

04

Образование металлооксидных слоев на электродах из алюминия и титана при длительной работе барьерного разряда

© И.В. Селивонин, В.О. Галкин, И.А. Моралев

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: inock691@ya.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 6 мая 2026 г.

Принято к публикации 11 мая 2026 г.

Проведено экспериментальное исследование структуры и элементного состава поверхности электродов из алюминия и титана, модифицированных барьерным разрядом в воздухе при атмосферном и пониженном давлении. Показано, что на алюминии образуется измененный поверхностный слой пористого Al_2O_3 , который пробивается при развитии микроударов. На электроде из титана, модифицированном при атмосферном давлении, качественно картина окисления та же, однако при понижении давления следов электрического пробоя поверхностного слоя не наблюдается. Предположительно это связано с возможным образованием электропроводящей низшей формы оксида Ti_2O .

Ключевые слова: газовый разряд, барьерный разряд, модификация электродов, ресурс электродов, окисление поверхности.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.16.63425.20737

Барьерный разряд (БР) — это разряд высокого давления, инициируемый в системе из двух или более электродов, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком [1]. В настоящее время барьерный разряд в различных конфигурациях применяется для решения многочисленных технологических задач в области плазмохимии [2], обработки биологических объектов [3], плазменной аэродинамики [4,5], плазменной обработки поверхности металлов [6] и полимеров [7].

Как правило, БР питается переменным или импульсным напряжением. При отрицательной полярности металлического электрода при зажигании барьерного разряда происходит образование катодного слоя, и ток разряда поддерживается за счет вторичной ион-электронной эмиссии с поверхности металлического катода. Если металлический электрод находится под положительным потенциалом относительно поверхности барьера, то разряд развивается в режиме прохождения катодонаправленных стримеров [1].

При работе разряда поверхность электродов и барьера подвергается бомбардировке низкоэнергетическими ионами, что приводит к физическому и химическому распылению экспонируемого материала, а также к образованию измененных поверхностных слоев, свойства которых могут существенно отличаться от свойств исходного материала [8,9]. В работах [6,10,11] было показано, что процесс модификации алюминиевых электродов в поверхностном БР приводит к образованию однородного пористого оксидного слоя микронной толщины, на поверхности которого наблюдается множество кратеров субмикронных размеров. Показано, что динамика оксидного слоя и характеристик разряда во многом определяется свойствами оксида, в частности энергией связи и проводимостью.

Целью настоящей работы является изучение морфологии поверхностей электродов из алюминия и титана после длительного воздействия БР. Оксиды этих металлов обладают большой энергией связи ($-\Delta H_{298.15}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1676.8 \text{ kJ/mol}$, $-\Delta H_{298.15}^0(\text{TiO}_2) = 944.5 \text{ kJ/mol}$, $-\Delta H_{298.15}^0(\text{TiO}) = 526.3 \text{ kJ/mol}$, $-\Delta H_{298.15}^0(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 1518.0 \text{ kJ/mol}$) [12], поэтому скорость распыления оксидного слоя ионной бомбардировкой должна быть примерно одинаковой. Однако титан способен образовывать оксиды с различной степенью окисления, которые отличаются поверхностной проводимостью [13–15], что предположительно может повлиять на морфологию обработанных разрядом поверхностей.

Барьерный разряд инициировался в объемной асимметричной конфигурации (рис. 1). Высоковольтный электрод был изготовлен из медного стержня диаметром 15 мм. В качестве диэлектрического барьера выступала пластина из оксида алюминия толщиной 0.5 мм. Разряд инициировался между барьером и модифицируемым металлическим образцом. Величина разрядного промежутка составляла 1 мм. Образцы представляли собой пластины размером $25 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ из алюминия или титана с малым содержанием примесей. Экспонируемые поверхности образцов предварительно полировались до шероховатости $0.1 \mu\text{m}$. Образцы размещались на пластине из фольгированной теплопроводной керамики, центральная часть которой была изолирована и соединена с землей через керамические конденсаторы общим номиналом 2.2 нФ. Конденсаторы использовались для измерения заряда, протекшего через систему электродов. Для предотвращения нагрева образца он устанавливался на проточном теплообменнике, соединенном с землей. Температура образца при обработке не превышала 10°C .

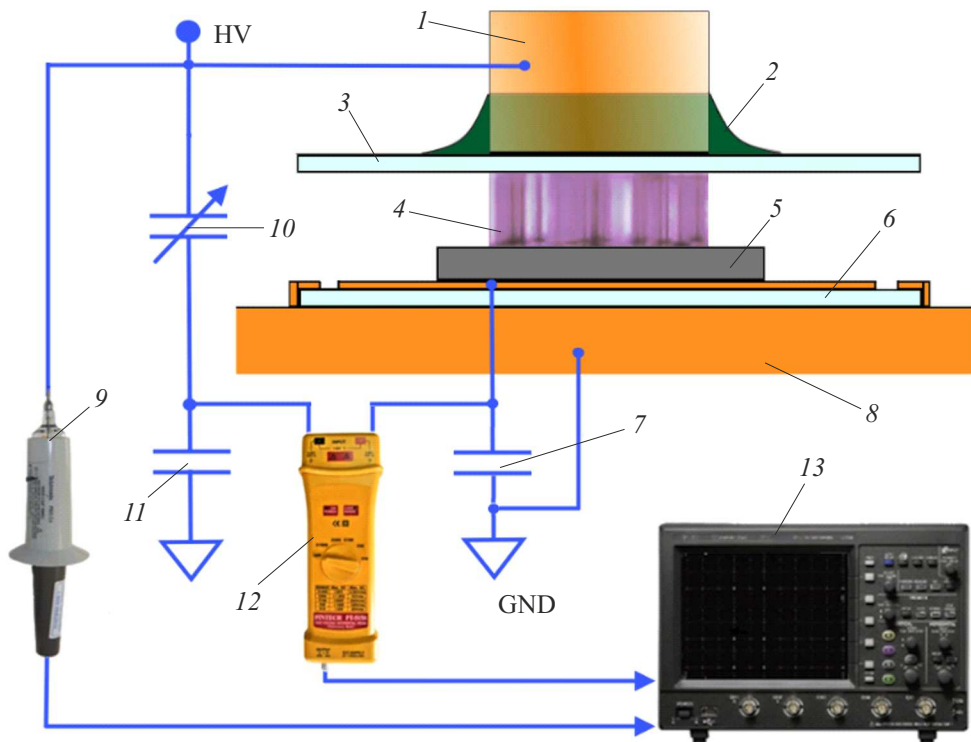


Рис. 1. Конструкция разрядной ячейки. 1 — высоковольтный электрод, 2 — теплопроводный компаунд, 3 — керамическая пластина, 4 — барьерный разряд, 5 — образец, 6 — керамика с фольговым покрытием, 7, 11 — измерительные конденсаторы, 8 — проточный теплообменник, 9 — высоковольтный щуп, 10 — подстроечная емкость, 12 — дифференциальный пробник, 13 — осциллограф.

Измерение высокого напряжения производилось высоковольтным щупом Tektronix P6015A. Для измерения переносимого в БР заряда использовался дифференциальный пробник Pintek DP-150 Pro. Для повышения точности измерений использовалась схема аналоговой компенсации заряда, переносимого через паразитную емкость ячейки. Для этого в измерительную цепь добавлялась подстроечная емкость, номинал которой настраивался равным емкости электродной системы в отсутствие разряда. Данные собирались с помощью осциллографа LeCroy HDO6104AR с полосой пропускания 1 GHz и вертикальным разрешением 12 bit. Мощность разряда в БР рассчитывалась методом интегрирования вольт-кулонных характеристик [16] как

$$P = \frac{C}{T} \int_0^T U_c(t) dU(t),$$

где C — номинал измерительной емкости, $T = f^{-1}$ — период приложенного к электродам напряжения, $U_c(t)$ — напряжение на измерительной емкости, $U(t)$ — приложенное напряжение. Погрешность полученных значений составляла около 1 W.

Разряд питался переменным напряжением с амплитудой 3.4 kV и частотой 100 kHz. В течение эксперимента амплитуда напряжения питания поддерживалась

постоянной. Экспозиция образца в разряде проводилась непрерывно в течение 300 min. Все исследования осуществлялись в синтетическом воздухе при давлении 1 и 0.4 atm и комнатной температуре.

Для микроскопии и анализа поверхности образцов до и после экспонирования в разряде использовался металлургический микроскоп Neophot 2 с увеличением до 2000×. Также для диагностики поверхностей использовался автоэмиссионный электронный микроскоп TESCAN MIRA-3 LMU (увеличение до 1 000 000×) с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором Aztech Advanced Inca Energy 350 с детектором X-MAX 80.

На рис. 2 показана динамика мощности разряда при непрерывной работе. Можно видеть, что для обоих электродов наблюдается схожая динамика мощности. При атмосферном давлении в начальный момент в разряде выделяется около 7 W или 4 W/cm². Затем за время ~ 150 min происходит монотонное снижение мощности до уровня 25–30% от начальных значений. При сниженном давлении мощность с самого начала действия разряда сохраняется на уровне около 16 W или 9 W/cm², и заметной динамики не видно. При визуальном наблюдении изменений в структуре разряда и режимах его горения также не обнаруживается при обоих значениях давления: разряд выглядит как набор

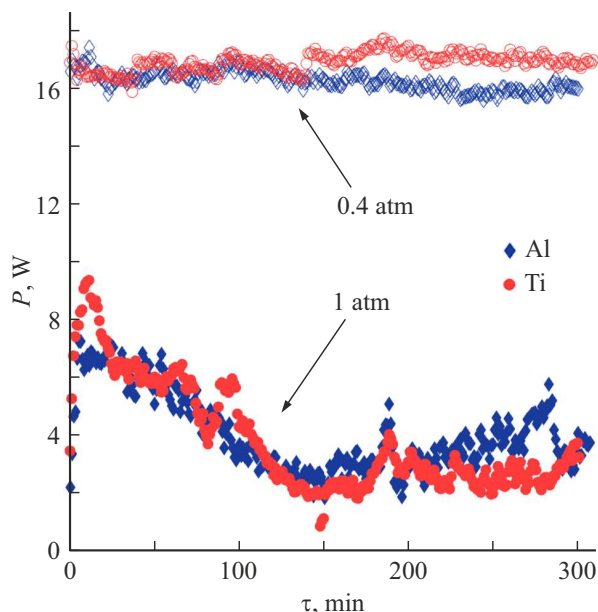


Рис. 2. Динамика мощности, рассеиваемой в разряде на электродах из различных материалов при различных давлениях.

отдельных филаментов, быстро перемещающихся по площади электрода.

На рис. 3 приведены изображения поверхности электродов после воздействия разряда. На алюминиевом электроде при атмосферном давлении материал электрода на поверхности замещается оксидом с пористой структурой в результате имплантации ионов кислорода в глубь материала электрода. Такие же эффекты наблюдались при длительной работе барьерного разряда в поверхностной конфигурации [11,17]. При этом на поверхности можно увидеть две области: зона генерации разряда, откуда происходит старт микроарядов (темные области), и зона переосаждения эродированного материала (светлые области). При снижении давления и соответствующем увеличении энергии ионов, а также среднем энерговыкладе в разряд наблюдается образование регулярной структуры с характерным масштабом порядка долей миллиметров, которая представляет собой чередование зон генерации разряда и переосаждения материала электрода.

В областях генерации разряда на поверхности можно видеть множество микрократеров с субмикронными размерами, причем их размеры одинаковы при атмосферном и пониженном давлении. Наличие подобных кратеров свидетельствует об электрическом пробое непроводящего слоя Al_2O_3 .

На поверхности титанового электрода в процессе модификации также образуется структура в виде чередования областей с меньшим и большим содержанием кислорода. В областях с большей степенью оксидирования соотношение атомных долей титана и кислорода приблизительно соответствует оксидам TiO либо Ti_2O_3 , но также может быть объяснено и чередованием оксида

TiO_2 и неокисленного металла в пределах области анализа. Также можно видеть следы электрического пробоя оксидного слоя, как и на алюминиевом электроде.

При пониженном давлении соотношение атомных долей соответствует форме оксида Ti_2O . Разброс состава поверхности гораздо меньше, чем в случае атмосферного давления, и элементный состав приблизительно одинаков на всей обрабатываемой площади. Следует отметить, что низший оксид Ti_2O обладает металлической проводимостью [15], поэтому дополнительным свидетельством его образования является отсутствие следов электрического пробоя на оксидированной поверхности. Важно заметить, что формирование однородных слоев из Ti_2O является актуальной задачей при производстве электрических батарей [18].

Можно предположить, что образование оксидов с низкой степенью окисления происходит из-за особенностей катодного распыления многокомпонентных мишеней. Парциальные коэффициенты распыления обратно пропорциональны атомной массе компонентов [8], поэтому при длительном воздействии потока ионов на оксидированный слой следует ожидать снижения степени окисления металла, так как более легкие атомы кислорода удаляются значительно быстрее. Это предположение подтверждается более высоким содержанием металла на поверхностях, обработанных при пониженном давлении, когда катодное распыление протекает интенсивнее из-за увеличения энергии бомбардирующих ионов и средней плотности энерговыклада. Кроме того, образование оксидов титана с различной степенью окисления, в том числе и нестехиометрических, возможно при атомарном осаждении кислорода и металла на подложки при бомбардировке низкоэнергетическими ионами [19].

Следует отметить, что при проведении экспериментов в закрытом объеме происходит наработка озона, который ускоряет процесс окисления поверхности. При этом при использовании титанового электрода ожидается наработка большей концентрации озона, чем на электроде из алюминия [20]. Однако поверхность алюминиевого электрода оказывается более оксидированной. Поэтому можно предположить, что при удалении озона из рабочей области (или поддержании одинакового значения концентрации для обоих электродов) различия между электродами будут более выражены: металлизация оксидного слоя на поверхности титанового электрода будет происходить интенсивнее и будет возможна при больших давлениях.

Таким образом, установлено, что модификация поверхностей алюминия и титана в барьерном разряде протекает аналогично модификации в поверхностном БР. Вследствие высокой стойкости оксидов этих металлов к действию разряда происходит образование измененного поверхностного слоя пористого оксида, на котором можно выделить зоны генерации разряда и зоны переосаждения эродированного материала. Особый интерес представляет модификация титана при пониженном давлении: анализ структуры поверхности показывает, что

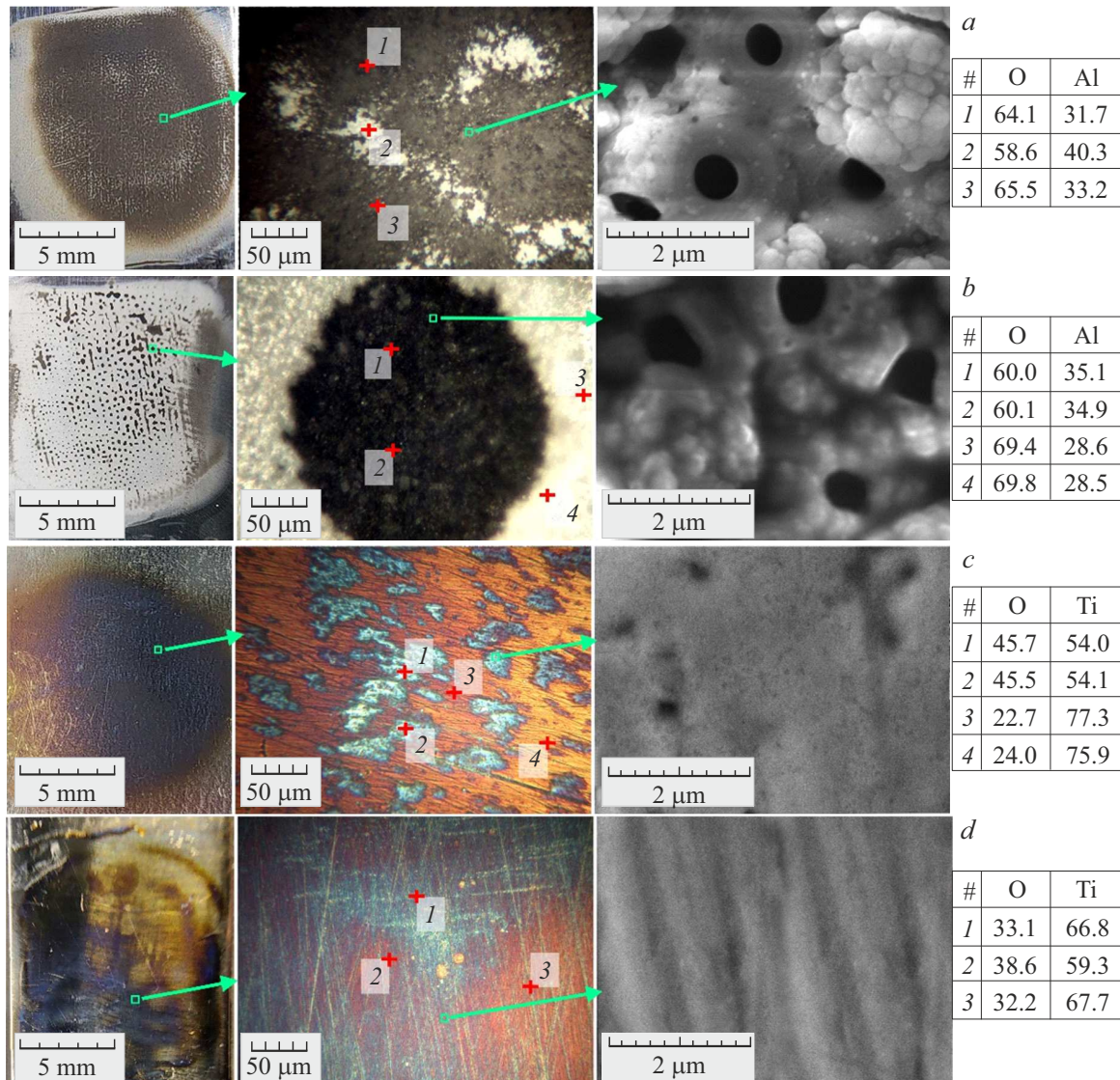


Рис. 3. Морфология поверхности электродов после воздействия барьерного разряда в течение 300 min. *a* — Al при 1 atm, *b* — Al при 0.4 atm, *c* — Ti при 1 atm, *d* — Ti при 0.4 atm. Результаты элементного анализа (в атомных долях) приведены для областей, обозначенных цифрами 1–4.

оксидированный слой обладает электрической проводимостью, а атомарный состав поверхности соответствует низшему оксиду Ti_2O . Это позволяет рассматривать действие барьерного разряда как потенциальный способ нанесения однородных покрытий из этого материала, что является актуальной задачей для микроэлектроники и медицины.

Благодарности

Авторы благодарят С.Д. Федоровича за помощь в проведении микроскопии поверхностей и их элементного анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках исследовательского проекта № 24-79-00168.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.I. Gibalov, G.J. Pietsch, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **21** (2), 024010 (2012). DOI: 10.1088/0963-0252/21/2/024010
- [2] N. Bednar, J. Matović, G. Stojanović, *J. Electrostat.*, **71**, 1068 (2013). DOI: 10.1016/j.elstat.2013.10.010

- [3] A.V. Lazukin, Y.A. Serdyukov, I.A. Moralev, I.V. Selivonin, S.A. Krivov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1147** (1), 012124 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012124
- [4] E.J. Moreau, *J. Phys. D*, **40** (3), 605 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/3/S01
- [5] И.А. Моралев, И.В. Селивонин, *Письма в ЖТФ*, **43** (4), 80 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.04.44301.16500 [I.A. Moralev, I.V. Selivonin, *Tech. Phys. Lett.*, **43** (2), 220 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017020237].
- [6] D. Minzari, P. Møller, P. Kingshott, L.H. Christensen, R. Ambat, *Corros. Sci.*, **50** (5), 1321 (2008). DOI: 10.1016/j.corsci.2008.01.023
- [7] G. Borcia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **12** (3), 335 (2003). DOI: 10.1088/0963-0252/12/3/306
- [8] Р. Бериш, *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* (Мир, М., 1986), вып. II.
- [9] И.В. Селивонин, А.В. Лазукин, И.А. Моралев, *ЖТФ*, **95** (11), 2125 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61595.33-25 [I.V. Selivonin, A.V. Lazukin, I.A. Moralev, *Tech. Phys.*, **70** (11), 2001 (2025). DOI: 10.61011/TP.2025.11.62232.33-25].
- [10] A.V. Lazukin, I.V. Selivonin, I.A. Moralev, S.A. Krivov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **927**, 01228 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/927/1/012028
- [11] I.V. Selivonin, A.V. Lazukin, I.A. Moralev, S.A. Krivov, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **27** (8), 085003 (2018). DOI: 10.1088/1361-6595/aacbf5
- [12] Г.В. Самсонов, *Физико-химические свойства окислов* (Металлургия, М., 1978).
- [13] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин, *Краткий химический справочник* (Химия, Л., 1978).
- [14] W.R. Robinson, *J. Solid State Chem.*, **9** (3), 255 (1974). DOI: 10.1016/0022-4596(74)90082-6
- [15] Y. Fan, C. Zhang, X. Liu, Y. Lin, G. Gao, C. Ma, Y. Yin, X. Li, *J. Alloys Compd.*, **786**, 607 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.381
- [16] J. Kriegseis, B. Möller, S. Grundmann, C. Tropea, *J. Electrostat.*, **69** (4), 302 (2011). DOI: 10.1016/j.elstat.2011.04.007
- [17] I.V. Selivonin, I.A. Moralev, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **30** (3), 035005 (2021). DOI: 10.1088/1361-6595/abe0a1
- [18] R. Wang, K. Wang, H. Tao, W. Zhao, M. Jiang, J. Yan, K. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **8** (22), 11224 (2020). DOI: 10.1039/d0ta01454k
- [19] B.M. Pabón, J.I. Beltrán, G. Sánchez-Santolino, I. Palacio, J. López-Sánchez, J. Rubio-Zuazo, J.M. Rojo, P. Ferrer, A. Mascaraque, M.C. Muñoz, M. Varela, G.R. Castro, O.R. de la Fuente, *Nat. Commun.*, **6**, 6147 (2015). DOI: 10.1038/ncomms7147
- [20] В.А. Вобликова, Ю.В. Филиппов, В.П. Вендилло, *ЖФХ*, **54** (10), 2485 (1980).