност на ААО мембраните е актуална инженерна задача. Нейното решаване води не само до подобряване на технико- експлоатационните качества, но и способства за повишаване на надеждността на устройствата, в които се използват мембрани от ААО.

## ГЛАВА 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### 2.1. Електрохимично анодиране

Изследванията за дълговременна механична стабилност са проведени с наноструктуриран аноден оксид, който е топологично формиран чрез използването на класическата фотолитографска техника, която позволява създаване на тестови образци с различни геометрични размери и конфигурация. Получените оксидни слоеве са под формата на греди и мембрани, изготвени по стандартна технология за анодно оксидиране на алуминий. Тестовите проби са изработени от 99% Al фолио с дебелина 100  $\mu\text{m}$  и работна площ 10  $\text{cm}^2$ . Проведено е едностранно анодиране на алуминиевата пластина в кисели електролити, след което останалия неанодиран метал е премахнат чрез селективно ецване. Формираните порести оксидни слоеве са с дебелини в диапазона от 0,5 до 15  $\mu\text{m}$ . Съставът на електролитите и работните условия при анодиране са представени в табл. 1.

Таблица 1. Работни параметри за получаване на порьозен ААО

Електролит	Концентрация, %	Напрежение, V	Температура, °C
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4%	40	14±1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5%	120	14±1

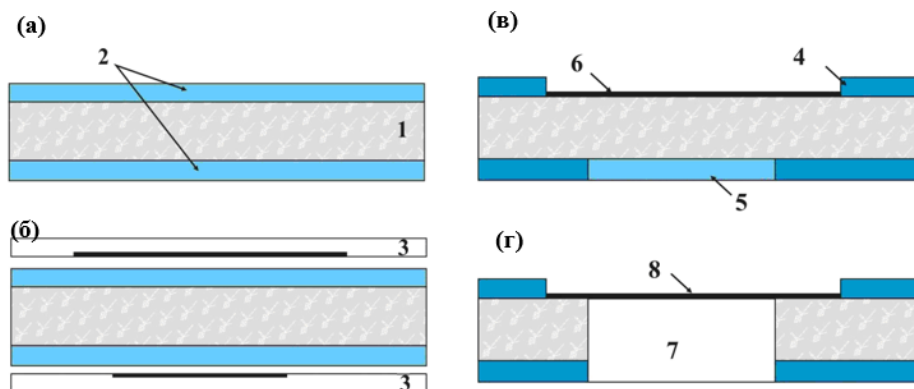
Формираните оксиди са получени в смесен потенциодинамичен-потенциостатичен режим.

### 2.2. Технология за изготвяне на тестови образци за механични изпитания

Представената в настоящата дисертационна работа технология показва възможността за получаване на наноструктурирани свободни мембрани от ААО с различна конфигурация, дебелина и голяма прецизност на топологичните размерите. Технологията на изготвяне е оптимизирана в лабораторията “Фотолитография и галваника” на катедра “Микроелектроника” към ФЕТТ на ТУ-София.

### 2.2.1. Технологична схема за изготвяне на мембрани от ААО

В настоящия дисертационен труд фотолитографският процес е изпълнен така, че да осигури голяма точност на изображението и вертикална геометрия на ръбовете на структурата, да гарантира адхезията на фоторезиста към алуминиевата пластина и качеството на проявената картина. На фигура 2 е представена технологичната схема на фотолитографския процес, по която са изготвени монолитни мембрани от ААО.



Фигура 2. Технологична схема за получаване на мембрани от ААО:

(а) след ламиниране с фоторезист; (б) експониране през фотошаблон; (в) проявяване и анодиране на лицевата страна; (г) проявяване и ецване на задната страна.

1 – алуминиево фолио; 2 – негативен фоторезист; 3 – фотошаблон; 4 – проявен фоторезист; 5 – непроявен участък от фоторезиста; 6 – израснат оксиден слой; 7 – отвор, получен от ецването на алуминиевото фолио след проявяването на участък 5; 8 – мембрана от аноден оксид на алуминия

Изготвянето на цялостна непрекъсната мембрана от ААО се извършва, като алуминиево фолио (1) се ламинира със сух негативен фоторезист (2), който осигурява необходимата разрешаваща способност и добра адхезия към алуминиевата подложка. Преди засветяването от експонатор (източник на УВ светлина), фотошаблони (3) се съвместяват с алуминиевата основа, като за целта се използват допълнителни репери, които се правят с подходяща геометрия, така че лесно и удобно да може да се осъществи центрирането. Времето за експониране, необходимо за протичането на фотохимичната реакция, е 2 минути за всяка страна на образеца. За да се получи монолитна непрекъсната мембрана, е необходимо след експонацията, да се прояви само едната страна на образеца (4). Непосредствено преди проявяването трябва да се отдели защитното фолио от горната страна на фоторезистивното покритие. Вече открития фоточувствителен слой следва да се обработи с проявяващ разтвор до пълното отстраняване на неполимеризиран фоторезист. След проявяване заготовката се промива с дейонизирана вода до пълното отстраняване на остатъците от проявител и се изсушава с топъл въздух. В проявения отвор на фоторезистивния слой се израства електрохимично аноден оксид на алуминия (6). Прилага се контрол за наличието на дефекти във фоторезиста и размерите на топологичната картина. Следващият елемент от технологичната схема за изготвяне на мембрани от ААО, е проявяването на долната страна на образец (5), чрез струйно отмиване на разтворимите участъци от фоторезиста. Измиването с дестилирана вода и изсушаването на пластината след проявяването, е необходимо с цел да се предотврати по нататъшното въздействие на ецващите разтвори върху фоторезиста. Откритият алуминий, получен в отвор (7), следва да бъде ецнат. Ецването се извършва в селективен етчер, реагиращ с алуминия, който обаче не разтваря оксида. Полученият слой от аноден оксид (8) формира или греда, или мембрана, в зависимост от избраната топология.

### 2.2.2. Получаване на мембрани от ААО

Използването на алуминий с техническа чистота предполага понижена механична стабилност поради повишено съдържание на дефекти. По тази причина може да се счита, че получените за технически алуминий резултати могат да бъдат приложени и за

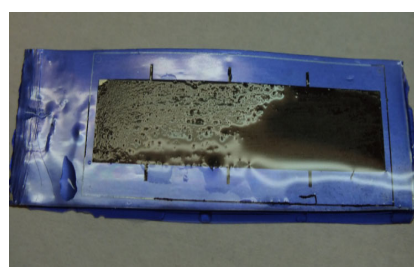
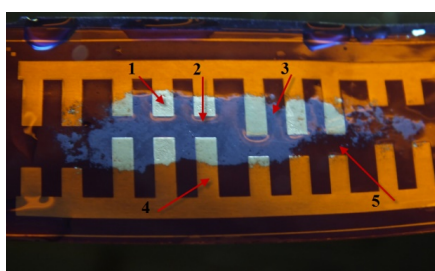


мембрани от алуминиеви фолия с каквато и да е по-висока чистота. За получаване на качествен и максимално хомогенен оксиден слой алуминиевата подложката се подлага на електрохимично полиране, с цел намаляване на повърхностните дефекти. На фигура 3 са показани експериментални образци на заготовки с оксид с различни дебелини.



Фигура 3. Образци на заготовки с оксид с различна дебелина

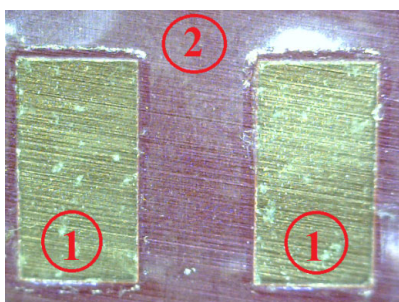
На фигура 4 е показан етап от изготвяне на мембрани за механични изпитания, при който:



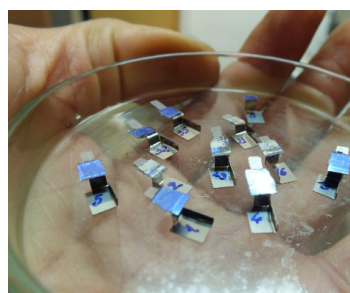
Фигура 4. Етап от технологичния процес - ецване

- 1 – алуминият е ецнат и оксидът формира греда, която е прозрачна;
- 2 – менискус от разтвор не омокрящ фоторезиста;
- 3 – фоторезист (свободен), под който алуминият е ецнат;
- 4 – оксид, под който метала още не е премахнат;
- 5 – фоторезист, под който металът не е премахнат.

На фигура 5 са представени реализираните оксидни мембрани от ААО, готови за механични изпитания, където: (1) – мембрана от оксид; (2) – фоторезист върху алуминий. На фигура 6 са показани различни по дебелина и големина греди от аноден оксид на алуминия, залепени на държатели, изработени от неръждаема стомана тип 304.



Фигура 5. Мембрани от аноден оксид с размер 2x4мм и дебелина 2μm



Фигура 6. Различни по дебелина греди от ААО

### 2.2.3. Термично обработване на мембрани от ААО

За провеждане на механичните изпитания е нужно част от получените експериментални образци да бъдат подложени на топлинна обработка. Електрохимично израснатите оксиди са термично третирани във високотемпературна пещ, помещаваща се в лабораторията “Вакуумни и високотемпературни процеси” на катедра “Микроелектроника” към ФЕТТ на ТУ-София. За да се избегне термично напукване на оксидния материал е избрано плавно повишаване на температурата със скорост 10°C/ min.



## 2.3. Физични методи за изследване на структурата на получения оксид

### 2.3.1. Електронна микроскопия (Electron microscopy – EM)

Охарактеризирането чрез SEM и EDX анализ в дисертацията е извършено чрез сканиращ електронен микроскоп Tescan LYRA екипиран с EDX анализатор Bruker AXS Microanalysis GmbH, Germany (във Физическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“).

### 2.3.2. Атомно-силова микроскопия (AFM)

Повърхностната топография на получените проби е изследвана с атомно силов микроскоп TriboScope (Nanomechanical Test Instrument) HYSITRON Inc., снабден с диамантен индентор на Беркович с радиус 240 nm.

### 2.3.3. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR)

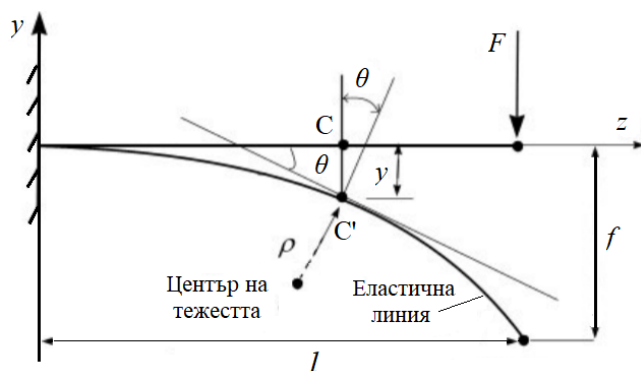
FTIR –спектри на отражение и на преминаване на формираните оксидни мембрани са получени с помощта на Prestige-21 Shimadzu спектрометър с резолюция  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Анализът на състава и оптичните параметри на образците от нанопорьозен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , потвърждава успешното му приложение при създаване на различни сензори, работещи на електронен и оптичен принцип.

## 2.4. Методи за изследване на механичната стабилност на наноструктурирани материали от аноден оксид на алуминия

Непрекъснатото устойчиво развитие и усъвършенстване на съвременните микро- и нанотехнологии налага търсенето на нови решения, нови материали и технологии. Приложението на наноструктурирани оксидни слоеве като алтернативни, конструкционни материали за производството на сензори, МЕМС структури създава предпоставки за подобряване на някои технико-експлоатационни качества като: механична стабилност, динамична устойчивост, термично поведение. В този аспект изследването и изучаването на нови нанокompозити с управляеми физико-механични свойства, е актуална инженерна задача. Окачествяването на механичното поведение на свободни мембрани от ААО, подложени на механично натоварване, се извършва посредством методите на едноточково и триточково огъване, както и тестове за устойчивост на умора и разрушаване.

### 2.4.1. Едноточкова схема на огъване

Количествената оценка на механичната устойчивост на формираните оксиди се постига чрез механично изпитване на огъване. Връзката между натоварващата външна сила и ъгълът на деформация на ААО мембраната при огъване, може да се използва за определяне на механичните свойства на материала – по-специално модула на еластичност. Най-простият случай на огъване е едноточковата схема на огъване.



Фигура 7. Греда преди и след деформиране при едноточково огъване [16]

При този метод ААО мембраната се разглежда като права греда, натоварена с външни сили, разположени в една от главните и централни инерционни равнини. На фигура 7 е показана греда, натоварена с концентрирана сила  $F$ , приложена върху много малка повърхност от тялото [16]. Означени са две положения на оста на гредата – преди и след деформирането ѝ. В мястото на запъването на гредата е въведена декартова координатна система.

Максималното отклонение на гредата е отбелязано с буквата  $f$ , а оста на гредата след деформирането ѝ, се нарича еластична линия. Ъгълът  $\theta$ , при който всяко напречните сечения се завърта спрямо първоначалното си положение, се нарича ъгъл на завъртане (ъгъла между допирателната към еластичната линия и z оста). Чрез последователно интегриране на диференциалното уравнение на еластичната линия, за ъгъла на завъртане и преместване  $f$  в свободния край на гредата може да се запишат следните уравнения:

$$y_{MAX} = f = \frac{Fl^3}{3EI_X} \quad (1)$$

$$\theta_{MAX} = \frac{Fl^2}{2EI_X} \quad (2)$$

От уравнение (2) лесно може да се изведе зависимостта за модула на линейната деформация ( $E$ ), а именно:

$$E = \left( \frac{F}{y_{MAX}} \right) \cdot \frac{l^3}{3I_X}, \quad (3)$$

Отношението  $\left( \frac{F}{y_{MAX}} \right)$  от формула (3) може да се определи експериментално от кривата на натоварване-отклонение на гредата.

Величината  $I_X$  представлява геометричната характеристика на напречното сечение на гредата (фиг.7) и се изразява чрез:

$$I_X = \frac{bh^3}{12} \quad (4)$$

където  $b$  и  $h$ , са съответно ширината и дебелината на гредата. Уравнение (4) е приложимо за правоъгълна плътна греда. Що се отнася за греда с нанопорьозна структура, уравнение (4) не може да бъде използвано, тъй като площта на напречното сечение на ААО структурата не е постоянна. Авторите в [17] представят математическият модел, по който определят инерционният момент на наноструктурирана правоъгълна греда от аноден оксид на алуминия, като вземат предвид порьозността ѝ ( $\alpha$ ). Зависимостта между  $I_X$  и  $\alpha$ , е представена с формулата по-долу:

$$I_{X_\alpha} = \frac{bh^3}{12} \cdot (1-\alpha) \quad (5)$$

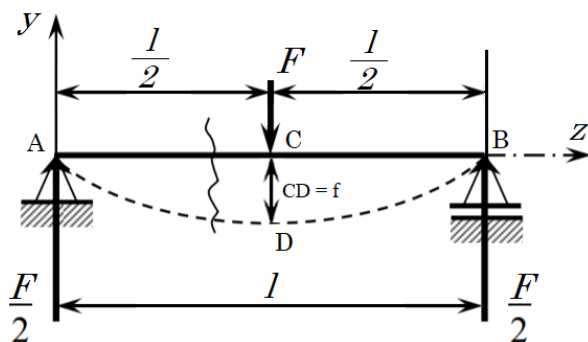
Те установяват, че модулът на еластичност и твърдостта на наноструктурирания материал намаляват нелинейно с нарастващата порьозност. Формула (5) ясно показва, че модулът на еластичност на хомогенен материал може да се контролира чрез промяна на диаметъра на порите. Това значително разширява областите на приложение на MEMS / NEMS структурите.

Извършвайки заместването на  $I_{X_\alpha}$  в (3), получаваме за модула на линейната деформация уравнение от вида:

$$E = \left( \frac{F}{y_{MAX}} \right) \cdot \frac{4.l^3}{bh^3 \cdot (1-\alpha)} \quad (6)$$

#### 2.4.2. Триточково натоварване

Една от най-бързите и лесно изпълними методики за характеризирание механичното поведение на материалите се базира върху триточковото огъване. Същността на метода се състои в прилагане на натоварваща сила в центъра на наноструктурирана ААО мембрана с дължина  $l$ , закрепена върху две опори. Връзката между силата ( $F$ ) и изместването на гредата ( $f$ ) графично е представена на фигура 8 [18].



Фигура 8. Схема за провеждане на триточково огъване [18]

Вземайки предвид поръзната структура на оксидната греда, то модула на еластичност приема вида:

$$E = \left( \frac{F}{y_{MAX}} \right) \cdot \frac{l^3}{4bh^3 \cdot (1-\alpha)} \quad (7)$$

### 2.4.3. Тестове за устойчивост на умора и разрушаване

Практиката е доказала, че всеки материал, преди да бъде използван за дадено производство, трябва да бъдат проучени експлоатационните и/или функционалните му свойства и начините за подобряването и запазването им във времето. Тестът за огъване позволява да се определят еластичността, якостта на огъване, якостта на счупване на материала и др. Тези характеристики показват поведението на материала, върху който се упражнява външно натоварване, предизвикващо огъване до достигане на определен ъгъл или до разрушаването му. Механичното поведение на материалите при динамично натоварване съществено се различава от поведението им при статично натоварване. При цикличното натоварване е характерно, че разрушаването на материала настъпва при деформации значително по-малки от статичното натоварване [19]. Чрез изпитване на материала, посредством използването на циклично повтарящо се огъване, е възможно да се определи броят на циклите на натоварване до окончателното разрушение на образеца, както и да се определи границата на умора, под която не настъпва повреда на изпитваното пробно тяло, като тази информация е възможно да се транспонира от тестовия образец към реален продукт на базата на ААО. За да се възпроизведат някои от възможните механични въздействия върху мембраните от аноден оксид на алуминия по време на реална експлоатация, бяха проектирани лабораторни стендове. Разработените нестандартни устройства имат различни конструкции, но всички имат механизъм за въздействие с огъваща сила, която се предизвиква посредством пневматично, термично въздействие, както и непосредствен механичен натиск.

## 2.5. Изводи към Глава 2

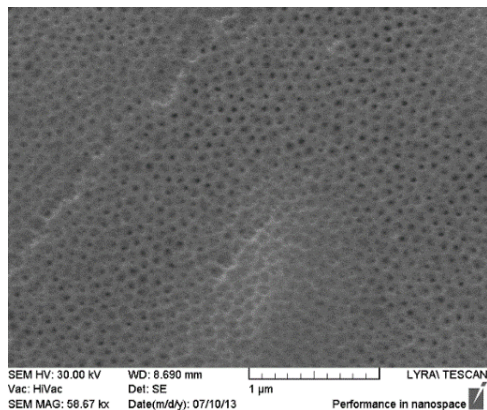
Разработена е технология за изготвяне на мембрани от ААО с възможност за приложение в МЕМС. Представена е технологична схема осигуряваща възможността за реализиране на различна конфигурация, дебелина и прецизност на топологичните размерите на експерименталните образци. Отработени и оптимизирани са технологичните условия за електрохимично анодно израстване на слоеве от нанопорьозен аноден оксид, чиято желана конфигурация е постигната чрез използването на фотолитографски процес. Накратко са представени методите, използвани за изследване на структурата, състава и свойствата на получените тънки оксидни слоеве. Направено е описание на теоретичната основа на методите за механични изпитвания на огъване на греда, триточкова система на огъване, както и тестове за устойчивост на умора и разрушаване. Изведена е връзката между приложената сила и отклонение на греда при едно и триточково натоварване, която се използва за пресмятане на модула на еластичност на греди при всякакви гранични условия.

## ГЛАВА 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

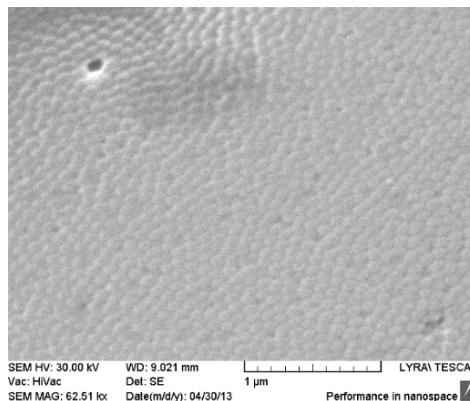
### 3.1. Характеризация на мембрани от ААО, подготвени за механични изпитвания

#### 3.1.1. Морфология и елементарен състав на мембрани от ААО

Повърхността на опитните образци е наблюдавана с помощта на SEM с висока резолюция LyraTescan, IFPAN, Zeiss, SU70 (Канада) при стандартно ускоряващо напрежение от 15 до 30 kV. На фигура 9 са представени SEM изображения на получена наноструктурирана мембрана от ААО от страна пори и дъно, формирана в електролит на оксалова киселина. От фигурите ясно се вижда, че е постигнато еднородно разпределение на порите и относително хомогенна микроструктура, без пукнатини и други дефекти, застрашаващи механичната стабилност на мембраната от ААО.



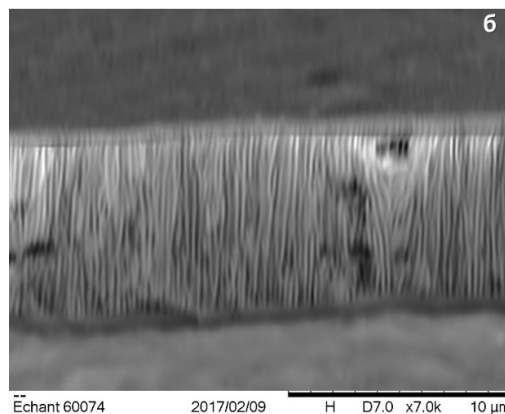
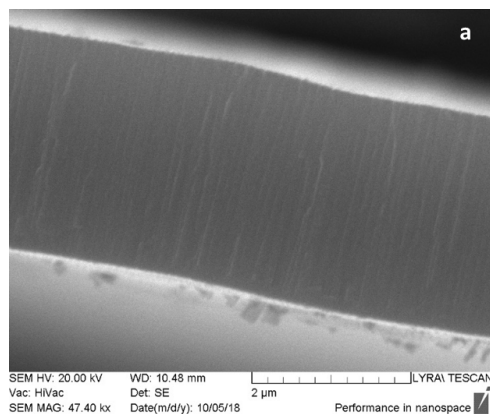
**А). Страна пори**



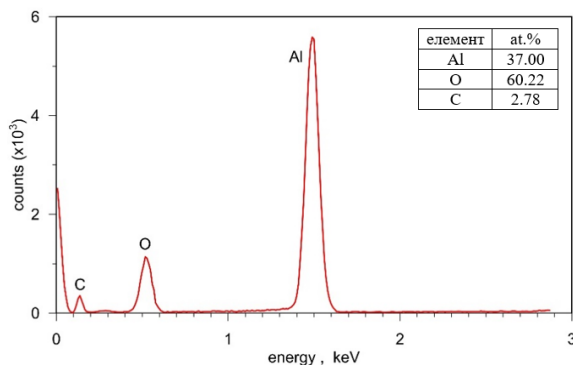
**Б). Страна дъно**

**Фигура 9. SEM микрография на оксид от (а) страна пори и (б) страна дъно**

На фигура 10 са представени SEM изображения на напречните сечения на мембрани от нанопорест оксид на алуминия, получени чрез анодиране в разтвор на 4% оксалова киселина (фиг.10а) и 5% фосфорна киселина (фиг.10б). Видимо е, че оксидните слоеве се състоят от перпендикулярно разположени на повърхността на алуминиевата подложка цилиндрични пори.



**Фигура 10. SEM микрография на напречен разрез на порьозен оксид получен в (а) 4% (COOH)<sub>2</sub>, (б) 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

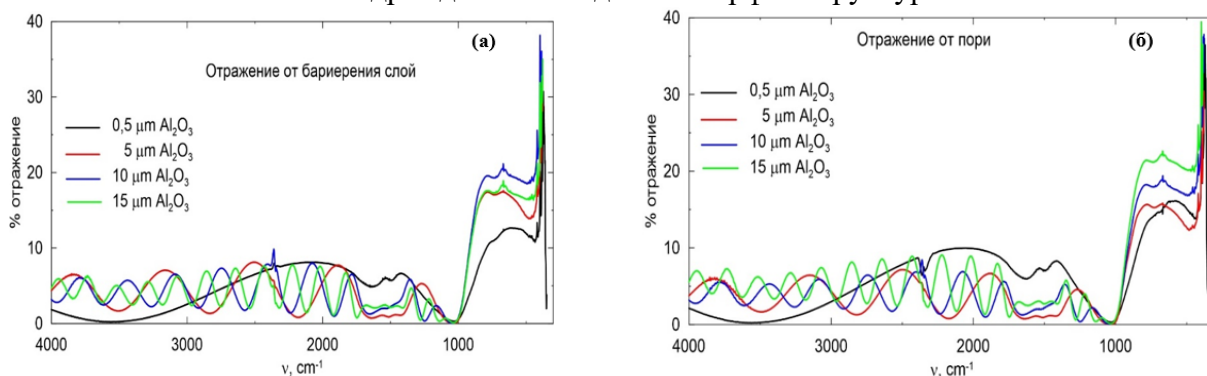


**Фигура 11. EDX спектър на ААО образец получен в 4% (COOH)<sub>2</sub>**

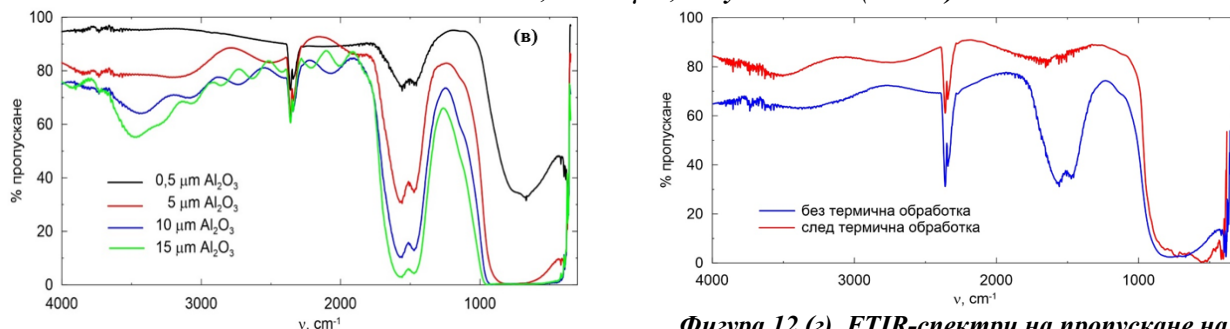
Допълнително е извършен EDX анализ за елементния състав на повърхността. За целта е използван EDX анализатор Bruker GmbH с енергия 10-30 keV и детектор тип XFlash 5010. На фигура 11 е представен типичен EDX-спектър на мембрана получена в оксалова киселина. Аналогичен е спектърът и на мембраните получени в 5% фосфорна киселина.

### 3.1.2. Определяне на химичния състав и оптичните характеристики на мембрани от ААО

Анализ на състава и оптичните параметри на образците от нанопорьозен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , е проведен посредством FTIR-спектроскопия чрез Prestige-21Shimadzu спектрометър с резолюция  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . На фиг. 12 са представени получените спектри на отражение и на преминаване на IR лъчение за мембрани от ААО с дебелина от  $0,5$  до  $15 \mu\text{m}$ , формирани в 4% оксалова киселина. В диапазона  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  се наблюдават флукутации в спектрите, отговарящи на характеристични пикове на различни състояния на връзките Al-O и Al-OH, които са обстойно дискутирани от Chernyakova и колеги в [20]. Високото плато в областта  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  върху спектрите на отражение (фиг. 12-а и -б) се дължи на връзката Al-O в оксидния слой. Високите стойности показват, че именно тя е доминираща в изследвания образец, а нейната ширина е индикация за нееднородност в координационно обграждане на алуминиевите атоми. Характеристичните вибрации на връзката Al-O в този честотен интервал са оскъдни при облъчване на образците от към порьозния слой. Според [21] подобен ход на IR-спектъра в интервала  $350-850 \text{ cm}^{-1}$  е характеристика за комплексна и неподредена (аморфна) кристалографска структура. След термична обработка (фиг. 12-г) се забелязват слаби характеристични вибрации на връзката Al-O в този честотен интервал, които показват частично подреждане в изходната аморфна структура.



Фигура 12 (а, б). FTIR-спектри на отражение на образци от ААО с дебелини от  $0,5$  до  $15 \mu\text{m}$ , получени в 4%  $(\text{COOH})_2$ .



Фигура 12 (в). FTIR-спектри на пропускане на образци от ААО с дебелини от  $0,5$  до  $15 \mu\text{m}$ , получени в 4%  $(\text{COOH})_2$ .

Фигура 12 (з). FTIR-спектри на пропускане на образци от ААО с дебелина  $4 \mu\text{m}$  получени в 4%  $(\text{COOH})_2$ : (а) без термична обработка; (б) след нагряване при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  за  $4,5 \text{ h}$ .

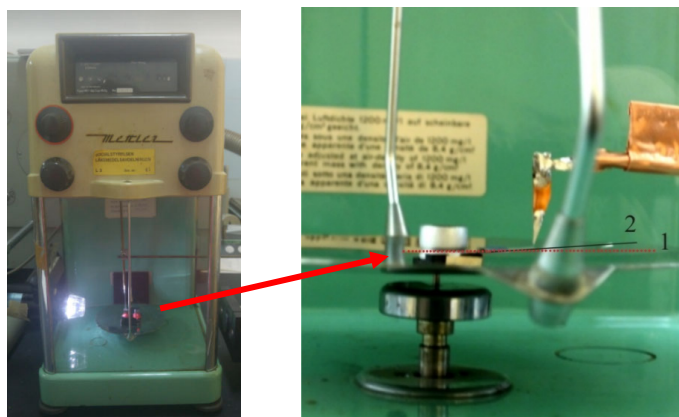
В интервалът  $1000-4000 \text{ cm}^{-1}$  върху спектрите на пропускане (фиг. 12-в) се наблюдават два минимума при  $1460$  и  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , които се свързват с възбуждане на валентни колебания  $U_{\text{as}}$  и  $U_{\text{s}}$  на карбоксилните групи  $\text{COO}^-$ . Наблюдава се нарастване на оптичния контраст и поглъщането на IR-светлина в тези честоти с увеличаване на дебелината на оксида, което показва увеличаване на концентрацията на внедрените в оксида оксалатни йони. Най-общо спектрите след термична обработка показват по-добра пропускливост при дължина на IR-светлина в интервала от  $1000$  до  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Анализирайки интензивните ивици от графиките, представени на фиг.12-а и 12-б, е установено, че съществува корелационна зависимост между максималния интензитет и дебелината на слоя на ААО.



## 3.2. Механични свойства на мембрани от ААО

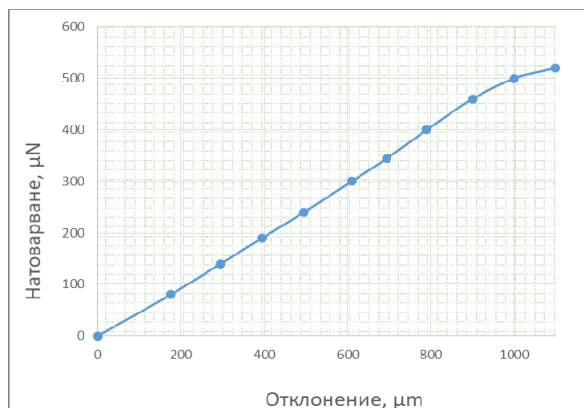
### 3.2.1. Оценка на механичната устойчивост на мембрани от ААО при прилагане на механично въздействие.

Оценка на механичната устойчивост на мембрани от наноструктуриран  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , може да бъде извършена на база измерване на огъването на споменатия материал при различно натоварване. Опитната постановка представлява права греда, подложена на натоварване с една концентрирана сила в единия си край. Отчитането на натоварването при огъване се извършва посредством аналитична везна с точност на измерване до 0,1 милиграм. На фиг. 13 е представена експериментална постановка за прилагане на механично въздействие. По време на тестовете за огъване, деформацията на изпитвания материал се осъществява посредством игла, закрепена към държач. За осигуряване на необходимата сила на притискане на острието към мембраната се използва микрометричен винт, свързан към държача. Стъпката на винта е два микрометра на деление, което позволява прецизна настройка на желаното отместване (ъгъл на отклонение) на изследвания образец.



Фигура 13. Експериментална постановка за прилагане на механично въздействие върху мембрана от ААО с дебелина 8  $\mu\text{m}$ .

Изпитваният тестови образец, подложен на огъване, е фиксиран в единия си край към носач, който е закрепен към везната. В свободния край на образца се прилага натоварващата сила. С помощта на везната се измерва приложеното усилие предизвикващо деформацията. При всяко натоварване, посредством оптичен микроскоп, се измерва съответното отместване на края на мембраната в следствие на деформацията. Това дава възможност да бъде определена зависимостта между натоварващата сила и реализираното отместване на образца. Диаграмата на зависимостта между натоварващата сила и отклонението на експериментален образец с размер 2 x 4 mm и дебелина на оксида 8  $\mu\text{m}$  при стъпка на спускане на иглата през 100  $\mu\text{m}$  има вида показан на фигура 14.



Фигура 14. Огъване на образец с размер 2 x 4 mm и дебелина 8  $\mu\text{m}$

Както се вижда от работната диаграма на фигура 14, при натоварване на изпитвания образец, за всеки 100  $\mu\text{N}$ , отклонението на образца спрямо първоначалното положение (хоризонта) се увеличава почти линейно. Това от своя страна означава, че деформацията е пропорционални на приложената външна сила, поведението на материала следва закона на Хук. Оксидът запазва еластичното си поведение и при разтоварване в образца няма остатъчни деформации.

Наклонът на линейната част от кривата „натоварване-отклонение“ (фиг.15), дава представа за модула на еластичност на изследвания материал като отношението на промяната на натоварването отнесено към промяната на деформацията. От теоретичната основа на метода за едноточково огъване на греда е известно, че модула на линейната деформация на поръозна греда ( $E_\alpha$ ), запъната в единия край и натоварена със съсредоточена статична сила  $F$  в другия, е равно на:

$$E_\alpha = \left( \frac{\Delta F}{\Delta y} \right) \times \frac{4J^3}{bh^3 \cdot (1-\alpha)}, \quad (8)$$

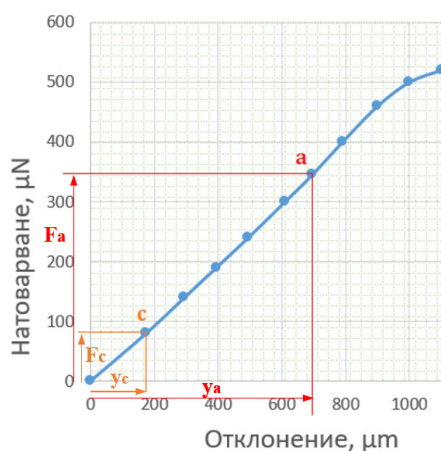
където

- $\alpha$  е поръзност – в оксалова киселина е около 10 %;
- $\Delta F$  е разликата между две натоварващи сили:

$$\Delta F = \Delta F_a - \Delta F_c \quad (9)$$

- $\Delta y$  е разликата в деформацията при двете сили на натоварване:

$$\Delta y = \Delta y_a - \Delta y_c \quad (10)$$



Фигура 15. Наклон на линейния участък в диаграмата натоварване-отклонение от фиг.14

За границата на пропорционалност, в която важи закона на Хук, може да се запише, че зависимостта за модула на линейната деформация ( $E$ ) се равнява на:

$$E = \left( \frac{F_a - F_c}{y_a - y_c} \right) \times \frac{4J^3}{bh^3(1-\alpha)} \quad (11)$$

След заместване на получените експериментални данни в горната формула, за модулет на еластичност на ААО образец с размер 2 x 4 mm и дебелина 8  $\mu\text{m}$  получаваме 115 GPa.

### 3.2.2. Определяне на механичните свойства по триточковия метод

На тестване чрез триточково огъване са подложени мембрани от ААО, които са изготвени от 100 $\mu\text{m}$  алуминиево фолио с чистота 99%. Експерименталните условия на електролизния процес, при който са формирани образците от ААО, са обобщени в табл. 2. За получаване на информация за влиянието на термичното отгряване върху механичните свойства на анодния оксид на алуминия, част от изходните ААО мембрани са отгряти в продължение на 4 часа при температура 700 °С.

Таблица 2. Експериментални условия на процеса анодиране

ЕЛЕКТРОЛИТ	ТЕМПЕРАТУРА (°C)	НАПРЕЖЕНИЕ (V)	ВРЕМЕ (min)	ДИАМЕТЪР НА ПОРИТЕ (nm)	ДЕБЕЛИНА НА ОКСИДА ( $\mu\text{m}$ )
Оксалова киселина	15	40	60	30	6

Термичната обработка на нанопоръзния оксид е проведена във високотемпературна пещ с въздушна среда. Изготвените образци са обозначени и технологично описани в таблица 3. Геометричната форма на изготвения поръзнен оксид е греда с дължина 7 mm, ширина 5 mm и 6  $\mu\text{m}$  дебелина.

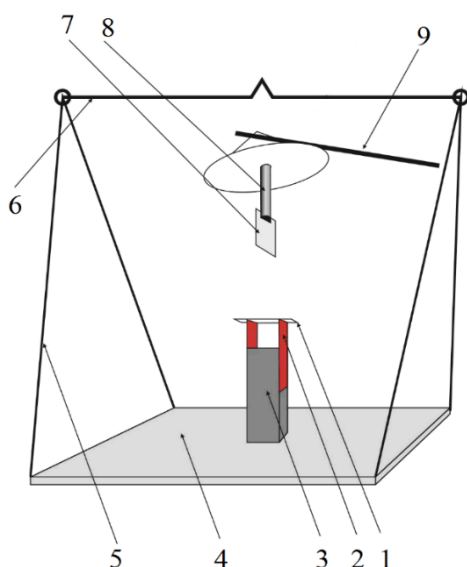
За регистриране на прилаганата сила върху изпитвания образец е използвана аналитичната везна от фигура 13.



Таблица 3. Означение на експерименталните образци

Образец	Al подложка	Оксиден слой
N1	отгрята	неотгрят
N2	отгрята	отгрят
N3	неотгрята	неотгрят
N4	неотгрята	отгрят

Изпитването чрез триточково натоварване (фиг.16) се извършва по следния начин:



Фигура 16 Експериментална постановка за изпитване чрез триточково натоварване

експерименталната проба (1) се поставя хоризонтално върху две опорни тънки плочи (2), които са фиксирани в единия си край към носач (3). Натоварването се прилага върху горната страна на изпитваното пробно тяло чрез нож (7), който е прикрепен към държач (8). Натоварващата сила се задава с помощта на микрометричен винт като усилието върху изследваната мембрана (1) се предава през механичната система – конзола (9) - държач (8) - нож (7). Експерименталният образец (1), заедно с носач (3), се поставят върху балансираща система, реализирана посредством плоча (4), носещи струни (5) и ролково рамо (6). Чрез балансиране на плоча (4) се осъществява хоризонталност на мембраната, а чрез уравновесяване на държач (8) се постига паралелност на ножа по отношение на изпитвания образец.

При така използваната опитна постановка за триточковото изпитване на огъване разстоянието между опорите е 5 мм, като натоварващата сила се прилага в средата на гредата. Триточковото тестване е извършено според методиката на стандарта за изпитване на огъване на тънкослойни материали IEC 62047-18:2013 [22].

За получаване на информация за влиянието на прогряването върху изменението на механичното поведение на анодния оксид на алуминия се проведеха серия от изпитвания на огъване. В таблица 4 са обобщен деформацията на експерименталните образци и силата с която им въздейства ножа, при отместване на ножа спрямо първоначалната му позиция, непосредствено след контакта му с мембраната, с 500 μm.

Таблица 4. Експериментални резултати от натоварването при отместване на ножа с 500 μm

Образец	Сила (mN)	Отместване (μm)	Счупване
N1	2,62	430	Не
N2	2,31	307	Не
N3	2,41	436	Не
N4	2,81	377	Не

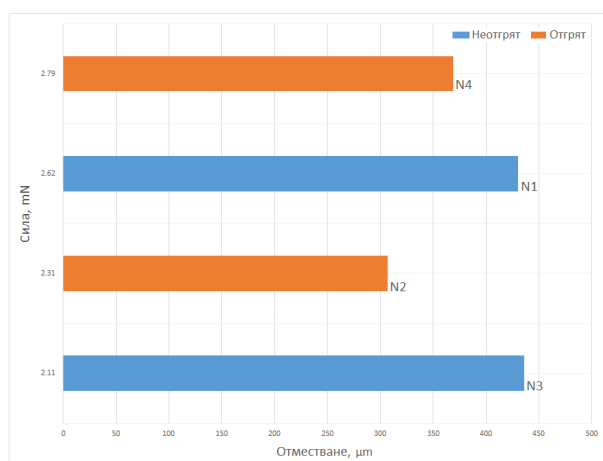
От получените резултати, представени на фигура 17, се вижда, че провисването на неотгрятия оксид (образци N1 и N3) в следствие на натоварването е малко по-голямо от това на топлинно обработения оксид (образци N2 и N4). Това се дължи на разликата в

морфологичните характеристики и кристалната структура между оксида подложен на топлинна обработка и необработения топлинно. Трябва да отбележим, че отгряването на мембраните води до забележимо повишаване на крехкостта на оксида.

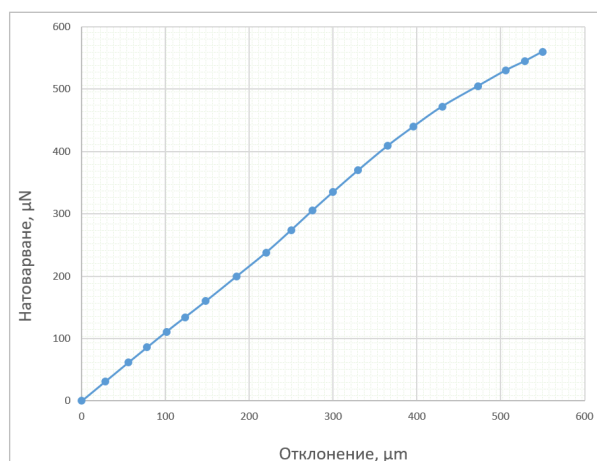
Диаграмата на функционалната зависимост между силата на натоварване  $F$  и провисването (деформацията) на неотгрята мембрана от ААО, подложена на триточково натоварване, има вид показан на фигура 18. От уравнение (60), за модула на линейната деформация –  $E$  може да се изведе следната зависимост:

$$E = \left( \frac{F_a - F_c}{y_a - y_c} \right) \times \frac{l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot (1 - \alpha)} \quad (12)$$

Получената стойност на модула на еластичност за неотгрят образец с размер 5 x 7 mm и дебелина 6  $\mu\text{m}$ , подложен на триточково натоварване, е 78GPa.



Фигура 17. Сравнение между деформацията на отгрити и неотгрити образци при огъване



Фигура 18. Огъване на неотгрят образец с размер 5 x 7 mm и дебелина 6  $\mu\text{m}$

### 3.2.3. Наноиндентация

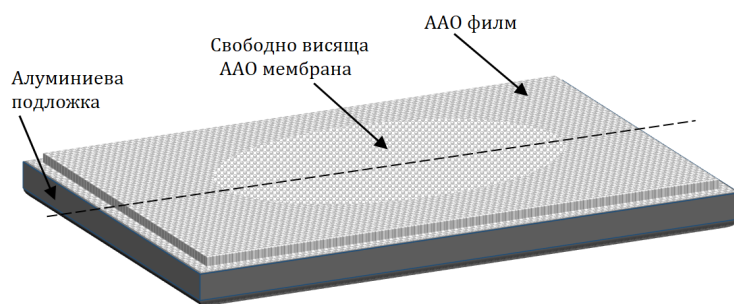
При този експеримент бяха използвани образци от ААО с дебелини ( $L_p$ ) 1 и 4  $\mu\text{m}$ , получени в 4% разтвор на оксалова киселина при напрежение 40 V и температура на електролита 15°C. Морфологията и структурата на подготвените порьозни мембрани е характеризирани чрез SEM микроскоп. Според данните от SEM, получената структура е със среден диаметър на порите ( $D_p$ ) от 40 nm, междупорово разстояние ( $D_c$ ) 110 nm и дебелина на бариерния слой ( $B$ ) от 42 nm. Описание на изготвените за целите на експеримента мембрани от ААО и структурните им характеристики е направено в табл. 5.

Таблица 5. Параметри на изготвените мембрани от ААО

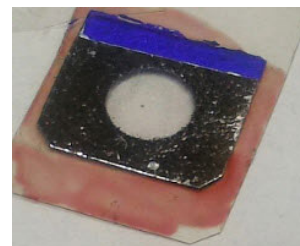
Образец №	Описание	$L_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_p$ [nm]	$B$ [nm]	$D_c$ [nm]
M1	ААО мембрана	4	40	42	110
M2	ААО мембрана със запълнени с Ni пори	4	40	42	110
M3	Свободно висяща ААО мембрана	1	40	42	110

Първият тестов образец (M1) представлява нанопорьозна ААО мембрана с дебелина 4 $\mu\text{m}$  и отстранена алуминиева подложка. Полученият оксид се отделя от алуминиевия слой чрез химическо ецване на алуминия. За изготвянето на тестов образец M2 са използвани част от изходните мембрани M1, чиито пори са електрохимично запълнени с никел. За целите на експеримента, мембрани M1 и M2 са поставени върху стоманена подложка и фиксирани с въглеродна лента.

Изследвани са и свободно висящи мембрани от ААО, схематично представени на фигура 19. Диаметърът на мембраната е 4,5 mm, а дебелината ѝ е 1 μm. Натискът е упражнен в центъра на мембраната, чийто изглед отгоре е представен на фигура 20.

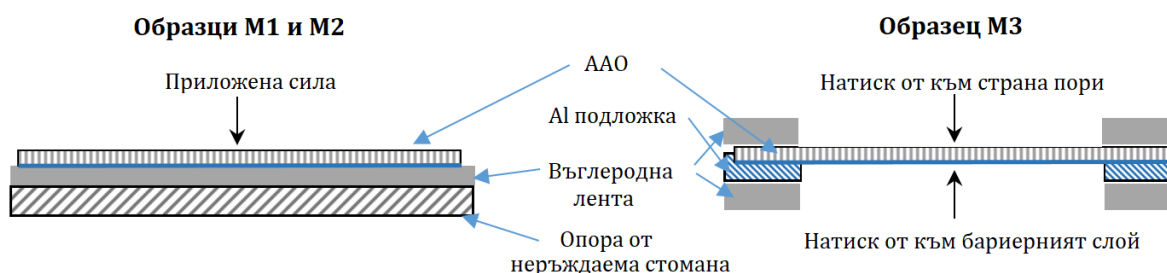


**Фигура 19. Схематична диаграма, изобразяваща топологията на свободно висяща ААО мембрана**



**Фигура 20. Изглед отгоре на проба М3**

Измерване на модула на еластичност и твърдостта на получените оксидни слоеве е извършено посредством използване на оборудване за наноиндентация. Тестовете са проведени с атомно силов микроскоп TriboScope (Nanomechanical Test Instrument) HYSITRON Inc., снабден с диамантен индентор на Беркович с радиус 240 nm. В случая, тестовете са проведени така, че инденторната глава упражнява контролирано увеличаващо се натоварване във вертикална посока върху изпитвания образец (който е монтиран хоризонтално) с цел постигане на огъване, но не прониква в него. Изследването е извършено от двете страни на мембраните. Конфигурацията на образците за изпитване на огъване е показана на фигура 21.



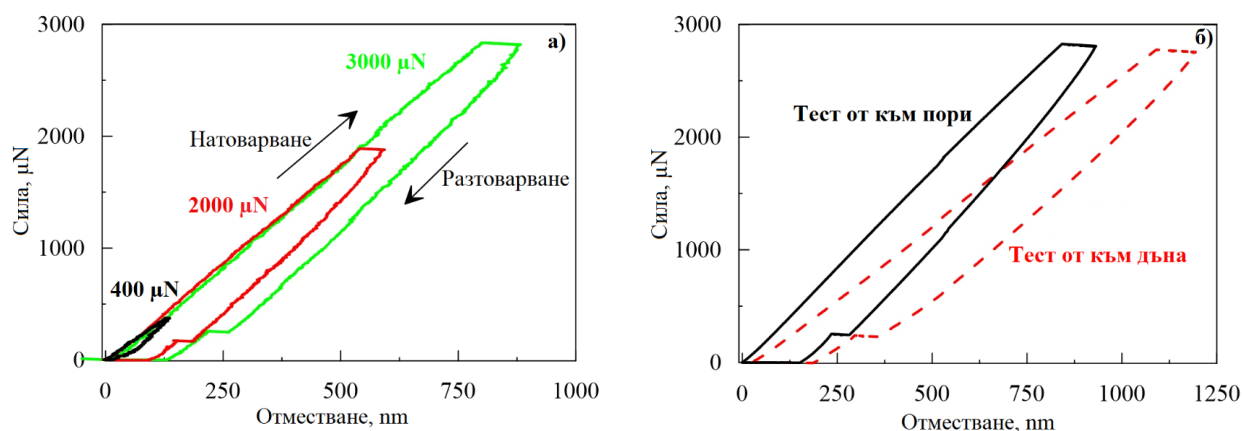
**Фигура 21. Конфигурация на образци за изпитване**

Цялата дължина на проба М1 и М2 е монтирана върху субстрат от неръждаема стомана, с помощта на въглеродна лента, докато проба М3 е фиксирана в двата края.

Горната страна на образца, която е в контакт с главата на индентора, е подложена на натиск, докато долната повърхност – подложена на опън. Резултатите, получени от проведените експерименти показваха, че има значителна разлика в механичното поведение на ААО материала в зависимост от коя страната на тестовия образец се прилага натоварващата сила. По време на тестовете е приложена натоварваща сила в диапазона 400 μN ÷ 3000 μN. За всеки образец и ориентация на мембраните от ААО са направени най-малко 5 измервания в различни участъци от повърхността с цел по-детайлно регистриране на механичните свойства на анодния алуминиев оксид. Като резултат от експериментите са получени кривите натоварване-преместване, представляващи графична зависимост между приложеното натоварване и отчетеното от уреда преместване на инденторната глава спрямо нивото на изследваната повърхност на материала.

На фигура 22 са представени зависимости на приложената сила и резултантното преместване, отчетени при различни сили на натоварване на индентора, приложени към образец М1. От фиг. 22а се вижда, че правият ход при всички зависимости съвпада и разлики се наблюдават единствено в обратния ход. Логично с увеличаване на приложената сила ширината на хистерезиса нараства, което показва натрупване на

дефекти в точката на контакт, в следствие на въздействието на индентора. При приложена сила от 3000  $\mu\text{N}$  се забелязва, че механичните свойства на мембраната зависят и от страната на прилагане на силата (фиг. 22б). По-еластично поведение е регистрирано при натиск върху порите. В същото време хистерезисът и при двете зависимости се запазва, което показва сходен механизъм на деформация.

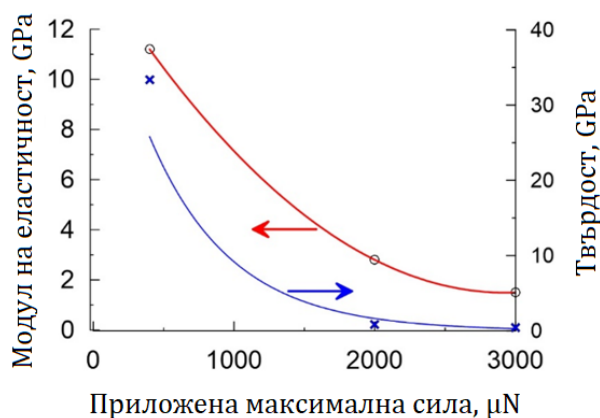


Фигура 22. Зависимости приложена сила-отместване за ААО мембрани М1 при  
(а) различна максимална приложени сили: 400, 2000 и 3000  $\mu\text{N}$  и  
(б) тест от към страна на пори на бариерен слой при сила от 3000  $\mu\text{N}$ .

От експериментално получените индентационни криви са изчислени модулът на еластичност и твърдостта на проби М1 посредством специализиран софтуер. Резултатите са обобщени в таблица 6 и са илюстрирани графично на фигура 23.

Таблица 6. Модул на еластичност и твърдост на образци М1

Тест от страна на	Натоварване [ $\mu\text{N}$ ]	Модул на еластичност [GPa]	Твърдост [GPa]
пори на ААО	400	11,2	33,35
	2000	2,8	0,84
	3000	1,5	0,44
Бариерен слой на ААО	3000	1,0	0,31



Фигура 23. Зависимости на модула на еластичност и на твърдостта от приложената сила

Направеният анализ на получените данни показва нелинейно намаляване на модула на еластичност и твърдост с нарастване на приложената сила. Последното е типично за индентор тип Беркович. Получената зависимост за модула на еластичност представлява полином от вида:

$$E = 14,5 \cdot 8,9 \cdot 10^{-3} \cdot F + 1,52 \cdot 10^{-6} \cdot F^2 \quad (13)$$

където

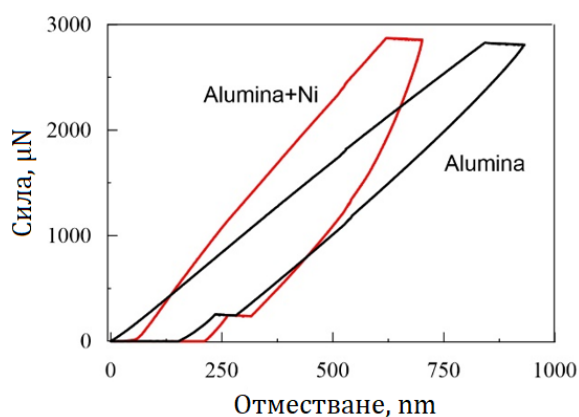
$E$  е модул на еластичност [GPa],

$F$  – приложена сила [GPa].

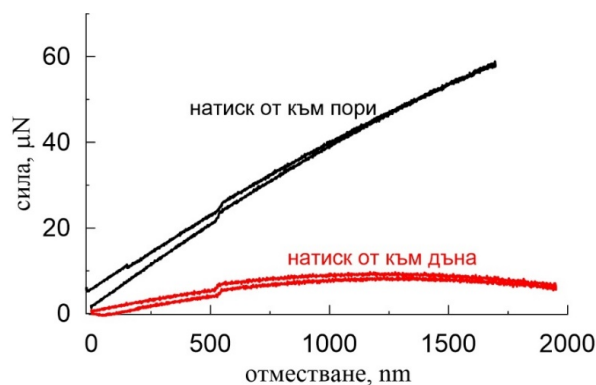
На фигура 24 са представени експерименталните криви „приложена сила - отместване“, получени при максимално натоварване от 3000  $\mu\text{N}$  върху образци М1 и М2. Известно е, че механичните характеристики на порьозния аноден алуминиев оксид зависят от неговите структурни особености и параметри, характеризиращи процеса на деформация. Това ясно се вижда на фиг. 24, където еластичността значително се

увеличава след уплътняването на порите с метал. В този случай, увеличаването на приложената натоварваща сила, предизвиква по-малко отместване на образеца М2. Наблюдава се, че хистерезисът на кривата Alumina+Ni (M2) е по-голям в сравнение с тази на Alumina (M1), което свидетелства освен за затрупване на дефекти в мембраната и за пластична деформация в отложения в образец М2 никел. Това се дължи на повишената плътност и по-ниската порьозност на мембраната със запълнени с никел пори.

Чрез описания метод са изследвани и свободно висящи мембрани от ААО с дебелина 1  $\mu\text{m}$ . Натискът е упражнен в центъра на образец М3. Свободната мембрана без подложка показва ниска еластичност, като отместване от 2  $\mu\text{m}$  е постигнато с незначително усилие от 60  $\mu\text{N}$  (фиг. 25). При тези тестове разликата между двете страни на оксида е още по-силно изразена и може категорично да се каже, че мембраната е с по-голяма еластичност при натиск от към порите. Наблюдава се минимален хистерезис на кривите, което показва минимално натрупване на дефекти в точката на контакт.

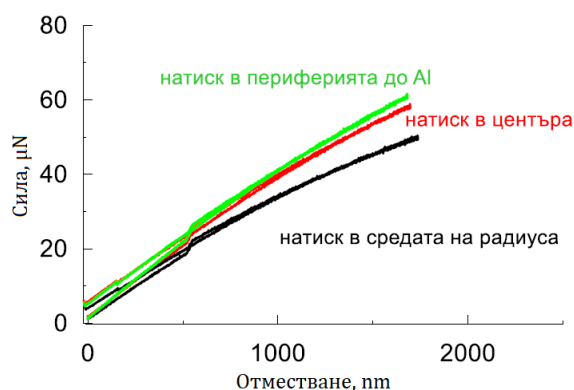


Фигура 24. Експериментална крива „приложена сила-отместване“ за ААО мембрани М1 и М2 при максимална приложена сила от 3000  $\mu\text{N}$ .

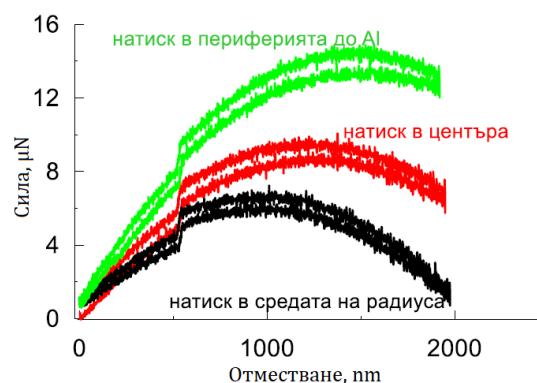


Фигура 25. Зависимости приложена сила-отместване за мембрани от ААО с дебелина 1  $\mu\text{m}$  (образец М3)

За постигане на по-добра оценка на механичното поведение на тънките ААО мембрани при огъване, натоварването е приложено в няколко различни точки от двете страни на образец М3. Също така експерименталната постановка се различава от традиционната схема на триточково огъване, където при натиск опорните точки са подвижни и гредата се огъва свободно. В настоящия случай образеца е фиксиран към опорните точки и резултантното преместване при огъване се характеризира с разтягане. Колкото е по-малко огъването, толкова разтягането е по-малко. Това са забелязва от получените данни на кривите приложена сила-отместване, представени на фигура 26 и 27.



Фигура 26. Зависимости приложена сила-отместване за ААО мембрани М3, получени при тест от към страна пори при сила 400  $\mu\text{N}$



Фигура 27. Зависимости приложена сила-отместване за ААО мембрани М3, получени при тест от към страна дъна при сила от 400  $\mu\text{N}$

По-малката еластичност при натиск върху дъната на порите на мембраната показва, че страна пори не оказва съществено съпротивление срещу силите на опън на долната част на мембраната.



### 3.3. Разработени методи за дълговременни циклични изпитвания

Определяща за механичното поведение на мембраните от ААО е дълговременната стабилност, показател за достатъчна надеждност през периода на експлоатация преди уморното разрушение. За установяване на тази граница могат да се проведат изпитвания чрез прилагане на циклично натоварване под въздействието на различни по произход механични и термични въздействия. Цикличното натоварване е лесен за реализиране метод, който предизвиква ускорена умора в материала, наподобяващи реална работна среда. Оценка на механичната устойчивост на наноструктурирани образци от ААО при многократни механични натоварвания е извършена на база на два типа механични въздействия, а именно чрез непосредствен механичен натиск, както и чрез пневматично въздействие, а също така и механично въздействие постигнато чрез термично въздействие. Класификация на видовете техники за определяне на механичната стабилност на мембрани от ААО е представена на фигура 28. Условно те се разделят на две групи: контактни и безконтактни. За нуждите на дисертационният труд бяха разработени нестандартни устройства за осигуряване на необходимите въздействия с различна продължителност и характер. Получените експериментални резултати могат да се използват в инженерната практика за бърза оценка при окачествяване на механичното поведение на формирания нанопорест оксид.



Фигура 28. Класификация на методите за дълговременни механични изпитвания

#### 3.3.1. Контактни методи за изпитвания на мембрани от ААО

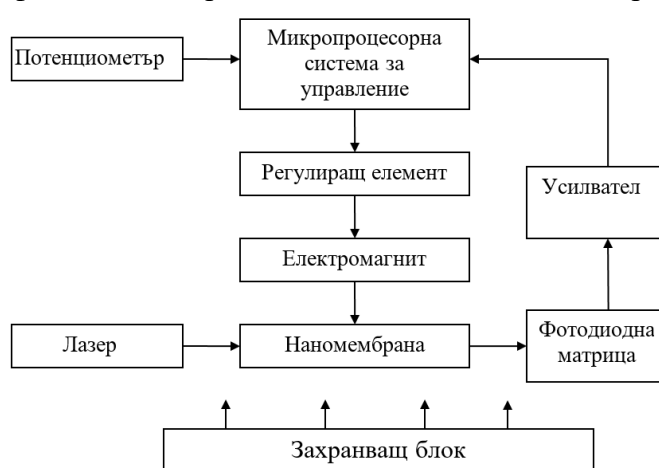
За обезпечаване на експерименталните изследвания в дисертационния труд са разработени серия от методи, чрез които се осъществява контактно механично въздействие върху мембрани от ААО. Те позволяват прилагане на регулирано усилие в определена точка от повърхността на образца и са взаимствани от някои известни и ползвани в практиката техники и стандарти за механични изпитвания [19, 22]. Разработените контактни методи за изследване на дълговременната механична стабилност на мембрани от ААО са два типа: електромагнитен механизъм и програмируема система със стъпков мотор.

### 3.3.1.1. Механично изпитване на мембрани от ААО с използването на електромагнит

Изследването на дълговременната механичната стабилност и експериментално определяне на броя цикли до разрушаване на изпитвания материал, е проведено на базата на контактни натоварвания посредством електромагнитен механизъм. Опитът показва, че върху резултатите от изпитването, в значителна степен влияе триенето в контактната точка или повърхност на изследвания образец с обекта, който му въздейства. В отговор на това бяха проектирани и изработени експериментални установки, осигуряващи механично въздействие посредством *директен механичен контакт* и *взаимно огъване на еластични елементи*.

#### **Тестове с директен механичен контакт посредством стоманена вибрираща пластина**

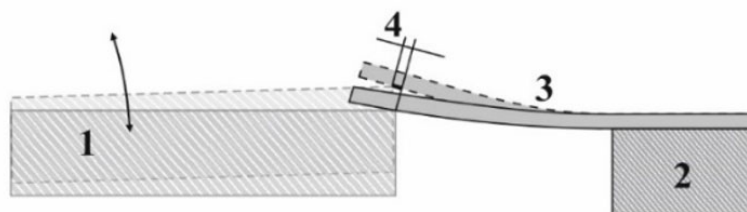
Проведени са експериментални изследвания при циклични уморни натоварвания върху наноструктурирани образци от ААО с различна дебелина. За целта е използвана експериментална установка, специално проектирана и реализирана, позволяваща бързо и лесно задаване ъгъла на отклонение на изследвания образец при огъване. Блоквата схема на опитната постановка е показана на фиг. 29, а принципа ѝ на действие е представена на фиг. 30. Експерименталната постановка за директно механично въздействие посредством



електромагнит разполага с микропроцесорна система за контрол и управление на механичното въздействие върху изследваният образец. За контролирано огъване на оксидната мембрана е използван електромагнит, който се управлява чрез блок регулиращ елемент. Регулиращият елемент е реализиран посредством използването на NMOS транзистор. Той от своя страна се управлява с правоъгълни импулси с честота  $f$  и различен коефициент на запълване, генерирани от микроконтролера. Регулирането на честотата  $f$  е посредством потенциометър.

**Фигура 29. Блокова схема на експерименталната постановка с използването на електромагнит**

Използвайки полупроводников лазер и фотодиодна матрица се определя какъв е диапазона на огъване на мембраната, както и момента на пълното ѝ разрушаване. Сигналят от фотосензора, изготвена по монолитно хибридна технология, се подава към микропроцесорна система през блок усилвател, който има за цел да преобразува нивото на сигнала от входа си до подходящо за по – нататъшно измерване. Беше създадено и програмно осигуряване, необходимо за управлението на цялата системата.



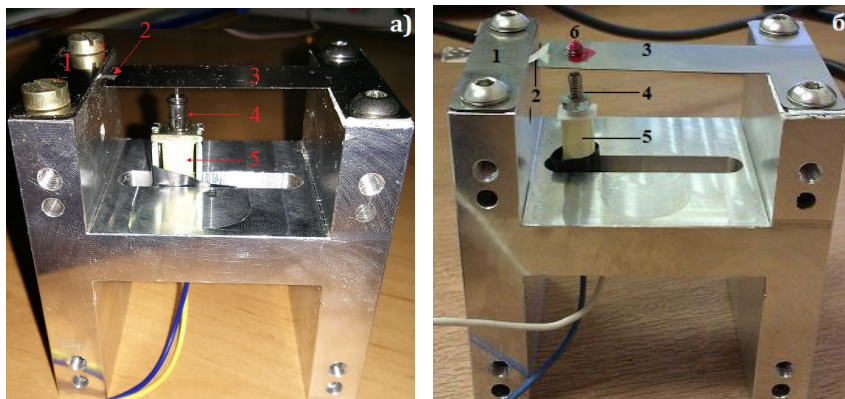
**Фигура 30. Принцип на действие на експерименталната постановка с използването на електромагнит: : 1 – вибрираща пластина, 2 – държател, 3 – еластичен елемент от оксид, 4 – зона на триене.**

Според типа на натоварващото електромагнитно въздействие са приложени две техники за изпитване:

- Чрез пружинен механизъм
- Чрез магнитен механизъм



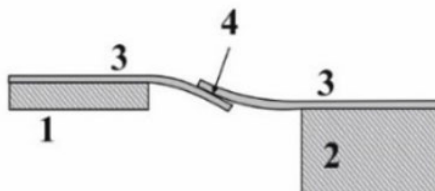
Първият вариант на метода използва силата на натегнатата пружина, създаваща предварително огъване на образеца, като посредством електромагнитно привличане на котва закачена за пружината се отнема усилието приложено върху образеца. При втория вариант еластичната пластина се привежда в движение чрез притегляне от електромагнит. За целта върху пластината е монтиран метален щифт. На фигура 31 са представени снимки на общия изглед на устройствата за електромагнитно въздействие, където (1) е фиксираща планка за притискане на мембраната, (2) е изследвания образец, (3) е пружинния елемент – пластина от неръждаема стомана, (4) е котва на електромагнита, (5) – електромагнит, (6) – магнитен елемент.



Фигура 31. Електромагнитно задвижване с използване на пружина и котва (а),  
Електромагнитно задвижване с използване на еластична пластина (б)

### Тестове посредством взаимно огъване на еластични елементи

Получаване на зависимост, даваща връзка между многократното огъване при динамично натоварване съпроводено със сили на триене между допиращи се повърхнини, е от особен интерес. На базата на тези данни може да се направи прогнозиране на дълговременната механична стабилност и реален живот на МЕМС устройствата. За предварително тестване на поведението на ААО мембрани при подобно комбинирано въздействие е разработена методика за огъване съпроводено с триене на изпитвания образец с еластични компоненти. Принципът ѝ на действие е представен на фигура 32.



Фигура 32. Огъване съпроводено с триене: 1 – вибрираща пластина, 2 – държател,  
3 – еластичен елемент от оксид, 4 – зона на триене.

За провеждане на дълговременно изпитване при огъване за разгледаните по-горе случаи е използвана разработената система, представена на фиг.31а за механични огъвания чрез пружинен механизъм. Системата е доразвита с възможността за поставяне на изпитвания образец, както в неподвижно състояние, така и в подвижно.

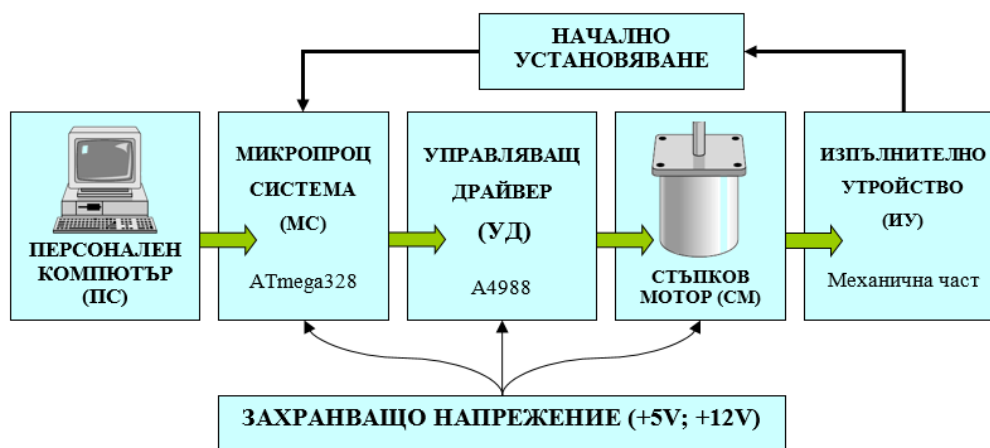
Въз основа на проведените експерименти и получените резултати от тестовете с електромагнитно задвижване може да бъдат направени следните изводи:

- Използваната методика, базирана на електромагнитен механизъм, е лесна за изпълнение и дава надеждни резултати при изследване на дълговременната механична стабилност на ААО материали. Получените данни могат да бъдат използвани за прогнозиране на очакваната продължителност на живот и дълговременна механична стабилност на наноструктурирани ААО мембрани, работещи в условията на динамично въздействие;

- Образците, изготвени от алуминий с техническа чистота, бяха подложени на повече от 10 милиона огъвания при ъгли по-големи от 20 градуса. Физически те не се разрушиха и не показаха съществена разлика в усилието за огъване преди и след дълговременните тестове;
- Получените резултати показват че формираните мембрани могат успешно да бъдат прилагани в устройства с голям брой механични огъвания. Такива могат да бъдат вибросензори , измерители на ускорение и други.

### 3.3.1.2. Програмируема система за изпитване на дълговременна механична стабилност на мембрани от ААО

С цел разширяване на обхвата на изследванията за определяне на дълговременната механична стабилност на ААО материали е създаден стенд, с който се реализират по-големи ъгли на деформациите, отколкото при методиката, основана на електромагнитен механизъм. Циклично повтарящо се механично огъване на изготвените мембрани, се постига чрез механизъм, задвижван от стъпков мотор, способен да постигне прецизно преместване, както и равномерност на движението. На фигура 33 е представена блокова схема на експерименталната постановка за механично въздействие, която включва: микропроцесорна система (МС), управляващ драйвер (УД), стъпков мотор (СМ), изпълнително устройство (ИУ) – механична част.

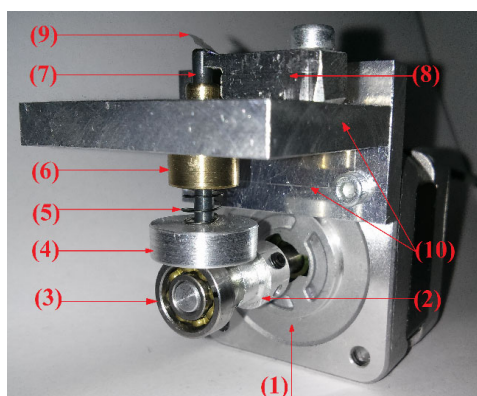


Фигура 33. Блокова схема на експерименталната постановка

Микропроцесорната система (МС) е изградена на базата на микроконтролер ATmega328. Управлението на стъпковият мотор се реализира посредством интегрална схема A4988 на фирма Allegro MicroSystem. Тя дава възможност да се работи в микростъпков режим, което увеличава точността на стъпката и разделителната способност на задвижването. Въртенето на стъпковият мотор (1.8 deg/step на фирма Sanyo Denki Co) предизвиква придвижване на полиран щифт от изпълнителното устройство в посока, перпендикулярна на изследвания образец от аноден оксид. Отчитането на деформацията става чрез наблюдение под микроскоп. Беше създадено програмно осигуряване, необходимо за управлението на цялата системата. Задаването на необходимия брой стъпки и посоката на въртене на стъпковия мотор става посредством персонален компютър (ПС). С цел точно позициониране на програмируемата система в нулево положение, към изпълнителното устройство е присъединен оптрон с въздушна междина. В началния момент, след подаване на захранващото напрежение, стъпковият мотор започва да се движи, което продължава докато пластина от неръждаема стомана монтирана на вала не запълни въздушната междина на оптрона като в този момент двигателят се спира и се дефинира нулевата позиция.

На фигура 34 е представена снимка на изпълнителното устройство. При него въртеливото движение на вала на стъпковия мотор се преобразува в линейно с помощта на няколко взаимодействащи си механизми. Едно от преимуществата на представената

програмируемата система е, че при стартиране на работния процес стъпковият мотор прецизно позиционира щифта до долна мъртва точка (270°). Това гарантира, че желаното преместване е толкова, колкото се зададе в програмата.



Фигура 34. Общ изглед на изпълнителното устройство

- (1) – стъпков мотор;
- (2) – ексцентрик;
- (3) – лагер;
- (4) – алуминиев диск, с цел намаляване триенето между ексцентрика и щифта;
- (5) – пружина;
- (6) – полирана калибрована втулка от фосфорен бронз;
- (7) – полиран калиброван щифт;
- (8) – държач на мембраната;
- (9) – нананоструктурирана мембрана;
- (10) – крепежни плочи.

Използването на този метод има няколко предимства пред изпитването на греди на огъване с използването на електромагнит, а именно:

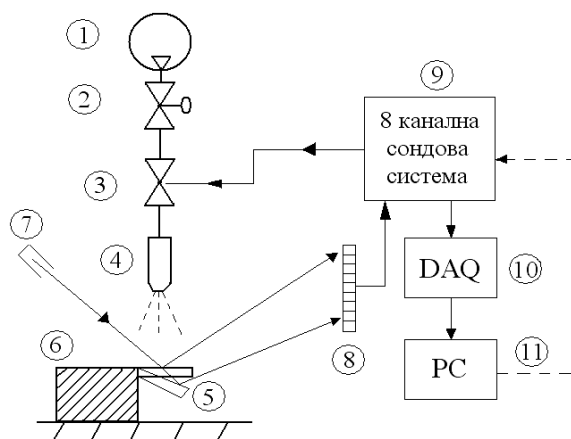
- Точността на програмируемата система за повтарящо се механично огъване на наноструктурирани оксидни мембрани е много по-висока, като се постига чрез прецизността на механичната част.
- Представената експериментална постановка предлага възможността за задаване на различни ъгли на огъване на мембраните.

### 3.3.2. Безконтактни методи за изпитвания на мембрани от ААО

Използването на този метод има няколко предимства пред контактното изпитване на греди на огъване, а именно: липсва триене в точката на контакт между изследвания обект и актуатора на експерименталната постановка, следователно липсват сили на триене и износване на мембраната по време на изпитанието.

С цел използване на безконтактни методи за механични изпитвания на мембрани от ААО, са разработени нестандартни техники за пневматично и термично въздействие.

#### 3.3.2.1. Пневматични изпитвания на мембрани от ААО



Фигура 35. Блокова схема на експерименталната постановка: 1 – компресор, 2 – редуцир вентил, 3 – електромеханичен клапан, 4 – дюза, 5 – тестов образец, 6 – стоманено тръпче, 7 – полупроводников лазер, 8 – фотодиодна матрица, 9 – осем канална сондова система, 10 – система за събиране на данни (DAQ), 11 – компютър

За изследване на механичните свойства на наноструктурирани мембрани от ААО е използван безконтактен метод, при който посредством сгъстен въздух се въздейства върху образца и се постига огъване. За целта е проектиран и изработен стенд за пневматично изпитване на тънки оксидни слоеве с възможност за управление на въздушния поток. Посредством създадената опитна постановка, чиято блокова схема е представена на фиг. 35, може да се постигне ъгъл на огъване на тестовия образец до 30°.

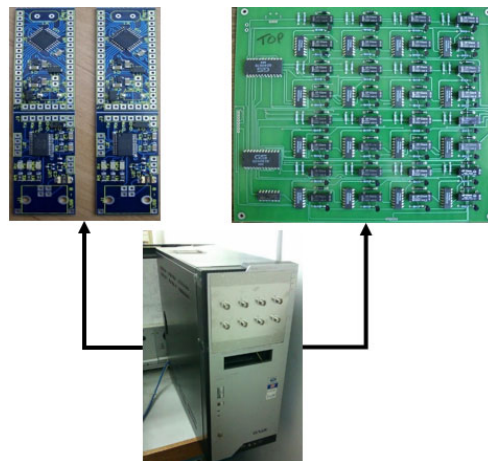
Чрез промяна на налягането на въздуха, подаван към дюзата, както и чрез промяна на времето, за което електрическият вентил е отворен, се управлява усилието на огъване, с което се въздейства върху пластината. Стенда за пневматично въздействие е изграден

използвайки за база машина за поставяне на SMD компоненти модел Micro Placement System 109 на производителя Emhart (фиг.36). Апаратурата е налична в лаборатория на катедра „Микроелектроника“ към ФЕТТ на ТУ-София.

Основен блок от експерименталната постановка за пневматично въздействие е 8 каналната сондова система. Нейната функция е да приеме получения сигнал от фотодиодния елемент. Сондовата система се състои от релейна комутационна матрица и микропроцесорна система за управление. За изграждане на релейната матрица се използват рид релета, които се управляват от два броя 16-канални мултиплексора. Релейна комутационна матрица и микропроцесорна система са монтирани в кутия (фиг. 37).



Фигура 36. Pick&Place машина за поставяне на SMD компоненти



Фигура 37. 8 канална сондова система

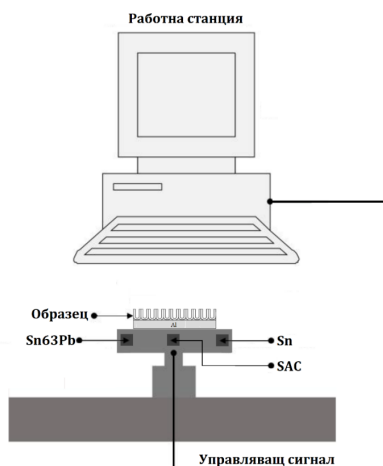
За обезпечаване провеждането на експеримента е използвана система за събиране на данни DAQ USB-6211 на фирмата National Instruments, която приема данните от фотоматрицата. Беше реализирана програма за управление на DAQ системата, обработка и запис на данните на персонален компютър с помощта на софтуерния пакет LabVIEW, който позволява да се стартират и спират измерванията, да се следи в реално време деформацията / ъгъла на огъване, както и броят деформации до настъпване на пълно разрушаване на тестовия образец.

Изготвените тестови образци бяха подложен на  $10 \cdot 10^6$  цикли на огъвания. След проведеното пневматично натоварване, мембраните бяха изследвани с оптичен микроскоп при увеличение от  $\times 100$  до  $\times 500$ . Микроскопските наблюдения показаха, че не се проявяват структурни или механични изменения в изпитваните мембрани от ААО.

### 3.3.2.2. Термични изпитвания на мембрани от ААО

Втория предложен безконтактен метод, позволява термично тестване на слой от ААО, без да е отделен от алуминиевата подложка. Тези структури намират приложение като диелектрик в хибридните интегрални схеми, като подложка за светодиоди и др. Огъването на образца при нагряване е резултат от различия в коефициентите на температурно разширение на двата материала. Блоквата схема на опитната постановка за изследване на механичната устойчивост на системата аноден оксид/алуминий при температурни въздействия е показана на фиг. 38. Температурни тестове са проведени при 200 термоцикъла на загряване и охлаждане. За целта на експеримента е използван бондер за спояване на полупроводникови кристали тип 8-157-02 Mullen Equipment Company САЩ, с максимална температура на загряване до  $800^{\circ}\text{C}$  (фиг. 39). За термичните експерименти са използвани електрохимично израснати оксидни слоеве с дебелини в диапазона от 5 до 25  $\mu\text{m}$  от Al фолио с изходна дебелина от 0,1 mm. Размерът на образци е  $20 \times 5$  mm, като част от тях са полирани и отгreti предварително във високо температурна пещ при температура  $550 - 600^{\circ}\text{C}$ . Предполага се, че в условията на експеримента, получаването на по-съвършено подредена нанопореста структура в резултат на полирането не оказва съществено влияние върху генерирането на вътрешни механични напрежения.





Фигура 38. Блокова схема на експерименталната постановка за термични изпитвания



Фигура 39. Експериментална постановка за температурно въздействие

По време на експеримента беше установено, че при температури под 350°C, в следствие на термичното въздействие върху образците, независимо от броя цикли, целостта на оксидното покритие не се нарушава. При температура 360°C започва да се наблюдава структурно нарушаване на целостта на оксида под форма на макропукнатини. Важно е да се отбележи, че за всички тествани образци тези макропукнатини са регистриране едва след 15-ия цикъл на деформация. След първоначалната поява на механични дефекти в оксида с всеки следващ температурен цикъл на деформация размера и броя на дефектите нарастват. На фиг. 40 е представена графика на нарастването на броя на пукнатините като функция от броя термични цикли при три различни температури.



Фигура 40. Изменение на броя дефекти от броя термични цикли за 20  $\mu\text{m}$  ААО върху алуминиева основа

### 3.3.3. Сравнителен анализ на използваните методи

За да се демонстрира приложимостта на разработените методи за контактно и безконтактно механично въздействие беше направен сравнителен анализ, чийто резултати са обобщени в таблица 7. Описани са силните и слабите страни на всяка една техника, използвана в настоящия дисертационен труд, както и препоръки в кои случаи е целесъобразно да се приложи конкретния метод за изследване на дълговременната механична стабилност на мембрани от ААО.

Таблица 7. Сравнителен анализ на разработените методи

Категория	Контактни методи		Безконтактни методи	
	Електромагнитен Механизъм	Програмируема система със стъпков мотор	Пневматичен метод	Термичен Метод
<b>Предимства</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- евтина за реализация и лесна за употреба апаратура;</li> <li>- възможност за едновременно изследване на няколко образци;</li> <li>- бързо изготвяне на експериментална-та постановка;</li> <li>- бърза детекция на разрушаването на образца;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- провеждането на тестовите е значително по-евтино и достъпно от други подобни методи;</li> <li>- възможност за задаване на прецизно отместване (Ъгъл на отклонение) на изследвания образец;</li> <li>- бързо изготвяне на експерименталната постановка;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- осигурява липса на контакт в зоната на взаимодействие между изследвания обект и експерименталната постановка;</li> <li>- поради липса на механичен контакт в зоната на въздействието, няма опасност от нежелано нарушаване на структурата на изследвания образец в тази зона по време на изпитанието.</li> <li>- детекция в реално време на разрушаването на образца</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- осигурява липса на контакт в зоната на взаимодействие между изследвания обект и експерименталната постановка;</li> <li>- поради липса на механичен контакт в зоната на въздействието, няма опасност от нежелано нарушаване на структурата на изследвания образец в тази зона по време на изпитанието.</li> <li>- възможност за едновременно изследване на няколко образци;</li> </ul>
<b>Недостатъци</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- наличие на контакт между деформационното тяло на експериментална-та постановка и тестовия образец;</li> <li>- В някои случаи, в зависимост от честотата на приложеното въздействие, мембраната вибрира със собствена честота.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- наличие на контакт между деформационното тяло на експериментална-та постановка и тестовия образец;</li> <li>- износване на механичните части на устройството.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- необходимост от специфично оборудване и апаратура;</li> <li>- липса на мобилност на експерименталната постановка в следствие от нейният размер и тегло</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- необходимост от специфично оборудване и апаратура;</li> <li>- необходимост от оператор поради голямата сложност и високата цена на пълното автоматизиране на експеримента</li> <li>- липса на мобилност на експерименталната постановка в следствие от нейният размер и тегло</li> </ul>
<b>Приложение</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- за бързо окачествяване на механичната устойчивост на формирания нанопорест оксид.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- за бързо окачествяване на механичната устойчивост на формирания нанопорест оксид.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- за продължително циклично натоварване на тестови образци без наличие на механично триене.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- за изследване на дълговременна стабилност, в условия на големи температурни амплитуди и напрежения</li> </ul>

### 3.4. Изводи към Глава 3

Изследването на морфологичните особености и елементния състав на формираните анодни оксидни слоеве е проведено чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и рентгенова енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDX). Резултатите показват, че е постигнато равномерно разпределение на цилиндричните пори във вертикално

направление, перпендикулярно на металната повърхност. От своя страна, хомогенното разпределение на порите води до много по-равномерно разпределение на напреженията и деформациите, получени в процеса на натоварване, което е един от факторите за висока стабилност на механичните показатели във времето. С помощта на инфрачервена спектроскопия са изследвани химичния състав и оптичните характеристики на мембрани от ААО. Анализирайки получените отражателните спектри е установено, че съществува зависимост между максималния интензитет и дебелината на слоя на анодния алуминиев оксид. Следователно за подобряване на приложението на алуминиевия оксид като оптичен сензор е необходимо да се подбере подходяща дебелина на слоя.

Направена е оценка на механичното поведение на формираните мембрани от наноструктуриран  $Al_2O_3$ , подложени на натоварване. Определен е модула на еластичност на формираните слоеве посредством едноточкова и триточкова схема на огъване. Извършено е сравнение между деформацията на отгreti и неотгreti образци при изпитване на огъване. Анализът на получените данни показва, че топлинната обработка спомага допълнително за повишаване на твърдостта на оксидните слоеве. Проведени са изследвания за влиянието на дебелината, структурата и асиметричността (страна пори или страна дъна) на формираните наноструктурни материали от ААО върху модула на еластичност и твърдост посредством техника на наноиндентация. Направеният анализ на експерименталните криви „приложена сила - отместване“ дава възможност да се изведе зависимостта на модула на еластичност от приложената сила. Предложени са нови оригинални методи за изпитване на дълговременната механична стабилност на наноструктурирани образци от ААО при циклични периодични натоварвания. Проектирани, конструирани и изработени са нестандартни устройство за осигуряване на контактно и безконтактно въздействие върху мембрани от ААО с различна продължителност и характер. Реализирано е програмно осигуряване, необходимо за управлението на стендовете за контактно и безконтактно натоварване. Извършен е сравнителен анализ на основните предимства и недостатъци на контактните и безконтактни методи и устройства, използвани за определяне на дълговременната механична стабилност на наноструктурирани материали от ААО. Получените експериментални резултати могат да се използват в инженерната практика за бърза оценка при окачествяване на механичното поведение на формирания нанопорест оксид.

## **НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ**

От резултатите получени в хода на изследванията и изложени по-горе, могат да бъдат формулирани следните научно-приложни приноси:

### **А. Научно-приложни приноси:**

1. Разработена и оптимизирана е технология базирана на електрохимични и фотолитографски техники за изготвяне на образци от аноден алуминиев оксид, осигуряваща възможност за реализиране на различни конфигурации, дебелина и прецизност на топологичните размери.

2. Разработени са два оригинални контактни метода за тестване на дълговременната механична стабилност на мембрани от аноден алуминиев оксид, позволяващи контрол на ъгъла на огъване и измерването му в реално време. Контактните методи са верифицирани с тестове на оксидни мембрани с над  $10 \times 10^6$  броя цикъла.

3. Предложена е методология за комплексно термо-механично тестване на слоеве от ААО върху алуминиева подложка и е определена граничната стойност на температурата над която се появяват дефекти в диелектричния слой.

4. Направен е сравнителен анализ на разработените методи по отношение на приложимостта им в практиката, за изпитване на различни плоски материали, като са посочени съответните предимства и недостатъци.



## СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### Публикации в научни издания в Scopus:

1. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, „Development of topologically structured membranes of aluminum oxide”, Journal of Physics: Conf. Ser. 514 (2014) 012027 (7 pages) (doi:10.1088/1742-6596/514/1/012027) SJR (2014)=0,264
2. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva and M. Mitov, “Mechanical stability of heat-treated nanoporous anodic alumina subjected to repetitive mechanical deformation”, Journal of Physics: Conf. Series 992 (2018) 012055 (6 pages) (doi :10.1088/1742-6596/992/1/012055) SJR (2014)=0,221
3. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, M. Mitov, S. Potiron and M. Molinari, „Nanoindentation study of the mechanical properties and deformation behavior of nanoporous alumina films“, Journal of Physics: Conference Series 1492 (2020) 012020 (7 pages) (doi:10.1088/1742-6596/1492/1/012020) SJR (2020)=0.21

### Публикации в списания:

4. A. Bankova, V. Videkov, “Measuring the stability of nanomaterials”, Annual journal of electronics, 6 (2012) 49-50 (ISSN1314-0078)
5. В. Видеков, А. Банкова, Б. Цанева, М. Митов, “Механични изпитвания на мембрани от наноструктуриран оксид”, Научни известия на съюз по машиностроене XXI бр. 3/14 юни (2013) 404 -411 (ISSN-1310-3946).
6. A. Bankova, S. Andreev, K. Raykov, M. Mitov, V. Videkov, B. Tzaneva, E. Dimitrova, “Growth of thin films of nanostructured oxide on dielectric base”, Nanoscience & Nanotechnology, 14 (2014) 85-88.
7. В. Видеков, Б. Цанева, А. Банкова, И. Врублевски, К. Чернякова, “Изследване на слойни структури от мембрани на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене, том XXII (брой 4) (2014) 374-377.
8. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, S. Andreev, “Investigation of the mechanical stability of nanostructured anodic aluminum oxide”, Nanoscience&Nanotechnology, 15 (2015) 51-54.
9. В. Видеков, А. Банкова, Б. Цанева, И. Врублевски, К. Чернякова, “Експериментални методи за изпитване на аноден Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на огъване”, Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене, том XXIII (9) (2015) 333-339.
10. А. Банкова, В. Видеков, Б. Цанева, М. Митов, “Програмируема система за механични изпитвания на мембрани от наноструктуриран оксид”, Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене, XXIII (9) (2015) 340-346.

### Публикации в сборници с доклади от научни форуми:

11. А. Банкова, В. Видеков, “Пневматични изпитвания на мембрани от наноструктуриран оксид”, Национален форум „Електронни, информационни и комуникационни системи 2013”, доклади София, 16-17 май 2013, ISSN 1314-8605, стр. 51-55.
12. А. Банкова, В. Видеков, Б. Цанева, “Изследване термомеханична устойчивост на системата аноден оксид/алуминий”, Юбилейна научна международна конференция 50 години катедра ЕТЕТ, доклади Варна, 4-5 Октомври 2013, ISSN 1311-896X, стр. 168 – 171
13. В. Tsaneva, A. Bankova, V. Videkov, K. Chernyakova, I. Vrublevsky, “Potential usage of nanoporous anodic alumina in bar coding in the medium IR range”, Proc. of International conference NANOMEETING 2015 Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures, 26-29 May 2015, Minsk, Belarus, pp. 152-154; ISBN: 978-981-4696-51-7

## СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНАТА В АВТОРЕФЕРАТА ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Lee W, Park S J, *Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures*, Chem. Rev., **114**, 2014, 7487 – 7556, doi.org/10.1021/cr500002z
- [2]. Keller F, Hunter M S, Robinson D L, *Structural features of oxide coatings on aluminum*, J. Electrochem. Soc. **100**, 1953, 411-419, doi: 10.1149/1.2781142
- [3]. Boldrini D E, Yañez M J, Tonetto G M, *Influence of the anodizing process variables on the acidic properties of anodic alumina films*, Braz. J. Chem. Eng., **34**, 2017, 1043-1053, doi.org/10.1590/0104-6632.20170344s20160024
- [4]. Li F, Zhang L, Metzger R M, *On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide*, Chem. Mater., **10**, 1998, 2470-2480, https://doi.org/10.1021/cm980163a
- [5]. Thompson G E, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films, **297**, 1997, 192-201, https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09440-0
- [6]. Abdel-Karim R, El-Raghy S M, *Fabrication of Nanoporous Alumina*, Nanofabrication using Nanomaterials, 2016, 197 – 218
- [7]. Balde M, Vena A, Sorli B, *Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors*, Sensors and Actuators, **220**, 2015, 829-839, https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.053
- [8]. Hoar T P, Mott N F, *A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium*, J. Phys. Chem. Solid., **9**, 1959, 97-99, doi.org/10.1016/0022-3697(59)90199-4
- [9]. Thompson G E, Furneaux R C; Wood G C, Richardson J A, Goode J S , *Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium*, Nature, **272**, 1978, 433-435
- [10]. Vrublevsky I, Jagminas A, Schreckenbach J, Goedel W A, *Electronic properties of electrolyte/anodic alumina junction during porous anodizing*, Appl. Surf. Sci., **253**, 2007, 4680-4687, doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.038
- [11]. Tian Y T, Meng G W, Gao T, Sun S H, Xie T, Peng X S, Ye C H, Chang L D, *Alumina nanowire arrays standing on a porous anodic alumina membrane*, Nanotechnology, **15**, 2004, 189–191, DOI: 10.1088/0957-4484/15/1/036
- [12]. Yin A J, Li J, Jian W, Bennett A J, Xu J M, *Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition*, Appl. Phys. Lett., **79**, 2001, 1039–1041, doi.org/10.1063/1.1389765
- [13] Nielsch K, Muller F, Li A P, Gosele U, *Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition*, Adv. Mater, **12**, 2000, 582–586, https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<582::AID-ADMA582>3.0.CO;2-3
- [14]. Позняк А А, *Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе*, „Издат. Центр БТУ”, 2007, ISBN 978-985-476-561-7.
- [15]. Kudanovich A M, Mukhurov N I, Paleuskaya L R, Mironchuk Y V, *MEMS technology for production of different micro- and nanodevices*, Sensor + Test Conferences, 2011, 806-810
- [16]. Шатохина Л П, Богомаз И В, et.al, *Сопротивление материалов*, Учебное пособие, Сибирский федеральный университет, Красноярск, 2008, 405 с. <https://studfile.net/preview/6234203/>
- [17]. Choi D, Lee S, Lee C, Lee P, Lee J, Lee K, Park H, Hwang W, *Dependence of the mechanical properties of nanohoneycomb structures on porosity*, J. Micromech. Microeng., **17**, 2007, 501–508, doi:10.1088/0960-1317/17/3/012
- [18]. Гонтарь И Н, Волчихина Н И, *Сопротивление материалов*, Учебное пособие, Пенза, Издательство ПГУ, 2011
- [19]. Балабанов В, Лилкова-Маркова С, Киндова-Петрова Д, *Експериментите в съпротивление на материалите*, Издателство: АВС – Техника, 2014, ISBN 978-954-8873-95-6
- [20]. Chernyakova K V, Vrublevsky I A, Ivanovskaya M I, Kotsikau D A, *Impurity-defect structure of anodic aluminum oxide produced by two-sided anodizing in tartaric acid*, Journal of Applied Spectroscopy, **79**, 2012, 76- 82, DOI: 10.1007/s10812-012-9566-6
- [21]. Favaro L, Boumaza A, Roy P, Lédion J, Sattonnay G, Brubach J B, Huntz A M, Tétot R, *Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite*, Journal of Solid State Chemistry, **183**, 2010, 901-908, doi:10.1016/j.jssc.2010.02.010
- [22]. <https://bds-bg.org/bg/project/show/bds:proj:86588>

## **SUMMARY**

### **Investigation of the long-term stability of nanostructured materials of anodic aluminum oxide**

**Ana Bankova**

In recent decades, anodic oxide films on valve metals have been a subject of substantial research. One of the most promising materials among them is anodic aluminum oxide (AAO). The continuously growing application of porous AAO films is related not only to the relatively easy fabrication processes but also to the unique mechanical properties, thanks to which AAO layers can be applied as a structural element or a supporting substrate in the fabrication of complex microstructures for microelectromechanical system (MEMS) sensors and devices. The research performed found only a few publications presenting studies on the mechanical behavior of AAO material subjected to repeated mechanical impacts, as well as the determination of the fatigue endurance limit. AAO layers, designed to function in conditions of exposure to mechanical loads, must be durable for the period of operation. The dependence of the mechanical stability on the applied repeated loading is important for the definition of the reliability of devices in which nanoporous AAO structures are used. This information is required for the modeling, design, and production of new materials and products based on aluminum oxide films.

The main goal of this dissertation is to investigate the long-term stability of nanostructured anodic aluminum oxide materials, subjected to continuous and repetitive mechanical bending. The results can further be used in engineering practice to evaluate the mechanical behavior of the nanoporous oxide. A technology for creation of alumina porous membrane is presented, providing the possibility to achieve different configurations, thicknesses, and precision of the topological dimensions of the experimental samples. The structure and elemental composition of the obtained oxide films were characterized using a number of methods such as energy dispersive X-ray (EDX) analysis, scanning electron microscopy (SEM) for topographical and morphological studies, atomic force microscopy (AFM), as well as infrared (FTIR) spectroscopy. The results show that a relatively uniform distribution of parallel cylindrical pores perpendicular to the metal surface were achieved in the formed oxide films. Novel complex methods are proposed for studying the long-term mechanical stability of the obtained nanostructured samples from AAO (contact and non-contact impact through mechanical, thermal, and pneumatic loading). For the needs of the dissertation, non-standard devices were designed and put into operation to allow the performance of the planned mechanical tests of different duration and natures.

Using the designed experimental setups, it was shown for the first time, that thin layers (with thicknesses from 0.5 to 10 $\mu$ m) of amorphous AAO, demonstrate extremely high long-term mechanical stability (can withstand over  $10^6$  times bending) at wide bending angles (over 45°). The impact of the thickness, structure, and asymmetry (pore side or barrier side) of the formed nanostructured AAO materials on various mechanical properties such as modulus of elasticity, hardness, angle, and number of bends have been established.