

16,13

Унимодальное и бимодальное распределение серебряных наночастиц в a -C:Ag-структурах с различным соотношением sp^2/sp^3 -углерода, изготовленных методом низкоэнергетического ионно-ассистированного импульсно-плазменного осаждения

© И.А. Завидовский, А.А. Хайдаров, О.А. Стрелецкий

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 15 августа 2022 г.

В окончательной редакции 15 августа 2022 г.

Принята к публикации 19 августа 2022 г.

Представлены результаты исследования аморфных углеродных покрытий с инкапсулированными серебряными наночастицами (a -C:Ag). Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что введение низкоэнергетического (100–300 eV) ионного ассистирования в процесс импульсно-плазменного осаждения может в различных случаях привести как к унимодальному, так и к бимодальному распределению серебряных включений по размерам. Установлено, что характер распределения определяется мощностью импульсно-плазменного источника. Рассмотрено влияние вариации потока осаждающихся частиц на процесс ионно-индуцированной поверхностной диффузии на поверхности покрытий. Показано, что данный процесс в совокупности с ионно-индуцированным формированием центров зародышеобразования оказывает влияние на характер распределения серебряных включений по размерам. С помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронов установлено, что изменение поверхностной концентрации серебряных наночастиц коррелирует с соотношением sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода.

Ключевые слова: импульсно-плазменное напыление; ионная стимуляция; углерод-серебряный композит; бимодальное распределение частиц; соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53665.459

1. Введение

Актуальной задачей для многих практических приложений является создание композитных металл-углеродных покрытий [1–4]. Функциональные свойства данных материалов, такие, как частота поверхностного плазмонного резонанса, каталитическая активность и антибактериальный эффект, обеспечиваются наноразмерными металлическими включениями. В качестве металла, частицы которого инкапсулируются в матрицу аморфного углерода, может быть использовано серебро. Углерод-серебряные (a -C:Ag) покрытия могут быть использованы при создании поверхностей с низким коэффициентом трения [1, 5]. Бактерицидные свойства серебра позволяют использовать углерод-серебряные пленки в качестве антибактериальных покрытий [3,4,6], а также покрытий для пищевой промышленности [2]. В свою очередь, сочетание плазмонных свойств серебряных наночастиц и химической инертности углеродной матрицы позволяют изготавливать на основе углерод-серебряных пленок высокостабильные серебряные подложки для реализации эффекта поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS-подложки, где SERS — surface-enhanced Raman spectroscopy, поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния) [7]. Стоит

отметить, что для данных приложений роль углеродной матрицы сводится не только к формированию прочной оболочки для металлических частиц: ее структура может оказывать влияние на оптические свойства покрытий [8], а также регулировать выход металла [9], что может сказываться на долговечности и эффективности антибактериальных свойств материала, а также его плазмонных свойствах. В то же время, серебряные включения могут оказывать существенное влияние на свойства углеродной матрицы: так, в работе [10] было показано, что при возрастании отношения инкапсулированного серебра к углероду имеет место увеличение доли sp^2 -гибридизованной компоненты, но данная структурная перестройка не приводит к формированию графитовых гексагонов. В данной работе было продемонстрировано, что взаимодействие между серебром и углеродом позволяет в широком диапазоне модифицировать такие характеристики, как электропроводность, оптическое поглощение, шероховатость, величина омического контакта между углеродной и металлической фазой.

Важной характеристикой, определяющей свойства углерод-серебряных покрытий, является размер и концентрация металлических включений. Для большинства биомедицинских и упрочняющих покрытий желательна модификация, уменьшающая размер частиц [11,12]. Так, для упрочняющих углерод-металлических покрытий

инкапсуляция наночастиц малого размера (3–10 nm) позволяет избежать формирования микротрещин, приводящих к существенному уменьшению их твердости [11]. Уменьшение размера серебряных кластеров также увеличивает выход активных ионов серебра, что улучшает антибактериальные свойства композитного материала [12]. В свою очередь, для SERS-подложек изменение размера и формы включений оказывает влияние на энергию возбуждаемого плазмона, и, следовательно, на длину волны излучения, для которой будет проявляться усиление комбинационного рассеяния [13]. Таким образом, для создания композитных покрытий с требуемыми свойствами необходимо контролировать характеристики как включений, так и углеродной матрицы.

Существуют различные способы, позволяющие изменять размер внедренных в аморфную матрицу серебряных наночастиц. Так, отжиг покрытий приводит к диффузии и коалесценции серебра [14]. Однако, как показано в [14], большие температуры отжига приводят к разрушению углеродной матрицы. Также размеры наночастиц можно варьировать путем облучения лазерным пучком или потоком ионов [15,16], однако эти методы приводят главным образом к увеличению размера серебряных включений.

В настоящей работе исследуются покрытия, изготовленные методом импульсно-плазменного осаждения [17]. Наноструктурированные покрытия на основе углерода, изготавливаемые при помощи данного метода, активно изучаются для применения в сенсорах [18,19], в качестве упрочняющих покрытий [20], а также функциональных материалов установок хранения и преобразования энергии [21]. В число преимуществ данного метода входит возможность осуществления послойного осаждения наноструктур и синтеза композитов на основе метастабильных фаз углерода, а также отсутствие существенного нагрева подложек, позволяющее осуществлять напыление на различные типы подложек [22–25]. Для процесса импульсно-плазменного осаждения уменьшение размеров наночастиц в формирующемся покрытии имеет место при введении ионной стимуляции в процесс распыления графитового катода с серебряными вставками [26]. Формирование в покрытии серебряных включений с уменьшенным размером возможно за счет ряда эффектов, проявляющихся в ходе ионного ассистирования, таких, как селективное распыление серебра и дефектообразование. В то же время, эффект ионно-индуцированного усиления поверхностной диффузии, согласно [17,22], напротив, приводит к увеличению размеров серебряных наночастиц. Вследствие этого представляет интерес рассмотрение покрытий, для которых наблюдалось узкое распределение по размерам наночастиц серебра [26], а также покрытий, изготовленных в схожих условиях ионной стимуляции при меньшей мощности разряда, при которой, как было показано в [17,22], имеет место проявление большего числа эффектов, связанных с ионным ассистированием. Также для полноты описания представляется необходимым

оценка соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода в исследуемых покрытиях.

Целью настоящей работы явилось описание влияния энергии ионного ассистирования и мощности импульсно-плазменного источника на структуру покрытий. В работе углерод-серебряные покрытия, изготовленные методом распыления графитовой мишени с серебряными вставками, исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ).

2. Материалы и методы

Осаждение тонких покрытий на основе углерода с серебряными включениями осуществлялось в вакуумной камере после предварительной откачки до давления $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Перед осаждением пленок поверхность подложек (скол кристалла NaCl) очищалась пучком ионов Ar^+ энергией 1000 eV на протяжении 10 min. После процесса очистки подложек проводилось осаждение покрытия на основе аморфного углерода с инкапсулированными серебряными наночастицами методом импульсно-плазменного распыления мишени, которая представляла собой цилиндр, изготовленный из графита марки МПГ-7 с серебряными вставками. Схема и описание методики импульсно-плазменного осаждения рассмотрены в работе [17]. Площадь серебряных вставок составляла порядка 10% от площади распыляемого катода. В процессе осаждения в рабочей камере поддерживали давление аргона 10^{-3} Torr. Частота следования импульсов составляла 1 Hz, длительность разряда — 1 ms. Осаждение осуществлялось в течение 10 min. Мощность разряда регулировалась напряжением разряда основного поджига и составляла для первой серии образцов 0.5 kW, а для второй — 1 kW. Очистка подложек и ионное ассистирование осуществлялись при помощи ионного источника холловского типа с холодным полым катодом „КЛАН-53М“, изготовленного НТК „Платар“. В процессе осаждения ось импульсно-плазменного источника была направлена по нормали к поверхности подложки, в то время как угол между нормалью к поверхности подложки и осью ионного источника составлял 45° .

Для анализа структуры изготовленных покрытий использовались методы ПЭМ и СХПЭЭ. Измерения проводились на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB omega. В оптическую систему используемого микроскопа интегрирован магнитный омега-спектрометр с энергетическим фильтром, позволяющий получать СХПЭЭ-спектры исследуемых образцов. Энергия первичного пучка электронов составляла 100 keV. Образцы подготавливались для исследований при помощи растворения пластин NaCl, на которые были нанесены пленки, с последующим вылавливанием фрагментов материала на медные сеточки.

Толщина пленок оценивалась по ширине края их сгиба на ПЭМ-изображениях. Для покрытий, изготовленных при мощностях разряда 0.5 и 1 kW, она составила ~ 20 и 35 nm соответственно. Для того, чтобы выявить особенности морфологии серебряных включений, ПЭМ-изображения были обработаны с помощью программного пакета Gwyddion [27]. С его помощью методом Оцу [28] были выделены неоднородности размером более 3 nm, для которых рассчитывался радиус эквивалентного диска — радиус диска, имеющего площадь, равную площади включения. Число анализируемых включений для различных образцов варьировалось от 32 до 2853. Размер включений рассчитывался как удвоенный радиус эквивалентного диска.

3. Результаты и обсуждение

3.1. ПЭМ

По положению плазмонного сателлита C_{1s} -пика спектра рентгеновских фотоэлектронов, рассмотренного в работе [22], в соответствии с методом, описанным в работе [29], была оценена плотность покрытий на основе углерода, которая составила 1.7 g/cm³. На основании этой оценки плотности, а также толщины покрытий была выполнена оценка потока осаждающихся частиц. Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 0.5 kW, поток частиц составил $3 \cdot 10^{15}$ cm⁻¹ · s⁻¹. Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 kW, поток частиц составил $5 \cdot 10^{15}$ cm⁻¹ · s⁻¹. Таким образом, рост мощности разряда приводит к увеличению потока частиц, взаимодействующих с поверхностью катода, что в свою очередь приводит к возрастанию потока серебра и углерода, переносимого на подложку.

На рис. 1 представлены фрагменты ПЭМ-изображений покрытий. Данные ПЭМ подтверждают результаты предыдущих работ [17,22,26], свидетельствующие о том, что пленки имеют структуру *a-C*:Ag, т.е. представляют собой серебряные включения, инкапсулированные в матрицу аморфного углерода. На некоторых покрытиях, изготовленных в условиях ионной стимуляции, можно видеть волнообразные текстурные особенности. В наибольшей степени они проявляются для образца, изготовленного при мощности разряда 0.5 kW и ионного ассистирования энергией 100 eV. Их формирование обусловлено ионным ассистированием, осуществляемым под углом, отличным от прямого [23]. Также, ПЭМ-изображения свидетельствуют о том, что распределение частиц по размерам и их поверхностная плотность в существенной степени зависят от параметров осаждения.

Для описания полученных результатов в первую очередь представляется необходимым выявить, чем обусловлено отличие в структуре покрытий, изготовленных без ионной стимуляции (0 eV на рисунке) при мощностях 0.5 и 1 kW. Увеличение размера включений с увеличением мощности разряда находится в соответствии с результатами работы [30], свидетельствующими

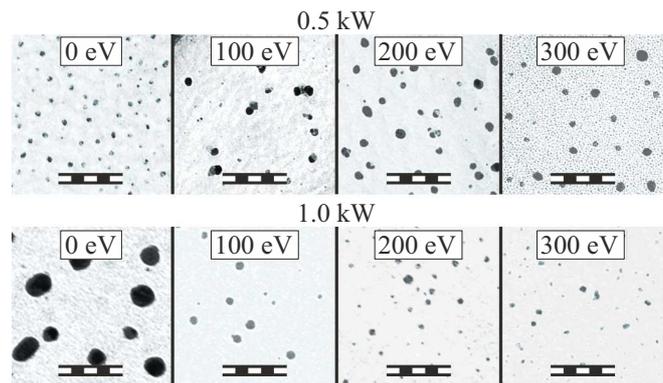


Рис. 1. ПЭМ-изображения *a-C*:Ag покрытий, изготовленных при различных мощностях импульсно-плазменного источника (верхний ряд — мощность 0.5 kW, нижний ряд — мощность 1 kW) и различных энергиях ионного ассистирования (значения представлены на рисунках). Масштабная метка имеет длину 100 nm.

об увеличении размера инкапсулированных в углеродную матрицу серебряных частиц, изготовленных путем магнетронного распыления графит-серебряной мишени при различных напряжениях и токах разряда. Для описания данного эффекта прежде всего стоит принять во внимание, что в процессе осаждения имеет место поверхностная сегрегация частиц [22]. По-видимому, при большей мощности разряда происходит более интенсивное распыление серебра с поверхности катода, и, как следствие, включения в получаемом покрытии имеют больший характерный размер. Также стоит отметить, что на формирование потока частиц в процессе импульсно-плазменного осаждения может оказывать влияние как испарение материала с поверхности катода за счет формирования катодных пятен, так и его распыление за счет взаимодействия поверхности с аргоновой плазмой [31]. С увеличением мощности разряда соотношение вклада данных процессов может меняться, что может привести к различию в соотношении углерода и серебра, конденсирующихся на подложку в процессе осаждения. В свою очередь, углеродные матрицы покрытий, изготовленных при различных параметрах осаждения, могут иметь различное соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов, что также может оказывать влияние на процессы поверхностной сегрегации и диффузии конденсирующегося серебра в процессе напыления. В то же время, степень влияния данных аспектов на различие в распределении серебряных наночастиц требует дополнительного изучения.

Для описания различий в структуре *a-C*:Ag покрытий, изготовленных при различных условиях, рассмотрим эффекты, индуцируемые ассистирующим пучком. Как показано в работах [17,22], для ионно-ассистированного осаждения на распределение серебряных наночастиц по размерам оказывают влияние главным образом три процесса. К ним относится формирование отдель-

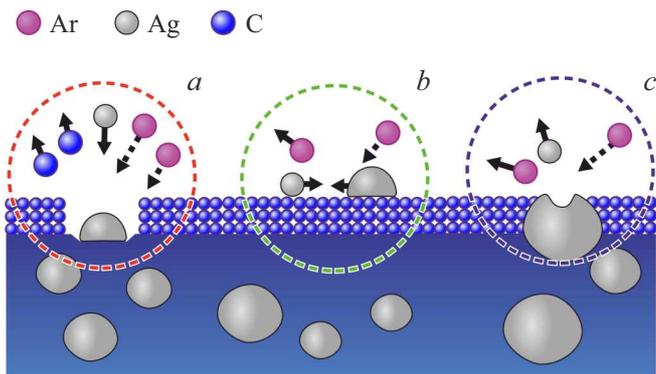


Рис. 2. Иллюстрация процессов, оказывающих влияние на распределение серебряных наночастиц по размерам. (a) Индуцированное облучением формирование в углеродной матрице дефектов, являющихся предпочтительными центрами зародышеобразования серебряных включений. (b) Ионноиндуцированное усиление поверхностной диффузии адатомов и зародышей, приводящее к увеличению размера частиц. (c) Селективное распыление серебра ионным пучком.

ных частиц размером до ~ 6 нм, для которых ионноиндуцированные дефекты растущей углеродной матрицы играют роль предпочтительных центров зародышеобразования (рис. 2, a); ионноиндуцированное усиление поверхностной диффузии сконденсировавшихся адатомов и зародышей, приводящее к росту размера крупных частиц (рис. 2, b); а также селективное распыление серебра по сравнению с углеродом (рис. 2, c) [32], усиленное поверхностной сегрегацией частиц серебра в процессе осаждения [22].

На рис. 3 представлены распределения размеров серебряных частиц, полученные из ПЭМ-изображений, фрагменты которых изображены на рис. 1. По распре-

делениям включений для структур, полученных при мощности 0.5 kW (рис. 3, a) можно видеть, что для структуры, изготовленной без ионного ассистирования (0 eV), наблюдались частицы в диапазоне размеров 3–12 нм, а их средний размер составлял 6–7 нм. Инициация ионного ассистирования приводит к формированию частиц с бимодальными распределениями по размерам, максимумы которых лежат в диапазонах 3–6 и 9–15 нм.

Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 kW без ионного ассистирования, частицы имеют широкое распределение 3–50 нм; также наблюдаются единичные частицы в диапазоне 55–80 нм. Средний размер частиц составляет 27 нм. Для мощности разряда 1 kW введение ионного ассистирования приводит к унимодальному распределению (рис. 3, b) включений, при этом, как показано в [26], рост числа частиц можно в достаточной полноте описать одним лишь ионноиндуцированным дефектообразованием. Для ионноассистированных покрытий при стимуляции 100 eV средний размер частиц снижается до 9.8 нм, ее увеличение до 200 eV приводит к дальнейшему уменьшению диаметра включений до 6.6 нм, в то время как ионное ассистирование энергией 300 eV снижает размер наночастиц до 6.2 нм, что связано как с селективным распылением серебра, так и с перераспределением материала за счет формирования большого числа включений малого размера.

Данные о распределении частиц по размерам можно интерпретировать следующим образом: для покрытий, изготовленных при 0.5 kW, имеет место проявление как формирования закритических зародышей — частиц размером менее 6 нм — вызванного ионноиндуцированным дефектообразованием, так и поверхностной диффузии, приводящей к формированию частиц большего размера. Вклад данных процессов приводит к появлению выраженных пиков в распределении частиц, а совокупность данных эффектов способствует

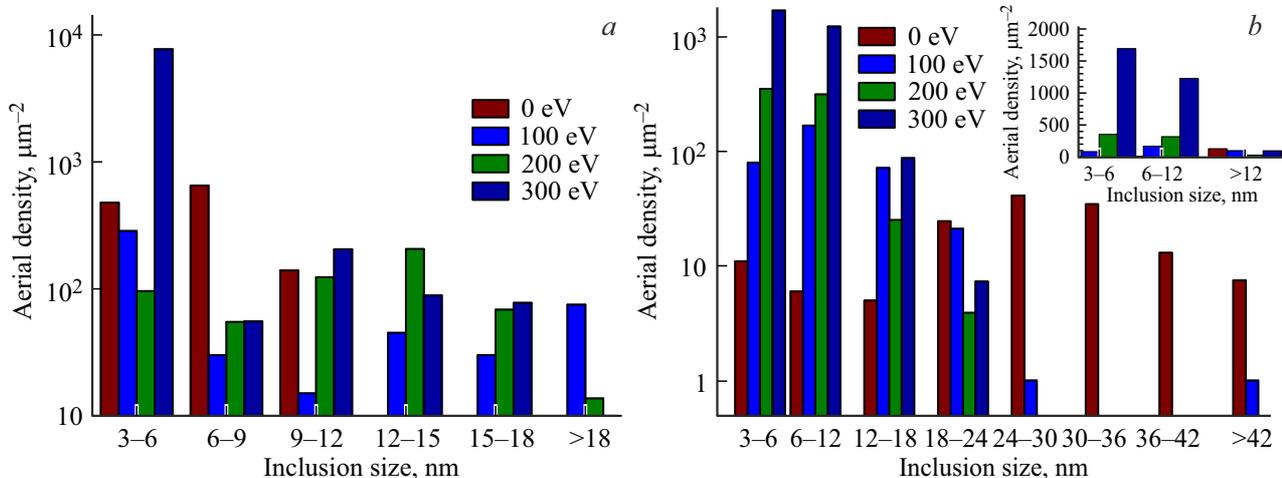


Рис. 3. Распределения размеров серебряных включений для покрытий, изготовленных при мощности импульсно-плазменного источника 0.5 kW (a) и 1 kW (b) при различных энергиях ионной стимуляции. Во вставке рис. 3, b представлены идентичные распределения, для которых ось ординат отложена в линейном масштабе.

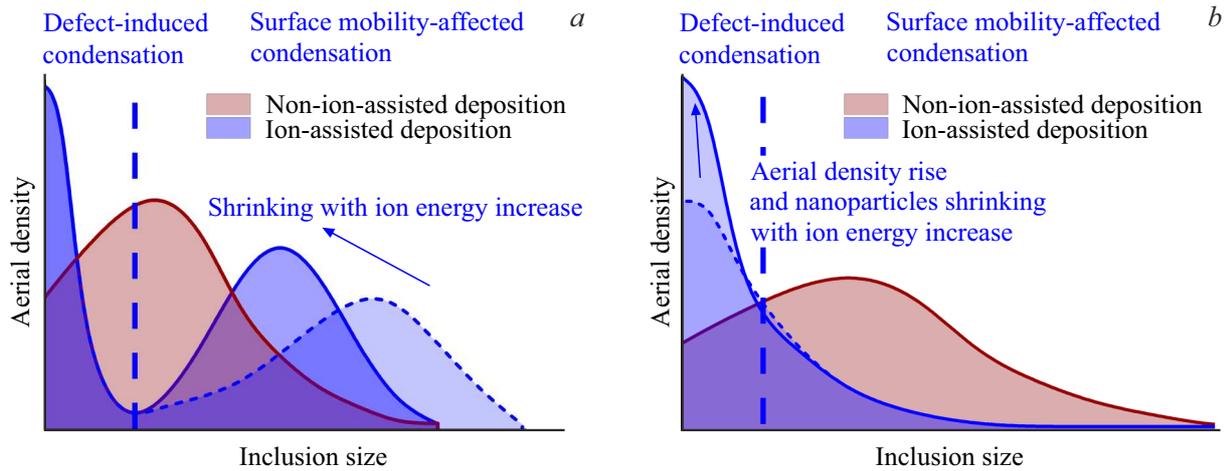


Рис. 4. Распределения серебряных включений по размерам для покрытий, изготовленных при мощностях импульсно-плазменного источника 0.5 kW (a) и 1 kW (b) без ионной стимуляции и при ионной стимуляции (см. надписи на рисунке). Показаны области включений малого размера, формирующихся на ионно-индуцированных дефектах и включений крупного размера, на которые оказывает влияние ионно-индуцированное проявление поверхностной подвижности. Стрелками отмечено уменьшение размера крупных серебряных наночастиц (a), а также увеличение поверхностной плотности малых включений, сопряженное с их уменьшением размера (b) при возрастании энергии ассистирования.

формированию включений с бимодальным распределением. Данный результат схематически представлен на рис. 4, a). С увеличением энергии стимуляции имеет место уменьшение среднего размера крупных частиц, что может быть связано как с селективным распылением серебра, так и с увеличением степени формирования небольших частиц, вызванным индуцированным ионным пучком дефектообразованием [22]. В свою очередь, для покрытий, изготовленных при 1 kW, также имеет место формирование частиц, конденсирующихся на дефектах, но для данных образцов имеет место существенно менее выраженное проявление поверхностной диффузии. Благодаря этому для таких покрытий увеличение энергии стимуляции приводит к существенному росту числа небольших частиц (см. вставку рис. 3, b), что обеспечивает унимодальное распределение включений и позволяет регулировать их размер. Данный результат схематически отображен на рис. 4, b).

Эффект формирования бимодального распределения частиц можно рассмотреть с точки зрения термодинамической теории зародышеобразования, основанной на классической капиллярной модели гомогенной конденсации зародышей из паровой фазы [33]. В рамках такого рассмотрения распределение частиц можно связать с изменением свободной энергии Гиббса конденсирующихся зародышей, вызванной действием ионного облучения. Для частиц, конденсирующихся без ионного ассистирования, изменение потенциала свободной энергии определяется изменением поверхностной ($\sim r^2$, где r — размер частицы) и объемной свободной энергии ($\sim r^3$). Поверхностная энергия Гиббса возрастает при увеличении размера частицы, а объемная энергия Гиббса уменьшается, что приводит к появлению критического размера зародышей r^* , при превышении которого кон-

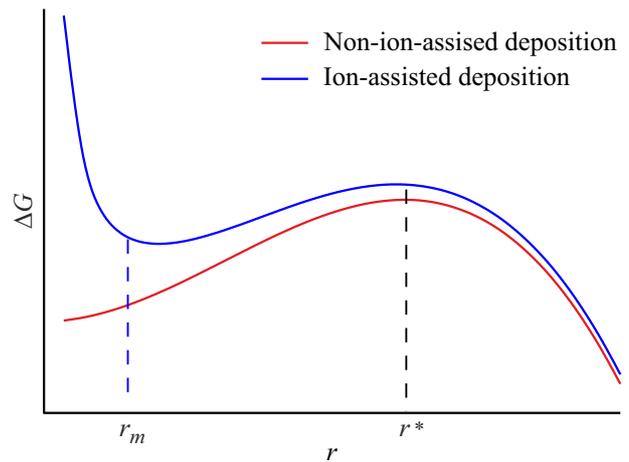


Рис. 5. Зависимость свободной энергии Гиббса от размера частицы для конденсации в условиях ионного ассистирования и его отсутствия. На оси абсцисс отмечены квазистабильный r_m и критический r^* размеры зародышей.

денсация зародыша становится энергетически выгодной (см. рис. 5). Введение ионного ассистирования в процесс осаждения, по нашему предположению, можно описать как вклад в энергию Гиббса дополнительного члена. Его появление можно атрибутировать совокупности ионно-индуцированного формирования точечных дефектов, являющихся энергетически выгодными центрами зародышеобразования, а также инициации локального электростатического взаимодействия между заряженными дефектами и наночастицами. В силу того, что данная компонента свободной энергии обусловлена главным образом электростатическим взаимодействием, можно

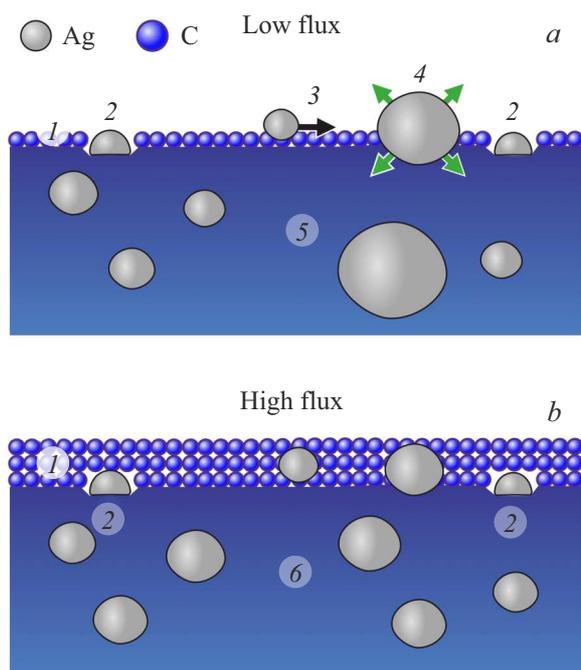


Рис. 6. Иллюстрация процесса осаждения углерод-серебряных покрытий при малом (*a*) и большом (*b*) потоке осаждающихся частиц. Верхний слой (*1*) представляет собой участок, конденсирующийся в ходе одного импульса. Также цифрами отмечены наночастицы, сформированные на ионно-индуцированных дефектах (*2*), поверхностная диффузия адатома (*3*), увеличение размера наночастицы вследствие коалесценции (*4*). Отображены различия в формирующейся структуре *a*-C:Ag, для которой в случае (*a*) наблюдается бимодальное распределение частиц (*5*), а в (*b*) — унимодальное (*6*).

предположить, что ее зависимость от размера частиц пропорциональна $1/r^n$, где $n \geq 1$. Такой вклад приводит к появлению дополнительного минимума потенциальной энергии для частиц с квазистабильным размером r_m . Вследствие этого энергетически выгодным становится формирование как частиц с размером, превышающим r^* , так и с размером $\sim r_m$, что проиллюстрировано на рис. 5. Подобное рассмотрение позволяет интерпретировать бимодальное распределение размеров частиц, которое может наблюдаться при ионно-ассистированном осаждении островковых пленок [34].

В то же время, для исследуемых структур „энергетическое“ рассмотрение процесса конденсации не учитывает то, что в процессе осаждения участвуют частицы не только серебра, но и углерода. Для структур типа *a*-C:Ag образование диффузного барьера, вызванного образованием аморфной углеродной пленки, окружающей серебряные наночастицы, может давать дополнительный вклад в энергию Гиббса. Можно предположить, что различие в распределении частиц для покрытий, изготовленных при различных мощностях разряда, связано именно с увеличением потока осаждаемых частиц. Для покрытий, изготовленных при 1 kW, по-видимому,

имеет место более выраженный процесс инкапсуляции серебра в структуру аморфного углерода. Инкапсуляция, в свою очередь, снижает влияние поверхностной диффузии адатомов и зародышей на размер серебряных включений, подавляя агрегацию диффундирующих частиц. На рис. 6 схематически изображено различие в проявлении конденсации для покрытий, для которых имеет место меньший (рис. 6, *a*) или больший (рис. 6, *b*) поток осаждающихся частиц. В работе [35] проявлялся схожий эффект подавления поверхностной диффузии наночастиц кобальта путем их инкапсуляции, инициированный с целью создания металлического катализатора для формирования углеродных нанотрубок малого диаметра.

3.2. СХПЭЭ

Для того, чтобы установить, каким образом включения серебра оказывает влияние на соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, были проанализированы спектры характеристических потерь энергии электронов. Согласно общепринятому описанию, встраивание серебра в углеродную структуру сопровождается обрывом углерод-углеродных связей, приводящим к перестройке sp^3 -гибридизованного углерода в sp^2 -гибридизацию [36]. По-видимому, результаты работы [10], показавшие, что взаимодействие серебра и углерода приводит к формированию не гексагональных графитовых кластеров, а цепочечных sp^2 -структур, свидетельствуют о том, что графитизация, вызванная воздействием серебра, в исследуемом случае в достаточной степени локализована.

В СХПЭЭ исследуемых *a*-C:Ag структур наблюдаются пики, отвечающие межзонным переходам с основного $1s$ -уровня атома углерода на антисвязывающие π^* - или σ^* -орбитали. Данные пики лежат в области, отвечающей потерям энергии 280–325 эВ, которая имеет название „спектр края полосы поглощения углерода“ или „К-край поглощения углерода“ [37]. Относительная интенсивность линий $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, детектируемых в данной области, свидетельствует о соотношении π - и σ -связей [38]. Для пленок, содержащих sp^2 - и sp^3 -углерод, увеличение или уменьшение соотношения интенсивности данных линий соответствует возрастанию или снижению доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода по отношению к sp^3 -гибридизованному углероду в структуре пленки [39]. В настоящей работе для оценки соотношения пиков использовался метод трех гауссиан [40,41]. В рамках данного описания наиболее интенсивный пик $1s \rightarrow \pi^*$ перехода фиттируется одной гауссовой линией, не учитывая его асимметричный характер. В свою очередь, характеризующийся энергией ~ 285 eV пик $1s \rightarrow \pi^*$ перехода фиттируется двумя гауссианами, что позволяет „в первом приближении“ учесть его асимметрию. Такой подход позволяет аппроксимировать СХПЭЭ К-края поглощения углерода лишь

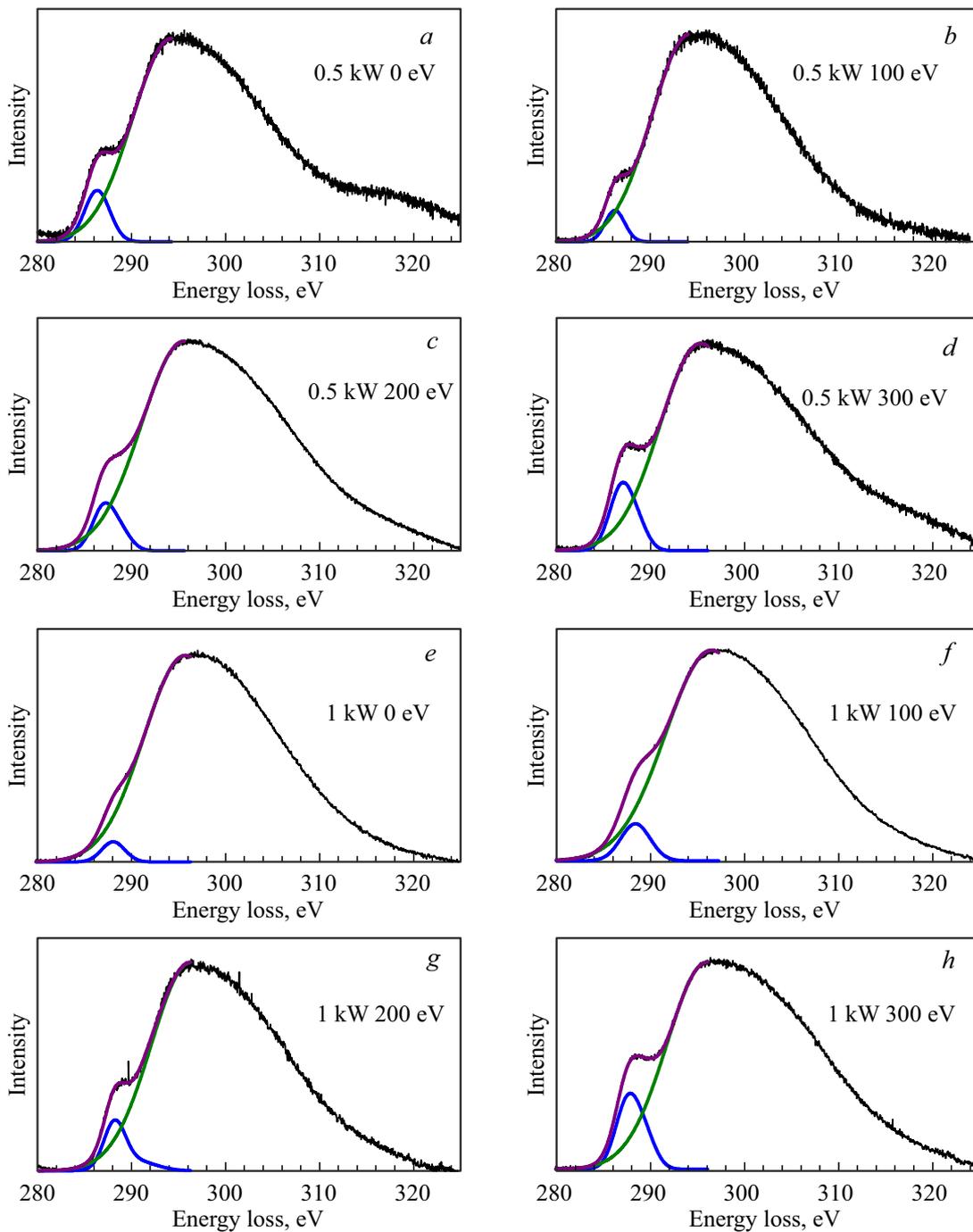


Рис. 7. СХПЭЭ для образцов, изготовленных при мощностях импульсно-плазменного источника 0.5 kW (*a–d*) и 1 kW (*e–h*). Образцы изготовлены при следующих энергиях ионного ассистирования: (*a, e*) 0 eV, (*b, f*) 100 eV, (*c, g*) 200 eV, (*d, h*) 300 eV. Черной линией представлены экспериментальные линии, синей и зеленой — линии, отвечающие переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, фиолетовой — сумма интенсивностей данных линий.

в диапазоне, в котором не проявляется асимметрия пика $1s \rightarrow \sigma^*$ (см. рис. 7).

Стоит отметить, что внедрение серебра в структуру покрытия приводит не только к изменению sp^2/sp^3 -соотношения, но и к обрыву связей, насыщающихся впоследствии примесными атомами [22]. Вследствие этого в СХПЭЭ могут появляться дополнительные

пики межзонных переходов, связанных с присутствием уровней, образованных из-за формирования C–O и C–N-связей [42]. Данные линии дают вклад в СХПЭЭ К-края поглощения углерода в диапазоне, схожем с диапазоном, в котором лежит пик, отвечающий $1s \rightarrow \pi^*$ переходу [42]. Как произвольность фиттирования тремя гауссианами, так и отсутствие учета вклада пиков,

связанных с примесями, приводит к существенной погрешности в определении соотношения sp^2/sp^3 -углерода при помощи СХПЭЭ [41]. В то же время, данный метод представляется авторам более подходящим для анализа sp^2/sp^3 -соотношения исследуемых покрытий по сравнению с разложением $C1s$ -линии спектра рентгеновских фотоэлектронов (РФЭ), часто применяющимся для анализа углеродных материалов [43]. Это обусловлено тем, что в силу малой глубины выхода фотоэлектронов [44] на $C1s$ РФЭ-спектр оказывает существенное влияние поверхностный слой. При этом результаты компьютерного моделирования показывают, что для методик осаждения, сопряженных с конденсацией энергетических ионов, имеет место образование поверхностного слоя материала, в котором содержание sp^2 -гибридизованного углерода существенно больше, чем в объеме структуры [45,46], вследствие чего полученные с помощью разложения $C1s$ -линии результаты могут неточно отражать соотношение sp^2/sp^3 -углерода в объеме материалов, полученных при помощи таких методик. Также в $C1s$ -спектре достаточно проблематично разрешить линии, отвечающие С–С и С–Н-связям [47,48]. Ввиду этого в $C1s$ -спектрах может быть сложно учесть влияние водорода, который нередко присутствует в том числе и в a -C:Ag образцах [17,22] и не детектируется с помощью РФЭ-спектроскопии напрямую.

На рис. 8 представлены результаты оценки соотношения sp^2 -гибридизованного углерода к суммарной доле sp^2 - и sp^3 -углерода из СХПЭЭ-спектров из соотношения интенсивностей пиков, отвечающих различным межзонным переходам [39]. Исследуемые покрытия характеризуются высокой долей sp^3 -углерода (~ 75 – 95%). Как правило, высокое содержание sp^3 -гибридизованных атомов свидетельствует о хороших прочностных характеристиках углеродных материалов [49]. Вследствие этого может представлять интерес исследование применимости a -C:Ag структур в качестве упрочняющих и снижающих трение покрытий. В то же время, противоположные и антифрикционные характеристики покрытий в таких приложениях зависят в том числе от морфологии покрытий, внутренних напряжений материала, его упорядоченности, степени адгезии материала к подложке, взаимодействия покрытия и смазки [50–53].

Стоит отметить различную тенденцию изменения $sp^2/(sp^2 + sp^3)$ -соотношения от энергии ассистирования для структур, изготовленных при различных мощностях импульсно-плазменного источника. Характер зависимости для 0.5 kW находится в соответствии с результатами работы [54], показавшими, что облучение ионами аргона энергией 100 eV приводит к наибольшему соотношению sp^3/sp^2 среди аморфных углеродных пленок, облучаемых ионами различных энергий. В то же время, представленные в работе [54] данные свидетельствуют о том, что при увеличении энергии ионного (Ar^+) облучения от 0 до 100 eV доля sp^3 -углерода увеличивается существенно сильнее (с $\sim 30\%$ до $\sim 50\%$), а при энергии ионов аргона 140 eV вновь достигает значения

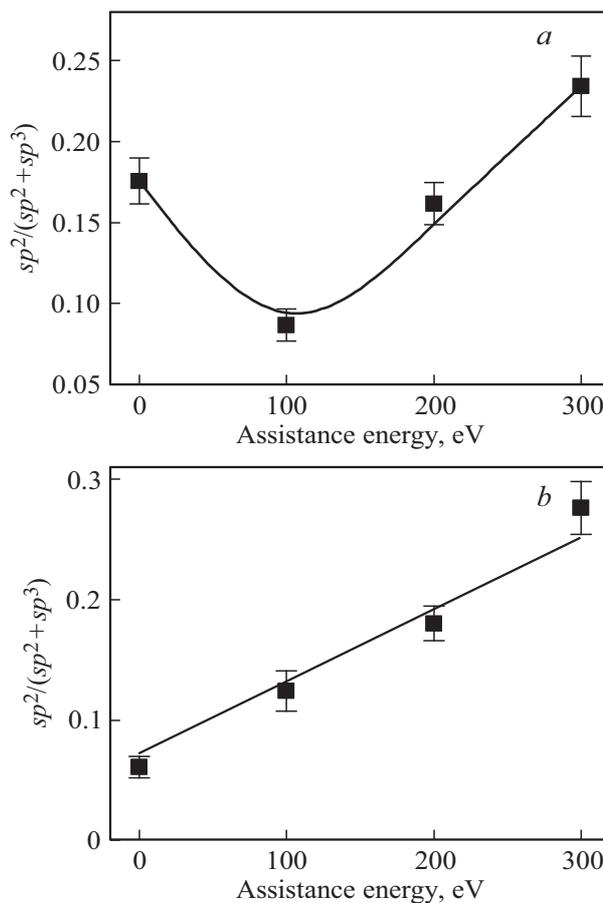


Рис. 8. Зависимость доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода от энергии ионной стимуляции для покрытий, изготовленных при мощностях импульсно-плазменного источника 0.5 kW (a) и 1 kW (b).

$\sim 30\%$. Таким образом, перестройка a -C:Ag материала под действием ионного ассистирования не может быть в полной мере описана независимым воздействием ионного пучка на серебряные включения (см. раздел 3.1) и на углеродную матрицу.

Логичным представляется предположить, что изменение доли атомов углерода различной гибридизации в a -C:Ag-структурах зависит не только от индуцированных ионным пучком эффектов, но и от эффектов, вызванных различным „локализованным“ воздействием частиц серебра. Сопоставление поверхностной плотности включений серебра и соотношения $sp^2/(sp^2 + sp^3)$ показывает, что характер данных зависимостей от энергии стимуляции схож для обеих мощностей разряда (см. рис. 9). Таким образом, доля графитизированной составляющей углеродной матрицы пропорциональна логарифму от числа встроившихся наночастиц. В то же время стоит отметить, что данная пропорциональность описывается различными зависимостями для покрытий, изготовленных при различных мощностях разряда. Причиной этого, по-видимому, является то, что зависимость между соотношением $sp^2/(sp^2 + sp^3)$ и плотностью частиц может

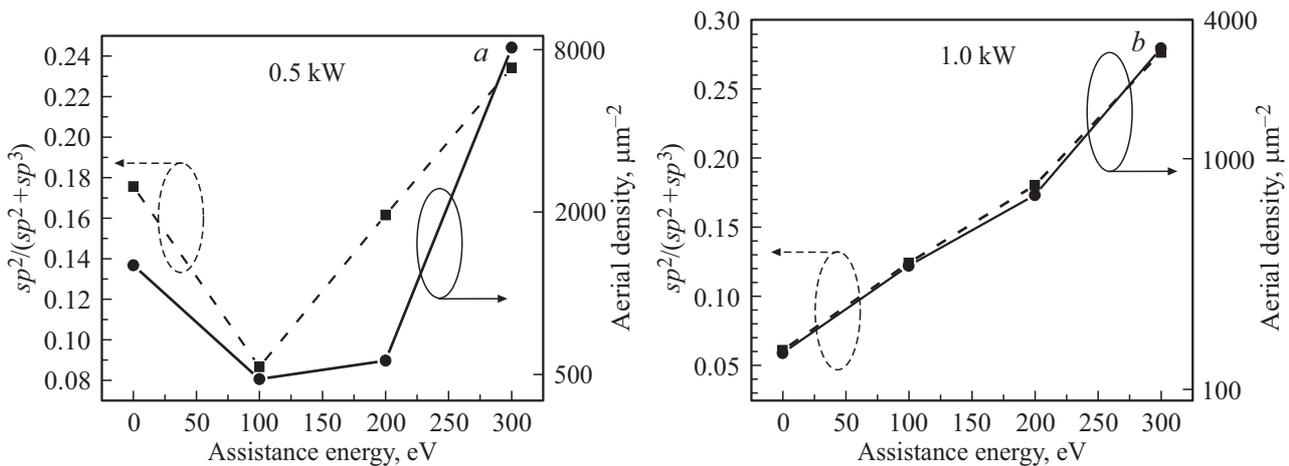


Рис. 9. Зависимость доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода от энергии ионной стимуляции (штрихованная линия) и поверхностной плотности числа частиц (сплошная линия) для покрытий, изготовленных при мощностях импульсно-плазменного источника 0.5 kW (a) и 1 kW (b).

быть обусловлена не только воздействием серебра на углеродную матрицу, но и с дефектообразованием, индуцированным воздействием ионного пучка на матрицу аморфного углерода, и эти процессы могут в различной мере проявляться для различных параметров осаждения. Воздействие ионного пучка на матрицу аморфного углерода a -C:H:Ag структур было рассмотрено в работе [22], где было показано, что на sp^2/sp^3 -соотношение может оказывать влияние не только дефектообразование, но и поверхностная диффузия. Проявление поверхностной диффузии для углерод-серебряных покрытий имеет место не только для серебряных адатомов и зародышей, но и для конденсирующегося углерода. При этом более интенсивное проявление ионно-индуцированной диффузии способствует возрастанию координационного числа атомов углерода и, как следствие, увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов. По-видимому, в рассматриваемом случае процесс подавления поверхностной диффузии при большем потоке осаждающихся частиц привел к менее эффективному формированию sp^3 -гибридизованных кластеров, т.е. областей с высоким (~ 4) координационным числом атомов углерода, за счет поверхностной диффузии. Это позволяет объяснить, почему для покрытий, изготовленных при мощности разряда импульсно-плазменного источника 1 kW, встраивание меньшего числа ($\sim 3000 \mu\text{m}^{-2}$) частиц привело к большей графитизации материала ($\sim 28\%$ sp^2 -углерода) в сравнении с покрытием, изготовленным при мощности 0.5 kW, для которого встраивание $\sim 8100 \mu\text{m}^{-2}$ частиц привело к доле sp^2 -углерода $\sim 23\%$.

Как было показано в разделе 1, для применения a -C:Ag структур в качестве SERS-подложек [13], упрочняющих [11] и биомедицинских [12] покрытий наибольший интерес представляют покрытия, в которых частицы имеют малый размер, в достаточной мере монодиспергированы по размерам и обладают большой поверхностной концентрацией. Рассмотрение режимов осаждения,

описанных в представленной работе, позволяет выявить, что ионно-ассистированное осаждение приводит к формированию частиц, обладающих такими параметрами, в режиме с большой величиной потока осаждаемого материала. Причиной этого является подавление поверхностной диффузии адатомов и зародышей интенсивной инкапсуляцией в углеродную матрицу, что проиллюстрировано на рис. 6 (b). В то же время, стоит отметить, что графитизация углеродной матрицы, наблюдаемая в большей степени при формировании унимодально-распределенных серебряных включений, может оказывать отрицательный эффект на свойства покрытий, и ее влияние должно быть учтено при применении используемого метода осаждения в практических приложениях.

4. Заключение

В представленной работе рассмотрено влияние мощности разряда импульсно-плазменного источника на структуру a -C:Ag покрытий (углеродных пленок с включениями серебряных наночастиц), изготовленных в условиях ионного ассистирования. Показано, что вариация мощности разряда с 0.5 до 1 kW приводит к увеличению потока осаждаемых частиц с $3 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Для всех покрытий, изготовленных в условиях ионного ассистирования, имеет место высокая поверхностная плотность (~ 100 – $2000 \mu\text{m}^{-2}$) частиц размером 3–6 nm, формирование которых вызвано конденсацией частиц на ионно-индуцированных дефектах, являющихся предпочтительными центрами зародышеобразования.

При осаждении покрытий в условиях ионного ассистирования увеличение потока частиц позволяет подавить ионно-индуцированную поверхностную диффузию адатомов и зародышей, благодаря которой имеет место образование частиц размером более 6 nm. Различие в

протекании поверхностной диффузии при различной мощности разряда оказывает влияние на характер распределения частиц, позволяя формировать как унимодальное (для мощности 1 kW), так и бимодальное (для мощности 0.5 kW) распределение.

Доля sp^2 -гибридизованного углерода в исследуемых покрытиях варьируется от 6 до 30%. Изменение доли sp^2 -углерода пропорционально логарифму от числа встроившихся частиц, что подтверждает взаимосвязь между графитизацией покрытия и встраиванием серебряных включений в углеродную матрицу. Различие в характере зависимостей для покрытий, изготовленных при различных мощностях импульсно-плазменного источника, обусловлено различной эффективностью формирования кластеров sp^3 -гибридизованного углерода при различном проявлении ионно-индуцированной поверхностной диффузии.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-32-90077.

Работа проведена в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета „Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина“;

И.А. Завидовский является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Constantinou, M. Pervolaraki, P. Nikolaou, C. Prouskas, P. Patsalas, P. Kelires, J. Giapintzakis, G. Constantinides. *Surf. Coatings Technol.* **309**, 320 (2017).
- [2] G. Zakarienė, A. Novoslavskij, Š. Meškinis, A. Vasiliaskas, A. Tamulevičienė, S. Tamulevičius, T. Alter, M. Malakauskas. *Diam. Rel. Mater.* **81**, 118 (2018).
- [3] T. Juknius, M. Ružauskas, T. Tamulevičius, R. Šiugždinienė, I. Juknienė, A. Vasiliaskas, A. Jurkevičiūtė, S. Tamulevičius. *Materials* **9**, 5, 371 (2016).
- [4] T. Juknius, I. Juknienė, T. Tamulevičius, M. Ružauskas, I. Pamparienė, V. Oberauskas, A. Jurkevičiūtė, A. Vasiliaskas, S. Tamulevičius. *Materials* **13**, 14, 3180 (2020).
- [5] X. Yu, Y. Qin, C.B. Wang, Y.Q. Yang, X.C. Ma. *Vacuum* **89**, 82 (2013).
- [6] L.J. Wang, F. Zhang, A. Fong, K.M. Lai, P.W. Shum, Z.F. Zhou, Z.F. Gao, T. Fu. *Thin Solid Films* **650**, 58 (2018).
- [7] Š. Meškinis, T. Tamulevičius, G. Niaura, K. Šlapikas, A. Vasiliaskas, O. Ulyinas, S. Tamulevičius. *J. Nanosci. Nanotech.* **16**, 9, 10143 (2016).
- [8] H. Zoubos, L.E. Koutsokeras, D.F. Anagnostopoulos, E. Lidorikis, S.A. Kalogirou, A.R. Wildes, P.C. Kelires, P. Patsalas. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **117**, 350 (2013).
- [9] A. Mazare, A. Anghel, C. Surdu-Bob, G. Totea, I. Demetrescu, D. Ionita. *Thin Solid Films* **657**, 16 (2018).
- [10] A.V. Kesavan, B.R. Lee, K.R. Son, A.C. Khot, T.D. Dongale, V. Murugadoss, P.C. Ramamurthy, T.G. Kim. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 3, 4284 (2021).
- [11] A.A. Voevodin. In: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications/ Eds C. Donnet, A. Erdemir*. Springer US, Boston, MA (2008). P. 263–281.
- [12] M. Ferraris, S. Perero, M. Miola, S. Ferraris, E. Verné, J. Morgiel. *Mater. Chem. Phys.* **120**, 1, 123 (2010).
- [13] X. Zhu, X. Zhuo, Q. Li, Z. Yang, J. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3, 341 (2016).
- [14] Š. Meškinis, A. Čiegis, A. Vasiliaskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, I. Yaremchuk, V. Fitio, Y. Bobitski, S. Tamulevičius. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 1, 146 (2016).
- [15] A. Jurkevičiūtė, G. Klimaitė, T. Tamulevičius, J. Fiutowski, H.-G. Rubahn, S. Tamulevičius. *Adv. Eng. Mater.* **22**, 3, 1900951 (2020).
- [16] T. Tamulevičius, A. Tamulevičienė, D. Virganičius, A. Vasiliaskas, V. Kopustinskas, Š. Meškinis, S. Tamulevičius. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **341**, 1 (2014).
- [17] I.A. Zavidovskiy, O.A. Streletskiy, O.Yu. Nishchak, A.A. Haidarov, A.V. Pavlikov. *Thin Solid Films* **738**, 138966 (2021).
- [18] M. Aleksandrova, G. Kolev, G. Dobrikov, A. Brigadin, A. Lukin. *Nanomaterials* **12**, 12, 2066 (2022).
- [19] M. Aleksandrova, G. Kolev, A. Brigadin, A. Lukin. *Crystals* **12**, 4, 501 (2022).
- [20] D.G. Piliptsov, A.V. Rogachev, A. Rudenkov, E. Kulesh, A. Luchnikov. *KEM* **781**, 53 (2018).
- [21] A. Lukin, O. Gölsere. *Nanomaterials* **12**, 7, 1041 (2022).
- [22] И.А. Завидовский, О.Ю. Нищак, Н.Ф. Савченко, О.А. Стрелецкий. *ЖЭТФ* **161**, 6, 803 (2022).
- [23] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, S.V. Dvoryak. *Thin Solid Films* **701**, 137948 (2020).
- [24] И.А. Завидовский, О.А. Стрелецкий, О.Ю. Нищак, А.А. Хайдаров. *ФТТ* **61**, 11, 2244 (2019).
- [25] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, A.V. Pavlikov. *Thin Solid Films* **671**, 31 (2019).
- [26] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, A.A. Haidarov. *Vacuum* **175**, 109286 (2020).
- [27] D. Nečas, P. Klapetek. *Open Phys.* **10**, 1, 181 (2012).
- [28] N. Otsu. *IEEE Transact. Systems, Man, Cybernet.* **SMC-9**, 1, 62 (1979).
- [29] B. Schultrich. *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I. Basics, Structure and Preparation*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2018). P. 195–272.
- [30] H. Biederman, K. Kohoutek, Z. Chmel, V. Stary, R. Howson. *Vacuum* **40**, 3, 251 (1990).
- [31] K. Reichelt, X. Jiang. *Thin Solid Films* **191**, 1, 91 (1990).
- [32] N. Laegreid, G.K. Wehner. *J. Appl. Phys.* **32**, 3, 365 (1961).
- [33] Н.Г. Рябцев. *Материалы квантовой электроники*. Сов. радио, М. (1972). С. 56–59.
- [34] I.I. Tashlykova-Bushkevich, J.S. Yakovenko, I.A. Bushkevich. *Int. J. Nanosci.* **18**, 03n04, 1940062 (2019).
- [35] J. Carpena-Núñez, R. Rao, D. Kim, K.V. Bets, D.N. Zakharov, J.A. Boscoboinik, E.A. Stach, B.I. Jakobson, M. Tsapatsis, D. Stacchiola, B. Maruyama. *Small* **16**, 38, 2002120 (2020).
- [36] W. Tillmann, N.F. Lopes Dias, D. Stangier, A. Nienhaus, C.A. Thomann, A. Wittrock, H. Moldenhauer, J. Debus. *Diam. Rel. Mater.* **105**, 107803 (2020).
- [37] Р.А. Садыков, А.А. Ширяев, А.Г. Гаврилюк, И.Р. Садыкова, Б.А. Кульничский, В.Д. Бланк, Ю.Б. Лебедь, Э.А. Коптелов. *Поверхность* **10**, 64 (2016).

- [38] J. Kulik, G.D. Lempert, E. Grossman, D. Marton, J.W. Rabalais, Y. Lifshitz. *Phys. Rev. B* **52**, 22, 15812 (1995).
- [39] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Collins. *J. Appl. Phys.* **71**, 11, 5675 (1992).
- [40] A.J. Papworth, C.J. Kiely, A.P. Burden, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga. *Phys. Rev. B* **62**, 19, 12628 (2000).
- [41] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, V.V. Sychev, A.A. Dudin, S.A. Savinov, A.V. Pavlikov. *Appl. Phys. A* **128**, 1, 83 (2022).
- [42] D. D'Angelo, C. Bongiorno, M. Amato, I. Deretzis, A. La Magna, E. Fazio, S. Scalese. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9, 5408 (2017).
- [43] X. Chen, X. Wang, D. Fang. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **28**, 12, 1048 (2020).
- [44] B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam. *Appl. Surf. Sci.* **452**, 223 (2018).
- [45] S. Wang, K. Komvopoulos. *Sci. Rep.* **11**, 1, 3914 (2021).
- [46] M.A. Caro, V.L. Deringer, J. Koskinen, T. Laurila, G. Csányi. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 16, 166101 (2018).
- [47] M. Kehrer, J. Duchoslav, A. Hinterreiter, M. Cobet, A. Mehic, T. Stehrer, D. Stifter. *Plasma Process Polym* **16**, 4, 1800160 (2019).
- [48] J. Liu, R. Xu, Y. Zhu, D.-Q. Yang, H.-Y. Nie, W.M. Lau. *Appl. Sci.* **12**, 12, 6233 (2022).
- [49] S. Xu, D. Flynn, B.K. Tay, S. Prawer, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, Y. Lifshitz, W.I. Milne. *Phil. Mag. B* **76**, 3, 351 (1997).
- [50] Y. Wu, H. Li, L. Ji, L. Liu, Y. Ye, J. Chen, H. Zhou. *Proc. Inst. Mech. Eng. J: J. Eng. Tribol.* **227**, 7, 729 (2013).
- [51] Z. Wang, C. Wang, B. Zhang, Q. Wang, J. Zhang. *Surf. Interface Anal.* **43**, 9, 1218 (2011).
- [52] И.А. Буяновский, М.М. Хрущов, В.Д. Самусенко. *Материаловедение* **9**, 3 (2021).
- [53] И.А. Буяновский, М.М. Хрущов, В.Д. Самусенко. *Материаловедение* **10**, 3 (2021).
- [54] J. Zemek, J. Houdkova, P. Jiricek, M. Jelinek. *Carbon* **134**, 71 (2018).

Редактор Ю.Э. Китаев