АННОТАЦИЯ
диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D05302 – «Техническая физика»
Идинова Медета Толеугалиевича

«Модифицированные композитные плёнки на основе CuBi/CuBi2O4 в качестве защитных экранирующих материалов»

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена получению модифицированных композитных плёнок, полученных на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ путем частичного замещения меди, кобальтом или никелем, а также изучению их свойств. В работе описаны проведённые эксперименты и сделан их анализ, кроме того, работа оценивает применимость полученных плёнок в качестве защитных материалов от ионизирующего излучения.

Актуальность темы исследования

В последние несколько лет все больше внимание уделяется проблеме защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения, в частности, рентгеновского и гамма–излучения, обладающего высокой проникающей способностью, в отличие от тяжелых ионов. Необходимость создания защитных экранирующих материалов нового поколения обусловлена большими темпами развития технологий, в которых всё чаще используются источники ионизирующего излучения (генерирующего типа), а также развитием оборудования, используемого в космосе, где оно подвергается прямому воздействию ионизирующего и электромагнитного излучения. При этом характер взаимодействия рентгеновского и гамма–излучения с материалами, в том числе и живыми организмами, основанный на ионизационных процессах, способен привести к негативным последствиям. Так для живых организмов длительное воздействие ионизирующего излучения приводит к возникновению мутаций в ДНК, приводящих к образованию раковых клеток или опухолей, способных привести к летальному исходу. В случае микроэлектронных устройств воздействие ионизирующего излучения способно привести к отказу оборудования или возникновению сбоев в работе за счет электрических пробоев или отказа передающих или связующих электронных узлов, выход из строя которых обусловлен радиационно-индуцированными повреждениями. При этом проблема защиты от воздействия ионизирующего излучения с каждым годом встает всё острее, в виду расширения спектра применения различных типов ионизирующего излучения в повседневной жизни, а также увеличению количества установок, генерирующих излучение, которые применяются в медицинских целях, энергетическом секторе и т.д. В большинстве случаев использование источников ионизирующего излучения, в том числе и электромагнитного излучения, сопровождается прямым или косвенным воздействием на живые организмы, что в свою очередь требует соблюдения норм и правил безопасности при эксплуатации источников ионизирующего излучения, а также минимизации времени взаимодействия с ними, что не всегда возможно.

В этой связи, для поиска новых способов защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения направлены большие ресурсы ведущих научных организаций во всём мире. В основе принципов создания защитных

материалов для снижения негативного воздействия ионизирующего излучения лежат ключевые принципы концепции «As Low As Reasonably Achievable» (ALARA), принятой Международной Комиссией по радиационной защите, основной целью которой является минимизация негативного воздействия радиации и различных видов ионизирующего излучения. В основе данной концепции лежит принцип снижения воздействия ионизирующего излучения любыми возможными способами, а также возможность оптимизации защиты с использованием различных типов защитных материалов. Большое внимание в области поиска новых типов защитных материалов уделяется различным композитным плёнкам, содержащим в своем составе различные элементы, включая лёгкие элементы, тяжелые или редкоземельные, а также их смешанные композиции. Интерес к данным материалам обусловлен возможностями комбинирования состава получаемых плёнок, позволяющим увеличить эффективность экранирования за счёт различий в поглощающей способности различных элементов, а также возможностях вариации толщин плёнок за счёт изменения условий их получения. Также использование в качестве подложек различных полимерных материалов, в частности полиимидных и поликарбонатных плёнок, обладающих хорошими показателями гибкости и устойчивости к нагреву, позволяет создавать защитные композитные материалы, обладающие хорошей гибкостью, открывающей возможности для покрытия защитными материалами сложнопрофильных поверхностей, характерных для большого количества микроэлектронных устройств.

Согласно проведенным ранее исследованиям, было установлено, что композиты, содержащие медь и ее оксиды, не смотря на высокие показатели эффективности экранирования, обладают достаточно низкой коррозионной устойчивостью при взаимодействии с агрессивными средами. В этой связи одним из решений проблемы коррозионной деградации является добавление в $CuBi/CuBi_2O_4$ никеля или кобальта, которые частично замещая медь в узлах кристаллической решётки, повышают устойчивость к процессам коррозионной деструкции композитов. Образование фаз замещения или внедрения способствует увеличению устойчивости к окислению за счет снижения проникающей способности кислорода в приповерхностный слой композитной плёнки, тем самым снижая скорость образования оксидных включений, приводящих к разупрочнению покрытий и их деструкции. При этом изменение элементного состава плёнок при частичном замещении меди или висмута никелем или кобальтом может привести к изменению структурных и прочностных параметров, что в свою очередь окажет положительное воздействие на устойчивость плёнок к внешним воздействиям, включая коррозию или старение.

Цель настоящей работы заключается в разработке технологии получения композитных плёнок на основе соединений меди, висмута, никели, кобальта и их оксидных соединений, а также оценки применения их в качестве экранирующих материалов для защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения.

Для достижения поставленной цели, были сформулированы **задачи:**

1. Изучение процессов формирования композитных плёнок на основе соединений $CuBi/CuBi_2O_4$ при частичном замещении меди никелем или кобальтом в составе раствора–электролита.

2. Изучение фазового состава, структурных и прочностных свойств композитных плёнок $CuBi/CuBi_2O_4$ в зависимости от вариации условий получения, а также замещения меди никелем или кобальтом.

3. Изучение влияние фазового состава плёнок на коррозионную устойчивость к воздействию агрессивных сред полученных плёнок.

4. Оценка перспектив применения полученных композитных плёнок в качестве экранирующих материалов для защиты от рентгеновского и гамма–излучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что добавление в состав растворов–электролитов сульфата кобальта или сульфата никеля в процентном содержании не менее 15 %, приводит к формированию хорошо структурированной фазы тетрагональной $CuBi_2O_4$ со структурой шпинели.

2. Установлено, что частичное замещение меди кобальтом или никелем в составе $CuBi_2O_4$ плёнок приводит к увеличению твёрдости с 20 до 80 % в сравнении с $CuBi/CuBi_2O_4$ плёнками, при этом также увеличивается устойчивость к износу в ходе трибологических испытаний.

3. Установлено, что замещение меди кобальтом или никелем в составе $CuBi_2O_4$ плёнок приводит к увеличению устойчивости к коррозии в агрессивной среде, а также сохранению стабильности прочностных характеристик более чем в (2,0 ÷ 2,5) раза в сравнении с Cu, Cu(Bi), $CuBi_2O_4$ плёнками.

4. Установлено, что формирование плёнок с тетрагональной фазой $CuBi_2O_4$ с содержанием кобальта и никеля в составе порядка (15 ÷ 20) ат. % при толщине плёнок порядка 10 мкм позволяет экранировать рентгеновское излучение с длиной волны 1.54 Å с эффективностью порядка (90 ÷ 95) %.

Научная новизна проведенных исследовательских работ в рамках выполнения диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Разработанная технология получения композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ с частичным замещением меди никелем или кобальтом, позволяет получать защитные плёнки, обладающие высокой гибкостью, открывающей возможности применения их для защиты сложнопрофильных материалов, подвергающихся воздействию ионизирующего излучения.

2. Результаты изучения фазового состава, механических и прочностных свойств полученных композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ в зависимости от условий синтеза, при вариации разности прикладываемых потенциалов, а также растворов электролитов, показали перспективность использования метода электрохимического осаждения для получения гибких плёнок, обладающих высокими прочностными показателями.

3. Полученные результаты увеличения устойчивости к деструкции и окислению в ходе коррозионных испытаний за счёт замещения меди никелем и кобальтом отражают перспективы и возможности использования композитных плёнок в условиях воздействия агрессивных сред в течение длительной эксплуатации.

4. Результаты оценки перспективности использования полученных композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ в качестве экранирующих материалов показали, что замещение меди на никель или кобальт приводит к увеличению эффективности экранирования и снижения интенсивности

рентгеновского и гамма–излучения в сравнении немодифицированными плёнками в (1,5 ÷ 2,0) раза.

Объектом исследования были выбраны композитные плёнки на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ при замещении меди никелем или кобальтом, обладающих большими перспективами использования их в качестве защитных материалов для экранирования негативного воздействия ионизирующего излучения, в частности, рентгеновского и гамма–излучения, обладающих высокой проникающей способностью. Выбор метода электрохимического осаждения в качестве основного способа получения композитных плёнок обусловлен возможностями варьирования фазового состава и механических характеристик плёнок путем изменения условий синтеза, а также вариации растворов–электролитов, использующихся для осаждения плёнок. Замещение меди никелем или кобальтом в составе плёнок обусловлено возможностями повышения механической прочности, а также коррозионной устойчивости к деградации и окислению при взаимодействии с различными средами.

Предмет исследования заключается в проведении систематических исследований, направленных на получение новых данных о свойствах получения композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ с частичным замещением меди никелем или кобальтом, использующихся для защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения путём снижения его интенсивности при экранировании. Установленные зависимости коррозионной стойкости и биосовместимости полученных композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ с частичным замещением меди никелем или кобальтом, позволили оценить область эффективного практического применения. Также в рамках выполнения диссертационного исследования был проведен сравнительный анализ эффективности экранирования различных типов ионизирующего излучения с помощью полученных композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ с частичным замещением меди никелем или кобальтом, с другими типами экранирующих материалов.

Методы исследования

Оценка структурных особенностей синтезированных композитных плёнок при вариации условий синтеза и растворов–электролитов была осуществлена с применением метода рентгенофазового анализа, использование которого позволило определить фазовый состав полученных плёнок, а также изменения структурных характеристик. Определение морфологических особенностей полученных плёнок было проведено с применением метода атомно-силовой микроскопии, путем построения 3D изображений поверхности образцов в зависимости от условий получения. Определение влияния изменения условий синтеза на стехиометрическое соотношение элементов было осуществлено путем оценки элементного состава с применением метода энерго-дисперсионного анализа. Прочностные характеристики синтезированных плёнок были определены методом индентирования и определения коэффициента сухого трения. Оценка коррозионной стойкости проводилась путём оценки изменений степени структурного упорядочения (степени кристалличности) образцов после выдержки в агрессивных средах, а также по изменению прочностных характеристик пленок до и после воздействия агрессивных сред. Определение эффективности экранирования гамма– и рентгеновского излучения проводилось

путём проведения натурных экспериментов с источниками ионизирующего излучения, а также детектирования изменений интенсивности излучения до и после использования экранирующих материалов.

Практическая значимость работы

Разработана технология получения композитных плёнок на основе $CuBi/CuBi_2O_4$ при замещении меди никелем или кобальтом с возможностью вариации фазового состава, структурных и прочностных свойств.

Предложенная технология повышения устойчивости композитных $CuBi/CuBi_2O_4$ плёнок за счет частичного замещения меди никелем или кобальтом в составе к деградации при воздействии агрессивных сред в различных условиях эксплуатации в дальнейшем может быть использована для разработки защитных антикоррозионных покрытий для сложнопрофильных устройств, эксплуатирующихся в агрессивных условиях.

Полученные результаты трибологических испытаний синтезированных $CuBi/CuBi_2O_4$ пленок свидетельствуют о том, что частичное замещение меди в составе плёнок при добавлении в состав растворов–электролитов сульфатов кобальта или никеля, приводит к увеличению устойчивости к износу, а также увеличению прочностных характеристик, что позволяет создать высокопрочные износостойкие покрытия, которые способны выдерживать большие механические нагрузки в течение длительного времени воздействия.

Результаты коррозионных испытаний $CuBi/CuBi_2O_4$ плёнок в зависимости от температуры агрессивной среды в дальнейшем могут быть использованы для расширения общей теории коррозии тонкоплёночных материалов, а также в качестве основы при проектировании защитных покрытий на основе данных плёнок.

Результаты оценки перспектив применения синтезированных $CuBi/CuBi_2O_4$ плёнок в качестве защитных экранирующих материалов при экранировании гамма- и рентгеновского излучения в дальнейшем могут быть использованы для разработки гибких защитных плёнок с целью защиты наиболее уязвимых деталей или же при создании фильтров с целью снижения мощности рентгеновского излучения.

Личный вклад соискателя заключается в проведении экспериментальных работ, связанных с отработкой режимов получения тонких $CuBi/CuBi_2O_4$ пленок с применением различных типов растворов-электролитов при электрохимическом синтезе, а также характеризации полученных результатов и их интерпретации. Постановка цели, задач диссертационного исследования, а также определение вектора развития экспериментальных работ с учётом априорной информации о свойствах выбранных объектов для исследований и первичных результатов оценки эффективности экранирования была проведена соискателем совместно с научными отечественными и зарубежным консультантами. Характеризация образцов, полученных в результате электрохимического синтеза, была проведена совместно с сотрудниками Лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики МЭ РК. Работы, связанные с проведением экспериментов по определению эффективности экранирования ионизирующего излучения были выполнены соискателем на базе Лаборатории физики твёрдого тела Астанинского филиала Института ядерной физики МЭ РК.

Достоверность полученных результатов

Основные результаты диссертационного исследования были апробированы на международных научных конференциях и научных школах в виде научных докладов.

Достоверность полученных результатов была доказана использованием высокоточного аналитического оборудования, прошедшего поверку и сертификацию. Все экспериментальные работы были выполнены в несколько параллелей для устранения ошибок или методических неточностей, а также определению среднеквадратичного отклонения и погрешности измерений. Эксперименты, связанные с определением эффективности экранирования гамма- и рентгеновского излучения проводились с соблюдением всех требуемых норм работы с источниками ионизирующего излучения, в том числе и генерирующего типа, а регистрация интенсивности излучения была выполнена с использованием высокоточных детектирующих систем. При этом сами источники ионизирующего излучения размещались в специальных контейнерах из свинца с отверстиями диаметром порядка 10 мм, через которое фиксировалась интенсивность гамма–квантов от испускаемых источников.

Апробация диссертационной работы была проведена путем представления научных докладов на следующих международных научных конференциях:

1. X International Scientific Conference «ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS», 22-26 мая, 2023. Минск, Беларусь.
2. 52-й международная Тулиновская конференция ПО ФИЗИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С КРИСТАЛЛАМИ (Москва, Россия).

Публикации

По результатам, которые были получены в ходе выполнения диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, из них в рецензируемых научных изданиях Республики Казахстан, рекомендованных КОКСНВО – 2, в журналах, рецензируемых в базах Web of Science и Scopus – 2, в сборниках международных конференций – 2, авторское свидетельство – 1.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация представлена на 100 страницах, включающих 56 рисунков, 4 таблицы и 112 литературных источников. Диссертационная работа состоит из Введения, в котором отражается актуальность, новизна исследования, а также сформулирована основная цель и задачи исследования; четырёх глав, отражающих литературный обзор по тематике исследования, описание используемых методов для получения и характеризации тонких плёнок, а также основные экспериментальные работы, связанные с изучением влияния изменения вариации составов электролитов на получение синтезируемых тонких плёнок, их прочностные свойства, а также результаты экранирования ионизирующего излучения (гамма– и электронного излучения); Заключения, в котором подводятся краткие итоги проведенных работ, а также отражены сформулированные выводы о проведенных исследованиях.