

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ a-CH:Ag

И. А. Завидовский, О. Ю. Ницак, Н. Ф. Савченко, О. А. Стрелецкий*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2021 г.,
после переработки 23 декабря 2021 г.
Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

Исследовано влияние изменения энергии и тока низкоэнергетической (100–600 эВ) ионной стимуляции на структуру углеродных гидрогенизированных покрытий с серебряными включениями (a-CH:Ag), синтезированных методом импульсно-плазменного осаждения. При помощи методов просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, поглощения в УФ и видимой областях спектра показано влияние энергии и тока стимуляции на проявление ионно-индуцированных эффектов, таких как дефектообразование, селективное распыление серебра, поверхностная диффузия и сегрегация серебряных частиц.

DOI: 10.31857/S0044451022060037
EDN: DUCVXI

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются аморфные углеродные покрытия, в которые инкапсулированы металлические наночастицы [1–4]. Такие структуры имеют перспективы применения для широкого спектра задач. Например, внедрение различных металлических включений позволяет уменьшить внутренние напряжения углеродной матрицы и улучшить адгезию — ключевые характеристики упрочняющих покрытий [1]. Помимо этого, металлические наночастицы позволяют в широком диапазоне управлять различными свойствами пленок, например, варьировать их электрофизические и оптические характеристики [4, 5].

Большой интерес представляют пленки, допированные серебром. Бактерицидные свойства серебра и его поверхностная сегрегация позволяют использовать углерод-серебряные пленки в качестве антимикробных покрытий [3]. В свою очередь, проявление поверхностного плазмонного резонанса при оптическом возбуждении серебряных наночас-

тиц, а также химическая инертность углеродной матрицы позволяют изготавливать высокостабильные углерод-серебряные подложки для реализации эффекта поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS-подложки) [4].

Вследствие структурного многообразия углеродных материалов для наименования углерод-серебряных пленок существует ряд терминов, отражающих свойства покрытия. Так, композиты, аморфная матрица которых преимущественно состоит из sp^3 -гибридизованных атомов, называют ta-C:Ag, ta-C/Ag, Ag-DLC или DLC-Ag (здесь DLC — diamond-like carbon, ta-C — tetrahedral amorphous carbon) [3, 6, 7]. Термины C/Ag и Ag/C соответствуют серебряным структурам, пассивированным слоем углерода, и углеродным структурам с серебряным покрытием [8]. В свою очередь, наиболее распространенным объектом исследования являются углерод-серебряные композиты типа a-C:Ag и a-CH:Ag. Для таких структур аморфная матрица a-C состоит преимущественным образом из sp^2 -гибридизованного углерода. Подобная структура покрытий является наиболее распространенной, поскольку внедрение серебра вызывает разупорядочение углеродной матрицы и, как правило, приводит к ее графитизации [9].

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

Доля и конфигурация атомов различной гибридизации, а также характеристики включений оказывают существенное влияние на оптические, электрофизические и механические свойства пленок а-С:Ag и а-СН:Ag. Вследствие этого представляет интерес исследование методов и параметров осаждения, позволяющих в широком диапазоне варьировать характеристики получаемых структур. Среди технологий вакуумного напыления можно выделить импульсно-плазменное осаждение. В число преимуществ данного метода входит возможность осуществлять послойное осаждение наноструктур и синтез метастабильных фаз углерода, а также отсутствие существенного нагрева, позволяющее осуществлять напыление на различные типы подложек [10, 11]. В свою очередь, введение ионного ассистирования (стимуляции) в процесс импульсно-плазменного осаждения позволяет управлять свойствами как углеродной матрицы, так и серебряных частиц [12, 13].

Однако для композитных материалов влияние ионного облучения существенно различается в зависимости от видов структур, токов, энергий и типов ионов [14]. Известно, что воздействие ионов пучка может вызывать химическую перестройку структуры, а также приводить к селективному распылению слабосвязанных атомов [12, 15]. Помимо этого, взаимодействие ионов с растущей пленкой может сопровождаться их каналированием, образованием ударных волн, активацией поверхности и формированием центров зародышеобразования [12, 15–17]. Актуальной задачей в настоящее время является модификация наноструктур при помощи ионов низких (до тысяч килоэлектронвольт) и сверхнизких (ниже порога распыления) энергий [12, 15, 18]. Такого рода воздействие позволяет свести к минимуму нежелательные эффекты, ухудшающие качество структуры, такие как ионное перемешивание, имплантация ионов, распыление, разупорядочение [18, 19], и в то же время оказывает существенное влияние на морфологию пленок.

В настоящей работе представлены результаты исследования покрытий а-СН:Ag, изготовленных при различных энергиях и токах ионной стимуляции методом импульсно-плазменного распыления графитовой мишени с серебряными вставками.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез покрытий а-СН:Ag осуществлялся методом импульсно-плазменного осаждения. Схема

и принцип работы экспериментальной установки представлены в работах [2, 12]. Распыляемая мишень состояла из графита марки МПГ-7. В ней изготавливались отверстия, в которые помещались вставки, состоящие из 99.99 % Ag. Распыляемая площадь серебра составляла около 10 % от площади катода. Мощность разряда 0.5 кВт, длительность импульса около 1 мс, частота следования импульсов 1 Гц. Перед началом процесса распыления катода вакуумная камера откачивалась до давления 0.01 Па. Осаждение исследуемых образцов проводилось в атмосфере аргона при давлении 0.12 Па при различных энергиях и токах ионного ассистирования. Структуры, для которых выходной ток холловского ионного источника варьировался от 5 до 40 мА, осаждались при энергии ассистирования 100 эВ. С целью уменьшения распыления осаждаемого покрытия падающим ионным пучком были изготовлены образцы при энергии ионной стимуляции в диапазоне от 100 до 600 эВ при токе ионного пучка 5 мА. Значения тока разряда 5, 20 и 40 мА в исследуемом диапазоне параметров отвечают значениям ионного тока от источника ионов, которым соответствуют плотности ионного тока на поверхности осаждаемых образцов соответственно 15, 22 и 31 мкА/см².

В качестве подложек были использованы скол кристалла NaCl, полированный кремний и покровные стекла компании Deltalab.

Структура образцов исследовалась при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной дифракции образцов. Все перечисленные измерения проводились на электронном микроскопе LEO 912 ab при ускоряющем напряжении электронов 100 кэВ. Подготовка образцов к исследованию осуществлялась путем растворения пластин NaCl с осажденной на них пленкой в дистиллированной воде и последующей высадки фрагментов пленки на медные сеточки.

РФЭС-спектры были получены на спектрометре PHI VersaProbe II 5000. Использовалось монохроматизированное рентгеновское излучение AlK_{α} (1486.6 эВ), мощностью 50 Вт. Шкала энергии связи прибора была откалибрована по линиям $Au4f$ (83.96 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ). Спектры были сняты с пленок, нанесенных на кремний. Травление пленок перед снятием спектров не проводилось, поскольку ионное облучение вызывает структурную перестройку образцов. Исследования были выполнены в Центре коллективного пользования «Ма-

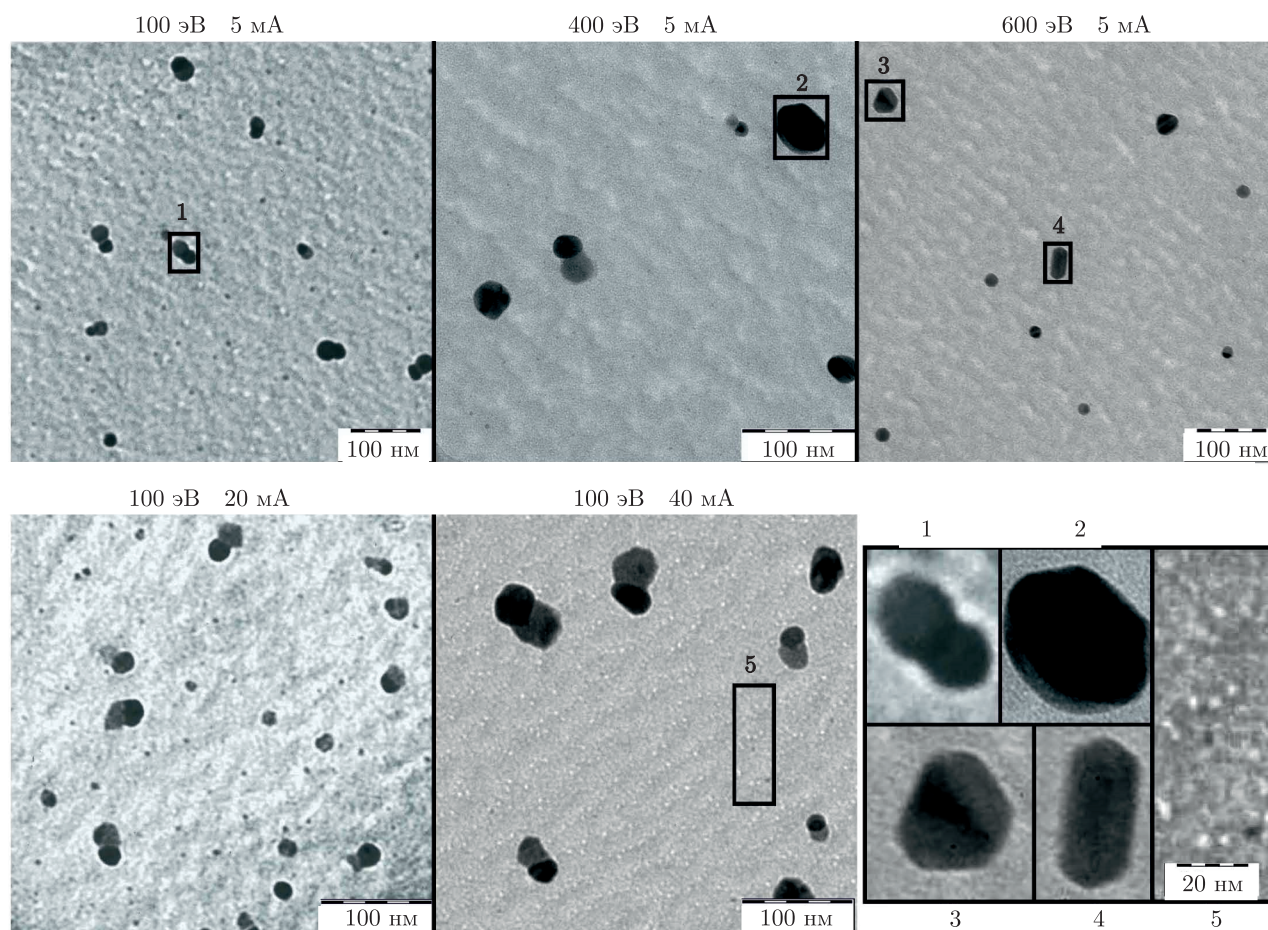


Рис. 1. ПЭМ-изображения пленок a-Si:Ag, изготовленных при различных энергиях (верхний ряд) и токах (нижний ряд) ионного ассистирования. На увеличенных фрагментах изображений показаны двойникование наночастиц (1), формирование огранки (2–4) и формирование полостей на поверхности покрытия (5)

териаловедение и металлургия» Московского института стали и сплавов (идентификатор проекта RFMEFI59414X0007).

Оптическое поглощение полученных структур в УФ и видимой областях спектра измерялось при нормальном падении светового потока от ксеноновой лампы с помощью спектрофотометра на базе монохроматора МДР-41. В качестве исследуемых образцов использовались пленки, нанесенные на покровные стекла.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ПЭМ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения для образцов, нанесенных при различных энергиях и токах ассистирования. На них можно видеть нано-

размерные серебряные включения, инкапсулированные в аморфную углеродную матрицу. Стоит отметить, что разрешение используемого микроскопа составляет 2.0–3.4 Å, вследствие чего с помощью данного прибора не представляется возможным получить информацию о субнанометровых включениях. Характерной особенностью текстуры углеродной матрицы являются волнообразные неоднородности размером порядка нескольких десятков нанометров. Формирование схожих особенностей на поверхности типично для пленок, облучаемых ионным пучком под углом к поверхности, отличным от прямого [15]. Процесс появления волнообразной «ряби» связан с зависимостью коэффициента распыления от топографии поверхности, а также с диффузией и локальным распылением, вызванными ионным пучком [20].

Форма включений существенно изменяется в зависимости от условий осаждения: при увеличении

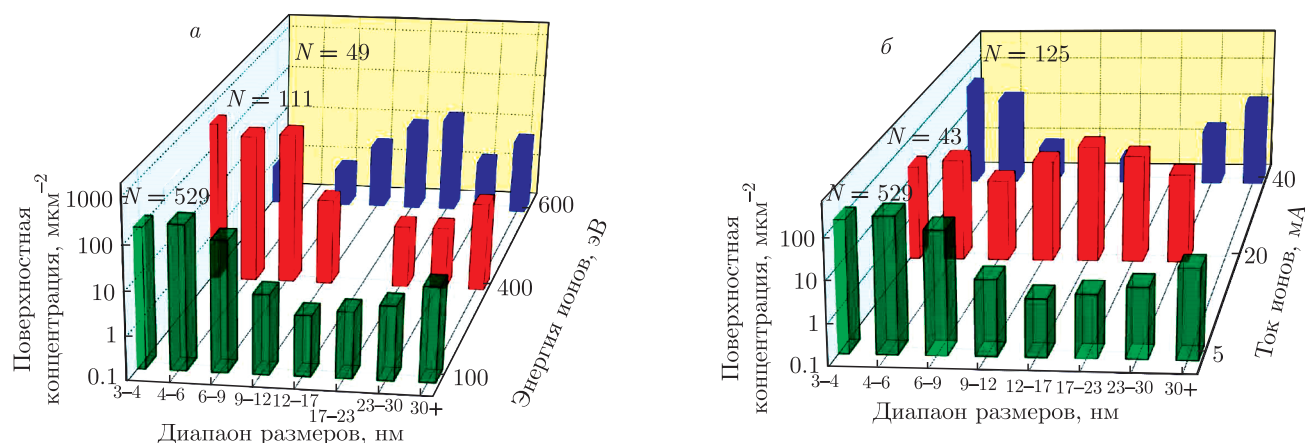


Рис. 2. (В цвете онлайн) Распределения по размерам серебряных наночастиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, полученные при различных энергиях (а) и токах (б) стимуляции. Указано количество частиц N , проанализированных для построения гистограмм

энергии ионной стимуляции они приобретают огранку, тогда как изменение тока ассистирования не оказывает подобного эффекта. В то же время для образцов, полученных при токах стимуляции 20 и 40 мА, наблюдается значительное число двояных наночастиц. Это может быть связано с тем, что увеличение тока ассистирования приводит к увеличению поверхностной диффузии зародышей в процессе осаждения материала [19], а также со структурной релаксацией при агломерации наночастиц [21]. В пользу второй гипотезы говорит то, что менее выраженный эффект двойникования наблюдался и в углерод-серебряных композитах, полученных схожим методом без ионной стимуляции [22]. Наличие небольших (3–5 нм) серебряных наночастиц вызвано тем, что ионная стимуляция индуцирует формирование дефектов в растущей пленке. Данные дефекты, в свою очередь, являются предпочтительными центрами зародышеобразования [23].

Стоит также отметить особенности структуры образца, нанесенного при энергии стимуляции 100 эВ и токе стимуляции 40 мА. Увеличенное ПЭМ-изображение характерных неоднородностей данного покрытия представлено на фрагменте изображения 5 на рис. 1. По нашему предположению, неоднородности представляют собой полости на поверхности пленки, формирование которых обусловлено селективным распылением серебряных кластеров ассистирующим ионным пучком. Существенное влияние данного процесса на структуру покрытий может являться следствием поверхностной сегрегации серебра. Сегрегация серебра часто наблюдается как в процессе высокотемпературного

осаждения, так и в результате «старения» синтезированных различными методами покрытий на основе аморфного углерода [24]. 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.

Таким образом, ионная стимуляция оказывает существенное влияние на концентрацию включений и их распределение по размерам. Для того чтобы оценить влияние различных процессов на характеристики серебряных наночастиц, с помощью программы Gwyddion было получено их распределение по размерам. Размер включений был вычислен как удвоенный радиус эквивалентного диска.

На рис. 2а представлено распределение частиц по размерам для образцов, полученных при различных энергиях стимуляции и токе стимуляции 5 мА. Можно видеть, что увеличение энергии стимуляции до 400 эВ приводит к увеличению числа наночастиц размером от 3 до 12 нм на единицу площади. Это может быть обусловлено ионно-индуцированным увеличением числа дефектов — предпочтительных центров образования зародышей с малым критическим размером [23]. В то же время снижение числа частиц, обладающих размером более 12 нм, может свидетельствовать об увеличении вклада селективного распыления серебра ассистирующими ионами, обусловленного тем, что коэффициент распыления серебра в исследуемом диапазоне энергий более чем в 10 раз превышает коэффи-

циент распыления углерода [25]. 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 включений может быть связано с усилением вклада поверхностной диффузии с ростом энергии ассистирования. Однако стоит отметить, что в работе [12] увеличение энергии при большем токе стимуляции приводило к формированию большого числа мелких частиц за счет усиления дефектообразования на поверхности растущей пленки. Возможно, в структуре исследуемых в настоящей работе образцов присутствуют субнаноразмерные частицы, которые не удастся разрешить с помощью используемого оборудования. Также уменьшение концентрации мелких частиц для образца, нанесенного при энергии стимуляции 600 эВ, может быть связано с селективным распылением серебра ионным пучком в процессе осаждения.

Изменение распределения частиц при увеличении тока стимуляции и энергии 100 эВ представлено на рис. 26. Распределение по размерам для образца, полученного при токе стимуляции 20 мА, подобно распределению для образца, полученного при энергии 600 эВ и токе 5 мА: в обоих случаях наблюдается большое число частиц размером 10–20 нм. Таким образом, увеличение плотности тока в 2 раза и возрастание энергии ассистирования в 6 раз 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 на поверхности (например, как увеличение подвижности адатомов), а увеличение энергии до 1000 эВ способствует объемной модификации структуры, имеющей место благодаря имплантации ионов, формированию дефектов и усилению распыления [19, 26, 27]. Дальнейшее увеличение тока до 40 мА привело к формированию частиц двух характерных размеров: примерно 5 и 20–30 нм.

Таким образом, увеличение как тока, так и энергии стимуляции приводит к разделению частиц по размерам на включения диаметром до 10 и 20–30 нм. Данный эффект обусловлен комбинацией различных факторов: распыления; поверхностной диффузии, которая обеспечивает коалесценцию час-

тиц и приводит к росту размера включений; дефектообразования, способствующего появлению мелких частиц.

3.2. РФЭС

На рис. 3 представлен обзорный РФЭС-спектр покрытия, нанесенного при энергии стимуляции 100 эВ и токе стимуляции 20 мА. Спектры других образцов отличаются незначительно. Поскольку длина свободного пробега фотоэлектронов в твердом теле мала (0.5–3 нм) [28], существенное влияние на РФЭС-спектры оказывает поверхностный адсорбированный слой. Вследствие этого в элементном составе наблюдаются существенные доли кислорода (15–20 %) и азота (2–4 %), а также небольшая доля других атомов, что может быть связано с присутствием загрязнений.

В таблице представлен элементный состав, измеренный при помощи метода РФЭС для различных образцов. Стоит отметить, что малая концентрация серебра в приповерхностных слоях образцов, оцененная при помощи метода РФЭС, может объясняться распылением серебряных частиц, вызванным его поверхностной сегрегацией (см. разд. 3.1), что затрудняет объективную оценку доли серебра в объеме материала.

Измерялись РФЭС-спектры высокого разрешения в диапазоне, соответствующем выходу фотоэлектронов с основных уровней углерода, серебра и кислорода. Ниже приведены спектры $C1s$, $Ag3d$, $O1s$, измеренные для образца, полученного при энергии стимуляции 100 эВ и токе 5 мА. Форма линий в спектрах для покрытий, нанесенных при других энергиях и токах стимуляции, отличались от представленных незначительно. Для всех линий было проведено вычитание фона методом Ширли при помощи программы OriginPro. Разложение пиков на гауссовы составляющие было проведено при помощи программы MagicPlot. На рис. 4 представлен пик $C1s$ с сателлитом плазменных потерь, отстоящим от основного пика на 23.2 эВ. Потери энергии на возбуждение $(\pi + \sigma)$ -плазмона варьируются в зависимости от плотности вещества [10]. При этом для графита характерно положение плазмона, равное 27 эВ, для алмаза — 34 эВ [29]. Более низкая энергия плазмона в диапазоне от 19.5 до 23.3 эВ характерна для аморфных пленок, содержащих в своем составе водород [30].

На вставке к рис. 4 представлено разложение $C1s$ -линии спектра. В нем наблюдаются пики, отвечающие химическим сдвигам, положения которых соответствуют присутствию C–C, C=C, C–H

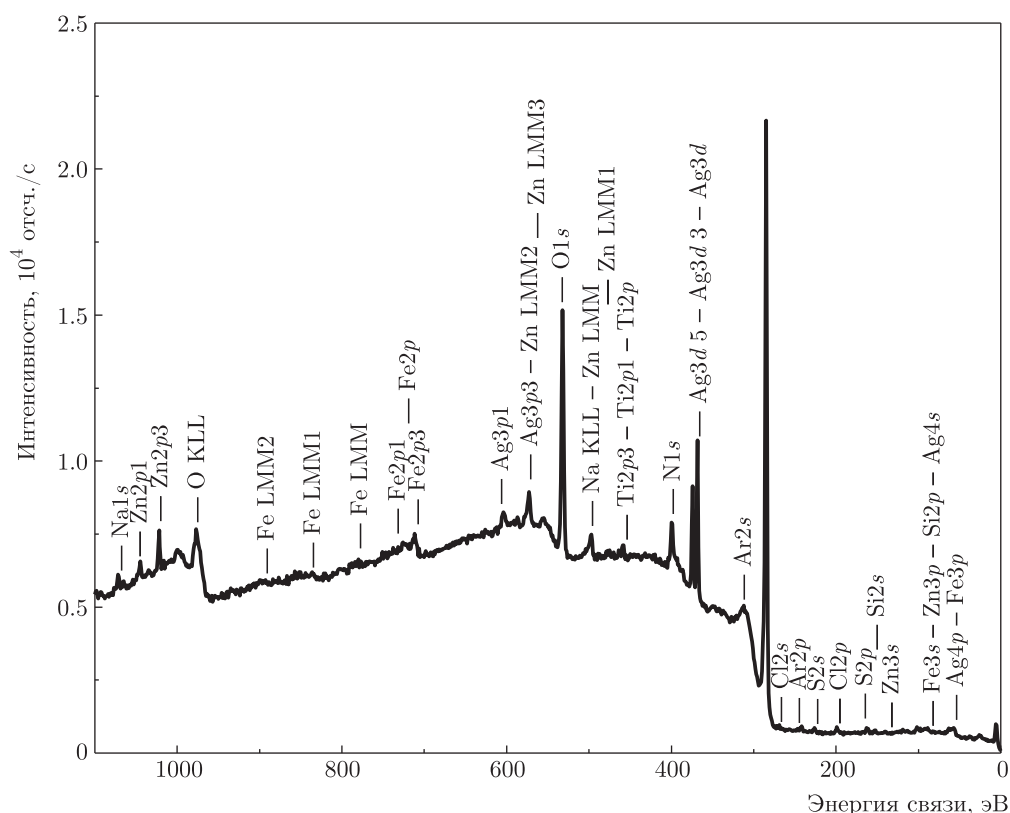


Рис. 3. Характерный обзорный РФЭС-спектр

Таблица. Элементный состав образцов, полученных при различных энергиях и токах ионной стимуляции

Энергия ионов, эВ	Ток ионов, мА	C, ат. %	Ag, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	Другое, ат. %
100	5	75.7	0.5	16.6	3.8	3.4
100	20	76.8	1.1	15.1	3.8	3.2
100	40	75.3	1.0	16.0	4.0	3.7
400	5	70.3	1.0	20.4	3.1	5.2
600	5	84.2	1.6	8.9	2.7	2.6

(285 эВ) [31, 32], C–O, C–N (286.5 эВ) [33], а также C=O, O–C–O, N–C=N (288.2 эВ) [34, 35]. Существенная ширина пика при 288.2 эВ типична для структур на основе разупорядоченного углерода. По-видимому, она обусловлена тем, что для различных структурных фрагментов, содержащих связь C=O, положение РФЭС-линии может варьироваться от 287.5 эВ (–C=O) до 289.2 эВ (–COOH) [36, 37].

На рис. 5 представлен спектр линии Ag3d. В силу спин-орбитального расщепления в данном спектре присутствуют два пика, отвечающие выходу элект-

ронов с уровней Ag3d_{5/2} и Ag3d_{3/2}. Их максимумы расположены соответственно при 368.4 и 374.4 эВ. Такое положение свидетельствует о преимущественно металлическом состоянии серебра Ag⁰ [38]. Однако положения линий, отвечающих металлическому и окислованному серебру, отличаются на доли электронвольт, что затрудняет анализ химических связей атомов серебра по данным линиям [39].

Разложение спектра O1s (рис. 6) позволяет выделить три гауссовы составляющие. Первый пик, максимум которого расположен при 530.7 эВ, отвечает

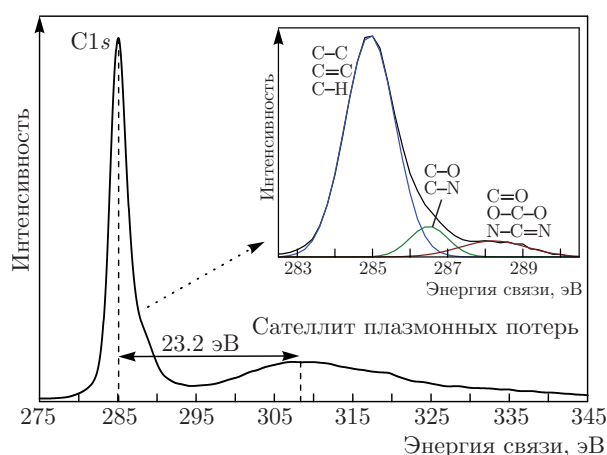


Рис. 4. Характерный спектр $C1s$ -линии углерода и ее сателлита неупругих потерь. На вставке представлено разложение $C1s$ -линии

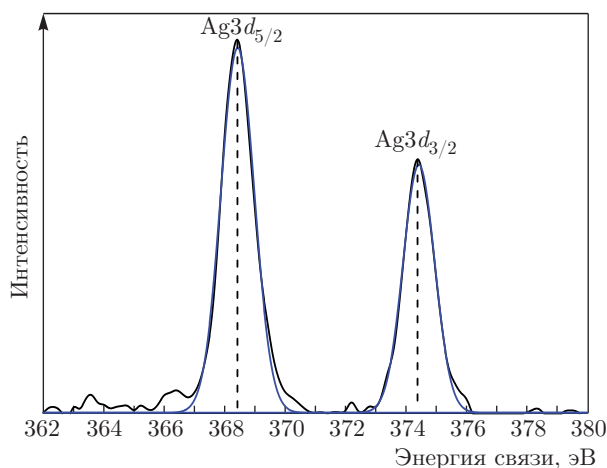


Рис. 5. Характерный РФЭС-спектр линии $Ag3d$

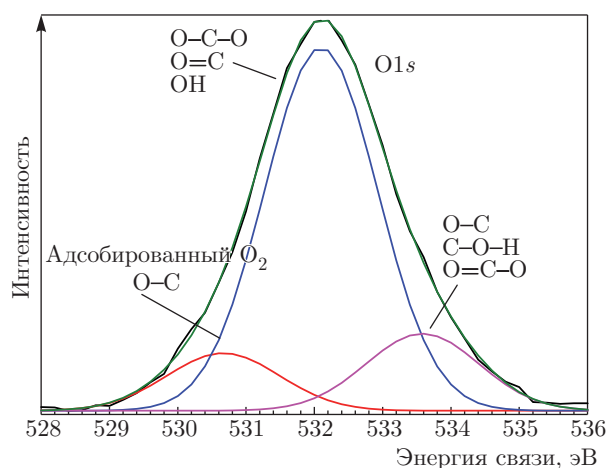


Рис. 6. Спектр линии $O1s$ и его разложение на пики, отвечающие различным химическим связям

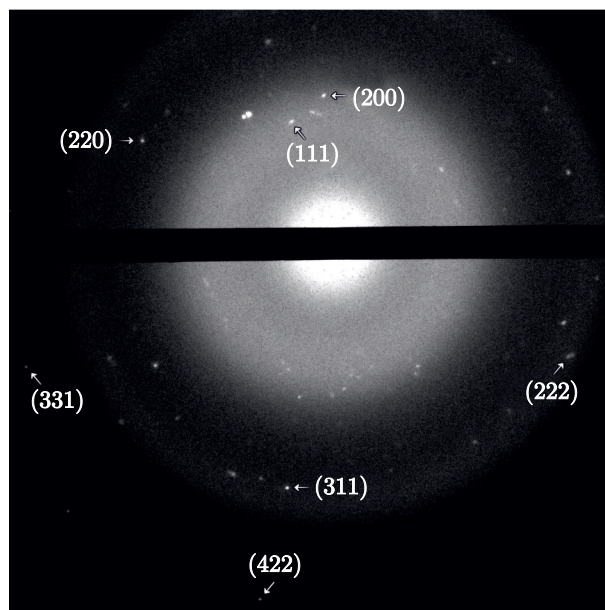


Рис. 7. Типичная картина электронной дифракции образцов. Стрелками отмечены рефлексы серебра и отвечающие им кристаллографические индексы

физически адсорбированному кислороду или связям $O-C$ [40,41]. Наиболее интенсивная центральная линия при 532.1 эВ отвечает связям $O-C-O$, $O=C$ или гидроксильным группам [42–44]. Третий максимум, расположенный при 533.6 эВ, может отвечать связям $O-C$ [45]. Также его можно отнести к группам $C-O-H$ и $O=C-O$ [46,47]. Стоит отметить, что линия, отвечающая связям $O-Ag$, должна быть расположена значительно ниже по энергиям (528.7 эВ) [48]. Ее отсутствие в исследуемых спектрах наряду с данными разложения спектра $Ag3d$ свидетельствует об отсутствии оксидированного серебра. По-видимому, это связано с малыми концентрациями серебра в приповерхностных слоях, свидетельствующими о распылении серебра с поверхности ассистирующим пучком в процессе осаждения.

Наличие в приповерхностных слоях большого числа различных соединений углерода с кислородом, азотом и водородом свидетельствует о том, что в синтезированной структуре содержится большое число оборванных связей, которые насыщаются при контакте поверхности и воздуха. По-видимому, формирование таких связей связано с внедрением в структуру пленки серебра, не образующего связей с углеродом, но при этом приводящего к разупорядочению углеродной матрицы [9].

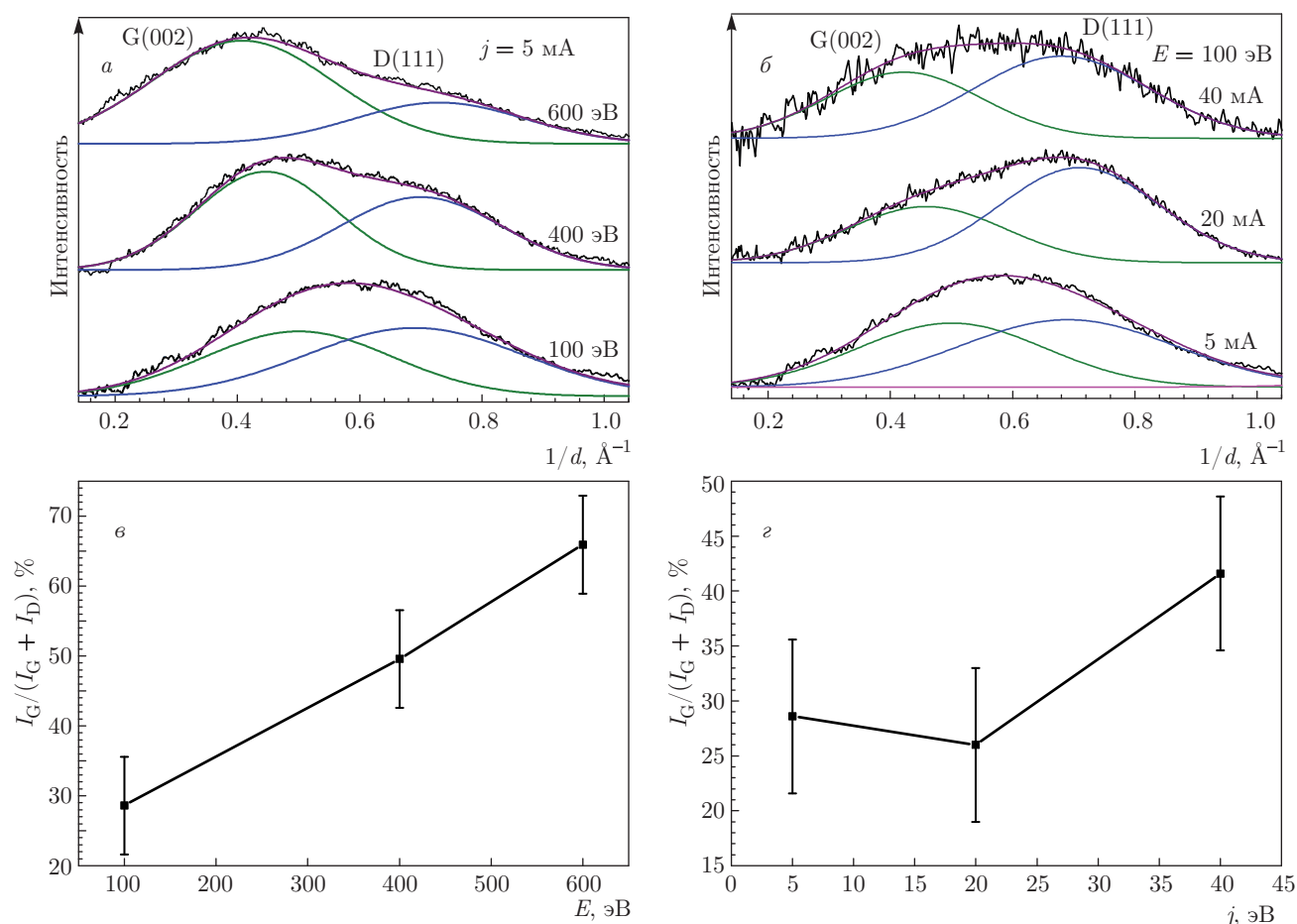


Рис. 8. Разложения профилограмм дифракционных линий, отвечающих аморфной субструктуре, для образцов, полученных при разных энергиях (а) и токах (б) стимуляции, а также отношения интенсивности дифракционной линии графитовой компоненты к интенсивности совокупной линии для структур, полученных при разных энергиях (в) и токах (г) стимуляции

3.3. Электронная дифракция

На рис. 7 приведена картина электронной дифракции полученных пленок при энергии стимуляции 100 эВ и токе 5 мА. Данная картина является типичной для всех полученных образцов. На ней можно видеть широкие гало, типичные для аморфных структур, а также яркие точечные рефлексы от отдельно стоящих кристаллитов, положения которых отвечают межплоскостным расстояниям серебра.

На рис. 8 представлены результаты фотометрирования дифракционной картины в окрестности линии, соответствующей межплоскостному расстоянию $d = 2\text{--}5$ Å, которое отвечает аморфному углероду. В данной линии можно выделить две составляющие: пик G(002) графитовой и пик D(111) алмазной структур с межплоскостными расстояния-

ми соответственно 3.4 и 2.1 Å [49]. Для выявления вклада данных составляющих было проведено разложение линий на гауссовы компоненты. Стоит отметить, что положение пиков отличается от случая идеальной структуры и составляет 2.1–2.3 Å для алмазной компоненты (D(111) на рис. 8), и 3.1–3.2 Å — для графитовой (G(002) на рис. 8). На рис. 8в,г показаны отношения интенсивности линии с пиком на 3.1–3.2 Å, приписываемой графитовой компоненте, к интенсивности совокупного пика в диапазоне 2–5 Å.

Стоит отметить, что данное отношение лишь приблизительно позволяет судить о доле атомов различной гибридизации. Так, в дифракцию дают вклад лишь те кластеры, размер которых больше или равен области когерентного рассеяния. Согласно работе [50], дифракция становится различима для кластеров графита, количество атомов в кото-

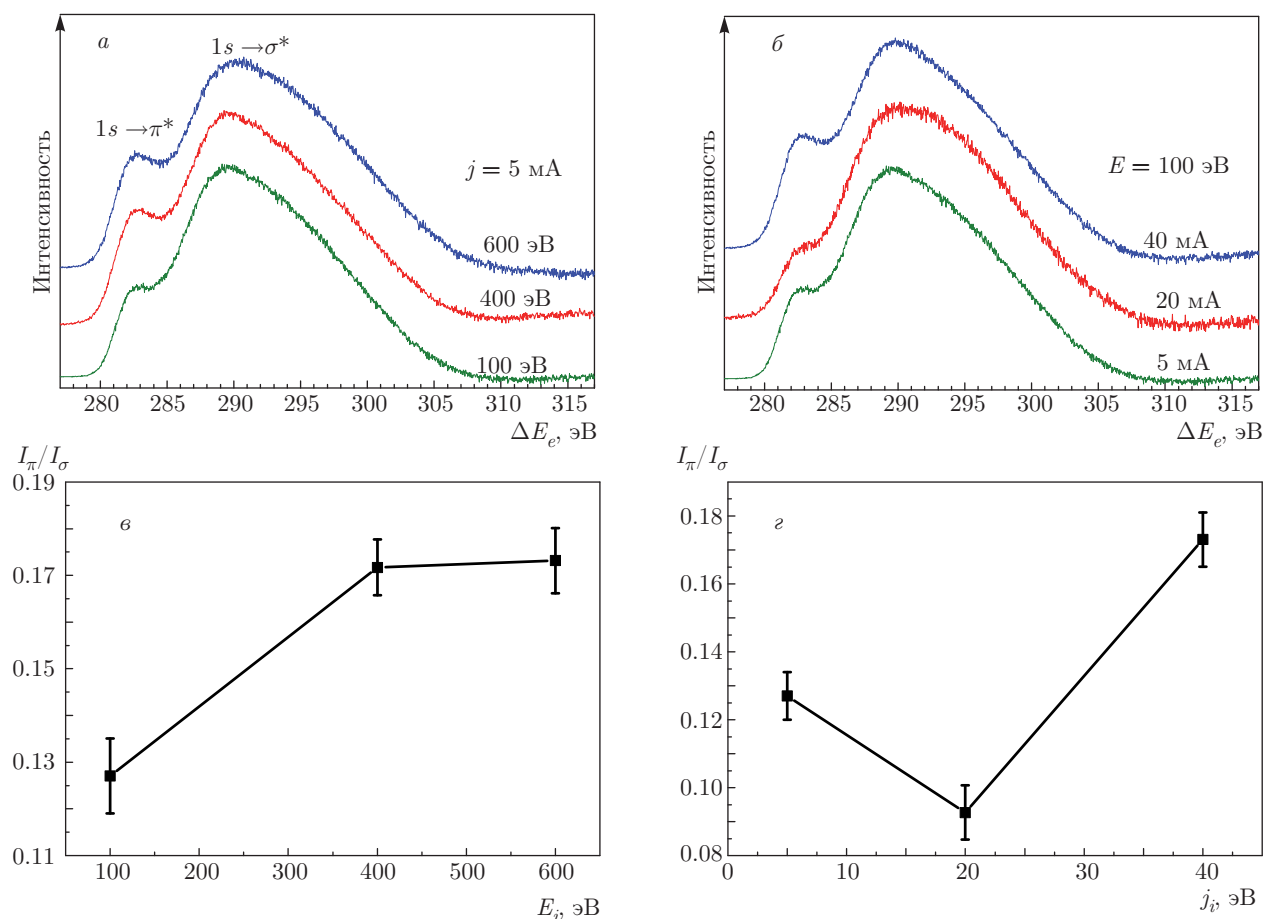


Рис. 9. Спектры характеристических потерь энергии электронов для структур, нанесенных при различных энергиях (а) и токах (б) ионной стимуляции, а также отношения интенсивностей линий, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, для структур, нанесенных при различных энергиях (в) и токах (г) ионной стимуляции

рых превышает 30. В то же время существенные изменения дифракционных картин подразумевают необходимость проведения дополнительного структурного анализа образцов, который в нашем случае был осуществлен с помощью метода СХПЭЭ.

3.4. СХПЭЭ

На рис. 9а,б представлены спектры СХПЭЭ в диапазоне, отвечающем потерям энергии электронов на межзонный переход с основного уровня $1s$ атома углерода в π^* - и σ^* -подзоны. Фон линий вычитался методом Тугарда, спектры были нормированы по интенсивности и приведены на графике с вертикальным сдвигом. На рис. 9в,г можно видеть отношения интенсивностей пиков, отвечающих структурам, нанесенным при различных энергиях и токах ионной стимуляции. Оценка данного отношения была проведена при помощи двухоконного метода. Ширина окон, отвечающих переходам $1s \rightarrow \pi^*$

и $1s \rightarrow \sigma^*$, была выбрана соответственно равной 3 и 10 эВ [51].

Наличие σ^* -подзоны характерно для атомов углерода с любой гибридизацией, в то время как π^* -подзона не наблюдается в зонной структуре sp^3 -гибридизованного углерода. Таким образом, отношение интенсивностей линий, отвечающих межзонным переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, позволяет качественно оценить изменение sp^2 - и sp^3 -компонент по соотношению пиков. Однако количественные оценки не представляются возможными в силу того, что наличие углерод-водородных связей оказывает влияние на СХПЭЭ. Вклад связанных с С–Н-связью межзонных переходов лежит между переходами $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, что осложняет оценки [51].

Можно видеть, что тенденция изменений СХПЭЭ, представленная на рис. 9в,г, достаточно хорошо коррелирует с данными, полученными

путем фотометрирования картин электронной дифракции (см. рис. 8б,г). Различие в поведении данных зависимостей при изменении энергии стимуляции от 400 до 600 эВ, возможно, связано с тем, что при увеличении энергии стимуляции в фазовом составе покрытия становится меньше кластеров с размером меньше области когерентного рассеяния, при этом соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода изменяется незначительно.

Стоит отметить, что изменение тока и энергии стимуляции влияет на соотношение sp^2 - и sp^3 -компонент различным образом: увеличение энергии стимуляции приводит к увеличению доли sp^2 -гибридизованного углерода, в то время как увеличение тока показывает минимум доли sp^2 -углерода при значении тока 20 мА и ее возрастание при увеличении энергии до 40 мА. Для интерпретации полученных результатов стоит принять во внимание, что при образовании аморфных углеродных структур гибридизация атомов зависит от их координационного числа. При теоретическом рассмотрении часто полагают, что условием формирования sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных состояний атомов является наличие соответственно 2, 3 и 4 атомов на расстоянии не более 1.8–1.9 Å от частицы [52].

В свою очередь, ионная стимуляция может приводить как к уменьшению координационного числа атомов путем разупорядочения, так и к его увеличению вследствие увеличения поверхностной диффузии адатомов и отжига дефектов [19, 26, 27]. Как показали результаты ПЭМ, для исследуемых образцов возрастание тока ионного облучения привело к большему увеличению подвижности серебряных частиц, нежели рост энергии стимуляции. По-видимому, диффузия углерода также более эффективно стимулируется увеличением тока ассистирования. Таким образом, изменение тока стимуляции от 5 до 20 мА, по-видимому, приводит к отжигу дефектов, а также способствует тому, что конденсирующиеся атомы более эффективно находят «соседей», вследствие чего происходит формирование sp^3 -гибридизованных кластеров. Дальнейшее увеличение тока стимуляции до 40 мА ведет к тому, что дефектообразование и разупорядочение, индуцированные ионным пучком, способствуют образованию ненасыщенных связей.

В свою очередь, увеличение энергии в меньшей степени способствует росту поверхностной диффузии, но увеличивает число формируемых дефектов [19]. Вследствие этого рост энергии пучка не приводит к возрастанию координационно-

го числа атомов углерода и способствует созданию sp^2 -гибридизованной компоненты. Полученные данные согласуются с результатами, свидетельствующими, что стимуляция ионами аргона с энергией 100 эВ является оптимальной для создания аморфных углеродных структур с высокой долей sp^3 -гибридизованных атомов, в то время как большая энергия приводит к разупорядочению материала [53].

3.5. Спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра

На рис. 10 представлены спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра для покрытий а-СН:Ag, изготовленных при различных энергиях и токах ионной стимуляции. Пик поверхностного плазмонного резонанса на 380–580 нм [9, 12] наблюдается только для покрытий, нанесенных при энергии стимуляции 400 и 600 эВ. По-видимому, его ширина обусловлена существенным разбросом размеров серебряных наночастиц, а рост интенсивности данной линии с увеличением энергии ассистирования связан с формированием огранки серебряных наночастиц [12]. Данное предположение подтверждается отсутствием такого пика для образцов, полученных при различных токах стимуляции (рис. 10б) и имеющих схожий элементный состав, но без огранки.

Пик на 320–330 нм, характерный для всех исследуемых структур, может быть отнесен к межорбитальному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, характерному для sp^2 -гибридизованного углерода [54]. В то же время пики поглощения в случае аморфного графитоподобного углерода существенно шире, чем наблюдаемая в наших спектрах линия [9]. По нашему предположению, присутствие линии на 330–340 нм в спектрах связано с формированием цепочек на основе сопряженных полимеров, для которых положение линии варьируется от 300 до 330 нм в зависимости от длины цепочки [55].

Появление полимерной субструктуры в углеродных покрытиях нередко наблюдается экспериментально. Наиболее известным примером подобного эффекта является формирование транс-полиацетилена на границе раздела зерен CVD-алмаза [56] и в углерод-серебряных покрытиях [57]. Возможно также образование более сложных соединений, таких как поли-*p*-фениленвинил [58] и гексабензокоронен [59]. По-видимому, в нашем случае на поверхности растущей пленки под действием ионного облучения происходит разложение остаточного водорода, которое в ходе взаимодействия с потоком

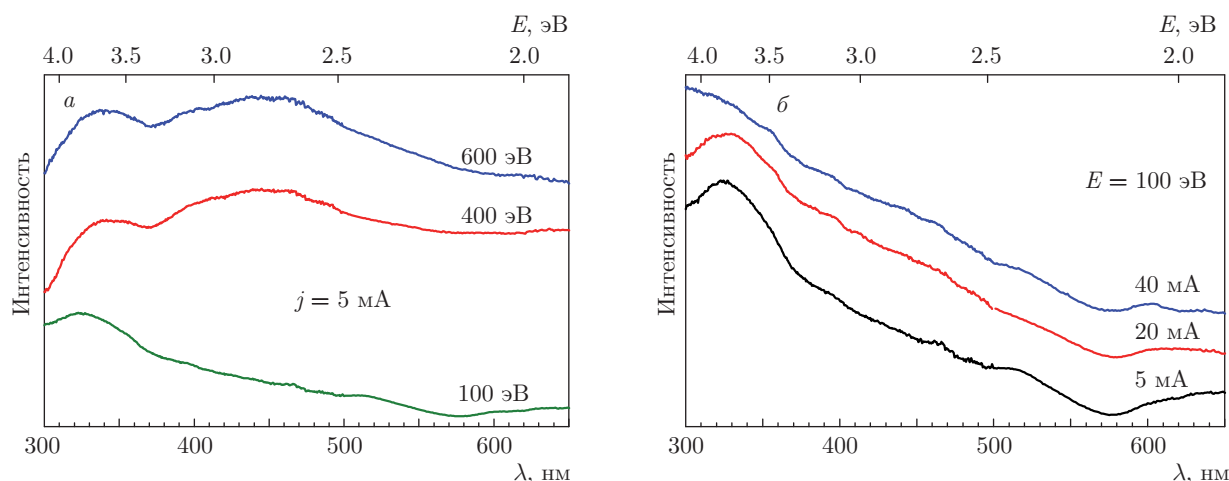


Рис. 10. Спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра для структур а-СН:Ag, полученных при различных энергиях (а) и токах (б) стимуляции. Верхние шкалы отвечают энергии, соответствующей указанной на нижней шкале длине волны фотона

ионов углерода приводит к формированию полимерной субструктуры. Стоит отметить, что этот вывод подтверждается положением плазмонного сателлита $C1s$ РФЭС-линии, которое свидетельствует о гидрогенизации углеродной матрицы.

Можно заметить, что при токе ассистирования 40 мА интенсивность линии, отвечающей полимерной фазе, снижается. Это может свидетельствовать как об уменьшении доли полимерной фазы в структуре пленки, так и о перестройке структуры полимера из полиацетиленовой $(=CH-)_n$ в полиэтиленовую $(-CH_2-)_n$. При такой структурной перестройке уменьшится пик, отвечающий межорбитальному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Возможность ионно-индуцированного формирования огранки серебряных наночастиц, усиливающей их плазмонные свойства, может послужить основой для модификации углерод-серебряных структур, направленной на создание на их основе высокостабильных SERS-подложек. Помимо этого, форма и размер серебряных частиц оказывает существенное влияние на антибактериальные свойства материала на их основе, вследствие чего возможность их изменения при помощи ионного ассистирования может найти применение при создании биосовместимых углерод-серебряных покрытий с контролируемой биоактивностью. В то же время для создания эффективных функциональных материалов при помощи предложенного метода необходимо, чтобы эффекты распыления серебра вследствие поверхностной сегрегации и образования оптически-активной полимерной субструктуры были бы сведены к минимуму.

3.6. Выводы

В настоящей работе проанализировано влияние стимуляции ионами аргона с энергиями 100–600 эВ и токами 5–40 мА (плотности тока 15–31 мкА/см²) на структуру покрытий а-СН:Ag, синтезируемых методом импульсно-плазменного осаждения. Показано, что рост энергии ионной стимуляции приводит к формированию огранки серебряных наночастиц. Увеличение как энергии, так и тока ассистирующих ионов приводит к разделению серебряных включений по размерам на частицы диаметром около 5 нм и более 20 нм, что вызвано влиянием совокупности эффектов: селективного распыления серебра, поверхностной диффузии и дефектообразования. При этом увеличение энергии в большей степени способствует дефектообразованию, приводящему к формированию мелких частиц, в то время как увеличение тока способствует укрупнению серебряных включений, вызванному усилением поверхностной диффузии. Также выявлен эффект распыления серебряных наночастиц ассистирующим ионным пучком, проявляющийся вследствие поверхностной сегрегации. Установлено, что на спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра структур а-СН:Ag оказывает влияние огранка серебряных наночастиц, а также присутствие в структуре пленки полимерной компоненты, вызванное разложением остаточного водорода на поверхности растущей пленки.

Благодарности. Один из авторов (И. А. З.) является стипендиатом Фонда развития теоретичес-

кой физики и математики «БАЗИС». Авторы благодарят С. С. Абрамчука за помощь в проведении исследований просвечивающей электронной микроскопии.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Guo, X. Li, L. Sun et al., *Thin Solid Films* **640**, 45 (2017).
2. I. A. Zavidovskiy, O. A. Streletskiy, O. Yu. Nishchak et al., *Thin Solid Films* **738**, 138966 (2021).
3. L. J. Wang, F. Zhang, A. Fong et al., *Thin Solid Films* **650**, 58 (2018).
4. Š. Meškiniš, T. Tamulevičius, G. Niaura et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 10143 (2016).
5. W.-C. Lan, S.-F. Ou, M.-H. Lin et al., *Ceramics Internat.* **39**, 4099 (2013).
6. H.-J. Seok, J.-K. Kim, and H.-K. Kim, *Sci. Rep.* **8**, 13521 (2018).
7. I. Yaremchuk, A. Tamulevičienė, T. Tamulevičius et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **211**, 329 (2014).
8. A. Ilie, C. Durkan, W. I. Milne et al., *Phys. Rev. B* **66**, 045412 (2002).
9. H. Zoubos, L. E. Koutsokeras, D. F. Anagnostopoulos et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 350 (2013).
10. И. А. Завидовский, О. А. Стрелецкий, О. Ю. Нищак и др., *ЖТФ* **90**, 489 (2020).
11. O. A. Streletskiy, I. A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak et al., *Thin Solid Films* **671**, 31 (2019).
12. O. A. Streletskiy, I. A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak et al., *Vacuum* **175**, 109286 (2020).
13. M. A. Grushin, E. A. Kral'kina, P. A. Neklyudova et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1328**, 012029 (2019).
14. V. V. Uglova, V. M. Anishchik, Y. Pauleau et al., *Vacuum* **70**, 181 (2003).
15. O. A. Streletskiy, I. A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak et al., *Thin Solid Films* **701**, 137948 (2020).
16. M. B. Guseva, N. F. Savchenko, and V. G. Babaev, *Radiat. Eff.* **87**, 215 (1986).
17. Yu. P. Kudryavtsev, R. B. Heimann, and S. E. Evsyukov, *J. Mater. Sci.* **31**, 5557 (1996).
18. L. Simonot, F. Chabanaïs, S. Rousselet et al., *Appl. Surf. Sci.* **544**, 148672 (2021).
19. W. Ensinger, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **127–128**, 796 (1997).
20. T. Škereň, K. Temst, W. Vandervorst et al., *New J. Phys.* **15**, 093047 (2013).
21. И. Н. Карькин, Ю. Н. Горностырев, Л. Е. Карькина, *ФТТ* **52**, 2 (2010).
22. A. Kolpakov, A. Poplavsky, M. Yapryntsev et al., *East Eur. J. Phys.* **3**, 124 (2021).
23. V. O. Babaev, Ju V. Bykov, and M. B. Guseva, *Thin Solid Films* **38**, 1 (1976).
24. J. L. Endrino, R. Escobar Galindo, H.-S. Zhang et al., *Surf. Coat.* **202**, 3675 (2008).
25. N. Laegreid and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **32**, 365 (1961).
26. K.-H. Müller, *Phys. Rev. B* **35**, 7906 (1987).
27. J. S. Colligon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1649 (1995).
28. M. P. Seah, *Vacuum* **34**, 463 (1984).
29. H. Yamazaki and A. Uchiyama, *Surf. Sci.* **287–288**, 308 (1993).
30. J. Schäfer, J. Ristein, and L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids* **164–166**, 1123 (1993).
31. A. Qureshi, S. Shah, S. Pelagade et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **208**, 012108 (2010).
32. K. Nagakane, Y. Yoshida, I. Hirata et al., *Dent. Mater. J.* **25**, 645 (2006).
33. О. А. Стрелецкий, И. А. Завидовский, О. Ю. Нищак и др., *ФТТ* **62**, 1936 (2020).
34. A. Tóth, O. Faix, G. Rachor et al., *Appl. Surf. Sci.* **72**, 209 (1993).
35. D. Gao, Q. Xu, J. Zhang et al., *Nanoscale* **6**, 2577 (2014).
36. W. Guo, X. Li, J. Xu et al., *Electrochim. Acta* **188**, 414 (2016).
37. L. Cao, Z. Lin, J. Huang et al., *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 876 (2017).
38. J. Zhang, X. Liu, X. Suo et al., *Mater. Lett.* **198**, 164 (2017).
39. M. Cloutier, S. Turgeon, Y. Busby et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 21020 (2016).

40. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al., *Carbon* **46**, 833 (2008).
41. Y. Jing, H. Wang, J. Zhao et al., *Appl. Surf. Sci.* **347**, 499 (2015).
42. Q. Jiang, Y. Jing, Y. Ni et al., *Microchem. J.* **157**, 105111 (2020).
43. N. Frese, S. Taylor Mitchell, A. Bowers et al., *C–J. Carbon Res.* **3**, 23 (2017).
44. P. Stefanov, M. Shipochka, P. Stefchev et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **100**, 012039 (2008).
45. F. Mendes, A. de Siervo, W. Reis de Araujo et al., *Carbon* **159**, 110 (2020).
46. H. Derouiche, *Dyes Pigm.* **63**, 277 (2004).
47. J. Y. Liu, Z. Wang, J Y. Chen et al., *J. Nano Res.* **30**, 50 (2015).
48. A. I. Boronin, S. V. Koscheev, and G. M. Zhidomirov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96**, 43 (1998).
49. P. S. DeCarli and J. C. Jamieson, *Science* **133**, 1821 (1961).
50. Z. Czigány and L. Hultman, *Ultramicroscopy* **110**, 815 (2010).
51. J. Bruley, D. B. Williams, J. J. Cuomo et al., *J. Microscopy* **180**, 22 (1995).
52. M. A. Caro, G. Csányi, T. Laurila et al., *Phys. Rev. B* **102**, 174201 (2020).
53. J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 1416 (1996).
54. S. A. R. Shahamirifard, M. Ghaedi, M. Montazerzohori et al., *Photochem. Photobiol. Sci.* **17**, 245 (2018).
55. K. Akagi and H. Shirakawa, *Macromol. Symp.* **104**, 137 (1996).
56. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **63**, 121405 (2001).
57. A. Jurkevičiūtė, G. Klimaitė, T. Tamulevičius et al., *Adv. Eng. Mater.* **22**, 1900951 (2020).
58. M. Rybachuk and J. M. Bell, *Carbon* **47**, 2481 (2009).
59. A. Habibi, S. M. Mousavi Khoie, F. Mahboubi et al., *Surf. Coat.* **309**, 945 (2017).