

Формирование наноструктурного покрытия на основе матрицы аморфного углерода и нанокристаллитов серебра

А.Я. Колпаков¹, Д.А. Колесников¹, А.И. Поплавский¹, С.С. Манохин¹, М.Е. Галкина¹,
И.Ю. Гончаров¹, Ж.В. Герус¹, П.В. Турбин^{2,3}, Л.В. Маликов^{2,3}

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85,
308015 Белгород, Российская Федерация

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

³ Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, 61022 Харьков, Украина

(Получено 10.10.2016; опубликовано online 29.11.2016)

Импульсным вакуумно-дуговым методом получено наноструктурное покрытие на основе матрицы аморфного углерода и нанокристаллитов серебра. Установлено, что мгновенная скорость формирования покрытия влияет на размеры и количество нанокластеров серебра. Обнаружен эффект локальной неоднородной плотности распределения нанокластеров серебра и их коалесценции на начальной стадии формирования покрытия. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определены особенности кристаллической структуры отдельного (нанокластера) нанокристаллита серебра. Получены спектры потерь энергии электронов в области аморфной углеродной матрицы и скопления нанокристаллитов серебра. Исследована динамика изменения рельефа поверхности в зависимости от толщины. Получены спектры Рамана покрытий в исходном состоянии и после отжига в вакууме. Предложены некоторые перспективные области использования полученного нанопокрыва.

Ключевые слова: Аморфный углерод, Нанокластеры, Наноструктурные покрытия, Рамановская спектроскопия, Серебро.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04019

PACS numbers: 81.05.U – , 81.05.Uw, 81.05.Zx

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства твердых углеродных покрытий с высоким содержанием sp^3 – фазы или $ta-C$ покрытий [1], получаемых на холодной подложке из потока ускоренных частиц или ионов углерода, во многом совпадающие со свойствами алмаза, определяют области их применения в металлообработке, на деталях машин, изделиях микромеханики, в ИК-оптике, а также в медицине, где они применяются для повышения биосовместимости имплантатов [2]. Наночастицы серебра сами по себе также обладают особыми свойствами, а именно, антибактериальными свойствами, уникальными оптическими характеристиками и т.д. [3]. В ряде публикаций приведены успешные попытки совмещения свойств этих материалов (аморфного углерода и наночастиц серебра). В частности, приведены свойства углеродных покрытий, легированных серебром, полученных методом импульсного лазерного осаждения, представляющие собой углеродную матрицу с нанокластерами серебра. Установлено, что эти покрытия обладают антимикробными свойствами [4]. В работе [5] приведены результаты исследований структуры и медикобиологических характеристик DLC, легированных серебром, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом с фильтрацией плазменного потока. Установлена зависимость структуры этих покрытий от величины приложенного к подложке ускоряющего потенциала. Покрытия обладают высокой гемосовместимостью. Характеристики нанокompозитных углеродных покрытий, полученных различными способами и легированными серебром исследовали методами XPS и AFM, установлен эффект сглаживания

углеродного покрытия в результате легирования серебром [6]. Ag-DLC многослойные покрытия, полученные методом магнетронного распыления, исследовали на стабильность отдельных слоев в зависимости от их толщины, установлен эффект роста нанокластеров серебра, вызванный их коалесценцией [7].

Представляют интерес дальнейшие исследования, направленные на определение путей влияния на свойства этого уникального объекта, а именно на размер и количество наночастиц серебра, а также на морфологию поверхности. При этом необходимо рассмотреть основные механизмы формирования наноструктур в покрытиях: самоорганизация структуры покрытия под действием температуры и полей внутренних напряжений; формирование структуры покрытия под действием ионной бомбардировки его поверхности, а также кластеризация (коалесценция) частиц легирующих элементов в углеродном покрытии под действием энергии взаимодействия между матрицей и легирующим элементом в зависимости от плотности потока углерода, поступающего на подложку. В этом плане импульсный вакуумно-дуговой метод, позволяющий генерировать импульсную плазму с высокой плотностью, расширяет возможности методов получения наноструктурных покрытий на основе углерода и серебра.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

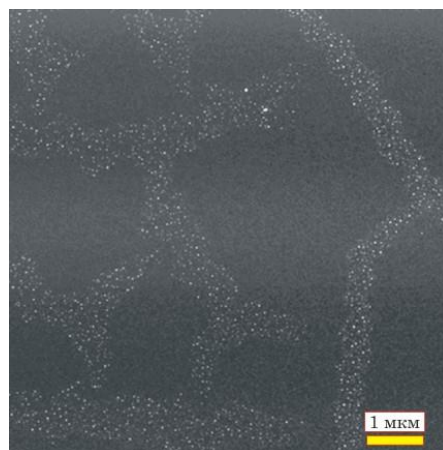
Нанесение углеродных покрытий с добавкой серебра толщиной 10-200 нм проводили на модернизированной установке УВНИПА-1-001, оснащенной импульсным источником углеродной плазмы с расходуемым графитовым катодом [8], изготовленным

из графита МПГ-6 с цилиндрическими вставками серебра диаметром 3 и 10 мм. Для предварительной очистки подложки ионами аргона использовали ионный источник типа ИИ-4-0.15. Покрyтия толщиной 10-50 нм осаждались на свежий скол монокристалла NaCl для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии. Покрyтия толщиной 10, 50 и 200 нм осаждали на полированный кремний для исследований методами сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии Рамана. Покрyтия, осажденные на монокристалл NaCl, отделяли от подложки в дистиллированной воде по стандартной методике. Образцы на кремнии толщиной 10, 50 и 200 нм отжигали в вакуумной печи GHA 10/600 компании «Carbolite» при температуре 600 °C в течение 10 минут. Скорость нанесения покрyтия составляла 0,01 нм/имп для катода со вставкой серебра 10 мм и 0,1 нм/имп – со вставкой 3 мм. Для исследования морфологии и электронной структуры покрyтий использованы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) с помощью электронного микроскопа Tecnai G2 F20 S-TWIN. Элементный состав покрyтия исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Толщина покрyтий определялась на поперечных сколах с использованием растрового электронного микроскопа NOVA NANOSEM, сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA AURA применяли для исследования рельефа наноразмерных углеродных покрyтий. Спектры Рамана получали с использованием рамановского конфокального микроспектрметра LabRam HR на длине волны излучения лазера 532 нм.

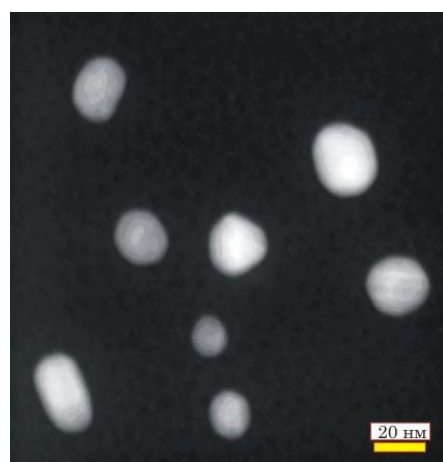
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 и рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения углеродных покрyтий, легированных серебром, толщиной 10 нм, полученных при скорости формирования покрyтия 0,1 нм/имп и 0,01 нм/имп. Содержание серебра в этих покрyтиях – 9 % и 10 % соответственно. На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки высокого разрешения отдельных нанокластеров, полученных в вышеназванных режимах.

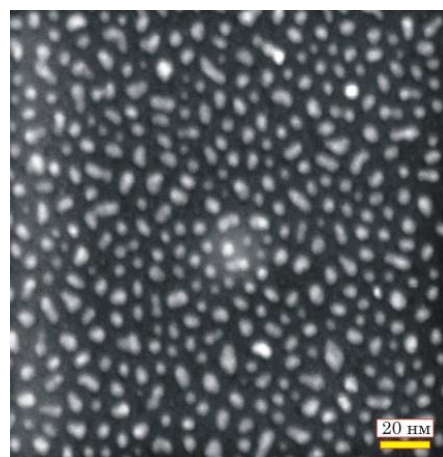
На рис. 4 приведен частичный спектр потерь энергии электронов для покрyтий а-С:Ag с толщиной 10 и 50 нм, полученных при скорости формирования 0,1 нм/имп, а также спектр, полученный в области покрyтия, расположенной между кристаллитами серебра (а-С). Линией 1 отмечен центр $1s\text{-}\pi^*$ перехода в графите (285,3 эВ), линией 2 – начало $1s\text{-}\sigma^*$ перехода в алмазе (289,1 эВ), а линией 3 – начало $1s\text{-}\sigma^*$ перехода в графите (291,7 эВ) [9]. Среднее значение энергии плазмона для образцов а-С : Ag – 26,2 эВ. В локальной области аморфного углерода а-С между крупными кристаллитами Ag среднее значение энергии плазмона – 27,5 эВ. Для локальной области аморфного углерода (а-С) между кристаллитами Ag центр пика $1s\text{-}\pi^*$ перехода (~ 284,8 эВ) расположен немного левее линии $1s\text{-}\pi^*$ перехода графита (линия 1 на рис. 4). Стоит отметить, что полученный нами спектр а-С подобен спектрам та-С покрyтий [9].



а



б



в

Рис. 1 – Электронно-микроскопическое изображение покрyтия толщиной 10 нм, полученного при скорости формирования покрyтия 0,1 нм/имп. Общий вид покрyтия (а), область 1 при увеличении $\times 640000$ – (б), область 2 при увеличении $\times 640000$ – (в)

Для аморфной углеродной матрицы содержащей нанокристаллиты серебра а-С : Ag центр пика $1s\text{-}\pi^*$ перехода (~ 287 эВ) смещается вправо относительно линии перехода графита 1. Начало $1s\text{-}\sigma^*$ перехода

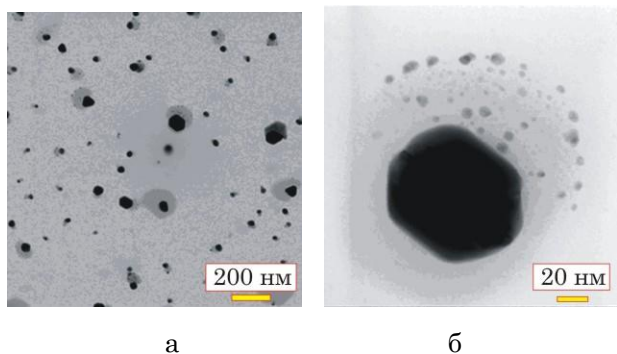


Рис. 2 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия толщиной 10 нм, полученного при скорости формирования покрытия 0,01 нм/имп (а), отдельный нанокластер (б)

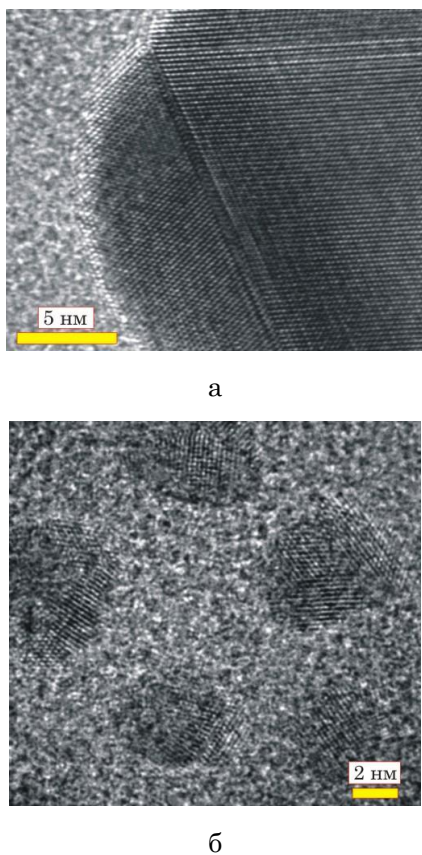


Рис. 3 – Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения серебряных нанокластеров в углеродном покрытии, полученном при скорости формирования покрытия 0,01 нм/имп (а) и 0,1 нм/имп (б)

для a-C:Ag также лежит правее по сравнению с a-C. Толщина покрытия в диапазоне 10-50 нм не влияет на спектр потерь энергии электронов.

На рисунке 5 приведены спектры Рамана покрытий a-C:Ag толщиной 200 нм до и после отжига в вакууме при температуре 600 °С. В табл. 1 приведены результаты обработки этих спектров. Необходимо отметить, что EELS и спектры Рамана для покрытий, полученных при скорости формирования 0,01 нм/имп практически не отличаются от приведенных на рис. 4 и рис. 5.

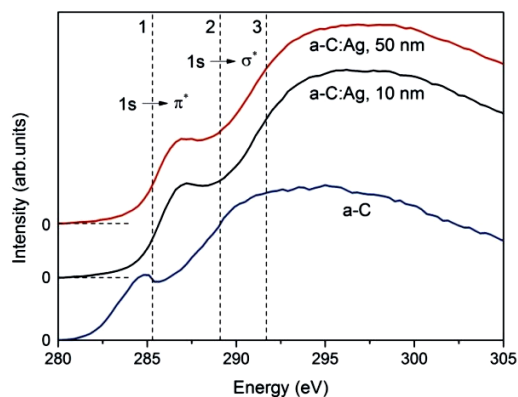


Рис. 4 – К-край углерода в спектре потерь энергии образцов a-C:Ag с толщиной 10 и 50 нм, полученных при скорости формирования 0,1 нм/имп. Спектр a-C получен с локальной области аморфного углерода между кристаллитами Ag. Линией 1 отмечен центр 1s- π^* перехода в графите (285,3 эВ), линией 2 – начало 1s- σ^* перехода в алмазе (289,1 эВ), а линией 3 – начало 1s- σ^* перехода в графите (291,7 эВ) [9]

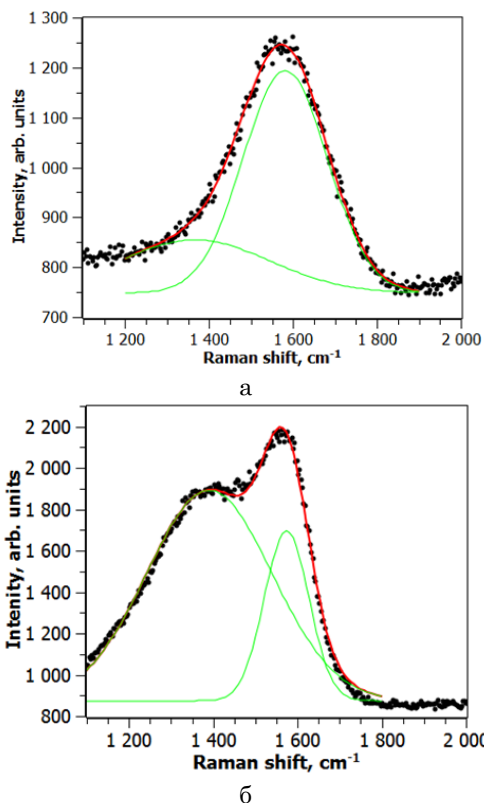


Рис. 5 – Спектры Рамана покрытий a-C:Ag толщиной 200 нм до (а) и после отжига в вакууме при температуре 600 °С (б)

Таблица 1 – Результаты обработки спектров, приведенных на рис. 5

a-C:Ag (в исходном состоянии)			
Пик	Центр, см ⁻¹	I	I _D /I _G
D	1365	350	1.01
G	1543	345	
a-C:Ag (после отжига в вакууме при температуре 600 °С)			
D	1391	1018	1.24
G	1574	821	

На рисунке 6 приведены сканы углеродного покрытия, легированного серебром толщиной 20 нм и 200 нм, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

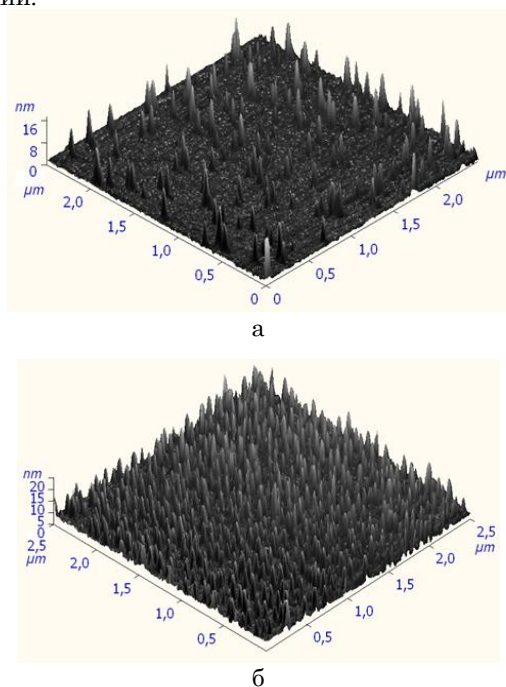


Рис. 6 – Объемное изображение поверхности углеродного покрытия толщиной 20 нм (а) и 200 нм (б)

Максимальная высота нановыступов покрытия толщиной 20 нм составляет 17 нм, а покрытия толщиной 200 нм – 20 нм.

4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя электронно-микроскопическое изображение а-С:Ag покрытия толщиной 10 нм, полученное при скорости формирования покрытия 0,1 нм/имп (см. рис. 1), необходимо отметить наличие локальных областей нанокластеров серебра определенного размера, совпадающих с выходом дислокаций и ступенями на поверхности подложки монокристалла NaCl, что свидетельствует о влиянии состояния поверхности подложки на размер и плотность распределения нанокластеров серебра. Этот эффект связан с пониженной энергией образования зародышей нанокластеров серебра на дефектах и, возможно, в результате коалесценции более мелких кластеров в крупные.

Скорость формирования покрытия на основе аморфного углерода, легированного серебром влияет на количество и размер нанокластеров серебра. Средний размер нанокластеров серебра, полученных при скорости формирования 0,01 нм/имп составляет 21 нм, а при скорости формирования 0,1 нм/имп – 55 нм. При этом плотность кластеров серебра в матрице аморфного углерода в первом случае превышает в 8 раз соответствующий показатель при меньшей скорости осаждения покрытия.

Большой интерес представляет изображение отдельного нанокластера рядом с которым наблюдаются нанокластеры меньшего размера (см. рис. 2 а,в).

Можно предположить, что наблюдается эффект коалесценции. В данном случае, а именно, при конденсации плазмы, содержащей ионы углерода и ионы серебра, наблюдаются три механизма роста пленки: во-первых, образование аморфной углеродной пленки в неравновесных условиях (при низкой температуре подложки и сопутствующем ионном облучении), во-вторых формирование островков серебра из ионов серебра, имеющих большую связь между собой, чем с атомами матрицы углерода и наконец, послойный рост островков серебра с упорядоченной кристаллической структурой, которые можно рассматривать как нанокластеры. Это можно было бы рассматривать, как ставший уже классическим механизм формирования наноструктур типа квантовых точек. При этом зависимость размеров и количества нанокластеров от величины пересыщения, в нашем случае от скорости формирования покрытия, соответствует устоявшимся представлениям.

С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения удалось установить, что нанокластеры имеют кристаллическую структуру. Исследованный нанокристаллит серебра, приведенный на рис. 3а, имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), межплоскостные расстояния хорошо согласуются с табличными данными для серебра. Имеет место эффект двойниования (образование в монокристалле областей с измененной ориентацией кристаллической структуры). Этот эффект обнаружен также для нанокристаллитов, приведенных на рис. 3б, однако степень упорядоченности структуры нанокристаллитов меньше.

Анализ EELS и спектров Рамана позволяют сделать вывод о совпадении полученных результатов с данными других публикаций [5], а именно, легирование углеродного покрытия серебром приводит к уменьшению содержания sp^3 -фазы в а-С:Ag покрытии, что наглядно проявляется в характерном изменении спектра Рамана после отжига в вакууме при температуре 600 °С.

Результаты атомно-силовой микроскопии позволяют дополнить информацию, полученную с использованием методов электронной микроскопии. А именно, определить динамику изменения высоты нановыступов и их количества по мере увеличения толщины покрытия, кроме того, определить соотношение между латеральным размером островков и их высотой. Наиболее интересным результатом является эффект существенного увеличения количества нановыступов по мере увеличения толщины углеродного покрытия от 20 нм до 200 нм, при этом латеральные размеры нановыступов и их высота изменяются незначительно.

Положительные результаты медико-биологических исследований покрытий на основе матрицы аморфного углерода и нанокристаллитов серебра [10] показывают перспективность их использования на имплантатах, кроме того, возможно применение этих покрытий для создания наномембран и биодатчиков.

5. ВЫВОДЫ

1. Установлен характер влияния подложки на размер и плотность распределения нанокластеров серебра в покрытии а-С:Ag.

2. Показано, что скорость формирования покрытия на основе аморфного углерода, легированного серебром влияет на количество и размер нанокластеров серебра.

3. Определены механизмы формирования наноструктурированного покрытия а-С:Ag.

4. Определено кристаллическую структуру нанокластеров серебра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Белгородской области в рамках проекта № 15-48-03072 с использованием оборудования центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Formation of Nanostructured Coating Based on the Amorphous Carbon Matrix and Silver Nanocrystallites

A.Ya. Kolpakov¹, A.I. Poplavsky¹, S.S. Manokhin¹, M.E. Galkina¹, I.Yu. Goncharov¹,
R.A. Liubushkin¹, J.V. Gerus¹, P.V. Turbin^{2,3}, L.V. Malikov^{2,3}

¹ *Belgorod State National Research University, 85, Pobedy st., 308015 Belgorod, Russian Federation*

² *V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine,*

³ *Scientific Center of Physical Technologies of MES and NAS of Ukraine, 6, Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

Nanostructured coating based on the amorphous carbon matrix and silver nanocrystallites (nanoclusters) was obtained by pulsed vacuum-arc deposition method. It is found that instantaneous coating formation rate influences the size and amount of silver nanoclusters. The effect of the local inhomogeneous density distribution of silver nanoclusters and their coalescence at the initial stage of the coating formation was observed. Features of a separate silver nanocrystallite crystal structure were investigated using a high-resolution transmission electron microscopy. Electron energy loss spectra in the region of the amorphous carbon matrix and silver nanocrystallites location region, as well as the Raman spectra were obtained. Some promising applications of nanostructured carbon coating doped with silver have been proposed.

Keywords: Amorphous carbon nanoclusters, Nanostructured coatings, Raman spectroscopy, Silver.

Формування наноструктурного покриття на основі матриці аморфного вуглецю і кристалів срібла

О.Я. Колпаков¹, Д.О. Колесніков¹, О.І. Поплавський¹, С.С. Манохін¹, М.Є. Галкіна¹,
І.Ю. Гончаров¹, Ж.В. Герус¹, П.В. Турбін^{2,3}, Л.В. Маліков^{2,3}

¹ *Белгородський державний національний дослідницький університет,
вул. Перемоги, 85, 308015 Белгород, Російська Федерація*

² *Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

³ *Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, 61022 Харків, Україна*

Імпульсним вакуумно-дуговим методом отримані наноструктурні покриття на основі матриці аморфного вуглецю і нанокристалітів срібла. Встановлено, що миттєва швидкість формування покриття впливає на розміри і кількість нанокластерів срібла. Виявлено ефект локальної неоднорідної щільності розподілу нанокластерів срібла і їх коалесценції на початковій стадії формування покриття. З використанням просвічуючої електронної мікроскопії високого розподілу визначено особливості кристалічної структури окремого (нанокластера) нанокристалітів срібла. Отримано спектри втрат енергії електронів в області аморфної вуглецевої матриці і скупчення нанокристалітів срібла. Досліджено динаміку зміни рельєфу поверхні в залежності від товщини. Отримано спектри Рамана покриттів в початковому стані і після відпалювання у вакуумі. Запропоновано деякі перспективні галузі використання отриманого нанопокриття.

Ключові слова: Аморфний вуглець, Нанокластери, Наноструктурні покриття, Рамановская спектроскопія, Срібло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **37**, 129 (2002).
2. A. Grill, *Diam. and Relat. Mater.* **8**, 428 (1999).
3. S.R. Emory, S. Nie, *Science* **275** 1102 (1997).
4. R.J. Narayan, H. Abernathy, L. Riestler, C.J. Berry, R. Brigmon, *J. Mater. Eng. Perform* **14(4)**, 435 (2005).
5. S.C.H. Kwok, W. Zhang, G.J. Wan, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, Paul K. Chu, *Diam. And Relat. Mater.* **16**, 1353 (2007).
6. H.-S. Zhang, J.L. Endrinob, A. Anders, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2551 (2008).
7. N.K. Manninen, R.E. Galindo, S. Carvalho, A. Cavaleiro *Surf. Coat. Tech.* **267**, 90 (2015).
8. А.И. Маслов, Г.К. Дмитриев, Ю.Д. Чистяков, *Приборы и техника эксперимента*, **3**, 146 (1985) (A.I. Maslov, G.K. Dmitriyev, Yu.D. Chistyakov, *Pribory i tekhnika eksperimenta* **3**, 146 (1985)).
9. S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **89** No 7 3783 (2001).
10. N.I. Zhernakova, A.A. Dolzhykov, S.V. Shkodkin, K.A. Bocharova, V.N. Dmitriyev, A.Ya. Kolpakov, S.S. Manokhin, O.V. Miroshnichenko, and A.V. Liubushkin, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **5(6)**, 1477 (2014).