

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
О.А. Стрелецкий

Москва – 2022

Оглавление	
Введение	6
Актуальность	6
Цели, задачи, объект и предмет исследования.....	8
Методы исследования.....	9
Научная новизна.....	10
Научная и практическая ценность.....	10
Основные положения, выносимые на защиту.....	11
Достоверность результатов	12
Апробация работы.....	12
Список публикаций по теме диссертации в журналах, индексируемых Scopus, WoS, RSCI	13
Глава 1. Углеродные наноматериалы: обзор литературных данных	18
1.1. Углеродные материалы: типы гибридизации и вопросы терминологии	18
1.2. Методы осаждения углеродных покрытий	22
1.2.1. CVD-методы	23
1.2.2. PVD-методы.....	24
1.2.3. Импульсно-дуговое осаждение углеродных и наноструктурированных покрытий	27
Глава 2. Экспериментальные методики	30
2.1. Методика изготовления образцов	30
2.1.1. Описание экспериментальной установки.....	30
2.2. Методики аттестации образцов	35
2.2.1 ПЭМ, электронная дифракция и СХПЭЭ	36
2.2.2. СЭМ.....	38
2.2.3 КР-спектроскопия	39
2.2.4. РФЭС	41
2.3. Методики исследования функциональных и электрофизических свойств образцов.....	44
2.3.1. Электрофизические свойства.....	44
2.3.2. Оптические свойства	44
2.3.3. Биомедицинские свойства: оценка цитотоксичности	45
2.3.4. Биомедицинские свойства: концентрация адгезированных бактерий	46

2.3.5. Биомедицинские свойства: визуализация антибиопленочных свойств	47
Глава 3. Покрытия, синтезированные в содержащей метан атмосфере	48
3.1. Постановка задачи.....	48
3.2. Изготовление и исследование образцов	49
3.3. Структурные свойства покрытий	49
3.3.1. ПЭМ и электронная дифракция.....	49
3.3.2. КР-спектроскопия	51
3.4. Электрофизические свойства покрытий	55
3.5. Выводы к Главе 3	57
Глава 4. Покрытия, синтезированные в условиях стимуляции ионами азота	59
4.1. Постановка задачи.....	59
4.2. Изготовление и исследование образцов	60
4.3. Структурные свойства покрытий	61
4.3.1. ПЭМ.....	61
4.3.2. Электронная дифракция	62
4.3.3. СХПЭЭ	63
4.3.4. РФЭС	64
4.4. Электрофизические свойства покрытий	68
4.4.1. Удельное электрическое сопротивление	68
4.4.2. Температурная зависимость электрического сопротивления	69
4.5. Выводы к Главе 4	71
Глава 5. Композитные углерод-серебряные покрытия	72
5.1. Постановка задачи.....	72
5.2. Изготовление и исследование образцов	74
5.3. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях и токах стимуляции	74
5.3.1. ПЭМ.....	74
5.3.2. СХПЭЭ	78
5.4. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных токах стимуляции	80
5.4.1. ПЭМ.....	80
5.4.2. СХПЭЭ	82

5.5. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции	83
5.5.1. ПЭМ.....	84
5.5.2. СХПЭЭ	86
5.6. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции и мощности разряда 1 кВг	88
5.6.1. ПЭМ.....	89
5.6.2. СХПЭЭ	95
5.7. Спектры УФ-видимого поглощения покрытий	96
5.8. Выводы к Главе 5	99
Глава 6. Создание биосовместимых и антибактериальных покрытий для медицинских изделий	100
6.1. Постановка задачи.....	100
6.2. Изготовление и исследование образцов	102
6.3. Структурные свойства аморфных и нанокompозитных покрытий	103
6.3.1. СЭМ.....	103
6.3.2. ПЭМ.....	104
6.3.3. Электронная дифракция	105
6.3.4. СХПЭЭ	107
6.3.5. РФЭС	108
6.3.6. КР-спектроскопия	113
6.3.7. Результаты структурной аттестации образцов.	116
6.4. Результаты оценки цитотоксичности покрытий.....	117
6.5. Результаты исследования антимикробных и антибиопленочных свойств покрытий	118
6.5.1. Концентрация адгезированных бактерий.....	118
6.5.2. Исследование формирования биопленок <i>Staphylococcus aureus</i> и <i>Pseudomonas aeruginosa</i> методом СЭМ.....	119
6.5.3. Обсуждение результатов	121
6.4. Выводы к Главе 6	124
Заключение.....	125
Финансирование	127
Благодарности.....	127

Список используемых сокращений и обозначений	128
Список литературы.....	130

Введение

Актуальность

Прогресс технологии в настоящее время не представляется возможным без разработки и исследования новых материалов. Перспективы развития ряда наукоемких отраслей, таких, как электроника, энергетика и медицина, связаны с наноструктурированными материалами. Изучение фундаментальных и прикладных аспектов их изготовления и применения позволяет расширить функциональность покрытий, а также повысить эффективность устройств, в процессе изготовления которых находят применение наноматериалы.

Материалы и наносистемы на основе углерода представляют значительный интерес для электроники, плазмоники, биомедицины и других прикладных областей. Уникальность и перспективность углерода для широкого спектра практических приложений обусловлена его способностью формировать различные аллотропные модификации. Вариативность свойств, таких, как твёрдость, плотность, прозрачность, теплопроводность и теплоёмкость различных аллотропных форм углерода, прежде всего, обусловлена различиями в атомной и электронной структуре материалов на основе различных гибридизаций углерода. Наиболее ярко эти различия иллюстрируются тем фактом, что зонная структура форм углерода с различными гибридизациями атомных орбиталей (sp , sp^2 , sp^3) покрывает диапазон от узкозонных проводников (графит, графен) до полупроводников (sp -углерод, некоторые формы нанотрубок) и диэлектриков (алмаз).

В настоящее время активно исследуются углеродные наноструктуры на основе sp^2 -гибридизации, такие, как фуллерены, нанотрубки и графен, а также композитные материалы на их основе. Тем не менее, существенным недостатком, ограничивающим применение данных структур, на сегодняшний день является сложность масштабирования методов их производства [1,2]. Также можно отметить токсичность и взрывоопасность ряда компонент, используемых для синтеза графена методом восстановления оксида графена [1]. Отдельным вопросом, являющимся предметом исследований последних лет, является комплексная оценка воздействия производства графена на окружающую среду: такое влияние обусловлено как использованием токсичных компонент и загрязнением используемой воды, так и в существенным потреблением электроэнергии в процессе синтеза [3].

В представленной работе рассматриваются покрытия на основе углерода. Углеродные материалы 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

аморфного углерода в плазмонике [4], а также в качестве элементов электроники [5], газовых сенсоров [6], систем накопления энергии [7]. В качестве метода синтеза исследуемых покрытий выбрано импульсно-плазменное осаждение – достаточно простой одноэтапный метод нанесения наноструктурированных пленок, ключевыми преимуществами которого являются возможность послойного осаждения и отсутствие необходимости охлаждения образцов, позволяющее осуществлять напыление на широкий спектр подложек [4A]. В то же время условия осаждения в достаточной мере 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.

Актуальность проведенной работы подтверждается анализом динамики числа ежегодно индексируемых в Google Scholar документов (статей, тезисов конференций, препринтов и патентов), опубликованных с 1990 по 2021 годы (см. рис. 1). Данный анализ свидетельствует не только о том, что исследуемая тематика наноструктурированных углеродных структур находится в числе актуальных задач, но и о том, что развитию методологии анализа таких структур неизменно сопутствует расширение представлений об их описании, в рамках которого коммерциализированный термин «алмазоподобный углерод» уступил приоритет описанию материала с преобладающей долей sp^3 -связей в рамках модели тетрагональной структуры. Многообразие терминов, используемых для описания структуры покрытий на основе аморфного углерода, свидетельствует и о широком спектре возможных структурных модификаций таких материалов, а также отражает необходимость аттестации образцов совокупностью актуальных методик, которые позволят проанализировать структурный и фазовый состав образцов.

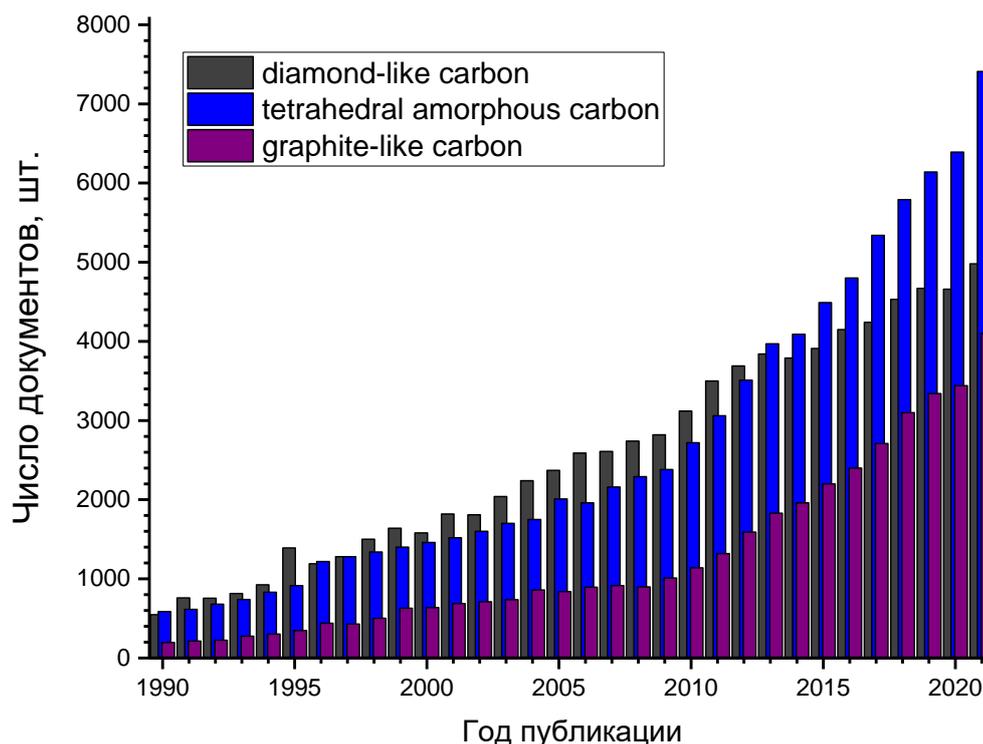


Рис. 1. Распределение числа документов, индексируемых в Google Scholar, по годам публикации. Представлены результаты, относящиеся к различным типам структуры аморфного углерода.

Цели, задачи, объект и предмет исследования

Объектом настоящего **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 (ультрафиолетового-видимого) 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 оптического поглощения в ультрафиолетовом-видимом диапазоне (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* и *Pseudomonas 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 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 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 $Ar/N_2/O_2$ 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).

Основные результаты опубликованы в 22 работах, в число которых входят 12 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus.

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 sp^1 -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.)

5A. 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.)

6A. 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.)

7A. 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)

8A. **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.)

9A. **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. PP. 682–692.] (IF_{Scopus} = 1.31.)

10A. **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.)

11A. 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., Униmodalное и бимodalное распределение серебряных наночастиц в а-С: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 наноконкомпозитов // 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 a-C: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 a-SN: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.

Объем и структура диссертации

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.

Глава 1. Углеродные наноматериалы: обзор литературных данных

1.1. Углеродные материалы: типы гибридизации и вопросы терминологии

Основной характеристикой углеродных плёнок, определяющей их свойства, является относительная доля атомов углерода различной гибридизации (рис. 2). sp^1 -гибридизация (sp -гибридизация) характерна для структур линейно-цепочечного углерода. Каждый атом углеродной sp -цепочки связан с двумя другими атомами при помощи σ -связи. Два валентных π -электрона, в свою очередь, не задействованы в формировании ковалентных связей [8]. В силу того, что sp -углерод не является химически инертным, его взаимодействие с окружающим воздухом приводит к деградации структуры цепочек, формированию сшивок и внедрению гетероатомов [9]. В то же время, sp -углеродные цепочки могут в стабильном виде существовать в качестве субструктуры, инкапсулированной в матрицу [10–12], а также в качестве материала, диспергированного в растворе [13]. Также стоит отметить, что стабильность углеродных цепочек может достигаться для молекул, имеющих sp^2 -гибридизованные изгибы и/или концевые группы, которые оказывают существенное влияние на свойства цепочечных структур [14]. Поскольку синтез структур, которые содержат лишь sp -гибридизованные атомы, затруднен, в отношении структур цепочечного углерода в рамках настоящей работы представляется корректным употребление термина «структура на основе sp -гибридизации» (“ sp -based carbon structure”) [11]. или «структура на основе (sp -гибридизованных) углеродных цепочек».

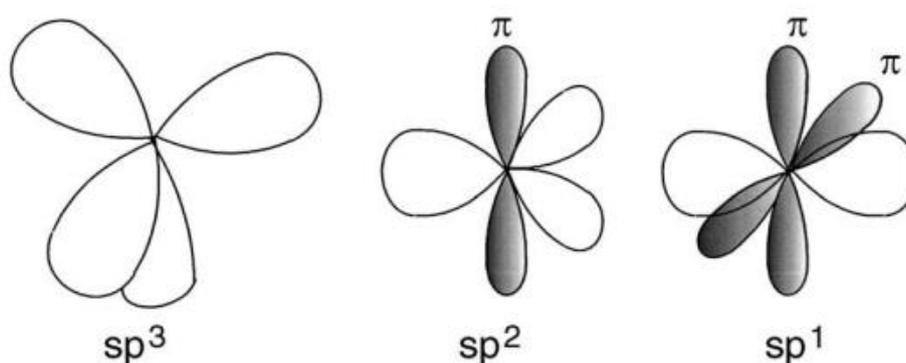


Рис. 2. Типы гибридизации атома углерода [15].

sp^2 -гибридизация присуща структурам на основе графита (рис. 3). В графитовой структуре 3 σ -электрона связывают между собой атомы планарного графенового листа. Ковалентные σ -связи расположены под углом 120° в плоскости графенового

слоя, в то время как слабосвязанные π -электроны делокализованы и не участвуют в формировании ковалентных связей, что обеспечивает электронный транспорт в структуре при приложении напряжения.

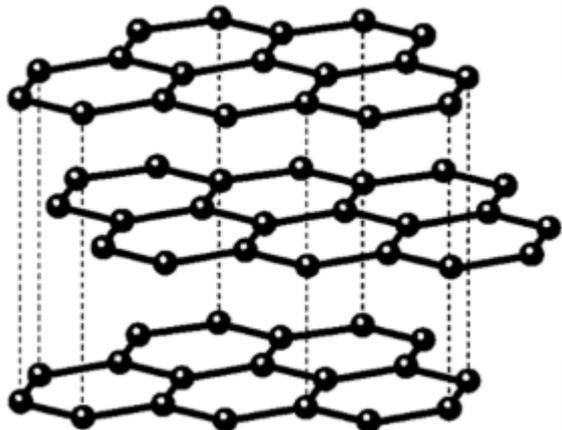


Рис. 3. Кристаллическая структура графита.
Адаптировано из работы [16].

sp^3 -гибридизация типична для материалов на основе алмаза (рис. 4). Для sp^3 -гибридизованного углерода четыре σ -связи расположены на максимальном удалении друг от друга, вследствие чего угол между ближайшими связями составляет $109^\circ 28'$. Вследствие этого элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой правильный тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода.

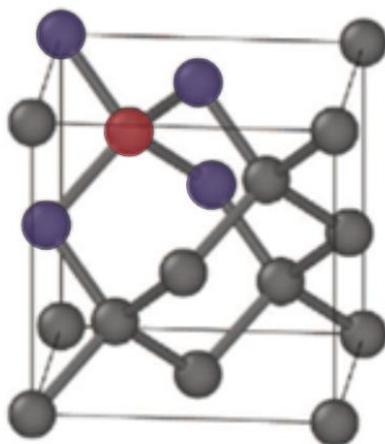


Рис. 4. Кристаллическая решётка алмаза. Красным отмечен атом, находящийся в центре тетраэдра, синим – атомы в вершинах. Адаптировано из работы [17].

Именно благодаря тетраэдрической компоновке алмаза аморфные структуры с высоким содержанием (более 50%) sp^3 -фазы получили наименование «ta-C» (тетрагональный/тетраэдрический аморфный углерод). Изображение ta-C структуры представлено на рис. 5. Как показано на рис. 1, в 2010-2015 годах термины “ta-C” и “DLC” (diamond-like carbon, алмазоподобный углерод) употреблялись в сопоставимом объеме и даже использовались в наименовании исследуемых материалов совместно (например, в работах [18,19]). Однако термин «ta-C» в работах последних лет стал более общепринятым для наименования структур на основе углерода с преобладающей sp^3 -гибридизацией, в настоящее время «алмазоподобным углеродом» называют как более широкий класс аморфных углеродных структур [20], так и новые кристаллические структуры углерода с 4 атомами углерода в координационной сфере [21]. Вследствие этого в дальнейшем в работе будет использоваться актуальное наименование “ta-C”. По аналогии, для обозначения структур на основе углерода с преобладающей sp^2 -гибридизацией будет использоваться сокращение “a-C” (amorphous carbon, аморфный углерод), более распространенное по сравнению с “GLC” (graphite-like carbon, графитоподобный углерод). На рис. 5 представлено схематичное изображение ta-C-структуры.

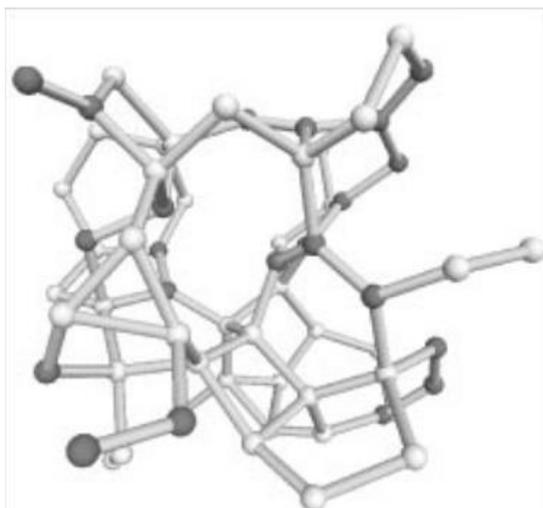


Рис. 5. Схематичное представление структуры ta-C углерода. Линии отображают химические связи между атомами, темные сферы с тремя «связями» – sp^2 -гибридизованные атомы углерода, светлые сферы с четырьмя «связями» – sp^3 -гибридизованные атомы углерода. Адаптировано из работы [22].

Классификацию пленок на основе аморфного углерода можно представить в виде диаграммы, адаптированной из работ [23,24] (см. рис. 6). Помимо рассмотренных выше аспектов, данная фазовая диаграмма отображает возможность присутствия водорода в аморфной структуре материала. Предложенная в работе [24] типизация допускает присутствие в составе a-C:H и ta-C:H покрытий до 50% водорода. Его наличие в составе покрытия может быть связано как с особенностями технологии осаждения (см. подраздел 1.2.1), так и с взаимодействием материала с атмосферой. Стоит отметить, что водород достаточно сложно детектировать при помощи распространенных аналитических методик, вследствие чего его влияние на структуру и свойства исследуемых покрытий в настоящей работе не рассматривается.

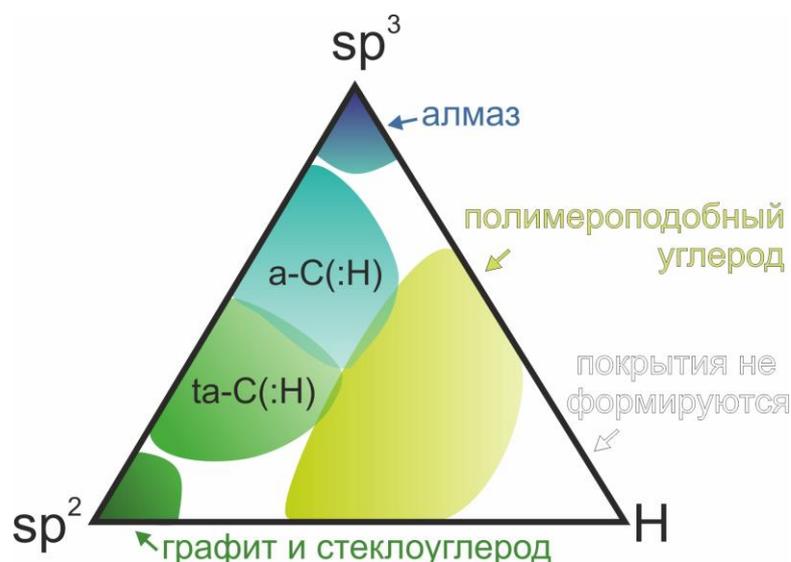


Рис. 6. Классификация материалов на основе аморфного углерода.

1.2. Методы осаждения углеродных покрытий

Среди большого числа методик получения углеродных материалов и покрытий можно выделить две обширные категории: PVD (physical vapor deposition, физическое осаждение из газовой фазы) и CVD (chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы). В основе PVD-осаждения лежит процесс конденсации потока частиц (паров) материала в условиях вакуума. Осаждаемые пары могут быть получены при помощи различных методов, рассмотренных в подразделе 1.2.2. CVD-осаждение, в свою очередь, является результатом химического разложения паров углеводородов. В рамках ряда методик может иметь место и сочетание химических реакций с физическими процессами, вызванными взаимодействием плазмы с мишенью, катодом или поверхностью растущей пленки. Также стоит отметить, что данная категоризация не охватывает нанесение покрытий с помощью пульверизации, окрашивания и электролитического покрытия, поскольку эти методы существенно реже используются для нанесения углеродных покрытий. Схематическая классификация методов осаждения представлена на рис. 7. Для CVD-процесса в ней показаны примеры методик, относящиеся к нанесению углеродных покрытий, для прочих классов представлены общие примеры, относящиеся к осаждению покрытий различных материалов.



Рис. 7. Классификация методик осаждения покрытий.

1.2.1. CVD-методы

Основой CVD-методик является разложение реактивных газов на поверхности подложки за счет различных методик, позволяющих инициировать диссоциацию газов в окрестности границы раздела газовой среды и растущей пленки. Получение углеродных покрытий при помощи CVD возможно при диссоциации углеводородов. Так, первое покрытие на основе аморфного углерода было получено в 1953 году химическим осаждением, имевшим место при диссоциации ионизованного тлеющим разрядом ацетилена [25]. Более актуальные методики CVD-осаждения, в свою очередь, подразумевают взаимодействие в вакуумной камере нескольких видов газов, в том числе H_2 . Роль водорода в данном процессе состоит в насыщении оборванных связей на поверхности пленки; взаимодействии с молекулами углеводородов, приводящем к формированию активных радикалов; селективном травлении sp^2 -углерода [26]. Инициация разложения углеводородов, в свою очередь, возможна при помощи термической активации, которая может быть индуцирована либо нагревом, либо реакцией горения, либо при помощи ионизации плазмы, вызванной воздействием электрического или электромагнитного поля, а также путем комбинации нескольких механизмов активации [26].

Существенным недостатком CVD-методов является необходимость поддержания высокой температуры подложки (~ 1000 °C) для обеспечения достаточной скорости реакции диссоциации [26]. Для углеродных структур, изготовленным при помощи CVD-метода, снижение температуры процесса даже до ~ 300 °C считается существенным улучшением методики [27]. Столь значительная температура накладывает ограничение на виды материалов подложек, делая невозможным осаждение покрытий на большинство тканевых и полимерных материалов. В то же время, осаждение антибактериальных покрытий на данные материалы, часто использующиеся в медицинских приложениях, является достаточно

востребованной и актуальной задачей [28], решение которой нередко связывают с углеродными материалами [29,30].

1.2.2. PVD-методы

В основе PVD-методов лежит испарение или распыление частиц с поверхности материала (мишени/катода), осуществляемое таким образом, что в его результате имеет место формирование потока частиц, направленного на подложку. Конденсация данного потока приводит к формированию пленки. Воздействие на мишень/катод может осуществляться с помощью различных способов: термического испарения, лазерного облучения, воздействия ионного/электронного пучка или плазменного разряда.

Немногочисленные работы по распылению nanoалмазного порошка показали, что его взаимодействие с плазмой приводит к его графитизации и агломерации nanoалмазных частиц в структуре пленки [31,32], поэтому для получения углеродных пленок чаще всего используется графитовая мишень. Для графита, в свою очередь, характерна высокая температура испарения (~3900 °С) и большая энергия межатомной связи, вследствие чего испарение как метод формирования углеродных покрытий практически не используется. Электронно-лучевое испарение также крайне редко применяется для осаждения углеродных покрытий [33], поскольку процесс электронно-стимулированной десорбции для углерода существенно менее эффективен по сравнению с десорбцией материалов с полярными химическими связями.

Метод лазерной абляции графитовых или содержащих графит мишеней в вакууме или жидкости часто используется для изготовления нанотрубок [34] или ср-углерода [35,36]. К недостаткам лазерной абляции, осложняющим масштабирование метода и распространение его использования для нанесения функциональных углеродных покрытий, относится низкая по сравнению с дуговым распылением скорость осаждения [37], ухудшение свойств оптических окон в процессе синтеза в условиях вакуума за счет осаждения распыляемого материала [38], а также зависимость характеристик наносимого покрытия от морфологии мишени, приводящая к необходимости «сканирования» или вращения мишени для формирования равномерных пленок [39].

Вследствие того, что применение технологий термического испарения и лазерной абляции для нанесения углеродных пленок сопряжено с изложенными выше недостатками, большой интерес представляет широкий класс PVD-методов осаждения, в процессе которых перенос частиц инициируется за счет взаимодействия

ионного пучка и/или разрядной области с поверхностью мишени/катода – ионно-плазменных методов. К технологиям ионно-плазменного синтеза относится дуговое осаждение, ионно-пучковое распыление, магнетронное распыление. В основе данных методик лежат достаточно комплексные процессы распыления и испарения мишени, индуцированные воздействием плазмы или ионного пучка [40]. В результате данных процессов образуется перенасыщенный пар нейтральных и заряженных частиц, который при конденсации формирует растущую пленку. Конденсация, как и формирование потока частиц, не может быть описана в рамках одного процесса: формирование пленки включает в себя адсорбцию и десорбцию частиц, захват адатомов растущими кластерами, конденсацию частиц на энергетически выгодных состояниях, например, ступенях или точечных дефектах, рост кристаллитов и их рекристаллизацию [40]. PVD-осаждение в атмосфере реактивных газов также может приводить к инициации плазменно-усиленных химических процессов, что нашло широкое использование в методе реактивного магнетронного распыления [41]. В результате указанных процессов при осаждении углеродных покрытий может иметь место формирование структуры, состоящей из нескольких фаз на основе различных аллотропных модификаций углерода. Различие в протекании процессов, связанных с переносом частиц и их конденсацией, при различных параметрах осаждения определяет элементный состав, структуру и кристалличность компонент покрытия, и, соответственно, оказывает влияние на свойства материала. В то же время, сложный характер данных процессов и их взаимосвязей не позволяет дать им полное теоретическое описание. Вследствие этого для предсказания характеристик покрытий, изготовленных в условиях вариации нескольких параметров осаждения, в настоящее время начинают применяться алгоритмы машинного обучения [42]. Подход, основанный лишь на самообучающемся алгоритме обработки массивов данных, однако, до некоторой степени лишает исследователей возможности интерпретировать влияние различных процессов на структуру покрытий. Сочетание экспериментального и описательного процесса представляется автору более многообещающим в силу того, что в перспективе он позволит не только получать покрытия с заданными свойствами, но и выявить общие выводы и закономерности, которые будут способствовать развитию и уточнению теоретических моделей, а также смогут быть распространены на описание процессов изготовления не только углеродных материалов, но и более широкого класса покрытий (например, композитных и/или не-углеродных).

Стоит отметить, что в настоящее время разрабатываются модели осаждения углеродных покрытий, сочетающие машинное обучение и моделирование методом теории функционала плотности [43,44]. Такой подход позволяет не только смоделировать структуру углеродных покрытий, но и выявить основные параметры

осаждения, оказывающие влияние на материал. В работе [43] показано, что к таким параметрам относится энергия налетающих частиц углерода. Формирование та-С-покрытий оказывается возможным при энергии частиц углерода, лежащей в диапазоне 20-100 эВ.

Другим параметром, существенно влияющим на свойства углеродных покрытий, является доля ионизованных атомов в потоке осаждаемых частиц (C^+/C) [45]. В работах [45,46] показано, что для импульсного магнетронного распыления соотношение C^+/C составляет порядка 5%. Предложенные в [45,46] способы увеличения данного соотношения приводят к увеличению твердости и плотности аморфных углеродных пленок, что можно атрибутировать увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов углерода в структуре материалов при увеличении доли ионизованного углерода в потоке осаждающихся частиц. В то же время стоит отметить, что описание влияния заряда конденсирующихся частиц на формирование покрытия в настоящее время представляется в достаточной мере проблематичным. Можно предположить, что процесс взаимодействия иона с поверхностью растущей пленки сопряжен с возбуждением электронной подсистемы материала, вследствие чего внедрение иона приводит к более эффективной перестройке структуры материала, нежели внедрение нейтральной частицы. Важность процесса взаимодействия иона с электронной подсистемой углеродного материала в процессе осаждения была продемонстрирована в работе [47], в которой была описана немонотонная зависимость электросопротивления пленки, синтезированной в условиях ассистирования ионами различных энергий, от энергии ионов. В работе [47] взаимосвязь характеристик покрытий и энергии ионов была описана в рамках модели квазирезонансной перезарядки ионов Ag^+ на графитовых нанокластерах. Также стоит отметить и прикладной аспект, свидетельствующий о важности поддержания высокого соотношения C^+/C в процессе осаждения. Так, в работе [48] отмечено, что соотношение $C^+/C \sim 1$ позволяет эффективно регулировать энергию налетающих частиц путем подачи смещения на подложку.

Таким образом, рассмотрение работ, посвященных экспериментальным результатам в области PVD-методик, а также теоретическому рассмотрению и компьютерному моделированию процесса осаждения показывает, что к числу наиболее важных параметров, определяющих возможность создания качественных та-С покрытий, относятся энергия потока осаждаемых частиц (оптимальный диапазон энергии частицы ~20-100 эВ), а также высокая доля ионизированных частиц. В работе [45] отмечено, что к числу методов, для которых «по умолчанию» достигается соотношение $C^+/C \sim 1$, относится метод лазерной абляции и вакуумно-дугового осаждения. В то же время метод лазерной абляции имеет ряд недостатков,

отмеченных выше. Вследствие этого именно метод вакуумно-дугового осаждения представляет большой интерес для практических приложений. Однако к особенностям большинства режимов вакуумно-дугового осаждения относится формирование капельной фазы в процессе эрозии катода при воздействии катодного пятна [49]. Вызванный этим эффектом перенос микрочастиц в структуру осаждаемых пленок снижает однородность покрытий и вследствие этого приводит к ухудшению их свойств. Для устранения капельной фазы в разряде используются различные подходы: введение магнитного поля для селективного переноса частиц с выбранным соотношением заряда к массе, введение сеток и заслонок.

Приведенные особенности существующих CVD- и PVD-методик позволяют сделать вывод, согласно которому технология вакуумно-дугового осаждения является одним из наиболее перспективных методов синтеза покрытий. В то же время, методика получения углеродных покрытий, разрабатываемая на основе технологии вакуумно-дугового осаждения, должна удовлетворять следующим критериям (1) поток распыляемых частиц должен иметь соотношение $C^+/C \sim 1$ и распределение частиц по энергиям, лежащее в диапазоне 20–100 эВ; (2) напыление не должно приводить к существенному нагреву подложек; (3) должен использоваться режим, для которого не имеет места образование капельной фазы; в то же время (4) используемая методика должна иметь возможности контролируемого изменения параметров осаждения, которое позволяют в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых покрытий. К таким методикам относится импульсно-дуговое осаждение. Как показано в работе [47], для метода импульсно-дугового осаждения $C^+/C \approx 1$, а энергия углеродных частиц в распыляемом потоке материала лежит в диапазоне 50–100 эВ.

1.2.3. Импульсно-дуговое осаждение углеродных и наноструктурированных покрытий

Помимо физических основ метода импульсно-дугового осаждения представляется необходимым рассмотреть литературные данные, посвященные модификации и применению покрытий, нанесенных данным методом. Импульсно-дуговое распыление различных катодов позволяет изготавливать покрытия различной структуры, например, пленки нитрида алюминия [50], оксида вольфрама [51], карбида вольфрама [52]. Однако наибольший фундаментальный и прикладной интерес представляет исследование импульсно-дугового осаждения покрытий на основе углерода, поскольку благодаря вариативности химических состояний атомов углерода свойства таких покрытий могут существенно варьироваться при изменении параметров осаждения: так, в работе [53] показано, что допирование углеродных

материалов гетероатомами может инициировать изменение свойств материалов, которое будет способствовать их применению в устройствах хранения и преобразования энергии. Также было продемонстрировано, что на базе покрытий, изготовленных методом ионно-ассистированного импульсно-плазменного осаждения, возможно изготовить сенсоры на поверхностных акустических волнах [54]. В то же время стоит отметить, что работы [53,54] были сосредоточены на практических приложениях материалов на основе наноструктурированного аморфного углерода, что, по мнению автора, позволило лишь в рамках предположений описать, как соотносится структура покрытий с их функциональными свойствами.

Также стоит отметить ряд работ, в которых систематически исследовалась зависимость функциональных характеристик пленок от условий их осаждения. Так, в работе [55] было показано, что изменение температуры подложки приводит к формированию покрытий 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 [56] 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 [57]. 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 кристалличностью в качестве покрытий узлов машин в настоящее время продолжает являться предметом рассмотрения книг [58] и обзоров [59].

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 было показано, что введение реактивных газов в процесс импульсно-плазменного осаждения может инициировать формирование цепочечной или графитовой фазы в структуре аморфных углеродных пленок [60].

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 [61–65]. В

рамках PVD-методик управление структурой таких покрытий возможно путем подачи смещения на подложку. Такой метод модификации материалов рассматривался в приложении к магнетронному распылению [66] и лазерной абляции [67] графит-серебряных мишеней/катодов, а также для несбалансированного реактивного магнетронного распыления серебряной мишени в Ar/CH_4 [4,68]. Действительно, изменение потока частиц, взаимодействующего с растущей пленкой, является эффективным способом управления структурой материалов. В то же время вариация напряжения смещения приводит к одновременному изменению энергии и тока налетающих ионов. В свою очередь, используемая в настоящей работе экспериментальная установка позволяет осуществлять облучение покрытий в процессе осаждения – ионную стимуляцию – при помощи ионного источника холловского типа, для которого энергия и ток разряда могут регулироваться независимо. Ионно-ассистированному осаждению углерод-серебряных композитов посвящена Глава 5, в разделе 5.1 которой рассмотрены вопросы синтеза композитных углерод-серебряных покрытий для упрочняющих, плазмонных и биомедицинских приложений.

Таким образом, наноструктурирование ta-C -покрытий в рамках импульсно-плазменного осаждения может быть реализовано путем индуцированного плазмой взаимодействия химически активных газов с поверхностью растущей пленки и путем распыления составного катода. В число актуальных задач, которые могут быть реализованы с помощью наноструктурированных углеродных покрытий, входит создание компонент электроники [69], материалов с выраженными плазмонными свойствами [4], антибактериальных покрытий для медицинских изделий [64]. Физической основой, необходимой для выполнения данных задач, является описание механизмов, оказывающих влияние на структуру покрытий и их свойства в процессе их осаждения.

Для того, чтобы выявить взаимосвязь между условиями осаждения, структурой и свойствами покрытий, необходимо проведение структурной аттестации покрытий, анализ полученных данных и выявление процессов, оказывающих влияние на структуру материала. Целью данной работы явился подбор условий осаждения, позволяющих осуществлять эффективное изменение электрофизических, оптических и антибактериальных свойств покрытий. Модификация структуры, направленная на увеличение электросопротивления покрытий, рассматривается в Главе 3. Возможности уменьшения сопротивления наноструктурированных пленок представлены в Главе 4. Взаимосвязь структуры исследуемых материалов и спектров УФ-видимого поглощения рассмотрена в Главе 5. Антимикробные и антибиопленочные свойства биосовместимых наноструктурированных углеродных

покрытий обсуждаются в Главе 6. Экспериментальным результатам предшествует Глава 2, посвященная рассмотрению используемого метода осаждения и аналитических методик.

Глава 2. Экспериментальные методики

2.1. Методика изготовления образцов

В настоящей работе исследовались свойства покрытий, изготовленных при помощи метода импульсно-плазменного осаждения. Импульсно-плазменное осаждение входит в широкий класс вакуумно-дуговых методов.

Главной отличительной особенностью метода является импульсный режим поджига разряда, который обеспечивает достаточную скорость диссипации тепла для того, чтобы температура подложки в процессе осаждения не превышала 50 °С. Это позволяет осуществлять напыление покрытий на полимерные и тканевые подложки, что, как было отмечено в подразделе 1.2.1, имеет значение для практических приложений.

Используемый метод также отличается компоновка импульсно-плазменного источника, которая включает в себя пять электродов. Для большинства установок вакуумно-дугового осаждения характерно наличие двух электродов – анода и катода [70]. Система электродов дополнительного разряда и поджига, строение которой рассмотрено в подразделе 2.1.1, 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.

2.1.1. Описание экспериментальной установки

Высоковакуумная установка, которая использовалась для изготовления покрытий, исследуемых в настоящей работе, представлена на рис. 8. Данная установка включает в себя вакуумную камеру, откачка которой обеспечивается пластинчато-роторным и турбомолекулярным насосом, импульсно-плазменный источник, холловский источник ионов, подложкодержатель с вращательным приводом, а также систему напуска газов.



Рис. 8. Фотография высоковакуумной камеры и блока управления установки, которая использовалась для изготовления исследуемых покрытий.

На рис. 9 представлена схема установки, используемой для напыления покрытий методом импульсно-плазменного осаждения. Процесс осаждения пленок осуществляется в вакуумной камере, в корпусе которой выполнены два боковых фланца с импульсно-плазменным источником углеродной плазмы и ионным источником, оси которых расположены друг относительно друга под углом 45° . Внутри источника углеродной плазмы размещены выполненные в виде цилиндров катод основного разряда и анод вспомогательного разряда, охватывающий с зазором катод основного разряда. Катод основного разряда представляет собой заостренный цилиндр диаметром 20 мм, изготовленный из графита марки МПГ-7 (мелкозернистого плотного графита 7 марки). Анод основного разряда выполнен в виде набора колец, жестко соединенных между собой металлическими стержнями, с равным шагом по окружности, в то время как электрод поджига и катод вспомогательного разряда выполнены в виде дисков, жестко соединенных и установленных между анодом и катодом основного разряда. Анод основного разряда, анод вспомогательного разряда, катод основного разряда, поджигающий электрод и катод вспомогательного разряда установлены соосно. Система подачи газов, таких, как аргон, азот, метан, кислород, позволяет обеспечивать выбранное соотношение газов в рабочей камере в процессе осаждения. Помимо этого, напылительная

установка позволяет регулировать мощность импульсно-плазменного источника путем изменения напряжения разряда основного поджига. Импульсно-плазменное напыление осуществляется следующим образом: вспомогательный разряд зажигается между катодом основного разряда и анодом вспомогательного разряда. Основной разряд зажигается с помощью вспомогательного разряда, который локализован вблизи катода основного разряда. Взаимодействие плазмы основного разряда с материалом катода основного разряда приводит к переносу и последующей конденсации частиц на поверхности подложки. Расстояние от катода до подложек в процессе осаждения составляет 20 см.

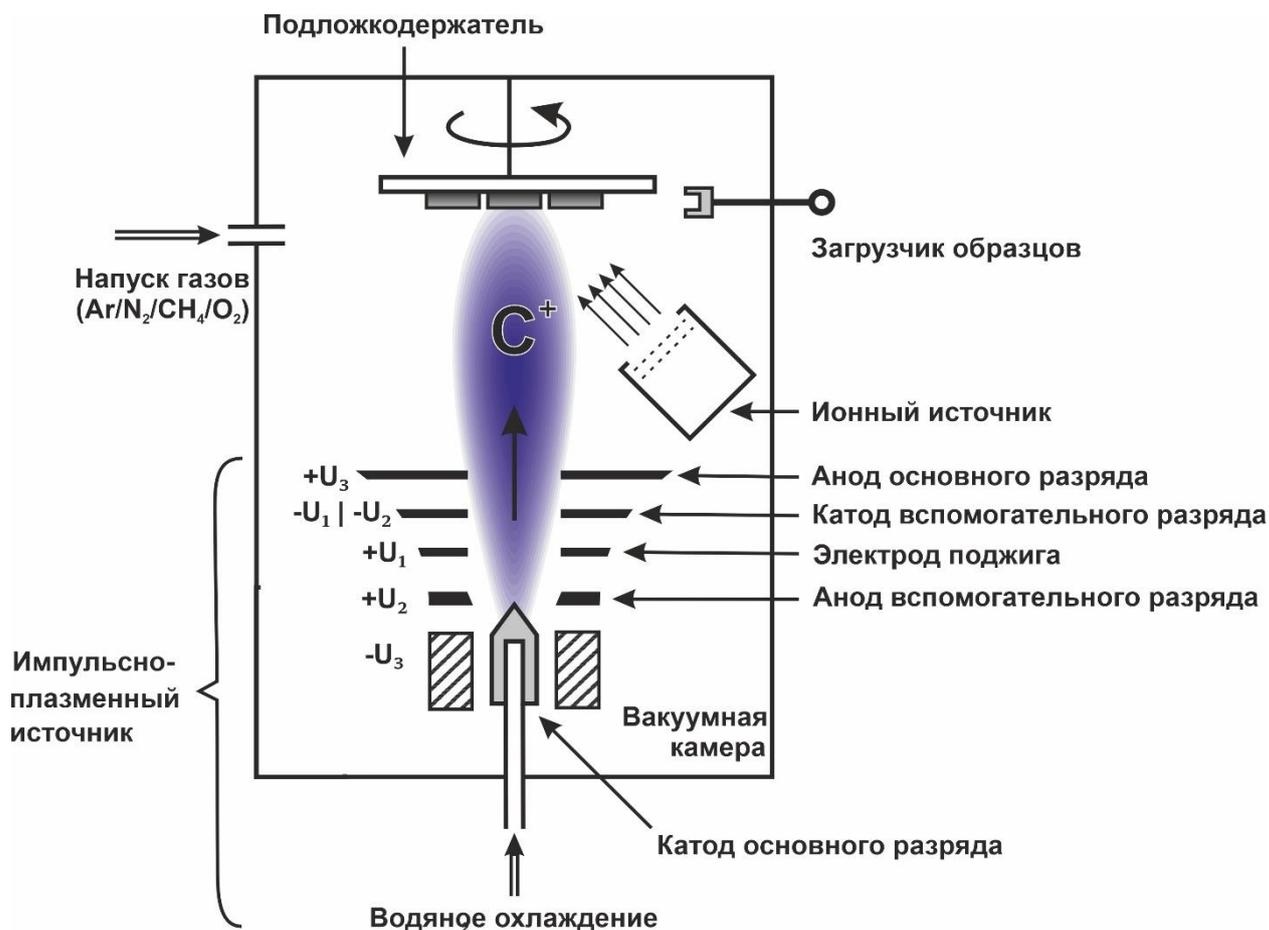


Рис. 9. Схема установки для ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий.

В электрическую цепь основного разряда последовательно включаются конденсатор и индуктивность, ограничивающие скорость нарастания импульса разрядного тока. Зарядка конденсатора осуществляется от источника питания, подключенного параллельно соответствующим обкладкам конденсатора.

Конденсатор заряжается от источника электропитания, подключенного параллельно к соответствующим обкладкам конденсатора. Длительность разряда составляет 1 мс. Вспомогательный разряд поджигается с помощью электрода поджига, расположенного между анодом и катодом вспомогательного разряда. Напряжения U_1 , U_2 на электроде поджига и аноде вспомогательного разряда устанавливаются равными 600 В. Впоследствии между катодом основного разряда и анодом основного разряда, находящимся под потенциалом $U_3=300$ В, посредством дополнительного разряда, зажигается основной разряд. Частота следования импульсов составляет 1 Гц.

В работе [12А] при участии автора был оценен поток частиц, осаждающихся на поверхность растущих пленок, изготавливаемых методом импульсно-плазменного осаждения. Было показано, что для покрытий, изготовленных при мощности разряда импульсно-плазменного источника 0.5 кВт, поток частиц составил $3 \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹. Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 кВт, поток частиц составил $5 \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹.

Стоит отметить, что метод импульсно-плазменного осаждения позволяет наносить не только пленки наноструктурированного углерода, но и структуры, сочетающие несколько фаз на основе различных материалов. Для того, чтобы дополнительный материал конденсировался в виде включений в углеродной матрице, необходимо, чтобы он при нормальных условиях не образовывал химических связей с углеродом, то есть не являлся карбидообразующим. К числу таких материалов относится серебро. Схема экспериментальной установки, которая позволяет осуществлять изготовление углеродных покрытий с включениями серебряных наночастиц, представлена на рис. 10. Особенностью такой установки являются отверстия в графитовом цилиндре, в которые помещаются вставки серебра, относительная распыляемая площадь которых составляет ~10% от площади катода. Углерод-серебряные покрытия рассмотрены в Главах 5 и 6 настоящей работы.

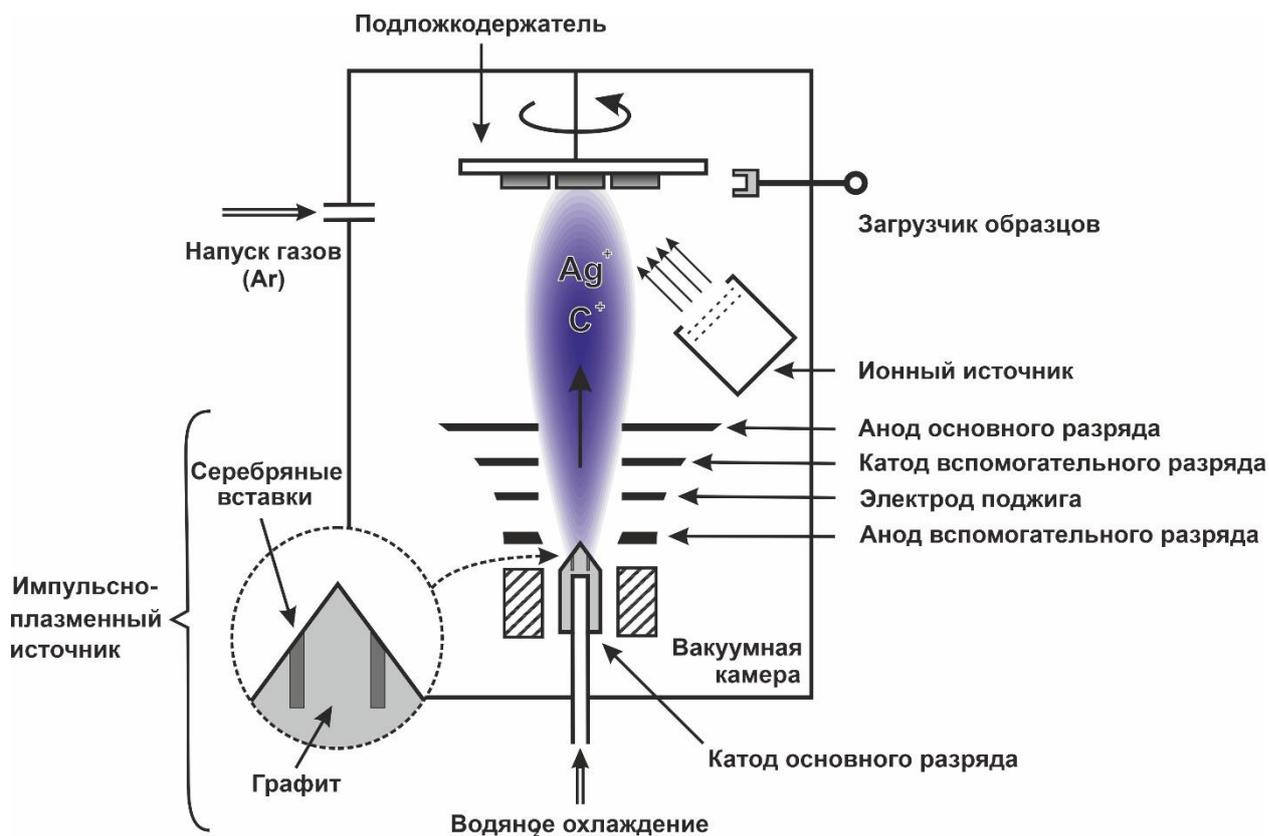


Рис. 10. Схема установки для ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий с серебряными включениями.

Серии образцов, рассмотренных в Главах 4-6, были изготовлены в условиях ионной стимуляции, также называемой ионным ассистированием. Данная методика, позволяющая варьировать свойства осаждаемых покрытий при изменении энергии и тока ассистирующих ионов, заключается в облучении пленки ионами в процессе осаждения. Ионное ассистирование в настоящей работе осуществлялось при помощи ионного источника с холодным полым катодом холловского типа КЛАН-53М. Компоновка экспериментальной установки, совмещающая импульсно-плазменный и ионный источники, позволяет перед осаждением проводить стерилизацию покрываемых изделий ионным пучком. При этом осаждение покрытий проводится в антисептических высоковакуумных условиях, что делает используемый метод перспективным для покрытия широкого класса медицинских изделий, в частности, эндопротезов.

Применение ионного источника как для очистки подложек, так и для ионного ассистирования требует анализа характеристик потока ионов в диапазоне используемых параметров работы источника. Для того, чтобы сопоставить параметры

ионного источника и характеристики ионного пучка в окрестности растущей пленки, была измерена плотность тока данного источника. Измерения проводились с помощью цилиндра Фарадея, расположенного на расстоянии 20 см от него при давлении аргона 10^{-3} Торр. На рис. 11 представлена зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов. С увеличением вытягивающего напряжения наблюдается увеличение ионного тока на цилиндр Фарадея за счёт более эффективного вытягивания ионов из ионного источника. Вид данной зависимости совпадает с результатами моделирования, описанными в работе [71].

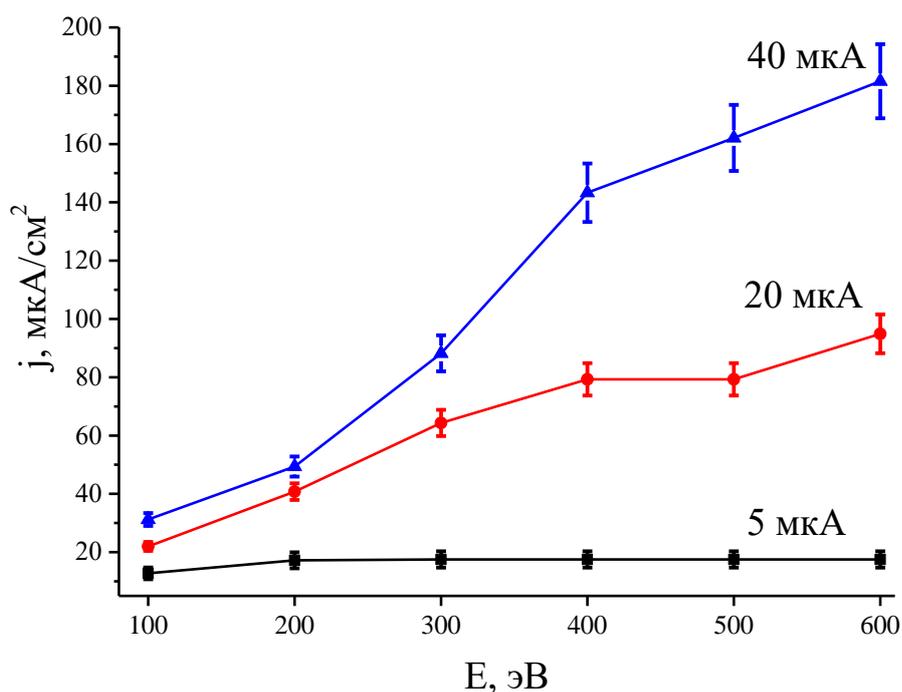


Рис. 11. Зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов. Представлены зависимости, полученные при различных токах разряда.

В качестве подложек, на которые были нанесены покрытия, исследуемые в настоящей работе, использовались пластины кремния, сколы поваренной соли, покровные стекла. КР-спектроскопия не выявила существенных различий в структуре покрытий, нанесенных на различные подложки.

2.2. Методики аттестации образцов

Для исследования структурных и фазовых характеристик покрытий применялись методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в светлопольном и темнопольном режиме, а также электронной дифракции и

спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

2.2.1 ПЭМ, электронная дифракция и СХПЭЭ

Исследования методом ПЭМ в настоящей работе были проведены при помощи комплекса LEO 912 АВ, включающего в себя энергодисперсионный анализатор. Энергия электронов первичного пучка составляла 100 кэВ. Для ПЭМ-анализа использовались образцы, нанесённые на хлорид натрия. При подготовке образцов для ПЭМ подложки поваренной соли растворялась в жидкости, после чего плёнки высаживались на медные сеточки диаметром 3.05 мм, покрытые тонким слоем полимера, нанесенного методом Ленгмюра-Блоджетт.

В основе метода ПЭМ лежит формирование изображения образца при помощи электронно-оптической системы, показывающей распределение интенсивности потока электронов, прошедших через различные участки анализируемого материала. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет получать изображение тонкопленочных материалов, увеличенное в 10^5 – 10^6 раз. Верхний предел толщины образцов, которые возможно анализировать с помощью ПЭМ, составляет порядка 100 нм. Это связано с тем, что в ПЭМ регистрируется поток электронов, прошедших через образец, чья интенсивность снижается при увеличении толщины образца.

К основным режимам работы ПЭМ относится режим светлого и темного поля. В светлопольном режиме диафрагма задерживает отклоненные под большими углами электроны для того, чтобы обеспечить детектирование частиц, не претерпевших рассеяния. Стоит отметить, что для неоднородных по толщине структур, содержащих в своем составе несколько фаз разной плотности и кристаллической структуры, рассеяние электронов усиливается не только при увеличении толщины анализируемого участка, но и при взаимодействии электронов с кристаллическими участками и включениями высокой плотности. Вследствие этого изображения светлопольной микроскопии позволяют получать информацию как о морфологии образца, так и о его кристалличности и фазовом составе. Однако для корректного анализа получаемые данным методом данные должны быть дополнены другими методиками. Так, режим темного поля позволяет анализировать пространственное распределение электронов, испытавших достаточно сильное рассеяние при взаимодействии с материалом. Для углеродных структур темнопольная

просвечивающая электронная микроскопия используется для визуализации упорядоченных включений в углеродной матрице [72].

Для статистического анализа включений, инкапсулированных в углеродную матрицу, светлопольные ПЭМ-изображения обрабатывались с помощью программного пакета Gwyddion [73]. С его помощью методом Оцу [74] выделялись неоднородности размером более 3 нм, для которых рассчитывался радиус эквивалентного диска – радиус диска, имеющего площадь, равную площади включения. Размер включений рассчитывался как удвоенный радиус эквивалентного диска.

ПЭМ также может осуществлять функционирование в режиме дифракционного контраста. В таком режиме детектируется картина дифракции частиц, упруго рассеянных на кристаллической решётке образца. Она позволяет устанавливать постоянные обратной решётки образца и получать представление о его кристаллической структуре (см. рис. 12). Так, если дифракционная картина представляет набор точечных рефлексов, получаемых при рассеянии излучения от определенных систем кристаллографических плоскостей, то образец находится в монокристаллическом состоянии. Если дифракционная картина представляет собой набор концентрических колец, то твердое тело находится в поликристаллическом состоянии. В том случае, если на дифракционной картине присутствуют несколько диффузных гало, то вещество находится в аморфном состоянии.

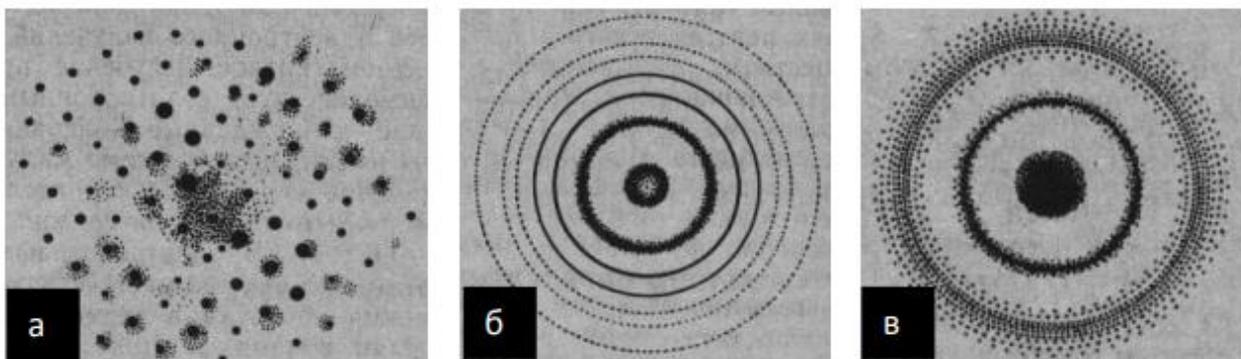


Рис. 12. Дифракционная картина, характерная для: а) монокристалла б) поликристалла в) аморфной структуры [75].

Энергодисперсионный анализатор, встроенный в колонну ПЭМ, позволяет осуществлять исследования методом СХПЭЭ. СХПЭЭ – вид электронной спектроскопии, основанный на анализе неупруго рассеянных электронов, которые потеряли фиксированные порции энергии в процессе взаимодействия с плёнкой.

Характеристические потери энергии электронов охватывают широкий диапазон энергий (от 10^{-3} до 10^4 эВ) и могут происходить в результате различных процессов взаимодействия с веществом, таких, как возбуждение глубоких уровней, плазмонов, электронных межзонных переходов, молекулярных колебаний поверхностных функциональных групп и атомов адсорбата. Энергоанализатор, установленный в ПЭМ LEO 912 AB, позволяет анализировать пики, отвечающим 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, который имеет название «спектр края полосы поглощения углерода» или «К-край поглощения углерода» [76]. Относительная интенсивность линий $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, детектируемых в данной области, свидетельствует о соотношении π - и σ -связей [77]. 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 [78]. В то же время, количественная оценка соотношения доли sp^2 - и sp^3 -углерода по СХПЭЭ в аморфных покрытиях затруднена из-за наличия адсорбатов на их поверхности в силу того, что вклад связанных с присутствием кислорода и водорода межзонных переходов дает вклад в СХПЭЭ-спектры в диапазоне, схожем с диапазоном, в котором лежит пик, отвечающий $1s \rightarrow \pi^*$ переходу [79]. Для образцов, содержащих sp -углерод, интерпретация спектров края полосы поглощения углерода представляется более проблематичной в силу того, что sp -гибридизованные атомы углерода содержат 2 π -электрона, а литературные данные говорят как о схожем положении « sp -углеродного» $1s \rightarrow \pi^*$ -пика [80], так и о его смещении в сторону меньших потерь энергии по сравнению с « sp^2 -углеродным» $1s \rightarrow \pi^*$ -переходом [81].

2.2.2. СЭМ

СЭМ образцов исследовалась с помощью комплекса Quanta 3D FEG. Энергия пучка электронов составляла 15 кэВ. В ходе анализа методом СЭМ электронный пучок сканирует поверхность образца, что приводит к ряду различных процессов в исследуемом материале: упругому однократному и многократному рассеянию первичных электронов, а также неупругому рассеянию первичных электронов, в результате которого возбуждаются Оже-процессы и формируется каскад вторичных электронов [82]. Каждый из данных процессов имеет свой характерный временной и пространственный масштаб, а также позволяет получать информацию о различных характеристиках образца. Вторичные электроны имеют небольшую глубину свободного пробега, а величина их выхода чувствительна к углу столкновения

электронного пучка и поверхности образца, то есть к топографическим особенностям материала. Вследствие этого для анализа морфологии в данной работе применялся режим детектирования вторичных электронов. К недостаткам метода СЭМ относится появление визуальных артефактов, связанных с зарядкой, на слабо проводящих образцах, а также деградация биологических образцов [83]. Влияние данных процессов можно уменьшить с помощью нанесения тонкого золотого или серебряного слоя на поверхность образцов, однако данный способ подготовки может оказывать влияние на структуру изучаемого материала [84].

2.2.3 КР-спектроскопия

Исследования методом КР-спектроскопии в настоящей работе были проведены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon HR 800. Для возбуждения был использован гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью 1 мВт.

Метод КР-спектроскопии основан на явлении неупругого (комбинационного, рамановского) рассеяния света. При взаимодействии с веществом фотоны могут изменить свою частоту, возбудив или поглотив колебание кристаллической решетки или переведя состояние молекулы, функциональной группы на более высокий или более низкий колебательный или вращательный уровень. Излучение, рассеянное с частотой, меньшей, чем у падающего света, называется стоксовым излучением, а излучение с большей частотой называется антистоксовым (см. рис. 13). Вследствие данных механизмов в спектральной окрестности линии, отвечающей упругому рэлеевскому рассеянию, появляются стоксовы и антистоксовы компоненты, менее интенсивные по сравнению с линией неупругого рассеяния. Поскольку при комнатной температуре большая часть молекул находится в основном колебательном состоянии, большей интенсивностью будут обладать стоксовы линии, потерявшие энергию за счёт взаимодействия с атомами, находившимися до взаимодействия в основном состоянии [85].

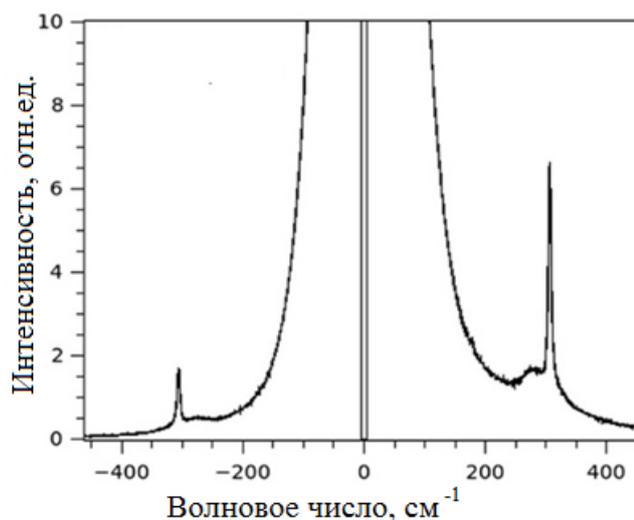


Рис. 13. Линии стоксовского (в левой области), релеевского (посередине) и анти-стоксовского (в правой области) рассеяния BaTiO₃. Адаптировано из работы [66].

КР-спектры углеродных структур, как правило, измеряются в диапазоне 1000–2500 см⁻¹. Данный диапазон характерен для продольных колебаний С–С (1100–1350 см⁻¹), С=С (1400–1600 см⁻¹) и С≡С-связей (1800–2200 см⁻¹) [11]. При этом структурные свойства материала влияют не только на положение, но и на ширину и интенсивность линий. Так, КР-линия, отвечающая возбуждению колебаний, характерных для алмаза, лежит на 1320–1332 см⁻¹, при этом ее положение зависит от размера частицы [86,87]. В свою очередь, в КР-спектре полииновой Н–(–С≡С–)_n–Н структуры линия, отвечающая колебаниям одинарных связей, имеет положение 1050 см⁻¹ [88]. В том же спектре, несмотря на сопоставимое число С≡С и С–С-связей в исследуемой структуре, линия на 2175 см⁻¹, соответствующая колебаниям тройных связей, имеет существенно большую интенсивность. Это подтверждает расчеты, показывающие, что углеродные структуры с различной гибридизацией разном имеют разный рамановский отклик [89]. В то же время, КР-отклик наноалмазов размером до ~50 нм на 1-2 порядка меньше отклика sp²-содержащих структур, вследствие чего с помощью КР-спектроскопии не всегда представляется возможным выявить присутствие наноразмерных алмазов в структуре аморфной пленки [90]. Однако низкое сечение КР-взаимодействия фотонов видимого излучения и алмаза – не единственный фактор, затрудняющая анализ спектров структур на основе аморфного углерода: так, в разупорядоченном углероде помимо линий продольных колебаний различных химических связей появляется дополнительная D-линия на ~1350 см⁻¹, связанная с колебанием sp²-кластеров, в то время как в G-линию (1450–1600 см⁻¹) таких структур могут давать вклад колебания С(sp²)-атома, связанного с алмазным кластером (~1470

см⁻¹), C(sp³)-атома, связанного с графитовым кластером (~1560 см⁻¹), пяти- и семи-звенных C(sp²)-«колец» (~1490 см⁻¹ и ~1540 см⁻¹), колебаний граней sp²-кластеров (~1620 см⁻¹) [72]. Это позволяет проводить фиттирование КР-спектров аморфных углеродных структур пиками различной формы [91], что может привести к различиям в интерпретации схожих спектров. В то же время, несмотря на приведенные особенности, КР-спектроскопия является одним из широко применяющихся методов качественного анализа углеродных структур, позволяющего судить о присутствии в материале различных фаз на основе sp²-гибридизации [10] и характеристиках sp- и sp²-углеродных цепочек [92,93].

2.2.4. РФЭС

Данные РФЭС были получены с помощью электронного спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD. Он представляет собой трехкамерный сверхвысоковакуумный комплекс, включающий аналитическую камеру, камеру подготовки образцов и камеру быстрого ввода образцов. Рентгеновское излучение в данном спектрометре обеспечивается источником с магниевым анодом, энергия дублета Al K_{α12} составляет 1486.6 эВ. Мощность излучения составляет 150 Вт. Перед анализом проводится калибровка спектров на линии эталонных образцов Au4f_{7/2} (83.96 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.62 эВ). Спектр фотоэлектронов анализируется при помощи анализатора со сферическим зеркалом. Ось анализатора располагается по нормали к поверхности образца. Угол между осями анализатора и источника рентгеновского излучения составляет 60°. Измерения проводятся при давлении, не превышающем 4·10⁻⁹ Торр. Анализируемая в ходе одного измерения площадь составляет приблизительно 300×700 мкм².

Основой РФЭС является измерение энергетического спектра электронов, выбитых из вещества квантами электромагнитного излучения известной частоты (рис. 14). Электроны возбуждаются с уровней атома, для которых энергия связи электрона меньше энергии налетающего фотона. По разнице величин энергии кванта света $h\nu$ и величины кинетической энергии фотоэлектронов, измеряемой с помощью электронного спектрометра, определяется энергия связи электрона на том или ином уровне атома.

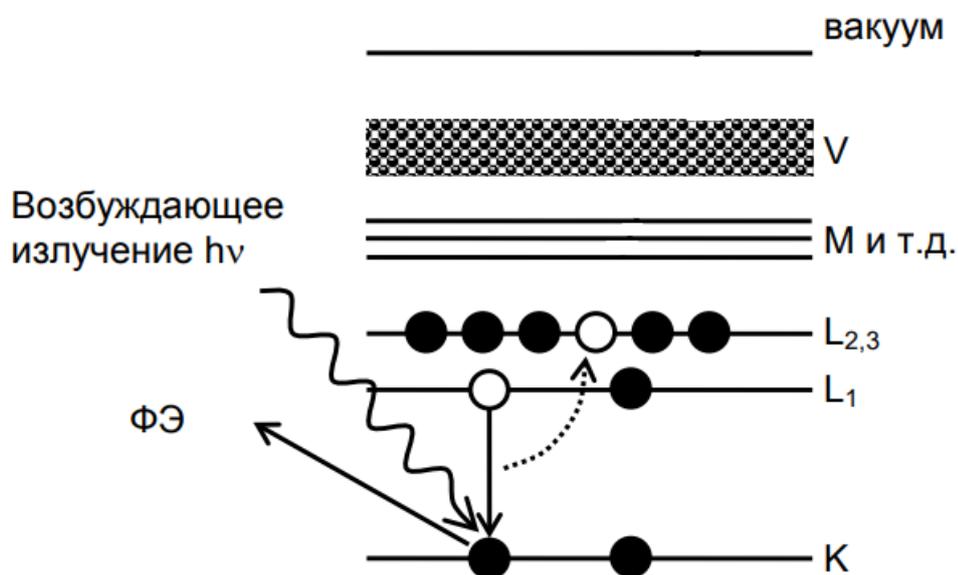


Рис. 14. Схема процесса возбуждения атома под действием первичного рентгеновского излучения, приводящего к образованию фотоэлектрона. Адаптировано из работы [94].

Прежде всего, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия применяется для определения элементного состава образца. Для этого измеряется обзорный спектр (0–1100 эВ), расположение детектируемых пиков соотносится с энергиями основных уровней различных химических элементов, производится вычитание фона. Отношение площадей пиков, нормированное на калибровочные константы, дает информацию об относительном содержании элементов. Для анализа, как правило, выбираются наиболее глубокие уровни, поскольку вероятность фотоэмиссии максимальна при энергии фотонов, близкой к порогу ионизации уровня. Стоит отметить, что при анализе полученных данных необходимо учитывать, что метод РФЭС не позволяет зарегистрировать элементы, сечение взаимодействия которых с рентгеновским излучением мало (водород, гелий). Также в спектр фотоэлектронов могут давать вклад Оже-процессы. Несмотря на данные особенности, РФЭС является одним из самых популярных и востребованных методов анализа поверхности [95].

Помимо химического состава, метод РФЭС позволяет получить информацию и о химических связях атомов. Для этого анализируется РФЭС-спектр высокого разрешения, отвечающий выходу фотоэлектронов с основного уровня выбранного атома. Такие электроны могут обладать различными характерными энергиями в силу того, что энергия электронов, покинувших основные уровни атомов, зависит не

только от рода атомов, но и от характера их химических связей, что выражается в так называемом химическом сдвиге уровня. Данная методика широко используется для анализа углеродных материалов благодаря тому, что спектр $C1s$ -линии позволяет выявить вклад связей $C(sp^3)-C$, $C(sp^2)-C$ и различных кислород-содержащих функциональных групп [96]. В то же время, положения линий $C-C$ и $C-H$, а также $C-O$, $C-N$ и $C-S$ лежат в схожих диапазонах (~ 284 эВ и ~ 286 эВ соответственно) [97,98]. Вследствие этого анализ РФЭС-спектров высокого разрешения не представляется возможным без учета режимов напыления, данных элементного состава и других методов исследования.

Помимо неоднозначного атрибутирования линий, при интерпретации спектров стоит учитывать аспект глубины анализа. Так, хотя «глубина информации», то есть область, из которой выходит 99% анализируемых электронов $C1s$ -линии, возбуждаемой излучением линии $Al K_{\alpha}$, составляет ~ 10 нм, длина свободного пробега фотоэлектронов составляет лишь ~ 2 нм [99]. Таким образом, РФЭС-сигнал в большой степени обусловлен выходом электронов из верхних слоев материала. В то же время, для структур, синтезированных при конденсации ионов углерода энергией 50–100 эВ, имеет место формирование насыщенного sp^2 -углеродом поверхностного слоя глубиной 1–2 нм [100], а также окисидирование поверхности [101]. Помимо этого, отдельного рассмотрения при анализе РФЭС может требовать вопрос учета влияния слоя поверхностного углеводородного загрязнения [102]. Таким образом, для структур, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения, поверхностная чувствительность метода РФЭС представляет, с одной стороны, преимущество, обусловленное возможностью анализа приповерхностных слоев, чья структура отлична от структуры объема материала; с другой стороны, требует отдельного анализа вопрос, можно ли распространить на объем материала выводы, сделанные при анализе РФЭС.

Рассмотренные аспекты различных методик структурной аттестации позволяют заключить, что для анализа структур на основе аморфного углерода необходимо использовать комплекс аналитических методов, позволяющих получать информацию о микроструктуре материала (ПЭМ, СЭМ), соотношении sp^2/sp^3 -углерода в объеме (СХПЭЭ), фазовом составе (электронная дифракция, КР-спектроскопия), характеристиках поверхностного слоя (РФЭС). В то же время большая часть рассмотренных методик позволяет получить лишь качественные данные о структуре материала, а также может быть нечувствительна к одной или нескольким компонентам образцов. Так, сигнал электронной дифракции графита становится различим лишь для кластеров, количество атомов в которых превышает 30 [103], а КР-спектроскопия, как уже отмечалось, нечувствительна к наноалмазной фазе [90].

Вследствие этого выбор методик, используемых для аттестации конкретной серии образцов, должен, прежде всего, обеспечивать комплексный характер анализа. Помимо этого, он должен позволить проанализировать предполагаемые аспекты структурной модификации, обеспечиваемые выбранными параметрами осаждения.

2.3. Методики исследования функциональных и электрофизических свойств образцов

Перечисленные в разделе 2.2 методики аттестации позволяют исследовать влияние параметров осаждения на структурные и фазовые характеристики исследуемых материалов. Данный анализ, в свою очередь, является основополагающим для реализации практического аспекта работы – изучения возможности управления электрофизическими, оптическими, биомедицинскими свойствами углеродных материалов, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения, а также описания процессов, оказывающих влияние на данные характеристики покрытий.

2.3.1. Электрофизические свойства

Удельное электрическое сопротивление образцов, рассмотренных в Главах 3 и 4, исследовалось четырехзондовым методом. Измерения были проведены с помощью системы Jandel RMS-EL-Z. Для содержащих азот покрытий, рассмотренных в Главе 4, исследовались температурные зависимости сопротивления. Охлаждение образцов, необходимое для измерения температурных зависимостей, было осуществлено при помощи напуска жидкого азота в систему теплоотвода, интегрированную в предметный столик, на котором размещались образцы в процессе измерения.

2.3.2. Оптические свойства

В Главе 5 исследована возможность управления структурой и оптическими свойствами углерод-серебряных композитов. Для образцов, рассмотренных в Главе 5, спектры оптического УФ-видимого поглощения образцов измерялось при нормальном падении светового потока от ксеноновой лампы с помощью спектрофотометра на базе монохроматора МДР-41. Для измерения спектров УФ-видимого поглощения в диапазоне 300–800 нм использовалась дифракционная

решетка с 1500 штрихов/мм. Схема установки для измерения и оцифровки спектров представлена на рис. 15.

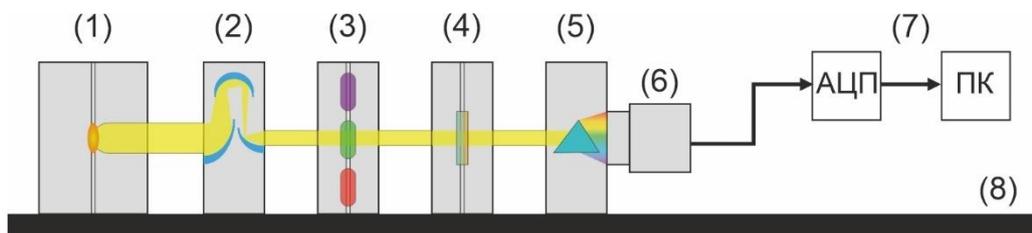


Рис. 15. Схема установки для измерения и оцифровки спектров УФ-видимого поглощения. (1) Ксеноновая лампа. (2) Система зеркал для коллимации потока. (3) Система автоматической калибровки светофильтров. (4) Кювета для закрепления образцов. (5) Монохроматор. (6) Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). (7) Блок оцифровки: выход с ФЭУ на аналого-цифровой преобразователь, подключенный к персональному компьютеру.

2.3.3. Биомедицинские свойства: оценка цитотоксичности

Для образцов, рассмотренных в Главе 6, оценки цитотоксичности образцов были проведены в соответствии с ISO 10993-5. Использовался метод прямого контакта. Исследования проводились в АНО «ИМБИИТ».

Инкубация клеток фибробластов мыши клеточной линии L929 проводилась в питательной среде “Dulbecco's Modified Eagle Medium: Nutrient Mixture F-12” (DMEM/F-12) (Панэко, Россия), содержащей 10% фетальной телячьей сыворотки, антибиотик и антимикотик Anti-Anti (Gibco, Life Technologies, США), 2 ммоль/л L-глутамина (Панэко, Россия), 1 ммоль/л буферного раствора (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтаносульфоновая кислота, Панэко, Россия) в ячейках планшетов CELLSTAR Greiner Bio-One из полистирола. Инкубированные фибробласты отделялись от поверхности планшетов с помощью с помощью диссоциирующего реагента TrypLE Express Enzyme (Gibco, Life Technologies, Соединенное Королевство). Раствор, использовавшийся для основной части эксперимента, готовился путем разбавления инкубированных клеток физиологическим раствором до концентрации $(3-5) \cdot 10^5$ клеток/мл. Число клеток оценивалось при помощи камеры Горяева (МиниМед, Россия). После инкубации раствор ресуспендировался.

Эксперимент был поставлен следующим образом: клетки фибробластов мыши клеточной линии L929 были инкубированы в планшетах CELLSTAR Greiner Bio-One в течение 24 ± 2 часов в атмосфере, содержащей 5 ± 1 % CO_2 , при относительной влажности 39.6–40.2%, до тех пор, пока не было сформировано 80 ± 10 % клеточного

монослоя. После 24 ± 2 часов инкубации во влажной атмосфере образцы вынимались из ячеек, после чего ячейки промывались фосфатно-солевым буфером (ФСБ). В ФСБ добавлялся 0.1% красителя на основе трипанового синего для визуализации лизиса клеток и их витального окрашивания. В качестве отрицательного контроля использовалась клеточная культура DMEM/F-12 без добавления телячьей сыворотки. В качестве положительного контроля использовался одноэлементный водный стандарт цинка 10000 мкг/мл, разведенный в соотношении 1/200 в 0.9% растворе NaCl. Морфология клеток и их витальное окрашивание оценивались при помощи инвертированного оптического микроскопа Motic AE-21T. Цитотоксичность измерялась для 4 образцов каждой серии.

2.3.4. Биомедицинские свойства: концентрация адгезированных бактерий

Для образцов, рассмотренных в Главе 6, оценивалась концентрация адгезированных *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*). Исследования проводились ООО «НБТК». Клеточная линия *Staphylococcus aureus* была получена из коллекции тест-штаммов ООО «НБТК». Суспензия *S.aureus* готовилась следующим образом: 1 мл стерильного физиологического раствора помещался на скошенный агар, на котором хранилась бактериальная культура; по 0.1 мл полученного раствора помещалось в селективную питательную среду на основе маннит-солевого агара, изготовленную Государственным Научным Центром Прикладной Микробиологии и Биотехнологии (ФБУН ГНЦ ПМБ), которая находилась в чашках Петри. Данный раствор инкубировался на протяжении 24–72 часов при 37 °С до достижения концентрации *S.aureus* 10^{10} колониеобразующих единиц на миллилитр (КОЕ/мл). Для контроля чистоты препаратов в процессе инкубации подготавливались их мазки, которые окрашивались по Граму и анализировались при помощи микроскопа Микромед-1. Смыв инкубированных препаратов осуществлялся путем добавления 3 мл стерильного физиологического раствора в каждую из чашек Петри. Все смывы в асептических условиях помещались в один контейнер, концентрация микроорганизмов в котором путем последовательных разбавлений стерильным физиологическим раствором доводилась до 10^{10} КОЕ/мл. Получившаяся суспензия инкубировалась в чашках Петри при температуре 37 °С на протяжении 24–72 часов, и впоследствии разбавлялась до концентрации 10^7 КОЕ/мл путем разбавления плотной питательной средой на основе гидролизата рыбной муки (ГРМ № 8), изготовленной ФБУН ГНЦ ПМБ.

В ходе основной части эксперимента осуществлялась инкубация *S.aureus* на изготовленных образцах. Перед проведением эксперимента образцы стерилизовались в 70% растворе этанола и высушивались в асептических условиях. Образцы

инкубировались в полученной суспензии *S.aureus* концентрацией 10^7 КОЕ/мл на протяжении 24 часов при температуре 37 °С. После инкубации образцы были помещены в 5 мл стерильного физиологического раствора. Их промывание, совмещенное с постоянным встряхиванием, необходимым для отделения неадгезированных бактерий, осуществлялось в течение 5 минут. После промывания жидкость с поверхности образцов аккуратно удалялась при помощи стерильных хлопковых тампонов. После этого образцы были помещены в стерильный физиологический раствор и обработаны ультразвуком частотой 35 кГц в течение 600 секунд для того, чтобы отделить адгезированные бактерии. После ультразвуковой обработки раствор высаживался на плотную питательную среду ГРМ № 8. Концентрация колониеобразующих единиц (КОЕ) подсчитывалась после 48 часов инкубации адгезированных бактерий в данной питательной среде при 37 °С. Для фиксации образцов использовался 2% раствор глутарового альдегида. Он приготавливался путем разбавления коммерчески доступного водного 25% раствора глутарового альдегида фосфатным буфером с рН 7.2. Для фиксации полученный 2% раствор и инкубированные образцы помещались в стерильные пробирки, для каждого образца использовалась отдельная пробирка. Фиксация осуществлялась на протяжении 15 минут. После фиксации образцы промывались в чашках Петри при добавлении 10 мл дистиллированной воды. Впоследствии для витального окрашивания был использован 1% водный раствор генцианвиолета, в который образцы помещались на 15 минут. После окрашивания при помощи микроскопа Микромед-1 производился подсчет бактериальных колоний путем обработки полученных изображений при помощи программного обеспечения, разработанного ООО «НБТК».

2.3.5. Биомедицинские свойства: визуализация антибиопленочных свойств

Для образцов, рассмотренных в Главе 6, формирование биопленок *S.aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* (*P.aeruginosa*) оценивалось при помощи СЭМ. Исследования были проведены в ЦИТО им. Приорова. Образцы инкубировались в бактериальной суспензии концентрацией 10^8 КОЕ/мл на протяжении 4 часов. Бактериальная суспензия была приготовлена способом, аналогичным описанному в подразделе 2.3.4. После этого они были тщательно промыты в стерильном физиологическом растворе. В ходе следующего этапа подготовки образцов осуществлялось удаление остаточной жидкости с их поверхности путем их аккуратного промокания стерильной фильтровальной бумагой. После помещения в вакуумную камеру СЭМ Quanta 3D FEG на образцы был нанесен слой золота для увеличения контрастирования получаемых СЭМ-изображений.

Глава 3. Покрытия, синтезированные в содержащей метан атмосфере

Основные экспериментальные результаты, описываемые в данной главе, представлены в работах [1А,3А,20А] из списка публикаций по теме диссертации.

3.1. Постановка задачи

Сочетание плазменной и химической модификации поверхности находит свое применение в ряде методов осаждения покрытий. В их число входит плазменно-ассистированное химическое газофазное осаждение, реактивное распыление, усиленное плазмой атомно-слоевое осаждение, плазменно-ассистированное реактивное испарение, плазменно-ассистированная молекулярно-лучевая эпитаксия. Роль плазмохимических процессов в приведенных методиках состоит не только в том, чтобы активировать разложение реактивных газов на подложке, но и в модификации кинетики процессов, связанных с осаждением и ростом пленок [104]. На практике использование плазменно-ассистированных методик газофазного осаждения позволяет оказывать влияние на ряд процессов, происходящих на поверхности растущих пленок. Например, оно может инициировать химические реакции и усиливать подвижность конденсирующихся на подложку частиц и зародышей. Проявление этих эффектов может использоваться, в частности, как для изготовления композитных структур, структура которых определяется концентрацией газов в камере [105], так и для эпитаксиального синтеза ориентированных структур [106].

В последние годы был опубликован ряд работ, посвященных исследованию структуры покрытий, изготовленных путем реактивного магнетронного распыления графитовых мишеней в атмосфере смеси Ar/CH_4 [107–109]. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь между параметрами осаждения и морфологией, структурой, фазовым составом, электросопротивлением покрытий. Было показано, что изменение концентрации метана позволяет изменять характеристики пленок в широком диапазоне. Вследствие этого представляется актуальной задачей исследовать влияние на углеродные структуры диссоциации метана и в процессе импульсно-плазменного осаждения.

В качестве атмосферы рабочей камеры, которая была использована при синтезе покрытий, описанных в данной главе, также была выбрана смесь метана и аргона. Целью эксперимента, описанного в настоящей главе, было описание влияния диссоциации метана на поверхности растущей пленки, усиленного плазмой импульсно-плазменного разряда, на структуру и свойства покрытий. Поставленная задача состояла в синтезе и исследовании структурных и электрофизических свойств покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения при различных парциальных давлениях газов.

3.2. Изготовление и исследование образцов

Образцы изготавливались методом импульсно-плазменного распыления графитового катода в среде смеси газов Ar и CH₄. Вакуумная камера была предварительно откачана до давления 10⁻⁴ Торр. Перед началом процесса напыления в течение 5 минут осуществлялась очистка подложек путем травления ионами Ar с энергией 1 кэВ. Напыление осуществлялось при рабочем давлении в камере 10⁻³ Торр в течение 5 минут. Относительная концентрация метана в смеси газов для разных образцов варьировалась от 0 до 52%. Мощность разряда составляла 1 кВт.

Структура и фазовый состав образцов исследовались методами ПЭМ, электронной дифракции и КР-спектроскопии. Описание установок и режима работы ПЭМ и КР-спектрометра описано в подразделах 2.2.1. и 2.2.3. представлено. Методика измерения удельного электросопротивления образцов описана в подразделе 2.3.1.

3.3. Структурные свойства покрытий

3.3.1. ПЭМ и электронная дифракция

По данным ПЭМ, толщина пленок, полученных при различной концентрации метана, примерно одинакова и составляет 30 нм.

На рис. 16 показаны дифракционные картины, соответствующие образцам, нанесенных в атмосфере чистого аргона (а) и при наибольшем парциальном давлении метана (б). Картины дифракции образцов, полученных при концентрации метана 6% и 33%, схожи с представленной на рис. 18(б).

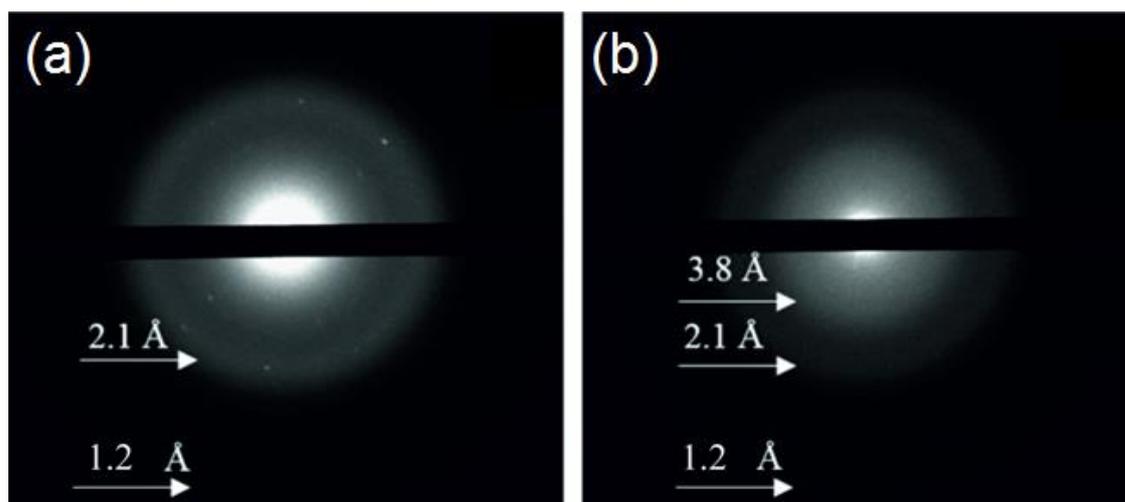


Рис. 16. Дифракционная картина образцов, полученных в смеси газов аргона и метана (а) – 0% CH₄, (б) – 52% CH₄).

На дифракционных картинах всех образцов присутствуют широкие гало, отвечающие межплоскостным расстояниям 2.1 Å и 1.2 Å. В то же время, на дифрактограмме образца, изготовленного в атмосфере аргона, не наблюдаются гало в окрестности 3.4 Å, соответствующего межплоскостному расстоянию графита. Такой набор линий характерен для аморфных углеродных материалов с преобладающей долей sp^3 -гибридизованных атомов углерода в их структуре [110]. Таким образом, пленки, изготовленные в атмосфере аргона, имеют структуру тетраэдрического аморфного углерода (ta-C).

Для покрытий, изготовленных в содержащей метан атмосфере, на дифракционных картинах наблюдается появление широкого гало. Это свидетельствует о появлении в структуре разупорядоченных включений с большими, чем у графита, межплоскостными расстояниями (3.8 Å). Из литературных данных известно, что схожие межплоскостные расстояния свойственны цепочечным углеродным структурам. Характерное расстояние между цепочками для молекул линейно-цепочечного углерода, согласно экспериментальным данным [111], варьируется от 4 до 5 Å.

На рис. 19 представлены ПЭМ-изображения текстуры образцов. Пленка, полученная в атмосфере аргона, однородна (рис. 17(a)). Пленки, изображенные на рис. 17(b–d), содержат включения. Характерный размер данных кластеров составляет 2–4 нм. При низкой концентрации метана среднее расстояние между ними составляет 6–10 нм (рис. 1(b)). С увеличением доли метана в рабочем объеме концентрация включений существенно возрастает. При максимальном значении концентрации 52% размер кластеров увеличивается до 10–15 нм (рис. 17(d)).

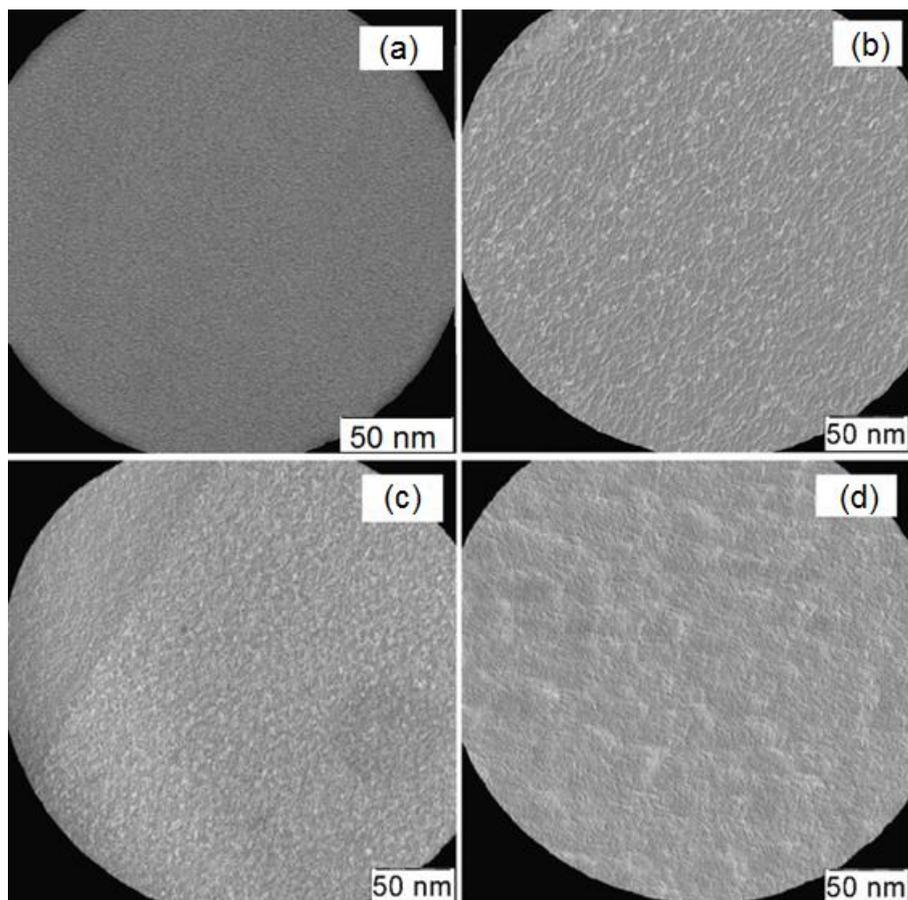


Рис. 17. Текстура образцов, напыленных при различной концентрации метана (А – 0%, В – 6%, С – 33%, D – 52%).

3.3.2. КР-спектроскопия

На рис. 18 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных при различных концентрациях метана в атмосфере рабочей камеры. В спектрах пленок, нанесенных в атмосфере Ar без добавления CH_4 (рис.3 – 0 %), наблюдается пик, максимум которого соответствует волновому числу 1520 см^{-1} . Форма и положение данного пика характерны для ta-C -структур [112]. Высокое содержание sp^3 -связей в субструктуре, характеризующейся данным пиком, соотносится с данными электронной дифракции, рассмотренными в подразделе 3.3.1. Добавление метана приводит к росту интенсивности широкой линии, проявляющейся в диапазоне $2040\text{--}3150 \text{ см}^{-1}$, при этом форма основной линии с максимумом, лежащим на 1520 см^{-1} , остается практически неизменной.

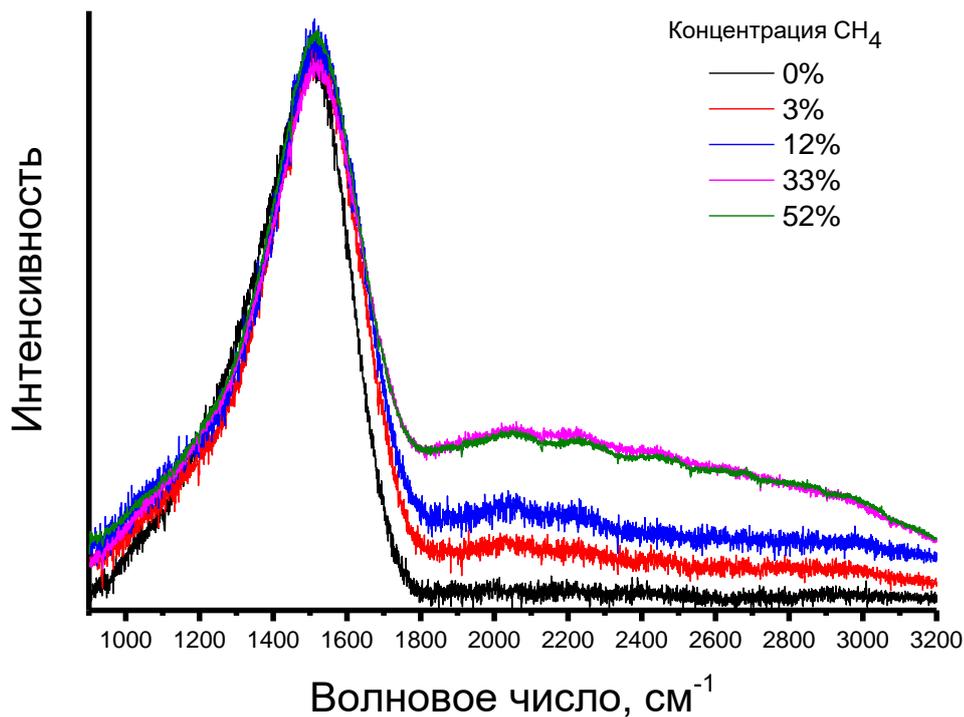


Рис. 18. КР-спектры образцов, напыленных при различной относительной концентрации метана в рабочей камере.

В КР-спектре образца, полученного при наибольшей концентрации метана, наиболее ярко проявляется серия линий в диапазоне 2040–3150 см⁻¹. На рис. 19 представлено разложение данного спектра на гауссовы составляющие. Пики, максимумы которых расположены в окрестности 1310 см⁻¹ (D-линия) и 1520 см⁻¹ (G-линия), характерны для большинства углеродных структур. D-линия отвечает дыхательной моде графитовых и бензольных гексагонов, а G-линия – валентным колебаниям двойных связей [113]. В то же время, для аморфного углерода данные линии являются суперпозицией нескольких мод колебаний, отвечающих различным видам структурных единиц [72], вследствие чего вариация положения, формы и интенсивности данных линий позволяет лишь качественно судить об изменениях в структуре.

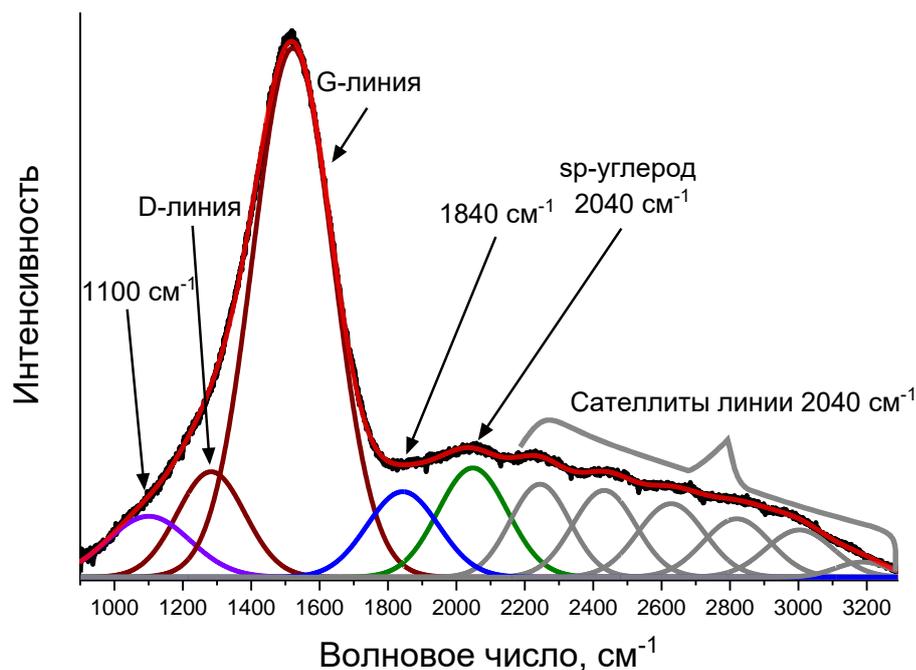


Рис. 19. Разложение КР-спектра образца, напыленного при относительной концентрации метана 52%.

Линии 1100 см^{-1} и 2040 см^{-1} соответствуют наличию в исследуемых пленках углеродных цепочек, содержащих sp -гибридизованные атомы [88]. Линия 1840 см^{-1} отвечает изогнутым и разупорядоченным sp -гибридизованным цепочкам [98]. Стоит отметить, что для структур, представляющих собой «атомные проволоки» углерода с преимущественной sp -гибридизацией, пики, лежащие в диапазоне $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, имеют меньшую интенсивность по сравнению с линиями, лежащей в окрестности $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ [114]. При этом пики, лежащие в диапазоне $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, могут быть атрибутированы не только $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, но и $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, а также $\text{C}-\text{H}$ -связям, характерным для цепочечных полимеров [98,114].

Таким образом, полученные данные позволяют сделать заключение о том, что добавление метана в процесс осаждения приводит к формированию в пленках цепочечной субструктуры, содержащей sp -связи. В то же время синтез упорядоченных кристаллитов с sp -гибридизацией (карбина) при диссоциации метана в процессе осаждения не происходит. Это отличает рассматриваемый результат от полученных ранее данных, свидетельствующих о формировании карбина в скрещенных потоках импульсно-плазменного осаждения и ионной стимуляции [115].

Постоянство положения и относительных интенсивностей D- и G-линий при различных концентрациях метана свидетельствует о неизменности структуры аморфной sp^2/sp^3 -гибридизованной компоненты пленки. Из представленных данных

можно сделать вывод о том, что рост линии, лежащей в окрестности 2040 см^{-1} , при увеличении концентрации CH_4 в камере свидетельствует об увеличении доли включений, содержащих sp-связи, в ta-C-матрице. По-видимому, аморфная матрица инкапсулирует sp-гибридизованные фрагменты, что увеличивает стабильность цепочек, подверженных структурной перестройке при взаимодействии с атмосферой [9].

Полученные данные хорошо коррелируют с результатами ПЭМ и электронной дифракции, которые свидетельствуют о появлении фазы с большими межплоскостными расстояниями, возрастании концентрации и росту размеров наноразмерных включений при увеличении доли метана. Таким образом, плазменно-ассистированная диссоциация метана в ходе импульсно-плазменного осаждения приводит к появлению в структуре пленки включений, имеющих структуру на основе sp-гибридизованных цепочек.

Особенностью КР-спектров образцов, полученных при добавлении в атмосферу рабочей камеры метана, является серия квазипериодичных линий, лежащих в диапазоне $2040\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Согласно нашим предположениям, данные линии можно интерпретировать как многофононные реплики линии 2040 см^{-1} . Явление многофононных реплик наблюдается в спектрах люминесценции [116], зависимости фототока от энергии возбуждающего фотона [117], в КР-спектрах и инфракрасных спектрах различных структур [118,119]. Сателлиты основной линии могут проявляться в спектрах, когда фотон, соответствующий данной линии, затрачивает энергию на возбуждение одного или нескольких фононов. Вследствие этого энергетическое положение линий-реплик отстоит от основной линии на величину, кратную энергии фонона. В пользу того, что проявление сателлитов связано с явлением многофонного рассеяния, свидетельствуют данные работы [12], в которой КР-линии аморфной углеродной структуры, наблюдаемые в схожем диапазоне, также были атрибутированы многофононным репликам. Однако подобные квазипериодические особенности в спектрах могут быть связаны и с интерференцией света в тонкопленочных структурах.

По КР-спектрам можно видеть, что с ростом концентрации метана соотношение интенсивности линии 2040 см^{-1} к линии 1520 см^{-1} изменяется. На рис. 20 представлена зависимость отношения интенсивности максимума, связанного с углеродными цепочками с sp-гибридизацией (2040 см^{-1}), к пику, соответствующему наличию двойных связей в структуре (G-линия), от концентрации метана в рабочей атмосфере вакуумной камеры. С увеличением концентрации метана данное соотношение растет, что свидетельствует об увеличении доли sp-гибридизованного углерода в структуре.

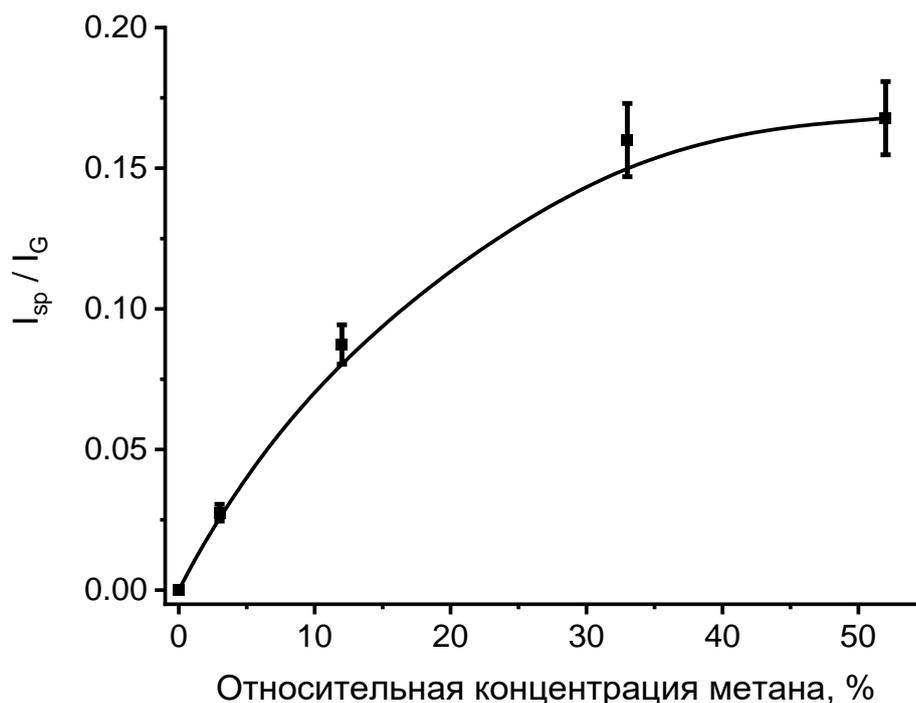


Рис. 20. Зависимость соотношения интенсивностей линии с максимумом 2040 см^{-1} и G-линии от концентрации метана в камере.

Механизм диссоциации метана в плазме, являющийся основой формирования фазы на основе sp-углерода, был рассмотрен в работах [120,121]. В данных работах показано, что формирование sp-углерода при разложении метана имеет место в присутствии осмия, железа, никеля и кобальта. Таким образом, на процесс формирования sp-цепочек в плазме может оказывать влияние взаимодействие плазмы с поверхностью металлических частей рабочей камеры, однако этот вопрос является предметом дальнейших исследований.

3.4. Электрофизические свойства покрытий

Зависимость удельной электропроводности исследуемых образцов от концентрации метана представлена на рис. 21. Как видно из графика, при введении метана удельное сопротивление пленок возрастает на несколько порядков, причем данная зависимость хорошо коррелирует с описанной выше зависимостью отношения интенсивностей I_{sp}/I_G от концентрации метана в рабочем объеме, что свидетельствует об определяющем вкладе sp-гибридизованного углерода в электропроводность всей структуры. Это также согласуется с высокими значениями удельного сопротивления, характерными для материалов на основе sp-углерода [122].

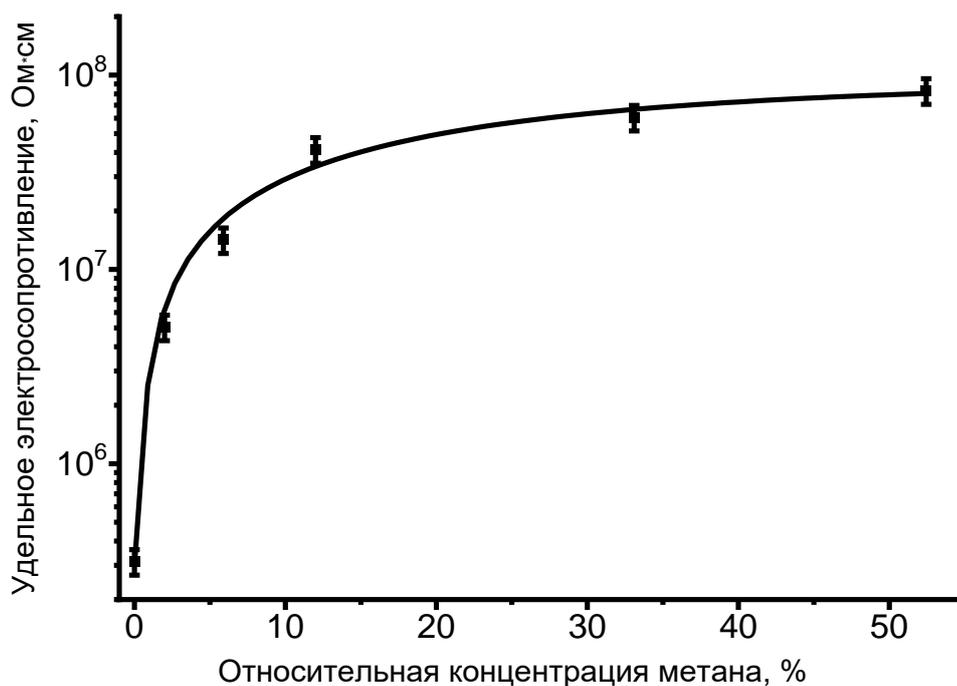


Рис. 21. Зависимость удельного электросопротивления покрытий от относительной концентрации метана в камере.

Влияние sp -компоненты на электрофизические свойства структур и на их КР-спектры ранее было описано для аморфных пленок, состоящих из sp - и sp^2 -фаз. Так, в работе [123] показано, что увеличение температуры подложки приводит к уменьшению sp -фазы в структуре пленок и увеличению их проводимости. В свою очередь, для ta -C-покрытий, осаждаемых в среде метана и аргона при помощи магнетронного распыления графитовой мишени, было описано увеличение доли sp^3 -гибридизованных атомов по отношению к sp^2 -гибридизованным при увеличении концентрации метана [124]. Также было установлено, что рост концентрации метана привел к росту удельного электросопротивления пленок.

Данные, приведенные в настоящей главе, существенно отличны от выводов работ [123,124]. Рассмотренные результаты позволяют утверждать, что при импульсно-плазменном распылении графита в атмосфере метана и аргона происходит увеличение доли sp -гибридизованных атомов в общей аморфной матрице углеродной пленки. При этом, согласно данным ПЭМ, доля sp -углерода возрастает за счет образования sp -содержащих кластеров в ta -C-матрице, что приводит к увеличению электросопротивления структуры. Рис. 22 показывает корреляцию роста интенсивности линии 2040 см^{-1} и удельного электросопротивления.

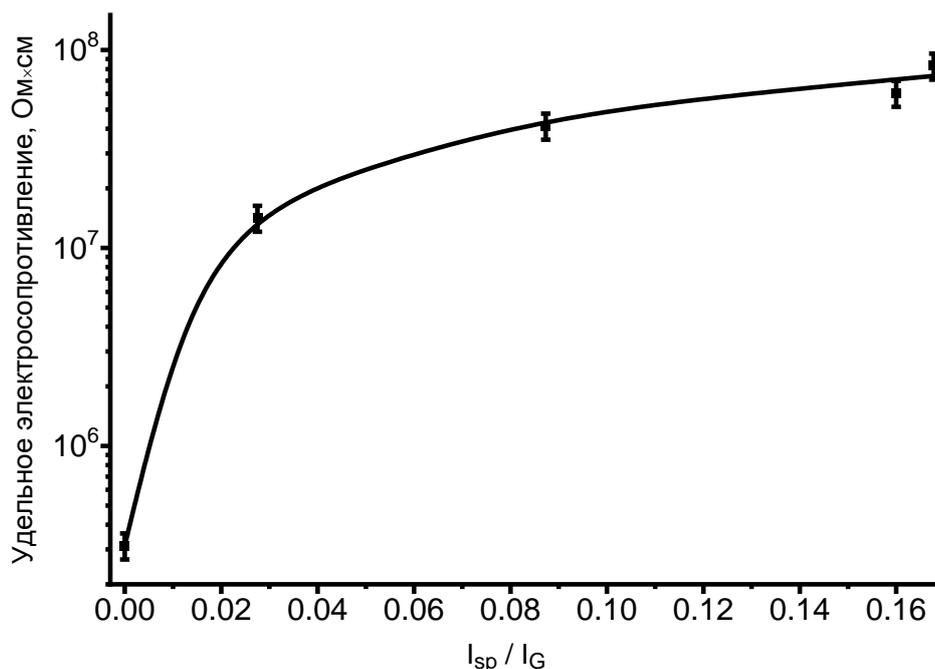


Рис. 22. Зависимость удельного электросопротивления образцов от соотношения линии 2040 см^{-1} и G-линии КР-спектра.

Таким образом, диссоциация метана на поверхности образца под действием импульсного разряда приводит к формированию sp-содержащей фазы в структуре углеродных пленок. Фаза на основе углеродных sp-цепочек представляет собой кластеры, инкапсулированные в матрицу тетраэдрического аморфного углерода. Их размер, а также доля sp-гибридизованных атомов углерода, возрастает при увеличении концентрации метана в атмосфере рабочей камеры. Изменение доли sp-фазы позволяет управлять удельным электросопротивлением покрытий: увеличение цепочечной фазы приводит к увеличению сопротивления на 2 порядка, с $\sim 10^6$ Ом·см до $\sim 10^8$ Ом·см.

3.5. Выводы к Главе 3

В Главе 3 рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных путем импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана. При помощи ПЭМ и электронной дифракции показано, что диссоциация метана в процессе роста пленки приводит к формированию в углеродной $ta\text{-}C$ структуре включений размером несколько нанометров с межплоскостным расстоянием порядка 3.8 \AA . По данным КР-спектроскопии 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 многофононных 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.

Глава 4. Покрытия, синтезированные в условиях стимуляции ионами азота

Основные экспериментальные результаты, описываемые в данной главе, представлены в работах [2A,4A,5A,19A,21A] из списка публикаций по теме диссертации.

4.1. Постановка задачи

В Главе 3 была показана возможность контролируемого увеличения удельного электросопротивления углеродных ta-C покрытий путем инициации формирования в их структуре фазы на основе sp-цепочек. Управление сопротивлением материалов необходимо для создания элементной базы электроники на основе углерода. Для этой задачи также необходимо исследование методик, которые позволяют уменьшать электросопротивление структуры. Наиболее распространенным из них является допирование покрытий примесными атомами. В качестве примеси, допирующей углеродные материалы, часто используется азот [125]. Допирование фосфором или бором также может оказывать влияние на электрофизические свойства покрытий, однако эти вещества менее доступны с коммерческой точки зрения. Помимо этого, фосфор является токсичным для организма человека, что определяет использование азота как основного вещества, используемого в качестве «легирующей» примеси.

В то же время, анализ соединений, которые образует азот при взаимодействии с углеродным материалом, показывает, что влияние азота на структуру не сводится лишь к ее «легированию», то есть к индуцированному примесями созданию дополнительных свободных носителей заряда [126]. Роль азота в формировании структуры аморфных углеродных пленок была подробно исследована для покрытий, получаемых при помощи CVD-осаждения в атмосфере смеси азота и реактивных газов. Данный метод осаждения может быть реализован в различных режимах, например, при разложении смеси C_6H_6/N_2 в высокочастотном разряде [127], при осаждении смеси $Ar/CH_4/N_2$ [128], при диссоциации смеси CH_4/N_2 , усиленной плазмой электрон-циклотронного резонанса [129]. В данных работах, посвященным CVD-синтезу, показано, что в зависимости от условий осаждения встраивание азота может приводить к формированию различных химических связей, и, соответственно, к существенным изменениям электрофизических и механических свойств получаемых пленок [128].

В свою очередь, для PVD-методик, к которым относится и исследуемый метод импульсно-плазменного напыления, в процессе осаждения, как правило, не осуществляется нагрев подложкодержателя. Это позволяет осуществлять напыление на тканевые и полимерные подложки, что является важным прикладным аспектом. В то же время низкая температура подложки замедляет скорость реакций между газом и поверхностью растущей пленки. Вследствие этого для PVD-осаждения азотированных покрытий необходимо применение дополнительных способов, которые позволили бы

усилить взаимодействие азота с осаждаемым материалом. Для структур на основе аморфного углерода представляет интерес исследование методов ионной стимуляции или ионного ассистирования – облучения растущей пленки ионами азота в процессе осаждения. Известно, что ионное ассистирование может способствовать улучшению ряда свойств покрытий, важных для практических приложений, например, их прочности и прозрачности [130,131]. Стоит отметить, что в зависимости от концентрации азота и типа образуемых им соединений, он может как допировать материал, образуя двойные и тройные связи, так и формировать новую субструктуру вида C_xN_y , обладающую высоким электросопротивлением. Все перечисленные процессы могут наблюдаться при вариации параметров осаждения даже в рамках одной технологии [128], что подразумевает необходимость тщательной структурной аттестации образцов для описания экспериментальных результатов.

Целью исследований, описанных в настоящей главе, был подбор параметров импульсно-плазменного осаждения покрытий в содержащей азот атмосфере, который позволил бы осуществлять контролируемое уменьшение электросопротивления пленок на основе аморфного углерода. Вследствие этого задачей работы явилось изготовление покрытий методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси аргона и азота при различных энергиях стимуляции, а также описание влияния ионной стимуляции на структуру и электрофизические свойства углеродных пленок.

4.2. Изготовление и исследование образцов

Исследуемые образцы изготавливались методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного распыления графита. Вакуумная камера была предварительно откачана до давления 10^{-4} Торр. Перед началом процесса напыления в течение 5 минут осуществлялась очистка подложек путем травления ионами Ar с энергией 1 кэВ. Напыление осуществлялось в атмосфере смеси аргона и азота при давлении 10^{-3} Торр в течение 5 минут. Относительная концентрация N_2 в рабочей атмосфере составляла 25%. Мощность разряда импульсно-плазменного источника составляла 1 кВт. В ходе процесса напыления осуществлялась стимуляция роста пленок ионами азота и аргона различных энергий (от 200 до 700 эВ) и фиксированном токе 20 мА. Образец, изготовленный без ионного ассистирования, обозначен в тексте главы и на рисунках как «0 эВ».

Образцы были исследованы методами ПЭМ, электронной дифракции, СХПЭЭ, РФЭС. Описание установок и режима работы ПЭМ и РФЭС представлено в подразделах 2.2.1. и 2.2.4. соответственно. Методика измерения удельного

электросопротивления образцов и его температурной зависимости описана в подразделе 2.3.1.

4.3. Структурные свойства покрытий

4.3.1. ПЭМ

Изображения структуры пленок, полученные при помощи ПЭМ, приведены на рис. 23. Все образцы, кроме нанесенного без ионной стимуляции, имеют неоднородную текстуру, изменяющуюся в зависимости от параметров стимуляции. В работах [132,133] показано, что причиной формирования такой волнообразной текстуры является ионная стимуляция или облучение ионным пучком, который направлен под углом к поверхности пленки.

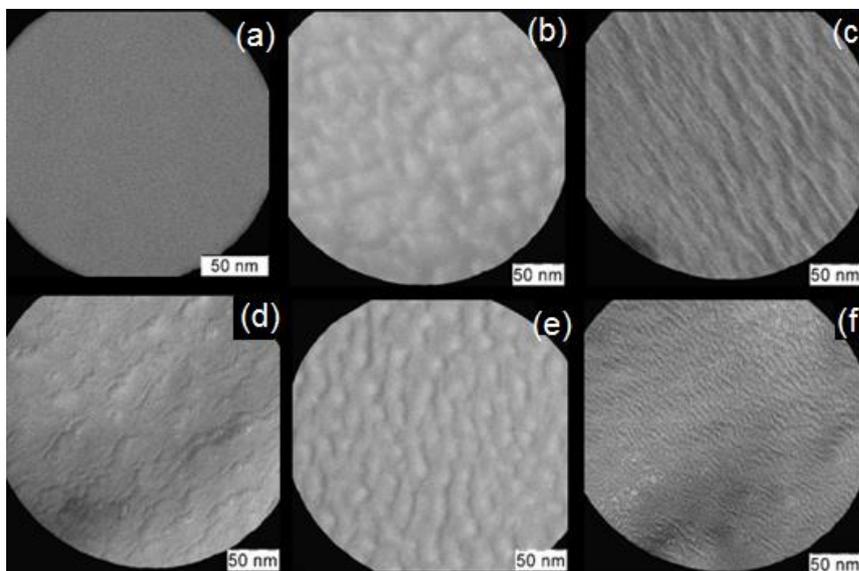


Рис. 23. Текстура образцов в зависимости от энергии стимуляции (0 эВ – (a), 200 эВ – (b), 300 эВ – (c), 400 эВ – (d), 600 эВ – (e), 800 эВ – (f)).

Таким образом, налетающие ионы азота и аргона взаимодействуют с растущей пленкой, приводя к ее структурной перестройке. Литературные данные позволяют проанализировать вид частиц ионизированного азота, что представляет важным для анализа их воздействия на осаждение материалов. В работе [134] показано, что добавление в аргона в плазму азота гораздо более усиливает и диссоциацию молекулярного азота, и его ионизацию, но диссоциация усиливается с увеличением концентрации аргона значительно сильнее. Вследствие этого можно предположить, что в плазме, состоящей преимущественно из ионов аргона, процессы, приводящие к

формированию молекулярного аргона, в частности, трехчастичные реакции $N^+ + N + N \rightarrow N_2^+ + N$, $N^+ + N + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2$ [135], а также взаимодействие метастабильных молекул $N_2^* + N_2^* \rightarrow N_2^+ + N_2 + e^-$ [136] в существенной степени подавлены по сравнению с процессами диссоциации и последующей ионизации азота. В силу этого можно считать, что поток ионов состоит преимущественно из ионизированного атомарного аргона и азота. Также стоит отметить, что энергия диссоциации молекулярных ионов азота составляет 9.8 эВ, вследствие чего при взаимодействии иона с поверхностью молекулярный ион диссоциирует за счет обратного Оже-процесса или при в результате неупругого соударения иона и материала [137].

4.3.2. Электронная дифракция

Дифракционные картины пленок, изготовленных в атмосфере азота, представляют собой набор гало, существенная ширина которых свидетельствует об аморфной структуре материала. На рис. 24 представлены результаты фотометрирования дифрактограмм покрытий. Дифракционная картина образца, напыленного без ионной стимуляции, характерна для аморфных углеродных структур [138–140]. На ней наблюдается два максимума с межплоскостными расстояниями 2.1 Å и 1.2 Å. Как было показано в подразделе 3.3.1, присутствие этих пиков, не сопровождающееся линией 3.4 Å, характерно для структур типа ta-C.

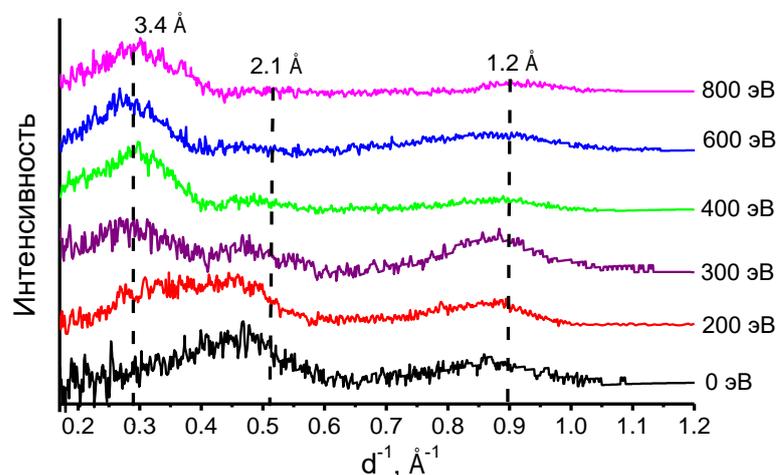


Рис. 24. Результаты фотометрирования дифрактограмм образцов, изготовленных при различных энергиях стимуляции. Энергии стимуляции указаны на подписях к линиям.

При введении ионной стимуляции в процесс напыления на дифракционных картинах образцов появляется дополнительная линия с максимумом на 3.4 Å, положение которой соответствует межплоскостному расстоянию графита [138]. С

ростом энергии ассистирующих ионов происходит увеличение относительной интенсивности данной линии, к интенсивности линии 2.1 Å. Поскольку 3.4 Å – характерное межплоскостное расстояние (002) графита, а 2.1 Å отвечает межплоскостному расстоянию (111) алмаза [141], можно предположить, что изменение дифрактограмм с увеличением энергии стимуляции связано с ростом доли графитовой компоненты в структуре пленки. Таким образом, ионное ассистирование в атмосфере азота приводит к появлению в структуре пленок графитовых нанокластеров. Поскольку данные включения не удается разрешить при помощи ПЭМ, можно предположить, что они имеют субнанометровый размер. Однако электронная дифракция не дает сигнала от кластеров размером порядка нескольких десятков атомов и менее [103], вследствие чего увеличение относительной интенсивности линии, связанной с графитовой компонентой, позволяет лишь приблизительно судить об изменении доли атомов различной гибридизации.

4.3.3. СХПЭЭ

Для более детального анализа изменения структуры образцов были исследованы спектры, отвечающие потерям энергии электронов на возбуждение межзонных переходов с основного 1s-уровня атома углерода. Полученные спектры (рис. 25(a)) имеют два характерных максимума, отвечающих переходу электронов с К-оболочки атома углерода на уровни энергии, соответствующие π^* - и σ^* -подзонам. Согласно [142], π^* -пик можно аппроксимировать гауссовой составляющей, а отношение ее площади к площади «окна», центр которого лежит в максимуме σ^* -пика, пропорционально соотношению π - и σ -связей в структуре. Данное соотношение для исследуемых образцов в зависимости от энергии стимуляции приведено на рис. 25(b).

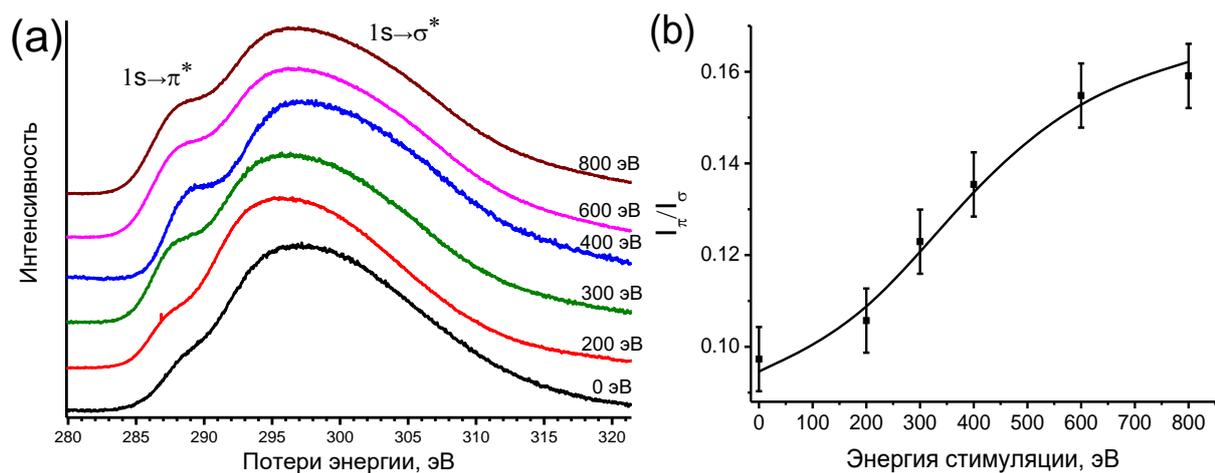


Рис. 25. (а) Спектры характеристических потерь энергии электронов с основного уровня углерода. (а) Зависимость отношения интенсивностей π^* - и σ^* -пиков СХПЭЭ.

Полученные данные показывают, что при увеличении энергии стимуляции имеет место рост интенсивности линии, отвечающей переходу электронов на свободные π -орбитали, по отношению к линии, соответствующей переходу на σ -орбитали атома углерода (см. подраздел 2.2.1). Это свидетельствует о росте графитовой компоненты при увеличении энергии стимулирующих ионов. Представленный результат находится в соответствии с данными электронной дифракции, показывающими рост относительной интенсивности линии, отвечающей межплоскостному расстоянию графита.

4.3.4. РФЭС

В таблице 1 приведен элементный состав исследуемых структур, который был рассчитан при помощи программы CasaXPS на основании обзорных РФЭС-спектров. При его анализе необходимо учитывать существенный вклад примесных элементов, связанный с поверхностной чувствительностью метода. Можно видеть, что при увеличении энергии стимуляции в составе пленок возрастает доля азота. Также можно отметить, что для образцов, изготовленных в условиях ассистирования, доля кислорода в 3–5 раз больше, чем для образцов, напыленных без стимуляции. Присутствие кислорода типично для материалов связано с формированием окисленного поверхностного слоя [143].

Таблица 1. Элементный состав плёнок, нанесённых при различной энергии ионной стимуляции.

Энергия стимуляции	0 эВ	200 эВ	400 эВ	600 эВ
С	93%	79%	82%	65%
N	1%	5%	6%	10%
O	5%	11%	9%	24%
Другие элементы	1%	5%	3%	1%

Высокая поверхностная чувствительность метода и существенное возрастание оксидирования при введении стимуляции в процесс осаждения позволяют предположить, что возрастание доли азота в материале связано не только с его встраиванием в структуру под действием облучения ионным пучком, но и с образованием оборванных связей, которые насыщаются примесными атомами в результате взаимодействия с окружающей атмосферой после напыления. Поскольку кислородсодержащие группы могут проникать через оболочку микроорганизмов и нарушать их жизненный цикл, контролируемое оксидирование покрытий может иметь перспективы для их применения в качестве покрытий медицинских изделий. Вопрос подавления адгезии и пролиферации бактерий при помощи исследуемых покрытий рассматривается в Главе 6.

На рис. 26(a) приведен спектр C1s-линии образца, изготовленного без ионной стимуляции. На рис. 28(b,c) представлены спектры C1s и N1s линий образца, изготовленного при энергии стимуляции 400 эВ. Для других образцов, полученных в условиях ионной стимуляции, формы и положения C1s и N1s-линий отличаются незначительно.

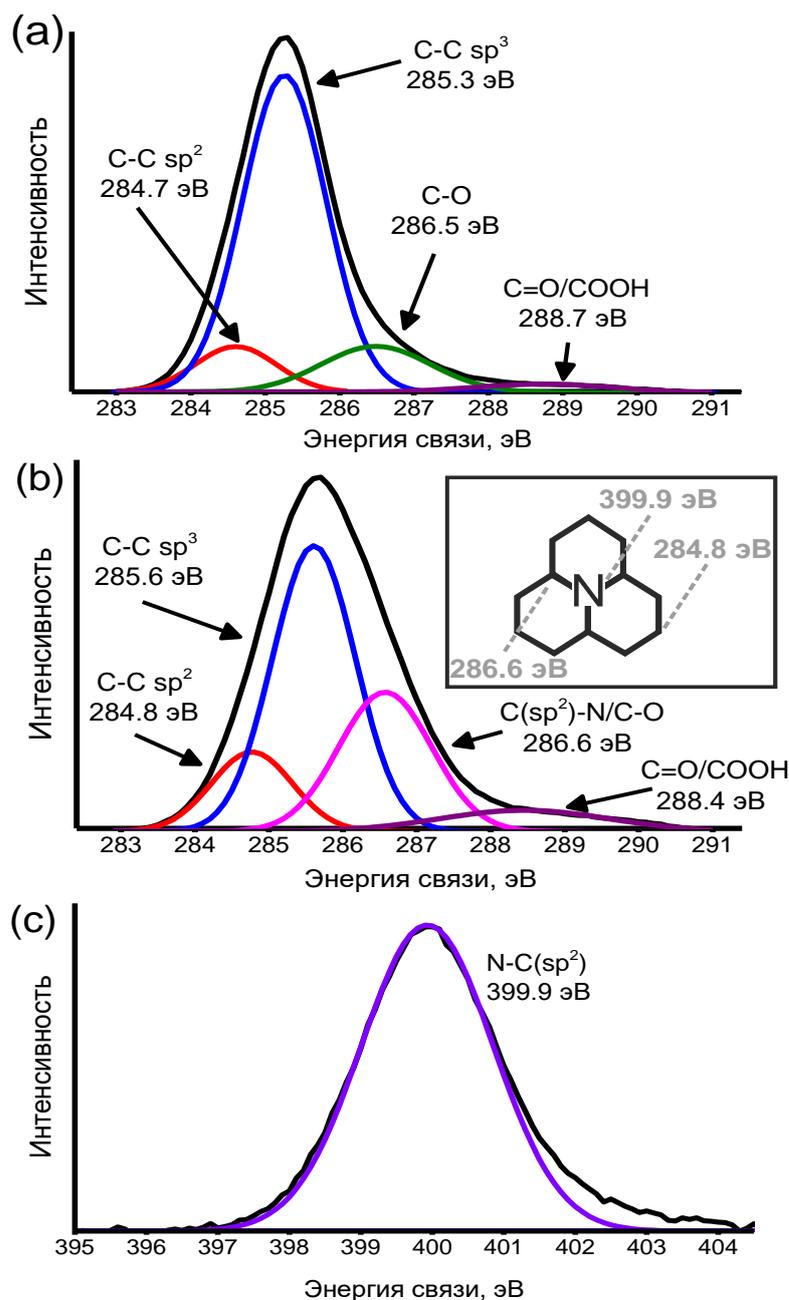


Рис. 26. РФЭС-спектры: (а) $C1s$ -линии образца, изготовленного без ионной стимуляции, (б) $C1s$ и (с) $N1s$ -линии образца, синтезированного в условиях стимуляции ионами энергией 400 эВ. Во вставке представлена предполагаемая структура графитового кластера, формирование которого индуцировано встраиванием частицы азота, а также характерные для такой структуры РФЭС-линии.

Наибольшей интенсивностью в спектре $C1s$ -линий рассматриваемых образцов обладает линия $C(sp^3)-C$, расположенная на 285.5 ± 0.2 эВ [144]. Это говорит о

преобладающей доле sp^3 -гибридизованных атомов в структуре образцов, изготовленных без стимуляции, и подтверждает результаты электронной дифракции (подраздел 4.3.2). Также в спектрах образцов присутствуют линии C(sp^2)-C (284.8 ± 0.1 эВ) [145], C=O/COOH (288.6 ± 0.2 эВ) [146,147]. Увеличение ширины пика C=O/COOH, а также вариация его положения по сравнению с линиями, отвечающими другим химическим связям, может быть обусловлена тем, что в данный пик дают вклад несколько компонент (C=O, O-C=O, COH, COOH), отвечающие которым максимумы лежат в диапазоне 288-289 эВ. При этом каждая из данных компонент дает различный вклад для каждого из образцов [11], что приводит к изменению положения пика.

В свою очередь, линия, расположенная на 286.6 ± 0.1 эВ, может быть атрибутирована как C-N, так и C-O-связям [98]. Однако в элементном составе образца, изготовленного без ионной стимуляции, присутствует лишь небольшое количество азота, что позволяет связать присутствие линии 286.5 эВ с наличием C-O-связей. Для образца, полученного в условиях ионной стимуляции, C1s-линия которого приведена на рис. 28(b), положение линии C-N, в которую также может давать вклад C-O, на 286.6 эВ свидетельствует о том, что азот связан преимущественно с sp^2 -гибридизованным углеродом [148]. Также на это указывает положение линии N1s на 399.8 эВ (см. рис. 28(c)), соответствующее связям N-C(sp^2) [148] и N=C(sp^2) [149].

Можно видеть, что относительная интенсивность пиков, отвечающих C(sp^2)-C связям, а также связям углерода с примесными атомами, возросла при введении ионной стимуляции в процесс осаждения. Это позволяет подтвердить предположения, сделанные в ходе анализа СХПЭЭ и элементного состава образцов: ионное ассистирование приводит не только к созданию графитовой компоненты в структуре пленок, но и к формированию оборванных углеродных связей, впоследствии насыщаемых примесями. Помимо этого, положение линий, атрибутированных C-N связям, свидетельствует о том, что атомы азота, встроившиеся в структуру, связаны преимущественным образом с sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Таким образом, именно ионная стимуляция и происходящее в результате нее внедрение азота приводит к перестройке углеродной структуры, в результате которой формируются субнанометровые графитовые кластеры, встроены в аморфную матрицу. На вставке рис. 28(b) показана предполагаемая схема включения атомов азота в структуру, приводящая к увеличению доли sp^2 -компоненты.

4.4. Электрофизические свойства покрытий

4.4.1. Удельное электрическое сопротивление

На рис. 27 представлена зависимость удельного электросопротивления покрытий от энергии ионной стимуляции. Уменьшение сопротивления с 10^5 до $10-10^2$ Ом·см при введении ионной стимуляции в процесс осаждения подтверждает данные структурной аттестации образцов, свидетельствующие об образовании графитовой компоненты, обладающей хорошей электропроводностью, в матрице типа ta-C.

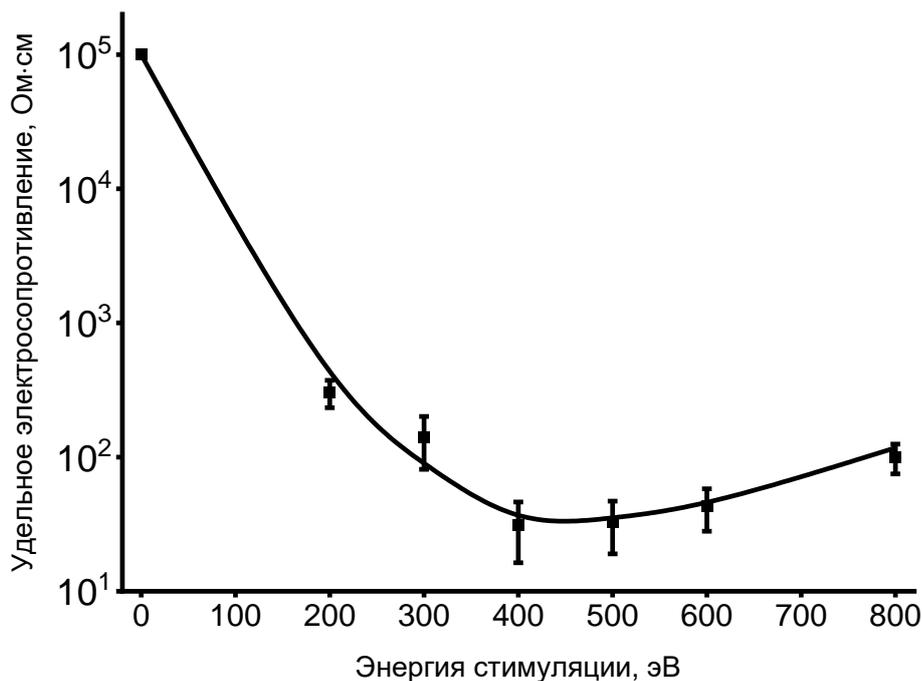


Рис. 27. Зависимость удельного электросопротивления пленок от энергии ионной стимуляции.

Стоит отметить, что возрастание электросопротивления, наблюдающееся при увеличении энергии стимуляции от 400 до 800 эВ, не может быть интерпретировано исходя лишь из данных СХПЭЭ и электронной дифракции, показывающих рост доли sp^2 -гибридизованного углерода при увеличении энергии ассистирования. Для объяснения этой особенности электрофизических характеристик покрытий нужно учесть, что для композитных структур сопротивление будет зависеть не только от сопротивления компонент, но и взаимного расположения, а также морфологических особенностей субструктур. Так, если проводящая фаза образует непрерывную субструктуру, в которой находятся диэлектрические включения, то эти включения будут оказывать небольшое влияние на перколяционную электропроводность. Если же в структуре чередуются стратифицированные компоненты с различной

электропроводностью, то ее электросопротивление в направлении, нормальном к поверхности границ раздела слоев, будет зависеть от толщины и свойств обеих компонент. Математическое описание зависимости сопротивления композитных материалов от их морфологических и геометрических аспектов приведено в работе [150].

Также для интерпретации описанных в данной главе результатов необходимо учесть, что полученная в работе [150] зависимость не учитывает явлений рассеяния, которые происходят на границе раздела фаз и дают, согласно [151], существенный вклад в сопротивление тонких пленок. В то же время, увеличение энергии ассистирующих ионов может приводить к уменьшению размера кристаллитов в структуре напыляемых покрытий [152]. Вследствие этого можно предположить, что для исследуемых структур именно уменьшение размера субнаноразмерных графитовых кристаллитов повлекло увеличение поверхности границы раздела фаз между субструктурами с различной электропроводностью, что привело к возрастанию электросопротивления.

4.4.2. Температурная зависимость электрического сопротивления

Для того, чтобы подробнее исследовать особенности проводимости пленок и их взаимосвязь со структурой пленок, были измерены температурные зависимости их электросопротивления. Механизм проводимости азотированных углеродных пленок при температурах порядка комнатной можно упрощенно описать при помощи процесса активации проводимости за счет электронов, лежащих в «неглубоких» уровнях ловушек, энергетическое положение которых находится вблизи дна зоны проводимости [153–155]. Вследствие этого можно считать, что температурная зависимость проводимости подчиняется уравнению Аррениуса $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_{act}/kT}$. Здесь σ – электрическое сопротивление материала, E_{act} – характерная энергия активации ловушки, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от концентрации ловушек, kT – температура в энергетических единицах. На рис. 28 приведены кривые Аррениуса для проводимости, а также зависимость энергии активации и предэкспоненциального множителя от энергии стимуляции.

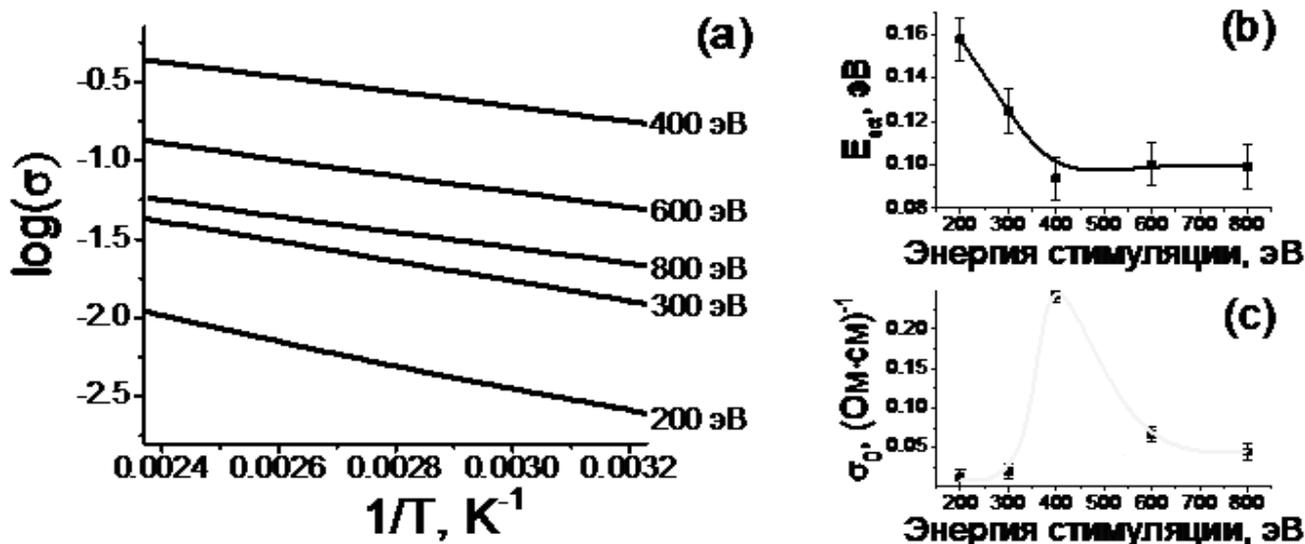


Рис. 28. (а) Кривые Аррениуса для удельной электропроводности пленок, полученных при различных энергиях стимуляции. Зависимость (b) энергии активации и (c) предэкспоненциального множителя от энергии ассистирования.

В случаях, когда азот играет в углеродной структуре роль допирующей примеси, температурная зависимость проводимости, как для исследуемых покрытий, подчиняется уравнению Аррениуса. Однако донорные состояния азота в углеродной решетке характеризуются более высокой энергией активации, лежащей в диапазоне 0.4–1.2 эВ [156]. Вследствие того, что существенная глубина таких уровней практически не оказывает влияния на проводимость при низкой напряженности и комнатной температуре, допирование углеродных структур азотом нередко называют неэффективным методом изменения электропроводности [157,158]. В то же время, для структур, содержащих графитовую фазу, характерны более низкие значения энергии активации [159]. Также известно, что эффект допирования проявляется при концентрации азота, не превышающей 0.4% [160], в то время как внедрение большей доли примесных атомов приводит к перестройке структуры. Таким образом, данные элементного состава (подраздел 4.3.4) и значения энергии активации, характерные для описанных в настоящей главе структур, подтверждают, что их электропроводность обусловлена главным образом формированием графитовой компоненты.

Стоит отметить наблюдаемую немонотонную зависимость энергии активации ловушек и предэкспоненциального множителя от энергии ассистирования. Согласно данным работы [161], на проводимость многокомпонентных углеродных структур

могут оказывать влияние границы раздела фаз. Границы раздела играют для таких структур роль энергетического барьера, препятствующего переходу электронов в зону проводимости. Поскольку границы раздела образуют глубокие уровни в зонной структуре материалов [162], их влияние на энергию активации невелико. В то же время формирование границ раздела существенно снижает подвижность электронов, что оказывает влияние на электросопротивление, изменение которого не представляется возможным описать исключительно с точки зрения формирования энергетических уровней.

Мы предполагаем, что в нашем случае выход энергии активации на насыщение при энергии ассистирования, превышающей 400 эВ, а также максимум предэкспоненциального множителя при этой же энергии можно связать с влиянием двух конкурирующих процессов. С одной стороны, по данным структурного анализа с ростом энергии стимуляции увеличивается доля графитовой фазы в структуре пленок, с другой – происходит уменьшение размера графитовых кластеров. По-видимому, данные процессы оказывают конкурирующее влияние на проводимость материалов, что и обуславливает минимум электросопротивления пленок при энергии 400 эВ.

4.5. Выводы к Главе 4

В Главе 4 рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси 80% аргона и 20% азота в условиях ионной стимуляции. По данным РФЭС и электронной дифракции установлено, что встраивание азота в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного осаждения приводит к формированию в структуре субнанометровых графитовых кластеров. Эти результаты подтверждаются анализом температурной зависимости проводимости, показывающей, что энергия активации 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. В то же время, при увеличении энергии ионов имеет место как увеличение доли sp^2 -гибридизованного углерода в структуре покрытий, так и уменьшение 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.

Глава 5. Композитные углерод-серебряные покрытия

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.

5.1. Постановка задачи

Актуальной задачей для многих практических приложений является создание композитных металл-углеродных покрытий. Функциональные свойства таких 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, часто выбирается серебро. Схематическое изображение углерод-серебряного покрытия представлено на рис. 29. Бактерицидные свойства серебра позволяют использовать углерод-серебряные пленки в качестве антибактериальных покрытий [64]. 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 (SERS-подложки, где SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy, поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния) [163]. 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 [164], а также регулировать выход металла [65], что может сказываться на долговечности и эффективности антибактериальных свойств материала.

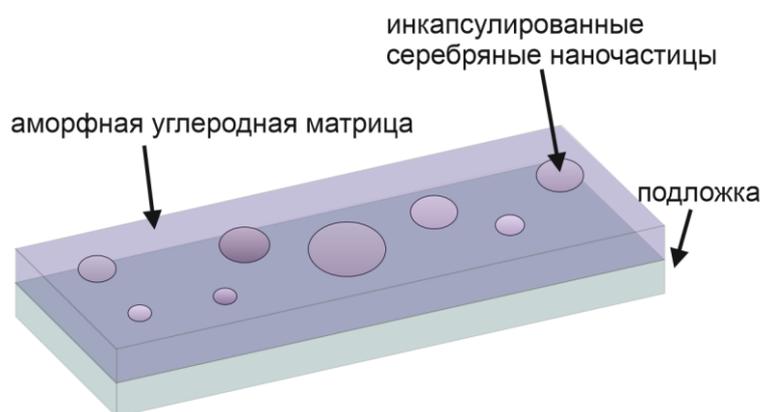


Рис. 29. Схематическое изображение композитных углерод-серебряных покрытий.

Важной характеристикой, определяющей свойства углерод-серебряных покрытий, является размер и концентрация включений. Так, показано, что для упрочняющих углерод-металлических покрытий инкапсуляция наночастиц малого размера (3–10 нм) позволяет избежать формирования микротрещин, приводящих к существенному уменьшению их твердости [165]. Для биомедицинских покрытий уменьшение размера серебряных кластеров увеличивает выход биоактивных ионов серебра, что улучшает антибактериальные свойства композитного материала [166]. 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 [167]. Таким образом, для создания композитных покрытий с требуемыми свойствами необходимо контролировать характеристики как металлических включений, так и углеродной матрицы.

Существуют различные способы, позволяющие изменять размер внедренных в аморфную матрицу серебряных наночастиц. Так, отжиг покрытий приводит к миграции и коалесценции серебра [168]. Однако, как показано в [168], большие температуры отжига способствуют разрушению углеродной матрицы. Также размеры наночастиц можно варьировать путем облучения лазерным пучком или потоком ионов [10,63], однако эти методы приводят главным образом к увеличению диаметра включений. В то же время, для биомедицинских и упрочняющих покрытий более желательна модификация, уменьшающая размер частиц [165,166]. Для процесса импульсно-плазменного осаждения уменьшение размеров наночастиц возможно при помощи ионной стимуляции в процессе распыления графитового катода с серебряными вставками. Формирование серебряных включений с уменьшенным размером возможно за счет ряда эффектов, проявляющихся в ходе ионного ассистирования, таких, как селективное распыление серебра по сравнению с углеродом и дефектообразование.

В настоящей главе исследованы возможности модификации свойств углерод-серебряных покрытий, изготовленных методом распыления графитового катода с серебряными включениями, при помощи ионной стимуляции. Целью работы, описанной в данной главе, являлось изучение влияния процессов, имеющих место при ионном ассистировании, на размер, форму и другие характеристики серебряных наночастиц, а также на структуру и фазовый состав углеродной матрицы. Поставленная задача включала в себя синтез и исследование структурных и оптических свойств углерод-серебряных покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения, при различных энергиях и токах стимуляции.

5.2. Изготовление и исследование образцов

Образцы изготавливались методом импульсно-плазменного распыления в атмосфере аргона. Мощность разряда варьировалась для различных серий образцов от 0.5 до 1 кВт. Распыляемый катод состоял из графита марки МПГ-7, в которой изготавливались отверстия и помещались вставки, состоящие из 99.99% Ag. Распыляемая площадь серебра составляла порядка 10% от площади катода. Вакуумная камера была предварительно откачана до давления 10^{-4} Торр. Перед началом процесса напыления в течение 5 минут осуществлялась очистка подложек путем травления ионами Ag с энергией 1 кэВ. В процессе напыления давление составляло 10^{-3} Торр. В ходе напыления осуществлялась стимуляция роста пленок ионами аргона различных энергий (от 100 до 600 эВ) и тока 5–40 мА.

Исследование структуры образцов производилось при помощи ПЭМ, электронной дифракции и СХПЭЭ. Описание установок и режима работы ПЭМ представлено в подразделе 2.2.1. Методика измерения спектров УФ-видимого поглощения представлена в подразделе 2.3.2.

5.3. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях и токах стимуляции

Покрытия, рассмотренные в настоящем разделе, были напылены при энергии assisting ионов 0–300 эВ. Ток разряда изменялся в пределах 20–30 мА. Мощность разряда импульсно-плазменного осаждения в данной серии экспериментов составляла 0.5 кВт.

5.3.1. ПЭМ

На рис. 29(а) представлена характерная картина электронной дифракции полученных покрытий. На ней можно видеть широкие гало, отвечающие аморфному углероду, а также интенсивные точечные рефлексы, положения которых соответствуют различным кристаллографическим плоскостям серебра [169]. На рис. 29(б, в) представлены характерные ПЭМ-изображения, снятые с одного участка пленки в светло- и темнопольном режиме. На рис. 29(б) можно видеть темные неоднородности размером от единиц до нескольких десятков нм. Их проявление в виде светлых пятен схожего размера в темнопольном изображении (рис. 29(в)) позволяет установить, что данные частицы более эффективно рассеивают электроны по сравнению с окружающим их материалом, что обусловлено их кристаллическостью. Таким образом, темные области в режиме светлого поля связаны именно с кристаллическими включениями серебра в матрице аморфной углеродной плёнки.

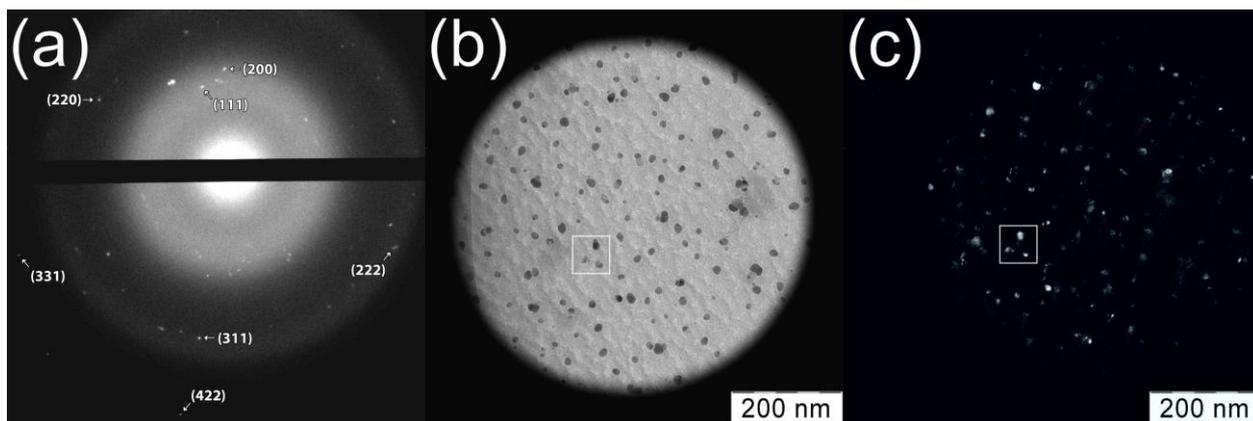


Рис. 29. (а) Характерная картина электронной дифракции углерод-серебряных покрытий. В скобках приведены кристаллографические индексы, соответствующие дифракционным рефлексам серебра. (b) Светлопольное изображение полученной структуры. (c) Темнопольное изображение полученной структуры. На рисунках (b) и (c) для удобства восприятия выделена характерная область.

На рис. 30 показаны характерные ПЭМ-изображения покрытий, изготовленных при мощности импульсно-плазменного источника 0.5 кВт. Они демонстрируют существенное изменение морфологии серебряных наночастиц при вариации параметров ионного ассистирования. Для анализа полученных данных при помощи программы Gwyddion [73] были построены распределения серебряных включений по размерам.

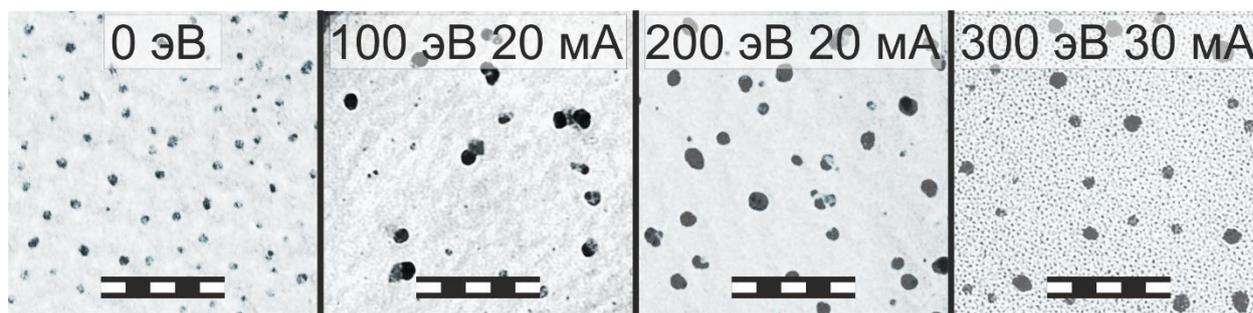


Рис. 30. ПЭМ-изображения покрытий, полученных при различных параметрах ионной стимуляции при мощности разряда 0.5 кВт. Масштабная метка имеет длину 100 нм.

На рис. 29(а) представлены распределения серебряных частиц по размерам. Можно видеть, что введение ионного ассистирования в процесс осаждения приводит

к тому, что в распределении частиц формируется два характерных максимума на 3–6 нм и 9–15 нм. Распределение схожего характера – бимодальное – нередко наблюдается для наночастиц, изготовленных различными PVD-методами [170,171]. В работе [170] было отмечено, что частицы относительно небольшого размера (менее 6 нм) конденсируются на дефектах подложки. При этом такие частицы не увеличиваются в процессе конденсации – отмечено, что они «скованы дефектами» (“pinned down by defects”) [170]. В то же время, для покрытий, изготовленных в условиях ионного ассистирования, известно, что воздействие ионного пучка приводит к усилению дефектообразования на поверхности растущей пленки, что, в свою очередь, создает на поверхности центры предпочтительного зародышеобразования [172]. Облучение поверхности ионами низких энергий (~100 эВ) инициирует многоэтапный процесс, который включает в себя формирование внутренних напряжений и последующую релаксацию материала в результате его реструктуризации, приводящую к формированию на поверхности нескольких точечных дефектов (5–6 дефектов на налетающий ион для алюминия, облученного Ar^+ энергией 90 эВ [173]). Вследствие этого приведенные распределения позволяют предположить, что для исследуемых покрытий увеличение концентрации частиц размером до 6 нм вызвано ионно-индуцированным дефектообразованием. Также для анализа воздействия ионного пучка стоит учесть, что ионное облучение инициирует поверхностную диффузию конденсирующихся адатомов и зародышей [174]. Помимо этого, для интерпретации результатов стоит учитывать, что коэффициент распыления серебра в используемом диапазоне энергий ассистирования более чем в 10 раз превышает коэффициент распыления углерода [175].

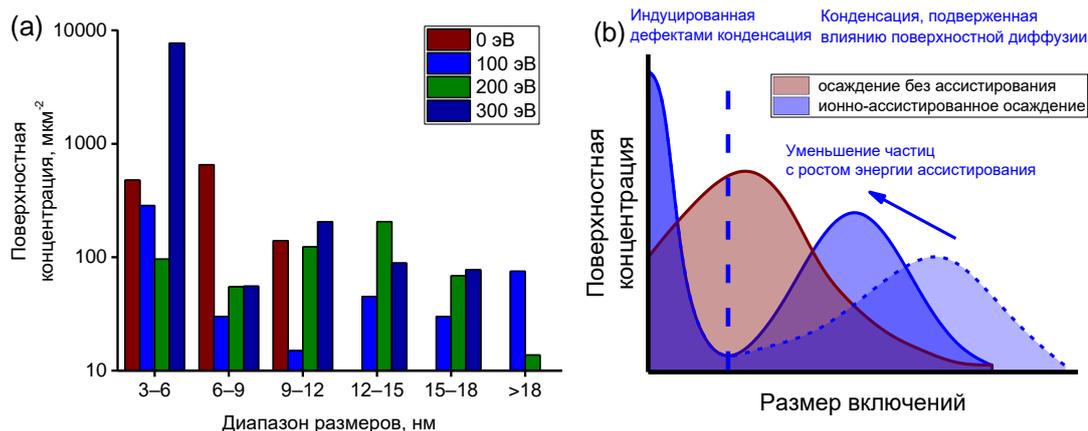


Рис. 29. (a) Распределения размеров серебряных включений для покрытий, изготовленных при мощности импульсно-плазменного источника 0.5 кВт. (b) Схематичное изображение распределений серебряных включений по размерам для покрытий, изготовленных при мощностях импульсно-плазменного источника 0.5 кВт без ионной стимуляции и при ионной стимуляции (см. легенду). Показаны зоны 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.

Механизмы ионно-индуцированного дефектообразования и усиления поверхностной диффузии достаточно хорошо описывают переход от унимодального распределения частиц для углерод-серебряных покрытий, изготовленных без ионной стимуляции, к бимодальному распределению для ионно-ассистированных покрытий. Данный переход схематично изображен на рис. 29 (b). Также среди морфологических изменений наночастиц стоит отметить, что увеличение энергии ассистирования со 100–200 эВ до 300 эВ приводит к уменьшению среднего размера крупных (превышающих 6 нм) частиц с 12–15 нм до 9–12 нм. Это может быть связано как с селективным распылением серебра, так и с увеличением проявления процесса формирования небольших частиц, вызванного индуцированным ионным пучком дефектообразованием.

Таким образом, рассмотренные в данном разделе процессы позволяют качественно описать изменение морфологии серебряных включений для покрытий, изготовленных при различных энергиях и токах ионной стимуляции. На рис. 30 представлена иллюстрация данных процессов и их влияние на структуру углерод-

серебряных покрытий. В то же время, стоит отметить, что ионный пучок оказывает влияние не только на серебряные включения, но и на углеродную матрицу, вследствие чего для полноты описания представляется необходимым рассмотреть спектры характеристических потерь энергии электронов напыленных пленок.

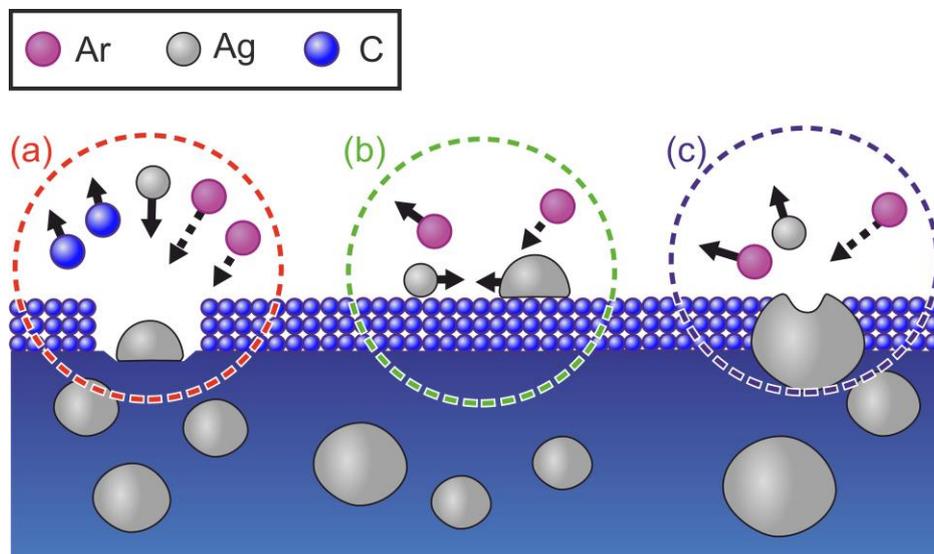


Рис. 30. Иллюстрация процессов, оказывающих влияние на распределение серебряных наночастиц по размерам. (а) Индуцированное облучением формирование в углеродной матрице дефектов, являющихся предпочтительными центрами зародышеобразования серебряных включений. (b) Ионно-индуцированное усиление поверхностной диффузии адатомов и зародышей, приводящее к увеличению размера частиц. (c) Селективное распыление серебра ионным пучком.

5.3.2. СХПЭЭ

На рис. 31(а) представлены спектры СХПЭЭ в диапазоне, отвечающем потерям энергии электронов на межзонный переход с $1s$ -уровня атома углерода в π^* и σ^* -подзоны. На рис. 31 (b) показано соотношение интенсивностей линий, отвечающих данным межзонным переходам. Как показано в подразделе 4.3.3, изменение данного отношения позволяет качественно судить о вариации sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода в структуре образцов.

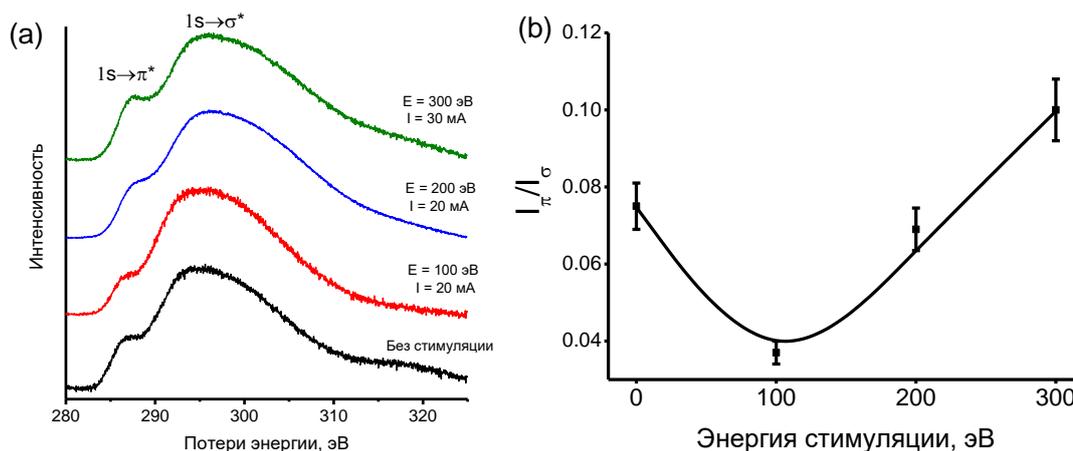


Рис. 32. (а) Спектры характеристических потерь энергии электронов. (б) Соотношения интенсивностей линий, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, для структур, изготовленных при различных токах ионной стимуляции.

Для объяснения полученных результатов необходимо принять во внимание, что при формировании аморфных углеродных структур гибридизация атомов углерода зависит от их координационного числа. При теоретическом рассмотрении часто полагают, что условием формирования sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных состояний атомов является присутствие соответственно 2, 3 и 4 атомов на расстоянии не более $\sim 1.8 \text{ \AA}$ от частицы [43]. В свою очередь, ионная стимуляция может приводить как к уменьшению координационного числа атомов путем разупорядочения материала, так и к его увеличению вследствие усиления поверхностной диффузии адатомов и «отжига» дефектов [174,176,177]. Можно предположить, что минимум sp^2 -гибридизованных атомов углерода, наблюдаемый при энергии стимуляции 100 эВ, обусловлен тем, что малые энергии и токи стимуляции усиливают поверхностную диффузию атомов, тем самым увеличивая координационное число атомов углерода, а также «отжигая» дефекты. В свою очередь, увеличение энергии и тока ассистирования, по-видимому, приводит к разупорядочению структуры, дефектообразованию и внедрению примесных атомов. Последнее предположение согласуется с существенным увеличением поверхностной концентрации малых частиц, формирование которых связано с дефектообразованием, при увеличении энергии стимуляции с 200 до 300 эВ (см. подраздел 5.3.1).

Таким образом, рассмотренные в подразделе 5.3.1 ионно-индуцированные эффекты могут оказывать влияние не только на морфологию серебряных наночастиц, но и на гибридизацию атомов углеродной матрицы. Для того, чтобы более подробно исследовать влияние ионно-индуцированных процессов на изменение морфологии

частиц и углеродной матрицы, в разделах 5.4 и 5.5 рассмотрены покрытия, изготовленные при фиксированной энергии стимуляции и варьирующемся токе, а также при фиксированном токе стимуляции и варьирующейся энергии.

5.4. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных токах стимуляции

Покрытия, изготовленные при различных токах стимуляции, были напылены при энергии ассистирующих ионов 100 эВ. Ток разряда изменялся в пределах от 5 до 40 мА, что, согласно данным, представленным в разделе 2.2.1, соответствует плотности тока в окрестности подложкодержателя порядка 15–31 мкА/см². Мощность разряда импульсно-плазменного осаждения в данной серии экспериментов составляла 0.5 кВт.

5.4.1. ПЭМ

На рис. 33 представлены ПЭМ-изображения образцов, нанесенных при различных токах ассистирования. Характерной особенностью текстуры углеродной матрицы являются волнообразные неоднородности размером порядка нескольких десятков нанометров. Как и для образцов, полученных в условиях ассистирования ионами азота, в данном случае формирование схожих структурных особенностей обусловлено воздействием ионного пучка [178].

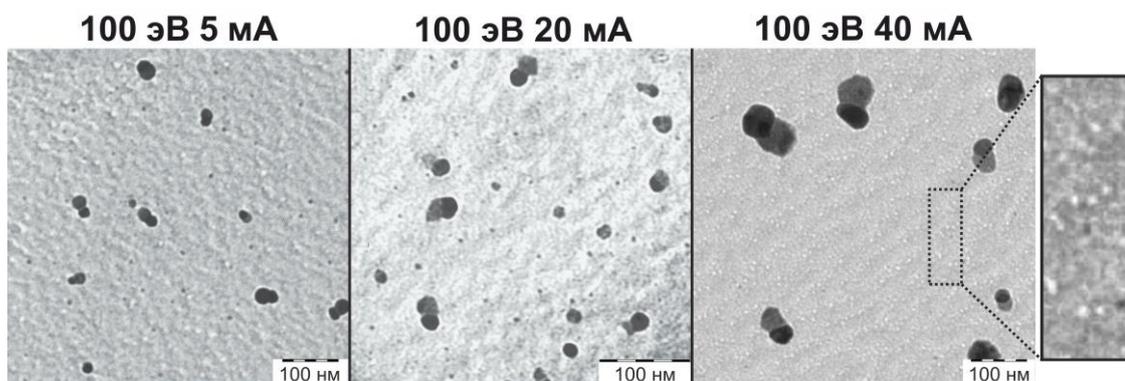


Рис. 33. ПЭМ-изображения пленок, полученных при различных энергиях стимуляции. На вставке показан увеличенный участок образца, изготовленного при токе 40 мА.

На ПЭМ-изображениях образцов наблюдается значительное число сдвоенных крупных наночастиц. Их формирование может быть связано со структурной релаксацией, имеющей место после агломерации наночастиц [179]. Проявление этого

процесса свидетельствует о том, что рост тока стимуляции способствует активации поверхностной диффузии конденсирующихся частиц, приводящей к усилению их агломерации. Формирование сравнительно небольших серебряных включений размером не более 6 нм, в свою очередь, вызвано тем, что ионная стимуляция индуцирует формирование точечных дефектов в растущей пленке, которые, как было описано в подразделе 4.3.1, являются предпочтительными центрами зародышеобразования [172].

Стоит также отметить особенности структуры аморфной фазы образца, напыленного при токе стимуляции 40 мА. Увеличенное ПЭМ-изображение характерных неоднородностей покрытия представлено во вставке на рис. 33. Предположительно, неоднородности, показанные на данной вставке, представляют собой полости на поверхности пленки, формирование которых обусловлено селективным распылением серебряных кластеров ассистирующим ионным пучком в процессе напыления [175]. Существенное влияние данного процесса на структуру покрытий может являться следствием поверхностной сегрегации серебра в процессе осаждения. Сегрегация серебра часто наблюдается как в процессе высокотемпературного осаждения, так и в результате «старения» синтезированных различными методами покрытий на основе аморфного углерода [180]. Общий характер явления позволяет предположить, что данный эффект имеет место для всех исследованных покрытий, однако его наблюдение для большинства образцов может быть затруднено в силу того, что размер сегрегированных наночастиц не превышает разрешения прибора.

На рис. 34 представлено распределение частиц по размерам для образцов, полученных при различных токах стимуляции и энергии стимуляции 100 эВ. Два пика в распределении частиц, изготовленных при токе ассистирования 5 мА, свидетельствуют о том, что в процессе осаждения имеет место как конденсация частиц малого размера на индуцированных ионным пучком дефектах [172], так и поверхностная диффузия частиц [181], приводящая к их агломерации и формированию включений, имеющих широкий разброс по размерам. Возрастание тока стимуляции до 20 мА приводит к усилению поверхностной диффузии, что способствует объединению максимумов распределения размеров частиц в один широкий пик с максимумом, соответствующим размеру 12–17 нм. Увеличение тока стимуляции до 40 мА, в свою очередь, инициирует как формирование центров зародышеобразования, так и дальнейшее усиление поверхностной диффузии, что вновь приводит к разделению распределений частиц на диапазоны 3–6 нм и 23–35 нм. По сравнению с образцом, изготовленным при энергии ассистирования 100 эВ и токе 5 мА, поверхностная концентрация частиц для образца, синтезированного при

облучении током 40 мА, меньше, а пики распределения по размерам выражены более четко. Это говорит о том, что рост вклада дефектообразования и поверхностной диффузии при увеличении тока стимуляции сопряжен с ростом селективного распыления серебра.

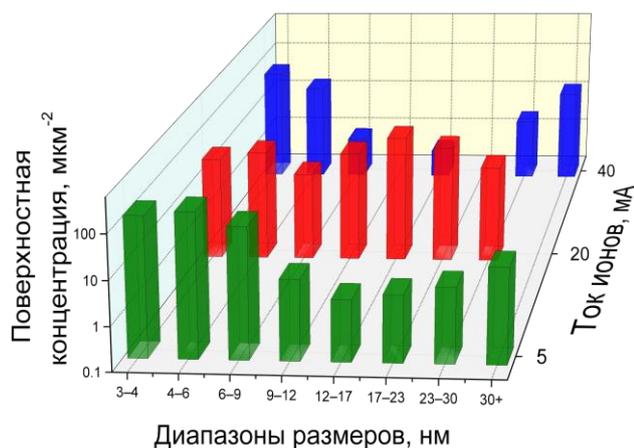


Рис. 34. Распределение по размерам серебряных наночастиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, для образцов, полученных при различных токах стимуляции.

5.4.2. СХПЭЭ

На рис. 35(а) представлен спектр СХПЭЭ в диапазоне, отвечающем потерям энергии электронов на межзонный переход с $1s$ -уровня атома углерода в π^* - и σ^* -подзоны. На рис. 35 (b) представлено соотношение интенсивностей линий, отвечающих данным межзонным переходам.

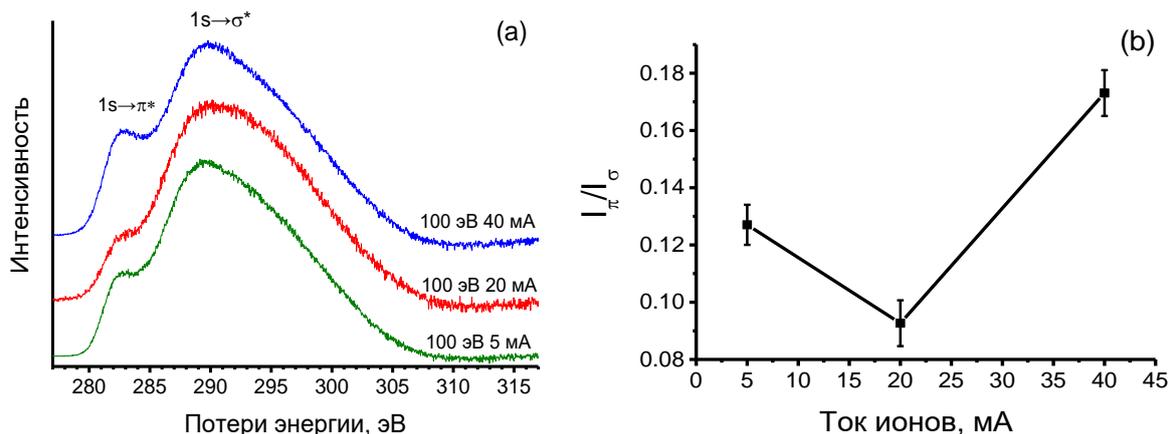


Рис. 35. (а) Спектры характеристических потерь энергии электронов. (б) Соотношения интенсивностей линий, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, для структур, изготовленных при различных токах ионной стимуляции.

Можно видеть, что доля sp^2 -углерода достигает минимума при значении тока ассистирования 20 мА. При увеличении тока до 40 мА наблюдается ее возрастание. Как показали результаты ПЭМ, для исследуемых образцов возрастание тока привело к увеличению подвижности серебряных адатомов и зародышей. Можно предположить, что и для частиц углерода изменение тока стимуляции с 5 мА до 20 мА не только приводит к отжигу дефектов, но и способствует тому, что конденсирующиеся атомы более эффективно находят «соседей», как и при осаждении покрытий, рассмотренных в разделе 5.3. Данные процессы способствуют формированию sp^3 -гибридизованных кластеров. Дальнейшее увеличение тока стимуляции до 40 мА, однако, ведет к тому, что дефектообразование и разупорядочение, индуцированное ионным пучком, способствует образованию ненасыщенных связей.

5.5. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции

Покрытия, изготовленные при различных энергиях стимуляции, были напылены при токе ассистирующих ионов 5 мА. Данное значение соответствует плотности тока в окрестности подложкодержателя, равной приблизительно 15 мкА/см^2 . Мощность разряда импульсно-плазменного осаждения в данной серии экспериментов составляла 0.5 кВт.

5.5.1. ПЭМ

На рис. 36 представлены ПЭМ-изображения пленок, изготовленных при различных энергиях стимуляции. Можно видеть, что с возрастанием энергии частицы приобретают огранку. В работе [182] показано, что схожий эффект проявляется при облучении наноструктур ионным пучком в процессе их роста. Однако в работе [182] формирование ориентации частиц наблюдалась при их облучении ионами энергий 1–10 кэВ. Можно предположить, что увеличение энергии ионной стимуляции способствует не только усилению поверхностной диффузии, но и к рекристаллизации серебряных включений. Рекристаллизация частиц способствует их переходу в более энергетически выгодное состояние, что выражается в увеличении степени их монокристалличности и огранки.

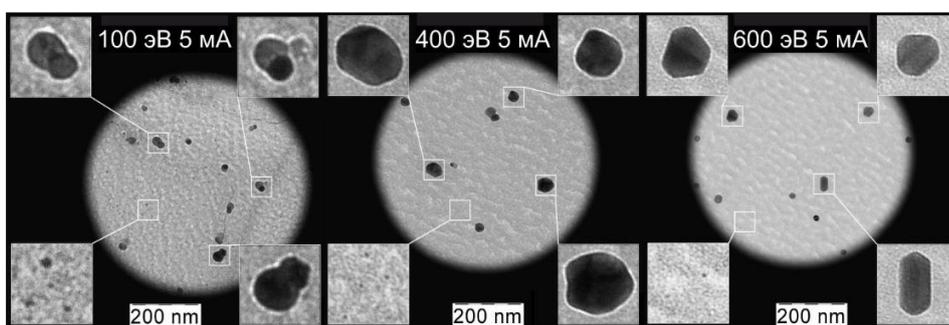


Рис. 36. ПЭМ-изображения покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции. На вставках показаны частицы характерных форм и размеров.

Также среди особенностей образцов стоит отметить разделение частиц по размерам на включения размером до 9 нм и включения, размер которых лежит в диапазоне 20–30 нм. Подобный эффект был описан и в подразделе 5.4.1 для структур, синтезированных при различных токах стимуляции. В обоих случаях его проявление связано с усилением поверхностной диффузии и формированием центров зародышеобразования, вызванными ионным пучком. В то же время, распределения, показанные на рис. 33 и 36, существенно различаются. Для того, чтобы выявить, как изменяется влияние указанных процессов на структуру покрытий при вариации энергии и тока ассистирования, рассмотрим распределение серебряных включений по размерам.

На рис. 37 показано распределение частиц по размерам для покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции. Можно видеть, что возрастание энергии до 400 эВ привело к увеличению числа наночастиц размером 3–9 нм. Это может быть связано с увеличением числа дефектов, играющих роль

предпочтительных центров зародышеобразования небольших частиц. Однако для образца, изготовленного при энергии ассистирования 600 эВ, просвечивающая электронная микроскопия не выявила существенной концентрации включений в данном диапазоне размеров. Для данного образца мелкие частицы может быть сложно различить из-за наличия текстурных особенностей аморфной углеродной матрицы. Также можно предположить, что размер небольших частиц в данном случае близок к разрешающей способности прибора. Помимо этого, уменьшение концентрации мелких частиц для образца, нанесенного при энергии стимуляции 600 эВ, может быть связано с селективным распылением серебра ионным пучком в процессе осаждения.

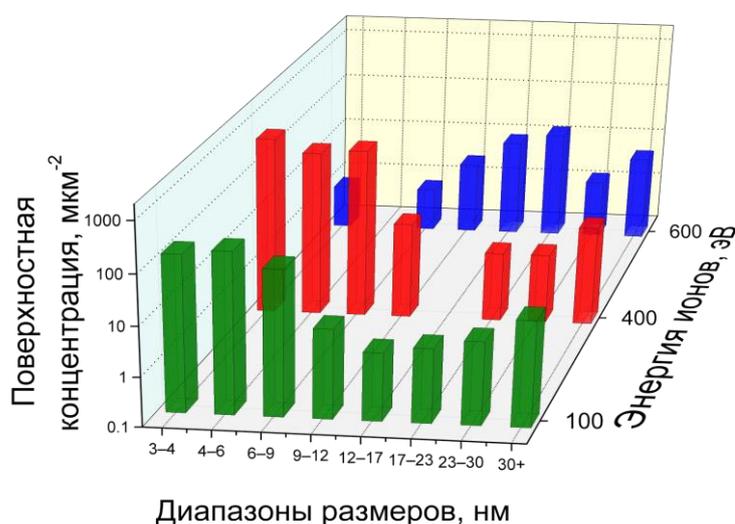


Рис. 37. Распределение по размерам серебряных наночастиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, для образцов, полученных при различных энергиях стимуляции.

Рассмотрение частиц с размером, превышающим 6 нм, показывает, что изменение энергии от 100 до 400 эВ не привело к существенному изменению их распределения. Однако при дальнейшем росте энергии до 600 эВ происходит увеличение числа частиц, имеющих размер 13–23 нм, и уменьшение концентрации меньших частиц. Смещение распределения в область более крупных частиц можно связать с усилением вклада поверхностной диффузии с ростом энергии ассистирования. При этом распределение размеров частиц для образца, полученного при энергии стимуляции 600 эВ и токе стимуляции 5 мА, схоже с распределением для образца, полученного при энергии 100 эВ и токе 20 мА: в обоих случаях наблюдается

большое число частиц размером 10–20 нм. Можно видеть, что увеличение плотности тока в 2 раза (возрастание тока с 5 до 20 мА отвечает росту плотности тока с ~15 до ~30 мкА/см², см. подраздел 2.1.1) и возрастание энергии ассистирования в 6 раз (с 100 до 600 эВ) приводит к схожему усилению поверхностной диффузии. По-видимому, это свидетельствует о том, что увеличение тока в меньшей степени способствует дефектообразованию и в большей степени стимулирует поверхностную диффузию по сравнению с увеличением энергии. Этот результат находится в соответствии с литературными данными, показывающими, что при энергиях, не превышающих 100 эВ, роль ионного ассистирования главным образом проявляется в виде процессов, происходящих в приповерхностных слоях, таких, как увеличение подвижности адатомов. Увеличение энергии до 1000 эВ, в свою очередь, способствует объёмной модификации структуры, имеющей место благодаря имплантации ионов, формированию дефектов и усилению распыления [174,177,183].

Данные просвечивающей электронной микроскопии позволяют сделать вывод, что увеличение как тока, так и энергии стимуляции приводит к разделению частиц по размерам на включения размером до 10 нм и включения размером 20–30 нм. Данный эффект обусловлен комбинацией различных факторов: распыления; поверхностной диффузии, которая обеспечивает коалесценцию частиц и приводит к росту размера включений; а также дефектообразования, которое способствует появлению мелких частиц. В то же время, характер проявления ионно-индуцированных процессов при различных параметрах ассистирования варьируется. Особенности данных различий будут рассмотрены в подразделе 5.5.2.

5.5.2. СХПЭЭ

На рис. 38 (а) представлены спектры СХПЭЭ в диапазоне, отвечающем потерям энергии электронов на межзонный переход с 1s-уровня атома углерода в π^* - и σ^* -подзоны. На рис. 38 (b) представлено соотношение интенсивностей линий, отвечающих данным межзонным переходам.

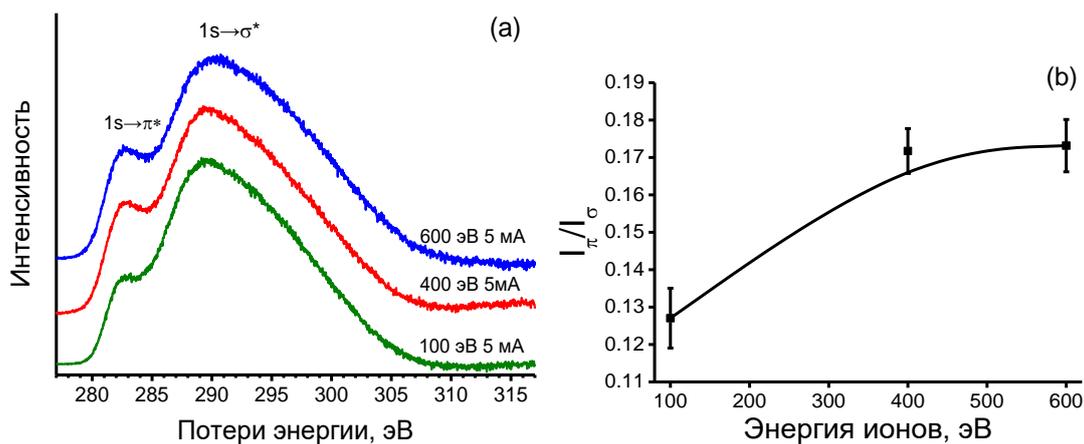


Рис. 38. (а) Спектры характеристических потерь энергии электронов. (b) Соотношения интенсивностей линий, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, для структур, нанесенных при различных токах ионной стимуляции.

Стоит отметить, что изменение тока (см. подраздел 5.4.2) и энергии стимуляции влияет на соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода различным образом: возрастание энергии assisting ионов приводит к увеличению доли sp^2 -гибридизованного углерода, в то время как изменение тока приводит к минимизации доли sp^2 -углерода при росте тока до 20 мА и к её возрастанию при увеличении энергии до 40 мА. Согласно обсуждению, представленному в подразделе 5.4.2, изменение соотношения sp^2 - и sp^3 -углерода для покрытий, изготовленных при различных токах, обусловлено проявлением ионно-индуцированной диффузии атомов углерода. Данные просвечивающей электронной микроскопии, рассмотренные в подразделах 5.4.1 и 5.5.1, также свидетельствуют о том, что для рассматриваемых в данных разделах образцов возрастание тока assisting привело к большему увеличению подвижности серебряных частиц, нежели рост энергии стимуляции.

В свою очередь, увеличение энергии в меньшей степени способствует увеличению поверхностной диффузии, но увеличивает число формируемых дефектов [174]. Вследствие этого рост энергии пучка не приводит к возрастанию координационного числа атомов углерода и способствует созданию sp^2 -гибридизованной компоненты.

Данные, представленные в разделах 5.3–5.5, позволяют описать механизм влияния энергии и тока ионного assisting на структуру покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения. Изменение таких свойств углерод-серебряных покрытий, как распределение серебряных включений по

размерам, а также соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, можно объяснить тем, что увеличение энергии стимуляции в большей степени способствует дефектообразованию, в то время как увеличение тока приводит к более выраженному усилению поверхностной диффузии. Помимо этого, на распределение частиц по размерам оказывает влияние поверхностная сегрегация серебра и его селективное распыление ассистирующим ионным пучком. На рис. 39 схематически представлено влияние данных процессов на распределение серебряных включений по размерам, описанное в подразделах 4.4.1 и 4.5.1.

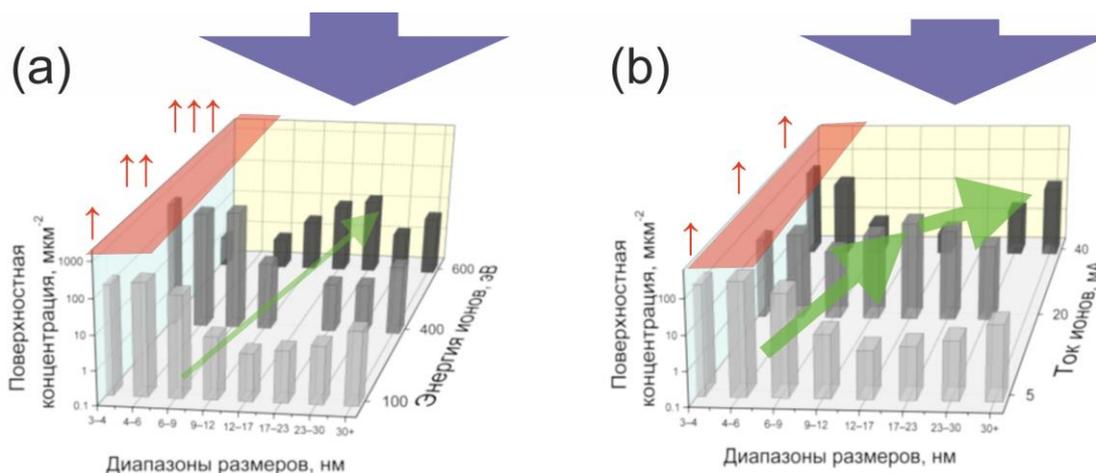


Рис. 39. Схематическое представление влияния процессов селективного распыления серебра (синие стрелки), дефектообразования (красные участки и стрелки, количество которых отображает степень проявления процесса) и поверхностной диффузии (зеленые стрелки, толщина которых отображает степень проявления процесса) на распределения частиц по размерам. Распределения представлены для покрытий, изготовленных при различных энергиях (а) и токах стимуляции (б).

5.6. Структурные свойства покрытий, изготовленных при различных энергиях стимуляции и мощности разряда 1 кВт

В разделах 5.2–5.5 было показано, что процессы, влияние которых на размер серебряных включений при ионном ассистировании проявляет себя наибольшим образом — это формирование центров зародышеобразования и проявление поверхностной диффузии частиц. Такое описание, однако, лишь фрагментарно принимает во внимание то, что в процессе осаждения происходит одновременная конденсация серебра и углерода, в ходе которой серебряные частицы оказываются инкапсулированы в аморфную углеродную матрицу. Для того, чтобы описать влияние процесса инкапсуляции на свойства покрытий, описанная в данном разделе

серия пленок была изготовлена при условиях ионной стимуляции, схожих с условиями раздела 5.3 (энергия 0–300 эВ, ток 20 мА). Однако рассмотренные в настоящем разделе покрытия напылены с увеличенной мощностью разряда импульсно-плазменной напылительной установки. Мощность импульсно-плазменного источника, при которой были синтезированы пленки, рассматриваемые в данном разделе, составила 1 кВт. Как показано в подразделе 2.1.1, увеличение мощности с 0.5 до 1 кВт позволяет увеличить поток осаждаемых частиц с $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

5.6.1. ПЭМ

На рис. 40 представлены ПЭМ-изображения покрытий, изготовленных при увеличенной мощности разряда. Для покрытий, изготовленных без ионного ассистирования при мощности разряда 0.5 кВт, наблюдались серебряные частицы размером 2–12 нм (см. подраздел 5.3.1), в то время как при мощности разряда 1 кВт размер частиц возрос до 12–42 нм. Увеличение размера включений с увеличением мощности разряда находится в соответствии с результатами работы [184], свидетельствующими об увеличении размера инкапсулированных в углеродную матрицу серебряных частиц для структур, 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 [180]. 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 [40]. 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 композитных 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. Степень влияния данных аспектов на различие в распределении серебряных наночастиц требует дополнительного изучения.

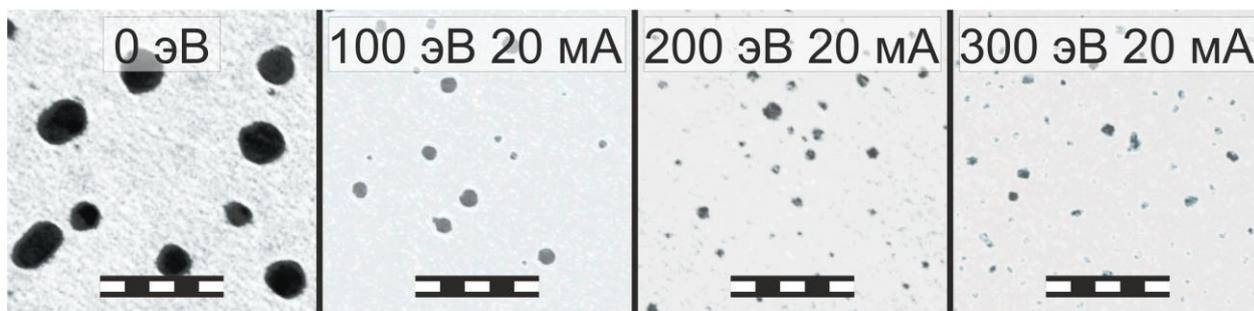


Рис. 40. ПЭМ-изображения покрытий, полученных при мощности разряда 1 кВт и различных энергиях ионной стимуляции. Масштабная метка имеет длину 100 нм.

Можно видеть, что структура покрытий, напыленных при увеличенном потоке осаждаемых частиц в условиях ионной стимуляции, существенно отличается от структуры пленок, изготовленных при схожих параметрах ассистирования и меньшей мощности разряда (подраздел 5.5.1). При этом стоит отметить, что для покрытий, изготовленных при мощности 1 кВт, увеличение энергии ассистирования приводит к уменьшению размеров частиц (см. рис. 41). Таким образом, рассмотренная модификация параметров осаждения позволяет осуществлять контролируемое изменение размера частиц в достаточно широком диапазоне 6–30 нм, что может представлять интерес для практических приложений, рассмотренных в разделе 5.1 [165,166].

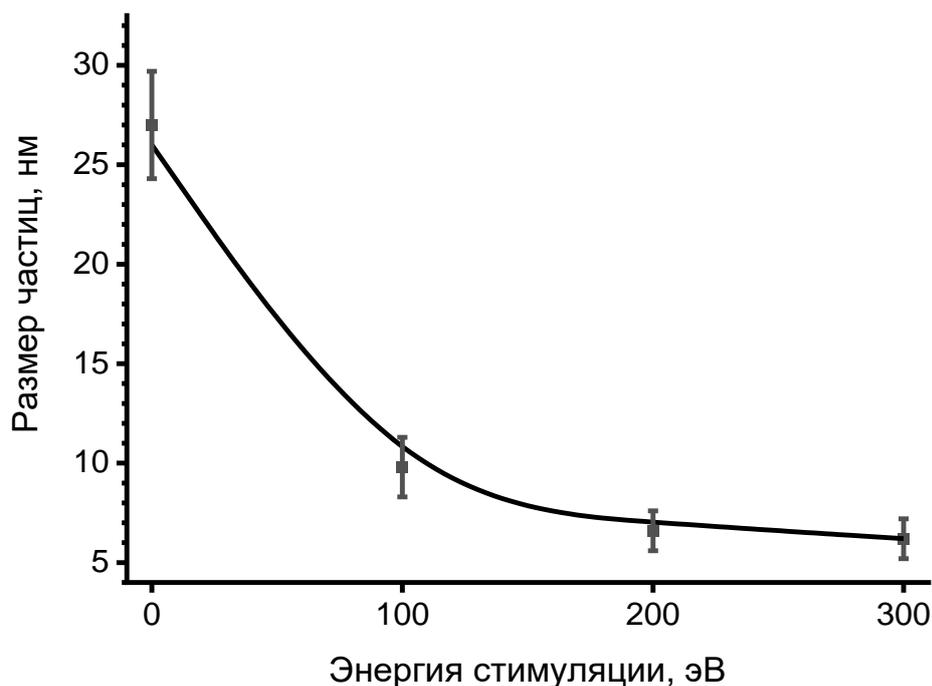


Рис. 41. Зависимость среднего размера серебряных наночастиц от энергии стимуляции для серии образцов, изготовленной при мощности 1 кВт.

На рис. 42(а) представлено распределение серебряных включений по размерам. Оно имеет лишь один характерный максимум, смещающийся при введении стимуляции в область малых (3–6 нм) частиц. В разделах 5.3–5.5 было показано, что формирование таких частиц связано с формированием дефектов, индуцированным ионным пучком. В то же время, в отличие от рассмотренных ранее композитных покрытий, в структуре пленок, изготовленных при энергии ассистирования 100 и 200 эВ, не наблюдается крупных частиц. Схематически этот результат и влияющие на него процессы отражены на рис. 42(б).

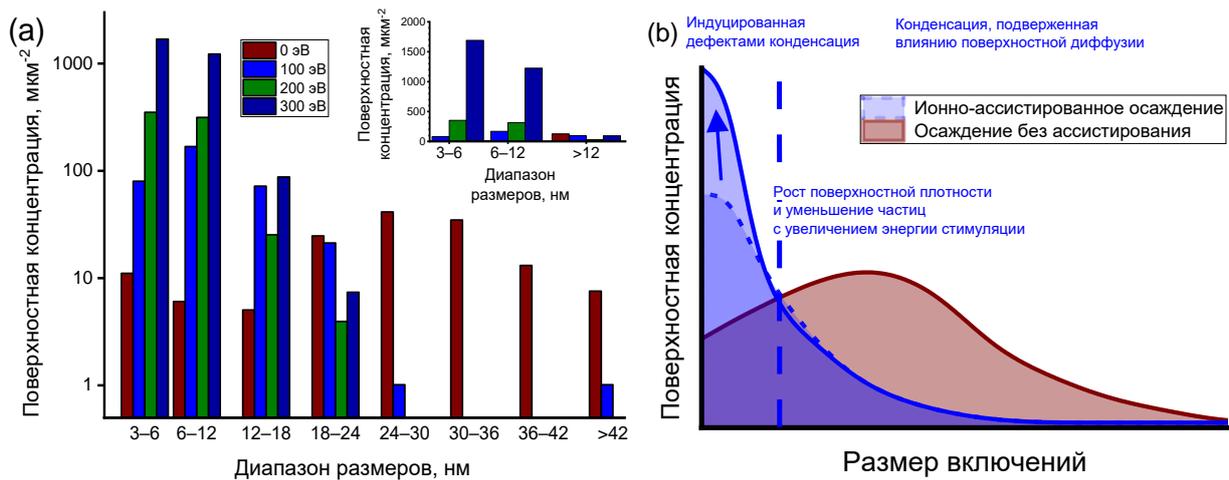


Рис. 42. (а) Распределение серебряных наночастиц по размерам для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 кВт. Во вставке представлены идентичные распределения, для которых ось ординат отложена в линейном масштабе. (б) Схематичное изображение распределений серебряных включений по размерам для покрытий, изготовленных при мощности импульсно-плазменного источника 1 кВт без ионной стимуляции и при ионной стимуляции (см. легенду). 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 увеличение поверхностной плотности малых включений, сопряженное с их уменьшением размера при возрастании энергии ассистирования.

В разделе 2.1.1. показано, что для покрытий, изготовленных при мощности разряда 0.5 кВт, поток частиц составил $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 кВт, поток частиц составил $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вследствие этого можно предположить, что изменение морфологии серебряных включений связано с увеличением потока осаждаемых частиц, приводящим к ускоренной инкапсуляции серебра в структуру аморфного углерода. Инкапсуляция снижает влияние поверхностной диффузии адатомов и зародышей на размер серебряных включений, подавляя агрегацию диффундирующих частиц. В работе [185] проявлялся схожий эффект подавления поверхностной диффузии наночастиц кобальта путем их инкапсуляции, инициированный с целью создания металлического катализатора для формирования углеродных нанотрубок малого диаметра.

На рис. 42 (б) схематично показано проявление ионно-индуцированных процессов и их влияние на распределение серебряных наночастиц. Сравнение

полученных распределений с результатами, рассмотренными в подразделе 5.3.1, позволяет утверждать, что наиболее существенное отличие между сериями образцов заключается в том, что увеличение мощности разряда импульсно-плазменного источника приводит к подавлению формирования серебряных частиц с размером, превышающим 6–12 нм, вследствие чего распределение включений остается унимодальным при введении ионного ассистирования в процесс осаждения. Иллюстрация различного проявления ионно-индуцированной диффузии при большем и меньшем потоке осаждающихся частиц представлена на рис. 43.

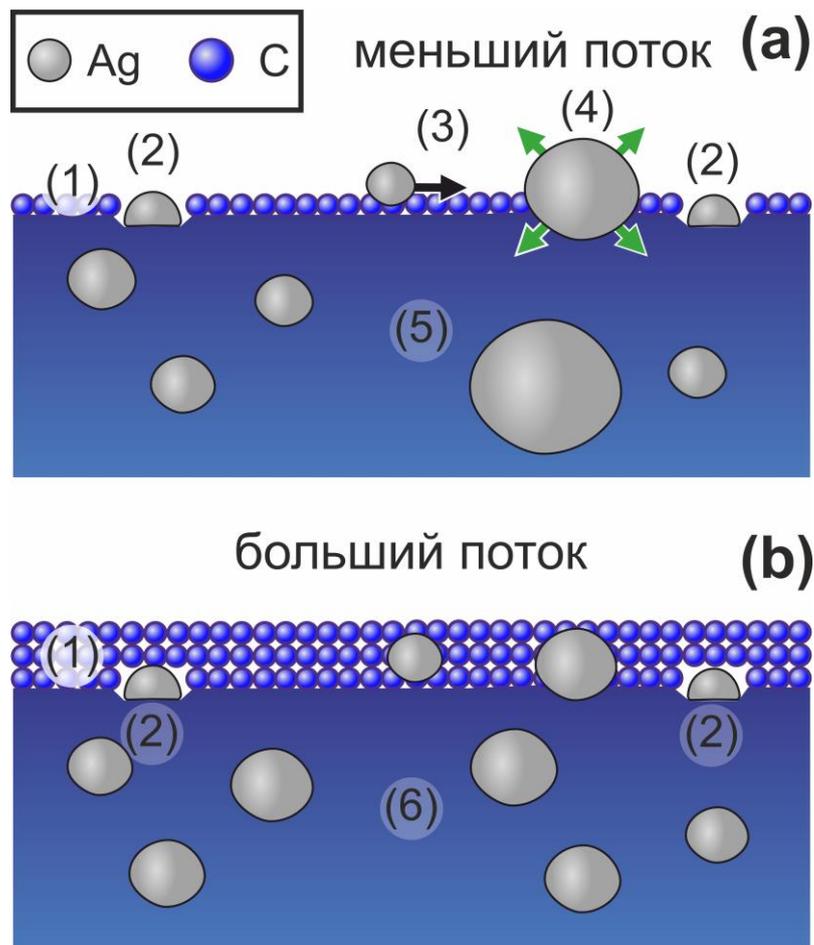


Рис. 43. Иллюстрация процесса осаждения углерод-серебряных покрытий при меньшем (а) и большем (б) потоке осаждающихся частиц. Верхний слой (1) представляет собой участок, конденсирующийся в ходе одного импульса. Также цифрами отмечены: наночастицы, сформированные на ионно-индуцированных дефектах (2), поверхностная диффузия адатома (3), увеличение размера наночастицы вследствие коалесценции (4). Отображены различия в формирующейся структуре а-С:Ag, для которой в случае (а) наблюдается бимодальное распределение частиц (5), а в (б) – унимодальное (6).

Полученные данные позволяют утверждать, что для описанного в данном разделе режима импульсно-плазменного осаждения распределение частиц определяется главным образом влиянием дефектообразования и селективного распыления серебра. Таким образом, в режиме напыления, при котором большой поток осаждаемых частиц обеспечивается мощностью разряда 1 кВт, ионная стимуляция позволяет формировать серебряные наночастицы с контролируемым

узким распределением по размерам, диспергированные в матрице аморфного углерода, путем создания предпочтительных центров зародышеобразования.

В работах [186,187] показано, что равномерное диспергирование частиц серебра в объеме матрицы положительно сказывается на механических характеристиках материалов. Также, согласно [166], диспергированные в матрице серебряные наночастицы малого размера обладают более сильным антибактериальным эффектом, чем крупные частицы. Помимо этого, формирование включений с узким распределением по размерам инициирует проявление интенсивного плазмонного поглощения в узком диапазоне энергий [167], что способствует более выраженному проявлению эффектов, связанных с плазмонным резонансом, таких, как SERS. Полученный результат открывает перспективы применения полученных структур в качестве антибактериальных покрытий и SERS-подложек с управляемыми свойствами.

5.6.2. СХПЭЭ

На рис. 44 представлены спектры СХПЭЭ в диапазоне, отвечающем потерям энергии электронов на межзонный переход с $1s$ -уровня атома углерода в π^* и σ^* -подзоны. СХПЭЭ структур, изготовленных при 0.5 кВт в условиях увеличения тока ионного ассистирования и в условиях одновременного увеличения энергии и тока ассистирования, показывает минимум sp^2 -углерода для покрытий, изготовленных при ассистировании ионами энергией 100 эВ и током 20 мА. В свою очередь, для рассмотренных в данном разделе структур, изготовленных при мощности 1 кВт, наблюдается монотонный рост доли sp^2 -компоненты с ростом энергии стимуляции.

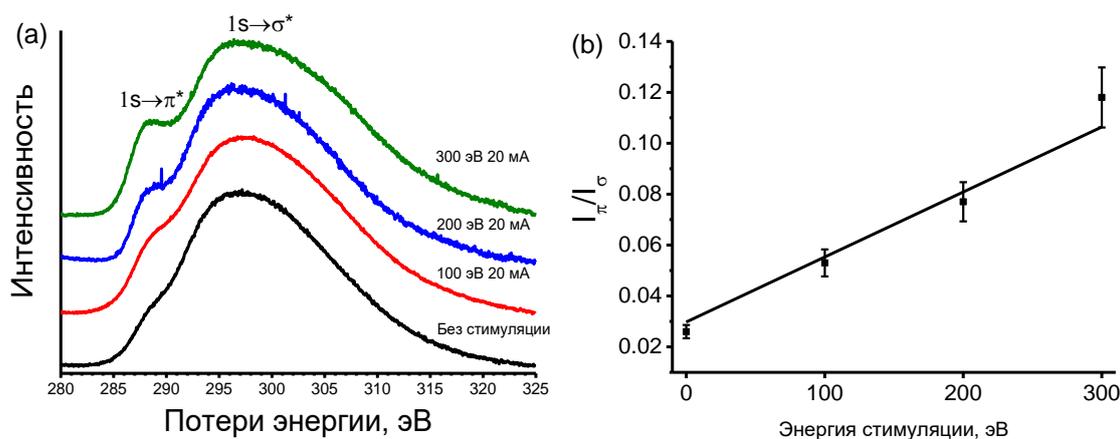


Рис. 44. (а) СХПЭЭ пленок, изготовленных при различных параметрах стимуляции. (б) Соотношения интенсивностей линий, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, для структур, нанесенных при различных энергиях ионной стимуляции.

Различие в соотношении sp^2/sp^3 -углерода, наблюдаемое при ионном ассистировании углерод-серебряных покрытий, изготовленных при мощности разряда 0.5 кВт и 1 кВт, проявляет себя в соответствии с результатами, рассмотренными в подразделах 5.3.2 и 5.4.2. Согласно представленному обсуждению, формирование sp^3 -кластеров при ионном ассистировании обусловлено увеличением поверхностной диффузии атомов и зародышей, способствующей росту координационного числа атомов углерода. Однако, как обсуждалось в подразделе 5.6.2, для покрытий, изготовленных при мощности 1 кВт, поверхностная диффузия подавлена за счет ускоренной инкапсуляции частиц, что, по-видимому, способствует тому, что рост энергии и тока стимуляции способствует формированию sp^2 -гибридизованных кластеров углерода.

5.7. Спектры УФ-видимого поглощения покрытий

На рис. 45 представлены спектры УФ-видимого поглощения для углерод-серебряных структур, изготовленных при различных параметрах. Пик на 320–330 нм, характерный для всех полученных спектров, может быть отнесен к проявлению межорбитального $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, характерного для sp^2 -гибридизованного углерода [188]. В то же время, пики поглощения для аморфного графитоподобного углерода существенно шире, чем наблюдаемая в исследуемых спектрах линия [164]. Стоит также отметить, что в спектре покрытия, изготовленного при энергии стимуляции 100 эВ, токе стимуляции 5 мА и мощности разряда 0.5 кВт, не удается выявить линию, связанную с поверхностным плазмонным резонансом серебряных наночастиц, для которой характерно положение 400–600 нм [4]. По-видимому, для данной пленки частицы лежат в слишком широком диапазоне размеров и обладают слишком малой концентрацией для проявления выраженного пика плазмонного резонанса.

Ы

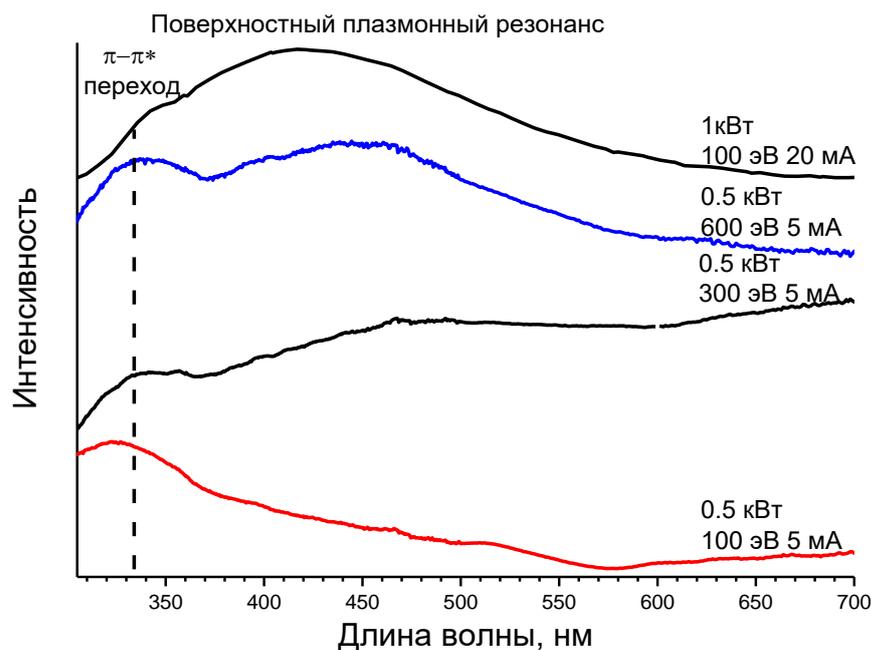


Рис. 45. Спектры УФ-видимого поглощения покрытий, изготовленных при различных условиях. Показано проявление поверхностного плазмонного резонанса для частиц с огранкой (мощность 0.5 кВт, ассистирование 600 эВ, 5 мА) и с узким распределением включений по размерам (мощность 1 кВт, ассистирование 100 эВ, 20 мА).

Линия, лежащая на 330–340 нм, связана с формированием цепочек на основе сопряженных полимеров, для которых положение линии поглощения варьируется от 300 до 330 нм в зависимости от длины цепочки [189]. Данное предположение подтверждается анализом КР-спектров [8А] и сателлитов $C1s$ -линии РФЭС-спектров [9А], свидетельствующих о формировании полимерной субструктуры с ненасыщенными связями, т.е. фазы со структурой полиенов, в аморфной структуре образцов. Формирование полиеновой фазы в процессе осаждения может быть связано с разложением остаточных углеводов на поверхности растущей пленки, индуцированным разрядом импульсно-плазменного источника и ионным пучком. В то же время, для покрытий, которые были изготовлены в содержащей азот атмосфере в условиях ионного ассистирования, описанных в главе 4, присутствие полимерной фазы в структуре не наблюдалась. Возможно, формирование субструктуры на основе сопряженных полимеров в случае углерод-серебряных покрытий связано с каталитическим эффектом серебра, которое проявляется при диссоциации углеводов [190].

Для покрытий, изготовленных при токе стимуляции 5 мА и энергии 300–600 эВ, в спектрах поглощения наблюдается линия, максимум которой расположен на длине волны 500–550 нм. Ее интенсивность увеличивается с ростом энергии стимуляции. Литературные данные [191] свидетельствуют о том, что подобное положение характерно для поверхностного плазмонного резонанса частиц серебра, инкапсулированных в углеродную матрицу.

Как показано в [41,192], на интенсивность линии поверхностного плазмонного резонанса оказывает влияние форма наночастиц. Наличие областей с малым радиусом кривизны приводит к усилению электромагнитного поля на данных участках, что, в свою очередь, увеличивает интенсивность поверхностного плазмонного резонанса. Можно предположить, что для исследуемых покрытий увеличение степени огранки наночастиц серебра с ростом энергии стимуляции, описанное в подразделе 4.4.1, приводит к схожему эффекту.

Для покрытий, изготовленных при мощности разряда 1 кВт в условиях ионной стимуляции, положение линии поверхностного плазмонного резонанса смещено в область 400–450 нм. Смещение пика в область низких длин волн при увеличении мощности разряда обусловлено уменьшением размеров серебряных наночастиц [41]. Увеличение интенсивности пика, отвечающего возбуждению поверхностного плазмона, по сравнению с пиком $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода позволяет утверждать, что формирование большого числа частиц, имеющих узкое распределение по размерам, способствует выраженному проявлению плазмонного резонанса. Возможности усиления линии плазмонного поглощения при помощи инициации огранки наночастиц или посредством индуцированного ионным пучком формирования центров зародышеобразования частиц заданного размера открывают перспективы использования методики ионно-ассистированного нанесения углерод-серебряных покрытий для создания на их основе высокостабильных SERS-активных структур с контролируемой длиной волны плазмонного резонанса. На сегодняшний день углерод-серебряные покрытия не показали существенной эффективности плазмонного усиления в качестве SERS-подложек, однако исследование взаимодействия наночастиц серебра с наноструктурированным углеродом, в частности, проявляющееся в селективном усилении отдельных рамановских мод углерода при воздействии SERS-активных структур, является актуальной задачей [193,194], развитию которой может способствовать создание материалов, описанных в настоящей главе.

5.8. Выводы к Главе 5

В Главе 5 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. Такие покрытия представляют собой матрицу аморфного углерода с серебряными наноразмерными включениями. Показано, что введение ионного пучка в процесс осаждения покрытий приводит к формированию серебряных включений двух характерных размеров и вариации доли sp^2/sp^3 -углерода. 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 частоты процессов коалесценции атомов и адсорбированных кластеров, вследствие чего происходит увеличение размера крупных частиц. Выявлено, что увеличение энергии стимуляции в большей степени способствует дефектообразованию, в то время как увеличение тока приводит к более выраженному усилению поверхностной диффузии. Также на морфологию серебряных включений оказывает влияние селективное распыление серебра по сравнению с углеродом.

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 (3–6 нм) серебряных частиц по размерам. Установлено, что на спектры УФ-видимого поглощения 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 по размерам.

Глава 6. Создание биосовместимых и антибактериальных покрытий для медицинских изделий

Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе, представлены в работе [11А] из списка публикаций по теме диссертации.

6.1. Постановка задачи

Важной прикладной задачей, решение которой в настоящее время нередко связывают с углеродными материалами, является создание функциональных покрытий медицинских изделий [195]. Такие покрытия должны предотвращать попадание металлических продуктов износа имплантов в организм человека [196], обладать биосовместимостью, подавлять рост микроорганизмов и развитие их колоний на поверхности. Вопрос развития микроорганизмов требует отдельного рассмотрения, так как осложнения при протезировании – перипротезные инфекции – нередко обуславливаются формированием на поверхности протезов устойчивой формы бактерий [197]. Такая форма – биопленка – представляет собой защитный матрикс на основе полимеров [198] или sp^2 -углерода [199], формирование которого приводит к эффективной пролиферации бактерий и снижению их чувствительности к антибиотикам. Уменьшение частоты проявления осложнений, связанных с перипротезными инфекциями, является актуальным с экономической и социальной точки зрения вопросом [200], по решению которого за последние годы не было достигнуто существенного прогресса [201].

В настоящий момент значительная часть работ по апробации углеродных материалов в биомедицинских приложениях сосредоточена на исследовании углеродных sp^2 -гибридизованных наноструктур, таких, как графен, нанотрубки, фуллерены и композиты на их основе [202,203]. Однако для таких структур был выявлен ряд аспектов, ограничивающих потенциал их практического применения. Так, производство таких структур сложно масштабировать [204,205], а ряд исследований свидетельствует о генотоксичности [206] и канцерогенности [207,208] углеродных материалов на основе sp^2 -гибридизации.

Пленки аморфного углерода рассматривались как покрытия для биомедицинских приложений в работах [198,209]. Однако они не показали выраженного антибактериального эффекта при взаимодействии с бактериями *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) [198] и другими видами патогенных микроорганизмов [209]. В то же время, литературные данные, подтвержденные возможностями модификации технологии импульсно-плазменного осаждения, описанными в Главах 3–5, позволяют разработать методы, способствующие усилению антибактериальных свойств покрытий на основе углерода. Аспекты бактерицидности покрытий в настоящей главе рассматриваются относительно

культуры *S.aureus*, являющегося наиболее частым возбудителем перипротезных инфекций [198]. В подразделе 6.5.2, посвященном формированию биопленок, также рассматривается культура *Pseudomonas aeruginosa* (*P.aeruginosa*).

Для того, чтобы выявить, какие параметры осаждения способствуют формированию покрытий с выраженными антибактериальными свойствами, необходимо рассмотреть процесс взаимодействия микроорганизма с пленкой. Такой процесс включает в себя две стадии: адгезию бактерий к поверхности и развитие на поверхности бактериальной колонии – пролиферацию бактерий [210]. Простая модель взаимодействия бактерии с поверхностью предполагает, что процесс бактериальной адгезии представляет собой перенос электрона между ее отрицательно заряженной оболочкой и поверхностью, приводящий к формированию химической связи [211,212]. Вследствие этого, как отмечено в [212], бактериальная адгезия может быть подавлена путем увеличения удельного электросопротивления поверхности. В то же время, согласно [212], одной лишь вариации сопротивления недостаточно, так как процесс адгезии бактерий может включать в себя их агломерацию путем зарядового обмена друг с другом. Актуальные модели бактериальной адгезии, в свою очередь, предполагают, что она имеет место в том числе и за счет взаимодействия элементов клеточной стенки – макромолекул – происходящего различным образом для разных поверхностей [213].

Более существенное влияние на количество адгезированных бактерий по сравнению с электросопротивлением покрытий оказывает химический состав их поверхности, влияющий на процессы жизнедеятельности и пролиферации. Известно, что формирование кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных материалов уменьшает активность бактерий [214] и вызывает их окислительный стресс при проникновении кислородных соединений через мембрану микроорганизмов [215]. Помимо этого, проводились исследования, подтверждающие проявление антибактериального эффекта, вызванного формированием азотсодержащих функциональных групп на поверхности полимеров [216], однако объяснения данного эффекта предложено не было. Стоит отметить, что серебро считается одним из наиболее высокоэффективных бактерицидных агентов, поскольку воздействие ионов Ag^+ оказывает ряд эффектов, нарушающих жизненный цикл бактерии, таких, например, как разрушение мембраны микроорганизма и повреждение его ДНК [217]. В то же время, высокая концентрация серебра может оказывать воздействие на ткани организма [218], вследствие чего представляется перспективным создание биомедицинских покрытий, в которых выход ионов серебра регулируется инкапсуляцией его частиц в матрицу.

Целью работ, описанных в настоящей главе, была апробация различных режимов импульсно-плазменного осаждения с целью создания эффективных покрытий для биомедицинских приложений, а также описание характеристик покрытий и механизмов, оказывающих влияние на адгезию и пролиферацию микроорганизмов. Для данных исследований были выбраны три режима нанесения покрытий, имеющих потенциал для модификации антибактериальных свойств пленок. В соответствии с результатами, рассмотренными в Главе 3, согласно которым химически активный газ, добавленный в камеру, эффективно разлагается под действием разряда импульсно-плазменного источника и встраивается в структуру материала, первая серия покрытий была изготовлена в кислородсодержащей атмосфере. Согласно выводам Главы 4, ионное ассистирование в содержащей азот атмосфере инициирует не только формирование графитовой фазы, но и способствует формированию оксидированного слоя, возникающего за счет насыщения оборванных связей. Такой слой также может подавлять адгезию и развитие микроорганизмов, что определило использование ионного ассистирования в содержащей азот атмосфере для изготовления второй серии образцов. Третья серия образцов была изготовлена путем распыления графитового катода с серебряными вставками. Создание покрытий с серебряными включениями при помощи данного метода было рассмотрено в Главе 5. Для таких структур антибактериальный эффект обеспечен выходом Ag^+ . Также была исследована контрольная серия покрытий, нанесенных путем распыления графита в атмосфере аргона. Задачей явилась комплексная работа по структурной аттестации полученных при данных условиях покрытий, сопряженной с анализом их биосовместимости, антимикробных и антибиопленочных свойств.

6.2. Изготовление и исследование образцов

Исследуемые образцы изготавливались методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного распыления. Вакуумная камера была предварительно откачана до давления 10^{-4} Торр. Перед началом процесса напыления в течение 10 минут осуществлялась очистка подложек путем травления ионами Ar с энергией 1 кэВ. Напыление осуществлялось при давлении 10^{-3} Торр в течение 15 минут. Мощность разряда составляла 1 кВт.

Образцы наносились на полированные диски титана марки ВТ-6, а также на скол NaCl. Некоторые из дисков были частично затенены в процессе напыления для последующей визуализации границы раздела биопленок. Контрольная серия образцов была изготовлена в атмосфере аргона. Распылялся катод, представляющий собой цилиндр графита марки МПГ-7. Данная серия образцов в дальнейшем тексте главы имеет наименование “ta-C”. Первая серия образцов (“ta-C:N:O”) была

изготовлена путем распыления графитового катода в атмосфере смеси 65% Ar, 25% N₂, 10% O₂. Вторая серия образцов, названная “а-С:N”, была изготовлена путем распыления графитового катода в условиях ионной стимуляции в атмосфере 75% Ar и 25% N₂. Энергия ионов составляла 400 эВ. Третья серия образцов, имеющая наименование “а-С:Ag”, была изготовлена путем распыления графитового катода с серебряными вставками в атмосфере аргона. Толщина осажденных покрытий, оцененная с помощью ПЭМ по участку сгиба пленки, составляла 40-50 нм.

Покрытия исследовались методами СЭМ, ПЭМ, электронной дифракции, СХПЭЭ, РФЭС, КР-спектроскопии. Описание установок и режима работы СЭМ, ПЭМ, РФЭС, КР-спектрометра представлены в подразделах 1.4.1–1.4.4.

Оценки цитотоксичности образцов были проведены АНО «ИМБИИТ». Методика исследования описана в подразделе 2.3.3.

Бактерицидные свойства образцов оценивались ООО «НБТК». Методика исследования описана в подразделе 2.3.4.

Визуализация адгезии *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* к поверхности полностью и частично покрытых титановых дисков, осуществлялась при помощи СЭМ. Исследования были проведены в ЦИТО им. Н.Н. Приорова. Методика исследования описана в подразделе 2.3.5.

6.3. Структурные свойства аморфных и нанокompозитных покрытий

6.3.1. СЭМ

На рис. 46 представлены СЭМ-изображения покрытий. Неоднородности размером порядка нескольких микрометров были различимы для всех изображений, полученных при 2000-кратном увеличении. Их проявление обусловлено морфологическими особенностями титановых подложек. Для образца а-С:Ag, для которого изображения были получены при увеличении 50000×, контрастирование позволило выявить слабо различимые наноразмерные включения. Таким образом, нанесение покрытий несущественно изменяет текстуру образцов, что позволяет исключить из рассмотрения влияние вариации морфологии пленок на антимикробные свойства покрытий и их биосовместимость.

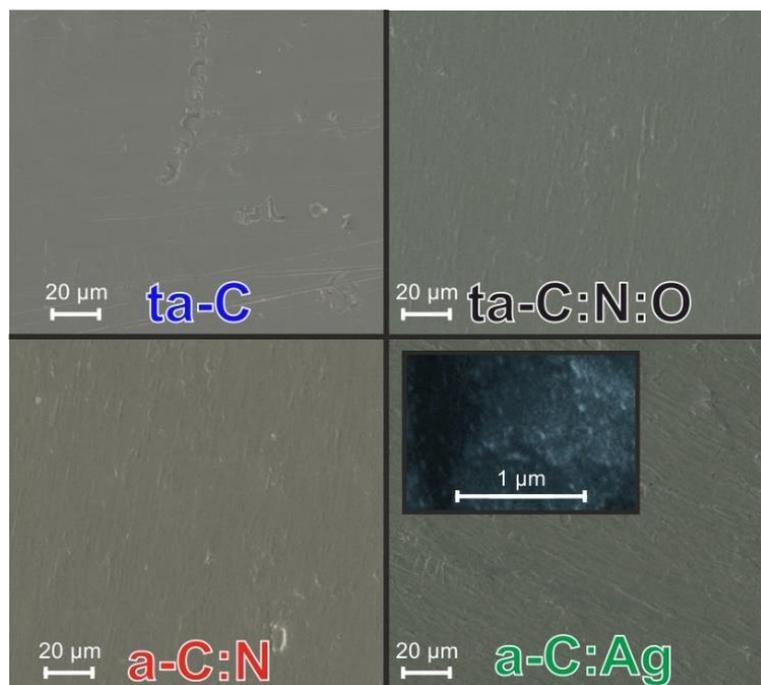


Рис. 46. СЭМ-изображения полученных покрытий. Во вставке представлен увеличенный фрагмент изображения покрытия a-C:Ag, на котором видны включения.

6.3.2. ПЭМ

На рис. 47 представлены ПЭМ-изображения покрытий. Покрытия ta-C и ta-C:N:O имеют вид однородных и сплошных пленок. Для пленки a-C:N, нанесенной в условиях ионной стимуляции, как отмечено в Главе 4, имеет место формирование наноразмерных текстурных особенностей. Для покрытия a-C:Ag наблюдается бимодальное распределение серебряных частиц по размерам. Максимумы размеров включений лежат в интервалах и 3–10 нм и 25–30 нм. Широкое распределение частиц по размерам наблюдалось и для углерод-серебряных покрытий, изготовленных без ионной стимуляции при мощности 1 кВт, как показано в подразделе 5.6.1. Низкоинтенсивный максимум распределения на 3–10 нм, несвойственный для структур, изготовленных без ионного ассистирования, может быть обусловлен образованием дефектов, вызванным продолжительным ионным травлением подложки NaCl [219]. Это может отличать покрытия, нанесенные на поваренную соль, для которых получены ПЭМ-изображения, от нанесенных на титановые диски пленок, для которых были проведены биомедицинские исследования. Отметим, что в контексте проведенного исследования это различие не является определяющим, поскольку небольшие частицы, формирование которых обусловлено дефектами подложки, располагаются на нижних слоях пленки. Вследствие этого такие

включения не оказывают существенного влияния на антибактериальные свойства материалов, поскольку их биоактивность определяется взаимодействием бактерии с частицами серебра, расположенными в приповерхностных слоях [220].

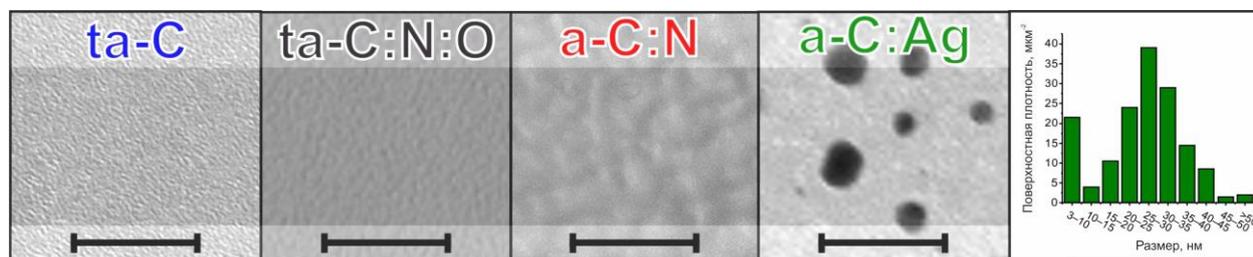


Рис. 47. ПЭМ-изображения различных серий образцов и распределение частиц по размерам для покрытия a-C:Ag. Длина размерной метки – 100 нм.

6.3.3. Электронная дифракция

На рис. 48 представлены результаты фотометрирования дифракционных картин различных серий образцов. Для образцов ta-C и ta-C:N:O наличие пиков на 2.1 Å и 1.2 Å, положения которых характерны для межплоскостных расстояний алмаза, подтверждает, что образцы имеют преимущественную sp³-гибридизацию, а ширина гало свидетельствует об аморфной структуре образцов [140]. Структура образца a-C:N также аморфна, однако внедрение азота, как показано в Главе 4, приводит к формированию субнанометровых кристаллитов графита, для которых характерно межплоскостное расстояние ~3.4 Å. Для исследуемых покрытий данный пик лежит на 3.1 Å.

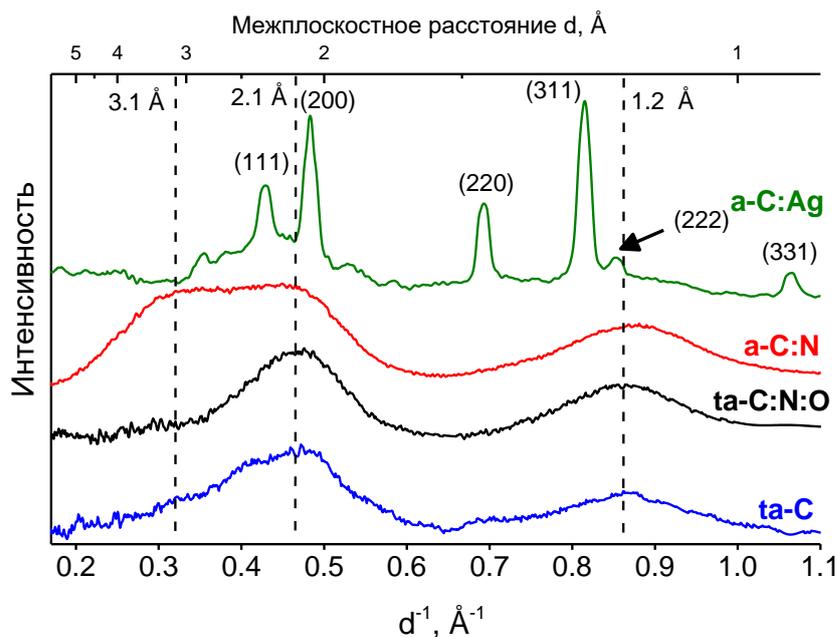


Рис. 48. Дифрактограмма различных серий образцов. Значения верхней шкалы соответствуют межплоскостным расстояниям. В скобках обозначены индексы Миллера, отвечающие рефлексам кристаллического Ag.

Дифракция a-C:Ag показывает не только диффузные гало, но и точечные рефлексы, чьи положения соответствуют межплоскостным расстояниям серебра. Как отмечалось в подразделе 5.6.2, внедрение серебра инициирует разрыв C–C-связей, таким образом уменьшая координационное число атомов и приводя к графитизации углеродной матрицы [62]. В то же время, в дифракционных картинах a-C:Ag покрытий не наблюдается формирования пика в окрестности $\sim 3.4 \text{ \AA}$, атрибутируемого графиту. Это может быть связано с тем, что, согласно данным компьютерного моделирования [103], выраженные дифракционные максимумы проявляются для кристаллитов графита, имеющих размер, превышающий 30 атомов. На практике наблюдение рефлексов, отвечающих большим межплоскостным расстояниям, может быть затруднено в том числе из-за интенсивного фона рассеянных электронов, накладывающегося на дифракционный пик [98].

Результаты электронной дифракции в совокупности с данными о влиянии встраивания серебряных наночастиц в матрицу аморфной углеродной пленки, представленным в Главе 5, позволяют предположить, что в покрытии a-C:Ag sp^2 -углеродные кластеры сформированы в окрестности серебряных включений, при этом размер данных кластеров относительно мал.

6.3.4. СХПЭЭ

Для того, чтобы оценить соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, были рассмотрены данные СХПЭЭ в диапазоне, соответствующем межзонному переходу электронов с К-оболочки атома углерода на π^* - и σ^* -подзоны. На рис. 49 представлены данные спектры, а также количественные соотношения, отвечающие соотношению площади гауссовой аппроксимации пика $1s \rightarrow \pi^*$ к площади «окна», т.е. площади под спектром в диапазоне 285–310 эВ [221]. Из этого соотношения в соответствии с подходом, рассмотренным в [222], было оценено соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Как отмечалось ранее, такой подход не позволяет дать точную оценку соотношения атомов различной гибридизации в силу того, что в спектр дают вклад линии, связанные с примесями кислорода и азота [79]. Также оценка осложняется неоднозначностью выбора положения гауссовой компоненты. Вследствие этого использованный подход не претендует на точность оценки, но, тем не менее, для последующего рассмотрения вопросов зарядового обмена бактерии с поверхностью представляется важным сравнение количественных данных о соотношении sp^2/sp^3 -углерода, полученных методами с различной глубиной чувствительности. Для исследуемых структур соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов составило 0.15 ± 0.02 для $ta-C$ и $ta-C:N:O$; 0.33 ± 0.02 для $a-C:N$; 0.52 ± 0.03 для $a-C:Ag$.

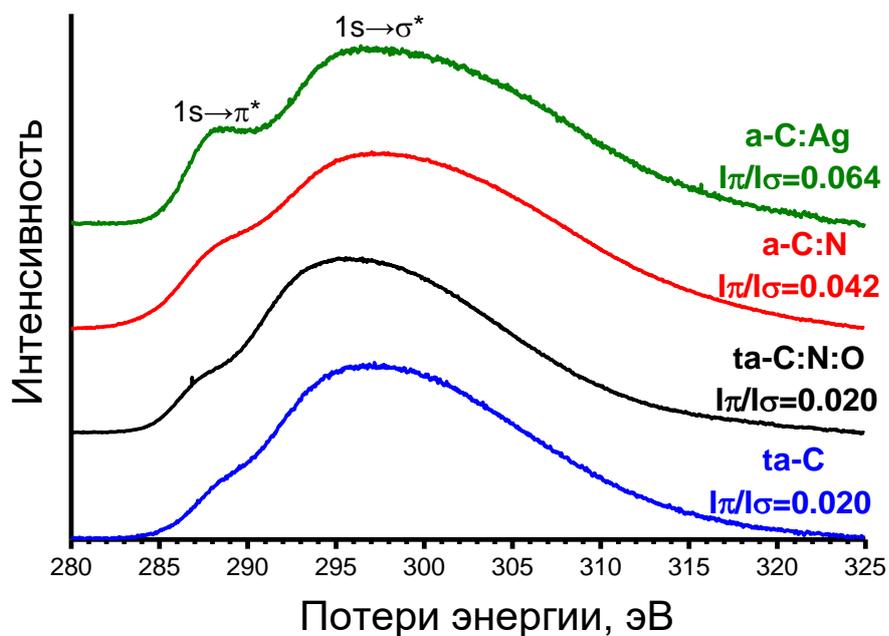


Рис. 49. Спектры характеристических потерь энергии электронов.

Результаты СХПЭЭ свидетельствуют о том, что диссоциация кислорода и азота под действием разряда импульсно-плазменного источника для $ta-C:N:O$ не привела к существенному изменению соотношения sp^2/sp^3 -углерода. Этот результат находится в соответствии с данными, представленными в Главе 4, согласно которым материал, изготовленный исследуемым методом без ионного ассистирования в атмосфере азота, по структуре и электросопротивлению схож с покрытием $ta-C$, получаемым импульсно-плазменным осаждением в атмосфере аргона. В свою очередь, введение ионного ассистирования в процесс осаждения покрытий $a-C:N$, изготовленных в атмосфере азота, приводит к увеличению доли sp^2 -гибридизованного углерода, что также согласуется с результатами, полученными в Главе 4, а также подтверждается данными электронной дифракции.

Для $a-C:Ag$ СХПЭЭ подтверждает литературные данные, свидетельствующие об увеличении доли sp^2 -гибридизованного углерода при внедрении частиц серебра [62]. Совокупность данных электронной дифракции и СХПЭЭ свидетельствует о том, что хотя образцы $a-C:Ag$ являются достаточно графитизированными, кристаллиты графита в структуре отсутствуют. Это может говорить о том, что формирование графитизованного материала происходит главным образом в области, локализованной в окрестности серебряных включений.

6.3.5. РФЭС

Элементный состав пленок, оцененный в соответствии с данными обзорных РФЭС-спектров, представлен в таблице 2. Стоит отметить, что для $a-C:N$ пленки содержание кислорода и азота превышает содержание данных примесей для $ta-C:N:O$. Как для $a-C:Ag$, так и для $a-C:N$ РФЭС показывает суммарное содержание кислорода и азота $\sim 20\%$. Данный результат обусловлен тем, что поверхностно-чувствительная методика РФЭС дает информацию о приповерхностных слоях, подверженных окислению и азотированию. Вследствие этого существенная доля примесей, детектируемых данным методом, обусловлена тем, что и воздействие азота, и встраивание серебряных наночастиц в углеродную матрицу приводит к обрыву углерод-углеродных связей, которые могут насыщаться при взаимодействии образцов с воздухом [101,223].

Таблица 2. Элементный состав пленок, оцененный при помощи РФЭС.

Образец	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	Ag, ат. %	Другое, ат. %
$ta-C$	93	5	1	—	1
$ta-C:N:O$	90	6	4	—	0

a-C:N	80	9	11	—	0
a-C:Ag	76	15	5	4	0

Разложение C1s-линии различных образцов, а также относительные интенсивности пиков, дающих информацию о химических связях атомов углерода, представлены на рис. 50. Данные спектры нормированы на одинаковую интенсивность. Основные линии, лежащие на 284.6 ± 0.1 эВ и 285.4 ± 0.1 эВ, атрибутированы соответственно C(sp²)-C и C(sp³)-C-связям [224,225]. Широкий пик, лежащий на 286.4 ± 0.2 эВ, обусловлен суммарным вкладом компонент C-N, C-O [98], в то время как линия, лежащая на 288.1 ± 0.1 эВ, отвечает C=O [226].

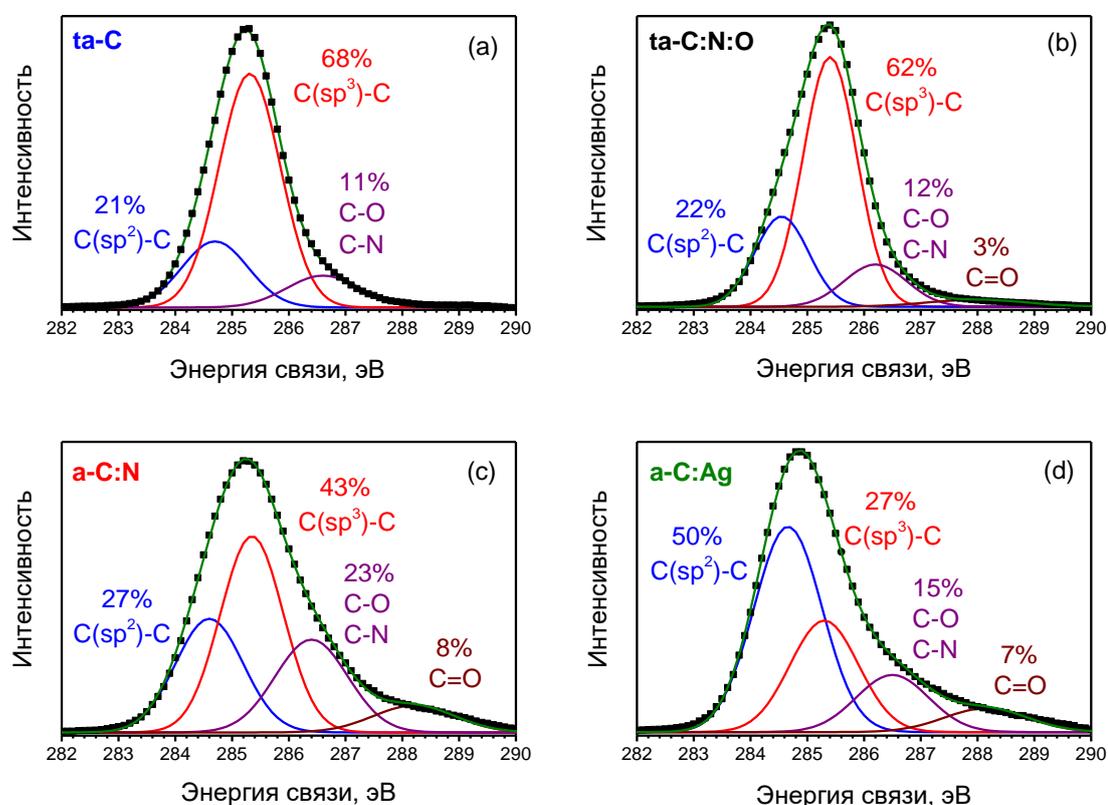


Рис. 50. Разложение C1s-линии и процентное соотношение относительных интенсивностей компонент. Образцы: (a) ta-C, (b) ta-C:N:O, (c) a-C:N, (d) a-C:Ag. Черными точками представлены экспериментальные данные. Зеленой сплошной линией отображена сумма компонент разложения.

Разложение показывает, что соотношение sp²/sp³-углерода для структур ta-C и ta-C:N:O схоже. В то же время, количество азот-углеродных и кислород-углеродных

связей в ta-C:N:O возросло по сравнению с ta-C. Для образцов a-C:N и a-C:Ag доля C–O, C–N и C=O связей существенно возросла. Это подтверждает, что увеличение доли примесных атомов связано с насыщением оборванных связей углеродной матрицы за счет адсорбции газов атмосферы. Стоит отметить, что тенденция изменения соотношения sp^2/sp^3 -углерода в зависимости от типа образцов, полученная из РФЭС, соответствует данным СХПЭЭ, однако оценка данного соотношения по СХПЭЭ показывает более низкие значения (см. рис. 51). По-видимому, это связано с тем, что в процессе импульсно-плазменного осаждения поверхность растущей пленки подвергается воздействию потока частиц. В работах [100,101] с помощью компьютерного моделирования показано, что такое воздействие на аморфные углеродные материалы приводит к различию внутренних напряжений и релаксации деформаций в объеме материала и в его приповерхностной области. Воздействие данных эффектов на структуру выражается в том, что приповерхностные слои таких материалов более разупорядочены и графитизированы.

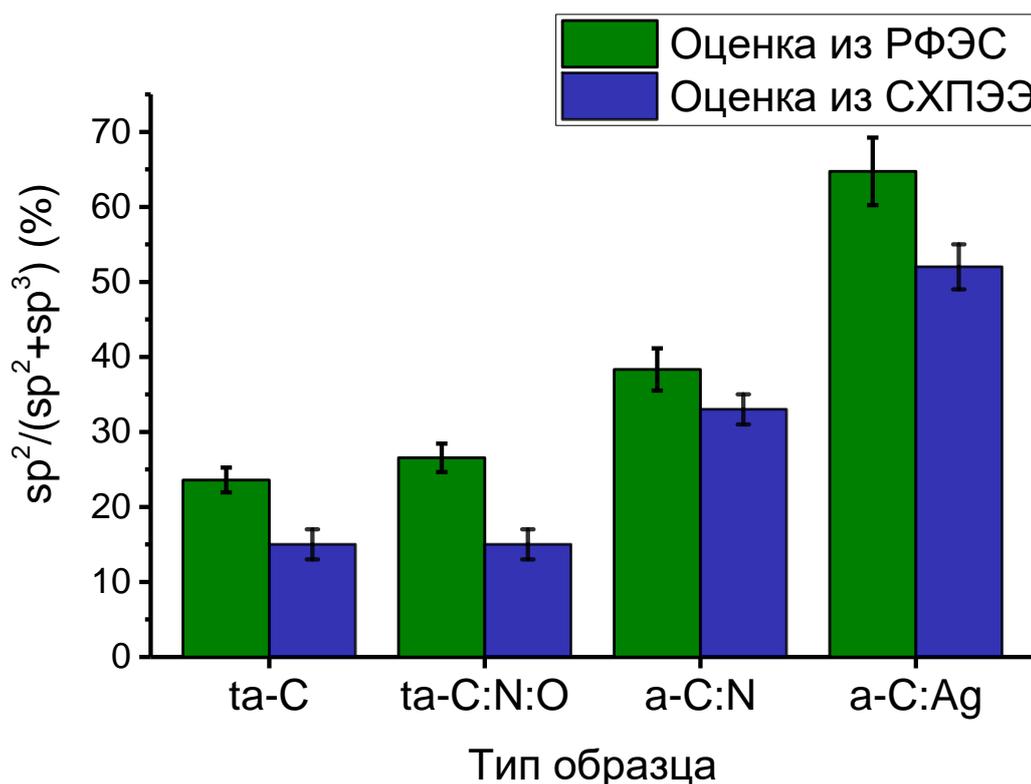


Рис. 51. Сопоставление доли sp^2 -гибридизованного углерода, оцененной методами РФЭС и СХПЭЭ.

На рис. 52 представлены N1s-спектры образцов ta-C:N:O, a-C:N и a-C:Ag и их разложение. Данные спектры нормированы на одинаковую интенсивность, на графике введено вертикальное смещение линий. Основной пик, лежащий на $399.7 \pm$

0.2 эВ, имеет положение, характерное для N=C связей [227]. Положение максимума на 398.6 эВ может свидетельствовать как о формировании атомов азота, химически связанных с sp^2 -углеродом в структуре триазина (C–N=C), так и об атомах азота, имеющих связи с sp^3 -углеродом [228,229]. Линия на 401.5 эВ отвечает N–O связям [230]. Пик на 406.8 эВ, проявляющийся для образца a-C:N, связан с NO_x -группами [231]. Для исследованных образцов ярко проявляются линии, атрибутированные двойным азот-углеродным связям (N=C, C–N=C). Это подтверждает, что встраивание азота индуцирует формирование углерода в sp^2 -гибридизации.

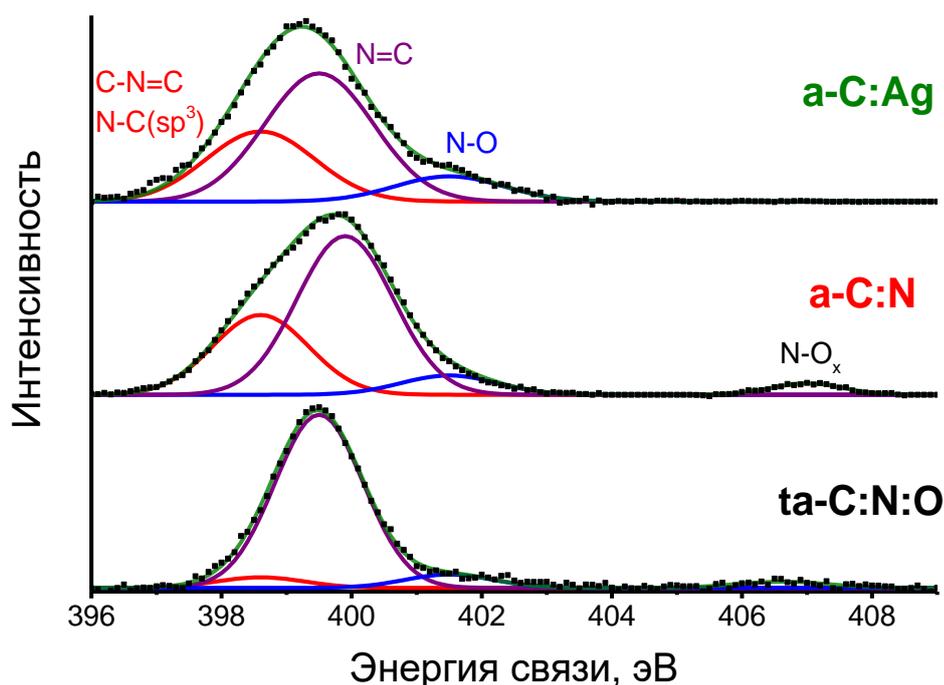


Рис. 52. Разложение линии N1s. Черными точками представлены экспериментальные данные. Зеленой линией представлена сумма компонент фиттирования.

O1s-линии образцов ta-C:N:O, a-C:N и a-C:Ag представлены на рис. 53. Представленные на рисунке спектры нормированы на одинаковую интенсивность, введено вертикальное смещение линий. Можно видеть, что спектры характеризуются одним пиком на 532.2–532.4 эВ. Его положение типично для C–O и N–O связей [229]. Однако в его существенную ширину могут давать вклад также линии C=O (~531.5 эВ) и C–OH (~533.5 эВ) [232].

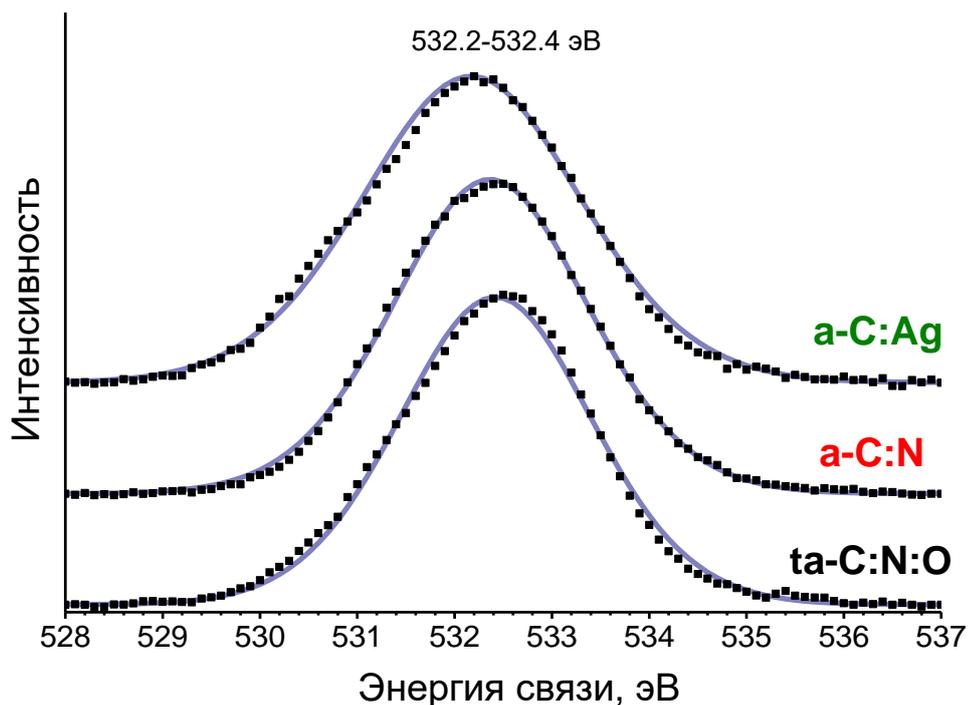


Рис. 53. O1s-линия. Черными точками представлены экспериментальные данные. Синей линией представлено фиттирование гауссовой линией.

На рис. 54 представлен Ag3d-спектр образца a-C:Ag, для которого проявление двух пиков связано со спин-орбитальным расщеплением уровня энергии на подуровни Ag3d_{5/2} (пик 366–371 эВ) и Ag3d_{3/2} (пик 372–377 эВ) [233]. Разложение спектральных линий показывает, что положение более интенсивных компонент данных пиков лежит на 368.4 эВ и 374.3 эВ, что может соответствовать Ag(0) и Ag(I)-состояниям атомов серебра. Сдвиг между линиями, отвечающими металлическому Ag(0) и оксидированному Ag(I) серебру, составляет доли электронвольта, что затрудняет разложение спектра на данные компоненты и выявление степени окисления серебра [61]. Менее интенсивные компоненты, максимумы которых лежат на 369.1 эВ и 375.1 эВ, отвечают состоянию Ag(III) [234]. В работе [235], однако, показано, что появление пиков с различным положением, лежащих в схожих диапазонах, может быть связано и с формированием частиц серебра различных размеров.

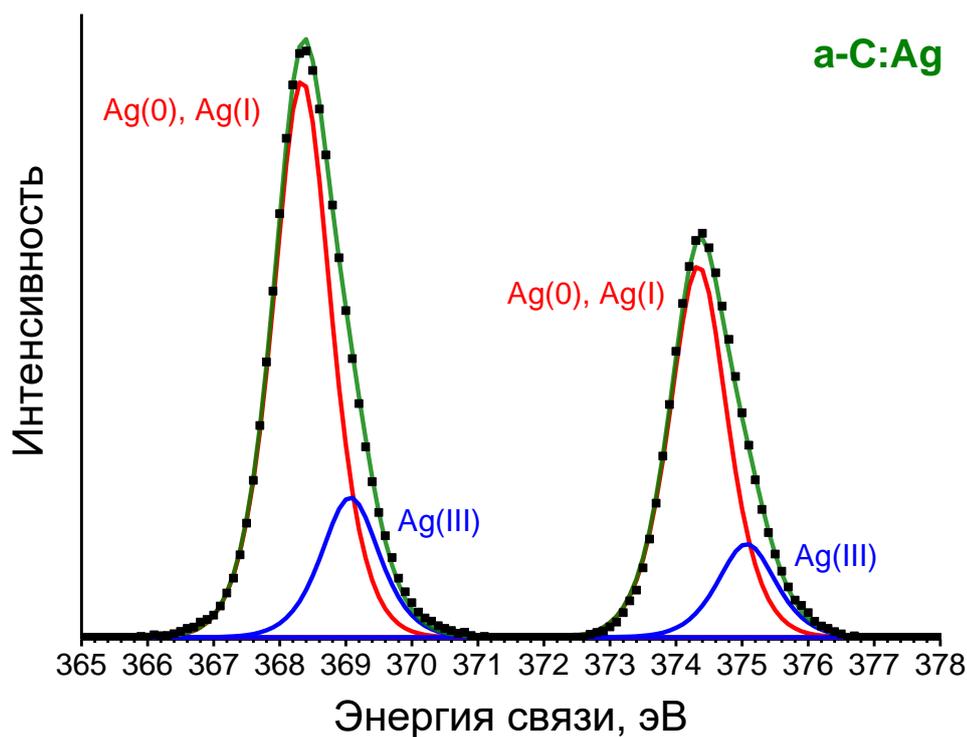


Рис. 54. Разложение линии Ag3d. Черными точками представлены экспериментальные данные. Зеленой линией представлена сумма компонент фиттирования.

6.3.6. КР-спектроскопия

В КР-спектрах образцов, рассмотренных в настоящей главе, можно выделить 2 линии, максимумы которых лежат в диапазонах $1320\text{--}1390\text{ см}^{-1}$ и $1530\text{--}1570\text{ см}^{-1}$. Данные диапазоны типичны для D- и G-линий, характерных для аморфного углерода [236]. На рис. 55 представлено разложение КР-спектров на гаусс-лоренцевы составляющие. Для того, чтобы интерпретировать изменение D- и G-линий, приведем общие соображения, касающиеся исследуемых линий. Прежде всего, сечение неупругого рассеяния света при взаимодействии с sp^2 -гибридизованным углеродом на 1–2 порядка больше, чем сечение неупругого рассеяния света при взаимодействии с sp^3 -углеродом [237]. Вследствие этого КР-спектроскопия обладает преимущественной чувствительностью к более графитизированной субструктуре.

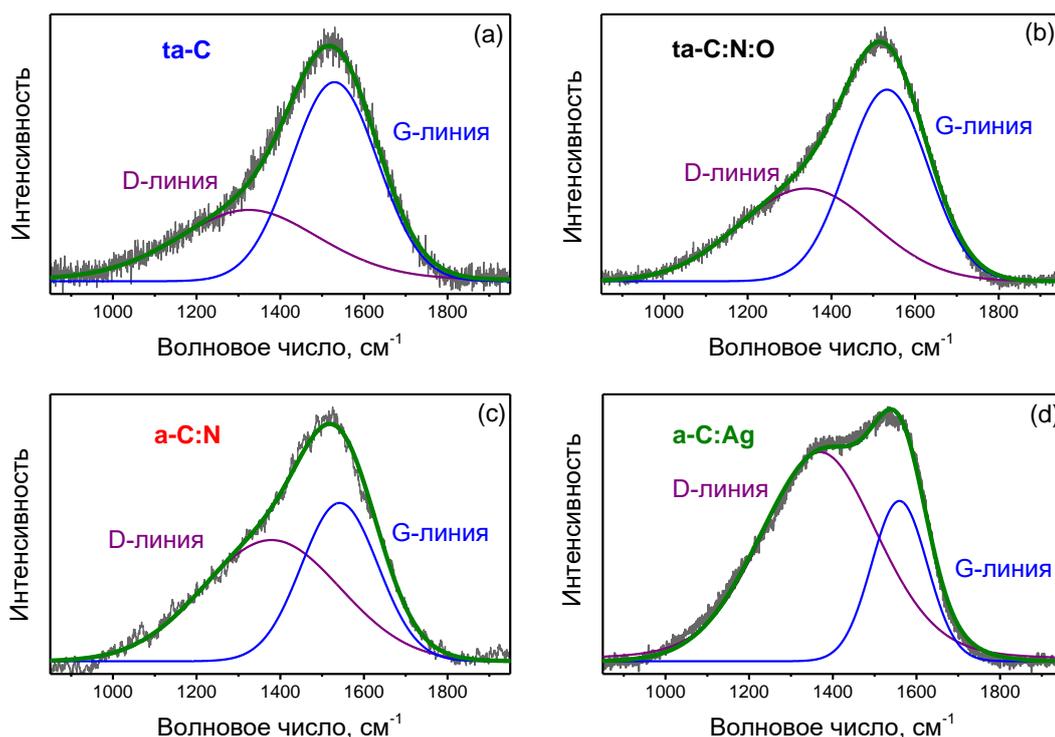


Рис. 55. Разложение КР-спектров различных структур. Черным показаны экспериментальные данные, зеленым – сумма пиков.

Также стоит отметить, что проявление каждого из D- и G-пиков обусловлено рассеянием света на нескольких структурных единицах (например, кольцах с различным числом «звеньев», а также группах и кластерах с различной конфигурацией) [72]. Вследствие этого изменение спектра не может быть в явном виде атрибутировано изменению соотношения атомов с различными типами связей. В качестве обобщения полагают, что D-пик вызван проявлением дышащей моды sp^2 -колец, активных для разупорядоченных структур, а G-пик вызван валентными колебаниями $C(sp^2)-C(sp^2)$ -связей [91,238,239]. Для разупорядоченных пленок как рост соотношения интенсивностей D- и G-пиков (I_D/I_G), так и увеличение волнового числа G-линии свидетельствуют об увеличении доли sp^2 -углерода [240]. В то же время, рост ширины D- и G-пиков происходит вследствие разупорядочения структуры [91,241]. В таблице 3 представлены характерные значения величин положений и уширений пиков, а также соотношение их интенсивностей.

Таблица 3. Положения D- и G-пиков k_D и k_G , полуширин пиков на половине высоты (ПШПВ_D , ПШПВ_G), соотношение интенсивностей I_D/I_G .

Образец	k_D (см ⁻¹)	ПШПВ _D (см ⁻¹)	k_G (см ⁻¹)	ПШПВ _G (см ⁻¹)	I_D/I_G
ta-C	1325	202	1530	121	0.7
ta-C:N:O	1340	189	1533	115	0.8
a-C:N	1374	194	1542	108	1.3
a-C:Ag	1383	180	1564	72	3.0

Параметры, установленные из разложения, позволяют отследить, что переход ta-C → ta-C:N:O → a-C:N → a-C:Ag подчиняется общей тенденции: так, наблюдается сужение обеих линий, положение D- и G-пиков претерпевает сдвиг к большим волновым числам на 58 и 34 см⁻¹ соответственно, I_D/I_G возрастает с 0.7 до 3.0. Как изменение положения G-линии, так и изменение соотношения I_D/I_G находится в соответствии с данными подразделов 6.3.4 и 6.3.5, свидетельствующими о росте соотношения sp²/sp³-углерода. В свою очередь, положение D-линии может изменяться в сторону больших волновых чисел как с ростом sp²/sp³-соотношения [242], так и с упорядочением структуры [91], чем обусловлен его существенный сдвиг при переходе ta-C → a-C:Ag.

В то время как эффекты, связанные с ростом sp²/sp³-соотношения, подтверждаются данными СХПЭЭ и РФЭС, упорядочение образцов при рассмотрении перехода ta-C → ta-C:N:O → a-C:N → a-C:Ag не представляется возможным объяснить с помощью описания только лишь структуры объемной части образцов. Так, для образцов a-C:N имеет место формирование субнанометровых графитовых включений, в то время как для a-C:Ag графитовая компонента образуется в окрестности серебряных наночастиц, но формирование упорядоченной sp²-гибридизованной субструктуры при этом не наблюдается. Вследствие этого стоит учесть, что КР-спектроскопия обладает селективной чувствительностью к sp²-компоненте, к которой в исследуемом случае относятся не только sp²-кластеры в объеме образцов, но и, как показано в подразделе 6.3.5, разупорядоченный графитизированный поверхностный слой исследуемых покрытий. Вследствие этого можно предположить, что сужение пиков обусловлено тем, что графитизация образцов привела к увеличению вклада в КР-спектры объемной компоненты материалов, которая более упорядочена по сравнению с их поверхностью. На рис. 56 приведено сравнение спектров структур ta-C и a-C:Ag, а также идентифицированы структурные изменения, приводящие к соответствующим изменениям в D- и G-линиях.

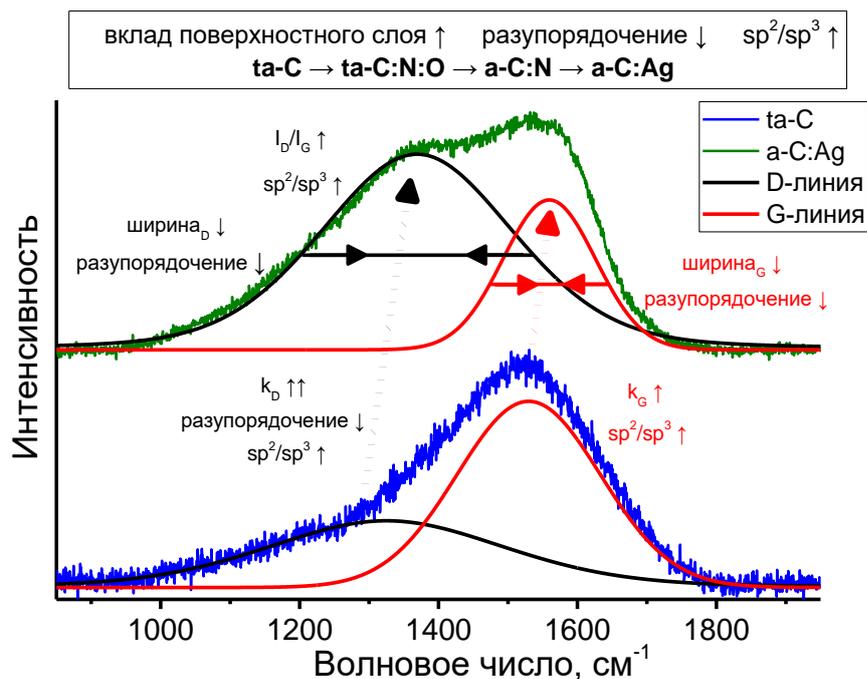


Рис. 56. Изменения в разложении КР-спектров, а также соответствующие им изменения в структуре образцов.

6.3.7. Результаты структурной аттестации образцов.

На рис. 57 приведена иллюстрация, отражающая структуру исследуемых образцов, проанализированную в подразделах 6.3.1–6.3.6. Цвет объемной части структуры отражает соотношение sp^2/sp^3 -углерода в ней. Желтый тон приповерхностной части, характерный для всех образцов, отражает, что она более графитизирована по сравнению с объемом (см. подраздел 6.3.5). Окислирование и азотирование поверхности или объема пленок ta-C:N:O, a-C:N, a-C:Ag, отображено красным оттенком. Для образца a-C:N показаны субнанометровые графитовые включения, для a-C:Ag – серебряные включения, в окрестности которых наблюдается графитизация углеродной матрицы.

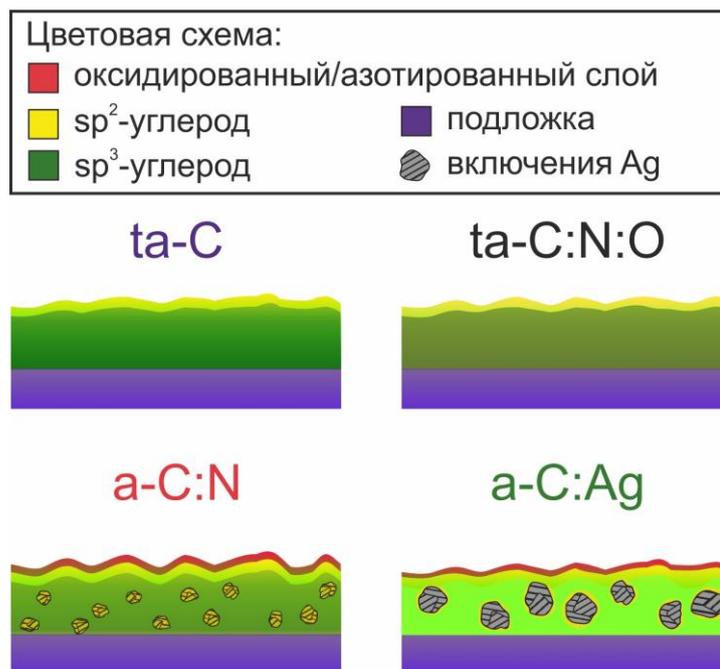


Рис. 57. Иллюстрация структуры образцов ta-C, ta-C:N:O, a-C:N, a-C:Ag.

6.4. Результаты оценки цитотоксичности покрытий

Оценки цитотоксичности, проводимые для 4 образцов каждого типа, а также для непокрытых титановых дисков, положительного и отрицательного контроля, показали, что реакция клеток фибробластов мыши совпадает для непокрытых дисков, покрытий ta-C, ta-C:N:O, a-C:N, a-C:Ag и отрицательного контроля. Для данных образцов по окончании инкубации имеет место образование слоя соединительной ткани на поверхности, а лизиса клеток фибробластов не наблюдается. В то же время, для отрицательного контроля наблюдается лизис 90% клеток, монослой соединительной ткани на образце не формируется, а область лизиса распространяется более чем на 1 см от поверхности образца. Результаты оценки цитотоксичности методом прямого контакта представлены в таблице 4.

Таблица 4. Оценка цитотоксичности покрытых и непокрытых образцов, а также положительного (одноэлементный раствор цинка, разведенный в водном растворе NaCl) и отрицательного (питательная среда DMEM/F-12) контроля. Знаки «+» и «-» отражают, имело ли место формирование монослоя клеток на поверхности образцов.

Образец	Ti	ta-C	ta-C:N:O	a-C:N	a-C:Ag	Положительный контроль	Отрицательный контроль
Область лизиса, см	0	0	0	0	0	>1	0
Процент лизиса, %	0	0	0	0	0	90	0
Монослой на поверхности	+	+	+	+	+	-	+

Продемонстрированная в данном эксперименте биосовместимость образцов ta-C, ta-C:N:O и a-C:N находится в соответствии с литературными данными [30]. Однако для покрытий на основе серебряных наночастиц известны проявления цитотоксичности [218]. Согласно [218], цитотоксичность наблюдается для углерод-серебряных пленок, содержание серебра в которых превышает 7 ат.%. Таким образом, данные, подтверждающие биосовместимость образцов, находятся в результате с результатами РФЭС, представленными в подразделе 6.3.5. Для композитных покрытий, содержащих серебро, как возможная цитотоксичность, так и антибактериальная активность обусловлены выходом ионов серебра. Вследствие этого актуальной задачей является подбор параметров осаждения, которые обеспечат кинетику выхода ионов серебра, обеспечивающую антимицробную активность при условии отсутствия цитотоксичности.

6.5. Результаты исследования антимицробных и антибиопленочных свойств покрытий

6.5.1. Концентрация адгезированных бактерий

Антимицробная активность покрытий оценивалась путем подсчета колоний бактерий, сформировавшихся в результате инкубации адгезированных микроорганизмов, удаленных с поверхности образцов путем ультразвуковой обработки (таблица 5). Полученные данные показывают, что число бактерий, адгезированных на поверхности образцов, незначительно отличается для титановых дисков, покрытых пленкой ta-C, и дисков, не имеющих покрытия. Таким образом, аморфная структура с высоким содержанием sp^3 -углерода, как и в работе [198], не

продемонстрировала бактерицидной активности. В то же время, покрытие ta-C:N:O снизило концентрацию бактерий на 17%, a-C:N – на 23%, a-C:Ag – на 83%.

Таблица 5. Концентрация колоний *S.aureus*, инкубированных из посева адгезированных бактерий.

№ образца	Ti, КОЕ/мл	ta-C, КОЕ/мл	ta-C:N:O, КОЕ/мл	a-C:N, КОЕ/мл	a-C:Ag, КОЕ/мл
1	1650	1200	890	450	220
2	1450	1730	1560	1200	180
3	1140	1300	1250	1600	310
4	1900	1710	1830	1820	250
5	2100	2045	1340	1250	90
Среднее значение	1650±380	1600±350	1370±350	1260±520	210±80

6.5.2. Исследование формирования биопленок *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* методом СЭМ

Адгезирование бактерий не является единственным фактором, влияющим на возникновение перипротезных инфекций, и, соответственно, определяющим перспективы практических приложений исследуемой методики. Важным фактором является то, формируют ли адгезированные бактерии устойчивую, трудно подавляемую антибиотиками сессильную форму – биопленку [243]. На рис. 58 представлены СЭМ-изображения адгезированных бактерий. Можно видеть, что для на непокрытом титане и покрытии ta-C образуются колонии *S.aureus*. В то же время, на поверхности образцов ta-C:N:O, a-C:N и a-C:Ag агломерированных микроорганизмов не формируется, а содержание бактерий на таких структурах составляет 0.11 мкм⁻², 0.13 мкм⁻² и 0.01 мкм⁻².

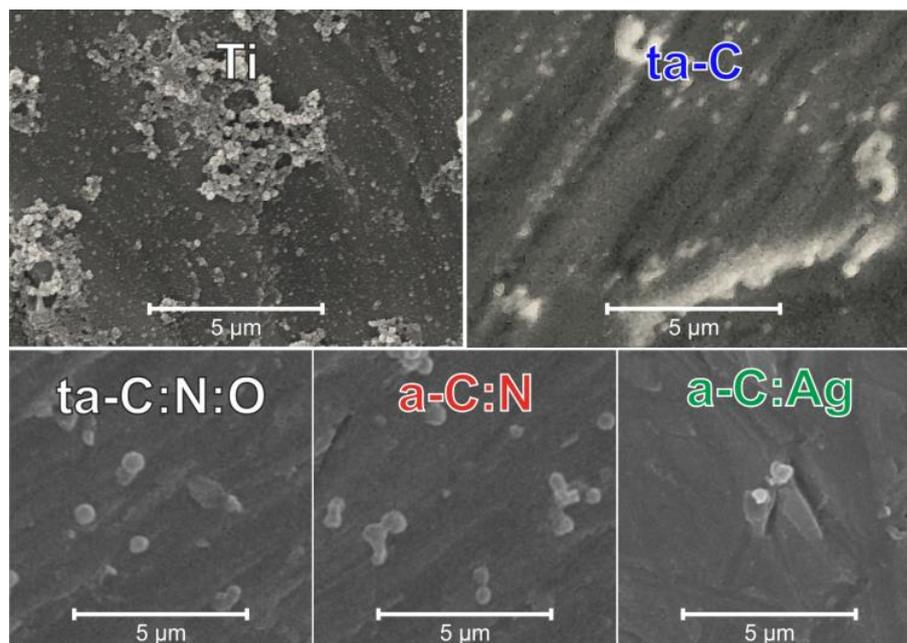


Рис. 58. СЭМ-изображения адгезированных бактерий *S.aureus*.

Для визуализации антимикробных свойств образцов были сняты СЭМ-изображения *S.aureus* и *P.aeruginosa*, адгезированных на титановых дисках, которые были частично затенены в процессе осаждения покрытия. На рис. 59 показано, что для a-C:Ag покрытия для обоих видов бактерий наблюдается яркая демаркационная линия, показывающая, что на покрытом участке образца образование бактериальных колоний в значительной мере подавлено. Для покрытий ta-C:N:O и a-C:N, однако, получить изображение выраженной демаркационной линии не удалось, поскольку развитие бактериальной колонии привело к формированию биопленок, чья толщина постепенно уменьшалась по мере продвижения от границы раздела в направлении покрытой области. Результаты качественного анализа формирования биопленок находятся в соответствии с данными о концентрации колониеобразующих единиц и показывают, что структура ta-C не обладает антимикробными свойствами, для ta-C:N:O и a-C:N такие свойства выражены приблизительно в равном объеме, а для a-C:Ag они проявляются гораздо сильнее.

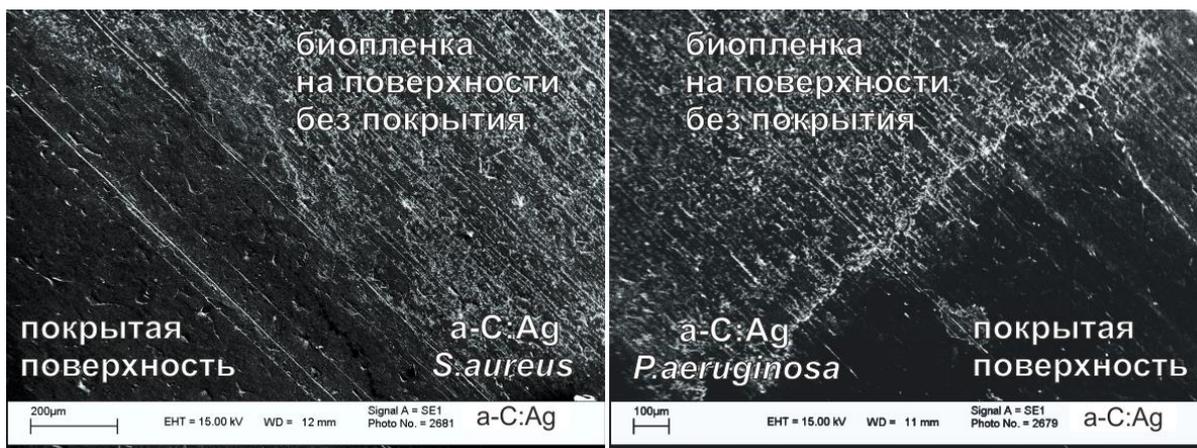


Рис. 59. СЭМ-изображение частично покрытого образца a-C:Ag, на котором были инкубированы *S.aureus* и *P.aeruginosa*.

6.5.3. Обсуждение результатов

Литературные данные, рассмотренные в разделе 6.1, свидетельствуют о том, что на адгезию и пролиферацию бактерий могут оказывать негативное влияние следующие параметры покрытий: соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованного углерода, влияющее на зарядовый обмен бактерии и поверхности; включения наночастиц серебра, для которых имеет место выход ионов Ag^+ , обладающих бактерицидным эффектом; наличие функционального оксидированного и азотированного слоя, который может как препятствовать зарядовому обмену бактерии и поверхности, так и способствовать выходу бактерицидных соединений [211,212,215,217]. Тем не менее, оценка антимикробных свойств обладающих высоким электросопротивлением ta-C структур, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения, показывают, что покрытия не проявляют выраженного антибактериального эффекта. В то же время, для ta-C:N:O и a-C:N структур, содержащих сопоставимую долю кислорода и азота в приповерхностных слоях и существенно различную долю sp^2 - и sp^3 -углерода, антимикробные свойства оказались сопоставимы. Вследствие этого можно заключить, что для исследуемых покрытий соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов не оказывает существенного влияния на их бактерицидные свойства. Объяснение этого факта может быть связано с тем, что, согласно литературным данным [100,101], приповерхностный слой пленок, осажденных ионно-плазменными методами, насыщен sp^2 -углеродом в большей степени, чем объем таких структур. Этот результат подтверждается сопоставлением результатов оценок доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода, проведенных при помощи СХПЭЭ и РФЭС (см. рис 51). Сопоставление, приведенное в разделе 6.3.5, показывает, что поверхностно-чувствительный метод РФЭС дает завышенную

оценку доли sp^2 -углерода, что согласуется с данными о формировании насыщенного sp^2 -гибридизованным углеродом приповерхностного слоя [100,101]. Вследствие этой структуры, синтезированные ионно-плазменными методиками без ионного ассистирования в атмосфере аргона, неэффективно подавляют адгезию микроорганизмов, что также подтверждается литературными данными [198]. Таким образом, структурная аттестация образцов позволяет сделать вывод, согласно которому насыщенный sp^2 -углеродом поверхностный слой препятствует зарядовому обмену бактерии с поверхностью и отталкивает отрицательно заряженную оболочку *S.aureus* лишь в том случае, если он оксидирован и азотирован. В свою очередь, пролиферации адгезированной колонии может мешать диффузия содержащих кислород веществ и серебра. В то же время, химический состав кислородосодержащих групп, препятствующих жизнедеятельности бактерии, не представляется возможным описать в результате проведенной аттестации, поскольку в ходе взаимодействия материала с микроорганизмом и средой могут иметь место разнообразные химические процессы. Так, в работе [244] было показано, что гидроксильные и карбоксильные группы на поверхности углеродных материалов могут играть роль активных центров, на которых имеет место зарядовый обмен. Вследствие этого их взаимодействие с жидкой средой может приводить к формированию биоактивных производных кислорода, таких, как супероксид, пероксид водорода или гидроксильный радикал. Вследствие этого антибактериальный эффект оксидированного слоя может быть обусловлен не только воздействием соединений, десорбированных с поверхности, но и с химическими процессами, по-видимому, зависящими от среды проведения эксперимента.

Иллюстрация основных процессов, оказывающих влияние на подавление адгезии бактерий и рост биопленок на образцах $a-C:Ag$, представлена на рис. 60. На рис. 60(a) представлен общий вид покрытия, адгезирующаяся и адгезированная бактерии. На рис. 60(b) изображены процессы подавления зарядового обмена и кулоновского отталкивания при взаимодействии оболочки бактериями с полярными функциональными группами. На рис. 60(c) изображены процессы диффузии серебра и кислородсодержащих веществ и серебра.

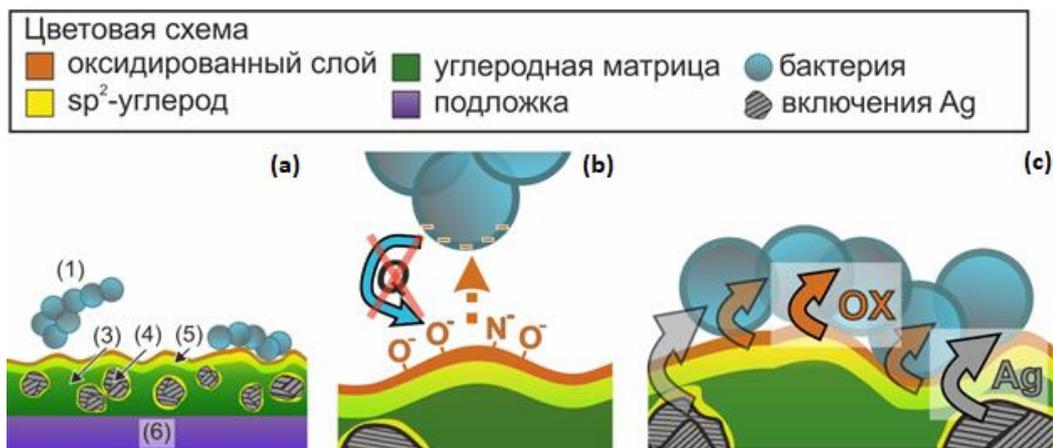


Рис. 60. Иллюстрация основных процессов, оказывающих влияние на подавление адгезии бактерий и роста биопленок на покрытии а-С:Ag. (a) – общий вид бактериальной колонии в процессе адгезии (1) и в ходе пролиферации (2); структура покрытия: аморфная матрица (3), серебряные включения (4), окисленный и азотированный слой с преимущественной sp^2 -гибридизацией (5), подложка (6); (b) – кулоновское взаимодействие и подавление зарядового обмена между адгезирующейся бактерией и покрытием; (c) – диффузия кислородосодержащих групп и серебра через мембрану адгезированной бактерии.

Таким образом, достаточно эффективным способом усиления бактерицидного эффекта покрытий показало себя создание функционального кислород- и азот-содержащего слоя на поверхности материалов, которое может осуществляться как при помощи добавления кислорода и азота в процесс осаждения ($ta-C:N:O$), так и путем создания оборванных связей на поверхности путем ионного ассистирования ($a-C:N$). Согласно данным, представленных в подразделах 6.5.1 и 6.5.2, $ta-C:N:O$ и $a-C:N$ покрытия позволяют снизить число адгезированных бактерий на 17–23% и подавить формирование биопленок. Введение серебра в процесс осаждения, также сопряженное с формированием оксидного слоя, в свою очередь, показало себя существенно более эффективным методом создания антибактериальных покрытий: для а-С:Ag снижение числа адгезированных бактерий *S.aureus* составило 83%, а также было показано подавление роста биопленок *P.aeruginosa*.

В разделе 6.1 обсуждалось, что антибактериальный эффект не является единственным требованием к эффективным покрытиям для медицинских изделий. Отметим, что использование метода импульсно-плазменного осаждения позволяет осуществлять нанесение покрытий на тканевые и полимерные материалы, часто

использующиеся в биомедицинских приложениях; отсутствие титана на поверхности, показанное в подразделе 6.3.5 при помощи метода РФЭС, свидетельствует об эффективном подавлении выхода металла. Ключевым аспектом применимости является биосовместимость покрытий, которая обсуждалась в разделе 6.4. Совокупность этих факторов позволяет утверждать, что при помощи предложенных методик модификации технологии импульсно-плазменного осаждения возможно создание биосовместимых антибактериальных покрытий, обладающих перспективами применения в биомедицинских приложениях.

6.4. Выводы к Главе 6

В Главе 6 рассмотрена структура, биосовместимость, антимикробные и антибиопленочные свойства 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. Антибактериальные свойства таких покрытий обусловлены формированием оксидированного и азотированного поверхностного слоя. Данные способы позволяют подавить формирование биопленок *S.aureus* на поверхности и снизить число адгезированных бактерий *S.aureus* на 17–23% по сравнению с непокрытыми образцами.

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. 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.

Заключение

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 CH_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 $\sim 10^6$ 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 $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. 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 узком распределении 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.

Финансирование

Данная работа на различных этапах была поддержана мини-грантом Фонда Сколково (проект «Создание нового поколения имплантатов эндопротезов крупных и мелких суставов, модифицированных тонкими углеродными пленками и/или наноуглеродными композитными покрытиями», 2019, руководитель О.А. Стрелецкий), грантом РФФИ «Аспиранты» (проект 20-32-90077 «Управление структурой композитных углерод-серебряных покрытий, полученных методом импульсно-плазменного осаждения», 2020–2022, руководитель В.В. Хвостов), стипендией фонда Базис для аспирантов Физического Факультета (проект «Структура композитных металл-углеродных покрытий, синтезированных методом импульсно-плазменного осаждения», 2020–2022), стипендией научно-образовательной школы «Фотоника» (проект «Создание высокостабильных сенсоров на основе серебряных наночастиц при помощи низкоэнергетичного ионного облучения», 2022), программой «УМНИК» Фонда Содействия Инновациям (проект «Разработка высокоэффективного антибактериального и биосовместимого наноструктурированного углеродного покрытия для медицинских изделий», 2022-2024). Часть представленных результатов была получена в рамках хозяйственного договора «Нанесение нелегированных и легированных металлами покрытий тетраэдрического аморфного углерода методом импульсно-плазменного напыления» (заказчик ИМАШ им. Благонравова РАН), который был заключен в рамках гранта РФФИ «А» «Научные основы материаловедения легированных твёрдых углеродных трибологических покрытий, полученных напылением в вакууме, для работы в условиях сухого трения и граничной смазки» (руководитель Хрущов М.М., проект 19-08-01011).

Благодарности

Автор выражает благодарность организациям АНО «ИМБИИТ», ООО «НБТК», принявшим участие в исследованиях биомедицинских свойств образцов. Особая благодарность выражается ООО «НПЦ БиоОртоТех». Также автор признателен представителям ИМАШ им. Благонравова, Университета науки и технологий «МИСиС», ЦИТО им. Приорова за неподдельный интерес к работе и помощь в проведении аттестации образцов. Также хочется отметить, что существенный объем аналитики образцов при помощи современного оборудования был осуществлен при помощи Центров Коллективного Пользования (ЦКП) МГУ имени М.В. Ломоносова и их представителей, в частности, благодаря ЦКП «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» и А.В. Павликову, ЦКП «Просвечивающая электронная микроскопия» и С.С. Абрамчуку,

ЦКП «Нанохимия и химия атмосферы» и его представителям С.В. Дворяку и С.А. Савилову.

Также автор хотел бы отметить огромное влияние на проведенную работу кафедры физической электроники Физического Факультета МГУ и, в особенности, сотрудников лаборатории физики углеродных наноструктур. Автор выражает особую благодарность сотрудникам лаборатории О.А. Стрелецкому, О.Ю. Нищак и А.А. Хайдарову за их огромную помощь в становлении диссертационной работы, затронувшую все ее аспекты: подготовку и проведение экспериментов, анализ и интерпретацию данных, работу над текстом печатных работ и рисунками, презентацию работы на различных ее этапах.

Список используемых сокращений и обозначений

a-C – amorphous carbon, аморфный углерод.

CVD – chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы.

DLC – diamond-like carbon, алмазоподобный углерод.

GLC – графитоподобный углерод.

P.aeruginosa – *Pseudomonas aeruginosa*, синегнойная палочка.

PVD – physical vapor deposition, физическое осаждение из газовой фазы.

S.aureus – *Staphylococcus aureus*, золотистый стафилококк.

SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy, поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния.

SERS-подложки – подложки для реализации эффекта поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния.

КР-спектры/спектроскопия – спектры/спектроскопия комбинационного рассеяния.

МПГ-7 – мелкозернистый плотный графит 7 марки.

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия/просвечивающий электронный микроскоп.

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

УФ – ультрафиолет/ ультрафиолетовый.

УФ-видимое поглощение – оптическое поглощение в УФ-видимом диапазоне.

ФСБ – фосфатно-солевой буфер.

Список литературы

1. Safian M.T., Umar K., Mohamad Ibrahim M.N. Synthesis and scalability of graphene and its derivatives: A journey towards sustainable and commercial material // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 318. P. 128603.
2. Schniepp H.C. et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110, № 17. P. 8535–8539.
3. Serrano-Luján L. et al. Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide // *SN Appl. Sci*. 2019. Vol. 1, № 2. P. 179.
4. Meškinis 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.
5. 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.
6. 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.
7. Wang W. et al. A new dual-ion battery based on amorphous carbon // *Science Bulletin*. 2019. Vol. 64, № 21. P. 1634–1642.
8. Banhart F. Elemental carbon in the sp¹ hybridization // *ChemTexts*. 2020. Vol. 6, № 1. P. 3.
9. Casari C.S. et al. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69, № 7. P. 075422.
10. Jurkevičiūtė A. et al. Tailoring of Silver Nanoparticle Size Distributions in Hydrogenated Amorphous Diamond-Like Carbon Nanocomposite Thin Films by Direct Femtosecond Laser Interference Patterning // *Advanced Engineering Materials*. 2020. Vol. 22, № 3. P. 1900951.
11. Streletskiy O.A. et al. Sp-based thin films synthesized by magnetron sputtering of dehydrohalogenated Polyvinylidenechloride // *Thin Solid Films*. 2021. Vol. 739. P. 138993.
12. Bayev V.G. et al. Improving the robustness of Micromegas detector with resistive DLC anode for the upgrade of the TPC readout chambers of the MPD experiment at the NICA collider // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2022. Vol. 1031. P. 166528.
13. Pecorario S. et al. Stable and Solution-Processable Cumulenic sp-Carbon Wires: A New Paradigm for Organic Electronics // *Advanced Materials*. 2022. Vol. 34, № 15. P. 2110468.
14. Boer T. de et al. Electronic Properties of Carbyne Chains: Experiment and Theory // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2021.
15. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002. Vol. 37, № 4. P. 129–281.
16. Stefanescu D.M., Alonso G., Suarez R. Recent Developments in Understanding Nucleation and Crystallization of Spheroidal Graphite in Iron-Carbon-Silicon Alloys: 2 // *Metals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 2. P. 221.

17. Chakraborty P. et al. Lattice thermal transport in superhard hexagonal diamond and wurtzite boron nitride: A comparative study with cubic diamond and cubic boron nitride // *Carbon*. 2018. Vol. 139. P. 85–93.
18. Tasdemir H.A. et al. Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives // *Tribology International*. 2013. Vol. 65. P. 286–294.
19. Al Mahmud K.A.H. et al. Tribological characteristics of amorphous hydrogenated (a-C:H) and tetrahedral (ta-C) diamond-like carbon coating at different test temperatures in the presence of commercial lubricating oil // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 245. P. 133–147.
20. Ohtake N. et al. Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 2. P. 315.
21. Belenkov E.A., Brzhezinskaya M.M., Greshnyakov V.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 // *Diamond and Related Materials*. 2014. Vol. 50. P. 9–14.
22. Marks N.A. et al. Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, № 5. P. 768–771.
23. Casiraghi C., Robertson J., Ferrari A.C. Diamond-like carbon for data and beer storage // *Materials Today*. 2007. Vol. 10, № 1. P. 44–53.
24. Moriguchi H., Ohara H., Tsujioka M. History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes // *Sei Technical Review*. 2016. № 82. P. 52–58.
25. Bewilogua K., Hofmann D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 214–225.
26. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes // *Diamond and Related Materials*. 2011. Vol. 20, № 9. P. 1287–1301.
27. Yamada T. et al. Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, № 6. P. 063001.
28. Ho M.P., Lau A.K.-T. Amorphous carbon nanocomposites // *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*. Elsevier, 2015. P. 309–328.
29. Roy R.K., Lee K.-R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2007. Vol. 83B, № 1. P. 72–84.
30. Rothhammer B. et al. Amorphous Carbon Coatings for Total Knee Replacements— Part I: Deposition, Cytocompatibility, Chemical and Mechanical Properties // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 12. P. 1952.
31. Iyer A. et al. Nanodiamond embedded ta-C composite film by pulsed filtered vacuum arc deposition from a single target // *Applied Physics Letters*. 2016. Vol. 109, № 20. P. 201905.
32. Fujimori S., Kasai T., Inamura T. Carbon film formation by laser evaporation and ion beam sputtering // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92, № 1. P. 71–80.
33. Burdovitsyn V.A., Medovnik A.V., Oks E.M. Synthesis of carbon nanostructures by electron-beam graphite evaporation // *Nanotechnol Russia*. 2011. Vol. 6, № 3–4. P. 265–267.

34. Ismail R.A. et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. Vol. 119. P. 113997.
35. Marabotti P. et al. In situ surface-enhanced Raman spectroscopy to investigate polyynes formation during pulsed laser ablation in liquid // *Carbon*. 2022. Vol. 189. P. 219–229.
36. Takizawa N. et al. Efficient polyynes formation by ns and fs laser-induced breakdown in ethylene and acetylene gas flow // *Carbon*. 2019. Vol. 152. P. 372–375.
37. Das R. et al. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? // *Nanoscale Res Lett*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 510.
38. Athwal I.S., Mele A., Ogryzlo E.A. Techniques for depositing DLC films by pulsed laser ablation of organic solids // *Diamond and Related Materials*. 1992. Vol. 1, № 5. P. 731–734.
39. Lu Y. et al. A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 541. P. 148573.
40. Reichelt K., Jiang X. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 191, № 1. P. 91–126.
41. Tamulevičius S. et al. Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles // *Rep. Prog. Phys*. 2018. Vol. 81, № 2. P. 024501.
42. Sauer C. et al. Design of Amorphous Carbon Coatings Using Gaussian Processes and Advanced Data Visualization // *Lubricants*. 2022. Vol. 10, № 2. P. 22.
43. Caro M.A. et al. Machine learning driven simulated deposition of carbon films: From low-density to diamondlike amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2020. Vol. 102, № 17. P. 174201.
44. Deringer V.L. et al. Computational Surface Chemistry of Tetrahedral Amorphous Carbon by Combining Machine Learning and Density Functional Theory // *Chemistry of Materials*. 2018.
45. Aijaz A. et al. A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges // *Diamond and Related Materials*. 2012. Vol. 23. P. 1–4.
46. Alami J. Enhanced ionized sputtering in HIPIMS // *Vakuum in Forschung und Praxis*. 2013. Vol. 25, № 5. P. 19–23.
47. Новиков. Н.Д. Физические основы управляемого ионно-плазменного синтеза функциональных углеродных покрытий. Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 1998.
48. Tucker M.D. et al. Mixed-mode high-power impulse magnetron sputter deposition of tetrahedral amorphous carbon with pulse-length control of ionization // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 119, № 15. P. 155303.
49. Takikawa H., Tanoue H. Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2007. Vol. 35, № 4. P. 992–999.
50. Тажен А.Б. et al. Получение и диагностика импульсных плазменных потоков // *Успехи прикладной физики*. 2019. Vol. 7, № 5. P. 463–471.

51. Фоминский В.Ю. et al. Свойства тонких пленок оксида вольфрама, формируемых методами ионно-плазменного и лазерного осаждения для детектора водорода на основе структуры MOSiC // Физика и техника полупроводников. 2012. Vol. 46, № 3.
52. Рощин В.М. et al. Способ Формирования Наноразмерной Пленки Карбида Вольфрама.
53. Lukin A., Gülseren O. Tailoring Vibrational Signature and Functionality of 2D-Ordered Linear-Chain Carbon-Based Nanocarriers for Predictive Performance Enhancement of High-End Energetic Materials // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 7. P. 1041.
54. Aleksandrova M. et al. Gas-Sensing Properties of a Carbyne-Enriched Nanocoating Deposited onto Surface Acoustic Wave Composite Substrates with Various Electrode Topologies // *Crystals*. 2022. Vol. 12, № 4. P. 501.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. Nishchak O.Y. et al. Electron spectroscopy of various nanostructured carbon films // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. Vol. 1238, № 1. P. 012034.
61. Cloutier M. et al. Controlled Distribution and Clustering of Silver in Ag-DLC Nanocomposite Coatings Using a Hybrid Plasma Approach // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 32. P. 21020–21027.
62. 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.
63. Tamulevičius T. et al. Structuring of DLC:Ag nanocomposite thin films employing plasma chemical etching and ion sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2014. Vol. 341. P. 1–6.
64. 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.
65. 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.

66. Tillmann W. et al. Effect of the bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of Ag-containing amorphous carbon films // *Diamond and Related Materials*. 2020. Vol. 105. P. 107803.
67. Matenoglou G. et al. Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, № 19. P. 8155–8159.
68. Meškiniš Š. et al. Bias effects on structure and piezoresistive properties of DLC:Ag thin films // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 255. P. 84–89.
69. Faure M. et al. Influence of the atomic nitrogen content in amorphous carbon nitride thin films on the modulation of their polarizable interfaces properties // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 280. P. 238–247.
70. Brown I.G. Cathodic Arc Deposition of Films // *Annual Review of Materials Science*. 1998. Vol. 28, № 1. P. 243–269.
71. Oudini N. et al. Physics and modeling of an end-Hall (gridless) ion source // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109, № 7. P. 073310.
72. Poplavsky A. et al. The effect of vacuum annealing on the structure and properties of the electrically conductive a-CN coating // *Vacuum*. 2021. Vol. 184. P. 109919.
73. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // *Open Physics*. 2012. Vol. 10, № 1. P. 181–188.
74. Otsu N. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms // *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*. 1979. Vol. SMC-9, № 1. P. 62–66.
75. Николаенко И.В., Катышев С.Ф., Татаркина Н.В. Дифракционные методы исследования твердых неорганических веществ. P. 1–52.
76. Садыков Р.А. et al. Наноструктура полимера каптона, облученного ионами свинца // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные И Нейтронные Исследования*. 2016. № 10.
77. Kulik J. et al. sp³ content of mass-selected ion-beam-deposited carbon films determined by inelastic and elastic electron scattering // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52, № 22. P. 15812–15822.
78. Pappas D.L. et al. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 11. P. 5675–5684.
79. D'Angelo D. et al. Oxygen Functionalities Evolution in Thermally Treated Graphene Oxide Featured by EELS and DFT Calculations // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 9. P. 5408–5414.
80. Korshak V.V. et al. Electronic structure of carbynes studied by Auger and electron energy loss spectroscopy // *Carbon*. 1987. Vol. 25, № 6. P. 735–738.
81. Xiao J., Li J., Yang G. Molecular Luminescence of White Carbon // *Small*. 2017. Vol. 13, № 12. P. 1603495.
82. MacDonald N.C., Waldrop J.R. Auger Electron Spectroscopy in the Scanning Electron Microscope: Auger Electron Images // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 19, № 9. P. 315.
83. Goldstein A. et al. High resolution SEM imaging of gold nanoparticles in cells and tissues // *Journal of Microscopy*. 2014. Vol. 256, № 3. P. 237–247.
84. Juhász L. et al. False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 588.

85. Kauffmann T.H., Kokanyan N., Fontana M.D. Use of Stokes and anti-Stokes Raman scattering for new applications // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. Vol. 50, № 3. P. 418–424.
86. Ando T. et al. Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. Vol. 89, № 11. P. 1783–1789.
87. Narayan J. et al. Direct conversion of carbon nanofibers and nanotubes into diamond nanofibers and the subsequent growth of large-sized diamonds // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 11, № 5. P. 2238–2248.
88. Pan B. et al. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon // *Science Advances*. 2015. Vol. 1, № 9. P. e1500857.
89. D’Urso L., Compagnini G., Puglisi O. sp/sp² bonding ratio in sp rich amorphous carbon thin films // *Carbon*. 2006. Vol. 44, № 10. P. 2093–2096.
90. Streletskiy O.A. et al. Magnetron deposition of a-C:ND coatings by nanodiamond transfer: pulse number impact on aggregation and graphitization // *Appl. Phys. A*. 2022. Vol. 128, № 1. P. 83.
91. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, № 20. P. 14095–14107.
92. Maia L.F. et al. The Diversity of Linear Conjugated Polyenes and Colours in Nature: Raman Spectroscopy as a Diagnostic Tool // *ChemPhysChem*. 2021. Vol. 22, № 3. P. 231–249.
93. Tschannen C.D. et al. Raman Scattering Cross Section of Confined Carbyne // *Nano Lett.* 2020. Vol. 20, № 9. P. 6750–6755.
94. Николичев Д.Е. et al. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие. Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013.
95. Afanas’ev V.P. et al. X-ray photoelectron spectroscopy: Exact solution to the problem with internal sources // *J. Synch. Investig.* 2013. Vol. 7, № 4. P. 756–761.
96. Chen X., Wang X., Fang D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. Vol. 28, № 12. P. 1048–1058.
97. Banerjee D., Nesbitt H.W. XPS study of reductive dissolution of birnessite by oxalate: rates and mechanistic aspects of dissolution and redox processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. Vol. 63, № 19. P. 3025–3038.
98. Streletskii O.A. et al. Structural Properties of Thin Films Obtained by Magnetron Sputtering of Polydiacetylene // *Phys. Solid State*. 2020. Vol. 62, № 11. P. 2184–2190.
99. Lesiak B. et al. C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 452. P. 223–231.
100. Caro M.A. et al. Growth Mechanism and Origin of High sp³ Content in Tetrahedral Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2018. Vol. 120, № 16. P. 166101.
101. Wang S., Komvopoulos K. A molecular dynamics study of the oxidation mechanism, nanostructure evolution, and friction characteristics of ultrathin amorphous carbon films in vacuum and oxygen atmosphere // *Sci Rep*. 2021. Vol. 11, № 1. P. 3914.

102. Mangolini F. et al. Accounting for Nanometer-Thick Adventitious Carbon Contamination in X-ray Absorption Spectra of Carbon-Based Materials // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86, № 24. P. 12258–12265.
103. Czigány Z., Hultman L. Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes // *Ultramicroscopy.* 2010. Vol. 110, № 7. P. 815–819.
104. Randhawa H. Review of plasma-assisted deposition processes // *Thin Solid Films.* 1991. Vol. 196, № 2. P. 329–349.
105. Khrushchov M.M. et al. The effect of structure on tribological behavior of chromium-carbon coatings obtained by plasma-assisted physical vapor deposition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. Vol. 1121. P. 012017.
106. Orlando F. et al. Synthesis of nitrogen-doped epitaxial graphene via plasma-assisted method: Role of the graphene–substrate interaction // *Surface Science.* 2016. Vol. 643. P. 214–221.
107. Shevchenko E.F. et al. Pulsed magnetron sputtering and ion-induced annealing of carbon films // *J. Synch. Investig.* 2017. Vol. 11, № 2. P. 305–314.
108. Mbiombi W. et al. Optoelectronic and mechanical properties of PVD diamond-like carbon films // *Materials Today: Proceedings.* 2018. Vol. 5, № 13. P. 27307–27315.
109. Pei L. et al. The role of methane in the formation of fullerene-like nanostructure in amorphous carbon film deposited by reactive magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials.* 2020. Vol. 109. P. 108018.
110. Liu Y., Meletis E.I. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear // *Journal of Materials Science.* 1997. Vol. 32, № 13. P. 3491–3495.
111. Бабаев В.Г. et al. Лазерный синтез карбина из графита и аморфного углерода // *Нанотехнологии: Разработка, Применение - XXI век.* 2010. Vol. 2, № 1.
112. Ferrari A.C. et al. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2477–2512.
113. S. Bukalov S., A. Leites L., R. Aysin R. Laser Raman micro-spectroscopy as an effective non-destructive method of detection and identification of various sp² carbon modifications in industry and in nature // *Advanced Materials Letters.* 2019. Vol. 10, № 8. P. 550–562.
114. Rabia A. et al. Scanning tunneling microscopy and Raman spectroscopy of polymeric sp–sp² carbon atomic wires synthesized on the Au(111) surface // *Nanoscale.* 2019. Vol. 11, № 39. P. 18191–18200.
115. Kudryavtsev Yu.P. et al. Oriented carbyne layers // *Carbon.* 1992. Vol. 30, № 2. P. 213–221.
116. Teke A. et al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO // *Phys. Rev. B. American Physical Society,* 2004. Vol. 70, № 19. P. 195207.
117. Gołasa K. et al. Multiphonon resonant Raman scattering in MoS₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 9. P. 092106.

118. Manasreh M.O., Covington B.C. Fourier-transform infrared-absorption studies of intracenter transitions in the EL2 level in semi-insulating bulk GaAs grown with the liquid-encapsulated Czochralski technique // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. 35, № 5. P. 2524–2527.
119. Collins A.T. et al. Indirect energy gap of ^{13}C diamond // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1990. Vol. 65, № 7. P. 891–894.
120. Armentrout P.B. et al. Spectroscopic Identification of the Carbyne Hydride Structure of the Dehydrogenation Product of Methane Activation by Osmium Cations // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2018. Vol. 29, № 9. P. 1781–1790.
121. Shaikjee A., Coville N.J. The role of the hydrocarbon source on the growth of carbon materials // *Carbon*. 2012. Vol. 50, № 10. P. 3376–3398.
122. Brazhkin V.V. et al. Interplay between the structure and properties of new metastable carbon phases obtained under high pressures from fullerite C₆₀ and carbyne // *Jetp Lett.* 2002. Vol. 76, № 11. P. 681–692.
123. Ravagnan L. et al. Influence of Cumulenic Chains on the Vibrational and Electronic Properties of sp-sp² Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2007. Vol. 98, № 21. P. 216103.
124. Mansano R.D. et al. Effects of the methane content on the characteristics of diamond-like carbon films produced by sputtering // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 373, № 1–2. P. 243–246.
125. Paraknowitsch J.P., Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications // *Energy Environ. Sci.* The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 6, № 10. P. 2839–2855.
126. Silva S.R.P. et al. Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 1997. Vol. 81, № 6. P. 2626–2634.
127. Yamamoto S. et al. Relationship between tribological properties and sp³/sp² structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 210. P. 1–9.
128. Tsuchiya M. et al. Structural and electrical properties and current–voltage characteristics of nitrogen-doped diamond-like carbon films on Si substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 55, № 6. P. 065502.
129. Seker Z. et al. The effect of nitrogen incorporation in DLC films deposited by ECR Microwave Plasma CVD // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 46–51.
130. Wang X., Martin P.J., Kinder T.J. Optical and mechanical properties of carbon nitride films prepared by ion-assisted arc deposition and magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 256, № 1. P. 148–154.
131. Ogata F.F. Formation of Carbon Nitride Films by Means of Ion Assisted Dynamic Mixing (IVD) Method // *Jpn. J. Appl. Phys.* IOP Publishing, 1993. Vol. 32, № 3B. P. L420.

132. Cheah L.K. et al. Properties of nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 242, № 1. P. 40–48.
133. Stanishevsky A. Patterning of diamond and amorphous carbon films using focused ion beams // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 398–399. P. 560–565.
134. Liu J., Sun F., Yu H. Enhancement of the molecular nitrogen dissociation and ionization levels by argon mixture in flue nitrogen plasma // *Current Applied Physics*. 2005. Vol. 5, № 6. P. 625–628.
135. Soloshenko I.A. et al. Sterilization of medical products in low-pressure glow discharges // *Plasma Phys. Rep.* 2000. Vol. 26, № 9. P. 792–800.
136. Lund R.E., Oskam H.J. The production and loss of N_2^+ ions in the nitrogen afterglow // *Z. Physik*. 1969. Vol. 219, № 2. P. 131–146.
137. Neidhardt J. et al. Diagnostics of a N_2/Ar direct current magnetron discharge for reactive sputter deposition of fullerene-like carbon nitride thin films // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 94, № 11. P. 7059–7066.
138. Wang Q. et al. Fullerene nanostructure-induced excellent mechanical properties in hydrogenated amorphous carbon // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, № 14. P. 141902.
139. Voevodin A.A. et al. Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen // *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92, № 9. P. 4980–4988.
140. Neidhardt J., Hultman L., Czigány Zs. Correlated high resolution transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of structured CN_x ($0 < x < 0.25$) thin solid films // *Carbon*. 2004. Vol. 42, № 12. P. 2729–2734.
141. Németh P. et al. Impact-formed complex diamond-graphite nanostructures // *Resolution and Discovery*. Akadémiai Kiadó, 2022. Vol. 1, № aop.
142. Ferrari A.C. et al. Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by X-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2000. Vol. 62, № 16. P. 11089–11103.
143. Coşkun Ö.D., Zerrin T. Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials*. 2015. Vol. 56. P. 29–35.
144. Lomon J. et al. Diamond-like carbon films prepared by high power impulse magnetron sputtering // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 17. P. 1549–1554.
145. Yuan X. et al. Simple pre-treatment by low-level oxygen plasma activates screen-printed carbon electrode: Potential for mass production // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 544. P. 148760.
146. Jayakumar S. et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl using *Tamarindus indica* extract: electrochemical, surface and spectroscopic studies // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2020. Vol. 34, № 7. P. 713–743.
147. Alotaibi K.M. et al. Poly(oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) Capped pH-Responsive Poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) Brushes Grafted on Mesoporous Silica Nanoparticles as Nanocarrier // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 5. P. 823.

148. Li X., Yang S., Wu X. Preparation of silicon carbide nitride films on Si substrate by pulsed high-energy density plasma // *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*. 2006. Vol. 13, № 3. P. 272–276.
149. Sivkov A. et al. Synthesis of ultra dispersed graphite-like structures doped with nitrogen in supersonic carbon plasma flow // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2014. Vol. 66. P. 012001.
150. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E. Electrical Resistivity of Composites // *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73, № 8. P. 2187–2203.
151. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces // *Phys. Rev. B*. 1970. Vol. 1, № 4. P. 1382–1389.
152. 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.
153. Pleskov Yu.V. et al. Electrochemical behaviour of a-C:N:H films // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2002. Vol. 519, № 1. P. 60–64.
154. Ronning C. et al. Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition // *Diamond and Related Materials*. 1995. Vol. 4, № 5. P. 666–672.
155. Grill A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355–356. P. 189–193.
156. Robertson J., Davis C.A. Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon // *Diamond and Related Materials*. 1995. Vol. 4, № 4. P. 441–444.
157. Gima H. et al. Chemical bonding structural analysis of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by coaxial arc plasma deposition // *Appl. Phys. Express*. 2016. Vol. 10, № 1. P. 015801.
158. Chen C.W., Robertson J. Doping mechanism in tetrahedral amorphous carbon // *Carbon*. 1999. Vol. 37, № 5. P. 839–842.
159. Rusop M. et al. Nitrogen doping and structural properties of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 197–198. P. 542–546.
160. Kleinsorge B. et al. Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon // *Diamond and Related Materials*. 2000. Vol. 9, № 3. P. 643–648.
161. Nebel C.E. Electronic properties of CVD diamond // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. Vol. 18, № 3. P. S1–S11.
162. Rohrer E. et al. Nitrogen-related dopant and defect states in CVD diamond // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 11. P. 7874–7880.
163. Meškinis Š. et al. Surface Enhanced Raman Scattering Effect in Diamond Like Carbon Films Containing Ag Nanoparticles // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. Vol. 16, № 9. P. 10143–10151.
164. Zoubos H. et al. Broadband optical absorption of amorphous carbon/Ag nanocomposite films and its potential for solar harvesting applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013. Vol. 117. P. 350–356.

165. 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.
166. Ferraris M. et al. Silver nanocluster–silica composite coatings with antibacterial properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 120, № 1. P. 123–126.
167. Zhu X. et al. Gold Nanobipyramid-Supported Silver Nanostructures with Narrow Plasmon Linewidths and Improved Chemical Stability // *Advanced Functional Materials*. 2016. Vol. 26, № 3. P. 341–352.
168. Meškinis Š. et al. Annealing Effects on Structure and Optical Properties of Diamond-Like Carbon Films Containing Silver // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 146.
169. Vázquez M.E. et al. Electrochemical Study, Structural Characterization and Antimicrobial Activity of Silver and Copper Oxide (CuO) Nanoparticles Synthesized by a Green Method Using L-ascorbic Acid and Chitosan // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2019. P. 6366–6375.
170. He L.B. et al. Systematic investigation of the SERS efficiency and SERS hotspots in gas-phase deposited Ag nanoparticle assemblies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 7. P. 5091–5101.
171. Tashlykova-Bushkevich I.I., Yakovenko J.S., Bushkevich I.A. Influence of Ion Beam-Assisted Deposition on the Wetting Properties of Al-1.0 at.% Cr Alloy Films // *Int. J. Nanosci*. 2019. Vol. 18, № 03n04. P. 1940062.
172. Babaev V.O., Bykov Ju.V., Guseva M.B. Effect of ion irradiation on the formation, structure and properties of thin metal films // *Thin Solid Films*. 1976. Vol. 38, № 1. P. 1–8.
173. Niu C. et al. Surface modification and structure evolution of aluminum under argon ion bombardment // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 536. P. 147819.
174. Ensinger W. Low energy ion assist during deposition — an effective tool for controlling thin film microstructure // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1997. Vol. 127–128. P. 796–808.
175. Laegreid N., Wehner G.K. Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 eV // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 1961. Vol. 32, № 3. P. 365–369.
176. Müller K.-H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. 35, № 15. P. 7906–7913.
177. Colligon J.S. Energetic condensation: Processes, properties, and products // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1998. Vol. 13, № 3. P. 1649.
178. Škereň T. et al. Ion-induced roughening and ripple formation on polycrystalline metallic films // *New J. Phys*. 2013. Vol. 15, № 9. P. 093047.
179. Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н., Карькина Л.Е. Моделирование методом молекулярной динамики процесса образования двойниковых границ при агломерации наночастиц // *Физика твердого тела*. 2010. Vol. 52, № 2. P. 402–406.

180. Endrino J.L. et al. Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3675–3682.
181. Asanithi P., Chaiyakun S., Limsuwan P. Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering // *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. P. 1–8.
182. Marinov M. Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth // *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 46, № 3. P. 267–274.
183. Müller K. Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics investigations // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62, № 5. P. 1796–1799.
184. Biederman H. et al. Hard carbon and composite metal/hard carbon films prepared by a dc unbalanced planar magnetron // *Vacuum*. 1990. Vol. 40, № 3. P. 251–255.
185. Carpena-Núñez J. et al. Zeolite Nanosheets Stabilize Catalyst Particles to Promote the Growth of Thermodynamically Unfavorable, Small-Diameter Carbon Nanotubes // *Small*. 2020. Vol. 16, № 38. P. 2002120.
186. Chatterjee U., Jewrajka S.K., Guha S. Dispersion of functionalized silver nanoparticles in polymer matrices: Stability, characterization, and physical properties // *Polymer Composites*. 2009. Vol. 30, № 6. P. 827–834.
187. Paul R. Uniformly dispersed nanocrystalline silver reduces the residual stress within diamond-like carbon hard coatings // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2017. Vol. 10. P. 69–79.
188. Shahamirifard S. a. R. et al. Carbon dots as absorbance promoter probes for detection of Cu(II) ions in aqueous solution: central composite design approach // *Photochem. Photobiol. Sci*. 2018. Vol. 17, № 2. P. 245–255.
189. Akagi K., Shirakawa H. Morphological alignment of liquid crystalline conducting polyacetylene derivatives // *Macromolecular Symposia*. 1996. Vol. 104, № 1. P. 137–158.
190. Karami Horastani Z. et al. Effect of silver additive on electrical conductivity and methane sensitivity of SnO₂ // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 35. P. 38–44.
191. Meškinis Š. et al. Photovoltaic Properties and Ultrafast Plasmon Relaxation Dynamics of Diamond-Like Carbon Nanocomposite Films with Embedded Ag Nanoparticles // *Nanoscale Res Lett*. 2017. Vol. 12, № 1. P. 288.
192. Chirumamilla M. et al. Plasmon resonance tuning in metal nanostars for surface enhanced Raman scattering // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 23. P. 235303.
193. Hong Z.-C. et al. Surface enhanced Raman scattering of nano diamond using visible-light-activated TiO₂ as a catalyst to photo-reduce nano-structured silver from AgNO₃ as SERS-active substrate // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. Vol. 40, № 8. P. 1016–1022.
194. Perevedentseva E. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy of carbon nanostructures // *Surface Science*. 2006. Vol. 600, № 18. P. 3723–3728.
195. Kaneko M. et al. Surface Reformation of Medical Devices with DLC Coating // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 2. P. 376.

196. Bijukumar D.R. et al. Systemic and local toxicity of metal debris released from hip prostheses: A review of experimental approaches // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2018. Vol. 14, № 3. P. 951–963.
197. Puolakka T.J.S. et al. The Finnish Arthroplasty Register: Report of the hip register // *Acta Orthopaedica Scandinavica*. 2001. Vol. 72, № 5. P. 433–441.
198. Soinen A. et al. Bacterial adhesion to diamond-like carbon as compared to stainless steel // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2009. Vol. 90B, № 2. P. 882–885.
199. Piedade A.P. et al. Unsaturated carbon linear chains created during bacteria incubation with amorphous carbon thin films produced by a clean technology // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 249. P. 119363.
200. Premkumar A. et al. Projected Economic Burden of Periprosthetic Joint Infection of the Hip and Knee in the United States // *The Journal of Arthroplasty*. 2021. Vol. 36, № 5. P. 1484-1489.e3.
201. Kurtz S.M. et al. Are We Winning or Losing the Battle With Periprosthetic Joint Infection: Trends in Periprosthetic Joint Infection and Mortality Risk for the Medicare Population // *The Journal of Arthroplasty*. 2018. Vol. 33, № 10. P. 3238–3245.
202. Zou X. et al. Mechanisms of the Antimicrobial Activities of Graphene Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 7. P. 2064–2077.
203. Azizi-Lalabadi M. et al. Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 284. P. 102250.
204. Anand A. et al. Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents – a minireview // *Nanoscale Horiz.* 2018. Vol. 4, № 1. P. 117–137.
205. Al-Jumaili A. et al. Review on the Antimicrobial Properties of Carbon Nanostructures: 9 // *Materials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. Vol. 10, № 9. P. 1066.
206. Samadian H. et al. Genotoxicity assessment of carbon-based nanomaterials; Have their unique physicochemical properties made them double-edged swords? // *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. 2020. Vol. 783. P. 108296.
207. Aoki K., Saito N. Biocompatibility and Carcinogenicity of Carbon Nanotubes as Biomaterials // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 2. P. 264.
208. Skoda M., Dudek I., Szukiewicz D. Potential and Challenges of Graphene in Medicine // *Graphene-based Materials in Health and Environment: New Paradigms* / ed. Gonçalves G., Marques P., Vila M. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 3–33.
209. Almaguer-Flores A. et al. Oral bacterial adhesion on amorphous carbon films // *Diamond and Related Materials*. 2009. Vol. 18, № 9. P. 1179–1185.
210. Harris L.G., Foster S.J., Richards R.G. An introduction to *Staphylococcus aureus*, and techniques for identifying and quantifying *S. aureus* adhesins in relation to adhesion to biomaterials: review // *Eur Cell Mater*. 2002. Vol. 4. P. 39–60.
211. Zhao Q. et al. Evaluation of bacterial adhesion on Si-doped diamond-like carbon films // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, № 17. P. 7254–7259.

212. Poortinga A.T., Bos R., Busscher H.J. Charge transfer during staphylococcal adhesion to TiNOX® coatings with different specific resistivity // *Biophysical Chemistry*. 2001. Vol. 91, № 3. P. 273–279.
213. Maikranz E. et al. Different binding mechanisms of *Staphylococcus aureus* to hydrophobic and hydrophilic surfaces // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 37. P. 19267–19275.
214. Wang M.-H. et al. Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 448. P. 351–361.
215. Perreault F. et al. Antimicrobial Properties of Graphene Oxide Nanosheets: Why Size Matters // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 7. P. 7226–7236.
216. Kazemi Ashtiani M. et al. Surface modification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel for contact lens application // *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. Vol. 29, № 4. P. 1227–1233.
217. Gupta A. et al. Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, № 2. P. 415–427.
218. Mihailescu I.N. et al. Fabrication of antimicrobial silver-doped carbon structures by combinatorial pulsed laser deposition // *International Journal of Pharmaceutics*. 2016. Vol. 515, № 1. P. 592–606.
219. Khvostov V.V., Guseva M.B., Babaev V.G. Electronic structure of alkali halide surfaces upon ion irradiation // *Radiation Effects*. 2006.
220. Schwarz F.P. et al. Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, № 20. P. 4850–4854.
221. Xie J., Komvopoulos K. Thermal stability of ultrathin amorphous carbon films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition and filtered cathodic vacuum arc // *Philosophical Magazine*. 2017. Vol. 97, № 11. P. 820–832.
222. Berger S.D., McKenzie D.R., Martin P.J. EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films // *Philosophical Magazine Letters*. Taylor & Francis, 1988. Vol. 57, № 6. P. 285–290.
223. Shi L. et al. High-temperature oxidation of carbon fiber and char by molecular dynamics simulation // *Carbon*. 2021. Vol. 185. P. 449–463.
224. Matsuda A. et al. Femtosecond Laser Filamentation in Gaseous Ethylene: Formation of Hydrogenated Amorphous Carbon // *Chem. Lett.* 2017. Vol. 46, № 9. P. 1426–1429.
225. Sandulov M. et al. Ion Beam Induced Darkening in Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films // *Acta Phys. Pol. A*. 2015. Vol. 128, № 5. P. 953–956.
226. Sun L. et al. Insight into superlubricity via synergistic effects of ammonium tetrathiomolybdate and hydrogenated amorphous carbon films // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 597. P. 153675.
227. Wang L. et al. Van der Waals Heterostructures Comprised of Ultrathin Polymer Nanosheets for Efficient Z-Scheme Overall Water Splitting // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 57, № 13. P. 3454–3458.

228. Peng G. et al. Nitrogen-Defective Polymeric Carbon Nitride Nanolayer Enabled Efficient Electrocatalytic Nitrogen Reduction with High Faradaic Efficiency // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2020. Vol. 20, № 4. P. 2879–2885.
229. Feng J. et al. Pyrolysis preparation of poly- γ -glutamic acid derived amorphous carbon nitride for supporting Ag and γ -Fe₂O₃ nanocomposites with catalytic and antibacterial activity // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 101. P. 138–147.
230. Zhang Z. et al. Porous carbon nitride with defect mediated interfacial oxidation for improving visible light photocatalytic hydrogen evolution // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 232. P. 384–390.
231. Kováčová M. et al. Increasing the effectivity of the antimicrobial surface of carbon quantum dots-based nanocomposite by atmospheric pressure plasma // *Clinical Plasma Medicine*. 2020. Vol. 19–20. P. 100111.
232. Hao R. et al. Direct chitin conversion to N-doped amorphous carbon nanofibers for high-performing full sodium-ion batteries // *Nano Energy*. 2018. Vol. 45. P. 220–228.
233. Gullu H.H., Parlak M. Structural characteristics of thermally evaporated Cu_{0.5}Ag_{0.5}InSe₂ thin films // *Mater. Res. Express*. IOP Publishing, 2016. Vol. 3, № 5. P. 055901.
234. Ferraria A.M., Carapeto A.P., Botelho do Rego A.M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited // *Vacuum*. 2012. Vol. 86, № 12. P. 1988–1991.
235. Radtke A. et al. Optimization of the Silver Nanoparticles PEALD Process on the Surface of 1-D Titania Coatings // *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7, № 7. P. 193.
236. Granado T.C. et al. Progress in transparent diamond microelectrode arrays: Progress in transparent diamond microelectrode arrays // *Phys. Status Solidi A*. 2015. Vol. 212, № 11. P. 2445–2453.
237. Wada N., Solin S.A. Raman efficiency measurements of graphite // *Physica B+C*. 1981. Vol. 105, № 1. P. 353–356.
238. Singhal R. et al. Ion irradiation studies of silver/amorphous carbon nanocomposite thin film // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 229. P. 50–54.
239. Wang F., Wang L., Xue Q. Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum // *Carbon*. 2016. Vol. 96. P. 411–420.
240. Marton M. et al. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Prepared by Pulsed Arc Discharge in Various Gas Mixtures // *Journal of Spectroscopy*. 2013. Vol. 2013. P. 1–6.
241. Qian X. et al. Effect of fiber microstructure studied by Raman spectroscopy upon the mechanical properties of carbon fibers // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. Vol. 50, № 5. P. 665–673.
242. Ishak A. et al. Hydrogenated nanostructure boron doped amorphous carbon films by DC bias // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 341. P. 012017.
243. Oliveira W.F. et al. Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis infections on implants // *Journal of Hospital Infection*. Elsevier, 2018. Vol. 98, № 2. P. 111–117.

244. Fedel M. et al. Hybrid graphene oxide/amorphous carbon coatings and their effect on the viability and toxicity of different cell types // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 374. P. 95–102.