

УДК 546.56'281-022.532:533.9.07
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487
Шифр специальности ВАК: 2.4.4

Формирование наноразмерных силицидов меди в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы

Д.С. Никитин¹✉, А.Р. Насырбаев¹, И.И. Шаненков^{2,1},
Ю.Н. Вымпина¹, А.А. Сивков¹, Е.Г. Орлова¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

✉ nikitindmsr@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с поиском подходящих материалов для создания нового поколения анодов в литий-ионных аккумуляторах, обладающих не только большой емкостью, но и высокой электропроводностью. С этой целью предпринимались попытки использовать кремний Si, имеющий высокую удельную емкость, вместо графита С, однако этот материал не обладает высокой электропроводностью. Силициды меди, помимо высокой удельной емкости, обладают большими значениями электропроводности, а также не вступают в реакции с литием в процессе эксплуатации, поэтому могут быть использованы для решения задач по разработке вышеупомянутых литий-ионных анодов. *Цель:* получить дисперсные материалы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы системы Cu-Si-C. *Объекты:* дисперсные материалы, полученные в системе Cu-Si-C. *Методы:* плазгодинамический синтез, рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ); сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия. *Результаты.* Проведены экспериментальные исследования по получению дисперсных материалов системы Cu-Si-C в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. Исследованы микроструктура и состав синтезированных материалов. Выявлено, что продукт состоит из нанодисперсных частиц, что подтверждается результатами сканирующей и электронной микроскопии. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, в составе синтезированного материала идентифицируются кристаллические фазы меди кубической сингонии и силицидов меди Cu₃Si и Cu₇Si гексагональной сингонии.

Ключевые слова: силицид меди, плазгодинамический синтез, электроразрядная плазма, наночастицы, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>.

Для цитирования: Формирование наноразмерных силицидов меди в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы / Д.С. Никитин, А.Р. Насырбаев, И.И. Шаненков, Ю.Н. Вымпина, А.А. Сивков, Е.Г. Орлова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 33–42. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

UDC 546.56'281-022.532:533.9.07
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

Formation of nanosized copper silicides in a high-speed electric discharge plasma jet

D.S. Nikitin¹✉, A.R. Nassyrbayev¹, I.I. Shanenkov^{2,1},
Yu.N. Vympina¹, A.A. Sivkov¹, E.G. Orlova¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

✉ nikitindmsr@yandex.ru

Abstract. Relevance. The search for suitable materials for creating a new generation of anodes in lithium-ion batteries that have not only high capacity, but also high electrical conductivity. For this purpose, the attempts have been made to use silicon Si, which has a high specific capacitance, instead of graphite C, but this material does not have high electrical conductivity. Copper silicides, in addition to high specific capacity, have high electrical conductivity values, since they do not react with lithium during operation, and therefore can be used to solve problems in the development of the above-mentioned lithium-ion anodes. **Aim.** To obtain dispersed materials in a high-speed jet of electric discharge plasma in the Cu-Si-C system. **Objects.** Dispersed materials obtained in the Cu-Si-C system. **Methods.** Plasma dynamic synthesis, X-ray diffractometry (X-ray phase analysis), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy. **Results.** The authors have carried out the experimental studies to obtain dispersed materials of the Cu-Si-C system in a high-speed electric-discharge plasma jet and studied the microstructure and composition of the synthesized materials. It was revealed that the product consists of nanodispersed particles, which is confirmed by the results of scanning and electron microscopy. According to the results of X-ray diffractometry, crystalline phases of copper of the cubic system and copper silicides Cu_3Si and Cu_7Si of the hexagonal system are identified in the composition of the synthesized material.

Keywords: copper silicide, plasma dynamic synthesis, electric discharge plasma, nanoparticles, scanning electron microscopy, X-ray diffraction

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>.

For citation: Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Shanenkov I.I., Vympina Yu.N., Sivkov A.A., Orlova E.G. Formation of nanosized copper silicides in a high-speed electric discharge plasma jet. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 33–42. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

Введение

Силициды металлов являются перспективными функциональными материалами, существующими в кристаллических модификациях с различной стехиометрией, что позволяет регулировать свойства конечных продуктов в зависимости от состава [1–3]. Свойственная силицидам совместимость с кремнием делает их особенно подходящими для ряда полупроводниковых применений, от контактных соединений до материалов затворов транзисторов.

Преимущества бинарных соединений меди и кремния в сравнении с простым кремнием показаны в ряде исследований [4–6]. Так, Si исследуется как возможный материал для создания нового поколения литий-ионных анодов ввиду высокой теоретической удельной емкости (4200 мА·ч/г), что делает его адекватной альтернативой графитовому электроду [7, 8]. Однако Si проявляет плохие электротранспортные свойства (электропроводность) при включении в элемент батареи, что приводит к медленному заряду и разряду. Более того, в процессе эксплуатации кристаллический Si превращается в аморфный, что сопровождается повышением электрического сопротивления. Одним из путей решения проблем, связанных с применением кремния, является его использование в виде специфических наноструктур, в частности были достигнуты положительные результаты при использовании кремния в виде нанопроволок, однако электронные свойства Si по-прежнему ограничивают его применение из-за низких скоростей заряда и разряда в сравнении с анодами на графитовой основе. Возможным решением этой проблемы является ис-

пользование бинарных соединений на основе Si, которые улучшают электронно-транспортные свойства, но не участвуют в процесс литирования-делитирования. Одним из таких соединений являются силициды меди (например, широко известный тримеди силицид Cu_3Si), поскольку они не вступают в реакцию с литием и обладают высокой проводимостью [9]. Стоит отметить, что помимо применения в производстве литий-ионных батарей, силициды меди применяются в качестве катализаторов и соединительных узлов микроэлектронных устройств [10–12]. Применение силицидов меди в качестве электродных материалов потенциально может обеспечить более энергоэффективное производство в технологических цепочках электротехнической промышленности [13]. Производство более энергоемких аккумуляторов с силицидными электродами с повышенным циклическим ресурсом в сравнении с традиционными аккумуляторами с графитовыми электродами приведет к увеличению эффективности переработки природных ресурсов и преобразования энергии на их основе, в том числе за счет их экономии, а также снизит общий углеродный след технологии и ее воздействие на окружающую среду [14].

Известны различные методы получения силицидов меди, в том числе магнетронное распыление прекурсоров в инертных средах или вакууме [5, 15], ионная имплантация атомов меди в кремниевые подложки [16], физическое осаждение из паровой фазы [17], электрохимическое осаждение из коллоидных растворов [18], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [19]. Однако вопросы, связанные с получением и применением

силицидов, в настоящее время остаются нерешенными, так как представленные выше методы по-прежнему остаются несовершенными. Так, физическое осаждение из паровой фазы является вариантом односторонне направленного осаждения, что затрудняет получение пленок на поверхностях сложной формы. Глубина проникновения бомбардирующих частиц в рамках ионной имплантации крайне низкая, что может привести к неполному взаимодействию этих частиц с облучаемой поверхностью и, как следствие, получению на выходе материала с неудовлетворительным фазовым составом.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что проблема получения соединений на основе Si и Cu является актуальной. В настоящей работе предлагается синтез нанодисперсных силицидов меди с различным стехиометрическим составом посредством использования высокоскоростной струи электроразрядной плазмы дугового разряда. Ранее была показана возможность использования плазмодинамического синтеза для получения наноматериалов различных классов, в том числе кремнийсодержащих [20–22]. Для достижения поставленной цели предлагалось решение следующих задач: проведения серии экспериментов по получению силицидов меди; аналитических исследований синтезированного материала методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии.

Экспериментальная часть

Синтез дисперсных силицидов меди осуществлялся с помощью метода прямого плазмодинамического синтеза с графитовыми электродами, изготовленными из графита марки С-7 ТУ-1915-001-48534975-2014, который отличается повышенной стойкостью к внешним динамическим воздействиям. Более подробное описание установки и принципа действия приведено в работах [20–21]. Предварительно в канал формирования плазменной структуры закладывалась смесь Cu+SiC с массовым соотношением $m(\text{Cu})/m(\text{SiC})=9:1$. Для получения упомянутой смеси использовались коммерчески доступные порошки меди (ОСНУ, размер частиц 50–100 нм, чистота 98 %) и карбида кремния (Лит-ПромАбразив, микрошлифпорошок SiC F1200, средний размер ~4,5 мкм, чистота >98 %). Плазменные выстрелы производились в аргоновую атмосферу при давлении $p=1$ атм. и температуре $t=23$ °С.

В целом присутствие углерода в системе с графитовыми электродами является неминуемым ввиду значительного динамического воздействия в экспериментальном процессе и соответствующей электрической эрозии графитовой электродной си-

стемы (пусть такая эрозия и не велика). В то же время его присутствие является важным, потому что известно, что в несвязанном виде кремний растворяется в меди [23]. Присутствие в системе дополнительного углерода в связанном с кремнием виде в составе химического соединения дает возможность формирования стабильной силицидной фазы в процессе высокотемпературного воздействия.

Фазовый анализ образцов осуществлялся с помощью метода рентгеновской дифрактометрии (с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $\lambda_1=1,5406$ Å, $2\theta=10\text{--}90^\circ$, идентификация пиков на рентгеновских дифрактограммах – с помощью программы Crystallographica Search-Match и базы структурных данных PDF4+). Исследование структуры дисперсных материалов проводилось методами как сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, посредством микроскопов Hitachi TM3000 и Quanta 200 3D), так и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, с помощью микроскопа Phillips CM 12).

Результаты и обсуждение

В таблице приведены параметры цикла экспериментов по наработке материала, где (и далее) C – емкость конденсаторов емкостного накопителя энергии, $U_{\text{зар}}$ – зарядное напряжение, $W_{\text{зар}}$ – зарядная (накопленная) энергия, $U_{\text{д}}$ – значения напряжения на электродах ускорителя в дуговой стадии, I_{max} – максимальное значение (амплитуда) рабочего тока разряда, P_{max} – максимальное значение (амплитуда) мощности разряда, W – выделившаяся энергия, $t_{\text{имп}}$ – время импульса разряда, $P_{\text{ср}}$ – среднее значение мощности разряда, $m_{\text{исх}}$ – масса исходного материала, закладываемого в канал формирования плазменной структуры, $m_{\text{пр}}$ – масса продукта синтеза. В экспериментальном процессе происходило преобразование массы прекурсоров Cu+SiC $m_{\text{исх}}$, которые соединялись с некоторым количеством графита, эродированным с электродной системы ускорителя (эрозия является постоянной величиной при неизменных энергетических параметрах и составляет примерно $\Delta m_{\text{эр}}=0,02$ г), в продукт плазмодинамического синтеза, часть из которого собиралась с внутренней поверхности камеры-реактора ($m_{\text{пр}}$). Вследствие налипания конечного порошка на поверхностях системы, рассеивания высокодисперсного материала в окружающем пространстве и несовершенства технологии сбора продукта не избежать потери массы ($\delta_{\text{пр}}$). Таким образом, массовый баланс в рассматриваемой системе может быть выражен в виде (1).

$$m_{\text{исх}} + \Delta m_{\text{эр}} = m_{\text{пр}} + \delta_{\text{пр}} \quad (1)$$

Таблица. Параметры цикла экспериментов по наработке материала

Table. Experiment cycle parameters for material production

C , мФ/мF	$U_{зар}$, кВ/kV	$W_{зар}$, кДж/kJ	U_d , кВ/kV	I_{max} , кА/kA	P_{max} , МВт/MW	W , кДж/kJ	$t_{имп}$, мкс/mcs	$P_{ср}$, МВт/MW	$m_{исх}$, г/g	$m_{пр}$, г/g
6	3	27,0	1,65	104,4	89,6	19,2	300	63,9	0,50	0,34

Характерные осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$, а также кривые мощности $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$ приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, дуговой разряд происходит с некоторой задержкой в несколько мкс, что обусловлено расходом накопленной энергии на перевод в плазменное состояние графитового слоя, обладающего сопротивлением ~ 130 Ом, и нанесенного на поверхность канала формирования плазменной структуры внутри ускорителя. При этом стоит отметить, что на осциллограмме напряжения и, как следствие, кривой мощности на интервале времени ~ 80 мкс зафиксирован некоторый всплеск ($U_d=1,65$ кВ), что, по-видимому, связано с разложением SiC.

Полученный продукт без какой-либо предварительной подготовки исследован методами сканирующей электронной микроскопии, результаты исследований приведены на рис. 2. Известно, что обычно дуговые методы тепловой плазмы дают широкое распределение частиц по размерам [19, 24], однако в настоящей работе представлены результаты специфического процесса – плазмодинамического синтеза в графитовой электродной

системе. В подобных системах образуются гораздо более экстремальные условия: более высокие температура и ее градиенты, а также скорость кристаллизации [25]. Последний факт особенно важен, поскольку позволяет существенно повысить дисперсность получаемого материала, вплоть до формирования нанодисперсного продукта [26]. Это подтвердилось в предшествующих циклах исследований в других химических системах (Hf-Ta-C, Si-C и др.) при использовании графитовых электродов ускорителя, где показано, что в продукте практически отсутствуют микроразмерные частицы, а распределение по размерам является достаточно узким и не выходит за пределы сотен нм [20, 21, 27]. В настоящей работе узкое распределение по размерам и практически полное отсутствие микроразмерной фракции подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии. Наблюдается формирование очень мелких частиц, которые в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, наиболее сильно себя проявляющих в случае нанодисперсных объектов, сцепляются в плотные и крупные агломераты, что характерно для материалов, получаемых электрофизическими методами [28].

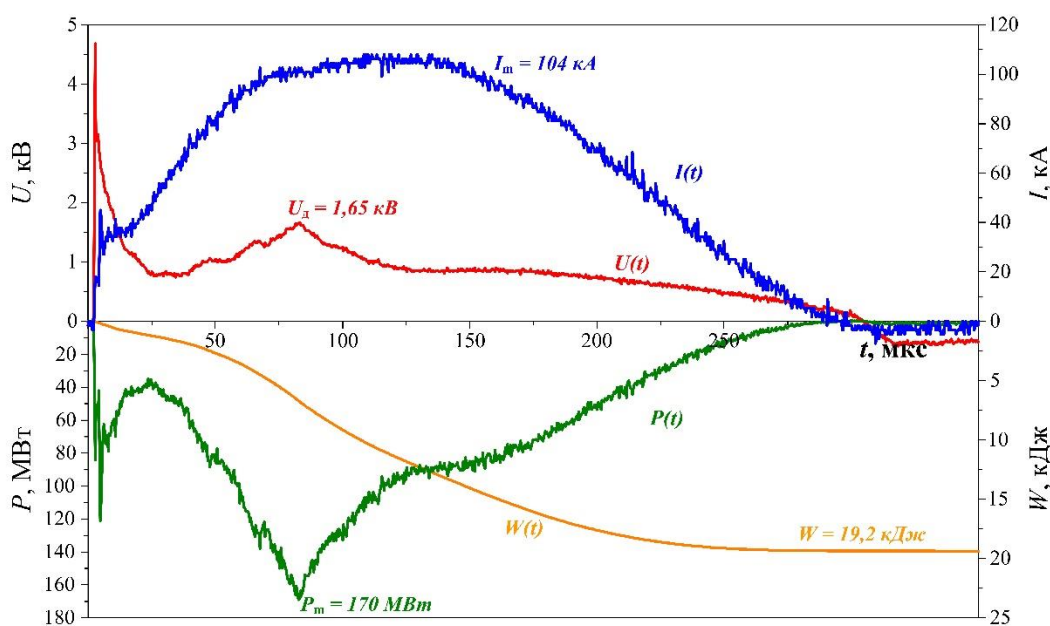


Рис. 1. Осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ на электродах ускорителя, кривые мощности $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$

Fig. 1. Oscillograms of the operating current $I(t)$ and voltage $U(t)$ on the accelerator electrodes, curves of power $P(t)$ and released energy $W(t)$

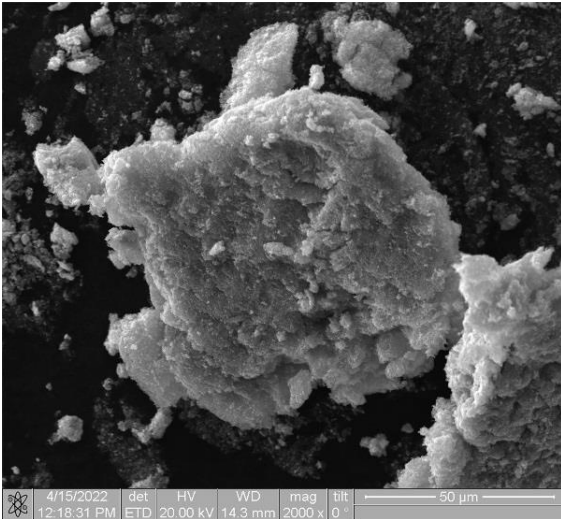


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии синтезированного продукта

Fig. 2. Results of scanning electron microscopy of the synthesized product

Более подробно структура полученных нанопорошков была изучена с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3, а приведено светлопольное изображение типичного скопления частиц в составе продукта с соответствующей картиной электронной дифракции. Продукт представляет собой совокупность высокоплотных, по-видимому, металлических частиц размерами до 50 нм и низкоплотной фракции, равномерно распределенной в виде мелких частиц до 20 нм. Картина электронной дифракции (selected area electron diffraction – SAED) с полученными на ее основе темнопольными изображениями представлена на рис. 3, б–г. Исходя из особенностей SAED, а именно наличия ярко выраженных колец Дебая с множеством светящихся точечных рефлексов, продукт, во-первых, имеет преимущественно кристаллическую структуру, во-вторых, является многофазным и содержит различные соединения на основе меди.

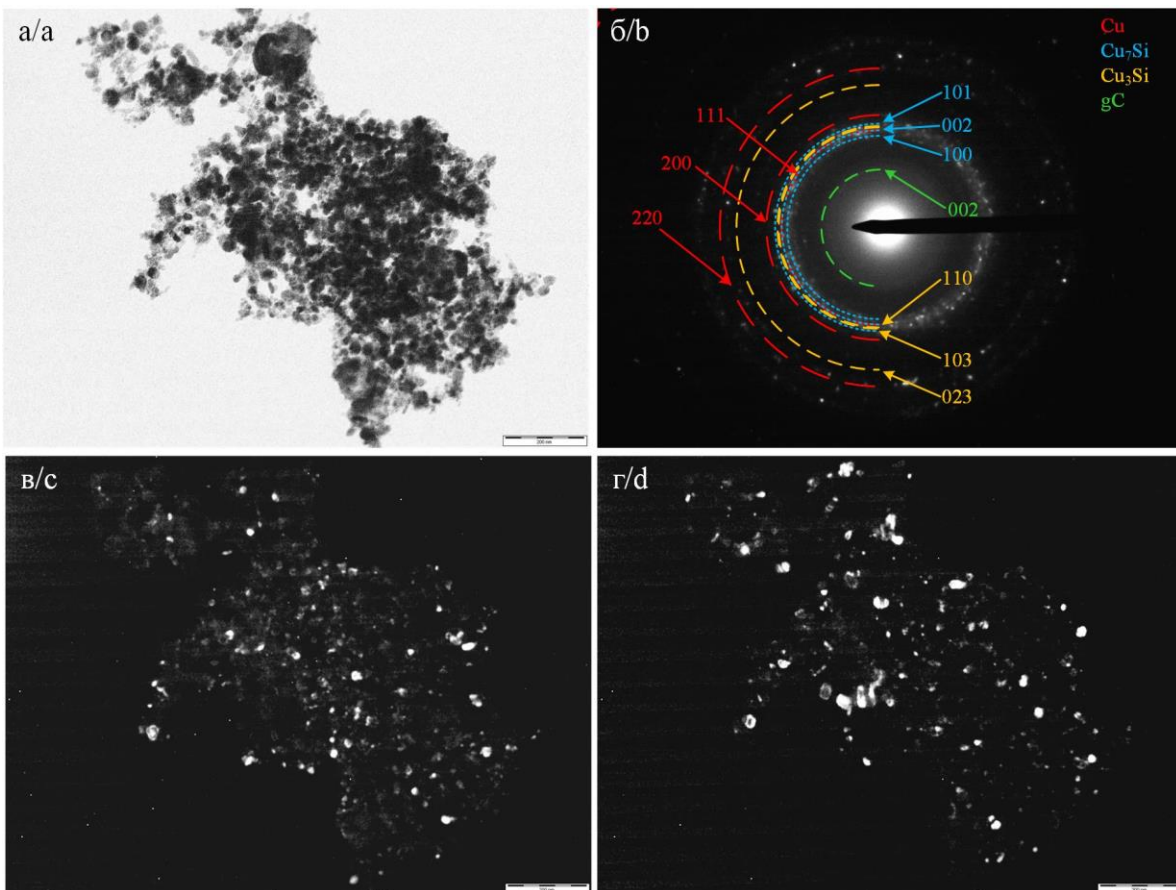


Рис. 3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии синтезированного продукта: а) светлопольный ТЕМ-снимок скопления; б) картина электронной дифракции на выделенной области; в) темнопольное фотоизображение в свете рефлекса Cu_3Si (023); г) темнопольное фотоизображение в свете рефлекса Cu (220)

Fig. 3. Transmission electron microscopy results of the synthesized product: a) bright-field TEM image of the cluster; b) electron diffraction pattern on the selected area; c) dark-field photographic images in the light of Cu_3Si (023) reflection; d) dark-field photographic images in the light of Cu (220) reflection

Так, темнопольный ПЭМ-снимок (рис. 3, в) получен при смещении апертурной диафрагмы в сторону области рефлекса силицида меди Cu_3Si (023), причем размеры кристаллитов не превышают 50 нм. Однако размеры диафрагмы больше точечных рефлексов, и при съемке происходит захват соседних рефлексов (от других кристаллических фаз), чем обеспечивается свечение соответствующих отражающих плоскостей в темном поле. Поэтому светящиеся частицы на темнопольном ПЭМ-снимке (рис. 3, з) могут принадлежать не только меди Cu (220), но и менее интенсивным рефлексам силицидов меди, например, Cu_7Si (110).

Выводы о полифазном составе синтезированного материала и отсутствии SiC подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Наблюдается преимущественное содержание в продукте меди (JCPDS Card No. 00-004-0836, пространственная группа $\text{Fm}\text{-}3\text{m}$ {225}), основные рентгеновские максимумы которой расположены на $2\theta=43,3^\circ$, $50,5^\circ$, $74,1^\circ$, $89,9^\circ$ и отображают кристаллографические плоскости (111), (200), (220), (311) соответственно. Также имеется углерод в виде графита gC (JCPDS Card No. 01-075-1621), пространственная группа $\text{P}63\text{m}c$ {186}, присутствие которого обусловлено естественной электроэрозией графитовых электродов. Идентифицируются две модификации силицидов меди: Cu_3Si (JCPDS Card No. 01-074-5792), пространственная группа $\text{P}\text{-}3\text{m}1$ {164}), и Cu_7Si (JCPDS Card No. 01-075-1621, пространственная группа $\text{P}63/\text{mmc}$ {194}), которые характеризуются наличием сильно уширенных максимумов интенсивности, что явно свидетельствует о высокодисперсном состоянии синтезируемых частиц.

Как сказано ранее, в составе продукта отсутствует SiC , что связано, вероятно, с переводом этого прекурсора в ионизированное состояние и распылением в объеме камеры-реактора с дальнейшим образованием ранее обнаруженных силицидов меди. Ввиду того, что температура плазменной струи может превышать 10000 К в системе с графитовыми электродами [29, 30], при истечении плазменной струи карбид кремния распадается на элементарный кремний и углерод, который, согласно фазовой диаграмме, первым кристаллизуется из жидкой фазы [31]. Впоследствии свободный кремний взаимодействует с медью как вторым прекурсором синтеза, способным растворять кремний, находясь в жидкофазном состоянии [23]. В связи с этим при распылении $\text{Cu}\text{-Si}\text{-C}$ -содержащей плазмы медь преимущественно реагирует с кремнием, образуя силициды в соответствии с известной фазовой диаграммой состояния [32]. Стоит отметить, что сильно уширенные максимумы при углах 2θ от 40 до 50 градусов могут указывать на наличие других

известных модификаций $\text{Cu}\text{-Si}$, таких как Cu_6Si , Cu_5Si , Cu_4Si , которые в целом могут быть синтезированы под действием условия сверхбыстрого плазменного распыления (>3 км/с) и кристаллизации ($>10^8$ К/с) в процессе плазмодинамического синтеза. Однако без четко выраженных максимумов их идентификация весьма затруднительна методом рентгеновской дифрактометрии.

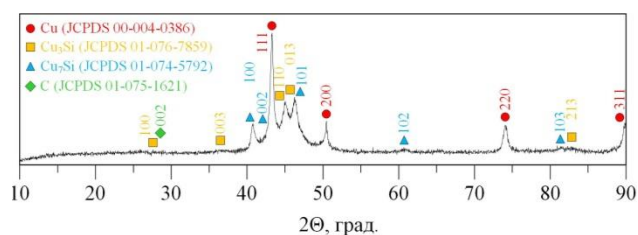


Рис. 4. Результаты рентгеновской дифрактометрии синтезированного продукта

Fig. 4. Results of X-ray diffractometry of the synthesized product

Таким образом, в результате проведенных исследований получены порошки, содержащие силициды меди. В настоящий момент масса продукта невелика, однако за счет нескольких стратегий масштабирования производства возможно увеличение объемов синтезируемого порошка. Во-первых, оптимизация конструктивных параметров экспериментальной установки, которая позволит повысить массу закладываемого материала в канал формирования плазменной структуры. Во-вторых, оптимизация режимных параметров, которая направлена, прежде всего, на увеличение доли выхода полезных соединений в продукте и обеспечит получение высококачественного материала в одном цикле процесса и полную обработку исходного сырья. В-третьих, функционирование нескольких экспериментальных установок, работающих в параллельном режиме, что требует переоборудования экспериментального стенда и значительного расширения используемого емкостного накопителя энергии. В-четвертых, обеспечение циклического (многоимпульсного) режима работы, что достижимо в рамках дополнительных поисковых исследований и при применении новаторских инженерных решений. В-пятых, ускорение и упрощение процессов подготовки и разборки конструкций установки и сбора продукта, в том числе автоматизация рутинных операций.

Заключение

На основании полученных результатов продемонстрирована возможность синтеза нанодисперсных продуктов, содержащих силициды меди, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы.

По результатам сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что полученный материал в основном состоит из сильно агломерированных наночастиц. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии показали, что продукт содержит несколько кристаллических фаз: медь с кубической сингонией и силициды меди Cu_3Si и Cu_7Si с гекса-

гональной сингонией, а также графит. Размеры кристаллитов, судя по данным просвечивающей электронной микроскопии, не превышают 100 нм. Характерной особенностью продемонстрированных дифрактограмм является уширение главных максимумов интенсивностей, что свидетельствует о высокой дисперсности продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi_2 -type high-entropy refractory metal silicides // *Materials & Design*. – 2023. – Vol. 231. – P. 112060. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112060.
2. Nayfeh M.H., Nayfeh A. Silicide memory cells and transistors // *Integrated Silicon-Metal Systems At the Nanoscale* / Eds. M.H. Nayfeh, A. Nayfeh. – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2023. – Vol. 14. – P. 369–396.
3. Zhang Z., Guo Y., Robertson J. Origin of weaker fermi level pinning and localized interface states at metal silicide schottky barriers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 36. – P. 19698–19703. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06228.
4. Effect of element substitution on electrochemical performance of silicide/Si composite electrodes for lithium-ion batteries / Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, Y. Kimura, H. Sakaguchi // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3. – № 8. – P. 7438–7444. DOI: 10.1021/acsaem.0c00846.
5. A copper silicide nanofoam current collector for directly grown si nanowire networks and their application as lithium-ion anodes / I.S. Aminu, H. Geaney, S. Imtiaz, T.E. Adegoke, N. Kapuria, G.A. Collins, K.M. Ryan // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 38. – P. 2003278. DOI: 10.1002/adfm.202003278.
6. Sen S., Kanitkar P., Muthe K.P. Understanding substrate-driven growth mechanism of copper silicide nanoforms and their applications // *Materials Science and Technology*. – 2023. – Vol. 39. – № 10. – P. 2341–2352. DOI: 10.1080/02670836.2023.2199570.
7. A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application / B. Ding, Z. Cai, Z. Ahsan, Y. Ma, S. Zhang, G. Song, C. Yuan, W. Yang, C. Wen // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2021. – Vol. 34. – P. 291–308. DOI: 10.1007/s40195-020-01095-z.
8. A nanowire nest structure comprising copper silicide and silicon nanowires for lithium-ion battery anodes with high areal loading / G.A. Collins, S. Kilian, H. Geaney, K.M. Ryan // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – № 34. – P. 2102333. DOI: 10.1002/sml.202102333.
9. Enhancing the electrochemical performance of silicon anodes for lithium-ion batteries: one-pot solid-state synthesis of Si/Cu/Cu₃Si/C electrode / S. Suh, H. Yoon, H. Park, J. Kim, H. Kim // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 567. – P. 150868. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150868.
10. Tejedor P., Olson J.M. Silicon purification by the Van Arkel-De Boer technique using a Cu_3Si : Si composite alloy source // *Journal of crystal growth*. – 1988. – Vol. 89. – № 2–3. – P. 220–226. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90405-8.
11. Chen X., Liang C. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – № 18. – P. 4785–4820. DOI: 10.1039/C9CY00533A.
12. Jung S.J., O'Kelly C.J., Boland J.J. Position controlled growth of single crystal Cu_3Si nanostructures // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15. – № 11. – P. 5355–5359. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00947.
13. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.
14. Structural changes in Si–CuSi films upon intercalation of lithium ions / E.Yu. Buchin, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.S. Rudyi, I.S. Fedorov // *Technical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 45. – P. 973–976. DOI: 10.1134/S1063785019100043.
15. Роль распределения напряжений на границе раздела пленка–(барьерный подслои) в формировании силицидов меди / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, И.В. Ивонин, Е.В. Шестериков // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – № 1. – С. 118–125.
16. Исследование морфологии поверхности и химического состава кремния, имплантированного ионами меди / В.В. Воробьев, А.И. Гумаров, Л.Р. Тагиров, А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л. Степанов // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – № 10. – С. 1715–1723.
17. Bernard F., Souha H., Gaffet E. Enhancement of self-sustaining reaction Cu_3Si phase formation starting from mechanically activated powders // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 21. – P. 1–4. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00749-8.
18. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова, С.В. Макаров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – № 5. – С. 643–652.
19. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / A.Ya. Pak, Z. Bolatova, D.S. Nikitin, A.P. Korchagina, N.A. Kalinina, A.S. Ivashutenko // *Waste Management*. – 2022. – Vol. 144. – P. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002.
20. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si-C system on the product phase composition and dispersion / A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Y. Pak, I.A. Rakhmatullin // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10. – P. 34–41. DOI: 10.1134/S1995078015010188.
21. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis / A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Y. Pak, I.A. Rakhmatullin // *Journal of Superhard Materials*. – 2013. – Vol. 35. – P. 137–142. DOI: 10.3103/S1063457613030027.

22. Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43. – P. 16–19. DOI: 0.1134/S1063785016120105.
23. Processing of wood-derived copper-silicon carbide composites via electrodeposition / K.E. Pappacena, M.T. Johnson, S. Xie, K.T. Faber // *Composites science and technology*. – 2010. – Vol. 70. – P. 485–491. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.019.
24. Deposition of copper coatings on internal aluminum contact surfaces by high-energy plasma spraying / A. Sivkov, Yu. Shanenkova, Yu. Vympina, D.S. Nikitin, I. Shanenkov // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 440. – P. 128484. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128484.
25. Parameters of an erosion carbon plasma in the channel of a railgun / S.V. Bobashev, B.G. Zhukov, R.A. Kurakin, S.A. Ponyaev, B.I. Reznikov, S.I. Rozov // *Technical Physics*. – 2010. – Vol. 55. – № 12. – P. 1754–1759. DOI: 10.1134/S1063784210120078.
26. Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1999. – Vol. 19. – № 1. – P. 1–31. DOI: 10.1023/A:1021899731587.
27. Large-scale synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides / A.G. Kvashnin, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov, I.V. Chepkasov, Yu.A. Kvashnina, A. Nassyrbayev, A.A. Sivkov, Z. Bolatova, A.Ya. Pak // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 38. – P. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289.
28. Akbarpour M.R. Effects of mechanical milling time on densification, microstructural characteristics and hardness of Cu–SiC nanocomposites prepared by conventional sintering process // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 261. – P. 124205. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124205.
29. Simulation of the ITER plasma disruption with the plasma accelerator “vika” / A.A. Drozdov, V.E. Kuznetsov, B.V. Ljublin, I.B. Ovchinnikov, V.A. Titov // *Plasma Devices and Operations*. – 1997. – Vol. 5. – № 2. – P. 77–98. DOI: 10.1080/10519999708228022.
30. Electric and thermodynamic properties of plasma flows created by a magnetoplasma compressor / J. Puric, I.P. Dojcinovic, V.M. Astashynski, M.M. Kuraica, B.M. Obradovic // *Plasma Sources Science & Technology*. – 2003. – Vol. 13. – P. 74–84. DOI: 10.1088/0963-0252/13/1/010.
31. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon / F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – P. 141–153. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.
32. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Cu-Si (Copper-Silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7. – P. 170–178. DOI: 10.1007/BF02881559.

Информация об авторах

Дмитрий Сергеевич Никитин, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Артур Ринатович Насырбаев, инженер организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Юлия Николаевна Вымпина, кандидат технических наук, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. unpr2@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8260-2843>

Александр Анатольевич Сивков, доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sivkov@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Евгения Георгиевна Орлова, кандидат физико-математических наук, доцент Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. lafleur@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6113-7866>

Поступила в редакцию: 30.11.2023

Поступила после рецензирования: 19.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi_2 -type high-entropy refractory metal silicides. *Materials & Design*, 2023, vol. 231, pp. 112060. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112060.
2. Nayfeh M.H., Nayfeh A. Silicide memory cells and transistors. *Integrated Silicon-Metal Systems At the Nanoscale*. Eds. M.H. Nayfeh, A. Nayfeh. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2023. Vol. 14, pp. 369–396.
3. Zhang Z., Guo Y., Robertson J. Origin of weaker fermi level pinning and localized interface states at metal silicide schottky barriers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 36, pp. 19698–19703. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06228.
4. Domi Y., Usui H., Nakabayashi E., Kimura Y., Sakaguchi H. Effect of element substitution on electrochemical performance of silicide/Si composite electrodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, vol. 3, no. 8, pp. 7438–7444. DOI: 10.1021/acsaem.0c00846.
5. Aminu I.S., Geaney H., Intiaz S., Adegoke T.E., Kapuria N., Collins G.A., Ryan K.M. A copper silicide nanofoam current collector for directly grown Si nanowire networks and their application as lithium-ion anodes. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 38, pp. 2003278. DOI: 10.1002/adfm.202003278.
6. Sen S., Kanitkar P., Muthe K.P. Understanding substrate-driven growth mechanism of copper silicide nanoforms and their applications. *Materials Science and Technology*, 2023, vol. 39, no. 10, pp. 2341–2352. DOI: 10.1080/02670836.2023.2199570.
7. Ding B., Cai Z., Ahsan Z., Ma Y., Zhang S., Song G., Yuan C., Yang W., Wen C. A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, vol. 34, pp. 291–308. DOI: 10.1007/s40195-020-01095-z.
8. Collins G.A., Kilian S., Geaney H., Ryan K.M. A nanowire nest structure comprising copper silicide and silicon nanowires for lithium-ion battery anodes with high areal loading. *Small*, 2021, vol. 17, no. 34, pp. 2102333. DOI: 10.1002/sml.202102333.
9. Suh S., Yoon H., Park H., Kim J., Kim H. Enhancing the electrochemical performance of silicon anodes for lithium-ion batteries: one-pot solid-state synthesis of Si/Cu/Cu₃Si/C electrode. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 567, pp. 150868. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150868.
10. Tejedor P., Olson J.M. Silicon purification by the Van Arkel-De Boer technique using a Cu₃Si: Si composite alloy source. *Journal of crystal growth*, 1988, vol. 89, no. 2–3, pp. 220–226. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90405-8.
11. Chen X., Liang C. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications. *Catalysis Science & Technology*, 2019, vol. 9, no. 18, pp. 4785–4820. DOI: 10.1039/C9CY00533A.
12. Jung S.J., O’Kelly C.J., Boland J.J. Position controlled growth of single crystal Cu₃Si nanostructures. *Crystal Growth & Design*, 2015, vol. 15, no. 11, pp. 5355–5359. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00947.
13. Yanin E.P. *Electrical industry and the environment (ecological and geochemical aspects)*. Moscow, Dialog-MSU, 1998. 281 p. (In Russ.)
14. Buchin E.Yu., Mironenko A.A., Naumov V.V., Rudyi A.S., Fedorov I.S. Structural changes in Si–CuSi films upon intercalation of lithium ions. *Technical Physics Letters*, 2019, vol. 45, pp. 973–976. DOI: 10.1134/S1063785019100043.
15. Panin A.V., Shugurov A.R., Ivonin I.V., Shesterikov E.V. Role of voltage distribution on the film–(barrier subsurface) interface in forming copper silicides. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 118–125. (In Russ.)
16. Vorobev V.V., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. Study of the morphology of surface and chemical composition of silicon implanted with copper ions. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2020, vol. 90, no. 10, pp. 1715–1723. (In Russ.)
17. Bernard F., Souha H., Gaffet E. Enhancement of self-sustaining reaction Cu₃Si phase formation starting from mechanically activated powders. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 21, pp. 1–4. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00749-8.
18. Sockaya N.V., Dolgikh O.V., Kashkarov V.M., Lenshin A.S., Kotlyarova E.A., Makarov S.V. Physical and chemical properties of the surfaces modified with metal nanoparticles. *Sorbtsionnye i khromotograficheskie protsessy*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 643–652. (In Russ.)
19. Pak A.Ya., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002.
20. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si-C system on the product phase composition and dispersion. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, pp. 34–41. DOI: 10.1134/S1995078015010188.
21. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis. *Journal of Superhard Materials*, 2013, vol. 35, pp. 137–142. DOI: 10.3103/S1063457613030027.
22. Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, pp. 16–19. DOI: 10.1134/S1063785016120105.
23. Pappacena K.E., Johnson M.T., Xie S., Faber K.T. Processing of wood-derived copper-silicon carbide composites via electrodeposition. *Composites science and technology*, 2010, vol. 70, pp. 485–491. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.019.
24. Sivkov A., Shanenkova Yu., Vympina Yu., Nikitin D.S., Shanenkov I. Deposition of copper coatings on internal aluminum contact surfaces by high-energy plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 440, pp. 128484. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128484.
25. Bobashev S.V., Zhukov B.G., Kurakin R.A., Ponyaev S.A., Reznikov B.I., Rozov S.I. Parameters of an erosion carbon plasma in the channel of a railgun. *Technical Physics*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 1754–1759. DOI: 10.1134/S1063784210120078.
26. Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1999, vol. 19, no. 1, pp. 1–31. DOI: 10.1023/A:1021899731587.
27. Kvashnin A.G., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Chepkasov I.V., Kvashnina Yu.A., Nassyrbayev A., Sivkov A.A., Bolatova Z., Pak A.Ya. Large-Scale Synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, no. 38, pp. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289.

28. Akbarpour M.R. Effects of mechanical milling time on densification, microstructural characteristics and hardness of Cu–SiC nanocomposites prepared by conventional sintering process. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 261, pp. 124205. DOI: 0.1016/j.matchemphys.2020.124205.
29. Drozdov A.A., Kuznetsov V.E., Lyublin B.V., Ovchinnikov I.B., Titov V.A. Simulation of the ITER plasma disruption with the plasma accelerator “vika”. *Plasma Devices and Operations*, 1997, vol. 5, no. 2, pp. 77–98. DOI: 10.1080/1051999708228022.
30. Puric J., Dojcinovic I.P., Astashynski V.M., Kuraica M.M., Obradovic B.M. Electric and thermodynamic properties of plasma flows created by a magnetoplasma compressor. *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, vol. 13, pp. 74–84. DOI: 10.1088/0963-0252/13/1/010.
31. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon. *Carbon*, 1996, vol. 34, pp. 141–153. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.
32. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Cu–Si (Copper-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, vol. 7, pp. 170–178. DOI: 10.1007/BF02881559.

Information about the authors

Dmitry S. Nikitin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Artur R. Nassyrbayev, Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Yuliya N. Vympina, Cand. Sc., Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ynp2@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8260-2843>

Alexander A. Sivkov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sivkov@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Evgenia G. Orlova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. lafleur@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6113-7866>

Received: 30.11.2023

Revised: 19.04.2024

Accepted: 16.05.2024