

УДК 539.231:535.016

PACS: 81.15.Cd

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-34-40

END: FAGUCU



## Формирование медьсодержащих композитных слоев в процессе воздействия низкотемпературной плазмы

М. Х. Гаджиев, М. В. Ильичев, А. Э. Муслимов

*Исследуются влияние степени эрозии медного анода плазматрона постоянного тока и области плазменной струи на процессы формирования медьсодержащего композитного приповерхностного слоя. Обнаружено, что при использовании штатного режима работы плазматрона с малой скоростью эрозии медного анода формирования медьсодержащих фаз в приповерхностных слоях не происходит, независимо от области плазменной струи. При использовании режима усиленной эрозии медного анода в приповерхностных слоях обработанных образцов формируется медьсодержащая композитная структура, состав которой зависит от положения в плазменной струе. Предложенная методика формирования структур с активным приповерхностным слоем различной функциональности, путем варьирования материала анода, может найти широкое применение в современных технологиях.*

*Ключевые слова:* медь, низкотемпературная плазма, анод, композит.

### Введение

Структурно-фазовый состав приповерхностного слоя определяет функциональные характеристики материала, в частности, в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей. В многочисленных экспериментах показана высокая эффективность наноразмерных фотокатализаторов [1–3], благодаря большой доле поверхности, однако их масштабное производство на сегодняшний день затруднено. С учетом решаю-

щего вклада поверхности и простоты синтеза экономически доступны микроструктурированные фотокатализаторы и они сегодня могут обусловить развитие в области «экологических фотокатализаторов». На данном этапе, единственным фактором тормозящим широкое применение микроструктурированных фотокатализаторов является низкая эффективность. Наиболее вероятными направлениями повышения их эффективности являются повышение фотоактивности поверхности и использование композитных (гетерофазных) покрытий. Нами было ранее показано, для синтеза оксидных микроразмерных фотокатализаторов с активной поверхностью весьма перспективно использование низкотемпературной плазмы электрической дуги [4, 5]. Касаемо формирования композитных покрытий за счет снижения скорости обратной рекомбинации носителей и их переносом в реакционную зону, повышается эффективность фотокатализатора. Среди перспективных фотоактивных материалов выделяются медьсодержащие композиты [6], поскольку в зависимости от состава и стехиометрии имеется возможность варьировать энергетическими параметрами зонной структуры. Известно [7],

---

Гаджиев Махач Хайрудинович<sup>1</sup>, с.н.с., к.ф.-м.н.  
E-mail: makhach@mail.ru

Ильичев Максим Валерьевич<sup>1</sup>, к.т.н.

Муслимов Арсен Эмирбегович<sup>2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.  
E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН.  
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.  
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 5.05.2023

После доработки 16.05.2023

Принята к публикации 23.05.2023

---

© Гаджиев М. Х., Ильичев М. В., Муслимов А. Э., 2023

что наиболее эффективны фотокатализаторы имеющие непрямую запрещенную зону (например,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ), поскольку отсутствие прямых переходов способствует увеличению времени жизни фотогенерированных электронов и дырок. С использованием плазменных технологий задача формирования медьсодержащих композитных покрытий представляется вполне разрешимой. К примеру, медьсодержащие композитные оболочки могут быть синтезированы плазменным окислением металлических частиц с использованием медного анода [8]. Однако технически осуществимое легирование и формирование медьсодержащих фаз является сложной задачей. Скорость испарения меди с поверхности анода в процессе протекания дугового разряда может сильно зависеть от состояния поверхности анода, его эксплуатационных характеристик, степени эрозии. С другой стороны, распределение эмитируемых атомов меди в разрядном промежутке является неоднородным. Таким образом, исследование процессов легирования приповерхностных слоев образцов атомами и ионами эмитируемым анодом является весьма актуальной задачей, успешное решение которой позволит создать новую методику контролируемого синтеза функциональных композитных покрытий.

В представленной работе исследуются влияние степени эрозии медного анода и положения обрабатываемого образца в разрядном промежутке на процессы формирования медьсодержащего композитного приповерхностного слоя.

### Эксперимент

Пленки титана и недоокисленного железо-бариевого состава наносились на подложку сапфира методом магнетронного напыления. Для оценки степени формирования медьсодержащего приповерхностного слоя образцы подвергались воздействию низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода из меди в открытой атмосфере [8]. В качестве плазмообразующего газа использовался высокочистый азот. Для сравнения использовались два режима работы плазмотрона: штатный режим работы (рис. 1а, скорость эрозии анода  $10^{-7} \div 10^{-8}$  г/Кл [8]) и с

увеличенной скоростью эрозии медного анода (рис. 1б, присутствие зеленого оттенка в плазменной струе).



а)



б)

Рис. 1. Изображения поверхности медных анодов эксплуатировавшихся в штатном режиме (а) и режиме увеличенной скорости эрозии (б)

Образцы обрабатывались в двух областях плазмы: А – со среднемассовой температурой плазмы  $8 \div 10$  кК; М – со среднемассовой температурой плазмы  $4 \div 5$  кК. Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды). Для определения химического состава образцов использовалась методика энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ). Для исследования состава непосредственно поверхностного слоя использовался поверхностно-чувствительный метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), измерения проводились на РФЭС-спектрометре SPECS (Specs, Германия). Спектры записывались в диапазоне энергий связи от 0 до 1200 эВ.

## Результаты и их обсуждение

Присутствие значимой концентрации паров меди в плазме азота наиболее вероятно в прианодной области дуги. В процессе термического воздействия перемещающегося анодного пятна поверхность медного анода может эмитировать атомы и ионы меди. Свидетельством этого являются наблюдаемые в спектре азотной плазмы в прианодной области атомные линии меди. Из-за большой массы атомы и ионы меди имеют низкую диффузионную активность, что может затруднять процессы легирования поверхности обрабатываемых образцов. Технологически, эмиссию меди

можно усилить как увеличением силы тока плазменной дуги, уменьшением охлаждения анода, так и формированием неоднородной поверхности (зон травления и эрозии) медного анода.

Образцы пленок недоокисленного железо-бариевого состава обрабатывались в штатном режиме (при низкой скорости эрозии медного анода) в областях плазменного потока (А) и (М). По данным рентгеновской дифракции (рис. 2) в процессе обработки пленок железо-бариевого состава в обеих областях плазмы формировалась фаза гексаферрита бария (JCPDS card No.43-0002). Состав образцов по данным ЭРМ приведен в таблице 1.

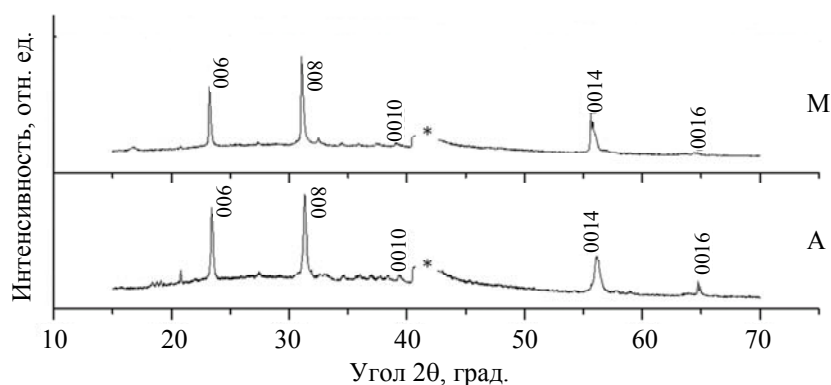


Рис. 2. Данные рентгеновской дифракции пленок гексаферрита бария. Обозначение: \* – рефлекс подложки сапфира

Таблица 1

Концентрации (ат.%) основных компонентов пленках гексаферрита бария по данным ЭРМ

Образец	B	Fe	O	N
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (M)	3,98	37,52	57,86	0,64
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (A)	3,83	33,69	61,56	0,92

Как видно из данных ЭРМ следов меди в образце не обнаружено. Известно, метод ЭРМ используется для получения данных о составе приповерхностных слоев образца толщиной до нескольких микрометров. В то же время, низкая диффузионная активность атомов и ионов меди может приводить к легированию только самых верхних слоев. По этой причине использовался поверхностно-чувствительный метод РФЭС.

На спектрах РФЭС (рис. 3) наблюдаются все наиболее интенсивные линии элементов, из которых состоят исследуемые образцы. Состав образцов по данным РФЭС приведен в табли-

це 2. Следует отметить, отличие составов поверхностного слоя образцов и более глубоких объемных слоев, определяющих их структурно-фазовую основу. Присутствие линий индия связано с «засветкой» подложкодержателя, алюминия – подложкой сапфира, на который были нанесены исследуемые пленки. Присутствие большого количества углерода связано с появлением загрязнений при долгом нахождении образцов на атмосфере. На спектрах РФЭС отсутствуют линии меди, что позволяет говорить о предельно низком содержании меди в образцах, независимо от положения в плазменной струе (средне-массовой температуры плазмы).

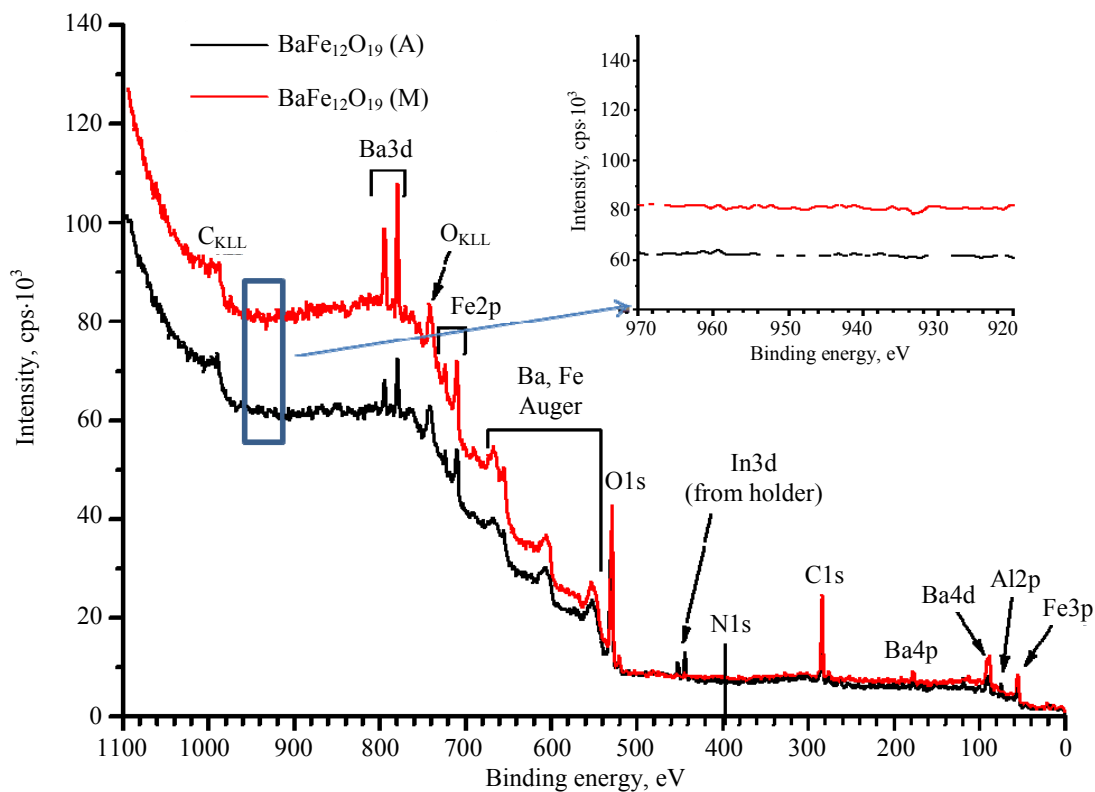


Рис. 3. Обзорные спектры пленок гексаферрита бария. На вставке: область Si2p

Таблица 2

Концентрации (ат. %) основных компонентов пленок гексаферрита бария по данным РФЭС

Образец	Ba	Fe	O	C	N
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (M)	1,525	2,630	52,791	42,142	0,911
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (A)	0,624	1,795	49,805	46,971	0,804

В свою очередь, в процессе воздействия плазмы на пленки титана с использованием режима усиленной эрозии медного анода обнаружено присутствие меди (рис. 4, 5). Обнаруженная медь находится как в металлическом, так и окисленном состоянии. Подтверждением наличия металлической меди являются энергетическое расстояние между 2p<sub>1/2</sub> и 2p<sub>3/2</sub>, соответствующее справочному значению 19,8 эВ [9]. На спектрах РФЭС наблюдаются 2 «двойных» максимума, соответствующие оксидам меди. Состав пленок после обработки в плазме представлен в таблице 3. Следует отметить, содержание меди при обработке в зоне (M) близко к содержанию основного компонента титана.

Как и предполагалось, низкая концентрация атомов и ионов меди, а также низкая диффузионная активность вследствие их большой массы не позволяют синтезировать медьсодержащие композитные приповерхностные слои

при использовании плазменной обработки в штатном режиме. Независимо от расположения обрабатываемого образца и среднемассовой температуры плазмы следов меди по данным РФЭС в обработанных образцах не обнаружено (рис. 3, табл. 2). В то же время, применение режима усиленной эрозии медного анода приводит к легированию медью приповерхностных слоев обрабатываемых образцов. При этом, формируется как металлизированные включения меди, так и оксиды меди. Как уже отмечалось выше, в образцах, обработанных в области с низкой температурой плазмы (режим M) присутствие меди максимальное. Видимо это связано с тем, что пары меди, располагаются на периферии и не успевают проникнуть в центр безтоковой плазменной струи на срезе сопла, и только на значительном расстоянии (30÷40 мм) от среза сопла в области со среднемассовой температурой плазмы 4÷5кК пары меди проникают в центр струи.

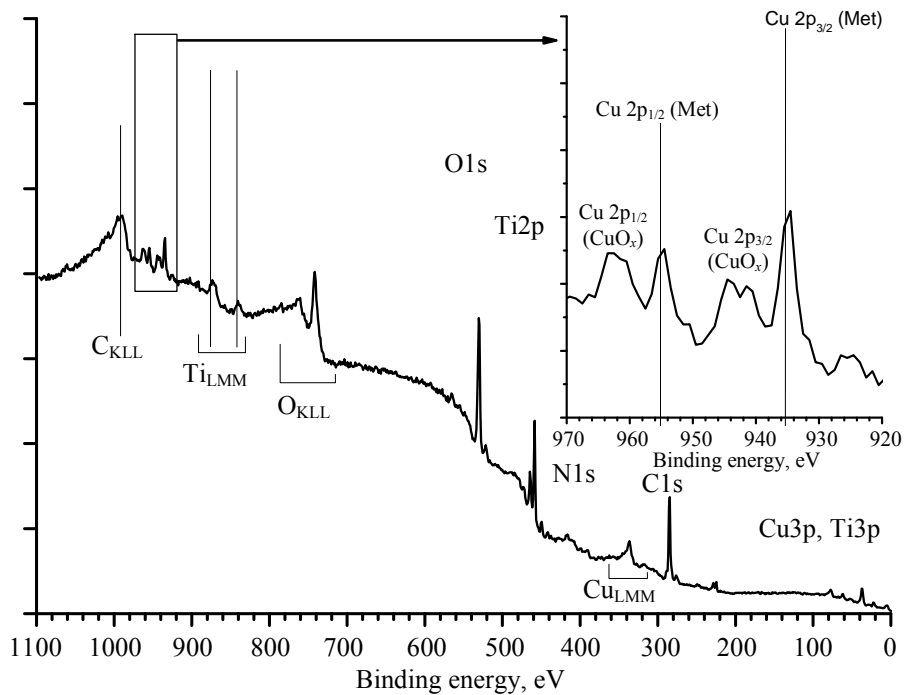


Рис. 4. Обзорные спектры пленки титана обработанной в области (А). На вставке: область Cu2p

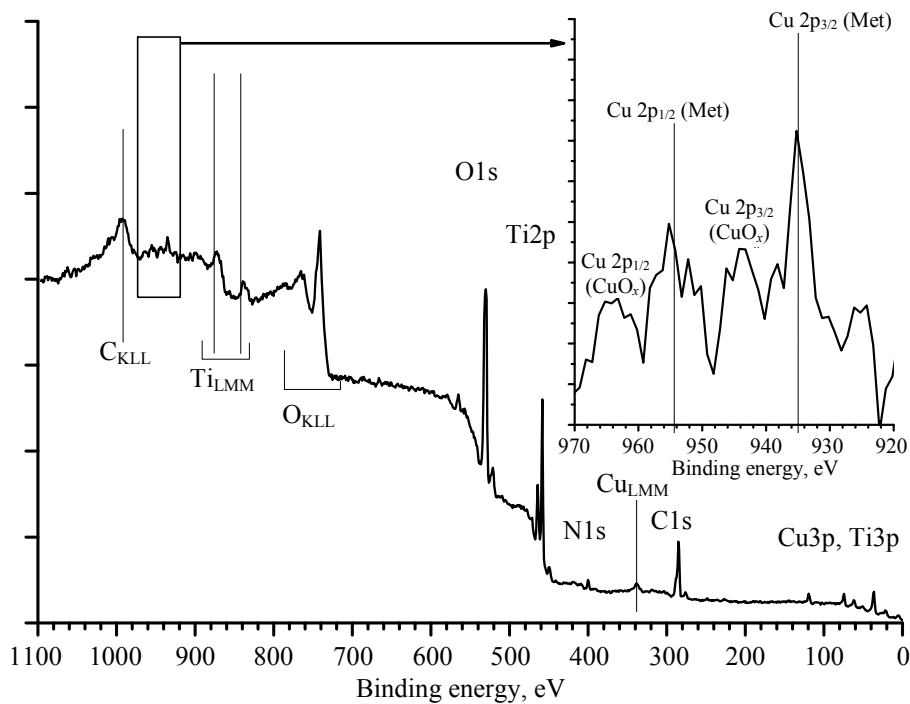


Рис. 5. Обзорные спектры пленки титана обработанной в области (М). На вставке: область Cu2p

Таблица 3

Концентрации (ат. %) основных компонентов пленок титана после плазменной обработки в низкотемпературной (М) и высокотемпературной (А) областях

Образец	Cu (в т. ч. CuO)	Ti	O	C	N
Ti (M)	7,256	8,851	36,956	45,976	0,960
Ti (A)	1,414	11,072	56,416	28,867	2,232

## Заключение

В представленной работе исследуются влияние степени эрозии медного анода и положения обрабатываемого образца в разрядном промежутке на процессы формирования медьсодержащего композитного приповерхностного слоя. С использованием РФЭС являющейся поверхностно-чувствительным методом проанализирован элементный состав и валентное состояние элементов в приповерхностных слоях обработанных образцов. В результате проведенных исследований обнаружено, при использовании штатного режима работы плазматрона (режим с малой эрозией анода) формирования медьсодержащих фаз в приповерхностных слоях не происходит, независимо от области плазменной струи. При использовании режима усиленной эрозии медного анода в приповерхностных слоях обработанных образцов формируется медьсодержащая композитная структура. Максимальное количество меди наблюдалось при обработке в зоне со среднемассовой температурой плазмы 4÷5 кК. Обнаружено присутствие как металлизированной меди, так и фазы оксидов меди. Присутствие металлизированной меди, несмотря на активную окислительную среду, при дальнейшем использовании в процессах синтеза фотокатализаторов может являться важным фактором. Присутствие металлической фазы способствует усилению каталитической активности фотокатализаторов, поскольку включения металла являются эффективными каналами стока фотогенерированных носителей заряда, препятствующими их обратной рекомбинации. В дополнение к

этому, варьирование материала анода, а также предварительное нанесение на его поверхность различных материалов, позволяет синтезировать структуры с активным приповерхностным слоем различной функциональности. Предложенная в работе методика может найти широкое применение в современных технологиях.

---

*Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФГБУ ОИВТ РАН и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ferreira M. E. C., Soletti L. de S., Bernardino E. G., Quesada H. B., Gasparotto F., Bergamasco R., Yamaguchi N. U. / *Catalysts*. 2022. Vol. 12. P. 745.
2. Sayury Miyashiro C., Hamoudi S. / *Catalysts*. 2022. Vol. 12. P. 709.
3. Fouda A., Awad M. A., AL-Faifi Z. E., Gad M. E., Al-Khalaf A. A., Yahya R., Hamza M. F. / *Catalysts*. 2022. Vol. 12. P. 462.
4. Гаджиев М. Х., Муслимов А. Э. / *Прикладная физика*. 2022. № 5. С. 58–62.
5. Гаджиев М. Х., Муслимов А. Э. / *Прикладная физика*. 2021. № 4. С. 52–58.
6. Petronela Pascariu, Corneliu Cojocaru, Petrisor Samoila, Anton Airinei, Niculae Olaru, Aurelian Rotaru, Cosmin Romanitan, Lucian Barbu Tudoran, Mirela Suchea / *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 28. P. 101644.
7. Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. / *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16 (38). P. 20382.
8. Isakaev E. Kh., Sinkevich O. A., Tyuftyaev A. S., Chinnov V. F. / *High Temp.* 2010. Vol. 48. P. 97.
9. Wagner C. D., Muilenberg G. E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*. – USA: Perkin-Elmer, 1979.

## Formation of copper-containing composite layers during exposure to low-temperature plasma

M. Kh. Gadzhiev<sup>1</sup>, M. V. Ilichev<sup>1</sup> and A. E. Muslimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences  
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia

<sup>2</sup> FSRC «Crystallography and Photonics», RAS  
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia  
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received 5.05.2023; revised 16.05.2023; accepted 23.05.2023

*The work examines the influence of the degree of erosion of the copper anode of the constant current plasmatron and the region of the plasma jet on the processes of forming a copper-containing composite near-surface layer. It is noted that when using the standard mode of operation of the plasmatron with a low erosion rate of the copper anode, the formation of copper-containing phases in the superfluous layers does not occur, regardless of the area of the plasma jet. When using the mode of enhanced erosion of the copper anode, a copper-containing composite structure is formed in the near-surface layers of the worked samples, the co-becoming of which depends on the position in the plasma jet. The proposed method of forming structures with active near-surface layers of different functionality, by varying anode material, can find wide application in modern technologies.*

**Keywords:** copper, low-temperature plasma, anode, composite.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-34-40

### REFERENCES

1. Ferreira M. E. C., Soletti L. de S., Bernardino E. G., Quesada H. B., Gasparotto F., Bergamasco R. and Yamaguchi N. U., *Catalysts* **12**, 745 (2022).
2. Sayury Miyashiro C. and Hamoudi S., *Catalysts* **12**, 709 (2022).
3. Fouda A., Awad M. A., AL-Faifi Z. E., Gad M. E., Al-Khalaf A. A., Yahya R. and Hamza M. F., *Catalysts* **12**, 462 (2022).
4. Gadzhiev M. Kh. and Muslimov A. E., *Applied Physics*, № 5, 58 (2022) [in Russian].
5. Gadzhiev M. Kh. and Muslimov A. E., *Applied Physics*, № 4, 52 (2021) [in Russian].
6. Petronela Pascariu, Corneliu Cojocaru, Petrisor Samoila, Anton Airinei, Nicolae Olaru, Aurelian Rotaru, Cosmin Romanitan, Lucian Barbu Tudoran, Mirela Suche, *Surfaces and Interfaces* **28**, 101644 (2022).
7. Zhang J., Zhou P., Liu J. and Yu J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (38), 20382 (2014).
8. Isakaev E. Kh., Sinkevich O. A., Tyuftyaev A. S. and Chinnov V. F., *High Temp.* **48** (1), 97 (2010).
9. Wagner C. D. and Muilenberg G. E., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, USA, Perkin-Elmer, 1979.