

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Завидовский Илья Алексеевич

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО
ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ СТРУКТУРУ,
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.3.5 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре физической электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель – *Стрелецкий Олег Андреевич, к.ф.-м.н.*

Официальные оппоненты – *Трахтенберг Леонид Израйлевич,
д.ф.-м.н., профессор, главный научный
сотрудник лаборатории функциональных
наноконпозитов,
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН*

*Чеченин Николай Гаврилович,
д.ф.-м.н., профессор, заведующий отделом
физики атомного ядра,
НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ*

*Елецкий Александр Валентинович,
д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры
Общей физики и ядерного синтеза
НИУ «МЭИ»*

Защита диссертации состоится «16» февраля 2023 г. в ___ - ___ на заседании диссертационного совета МГУ.013.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, Физический факультет МГУ, ауд. ____.

E-mail: igorkartashov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27), на сайте <https://dissovet.msu.ru/dissertation-council/013.7> и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<http://istina.msu.ru/dissertations/518350762/>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.

И.Н.Карташов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В представленной работе рассматриваются **наноструктурированные покрытия на основе углерода**. Углеродные пленки на протяжении длительного времени находят активное применение в качестве упрочняющих покрытий в промышленности и медицине. Создание композитных структур или покрытий с функциональным поверхностным слоем, в свою очередь, делает возможным использование материалов на основе углерода в плазмонике [1], а также в качестве элементов электроники [2], газовых сенсоров [3], систем накопления энергии [4]. Для развития и масштабирования методик синтеза, позволяющих создавать подобные устройства на основе углеродных материалов, необходима подробная структурная аттестация образцов, которая позволит выявить процессы, влияющие на формирование требуемой структуры, и параметры, оптимальные для синтеза материалов, используемых в практических приложениях.

Можно выделить ряд работ, в которых систематически исследовалась зависимость характеристик углеродных пленок от условий их осаждения. Так, в работе [5], посвященной методу вакуумно-дугового распыления углеродных покрытий, было показано, что изменение температуры подложки приводит к формированию пленок с различной твердостью и адгезией к подложке. В то же время, в данной работе было отмечено, что повышение температуры осаждения чаще всего является нежелательным эффектом, так как нарушение теплоотвода приводит к перестройке sp^3 -гибридизованных атомов в состояние sp^2 -гибридизации. В свою очередь, в работе [6] было показано, что твердость углеродных покрытий зависит от скважности импульса дугового источника и давления аргона в рабочей атмосфере. Также было установлено, что увеличение толщины углеродных пленок приводит к увеличению внутренних напряжений, что отрицательно сказывается на трибологических характеристиках материала [7]. Таким образом, систематические исследования, посвященные покрытиям, изготовленным методом импульсно-дугового осаждения, были ориентированы главным образом на создание упрочняющих и износостойких покрытий. Применение углеродных пленок с варьируемым соотношением sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов и различной кристаллическостью в качестве покрытий узлов машин в настоящее время продолжает являться предметом рассмотрения книг [8] и обзоров [9].

В то же время существует ряд способов модификации параметров осаждения, позволяющих осуществить наноструктурирование покрытия, то есть инициировать формирование субструктуры на основе атомов углерода с гибридизацией, отличной от гибридизации объемного материала, и/или гетероатомов. Ранее в лаборатории физики углеродных наноструктур кафедры физической электроники Физического Факультета МГУ было показано, что введение реактивных газов в процесс импульсно-плазменного осаждения может инициировать формирование цепочечной или графитовой фазы в структуре углеродных пленок [10]. Также стоит отметить, что в настоящее время предметом исследований ряда научных групп является наноструктурирование

углеродных покрытий при помощи формирования в их структуре серебряных наноразмерных включений [11–13].

В качестве метода синтеза исследуемых покрытий выбрано **импульсно-плазменное осаждение**. Данный метод входит в широкий класс вакуумно-дуговых методов. При этом он имеет ряд ключевых особенностей: (1) поток распыляемых частиц имеет долю ионизованных частиц $C^+/C \sim 1$ и распределение частиц по энергиям, лежащее в диапазоне 20–100 эВ; (2) напыление не приводит к существенному нагреву подложек; (3) используется режим, для которого не имеет места образование капельной фазы; (4) используемая методика имеет возможности контролируемого изменения параметров осаждения, которое позволяют в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых покрытий.

Условия импульсно-плазменного осаждения могут быть в достаточной степени вариативны: так, нанесение покрытий можно осуществлять в различной атмосфере; в процессе осаждения возможно инициировать облучение покрытий ионным пучком различных энергий и токов; также допустимо распыление составных катодов. В то время как покрытия, изготовленные путем распыления графитового катода в атмосфере аргона без введения ионной стимуляции, обладают структурой на основе тетрагонального (тетраэдрического) углерода (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) [7A], перечисленные способы модификации параметров осаждения делают возможным наноструктурирование покрытий и создание композитных материалов. Стоит отметить, что подобная структурная перестройка оказывает существенное влияние на электрофизические, оптические и биомедицинские свойства покрытий, вследствие чего **представляет интерес проведение комплексного исследования, которое позволит выявить взаимосвязь между условиями осаждения покрытий, их структурным и фазовым составом, а также их функциональными характеристиками.**

Цели, задачи, объект и предмет исследования

Объектом исследования являются наноструктурированные углеродные покрытия, изготовленные методом импульсно-плазменного осаждения. **Предмет исследования** – возможность управления структурным и фазовым составом, электрофизическими, оптическими и биомедицинскими свойствами покрытий при вариации параметров осаждения; а также исследование процессов, оказывающие влияние на структурные и функциональные характеристики покрытий.

Вследствие этого **целью работы** стало изготовление покрытий на основе углерода в различных режимах, которые позволяют эффективно управлять электрофизическими, оптическими, биомедицинскими свойствами таких покрытий, а также выявление взаимосвязи между условиями осаждения, структурой пленок и их функциональными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Изготовление покрытий методом импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана при различных парциальных давлениях газов. Исследование структуры и удельного электросопротивления пленок, описание взаимосвязи между условиями осаждения, структурой и электросопротивлением покрытий.
- 2) Изготовление покрытий методом импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и азота в условиях ассистирования ионами различных энергий. Исследование структуры и удельного электросопротивления таких покрытий, описание взаимосвязи между условиями осаждения, структурой и электрофизическими свойствами покрытий.
- 3) Изготовление покрытий методом импульсно-плазменного распыления графитового катода с серебряными вставками в атмосфере аргона при различных энергиях и токах ионного ассистирования, а также при различных мощностях разряда импульсно-плазменного источника. Исследование структуры и спектров УФ-видимого (в ультрафиолетовом и видимом диапазоне) поглощения пленок, описание взаимосвязи между условиями осаждения, структурой и спектрами поглощения покрытий.
- 4) Изготовление биосовместимых и антибактериальных покрытий методом импульсно-плазменного осаждения. Модификация антибактериальных свойств покрытий путем введения кислорода в вакуумную камеру, ионного ассистирования в содержащей азот атмосфере или распыления графитового катода с серебряными включениями. Структурная аттестация образцов, исследование бактерицидной и антибиопленочной активности пленок, а также их цитотоксичности; описание взаимосвязи между условиями осаждения, структурой и биомедицинскими свойствами покрытий.

Методы исследования

Работа носит экспериментальный характер. Исследуемые образцы изготавливались методом импульсно-плазменного осаждения. Структура и фазовый состав пленок были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронной дифракции, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Электрофизические свойства покрытий исследовались методом четырехточечного зондового измерения удельного электросопротивления. Оптические свойства покрытий анализировались методом измерения УФ-видимого поглощения. Биомедицинские характеристики были исследованы путем оценки цитотоксичности методом прямого контакта, оценки числа инкубированных адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus*, а также анализа СЭМ-изображений адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) и *Pseudomonas aeruginosa* (*P.aeruginosa*).

Научная новизна

- 1) Разработаны способы модификации метода импульсно-плазменного осаждения, позволяющие осуществлять нанесение наноструктурированных углеродных покрытий с различными электрофизическими, оптическими и антибактериальными свойствами.
- 2) Впервые установлено, что в процессе импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана в структуре углеродных пленок формируется фаза на основе sp-гибридизованных углеродных цепочек, оказывающая влияние на удельное электросопротивление углеродных покрытий.
- 3) Впервые показано, что встраивание азота в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения приводит к формированию в структуре субнанометровых графитовых кластеров, что позволяет уменьшать электросопротивление покрытий на 4–5 порядков относительно покрытий, полученных без ионной стимуляции.
- 4) Впервые проведено комплексное описание роли процессов ионно-индуцированного дефектообразования, поверхностной диффузии и селективного распыления на структуру углерод-серебряных покрытий.
- 5) Впервые проведено систематическое описание влияния структурной модификации углеродных покрытий путем создания поверхностного оксидированного и азотированного слоя, а также внедрения серебряных включений, на антибактериальные и антибиопленочные свойства материалов.

Научная и практическая ценность

- 1) Исследованные методики, позволяющие осуществлять контролируемое увеличение и уменьшение электросопротивления покрытий на несколько порядков, позволят расширить перспективы использования разрабатываемых покрытий в качестве элементов компонент наноэлектроники.
- 2) Описание процессов, которые оказывают влияние на проявление поверхностного плазмонного резонанса для углерод-серебряных покрытий, сможет способствовать развитию применений исследованных структур для решения прикладных задач плазмоники, в частности, будет способствовать созданию высокостабильных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния, а также исследованию мод колебательных спектров углеродных наноструктур и взаимодействия углерода с плазмонными наноструктурами.
- 3) Развитие методик, позволяющих наносить биосовместимые пленки, которые обладают антибактериальной и антибиопленочной активностью, могут послужить основой для разработки покрытий медицинских изделий, которые будут эффективно препятствовать возникновению перипротезных инфекций при эндопротезировании.

4) Исследования модельных узлов трения машин, ролики которых были модифицированы нанесением покрытий, проведенные совместно с ИМАШ им. Благонравова РАН, показали, что исследуемые пленки могут использоваться в качестве упрочняющих износостойких покрытий, которые снижают коэффициент трения [7А].

Основные положения, выносимые на защиту

1) Для углеродных покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси аргона и метана, имеет место формирование в углеродной матрице включений, имеющих структуру на основе sp-гибридизованных углеродных цепочек. Возрастание относительной концентрации метана от 0 до 52% приводит к увеличению доли sp-углерода в структуре пленок. Возрастание доли sp-гибридизованного углерода ведет к увеличению удельного электросопротивления покрытий с 10^6 до 10^8 Ом·см.

2) Для углеродных покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в условиях ассистирования ионами азота, встраивание азота приводит к формированию графитовых субнаноразмерных включений, что уменьшает электросопротивление пленок от 10^5 до 10 Ом·см. Электросопротивление азотированных углеродных покрытий имеет минимум при энергии ассистирования 400 эВ, что связано с влиянием конкурирующих процессов: увеличением доли sp²-гибридизованного углерода в структуре покрытий и уменьшением размера графитовых кластеров.

3) Для углерод-серебряных покрытий, изготовленных путем распыления графитового катода с серебряными вставками методом импульсно-плазменного осаждения, ионное ассистирование оказывает влияние на структуру путем формирования на поверхности растущей пленки дефектов – предпочтительных центров зародышеобразования, инициирующих формирование серебряных наночастиц размером до 6 нм, и усиления поверхностной диффузии адатомов и зародышей, проявление которой способствует возрастанию среднего размера серебряных включений с размером более 6 нм. Увеличение энергии стимуляции в большей степени способствует дефектообразованию, в то время как увеличение тока стимуляции преимущественно усиливает поверхностную диффузию. Увеличение мощности разряда с 0.5 кВт до 1 кВт позволяет подавить поверхностную диффузию адатомов и зародышей, что приводит к формированию покрытий с узким распределением серебряных включений по размерам.

4) Покрытия на основе углерода, изготовленные при помощи метода импульсно-плазменного осаждения путем распыления графитового катода в атмосфере смеси Ar/N₂/O₂ и в условиях ассистирования ионами азота, подавляют формирование биопленок *Staphylococcus aureus*.

5) Углерод-серебряные покрытия, изготовленные при помощи метода импульсно-плазменного осаждения путем распыления графитового катода с серебряными вставками, подавляют формирование биопленок *Staphylococcus*

aureus, а также уменьшают число адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* на 83% по сравнению с контрольными образцами.

Достоверность результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена использованием современного оборудования для напыления покрытий и для их аттестации методами микроскопии и спектроскопии, а также согласованием результатов, полученных при помощи различных аналитических методов.

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждались и докладывались на российских и международных конференциях, в число которых входят:

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2018, 2019, 2022).
- Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (2018).
- Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (2019, 2021).
- Международная научно-техническая конференция «Трибология — машиностроению» (2020).
- Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (2020).
- Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз» (2021).

Также автор представлял работу на заседаниях научного семинара лаборатории твердотельной электроники кафедры физической электроники Физического Факультета МГУ (2020, 2022).

Список публикаций по теме диссертации в журналах, индексируемых Scopus, WoS, RSCI

1А. Streletskiy O.A., **Zavidovskiy I.A.**, Nischak O.Yu, Pavlikov A.V. Multiphonon replicas in Raman spectra and conductivity properties of carbon films with different concentrations of sp¹-bonds // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 671. P. 31–35. (IF_{Scopus} = 2.10.)

2А. **Завидовский И.А.**, Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Хайдаров А.А. Влияние энергии ионной стимуляции на удельное электросопротивление углеродных пленок, полученных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере азота // *Физика твердого тела*. 2019. Том 61, № 11. С. 2244.

[**Zavidovskii I.A.**, Streletskii O.A., Nishchak O.Yu, Khaidarov A.A. The Effect of the Ion Assistance Energy on the Electrical Resistivity of Carbon Films Prepared by Pulsed

Plasma Deposition in a Nitrogen Atmosphere // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61, № 11. P. 2228–2232.] (IF_{Scopus} = 0.96.)

3А. **Завидовский И.А.**, Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Хайдаров А.А., Павликов А.В. Удельное электросопротивление тонких углеродных пленок с различной долей sp-связей // Журнал технической физики. 2020. Том 90, № 1. С. 149.

[**Zavidovskii I.A.**, Streletskii O.A., Nishchak O.Yu, Khaidarov A.A., Pavlikov A.V. Resistivity of thin carbon films with different sp-bonds fractions // Tech. Phys. 2020. Vol. 65, № 1. P. 139–144.] (IF_{Scopus} = 0.73)

4А. **Завидовский И.А.**, Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Савченко Н.Ф., Дворяк С.В., Павликов А.В. Структурные свойства углеродных пленок, полученных методом ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения в атмосфере азота // Журнал технической физики. 2020. Том 90, № 3. С. 489.

[**Zavidovskii I.A.**, Streletskii O.A., Nishchak O.Yu, Savchenko N.F., Dvoryak S.V., Pavlikov A.V. Structural properties of carbon films fabricated by ion-assisted pulsed-plasma deposition // Tech. Phys. 2020. Vol. 65, № 3. P. 468–472.] (IF_{Scopus} = 0.73.)

5А. Streletskiy O.A., **Zavidovskiy I.A.**, Nischak O.Yu, Dvoryak S.V. Electrical conductivity and structural properties of a-C:N films deposited by ion-assisted pulse-arc sputtering // Thin Solid Films. 2020. Vol. 701. P. 137948 (IF_{Scopus} = 2.10.)

6А. Streletskiy O.A., **Zavidovskiy I.A.**, Nischak O.Yu, Haidarov A.A. Size control of silver nanoclusters during ion-assisted pulse-plasma deposition of carbon-silver composite thin films // Vacuum. 2020. Vol. 175. P. 109286. (IF_{Scopus} = 3.33.)

7А. Samusenko V.D., **Zavidovskii I.A.**, Streletskii O.A., Buyanovskii I.A., Khrushchov M.M., Petrzhik M.I., Shcherbakov Yu. I. // Structure and peculiarities of boundary friction of ta-C coatings obtained by pulse-plasma deposition. Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1799, P. 012027. (IF_{Scopus} = 0.55)

8А. **Zavidovskiy I.A.**, Streletskiy O.A., Nishchak O.Yu, Haidarov A.A., Pavlikov A.V. The influence of ion assistance energy on structural and optical properties of carbon-silver nanocomposites // Thin Solid Films. 2021. Vol. 738. P. 138966. (IF_{Scopus} = 2.10.)

9А. **Завидовский И.А.**, Нищак О.Ю., Савченко Н.Ф., Стрелецкий О.А. Влияние низкоэнергетического ионного ассистирования на структуру и оптическое поглощение композитных покрытий a-CH:Ag // ЖЭТФ. 2022. Том 161. С. 803–815.

[**Zavidovskii I.A.**, Nishchak O.Yu., Savchenko N.F., Streletskii O.A.. Effect of low-energy ion assistance on the structure and optical absorption of a-CH:Ag composite coatings. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2022 Vol.134 N. 6. P. 682–692.] (IF_{Scopus} = 1.31.)

10А. **Завидовский И.А.**, Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю. Влияние ионной стимуляции на формирование композитных углерод-серебряных покрытий, получаемых методом импульсно-плазменного осаждения // Поверхность

Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022, N. 10, С. 52–58. <http://dx.doi.org/10.31857/S1028096022100193>.

[Zavidovskiy I.A., Streletskiy O.A., Nishchak O. Yu. Effect of Ion Assistance on the Formation of Composite Carbon–Silver Coatings Obtained by Pulsed-Plasma Deposition // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022, Vol. 16, P. 864–869. <http://dx.doi.org/10.1134/s102745102205041x>] (IF_{Scopus} = 0.60.)

11А. Streletskiy O.A., **Zavidovskiy I.A.**, Balabanyan V.Yu., Tsiskarashvili A.V., Antibacterial properties of modified a-C and ta-C coatings: the effects of the sp²/sp³ ratio, oxidation, nitridation, and silver incorporation // Applied Physics A, 2022. Vol. 128, N. 929. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-022-06062-2>. (IF_{Scopus} = 2.82.)

12А. **Завидовский И.А.**, Хайдаров А.А., Стрелецкий О.А., Унимодальное и бимодальное распределение серебряных наночастиц в a-C:Ag-структурах с различным соотношением sp²/sp³-углерода, изготовленных методом низкоэнергетического ионно-ассистированного импульсно-плазменного осаждения // Физика твердого тела. 2022, Vol. 64, N. 12, P. 2075. <http://dx.doi.org/10.21883/ftt.2022.12.53665.459>.

Список публикаций по теме диссертации в журналах и сборниках тезисов конференций, индексируемых RSCI

13А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю. Управление размером серебряных нанокластеров при ионно-стимулированном осаждении тонких плёнок на основе углерод-серебряного композита // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2019. Сборник трудов XXIV Международной конференции. 2019. С. 143-146.

14А. Самусенко В.Д., Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Буяновский И.А., Хрущов М.М., Щербаков Ю.И. Тонкие углеродные покрытия со структурой ta-c и их поведение при граничной смазке // Трибология - машиностроению. Труды XIII Международной научно-технической конференции. 2020. С. 243-248.

15А. Самусенко В.Д., Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Буяновский И.А., Хрущов М.М., Петржик М.И., Щербаков Ю.И. Структура и особенности граничного трения покрытий ta-C, полученных плазменным импульсно-дуговым напылением // Вакуумная техника и технологии – 2020. Труды 27-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 2020. С. 131-134.

16А. Самусенко В.Д., Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Буяновский И.А., Хрущов М.М., Щербаков Ю.И. Тонкие покрытия со структурой тетраэдрического аморфного углерода и их поведение в условиях граничной смазки. // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2020. Том 21. № 11. С. 506-511

17А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Хайдаров А.А. Влияние энергии ионной стимуляции на структурные и оптические свойства углерод-

серебряных нанокompозитов // Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2021. Сборник научных трудов VII Международной Конференции. Москва, 2021. С. 207-208.

18А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Павликов А.В., Савченко Н.Ф. Влияние ионного ассистирования на структуру пленок а-С:Ag, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2021. Труды XXV Международной конференции. Москва, 2021. С. 296-299.

Список публикаций по теме диссертации в сборниках тезисов конференций

19А. Стрелецкий О.А., Завидовский И.А. Влияние ионной стимуляции на изменение удельного электросопротивления тонких углеродных пленок, получаемых методом импульсно-плазменного распыления графита. // Тезисы докладов 48-й Международной Тулиновской конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами". Москва: КДУ, Университетская книга. С. 150.

20А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А. Влияние sp^1 -связей на удельное сопротивление углеродных плёнок, полученных методом ионно-плазменного синтеза. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018». Москва: ООО "МАКС Пресс". С. 443-444.

21А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А. Структурные и спектроскопические свойства углеродных пленок, полученных при различных энергиях ионной стимуляции в атмосфере азота. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019». Москва: ООО "МАКС Пресс". С. 632-633.

22А. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Хайдаров А.А. Низкоэнергетическое ионное ассистирование как способ управления структурой а-СН:Ag покрытий. // XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2022». Секция «Физика». Москва: Физический факультет МГУ. С. 559-560.

Личный вклад автора

Автор самостоятельно осуществлял постановку эксперимента, проводил модификацию напылительной установки под задачи работы. Также автор самостоятельно изготавливал образцы и проводил измерения их электрофизических и оптических характеристик. Данные ПЭМ, электронной дифракции и СХПЭЭ были получены С.С. Абрамчуком на оборудовании центра коллективного пользования (ЦКП) МГУ «Электронная микроскопия для исследования материалов». КР-спектры были получены Павликовым А.В. на оборудовании ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование». Данные РФЭС были получены Дворяком С.С. на оборудовании ЦКП МГУ «Нанохимия и химия атмосферы». Оценки цитотоксичности образцов были проведены АНО

«ИМБИИТ». Бактерицидные свойства образцов оценивались ООО «НБТК». Визуализация адгезии *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* к поверхности частично покрытых титановых дисков была проведена в Центральном Институте Травматологии и Ортопедии им. Н.Н. Приорова. Автор самостоятельно осуществлял обработку данных спектроскопии и микроскопии, описывал и интерпретировал полученные данные, подготавливал доклады и публикации по результатам проделанной работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Общий объем работы составляет 145 страниц. Работа содержит 60 рисунков, 5 таблиц. Список литературы включает в себя 244 наименования.

Содержание диссертации

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы объект и предмет исследования, цели исследования, методология исследования, показана новизна и значимость работы. Помимо этого, в данном разделе приведены выносимые на защиту положения, сведения об апробации работы и о личном вкладе автора.

Глава 1 «Углеродные наноматериалы: обзор литературных данных» посвящена рассмотрению вариативности гибридизации орбиталей атомов углерода, позволяющей изготавливать углеродные материалы, свойства которых могут изменяться в широком диапазоне. Также в данной главе рассмотрено многообразие методик синтеза углеродных материалов. Показано, что среди методик физического осаждения из газовой фазы (physical vapor deposition, PVD) представляют интерес методы вакуумно-дугового осаждения. Данные методы позволяют осуществлять распыление композитных мишеней/катодов и осаждение в атмосфере химически активных газов. Ионное ассистирование – облучение растущей пленки ионным пучком в процессе осаждения – делает возможным дополнительную модификацию осаждаемых покрытий, которую можно регулировать путем настройки как энергии, так и тока ассистирования (стимуляции).

В разделе 2.1 **Главы 2 «Экспериментальные методики»** рассматривается метод импульсно-плазменного осаждения, относящийся к классу методик вакуумно-дугового осаждения. Импульсный характер метода позволяет осуществлять нанесение пленок на подложки, чувствительные к нагреву. Для большинства установок вакуумно-дугового осаждения характерно наличие двух электродов – анода и катода [14]. Используемый метод отличается компоновка импульсно-плазменного источника, которая включает в себя пять электродов. Система электродов дополнительного разряда и поджига, показанная на рис. 1, обеспечивает возможность поджига разряда в широком диапазоне условий, в частности, при высоком вакууме; более высокую по сравнению с двухэлектродной компоновкой ионизацию потока частиц; а также равномерное

радиальное распределение ионной плотности, которое позволяет осуществлять осаждение равномерных по площади покрытий.

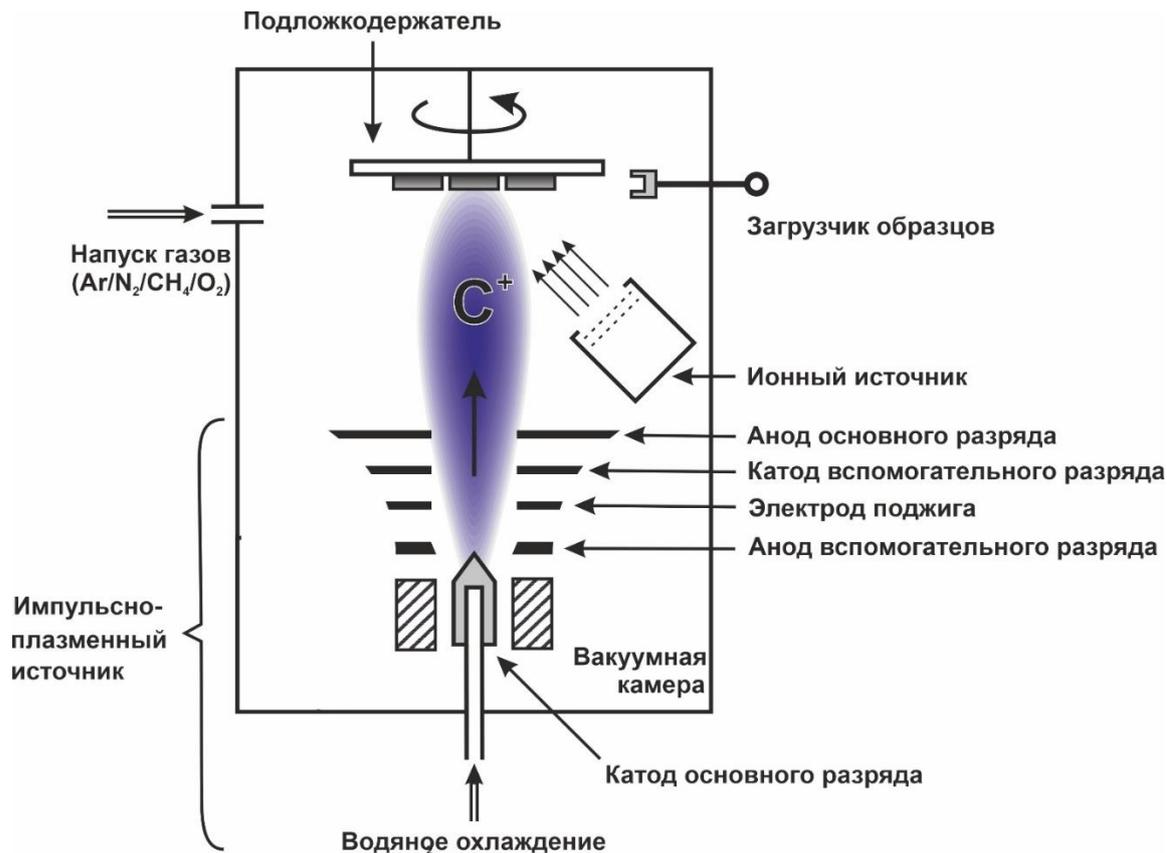


Рис. 1. Схема установки для ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий.

В разделе 2.2 данной главы рассматриваются методики аттестации образцов (ПЭМ, СЭМ, электронной дифракции, СХПЭЭ, КР-спектроскопии, РФЭС) в применении к анализу углеродных наноматериалов. В разделе 2.3 описаны методики оценки электрофизических, оптических, антибактериальных и антибиопленочных свойств покрытий, а также их биосовместимости.

В Главе 3 «Покрытия, синтезированные в содержащей метан атмосфере» рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных путем импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана. Основные экспериментальные результаты, описываемые в данной главе, представлены в работах [1А,3А,20А] из списка публикаций по теме диссертации. При помощи ПЭМ и электронной дифракции в данной главе показывается, что диссоциация метана в процессе роста пленки приводит к формированию в углеродной $ta-C$ структуре включений размером несколько нанометров с межплоскостным расстоянием порядка 3.8 \AA . По данным КР-спектроскопии (см. рис. 2(а)) установлено, что включения имеют структуру на основе sp -гибридизованных углеродных цепочек. Показано, что появление сателлитов КР-линии 2040 см^{-1} , отвечающей цепочечной субструктуре, может быть атрибутировано проявлению многофоновых реплик. Выявлено, что

увеличение концентрации CH_4 в рабочей камере с 0 до 52% приводит к увеличению доли *sp*-углерода в структуре пленки и возрастанию удельного электросопротивления покрытий с 10^6 до $\sim 10^8$ Ом·см (см. рис. 2(b)).

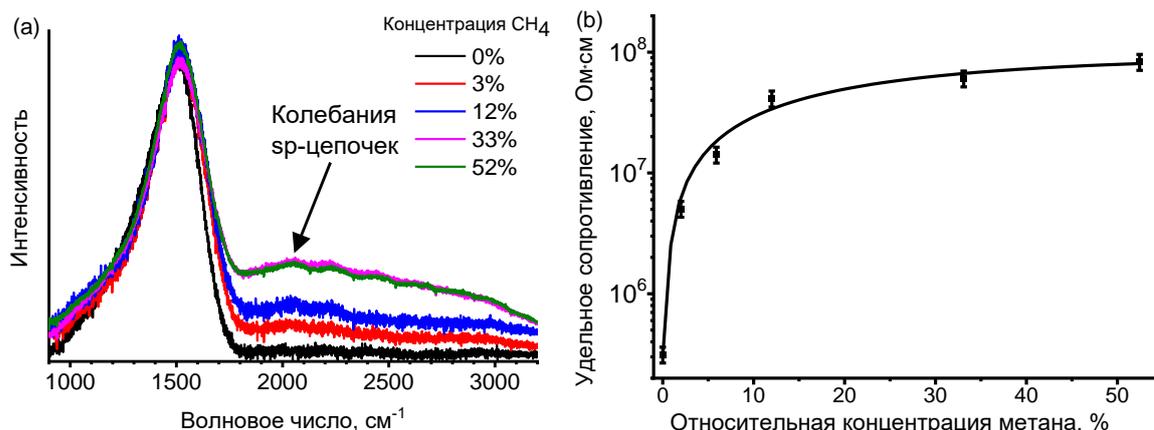


Рис. 2. (a) КР-спектры образцов, напыленных при различной концентрации метана в рабочей камере. (b) Зависимость удельного электросопротивления покрытий от относительной концентрации метана в камере.

В Главе 4 «Покрyтия, синтезированные в условиях стимуляции ионами азота» рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси 80% аргона и 20% азота в условиях ионной стимуляции. Основные экспериментальные результаты, описываемые в данной главе, представлены в работах [2А,4А,5А,19А,21А] из списка публикаций по теме диссертации. По данным РФЭС (см. рис. 3) и электронной дифракции установлено, что встраивание азота в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного осаждения приводит к формированию в структуре субнанометровых графитовых кластеров.

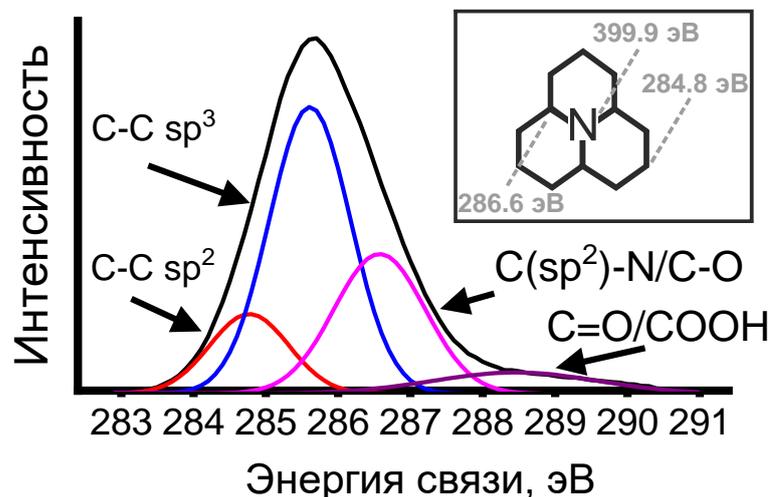


Рис. 3. РФЭС-спектр C1s-линии образца, синтезированного в условиях стимуляции ионами энергией 400 эВ. Во вставке представлена структура графитового кластера, формирование которого индуцировано встраиванием частицы азота.

Данные результаты подтверждаются анализом температурной зависимости электросопротивления, показывающей, что энергия активации проводимости составляет 0.09–0.16 эВ. Данный диапазон значений характерен для структур, в которых проводимость обеспечивается включениями графита. Показано, что формирование графитовых наночастиц уменьшает удельное электросопротивление покрытий с 10^5 до 10 Ом·см. Согласно данным СХПЭЭ, при увеличении энергии ионов имеет место как увеличение доли sp^2 -гибридизованного углерода в структуре покрытий. В то же время, литературные данные [15] и зависимость предэкспоненциального множителя температурной зависимости проводимости от энергии ассистирования позволяют утверждать, что увеличение энергии ионов приводит к уменьшению размера графитизированных нанокластеров. Эти процессы оказывают конкурирующее влияние на электропроводность покрытий. Вследствие этого минимум электросопротивления для азотированных структур наблюдается при энергии ассистирования 400 эВ, а при ее возрастании до 800 эВ происходит увеличение сопротивления до $\sim 10^2$ Ом·см (см. рис. 4).

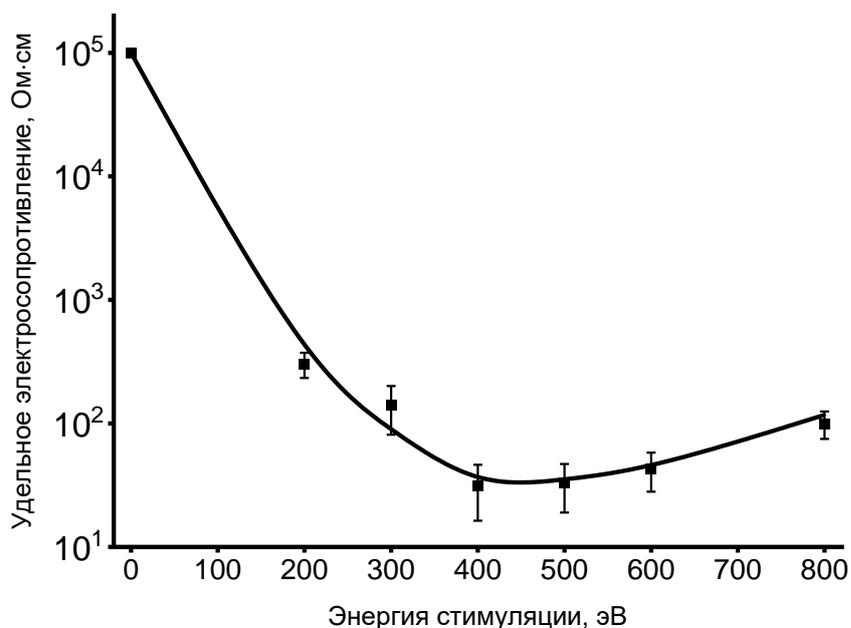


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления пленок от энергии ионной стимуляции.

В Главе 5 «Композитные углерод-серебряные покрытия» рассмотрены структурные и оптические свойства покрытий, изготовленных путем распыления графитового катода с серебряными вставками в атмосфере аргона в условиях ионной стимуляции при различных мощностях распыления. Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе, представлены в работах [6А,8А,9А,10А,12А,13А,17А,18А,22А] из списка публикаций по теме диссертации. Исследуемые покрытия представляют собой углеродную матрицу с серебряными наноразмерными включениями. Показано, что введение ионного пучка в процесс осаждения покрытий приводит к формированию серебряных включений двух характерных размеров (см. рис. 5) и вариации доли sp^2/sp^3 -углерода.

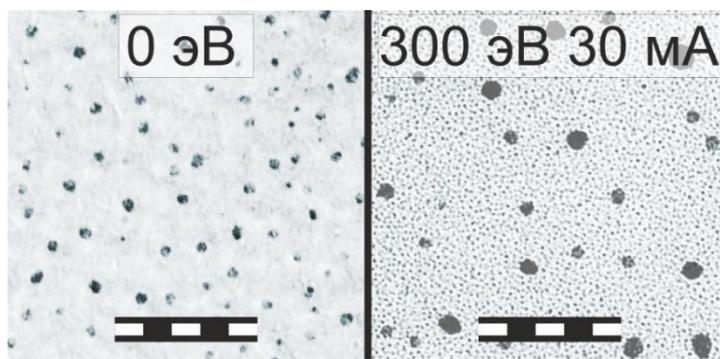


Рис. 5. ПЭМ-изображения покрытий, изготовленных при мощности разряда 0.5 кВт без ионной стимуляции («0 эВ») и с ионной стимуляцией («300 эВ 30 мА»).

Установлено, что данные процессы обусловлены индуцированными ионным ассистированием эффектами: формированием на поверхности растущей

пленки дефектов, а также поверхностной диффузией частиц. Дефекты в матрице углеродной пленки являются предпочтительными центрами зародышеобразования частиц размером до 6 нм. В свою очередь, инициация поверхностной диффузии приводит к увеличению интенсивности процессов коалесценции адатомов и адсорбированных кластеров, вследствие чего происходит увеличение размера крупных частиц. Также на морфологию серебряных включений оказывает влияние селективное распыление серебра по сравнению с углеродом. Данные процессы схематически представлены на рис. 6.

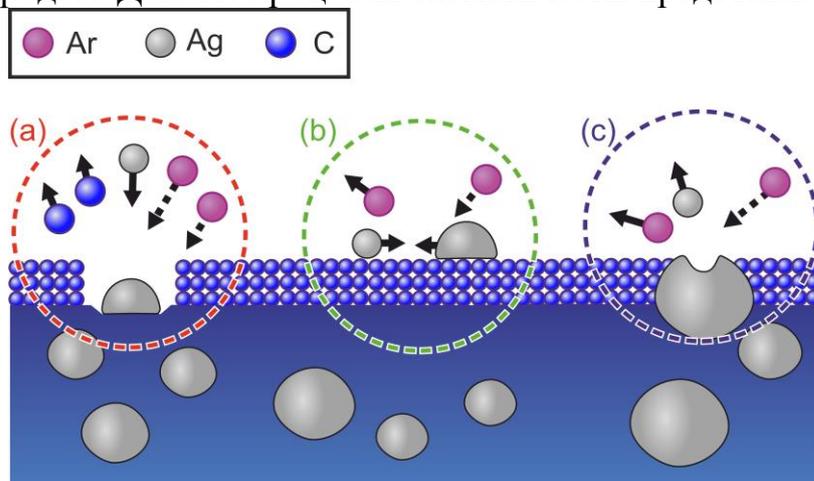


Рис. 6. Иллюстрация ионно-индуцированных процессов, оказывающих влияние на распределение серебряных наночастиц по размерам. (a) Формирование дефектов в углеродной матрице. (b) Усиление поверхностной диффузии адатомов и зародышей. (c) Селективное распыление серебра.

Выявлено, что увеличение энергии стимуляции в большей степени способствует дефектообразованию, в то время как увеличение тока приводит к более выраженному усилению поверхностной диффузии. На рис. 7 схематически представлено влияние рассмотренных процессов на распределение серебряных включений по размерам для покрытий, изготовленных при фиксированных токах (рис. 7(a)) и энергиях (рис. 7(b)) стимуляции.

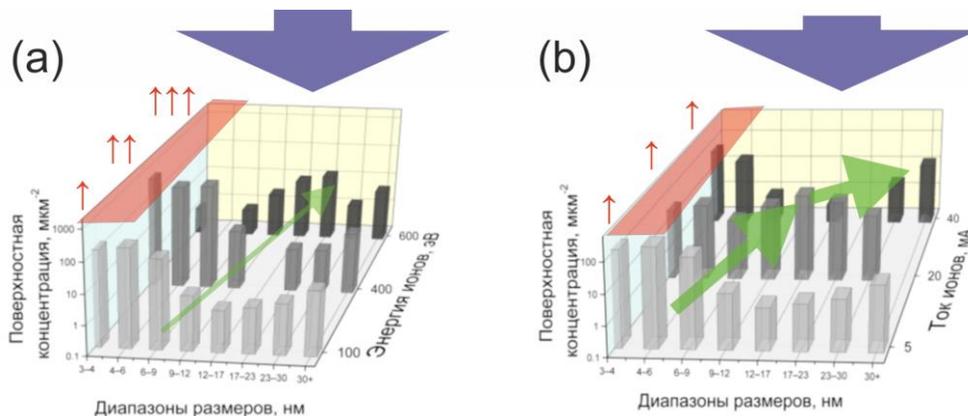


Рис. 7. Схематическое представление влияния процессов селективного распыления серебра (синие стрелки), дефектообразования (красные участки и стрелки, количество которых отображает степень проявления процесса) и поверхностной диффузии (зеленые стрелки, толщина которых отображает степень проявления процесса) на распределения частиц по размерам. Распределения представлены для покрытий, изготовленных при различных энергиях (а) и токах стимуляции (б).

Увеличение мощности разряда импульсно-плазменного источника с 0.5 кВт до 1 кВт, в свою очередь, увеличивает поток осаждающихся частиц с $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что ускоряет инкапсуляцию серебряных включений, тем самым подавляя влияние индуцированной ионным пучком поверхностной диффузии на структуру. Это делает возможным получение покрытий с узким распределением небольших (до 6 нм) серебряных частиц по размерам (см. рис. 8). Рассмотренные условия напыления и ассистирования позволили осуществить контролируемое изменение размера частиц в широком диапазоне 6–30 нм, что может представлять интерес для практических приложений [16,17].

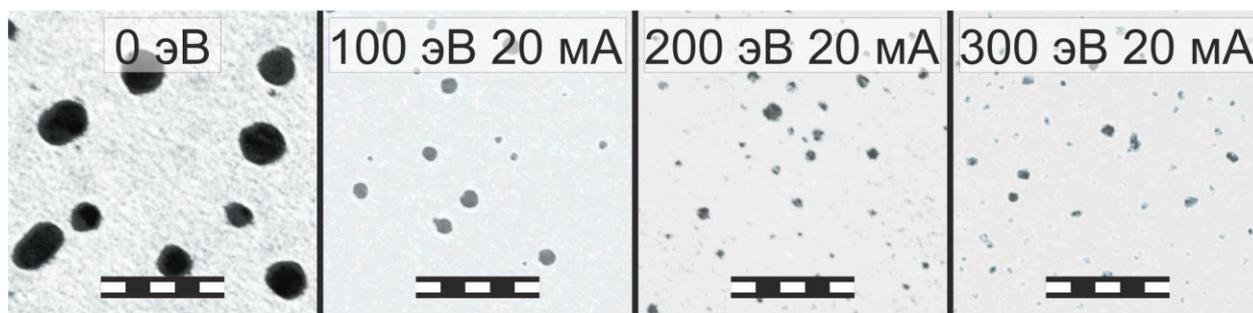


Рис. 8. ПЭМ-изображения покрытий, полученных при мощности разряда 1 кВт и различных энергиях ионной стимуляции. Масштабная метка имеет длину 100 нм.

Установлено, что на спектры УФ-видимого поглощения исследуемых структур оказывает влияние как межзонный переход, характерный для sp^2 -углерода, так и пик поверхностного плазмонного резонанса частиц серебра. Однако выраженное плазмонное поглощение наблюдается не для всех

выбранных условий осаждения. Появление пика плазмонного поглощения в спектрах оптического поглощения углерод-серебряных покрытий может иметь место либо благодаря огранке наночастиц, индуцированной ионным пучком с энергией свыше 300 эВ, либо при изготовлении покрытий при увеличенной мощности разряда, способствующем формированию включений с высокой поверхностной плотностью и узким распределением частиц по размерам (см. рис. 9).

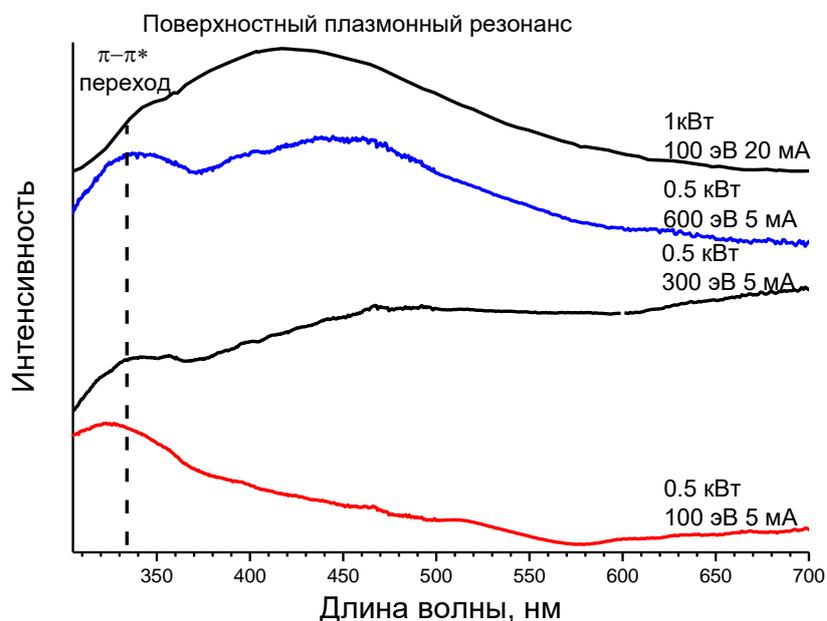


Рис. 9. Спектры УФ-видимого поглощения покрытий, изготовленных при различных условиях. Показано проявление поверхностного плазмонного резонанса для частиц с огранкой (мощность 0.5 кВт, ассистирование 600 эВ, 5 мА) и с узким распределением включений по размерам (мощность 1 кВт, ассистирование 100 эВ, 20 мА).

Глава 6 «Создание биосовместимых и антибактериальных покрытий для медицинских изделий» посвящена рассмотрению структуры, биосовместимости, антимикробных и антибиопленочных свойств покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси аргона, кислорода и азота, а также при их осаждении в условиях ионного ассистирования в атмосфере смеси аргона и азота. Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе, представлены в работе [11А] из списка публикаций по теме диссертации. Антибактериальные свойства таких покрытий обусловлены формированием оксидированного и азотированного поверхностного слоя. Данные способы позволяют подавить формирование биопленок *S.aureus* на поверхности (см. рис. 11) и снизить число адгезированных бактерий *S.aureus* на 17-23% по сравнению с непокрытыми образцами.

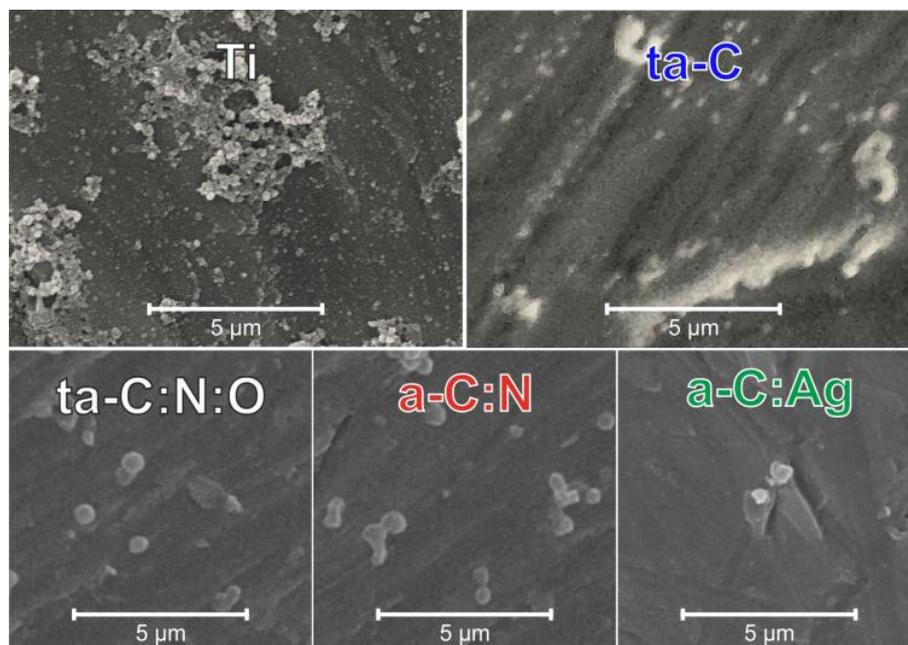


Рис. 10. СЭМ-изображения адгезированных бактерий *S.aureus*.

Введение серебра в процесс осаждения, в свою очередь, явилось более эффективным методом создания антибактериальных покрытий по сравнению с вышеперечисленными способами: для углерод-серебряных пленок снижение числа адгезированных бактерий *S.aureus* составило 83%; также композитные структуры эффективно подавляли рост биопленок *P.aeruginosa*. В то же время образцы ta-C, изготовленные в атмосфере аргона без ионного ассистирования, не продемонстрировали выраженной антибактериальной активности. Полученные данные в совокупности с результатами структурной аттестации позволяют сделать вывод, согласно которому соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода в объеме структуры не оказывает существенного влияния на адгезию микроорганизмов, поскольку для ионно-плазменных методов осаждения углеродных структур имеет место формирование поверхностного слоя, насыщенного sp^2 -углеродом. Проведенные исследования антибактериальной активности позволили описать, каким образом модификация и наноструктурирование покрытий на основе углерода позволяют усиливать подавление адгезии и пролиферации микроорганизмов на поверхности материала. Помимо этого, было показано, что полученные покрытия не проявляют свойств цитотоксичности по отношению к клеткам фибробластов мыши. Сочетание бактерицидности и биосовместимости свидетельствует о том, что исследуемые структуры обладают широкими перспективами применения в качестве антибактериальных покрытий медицинских изделий.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в данной работе:

При помощи ПЭМ, электронной дифракции и КР-спектроскопии показано, что изготовление покрытий методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси аргона и метана приводит к формированию в углеродной ta-C структуре включений размером несколько нанометров, имеющих структуру на

основе sp -гибридизованных углеродных цепочек. Увеличение относительной концентрации CN_4 в рабочей камере с 0 до 52% приводит к увеличению доли sp -углерода в структуре пленки и возрастанию удельного электросопротивления покрытий с $\sim 10^6$ до $\sim 10^8$ Ом·см.

Методы ПЭМ, электронной дифракции, СХПЭЭ и РФЭС позволили выявить, что встраивание азота в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения приводит к формированию в структуре материала субнанометровых графитовых кластеров. Вследствие этого введение ионного ассистирования в атмосфере азота уменьшает удельное электросопротивления покрытий с $\sim 10^5$ до ~ 10 Ом·см. При увеличении энергии ионов от 100 до 800 эВ имеет место как увеличение доли sp^2 -гибридизованного углерода в структуре покрытий, так и уменьшение размера графитизованных нанокластеров, что оказывает конкурирующее влияние на электропроводность покрытий. Минимум электросопротивления для азотированных структур наблюдается при энергии ассистирования 400 эВ, а при ее возрастании до 800 эВ происходит увеличение сопротивления до $\sim 10^2$ Ом·см.

Методами ПЭМ и СХПЭЭ были исследованы покрытия, изготовленные путем импульсно-плазменного распыления графитового катода с серебряными вставками. Было показано, что для таких покрытий, представляющих собой углеродную матрицу с серебряными наноразмерными включениями, введение ионного ассистирования в процесс осаждения приводит к формированию серебряных частиц двух характерных размеров. Особенности вариации морфологии включений и соотношения sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода в матрице при изменении энергии и тока ассистирования связаны с проявлением процессов ионно-индуцированного дефектообразования и изменением характера поверхностной диффузии осаждаемых адатомов и зародышей. Ионно-индуцированные дефекты в матрице растущей пленки являются предпочтительными центрами зародышеобразования частиц размером до 6 нм, в то время как ионно-индуцированное усиление поверхностной диффузии усиливает проявление коалесценции, которая оказывает влияние на концентрацию частиц размером свыше 6 нм. Анализ распределений включений по размерам показывает, что увеличение энергии стимуляции в большей степени способствует дефектообразованию, в то время как увеличение тока стимуляции преимущественно усиливает поверхностную диффузию. Увеличение мощности разряда с 0.5 кВт до 1 кВт позволяет увеличить поток осаждаемых частиц углерода и серебра с $3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ до $5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Увеличение потока частиц подавляет поверхностную диффузию адатомов и зародышей, что способствует формированию углерод-серебряных покрытий с узким распределением серебряных включений по размерам. Данные спектроскопии УФ-видимого поглощения показали, что проявление поверхностного плазмонного резонанса серебряных наночастиц имеет место при формировании огранки включений и их узким распределением по размерам.

Путем подсчета числа инкубированных адгезированных колоний микроорганизмов установлено, что покрытия на основе углерода, изготовленные при помощи метода импульсно-плазменного осаждения путем распыления

графитового катода в атмосфере смеси $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ и в условиях ассистирования ионами азота, подавляют формирование биопленок *Staphylococcus aureus* и снижают число адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* на 17–23% по сравнению с контрольными образцами за счет подавления адгезии и пролиферации бактерий при их взаимодействии с функциональным оксидированным и азотированным поверхностным слоем.

Путем подсчета числа инкубированных адгезированных колоний микроорганизмов установлено, что углерод-серебряные покрытия, изготовленные при помощи метода импульсно-плазменного осаждения путем распыления графитового катода с серебряными вставками, подавляют формирование биопленок *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*, а также уменьшают число адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* на 83% по сравнению с непокрытыми образцами. Антибактериальный эффект углерод-серебряных покрытий имеет место за счет подавления адгезии и пролиферации бактерий при их взаимодействии с функциональным оксидированным и азотированным поверхностным слоем, а также при взаимодействии диффундирующего серебра с микроорганизмом.

Список использованных источников

1. Meškiniš Š. et al. Plasmonic properties of silver nanoparticles embedded in diamond like carbon films: Influence of structure and composition // Applied Surface Science. 2014. Vol. 317. P. 1041–1046.
2. Miyajima Y., Shkunov M., Silva S.R.P. Amorphous carbon and carbon nitride bottom gate thin film transistors // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2009. Vol. 95, № 10. P. 102102.
3. Chen H.-J. et al. Capacitive humidity sensor based on amorphous carbon film/n-Si heterojunctions // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. Vol. 150, № 1. P. 487–489.
4. Wang W. et al. A new dual-ion battery based on amorphous carbon // Science Bulletin. 2019. Vol. 64, № 21. P. 1634–1642.
5. Zavaleyev V. et al. Effect of substrate temperature on properties of diamond-like films deposited by combined DC impulse vacuum-arc method // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 236. P. 444–449.
6. Wu J.-B. et al. Characterization of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed bias cathodic vacuum arc deposition // Thin Solid Films. 2007. Vol. 516, № 2. P. 243–247.
7. Wasy A. et al. Thickness dependent properties of diamond-like carbon coatings by filtered cathodic vacuum arc deposition // Surface Engineering. 2015. Vol. 31, № 2. P. 85–89.
8. Kumar D.D. et al. Tribological Properties of Carbon-Based Coatings // Tribology and Characterization of Surface Coatings. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. P. 115–137.
9. Wang L. et al. Modification Methods of Diamond like Carbon Coating and the Performance in Machining Applications: A Review: 2 // Coatings. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, № 2. P. 224.

10. Nishchak O.Y. et al. Electron spectroscopy of various nanostructured carbon films // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. Vol. 1238, № 1. P. 012034.
11. Constantinou M. et al. Microstructure and nanomechanical properties of pulsed excimer laser deposited DLC:Ag films: Enhanced nanotribological response // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 309. P. 320–330.
12. Wang L.J. et al. Effects of silver segregation on sputter deposited antibacterial silver-containing diamond-like carbon films // *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 650. P. 58–64.
13. Mazare A. et al. Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium // *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 657. P. 16–23.
14. Brown I.G. Cathodic Arc Deposition of Films // *Annual Review of Materials Science*. 1998. Vol. 28, № 1. P. 243–269.
15. Roy R.A., Cuomo J.J., Yee D.S. Control of microstructure and properties of copper films using ion-assisted deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 6, № 3. P. 1621–1626.
16. Voevodin A.A. Hard DLC Growth and Inclusion in Nanostructured Wear-protective Coatings // *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications* / ed. Donnet C., Erdemir A. Boston, MA: Springer US, 2008. P. 263–281.
17. Ferraris M. et al. Silver nanocluster–silica composite coatings with antibacterial properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 120, № 1. P. 123–126.