# СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ МОРФОЛОГИЕЙ ПОКРЫТИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ НА ЭЛЕКТРОДАХ, ЁМКОСТЬЮ ИХ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И НАЧАЛЬНЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОДЛОЖКИ

# CORRESPONDENCE BETWEEN THE MORPHOLOGY OF COATINGS CREATED BY PLASMA METHODS ON ELECTRODES, THE CAPACITY OF THEIR DOUBLE ELECTRIC LAYER AND THE INITIAL RELIEF OF THE SUBSTRATE

О.И. Обрезков[1], М.Ю. Нагель[1,2], Ю. В. Мартыненко[1,3], Б.И. Хрипунов[1], О.Л. Шутьев[1], С.Л. Шевчук[1], Ю.В. Капустин[1], Ю.И. Рукина[1,3], С.Н. Кочетов[1,2] ,Ф.В. Трубин[1]

O.I. Obrezkov[1], M.Y. Nagel[1,2], Yu.V. Martynenko[1,3], B.I. Khripunov[1], O.L. Shutiev[1], S.L. Shevchuk[1], Yu.V. Kapustin ,Yu.I. Rukina[1,3], S.N. Kochetov[1,2], F.V. Trubin[1]

*[1]ОППТ ОПТ ККЯТЭТ НИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова 1, Москва, Россия*

*[2]Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный (МО), Институтский переулок, д. 9*

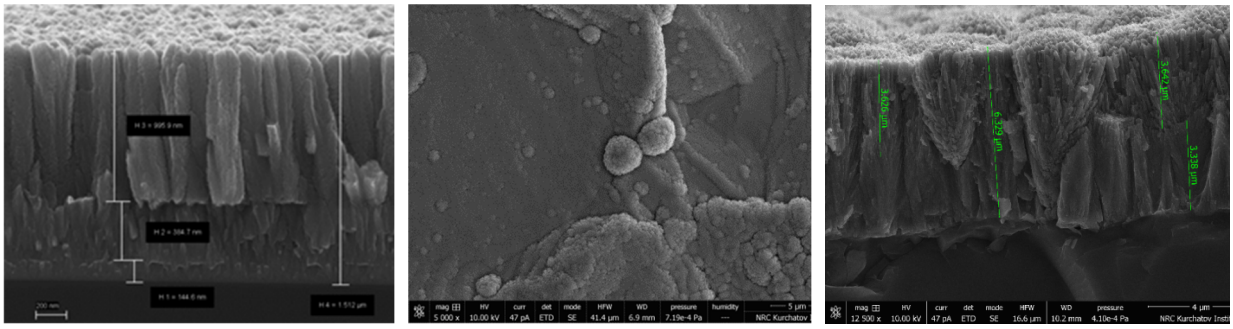
*[3]Лаплаз, НИЯУ МИФИ, Каширское ш. 31, Москва, Россия*

The electrodes of pacemakers and supercapacitors should have a maximally developed surface to increase the capacity of the double electric layer (DEL). This is usually achieved by applying coatings with a columnar structure. It is shown that the treatment of the substrate with sandblaster, laser, or helium plasma with a regime similar to that used to obtain the structure of a metallic «fuzz» increases the capacity of the DEL and accelerates its depolarization.

Высокая ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на границе электрода с электролитом, важна для ряда приложений, в частности, производства электродов кардиостимуляторов и суперконденсаторов [1, 2]. Как правило это достигается с помощью создания на электродах покрытий с развитым рельефом поверхности. Одним из наиболее эффективных способов создания таких покрытий является магнетронное напыление – оно позволяем получать покрытия с глубоким столбчатым рельефом (см. рис. 1 *а*) [3].

Варьирование условий осаждения: давления и состава газа в камере, а также температуры подложки и потенциала смещения на образец позволяет влиять на морфологию покрытия: толщину столбов и размер пор между ними. Однако подобное

варьирование условий осаждения позволяет увеличить ёмкость ДЭС всего лишь в 2-3 раза при фиксированной толщине столбчатого покрытия, что наблюдалось, например, в [2].



**а)** **б)** **в)**

Рис. 1. Столбчатое покрытие TiN на образец электрода кардиостимулятора, полученное методом магнетронного напыления. а) – на гладкой подложке, б, в)- на подложке с начальными неровностями, созданными механической обработкой

Для электродов суперконденсаторов важна статическая ёмкость, которая увеличивается с ростом толщины покрытия. Для электродов кардиостимулятора важна ёмкость в переходном процессе подачи кардиоимпульса (порядка мс), которая существенно зависит от времени и напряжения ДЭС [3] и может быть много меньше статической ёмкости. В её формировании, по-видимому, участвует только верхняя часть структуры покрытия [4]. Для разных задач необходимо уметь получать покрытия с принципиально разной морфологией: для электродов суперконденсаторов важна статическая ёмкость и, соответственно, способность покрытия накапливать заряд в порах рельефа по всей его толщине, а для покрытий кардиоэлектродов – способность быстро создать высокую ёмкость ДЭС в переходном процессе подачи импульса стимуляции и обеспечить быструю деполяризацию ДЭС после импульса. Это требует увеличения площади вершин рельефа, доступной для быстрого формирования ДЭС и ширины полостей между столбами покрытия и может быть реализовано созданием участков подложки с радиусом кривизны меньшем или сравнимым с длиной столбов L и более быстрым ростом покрытия на них, что должно приводить к образованию расходящихся столбов и росту кустообразных и глобулярных структур, изображенных на рис. 1, *б*) и 1, *в*).

Создание на подложке неровностей указанного размера обеспечивает преимущественный рост покрытия на них с расходящимися столбами,–причём угол расхождения формируется как за счет геометрических факторов, так и, возможно в результате расщепления растущего кристалла, вызванного напряжениями материала. Методом создания неровностей может быть механическая (пескоструйная), химическая

(травление), лазерная обработка, воздействие гелиевой плазмой с режимами, аналогичными используемым для получения структуры металлического «пуха» [5].

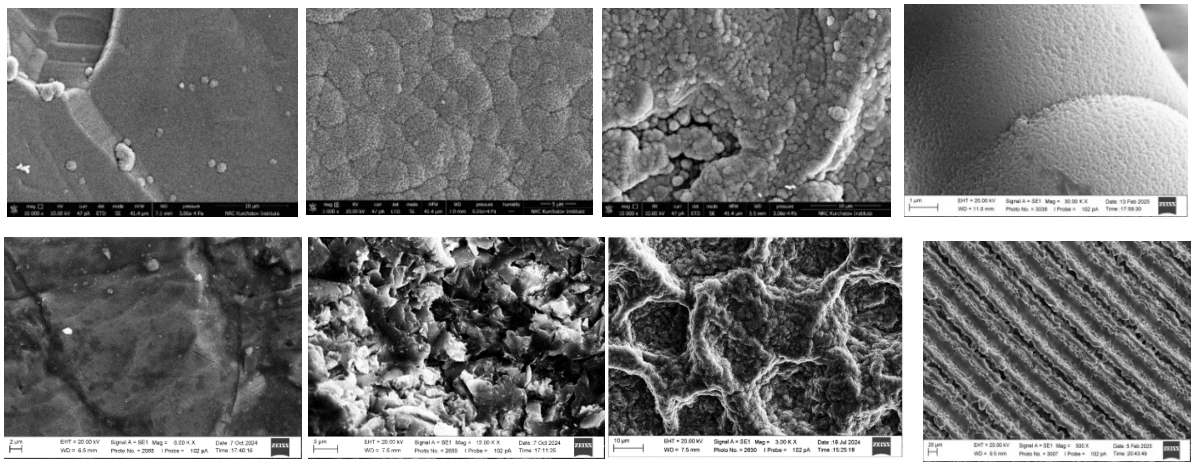
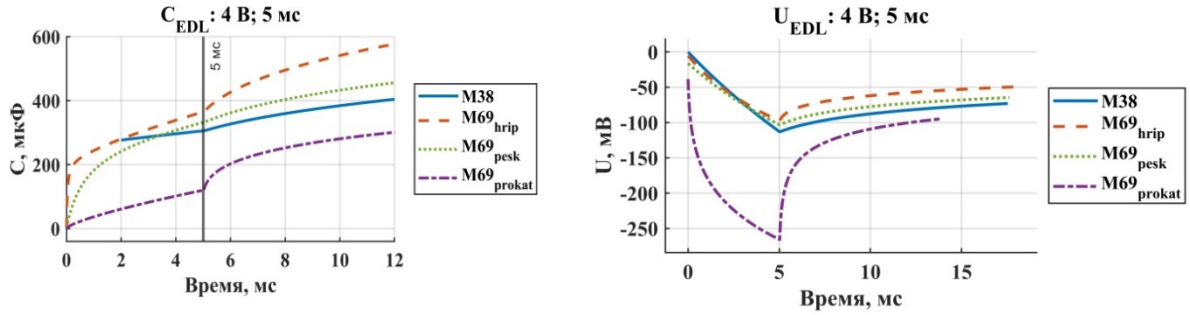


Рис. 2. Микроскопия поверхностей исследуемых образцов с разной подготовкой подложки. Внизу – обработанная подложка Ti, сверху, над ней – покрытие TiN, полученное на этой подложки. Слева направо: Ti прокат, пескоструйная обработка, обработка гелиевой плазмой, лазерная обработка

На рис. 2 показаны структуры предварительно обработанной подложки и полученных на этих подложках покрытий. Видно, как рельеф подложки микронного размера покрывается столбчатой структурой. Образующая структура сочетает развитость рельефа подложки и расходящихся столбов. Кроме того, появляются, особенно после плазменной обработки, глобулы, также покрытые расходящимися столбами. Они могут образовываться на изломах подложки.

Сравнительные измерения ёмкости покрытия кардиоэлектрода с различной начальной подготовкой подложки и последующим нанесением покрытия магнетронным методом (при фиксированных условиях) при подаче модельных прямоугольных импульсов длительностью 5 мс и амплитудой 4 В показаны на рис. 3.




а) б)

Рис. 3. Сравнение ёмкостей (а) и остаточных поляризаций ДЭС (б) для покрытия электродов с различной начальной подготовкой подложки. Штриховая линия-плазменная обработка, точки - пескоструйная обработка, точки со штрихами - прокат. Сплошная линия – референсное покрытие большой толщины с предварительной пескоструйной обработкой подложки

Из рис. 3 видно, что предварительная пескоструйная и, особенно, плазменная обработка подложки привели к существенному увеличению ёмкости ДЭС покрытия. Увеличение ёмкости приводит к уменьшению напряжения в конце импульса и, соответственно, к более низкой поляризации после импульса, что особенно важно для кардиостимулятора, работающего в режиме «автозахвата», который позволяет автоматически регулировать настройку кардиостимулятора.

[1] М. Шальдах, Электрокардиотерапия, СПб: «Северо-Запад», 1992.

[2] N. Sun, D. Zhou, W. Liu, A. Li, Y. Su, P. Jiang, Y. Zou, S. Shi, F. Liu, Journal of Power Sources. 489(2021), 229406.

[3] О.И. Обрезков, М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко, Ю.И. Рукина, Успехи прикладной физики. 11(2023), № 5, 455.

[4] О.И. Обрезков, Ю.В. Мартыненко, М.Ю. Нагель, О.Л. Шутьев, С.Л. Шевчук, Ю.И. Рукина, В.Е. Мисников, С.Н. Кочетов, М.А. Бажин, Д.И. Минаев, А.Б. Мищенко, Т.В. Чурина, Вопросы атомной науки и техники, сер. Термоядерный синтез. 47(2024), 98.

[5] Yu. V. Martynenko, M.Yu. Nagel, Plasma Physics Reports. 38(2012), 996.