

УДК 539.32, 548.735, 539.531  
УКПП  
№ держреєстрації 0119U100787  
Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**  
Сумський державний університет  
(СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2  
тел. (0542) 334108, факс (0542) 334049

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи  
д-р фіз.-мат. наук, проф

\_\_\_\_\_ А.М. Чорноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ІМПЛАНТАЦІЯ ІОНІВ НИЗЬКИХ ТА ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ У  
БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ТА БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ:  
МІКРОСТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ**  
(проміжний)

Науковий керівник НДР  
д-р фіз.-мат. наук, проф.

О.Д. Погребняк

2019 рік

Рукопис закінчено \_\_\_ \_\_ 2019 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від \_\_\_ \_\_ 2019 р. № \_\_.

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, завідуючий кафедрою, гол. наук. співроб., д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.Д. Погребняк (підрозділ 1.1)
	(24.12.2019)	
Відповідальний виконавець: Пров. наук. співроб., канд. техн. наук, ст. досл.	_____	О.В. Бондар (підрозділ 1.2.1)
	(24.12.2019)	
Виконавці: Старш. викл., пров. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	_____	В.М. Рогоз (підрозділ 1.2.2)
	(24.12.2019)	
Аспір., мол. наук. співроб.	_____	К.В. Смирнова (підрозділ 2.1)
	(24.12.2019)	
Аспір., мол. наук. співроб.	_____	М.О. Лісовенко (підрозділ 2.1)
	(24.12.2019)	
Мол. наук. співроб.	_____	О.В. Максакова (підрозділ 2.2)
	(24.12.2019)	
Студент	_____	М.А. Погорелий (вступ)
	(24.12.2019)	
Студент	_____	В.В. Черненко (висновки)
	(24.12.2019)	
Студент	_____	Д.О. Білоус (реферат)
	(24.12.2019)	

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 36 с., 13 рис., 46 джерел.

### БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ІМПЛАНТАЦІЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, СТРУКТУРА.

Об'єктом дослідження: фізико-хімічні процеси утворення радіаційних дефектів у покриттях, процеси радіаційно-пришвидженої дифузії, процеси фазоутворення, формування внутрішніх напружень, фізико-механічних та трибологічних властивостей у наноструктурних багатошарових та багатокомпонентних покриттях на основі нітридів або карбонітридів перехідних та тугоплавких металів.

Мета дослідження: встановлення закономірностей впливу умов осадження та дози і енергії імплантованих іонів на структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості багатошарових та багатоелементних наноструктурних покриттів на основі нітридів або карбонітридів тугоплавких та перехідних металів.

Предмет дослідження: структура та комплекс фізико-механічних властивостей багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів або карбонітридів перехідних та тугоплавких металів при імплантації іонами Au<sup>+</sup> різних доз та енергій.

Методи дослідження: растрова та просвічуюча електронна мікроскопія з високою розподільчою здатністю (SEM та HR-TEM) для дослідження поверхні; вторинна іонної мас-спектрометрія (SIMS), що у поєднанні з RBS дає більш повну інформацію стосовно профілів розподілу елементів та імплантованих іонів по глибині покриттів; рентгенівська дифрактометрія для дослідження структури покриття, наноіндентування для визначення механічних властивостей покриттів та тест Кірбі-Бауера для визначення антимікробних властивостей покриття після імплантації.

Практичне значення одержаних результатів: розроблені у проекті технології імплантації приповерхневих шарів вирізняються своєю універсальністю та можуть використовуватися як для покращення фізико-механічних властивостей покриттів, так і у якості технології забезпечення приповерхневого антибактеріального покриття.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП.....	6
1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	9
1.1 Підготовка і характеристика зразків .....	9
1.2 Визначення антимікробної активності .....	11
1.2.1 Метод дифузії в агар.....	11
1.2.2 Антимікробний тест «Time-kill test».....	11
2 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	13
2.1 Експериментальні дані .....	13
2.2 Аналіз отриманих результатів .....	26
ВИСНОВКИ.....	31
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	32

## **ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ**

PSPC – позиційно – чутливий пропорційний лічильник;

АФК - активні форми кисню

S/TEM – скануючий/просвічуючий електронний мікроскоп;

EDX – енерго-дисперсійний рентгенівський спектрометр;

SIMS – вторинна іонна мас-спектроскопія;

RBS – спектрометрії зворотного резерфордівського розсіювання;

TRIM – транспортування іонів у речовину;

ГЦК гратка – гранецентрована кубічна гратка;

ОКР – область когерентного розсіювання;

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

## ВСТУП

Іонна імплантація є універсальним інструментом для модифікації та легування поверхневих шарів у твердих тілах. Безперечними перевагами цього методу є мала товщина легуваного шару, постійна шорсткість поверхні, незалежність від адгезії і локальності впливу (без залишкових напружень в глибині матеріалу), також хороша відтворюваність результату [1-5]. Імплантація важких іонів, таких як Au<sup>+</sup>, дозволяє одержати високу щільність областей формування локальних дефектів у результаті проникнення іонів і їх взаємодії, а також подальшої радіаційно-прискореної дифузії. Тому опромінення іонами Au<sup>+</sup> дозою  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  може привести до іонного "перемішування" на кордонах моношару. З іншого боку, нанокompatитні покриття з архітектурою нанорозмірного шару забезпечують хороший механічний захист підкладок. Багатоелементні покриття, які сформовані чергуванням шарів з двома або трьома типами матеріалів та різною структурою, демонструють підвищену твердість (30-50 ГПа). Вони можуть формувати епітаксціальні структури або навіть демонструвати ефект надтвердості в залежності від їх структури і періоду модуляції. Модифіковані наноструктури для біомедичних застосувань активно вивчаються в останні роки у зв'язку з появою багатьох нових технологій та приладів в цій області [6-8]. Матеріали, що містять у своїй матриці наночастинки золота, цинку або срібла, володіють сильними антибактеріальними ефектами [9] і (при певній концентрації) біосумісністю, що робить їх ідеальними варіантами в захисні шари для протезів і біологічних імплантатів [10-14]. Утворення наночастинок шляхом іонної імплантації зменшує антибактеріальну активність, знижує ризик інфекцій і підтримує стабільну остеінтеграцію імплантатів. Дослідження, пов'язані з антибактеріальними властивостями, завжди знаходяться в пошуку нового підходу до полегшення і поліпшення біомедичного використання. Останні розробки в області антибактеріальних матеріалів зазнали миттєвого зростання [15,16] за рахунок інтеграції передових

наноматеріалів сучасними біотехнічними методами. Серед усього набору наноматеріалів, які варіюються від іонів металів і полімерів до вірусних капсидів, широке визнання отримали наночастинки золота, завдяки їх стабільності, розмірно-контрольованого синтезу, поверхневої функціоналізації та модифікації аміно- (-SH) і тіоли- (-NH<sub>2</sub>) групами для кон'югації з ДНК і білка [17,18]. Однак більшість робіт присвячено композитам з включенням срібла, міді, цинку і магнію [19]. Нанокompозити на основі золота недооцінюють через їх нездатність генерувати активні форми кисню шляхом взаємодії з мікроорганізмами й через його додаткову токсичність для клітин людини. Цитотоксичність золота -це свого роду спірне питання. З одного боку, він, ймовірно, токсичний як для бактерій, так і для клітин ссавців через ефективне поглинання клітинами. Незважаючи на це поглинання викликає зміни в утворенні і поширенні білка. Визначити поглинання експериментально дуже важко, тому що розмір, форма, поверхневий заряд і хімія поверхні відіграють важливу роль у цих процесах [20]. Тим більше в складі складної нанокompозитної системи.

Нанокompозитні багатошарові покриття являють собою адаптивний ієрархічний матеріал, що складається з нано- і мікро- шарів (які в свою чергу межують між собою) з різним хімічним складом [2]. Вони являють собою складну нерівноважну систему, в якій відбуваються нелінійні процеси з утворенням дисипативних структур з фазовими переходами [21], які сприяють утворенню нанокристалічної або нанокластерної структури з унікальними функціональними властивостями. Детальні процеси можуть бути описані в термінах фізичної мезомеханіки [22,23] і нерівноважної термодинаміки [21]. Функціональні властивості покриттів сильно залежать від розміру і форми нанозерен, їх хімічного складу, кристалічної фази, орієнтації кристалів, структури ґратки і величини внутрішнього напруження [24].

Композиційні покриття можуть одночасно задовольняти декільком вимогам щодо стабільності в біологічних середовищах. В нашому випадку це механічні, хімічні та бактерицидні середовища. При іонній імплантації їх

можливості розширюються за рахунок не тільки контактної руйнування, але і вивільнення наночастинок за рахунок поверхневої дифузії. Імплантовані покриття також володіють чудовою когезією і адгезією, що є недосяжним для хімічного методу. Ця комбінація дозволяє нам підтримувати множинні проблеми водночас без додаткової поверхневої обробки, й також дозволяє сильно розширити діапазон застосування.



# 1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

## 1.1 Підготовка і характеристика зразків

В експериментах використовувалися зразки нержавіючої сталі розмірами  $2,2 \times 2,0$  см і товщиною 2 мм. Після механічної обробки ці зразки осаджували методом магнетронного розпилення з катодів TiAlSiY і Cr (з чистотою 0,998%) у газовому середовищі азоту (в якості реактивного газу). Покриття наносили послідовно, чергуючи два катода, товщина одного подвійного шару становила близько 18-20 нм, а загальна товщина покриття становила понад 4 мкм. Кожен зразок розрізали на 4 частини. Одну частину з шорсткістю поверхні  $R_a = 0,02 - 0,15$  мкм була використана для імплантації  $Au^+$  іонів за допомогою прискорювача Nissin High Voltage Co Ltd [25], детально описаного в [26, 27]. Енергія прискорення  $Au^+$  іонів становила 60 кеВ, а щільність струму пучка – 1,36 мкА/см<sup>2</sup>.

Структуру покриттів вивчали за допомогою рентгенівської дифрактометрії Glazing Incidence (GI-XRD), та на дифрактометрі Rigaku RINT 2500 MDG, що працює в режимі PSPC (позиційно – чутливий пропорційний лічильник) при випромінюванні Cr з кутом падіння  $15^\circ$ .

Мікроструктура плівок до і після іонної імплантації зчитувалась за допомогою скануючого/просвічуючого електронного мікроскопа JEOL-F200 (S/TEM), що працює при 200 кВ. Зразки TEM були підготовлені з використанням FEI Helios G4 PFIB де використовують Хе-плазму для подрібнення пластинки TEM. Після цього пластинки були зменшені ще більше в Nanomill Fischione-1040 яке використовує промінь  $Ag^+$  іона 500 еВ для очистки поверхні зразка. Цей мікроскоп JEOL-F200 має роздільну здатність зображення решітки 0,16 нм в режимі ADF STEM, та 0,1 нм в режимі TEM на 200 кВ. Для визначення аморфізованих областей в імплантованих шарах використовували TEM (HRTEM) з високою роздільною здатністю, а елементний аналіз проводили за допомогою кремнієвого дрейфового енерго-дисперсійного рентгенівського

спектрометра JEOL-100 м (EDX). Всі дані EDX були відфільтровані для видалення фонових значень і гальмівного випромінювання.

Для дослідження розподілу елементів через глибину була використана вторинна іонна мас-спектроскопія (SIMS). Робоча станція Hiden SIMS оснащена іонною гарматою IG20 і 9-мм квадрупольним мас-аналізатором Maxim HAL7. Енергія пучка іонів  $O^{2+}$  становила 2 кеВ, а додатковий кисень подавався у вакуумну камеру під тиском  $10^{-6}$  Тор.

Завдяки спектрометрії зворотного резерфордівського розсіювання (RBS) були визначенні модуляції шару в асдепозиційному стані покриття, та були взяті і дослідженні деякі зразки. Для експериментів використовували іони  $^4He^+$  з енергією 1,4 МеВ, у той час як енергетичне дозвіл детектора іонів становив 14 кеВ.

Для розрахунку зміни концентрації елементів по глибині використовувався спеціалізований програмний комплекс TRIM (транспортування іонів у речовині), що входить до складу програмного комплексу SRIM-2013. Програмне забезпечення TRIM базується на чисельному моделюванні переносу іонів в некристалічних твердих тілах методом Монте-Карло, без урахування непружних ядерних реакцій.

Наноіндентування проводили при кімнатній температурі з використанням Nysitron Triboindenter 950, який в свою чергу оснащений алмазним наконечником Берковича (конічний кут якого складає 142,8, радіус 100 мкм, калібрований на зразку плавленого кремнезему). Твердість і модуль Юнга (модуль пружності) оцінювали за стандартною методикою, запропонованою Олівером і Фарром. Знижений модуль пружності ( $E_r$ ) покриттів до і після імплантації розраховували за такою формулою [28]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} + \frac{\nu_f^2}{E_f} \quad (1.1)$$

де  $E_d$ -модуль пружності алмазу ( $\sim 1141$  ГПа),

$\nu_d$  і  $\nu_f$  - коефіцієнти Пуассона для алмазу і покриття (0,07) відповідно.

## **1.2 Визначення антимікробної активності**

Антимікробну активність багат шарових (TiAlSiY)N/CrN покриттів до і після іонної імплантації вивчали на грам-негативних бактеріях *Escherichia coli* (ATCC 8799) та *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), а також на грам-позитивних бактеріях *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) та *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 14990), наступними двома методами.

### **1.2.1 Метод дифузії в агар**

Стерильне живильне середовище Мюллера-Хінтона розливали в стерильні чашки Петрі (шар товщиною 4 мм) і залишали тверднути при кімнатній температурі. Суспензію досліджуваних мікробів (інокулят) готують у твердому живильному середовищі з чітко видимою, виділеною селекцією колоній. Клітини, взяті з однієї колонії, переносили в пробірку зі стерильним фізіологічним розчином і каламутністю 0,5 що відповідає  $1,5 \times 10^8$  КУО/мл (колонієутворююча одиниця, стандарт McFarland). Потім відкриті чашки залишали на 10 хвилин сушитися при кімнатній температурі. Зразки з покриттям (TiAlSiY)N/CrN, змочені в стерильній воді, поміщали на поверхню живильного середовища. Після встановлення матеріалів в чашки Петрі, їх інкубували при 37°C протягом 24 годин в термостаті, потім вимірювали інгібування росту колоній в спостережуваній зоні.

### **1.2.2 Антимікробний тест «Time-kill test»**

Досліджувані матеріали стерилізували автоклавуванням при 120°C протягом 15 хвилин. (TiAlSiY)N/CrN зразки поміщали в стерильний живильну речовину (1 мл) і використовували в якості контрольного образця стерильності. Експериментальна група (TiAlSiY)N/CrN складалася з матеріалу, який поміщали в чашку Петрі з живильним середовищем, мікроорганізми інкульовані  $5 \times 10^6$  КУО/мл, які потім розміщувались на поживну речовину та вирощувались при 37°C протягом 48 годин.

Тест на підрахунок кількості життєздатних клітин в колонії проводили через деякий час. Цей тест включає в себе поширення бактеріальних штамів на шар агару, який взятий з чашки Петрі. Порівняння проводиться шляхом підрахунку КУО для бактеріальних штамів, інкубованих в присутності і відсутності (TiAlSiY)N/CrN, нанокompозитні матеріали, неімплантовані Au<sup>-</sup> взяті в якості контролю. Коефіцієнт відновлення бактерій оцінювали за наступним співвідношенням [29]:

$$R(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100\%, \quad (1.2)$$

де R-процентне відношення відновлення;

A-Кількість бактеріальних колоній з необробленої бактеріальної суспензії (без покриття (TiAlSiY)N/CrN);

B-кількість бактеріальних колоній з бактеріальної культури, обробленої (TiAlSiY) N/CrN.

Біосумісність (*in vitro*) композиційного штучного матеріалу оцінювали за такими параметрами: рівень життєздатності, адгезивні властивості, морфологія і облітерація клітин [29,30]. Використовувані методи відповідають державному стандарту ISO 10993-5-2011 медичні вироби, біологічний розвиток медичних виробів, Частина 5.

## 2 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Експериментальні дані

Багатошарове покриття було отримано катодним вакуумно-дуговим випаровуванням з двох катодів в азотному газовому середовищі. Середня товщина нанесеного покриття становить 6,44 мкм. Склад покриття: 19,37 ат.% Ti, 7,18 ат.% Al, 0,39 – 0,85 ат.% Si, 18,0 – 18,2 ат.% Cr, 0,29-0,32 ат.% Y, а решта 54,35-54,84 ат.% – N. Надалі для імплантації  $Au^-$  іонів використовували полірований зразок з шорсткістю поверхні  $R_a$  – 0,02 - 0,15 мкм.

На рисунку 2.1 показані результати аналізу GI-XRD зразка після осадження на глибині проникнення 1,68 мкм. Помітна переважна орієнтація осі текстури у площині (111), ясно видно основні (200) і (220) піки, властиві групі симетрії ГЦК решітки NaCl-типу  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS 38–1420). Присутні галогеноподібні відображення гексагональних фракцій AlN, а також сліди метастабільних інтерметалічних сполук.

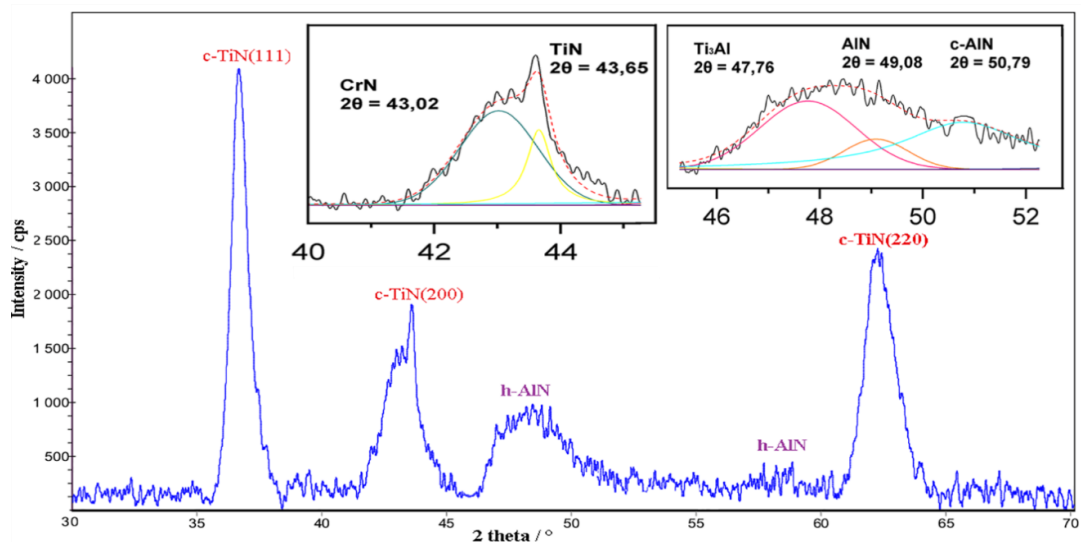


Рисунок 2.1 - GI-XRD картина від початкового (не імплантованого) (TiAlSiY) покриття N (кут падіння  $15^\circ$ )

Період решітки  $a = 0,4193$ , що менше табличних даних (0,4235 нм), утворення достехіометричної фази пояснюється наявністю легуючих включень. Середній розмір ОКР, розрахований за формулою Дебая-Шеррера, склав близько

7-8 нм. Незважаючи на те, що покриття з нітриду титану характеризуються широким діапазоном однорідності, спостерігається зменшення періоду ґратки [31] при відхиленні від стехіометричного вмісту азоту ( $Ti = 19,37\%$  і  $N \sim 54\%$ ).

Зразки з тієї ж серії (з тим же складом) досліджували методами Рамановської спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) [32]. Раманівське дослідження корелює з XRD дослідженнями структури, співвідношення інтенсивностей кубічної TiN- і гексагональної AlN- фаз, отриманих з рентгенівського спектру, якісно збігається з модами оптичних і акустичних коливань. РФС дослідження верхніх шарів покриття вказують на дифузію Si і N в результаті радіаційно-стимульованих процесів.

ТЕМ-зображення і обрана область дифракції осаджених (TiAlSiY)N/CrN покриттів показані на рисунку 2.2.

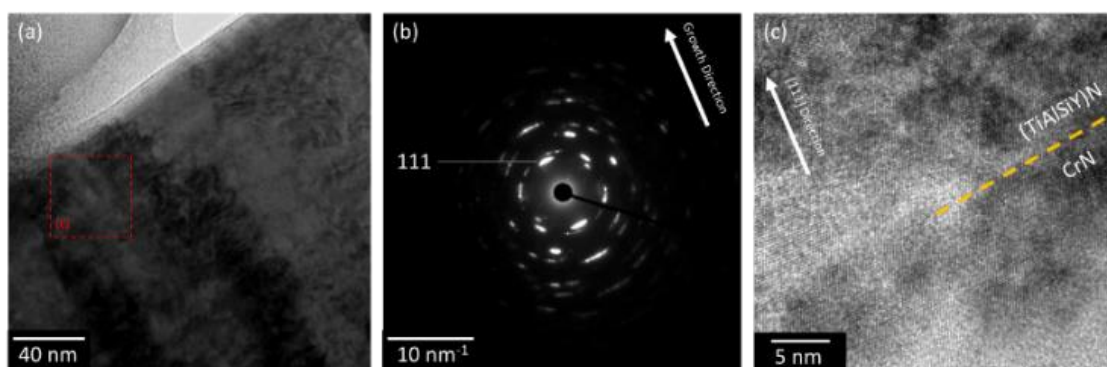
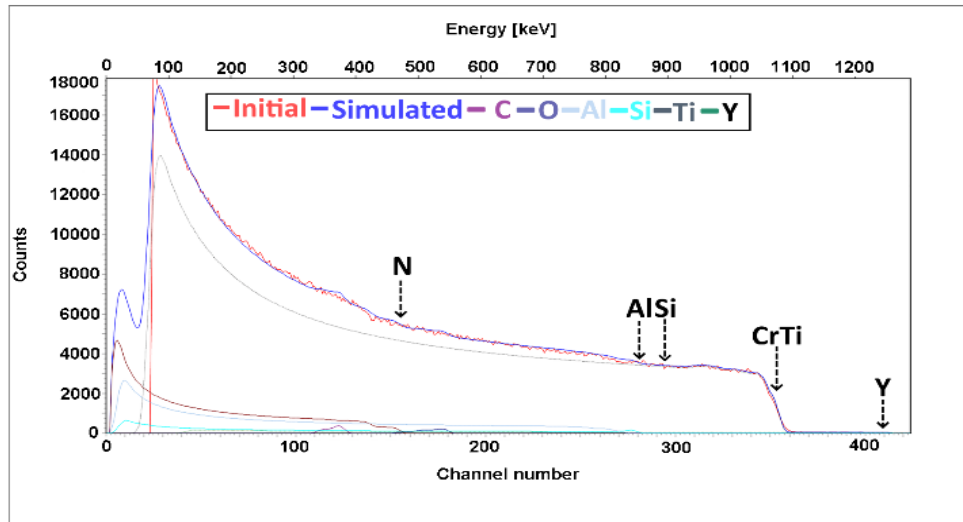


Рисунок 2.2 - ТЕМ-зображення структури покриття (TiAlSiY)N/CrN після осадження: (а) світлопольне ТЕМ-зображення верхньої поверхні зразка; (б) дифракційна картина вибраної області показує кубічне {111} текстуроване зростання; (с) HRTEM-зображення із зазначеної області (а) показує монокристалічну орієнтацію матриці [110]

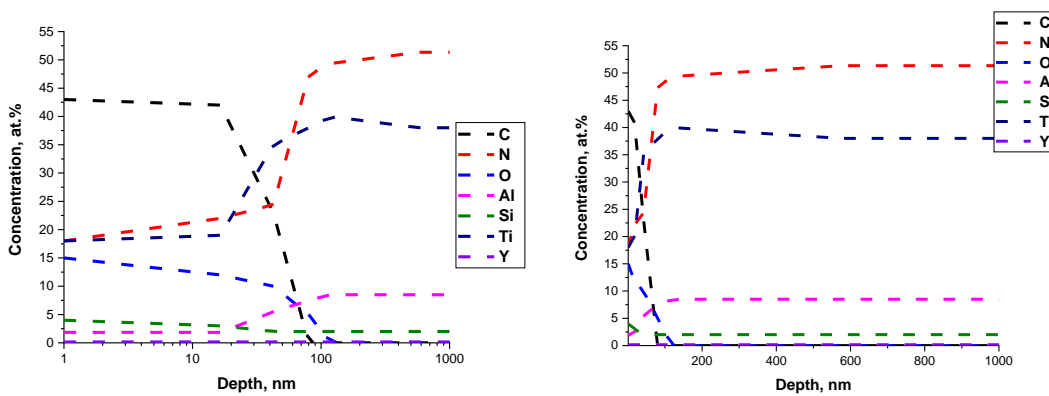
На рисунку 2.2а на світлопольному ТЕМ-зображенні показана верхня поверхня зразка. Темнопольне зображення показує, що плівка має стовпчастий ріст. На рисунку 2.2б показана дифракційна картина обраної області, взятої з області показаної на рисунку 2.2а. Дуга з 111 плям в обраній області дифракції на рисунку 2.2б демонструє текстуру {111} цього зростання, це узгоджується з результатами XRD на рисунку 1. На рисунку 2.2с показано зображення HRTEM

з одного з інтерфейсів шарів (TiAlSiY)N/CrN. Це зображення (з кристалом близької орієнтації [110]) показує, що обидва шари є кубічними і що структура і орієнтація зберігаються через межу розділу. Зростання в напрямку  $\langle 111 \rangle$  додатково демонструє текстуру плівки  $\{111\}$ .

На рисунку 2.3а показані спектри RBS, отримані для зразків до опромінення іонами Au<sup>+</sup>. На рисунку показані кінематичні межі елементів покриття N, Al, Si, Ti, Cr, і 0,15-0,17 ат.% Y. Глибинний профіль елементів покриття (рисунок 2.3b) були отримані завдяки дослідженням методом RBS. На жаль, дана геометрія пучка іонів зробила практично неможливим розділення шарів в отриманих спектрах RBS через їх малу товщину ( $\leq 20$  нм).



a



b

c

Рисунок 2.3 - Спектр RBS багат шарового покриття (TiAlSiY)N / CrN після осадження (a) та профілі розподілу елементів по глибині (b, c)

На рисунку 2.4 а,б показані результати досліджень багат шарового покриття TiAlSiYN/CrN. У ході експериментів були зроблені дві серії, таким чином була отримана інформація з двох окремих серій.



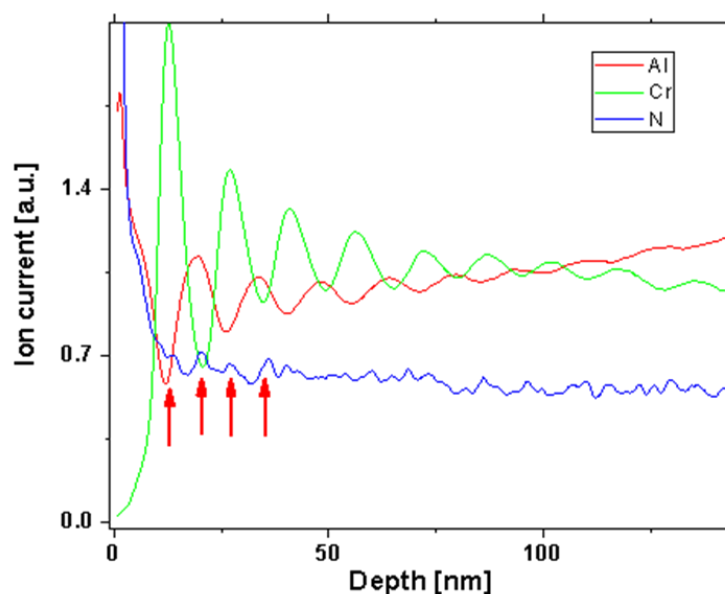
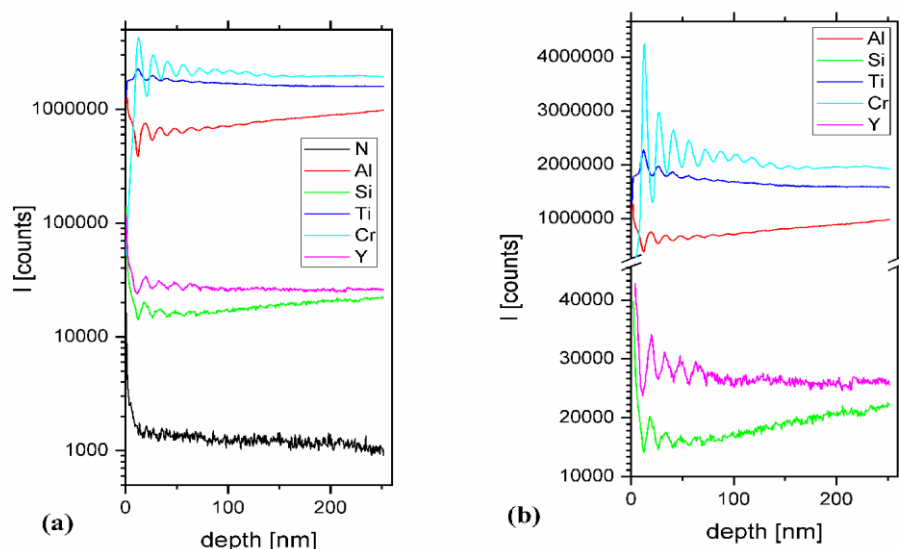


Рисунок 2.4 - Аналіз глибинного профілю SIMS зразків TiAlSiYN / CrN.

Показані іонні струми  $N^+$ ,  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Cr^+$  і  $Y^+$  (a,b), нормалізовані вторинні іонні струми іонів  $Al^+$ ,  $Cr^+$ ,  $N^+$  по глибині (c)

Глибина профілю  $\sim 1,4$  мкм, що дозволяє провести аналіз глибини покриття аж до шостого шару CrN (86,9 нм). Однак, як було зазначено, шорсткість вихідного покриття була порівнянна з глибиною аналізу (близько 0,2 мкм), тому похибку було збільшено. Середня глибина шару становить 14,4 нм, і він рівномірно розподілений по всьому покриттю. На покритті видно дрібні фракції домішок Si і Y приблизно однакової концентрації. У загальному випадку

стехіометрія покриттів відповідала елементному складу розпорошеної мішені (або близькому до вмісту домішок).

Зменшення інтенсивності коливань при збільшенні часу розпилення не пов'язане з руйнуванням багатошарової структури. Це вказує на зміну швидкості розпилення і збільшення кривизни інших шарів. Зменшення розміру кратера в основному не викликає зміни складу (TiAlSiY)N/CrN покриття. Підвищення вмісту алюмінію явно викликано утворенням гексагонального з'єднання AlN всередині (TiAlSiY) N-матриці, що добре корелює з фазовим аналізом XRD.

Профілі покриттів по глибині чітко розрізняються за RBS за винятком азоту. Падіння інтенсивності N<sup>+</sup> пов'язано з подвоєними коливаннями струму іонів азоту. Ці коливання викликані зміною ефекту матриці і високою швидкістю розпилення по товщині шару. Щоб прояснити це явище, на рисунку 2.4с показано нормовані іонні струми Al, Cr, і N. Al<sup>+</sup> і Cr<sup>+</sup>, іонні струми коливаються через розпилення шаруватої структури, де кожен окремий шар посилює емісію іонів N<sup>+</sup>. В SIMS складно кількісно оцінити сигнали, коли під час іонного розпилення матриця змінюється від однієї до другої.

На рисунку 2.5 показані зображення HRTEM в поперечному розрізі від області імплантації. Орієнтація росту [111] являє собою текстуру зростання, що спостерігається в осадженому зразку, продемонстрованому на вставці перетворення Фур'є на рисунку 2.5а. Кола на рисунках 2.5b і 2.5с демонструють наявність передбачуваних аморфних областей розміром близько 3 нм, також спостерігаються крайові дислокації з вектором Бюргерса, як  $a/2 \langle 111 \rangle$  від схеми, показаної на рисунку 2.5с.

Ці відмінності в кристалічності між імплантованими і не імплантованими областями викликані утворенням дефектів в імплантованих шарах. HRTEM показує [110] осьову симетрію зони (вставка на рисунок. 2.5а). Ми припускаємо, що збільшення дефектів і аморфних областей у верхніх шарах покриття пов'язано з радіаційним ушкодженням в процесі іонної імплантації Au<sup>+</sup>.

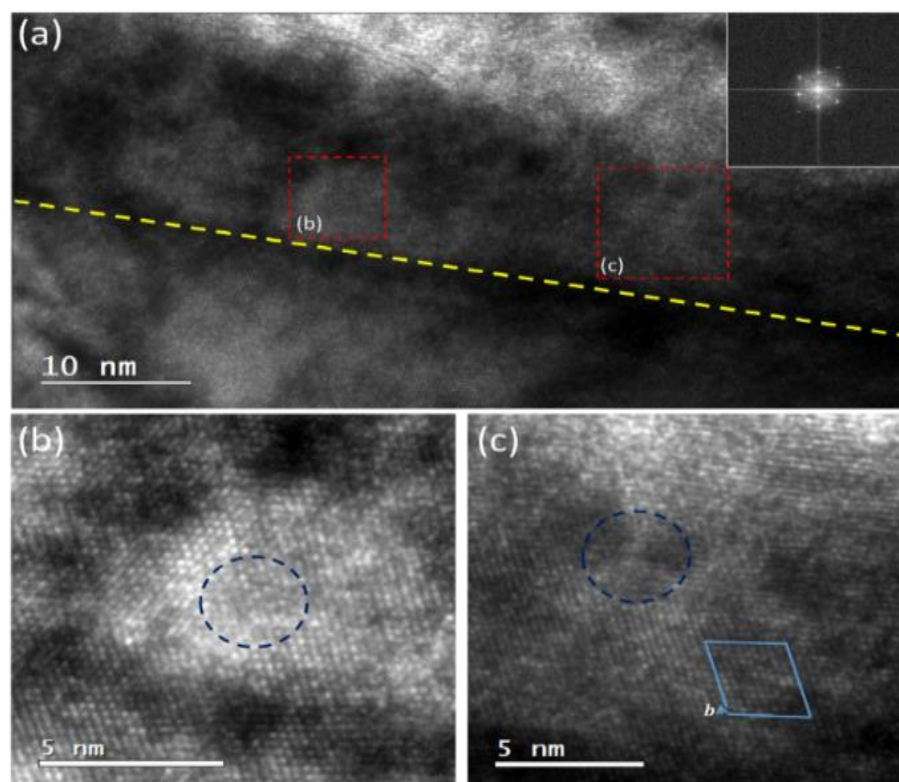


Рисунок 2.5 - а) поперечний переріз HRTEM на імплантованій частині покриття (лінія відзначає край зони імплантації Au, ідентифікованої з EDS) і HRTEM на зазначених імплантованих ділянках покриття (TiAlSiY)N/CrN відповідно: b) регіон 1; c) регіон 2

HAADF-STEM і EDX картографічне зображення імплантованих покриттів Au представлені на рисунку 2.6. Глибина проникнення іонів Au становила близько 18-20 нм від поверхні та в шар CrN приблизно на 5 нм.

Ці дані EDX показують вплив імплантації на приповерхневих бішар (TiAlSiY)N/Cr. Це показує, що Ti і Al знаходяться в протифазі з Cr, так як є елементи з різних шарів. Однак на верхній поверхні, де очікується найбільший ефект від імплантації Au, концентрації елементів знаходяться в нерівноважному стані. Концентрація азоту у верхній частині імплантованої області значно знизилася через наповнення іонами Au<sup>-</sup>. Сигнали Si і Y тут не показані, оскільки сигнали були занадто слабкими, щоб бути надійно виявленими EDX (<1%). Це показує, що Au<sup>-</sup> іони повністю проникли в шар (TiAlSiY)N (згідно EDS) і зупиняються всередині шару CrN, а глибина проникнення іонів складає близько 20 нм.

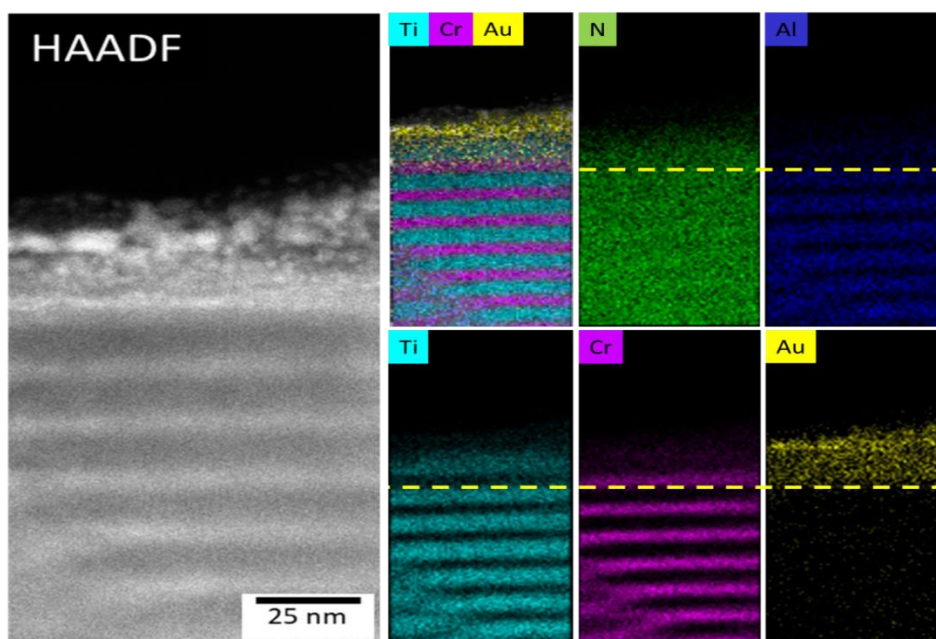


Рисунок 2.6 - HAADF-STEM і EDX з'ясування Au який імпантується в шари (TiAlSiY)N/CrN і EDX карти елементів, які показують просторовий розподіл N, Al, Ti, Cr, і Au. Пунктирна жовта лінія вказує на проникнення іонів Au в шари

На рисунку 2.7 показаний профіль лінії EDX імпантованих шарів покриття (TiAlSiY)N/CrN (рисунок 2.7), витягнутих знизу до гори, показаного на рисунку 2.6. Це показує, що іони Au<sup>+</sup> розподілялися нерівномірно в імпантованій області. Добре видно, що найбільша концентрація Au<sup>+</sup> знаходиться поблизу поверхні (вище 10 нм тонкого шару).

Крім того, поверхневий шар багат шарового покриття, який є (TiAlSiY)N, демонструє дуже слабкі сліди іонів золота, вказують на те, що іони проходять через цей шар повністю і зупиняються на наступному шарі CrN до досягнення наступної межі розділу шарів.

Глибину проникнення іонів в покриття (TiAlSiY)N/CrN оцінювали за допомогою програмного пакету SRIM 2013, щільність шарів якого близька до експериментального складу. Отриманий профіль показаний на рисунку 2.8. Для даної напруги оцінювали діапазон високих доз іонів. Але так як в нашому випадку спостерігається структура яка має періодично модульоване покриття, то виникають деякі труднощі при розрахунку і описі аналітичних даних.

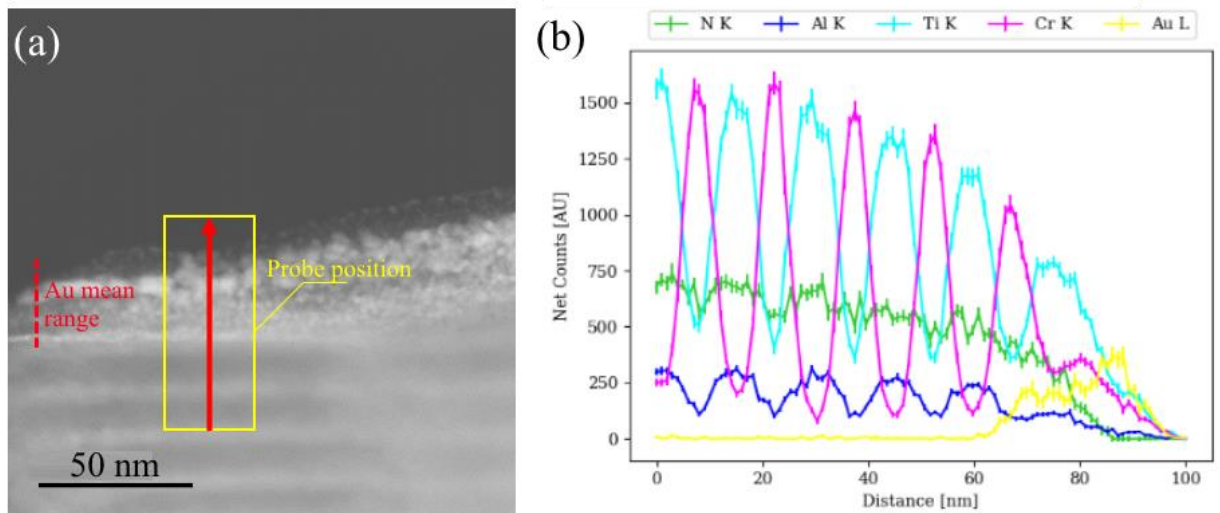


Рисунок 2.7 - EDS аналіз бішарового покриття (TiAlSiY)N/CrN імплантованого Au: а) SEM-зображення області сканування; б) профіль розподілу елементів по глибині зразка

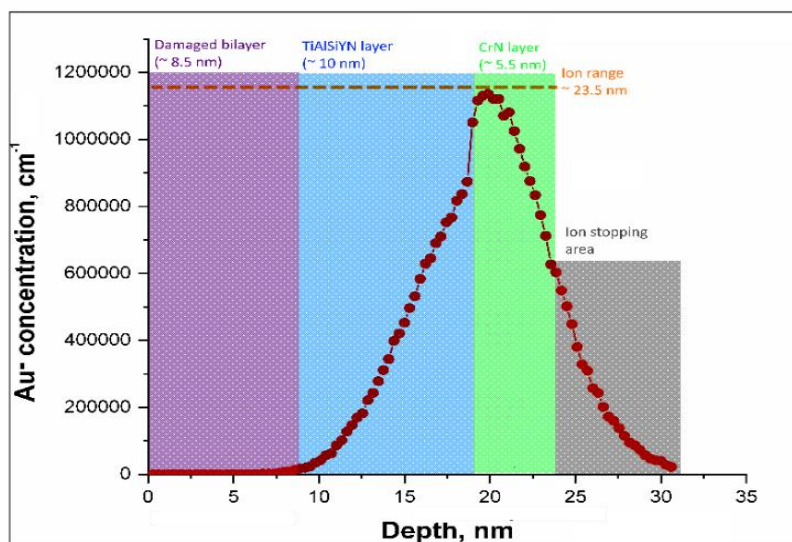


Рисунок 2.8 - TRIM-моделювання глибини проникнення Au<sup>+</sup> іонів (результат експерименту)

Виходячи зі складності програмної оцінки нанокomпозитного комплексного (багатошарового) покриття, отримані дані були переглянуті відповідно до експериментальних результатів EDS і елементного картування. Au<sup>+</sup> іони переміщалися через пошкоджену поверхневу зону з нанесеним Au і іонним змішаним шаром TiAlN і CrN. Потім іонний потік повністю проходить 1-й видимий шар (TiAlSiY)N (товщина близько 10 нм) і зупиняється в шарі CrN

на глибині приблизно 4,8 нм від кордону розділу (діапазон іонів становить близько 23,5 нм). Слід також зазначити, що розрахований коефіцієнт розпилення N виявився в 3 рази вище, ніж швидкості розпилення Al і Ti, що відбулося за рахунок селективного розпилення N, як елемента з найменшою атомною масою, що також помітно на зображеннях.

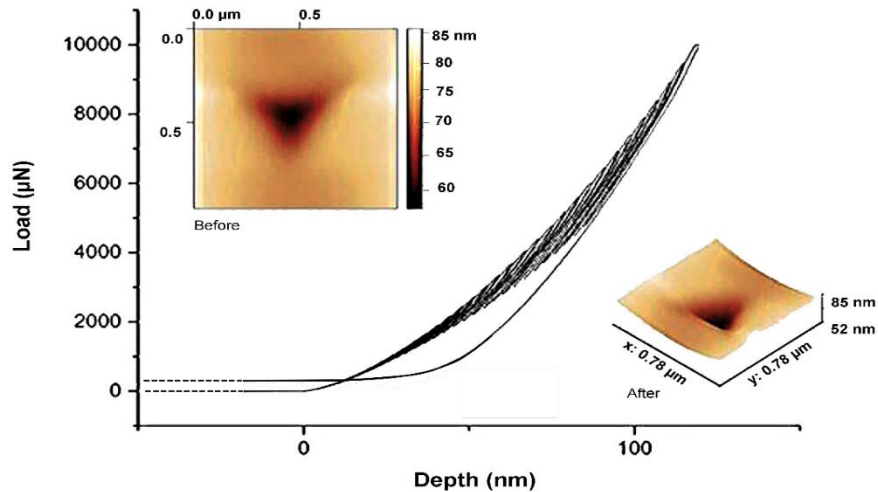


Рисунок 2.9 - крива навантаження-розвантаження, отримана для багатосарового покриття (TiAlSiY)/CrN, і AFM-зображення індентора до і після іонної імплантації

Рисунок 2.9 ілюструє залежність навантаження на наконечник індентора (від 500 мкН до 9500 мкН, у режимі динамічного навантаження) від глибини вдавлювання. На вставках представлені відбитки наконечника індентора Берковича до (верхній кут) і після (нижній кут) імплантації. Для імпантованих зразків глибина проникнення індентора збільшилася, що свідчить про зниження нанотвердості після опромінення. Індекс пластичності  $H/E^*$  помітно не зменшився але змінився з 0,1 до 0,096, що свідчить про поліпшення фізичних характеристик, тобто підвищення зносостійкості у порівнянні з відповідними роботами [33].

Вимірювання нанотвердості (рисунок 2.10) зразків (TiAlSiY)/CrN до і після імплантації показали незначне зниження від  $H=35,5$  і  $E=367\pm 2,8$  ГПа (до імплантації) й  $H=33,6\pm 0,3$  ГПа і  $E=348\pm 2,6$  ГПа (після імплантації).

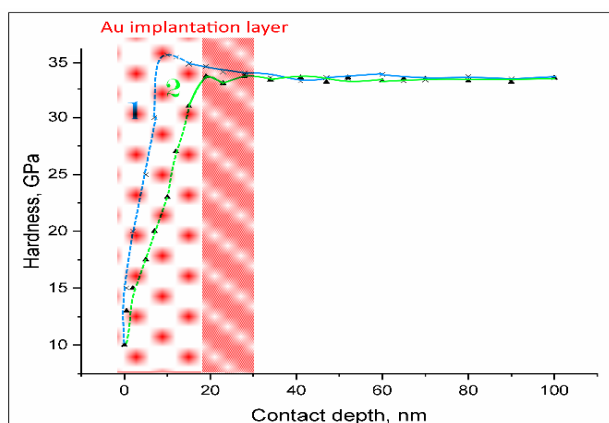


Рисунок 2.10 - Розподіл твердості (TiAlSiY)N/CrN багатошарового покриття: 1) після осадження, 2) з імплантацією Au

Методи "дифузії в агар" і так званого "знищення з часом" є двома традиційними методами тестування чутливості до протимікробних препаратів. Докладне пояснення цих методів наведено у відповідних наукових статтях [34,35]. У першому способі агар Мюллера-Хінтона використовують в якості середовища, взятої в чашку Петрі. На це середовище наносять бактеріальну суспензію *S.aureus* і *S.epidermidis*, що містить концентрацію  $1,5 \times 10^8$  КУО/мл. Зразки з покриттям (TiAlSiY)N/CrN імплантували Au поміщали на поверхню агарових пластин. Ці пластини інкубують протягом 24 год., щоб забезпечити ідеальні умови для росту бактерій. В результаті антибактеріальної активності не спостерігалось зростання бактерій навколо ущільнень наноструктурованих матеріалів. Експериментальна схема представлена на рисунку 2.11. Вимірjana зона інгібування для імплантованого покриття становить 6-7 мм, а для неімплантованого 3-5 мм.

Антимікробну ефективність оцінювали по 2-му "методу спільної інкубації" або так званому тесту «time-kill», схематично представленому на Рисунку 2.12. Цей тест показує залежність концентрації від часу і показує антимікробний ефект імплантованих покриттів [36].

Неінвазивний матеріал (нанокомпозит) (TiAlSiY)N/CrN у використуваній концентрації також надає сильне інгібуючу дію на бактерії, що беруть участь в експерименті. Через 1-72 години інкубації кількість бактерій на

(TiAlSiY)N/CrN (Au<sup>-</sup> імпантованих) зразках (пробах) зменшувалася зі збільшенням концентрації. Швидкість відновлення округлюється від 12÷75% (E.coli) до 17÷55% (P.aeruginosa). Обидва типи стафілококів були також більш чутливі до дії імпантованих зразків. Однак його негативний ефект більш "м'який". Антибактеріальна швидкість (TiAlSiY)N/CrN (Au<sup>-</sup> імпант.) проти цих бактерій склала 56÷98% (S.aureus) і 45÷90% (S.epidermidis).

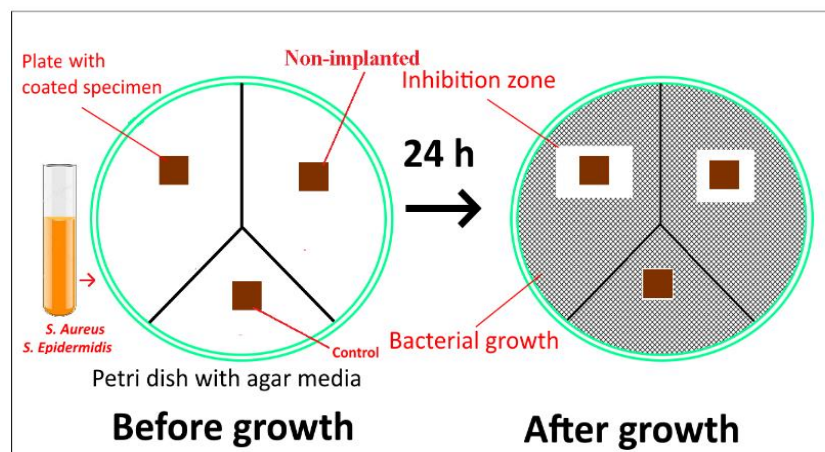


Рисунок 2.11 - Огляд методу дифузійного аналізу агару (тест Кірбі-Бауера). До зразків прикріплені колонії бактерій S. aureus і S. Epidermidis

Елементний аналіз після мікробіологічних випробувань (72 години) показав зниження атомних концентрацій N, Ti, Al і Au, а наявність C і O на поверхні покриття вказує на те, що наночастинки золота з поверхневого шару розчинялися через створені іонами імпантационних каналів (викликані каскадами зсувів) у культуральне середовище і взаємодіяли з мікроорганізмами.

Багато факторів, пов'язані з ефективністю антибактеріальної активності іонів металів, такі як концентрація, розмір частинок і питома поверхня[37]. У 1998 році Ямамото та ін.38 повідомили, що антибактеріальна активність залежить від площі поверхні і концентрації, в той час як кристалічна структура і форма частинок демонструють дещо менший ефект. Як правило, антибактеріальна активність прямо залежить від концентрації і площі поверхні. Антибактеріальна швидкість (TiAlSiY)N/CrN (Au<sup>-</sup> імпант.) вище через присутність наночастинок Au в поверхневому шарі, ніж (TiAlSiY)N/CrN.



Змінена структура імплантованого нанокompозитного зразка створює аморфні області, які спрощують виведіння Au з поверхні. Частинки Au після виходу із зони покриття і дисоціації в рідину активніше взаємодіють з бактеріальними клітинами. Як правило, антимікробний механізм може бути зрозумілий шляхом вивчення специфічного зв'язування поверхні з мікроорганізмом і несеквентного метаболізму всередині мікроорганізму. Таким чином, запропоновані деякі основні механізми шкідливої дії Au на мікробну клітину (рисунок 2.13).

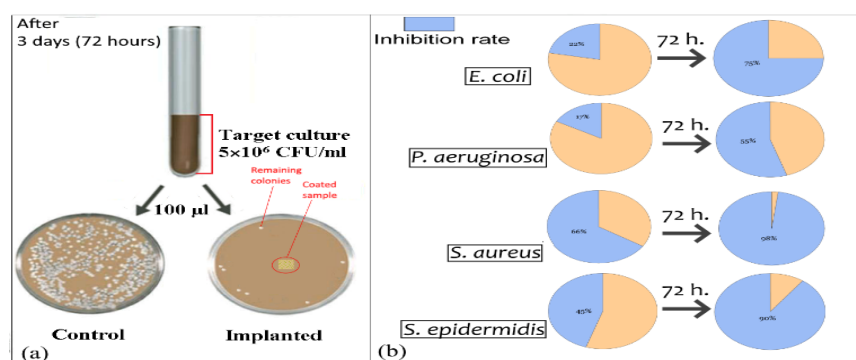


Рисунок 2.12 – Огляд антимікробних тестів на час знищення покриття (TiAlSiY)N/CrN з використанням *E.coli*, *P.aeruginosa*, *S.aureus* і *S.epidermidis* (a); кругові діаграми антибактеріальної активності проти різних бактерій (b)

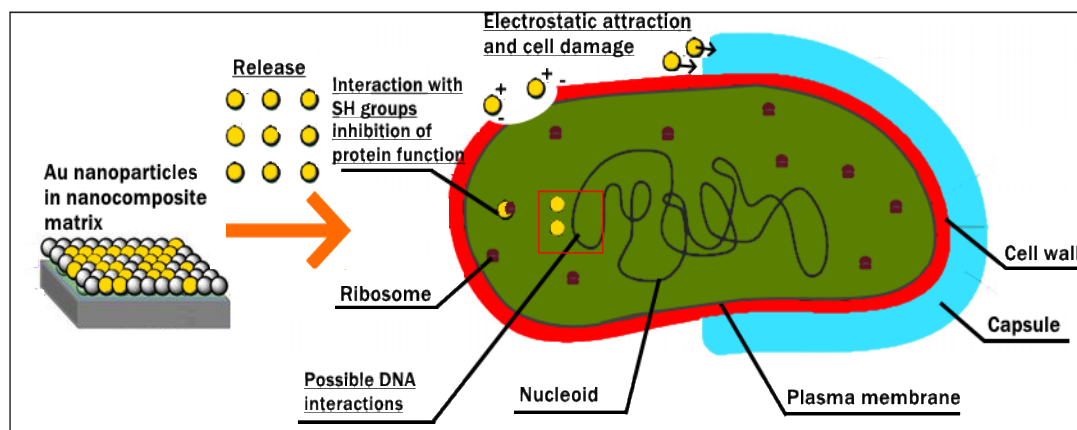


Рисунок 2.13 – Різні антибактеріальні механізми на імплантованій поверхні покриття проти клітин *E. coli*

Випущені іони золота активно взаємодіють з біологічними мікроб'єктами. Наночастинки Au можуть безпосередньо взаємодіяти з клітинами бактерій, викликаючи руйнівні ефекти, такі як проникнення в клітинну мембрану і

Порушення функцій клітин. Порівняно з Ag, вони викликають менше окислення при розчиненні і вивільняють більше іонів з поверхні. Деякі з іонів можуть навіть забезпечувати внутрішню взаємодію, що викликає вивільнення білка і зміну ДНК. Однак ці процеси виходять за рамки цієї статті за умови надання належної інформації, тому вони просто розглядаються як можливі.

## 2.2 Аналіз отриманих результатів

Відомо, що при пружних зіткненнях з атомами, швидкі імплантовані іони в покритті можуть передавати достатньо енергії для зміщення з рівноважного (вузлового) положення. Якщо первинний атом володіє досить високою кінетичною енергією  $E_0$ , то він витісняє з вузлів ґратки інші атоми, що в свою чергу може викликати подальші зіткнення. Таким чином, первинний атом утворює каскад атомного зміщення. Каскадна еволюція припиняється, коли всі зміщені атоми стають настільки повільними, що їх енергія виявляється нижче порогової енергії зміщеного атома. В результаті утворюється певна кількість точкових дефектів, відомих як дефекти Френкеля. Як відомо з експериментів, мінімальна порогова енергія для Al становить  $\sim 16$  eV, і ця енергія може збільшуватися для інших елементів (наприклад,  $\sim 25$  eV для Ti) в залежності від масового числа атомів. Водночас, відповідно до особливостей структуроутворення покриттів (в нашому випадку нітридів), енергія, необхідна для розпилення і вибивання атомів, значно нижче. Наприклад, кінцева швидкість витіснення первинного атома з його вузла дуже висока (навіть якщо  $E_0 \approx E_d$ ). Атом алюмінію з енергією 16 eV набирає швидкість  $v = 1 \times 10^6$  см/сек, при цьому він подолає відстань, рівну постійної решітки  $d \approx 0,2$  нм за час  $t = \frac{d}{v} \approx 2 \times 10^{-14}$  сек. У загальному випадку явище каскадних зіткнень відбувається протягом пікосекундних проміжків часу.

Каскади зміщень високої щільності були вперше розглянуті Брикманом [39], який запропонував форму сильно нестабільної області (пік зсуву), при цьому середній вільний шлях між зіткненнями зсувів стає приблизно рівним міжатомній відстані покриття (мішені). В результаті таких щільних

зіткнень поблизу траєкторії руху іонів деякі атоми в покритті виштовхуються на контур і утворюється центральне ядро. Це ядро збагачене вакансіями, навколо яких утворюється зовнішня оболонка з інтерстиціальних атомів [40]. Частина атомів які знаходились у стані спокою можуть зіткнутися з покриттям, цим самим викликати високий рівень амплітудних коливань навколо положення рівноваги. Кінетична енергія, отримана від зіткнень, передається решітці, і збільшення енергії атомів решітки у збудженої області призводить до локалізованого підвищення температури, а дисипація енергії - до теплопередачі. Ця область каскадів зіткнень є так званим термальним шипом [40].

У разі опромінення каскаду іонами Au, у багат шаровій системі може відбутися змішання іонів. У нашому випадку каскад створювався переважно в шарі (TiAlSiY)N на відстані 8 нм від поверхні, а енергія іонів в нанослою CrN буде зменшуватися за рахунок  $E_d$ , з середньою глибиною проникнення іонів в шар CrN який складає близько 5 нм (рисунок 2.7) де локальні дефектні області формуються легше.

Пошкодження, викликане опроміненням важкими іонами, крім утворення локальних "аморфізованих" областей, призводить до фрагментації (диспергування) кристалітів. Відповідно до досліджень HRTEM і STEM каскади атомів створювали дислоковані зони і області аморфізації (всередині каскаду). В результаті дифузія імплантованих іонів в покриття збільшується.

Якщо розглядати область проникнення іонів Au<sup>+</sup> в наноккомпозит, то можна звернути увагу на те, що твердість поверхневого шару помітно знижується, однак при подальшому вдавлюванні в покриття, твердість стає однаковою з покриттям в стані до імплантації, що свідчить про формування зони імплантації (пошкодження) товщиною до 20 нм від поверхні.

Механічні випробування показали, що диспергування зерен, а також утворення аморфних областей і кластерних дефектів призводить до незначного зниження нанотвердості H і модуля пружності E в поверхневих шарах, що супроводжується незначним поліпшенням пластичності. У свою чергу, зменшення розміру ОКР і утворення дефектних ділянок збільшує вплив

інтерметалічної матриці на електрохімічну поведінку покриття. Імплантація стимулює пасивацію та локалізацію інтерметалічних сполук, що, можливо, підвищує корозійну стійкість [41].

Механізми антимікробної дії наночастинок Au в кластерах, вивчені досить докладно і добре представлені в останніх роботах [18,42,43]. Прибираючи деякі спірні моменти, в цілому механізми негативного впливу на мікробну клітину наступні.

Їх можна розділити на два типи: фізичні та хімічні. Процес починається з фізичних взаємодій (TiAlSiY)N/CrN (після імплантації) матеріалів (композитних) з бактеріальною клітиною і складається з декількох кроків: механічні пошкодження клітинної оболонки цитоплазматичної мембранної стінки яку пошкодили шляхом клітинної інтерналізації (TiAlSiY)N/CrN. Тому особливості клітинної оболонки є основними факторами, що впливають на біоцидну активність. На стадії введення композиційних матеріалів (TiAlSiY)N/CrN в клітину відбуваються хімічні взаємодії-генерація і вивільнення Au<sup>-</sup> іонів.

Як вже згадувалося раніше, іонно-імплантовані антибактеріальні покриття являють собою багатофункціональні ієрархічні структури, які можуть використовуватися як у якості контактних, так і в якості вивільняючих бактерицидних поверхонь. З антибактеріальних тестів була виявлена критична стійкість до грам-позитивних бактерій *S.aureus* (98%) і *S.epidermidis* (90%). Крім того, саме покриття на основі нітриду титан/хрому є антибактеріально ефективним, що підтверджується результатами контрольного зразка. Сильні електронні взаємодії між нанокompозитними матеріалами і поверхнями бактеріальних клітин призводять до збільшення поверхневого натягу і деполаризації мембрани, що призводить до утворення у мембрані текстур, розривів, збільшення руйнування мембрани, морфологічному зміни, збільшення проникності мембрани, інтерналізації частинок, витоку внутрішньоклітинної рідини і компонентів, що викликає загибель бактеріальної клітини [43].

Життєздатні клітини стафілокока не були виявлені після декількох годин контакту, і до 24 годин у всіх культурах не було живих мікробних клітин.

Щоб прояснити важливість і новизну цієї статті, давайте більш докладно розглянемо різні види методів і загальні матеріали, використовувані в розробці антибактеріальних композитних PVD.

Головним чином додавання наночастинок може бути досягнуто шляхом розпилення з декількох мішеней. Деякі дослідження, проведені на CSP системі (TaN–Ag,Co) [44,45].

Утворення і вивільнення іонів до певної концентрації є проблематичною, в той час як механічні та трибологічні властивості в значній мірі залежать від відпалу і подальшої обробки, пов'язаної зі змішанням і перекристалізацією в композитної матриці, що призводить до зміни складу. За допомогою іонної імплантації ми можемо досягти цього шляхом взаємодії тільки поверхневих сполук, залишаючи неопромінену підкладку і покриття. Також *in vivo* взаємодії у разі спільного розпилення неможливе через вузьке вивільнення наночастинок, які утримуються сильними хімічними зв'язками.

В якості альтернативи використовуються методи іонної імплантації та іонної-імерсивної імплантації (III), що дає доступ до поверхневого нанесення рисунку і змішування з біоматеріалами. У цьому випадку виробництво ефективних додатків засноване у вигляді, розміру та концентрації.

В основному в якості іонів металів використовуються: срібло, цинк і мідь, які мають гарну антибактеріальну активність. Широке поширення наночасток Ag обумовлено процесами їх АФК-іонного обміну через взаємодію SH-групу [18]. Цинк і мідь також можуть генерувати АФК й антиоксиданти. Як і більшість важких металів, вони можуть індукувати й каталізуються з декількома металами при наявності реакцій окислення, які пошкоджують білки мембрани або ДНК [29,34,44,46].

Статті [6,11] повідомляють про високий антибактеріальний ефект срібла яке імплантоване в  $\text{TiO}_2$  покриття та нанотрубки. При високих дозах Іонів Ag вони забезпечують чудові бактерицидні властивості, збільшуючи поширення

АФК на великій відстані. Незважаючи на дуже широкий спектр ефективності, ця активація вимагає ультрафіолетового світла і спеціальної середовища.

Покриття TiAlSiYN/CrN (Au<sup>-</sup>) може функціонувати не тільки у водному середовищі, але і в сухих умовах. Утворення наночастинок золота в імплантованих шарах призводить до значного поліпшення цитотоксичності (за рахунок утворення нанопор [15,16]) та біоактивності. Крім того, механічні властивості (твердість > 35 ГПа) залишилися практично незмінними, причому верхній шар в кінцевому рахунку захищений від окислення і корозії.

Проаналізовано вплив високодозного легування Ag на тверді покриття CrN для механічних/трибологічних застосувань. Завдяки цим умовам фазова структура залишається практично незмінною. Відсутність каналів на опромінених поверхнях сполучення ускладнює вивільнення наночастинок, що призводить до відносно середніх результатів.

В нашому випадку вибір Au (через високу атомну масу і щільності) в якості матеріалу для імплантації дозволяє створити зони аморфізації на достатній глибині. Наночастки золота забезпечують найкращу інтерналізацію (ендоцитоз), при якому молекули, такі як білки, поглинаються клітинною мембраною і втягуються в клітину [17]. Через поверхневу взаємодію з бактеріальним середовищем, буде визначатися вплив на структуру і функцію білка наступними факторами: поверхнева нестабільність (іонізація), кристалічність (іонний діапазон), розмір і заряд наночастинок. Через знищення бактерій більша частина поверхні швидко забруднюється мертвими клітинами. Золото як найбільш неактивний з усіх металів захищає структуру підкладки і зменшує поширення забруднень. Більша тривалість антибактеріального експерименту призводить до більш високого відсотку знищення бактерій, що і спостерігалось в нашому випадку.

## ВИСНОВКИ

Нанокompозитне покриття (TiAlSiY)N/CrN є багатофункціональною ієрархічною структурою з високою адгезією, що надає можливість контролювати механічні властивості, а при імплантації іонів Au<sup>-</sup> додатково утворює антибактеріальний захист поверхні.

Структура покриття, що осаджувалось була досліджена методами XRD та RBS. Спостережений діапазон іонів (~25-30 нм) порівнювали з розрахунком TRIM. HRTEM, EDS та HRTEM які були застосовані для дослідження частинок важких металів, та нанокристалів на поверхні та всередині матриці. Був розглянутий механізми утворення дефектів у різних зонах, а також перерозподіл елементів окремих моношарів.

Наноіндентування вказує на гарні захисні властивості покриттів, незважаючи на високу ступінь опромінення. Отриманий нанокompозит демонструє нанотвердість  $H = 33,6$  ГПа та модуль пружності  $E = 348$  ГПа, а також підвищений показник пластичності  $H/E = 0,096$  відповідно.

Тест антибактеріальних властивостей показав помітне зниження активності бактерій. Розмір зон обеззаражування становив 6-7 мм для імплантованих, та 3-5 мм для не імплантованих покриттів. Антимікробна ефективність проти *S. aureus* та *S. epidermidis* перевищувала 90%.

Для отриманих нанокompозитів характерне поєднання розмірного, механічного і бактерицидного ефектів з сильним сполучним механізмом при дозі  $1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> імплантованих іонів золота. Результати дослідження показують гарні перспективи їх застосування в якості біоінженерного матеріалу.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Pogrebnjak, A.D.; Tolopa, A.M. A Review of High-Dose Implantation and Production of Ion Mixed Structures. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., B* **1990**, *32*, 25–43.
2. Pogrebnjak, A.D.; Bratushka, S.N.; Beresnev, V.M.; Levintant-Zayonts, N. Shape Memory Effect and Superelasticity of Titanium Nickelide Alloys Implanted with High Ion Doses. *Russ. Chem. Rev.*, **2013**, *82*, 1135–1159.
3. Pogrebnjak, A.D.; Yakushchenko, I.V.; Bondar, O.V.; Sobol', O.V.; Beresnev, V.M.; Oyoshi, K.; Amekura, H.; Takeda, Y. Influence of Implantation of Au Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHfVNbTa) N Coating. *Phys. Solid State*, **2015**, *57*, 1559–1564.
4. Pogrebnjak, A.D.; Yakushchenko, I.V.; Bondar, O.V.; Beresnev, V.M.; Oyoshi, K.; Ivasishin, O. M.; Amekura, H.; Takeda, Y.; Opielak, M.; Kozak, C. Irradiation Resistance, Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured (TiZrHfVNbTa)N Coatings. *J. Alloys Compd.* **2016**, *679*, 155–163.
5. Komarov, F.F. Ion Beam Modification of Metals. *Gordon and Breach* **1992**, 249.
6. Hou, X.; Ma, H.; Liu, F.; Deng, J.; Ai, Y.; Zhao, X.; Mao, D.; Li, D.; Liao, B. Synthesis of Ag Ion-Implanted TiO<sub>2</sub> Thin Films for Antibacterial Application and Photocatalytic Performance. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *299*, 59-66.
7. Osés, J.; Palacio, J.F.; Kulkarni, S.; Medrano, A.; García, J.A.; Rodríguez, R. Antibacterial PVD Coatings Doped with Silver by Ion Implantation. *Appl Surf Sci.* **2014**, *310*, 56-61.
8. Mishra, Y.K.; Kaps, S.; Schuchardt, A.; Paulowicz, I.; Jin, X.; Gedamu, D.; Wille, S.; Lupan, O.; Adelung R. Versatile Fabrication of Complex Shaped Metal Oxide Nano-Microstructures and Their Interconnected Networks for Multifunctional Applications. *KONA Powder. Part. J.*, **2014**, *31*, 92-110.
9. Hernández-Sierra, J.F.; Ruiz, F.; Pena, D.C.; Martínez-Gutiérrez, F.; Martínez, A.E.; Guillén Ade, J.; Tapia-Pérez, H.; Castañón, G.M. The Antimicrobial Sensitivity



of *Streptococcus mutans* to Nanoparticles of Silver, Zinc oxide, and Gold. *Nanomedicine*. **2008**, *4*(3), 237-240.

10. Qin, H.; Cao, H.; Zhao, Y.; Jin, G.; Cheng, M.; Wang, J.; Jiang, Y.; An, Z.; Zhang, X.; Liu, X. Antimicrobial and Osteogenic Properties of silver-ion-implanted stainless steel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, *7*(20), 10785-10794.

11. Wang, J.; Li, J.; Qian, Sh.; Guo, G.; Wang, Q.; Tang, J.; Shen, H.; Liu, X.; Zhang, X.; Paul, K. Antibacterial Surface Design of Titanium-Based Biomaterials for Enhanced Bacteria-Killing and Cell-Assisting Functions Against Periprosthetic Joint Infection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, *8* (17), 11162-11178.

12. Mändl, S.; Rauschenbach, B. Improving the Biocompatibility of Medical Implants with Plasma Immersion Ion Implantation. *Surf. Coat. Tech.* **2002**, *156*, 276–283.

13. Yeung, K.W.K.; Chan, R.Y.L.; Lam, K.O.; Wu, S.L.; Liu, X.M.; Chung, C.Y.; Chu, P.K.; Lu, W.W.; Chan, D.; Luk, K.D.K.; Cheung, K.M.C. In Vitro and in Vivo Characterization of Novel Plasma Treated Nickel Titanium Shape Memory Alloy for Orthopedic Implantation. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *202*, 1247–1251.

14. Zhao, Y.; Wong, S.M.; Wong, H.M.; Wu, S.; Hu, T.; Yeung, K.W.K.; Chu, P.K. Effects of Carbon and Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation on in Vitro and in Vivo Biocompatibility of Titanium Alloy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, *5*, 1510–1516.

15. Nel, A. E.; Mädler, L.; Velegol, D.; Xia, T.; Hoek, E. M. V.; Somasundaran, P.; Klaessig, F.; Castranova V.; Thompson, M. Understanding Biophysicochemical Interactions at the Nano–bio Interface. *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 543–557.

16. Chouirfa, H.; Bouloussa, H.; Migonney, V.; Falentin-Daudré, C. Review of Titanium Surface Modification Techniques and Coatings for Antibacterial Applications. *Acta Biomater.*, **2018**, *83*, 37-54.

17. Azharuddin, M.; Zhu, G.H.; Das, D.; Ozgur, E.; Uzun, L.; Turner, A. P. F.; Patra, H. K. A Repertoire of Biomedical Applications of Noble Metal Nanoparticles. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 6964-6996.

- 18.Huo L.; Li P. *Noble Metal Nanoparticles and Their Antimicrobial Properties*; Weinheim, Germany: Wiley VCH verlag GmbH, **2018**, 191-201.
- 19.Cloutier, M.; Mantovani, D.; Rosei, F. Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities. *Trends Biotechnol.*, **2015**, *33*, 637-652.
- 20.Khan, J.A.; Pillai, B.; Das, T.K.; Singh, Y.; Maiti, S. Molecular Effects of Uptake of Gold Nanoparticles in HeLa Cells. *ChemBioChem*, **2007**, *8*, 1237 – 1240.
- 21.Pogrebnyak, A.D.; Bagdasaryan, A.A.; Pshyk, A.; Dyadyura, K. Adaptive Multicomponent Nanocomposite Coatings in Surface Engineering. *Phys. Usp.* **2017**, *60*, 586–607.
- 22.Panin, V.E. Physical Mesomechanics of Heterogeneous Media and Computer-Aided Design of Materials. *Camb. Internat. Science Publ.* **1998**, 450.
- 23.Panin, V. E.; Korotaev, A. D.; Makarov, P. V.; Kuznetsov, V. M.; Physical Mesomechanics of Materials. *Russ. Phys. J.* **1998**, *41*, 856-884.
- 24.Mayrhofer, P.H.; Mitterer, Ch.; Hultman, L.; Clemens, H. Microstructural Design of Hard coatings. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 1032-1111.
- 25.Alton, G.D.; Mori, Y.; Takagi, A.; Ueno, A.; Fukumoto, S. A High Brightness Plasma Sputter Heavy Negative Ion Source. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1989**, *40–41*, 1008-1013.
- 26.Kishimoto, N.; Takeda, Y. Lee, C. G.; Umeda, N.; Okubo N.; Iwamoto, E. High-Current Heavy-Ion Accelerator System and its Application to Material Modification. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *40*, 90-93.
- 27.Debi, D.; Takeda, Y.; Amekura H. Controlled Shape Modification of Embedded Au Nanoparticles by 3 MeV Au<sup>2+</sup> Ion Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *310*, 164-168.
- 28.Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; Brotzen, F. R. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564-1583.
- 29.Wan, Y.Z.; Xioug G.Y.; Liang, H.; Raman, S.; Xe, F.; Huang, Y. Modification onto Medical Metals by Ion Implantation Copper. *Appl. Scar. Sci.* **2007**, *253*, 9426 – 9429.

30. Oh, K.S.; Kim, K.J.; Jeong, Y.K.; Park, E.K.; Kim, S.Y.; Kuo, S.H. Cytotoxicity and Antimicrobial Effect of Ag Doped Hydroxyapatite. *Key Eng. Mater.* **2004**, *264-268*, 2107-2110.
31. Shou, J. W.; Elazar, Y.G.; Gotman, I. Titanium Nitride Coatings on Ti Alloys by PIRAC for Orthopedic Implants. *Key Eng. Mat.* **2010**, *434-435*, 481-484.
32. Kravchenko, Ya.O.; Coy, L.E.; Peplińska, B.; Iatsunskyi, I.; Załęski, K.; Kempniński, M.; Beresnev, V.M.; Konarski, P.; Jurga, S.; Pogrebnjak, A.D. Nano-Multilayered Coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr and Zr): Influence of Composition of the Alternating Layer on their Structural and Mechanical Properties. *J. Alloys Compd.* **2018**, *767*, 483-495.
33. Youssef, A.A.; Budzynski, P.; Filiks, J.; Kobzev, A.P.; Sielanko, J. Improvement of Wear and Hardness of Steel by Nitrogen Implantation. *Vacuum* **2004**, *77*, 37-45.
34. Pogrebnjak, A.; Sukhodub, L.; Sukhodub, L.; Bondar, O.; Kumeda, M.; Shaimardanov, B.; Shaimardanov, Z.; Turlybekuly, A. Composite material with Nanoscale Architecture Based on Bioapatite Sodium Alginate and ZnO Microparticles. *Ceram. Inter.* **2019**, *45*, 7504-7514.
35. Stanislavov, A.S.; Sukhodub, L.F.; Sukhodub, L.B.; Kuznetsov, V.N.; Bychkov, K.L.; Kravchenko, M.I. Structural Features of Hydroxyapatite and Carbonated Apatite Formed under the Influence of Ultrasound and Microwave Radiation and their Effect on the Bioactivity of the Nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 84-96.
36. Balouire, M.; Sadiki, M.; Ionsouda, S.K. Methods for in Vitro Evaluating Antimicrobial Activity: A Review. *J. Pharm.* **2016**, *6*, 71-79.
37. Norhidayu, D.; Sopyan, L.; Ranush, S. Development of Zinc Doped Hydroxyapatite, for Bone Implant Applications. *Int. Conf. Costr. Build. Technol.* **2008**, *24*, 565-570.
38. Yamamoto, O.; Hotta, M.; Sawai, J.; Sasamoto, T.; Kojima, H. Influence of Powder Characteristic of ZnO on Antibacterial Activity effect of Specific Surface Area. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1998**, *106*, 1007-1011.
39. Brikman, J.A. On the Nature of Radiation Damage in Metals. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 961-970.

40. Current M.I., Seidman D.N. Sputtering of Tungsten: An Atomic View of a Near-Surface Depleted Zone Created by a Single 30 keV  $^{63}\text{Cu}^+$  Projectile. *Nucl. Instrum. Meth.* **1980**, *170*, 377-381.

41. Zhang, X.; Liu, Y.; Kang, Z. 3D branched ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6*, 4480-4489.

42. Islan, G.A.; Das, S.; Cacicedo, M.L.; Halder, A.; Mukherjee, A.; Cuestas, M. L.; Roy, P.; Castro, G.R.; Mukherjee, A. Silybin-conjugated Gold Nanoparticles for Antimicrobial Chemotherapy Against Gram-negative Bacteria. *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.*, *2019*, *53*, 101181-101195.

43. Yougbare, S.; Chang, T.K.; Tan, S.H.; Kuo, J.C.; Hsu, P.H.; Su C.Y.; Kuo, T.R. Antimicrobial Gold Nanoclusters: Recent Developments and Future Perspectives. *Int. J. Mol. Sci.*, **2019**, *20*, 2924-2942.

44. Hsieh, J.H.; Yeh, T.H.; Hung, S.Y.; Chang, S.Y.; Wu W.; Li, C. Antibacterial and Tribological Properties of TaN–Cu, TaN–Ag, and TaN–(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, *47*, 2999–3003.

45. Hsieh, J.H.; Yeh, T.H.; Li, C.; Chang, S.Y.; Chiu, C.H.; Huang, C.T. Mechanical Properties and Antibacterial Behaviors of TaN–(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films After Annealing. *Surf. Coat. Tech.*, **2013**, *228*, S116–S119.

46. Wan, Y.Z.; Xiong G.Y.; Liang H.; Raman S.; He F.; Huang Y. Modification of Medical Metals by Ion Implantation of Copper. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *253*, 9426–9429.