

УДК 621.793.1+537.534.2+[54.16+546.26+546.57]/[620.187+543.428+535.42]

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СТИМУЛЯЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С СЕРЕБРЯНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2022 г. И. А. Завидовский^a, *, О. А. Стрелецкий^a, О. Ю. Нищак^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследованы композитные покрытия на основе аморфного углерода с инкапсулированными серебряными наночастицами, синтезированные методом импульсно-плазменного распыления в атмосфере аргона. В процессе осаждения осуществляли стимуляцию ионами аргона энергией 100–300 эВ при помощи источника “КЛАН-53М”, также для сравнения были подготовлены образцы без ионной стимуляции. Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов проанализировано влияние параметров ионной стимуляции на серебряные наночастицы и на свойства углеродной матрицы. Показано, что максимум доли sp^3 -гибридизованных атомов в матрице аморфного углерода достигается при энергии стимуляции 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см², что обусловлено уплотнением материала и сшивкой графитовых слоев ионным пучком при указанных параметрах. Описано влияние ионно-индуцированных процессов на распределение серебряных наночастиц по размерам. Введение ионной стимуляции в процесс осаждения инициирует ряд процессов: дефектообразование, способствующее формированию центров зародышеобразования частиц размером 3–5 нм; поверхностную диффузию, усиливающую коалесценцию адатомов и зародышей; а также селективное распыление серебра. Совокупность этих эффектов приводит к формированию серебряных частиц двух характерных размеров 3–5 и 20–30 нм.

Ключевые слова: аморфный углерод, серебряные наночастицы, импульсно-плазменное осаждение, ионная стимуляция, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, электронная дифракция, зародышеобразование.

DOI: 10.31857/S1028096022100193

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы, в том числе функциональные покрытия на основе углерода, остаются объектом изучения на протяжении десятиков лет благодаря особенностям структуры и широкому спектру своих химических свойств. Это разнообразие обеспечивается тем, что атомы углерода могут иметь sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизацию, а также промежуточную гибридную структуру вида sp^N , где N – нецелое число в диапазоне от 1 до 3 [1]. Формирование химических связей с различной гибридной структурой существенно влияет на механические, трибологические, оптические, электрофизические и биомедицинские свойства углеродных покрытий [2–7]. Помимо этого, на свойства пленок также оказывают влияние такие параметры, как фазовый

состав материала (присутствие включений, модификация поверхностного слоя), допирование, морфология и текстура покрытия. Вследствие этого актуальной задачей представляется контролируемое изменение структуры покрытий на основе углерода варьированием параметров осаждения, что позволит управлять свойствами получаемых пленок. Такую модификацию можно осуществлять введением в процесс осаждения ионной стимуляции (облучения пленки ионным пучком). Особенностью ионно-лучевых технологий является возможность управления как током, так и энергией налетающих ионов, в широком диапазоне [8]. Сочетание ионно-плазменной обработки поверхности и вакуумного синтеза позволяет добиться высокой степени стерильности

метода, что является существенным преимуществом при нанесении биомедицинских покрытий.

Ионная стимуляция в процессе роста пленок на основе аморфного углерода может являться причиной различных связанных между собой процессов, таких как смещение атомов, формирование дефектов [9], изменение типа химических связей [10], формирование метастабильных фаз углерода [11], встраивание ионов, приводящее к перестройке структуры [12]. Для наноструктурированных углерод-металлических структур имеют место дополнительные эффекты, такие как селективное распыление различных фаз [13], ориентация включений и формирование различных кристаллических субструктур на основе металлов или их карбидов [14, 15]. Вследствие сложности и взаимосвязанности индуцируемых ионным пучком процессов представляет интерес анализ характеристик различных ионных пучков и их влияния на углеродные пленки и композитные покрытия.

В настоящей работе изучено влияние ионной стимуляции на формирование аморфной углеродной пленки с серебряными наноразмерными включениями. Композиты на основе углерода с серебряными наночастицами и методы модификации их свойств широко изучают в настоящее время, поскольку подобные структуры имеют перспективы применения в качестве стабильных плазмонных структур [16], антимикробных [17] и защитных покрытий [18].

Ионное ассистирование осуществляли с помощью ионного источника “КЛАН-53М” с холодным полым катодом холловского типа. К преимуществам таких катодов относится компактность и надежность. В качестве метода изготовления пленок была выбрана технология импульсно-плазменного осаждения, широко применяемая в настоящее время для синтеза наноструктур [19–21]. Физической основой процесса напыления является конденсация на подложке перенасыщенного пара частиц, переносимых с поверхности пленки путем распыления и нагрева мишени. Использование метода импульсно-плазменного осаждения позволяет обеспечить высокую степень адгезии получаемых покрытий к поверхности подложки; послойное осаждение, дающее возможность контролировать толщину покрытий с высокой точностью; отсутствие необходимости охлаждения образцов [22, 23].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждение тонких покрытий на основе углерода с серебряными включениями осуществляли в вакуумной камере после предварительной откачки до давления 5×10^{-5} Торр. Перед осаждени-

ем пленок поверхность подложек (скол кристалла NaCl) была очищена пучком ионов Ar^+ энергией 1 кэВ. После этого проводили осаждение покрытия на основе аморфного углерода с инкапсулированными серебряными наночастицами методом импульсно-плазменного распыления мишени, представляющей собой цилиндр, изготовленный из графита марки МПГ-7 с серебряными (чистота металла 99.99%) включениями. Площадь серебряных включений составляла порядка 10% от площади распыляемого материала. В процессе осаждения в рабочей камере поддерживали давление аргона 10^{-3} Торр. Мощность импульсного разряда составляла 500 Вт, частота следования импульсов – 1 Гц, время отдельного разряда ~ 1 мс. Осаждение осуществляли в течение 10 мин. Схема и подробное описание методики импульсно-плазменного осаждения представлены в [24].

Для травления подложек и ионного ассистирования использовали ионный источник “КЛАН-53М” холловского типа с холодным полым катодом (НТК “Платар”) [25]. Плотность тока источника измеряли с помощью цилиндра Фарадея, расположенного на расстоянии 20 см от него, при давлении аргона 10^{-3} Торр. Исследованные в работе покрытия были нанесены при различных энергиях и токах ионной стимуляции.

Для анализа структуры изготовленных покрытий использовали методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Измерения проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB [26]. Образцы в виде тонких пленок были перенесены на медные сеточки путем растворения кристалла NaCl и вылавливания фрагментов материала.

Измерение толщины образцов осуществляли на основе анализа ПЭМ-изображений участков пленки, на которых был виден сложенный вдвое край. При помощи программного обеспечения микроскопа измеряли ширину области сгиба, соответствующую толщине покрытия. Для покрытий, напыленных без ионного ассистирования, толщина оказалась ~ 30 нм. Это позволило оценить скорость осаждения, которая составила порядка 0.05 нм/с. Это соответствует потоку конденсирующихся частиц порядка 3×10^{15} частиц/см²с. Введение ионной стимуляции приводило к уменьшению толщины покрытий с ростом энергии и тока ионного ассистирования. Минимальная толщина составила приблизительно 10 нм.

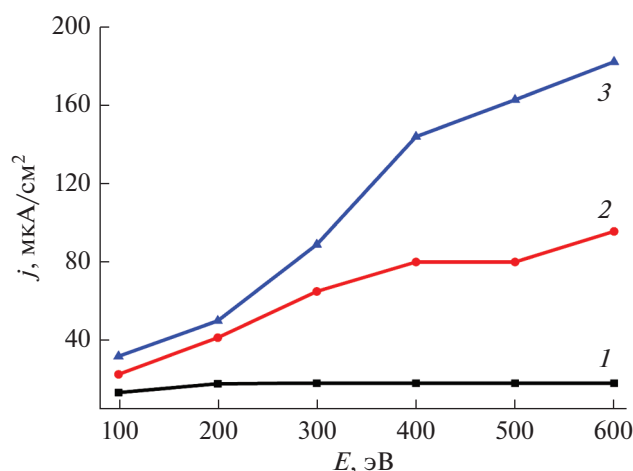


Рис. 1. Зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов при различных значениях тока разряда: 5 (1); 20 (2); 40 (3) мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность тока ионного источника “КЛАН-53М”

На рис. 1 представлена зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов. С увеличением вытягивающего напряжения было отмечено увеличение ионного тока на цилиндр Фарадея за счет более эффективного вытягивания ионов из источника. Вид представленной зависимости совпадает с результатами моделирования, описанными в работе [27].

Идентификация наноразмерных включений

На рис. 2а представлена характерная картина электронной дифракции полученных покрытий. На ней можно видеть широкие гало, отвечающие аморфному углероду [12, 28], а также точечные

интенсивные рефлекссы, положения которых соответствуют отражениям от различных кристаллографических плоскостей серебра [13]. На рис. 2б, 2в представлены характерные ПЭМ-изображения, снятые с одного участка пленки в светлом- и темнопольном режимах. На рис. 2б можно видеть темные неоднородности размером от единиц до нескольких десятков нм. Их проявление в виде светлых пятен схожего размера в темнопольном изображении (рис. 2в) позволяет установить, что эти частицы отражают электроны, что соответствует именно включениям серебра в матрице аморфной углеродной пленки.

Анализ ПЭМ-изображений образцов, изготовленных при различных параметрах стимуляции

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения образцов, изготовленных при различных энергиях и токах ионной стимуляции. В образцах, синтезированных без ионной стимуляции, присутствуют серебряные наночастицы с размерами от 3 до 17 нм. При энергии ионов 100–200 эВ наблюдали появление большого числа частиц двух характерных размеров: 3–5 и 20–30 нм. По-видимому, это обусловлено тем, что ионное облучение в процессе роста пленки создает дефекты, являющиеся предпочтительными центрами зародышеобразования небольших включений [29]. Для композитных структур на основе углерода с серебряными включениями схожий эффект наблюдали в работе [30], где было выявлено формирование более мелких наночастиц серебра на тех областях подложки NaCl, где концентрация ступенчатых и дислокационных дефектов была существенной. Также нужно принять во внимание поверхностную диффузию. Известно, что ионная стимуляция повышает подвижность атомов и зародышей

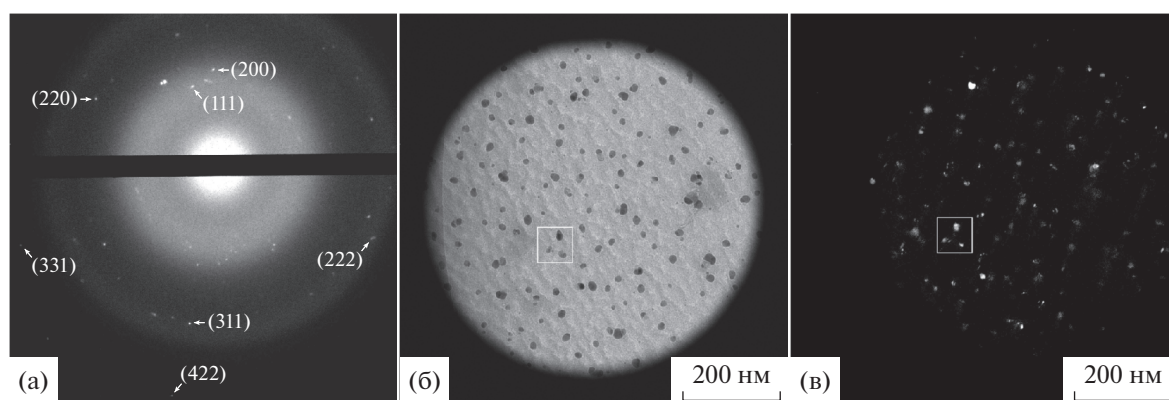


Рис. 2. Характерная картина электронной дифракции покрытий на основе углерода с добавлением серебра (а). В скобках приведены кристаллографические индексы, соответствующие дифракционным рефлексам серебра. ПЭМ-изображения покрытия в режимах светлого (б) и темного поля (в).

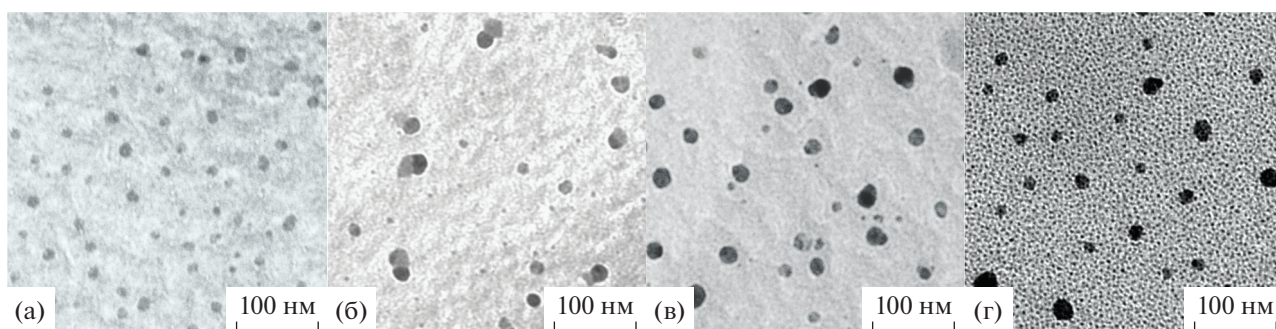


Рис. 3. ПЭМ-изображения покрытий, полученных при различных параметрах ионной стимуляции: без стимуляции (а); при энергии ионов 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см² (б); при энергии ионов 200 эВ и плотности тока 41 мкА/см² (в); при энергии ионов 300 эВ и плотности тока 76 мкА/см² (г).

на поверхности, вследствие чего чаще происходит их коалесценция, приводящая в исследуемом случае к появлению крупных (20–30 нм) частиц [31]. Предположение о формировании мелких частиц за счет дефектообразования подтверждается увеличением концентрации частиц размером 3–5 нм при увеличении энергии стимулирующих ионов до 300 эВ и тока стимуляции до 76 мкА/см². Наблюдаемое уменьшение размера крупных частиц до 10–20 нм при увеличении энергии и тока стимуляции может быть связано с селективным распылением серебра, коэффициент распыления которого ионами аргона в данном диапазоне энергий на порядок больше коэффициента распыления углерода [32].

Стоит отметить, что при большем токе стимуляции и большей мощности разряда наблюдали более узкое распределение серебряных наночастиц по размерам [13]. Средний размер частиц в схожем диапазоне энергий ионов также был меньше. Для образцов, напыленных без стимуляции при большей мощности разряда, однако, средний размер частиц был больше, что говорит о более эффективном распылении серебра с составного катода. Данные, представленные в работе [13], согласуются с описанием влияния ионной стимуляции, изложенным в настоящей статье. По-видимому, в случае, описанном в [13], больший ток ионной стимуляции создает больше центров зародышеобразования; усиливает поверхностную диффузию, что приводит к более равномерному распределению частиц по размерам; а также способствует более эффективному селективному стравливанию серебра. Совокупность этих эффектов привела к формированию мелких включений в матрице аморфного углерода, имеющих малый разброс по размерам.

Послойный характер конденсации позволяет предположить, что для метода импульсного-плазменного осаждения подложка оказывает влия-

ние, главным образом, на начальный этап осаждения. Формирование последующих слоев будет зависеть от дефектообразования и диффузии на поверхности уже осажденных слоев композита на основе углерода с серебряными включениями и, в меньшей степени, будет определено подложкой. В свою очередь, травление ионным пучком перед началом осаждения позволяет удалить нежелательные примеси и загрязнения с поверхности, а также создает начальные равномерно распределенные центры зародышеобразования на используемом материале подложки.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

На рис. 4 представлен результат СХПЭЭ в диапазоне, соответствующем потерям энергии на возбуждение электронов *K*-оболочки атомов углерода. На нем можно видеть 2 пика, отвечающих переходу электронов с основного уровня на π^* - и σ^* -оболочки. Соотношение интенсивностей этих пиков показывает отношение углеродных ρ - и σ -связей, и, соответственно, долю sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов в составе аморфной матрицы пленки [12]. Однако стоит отметить, что даже для самых “чистых” методов синтеза пленок на основе аморфного углерода типично присутствие в структуре от 5% водорода [33]. Наличие C–H-связей создает дополнительные энергетические уровни, положение которых в спектре потерь энергии лежит между переходами $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ [34], что наряду с несколькими возможными методами обработки спектров [35] затрудняет оценку количественного соотношения доли sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода методом СХПЭЭ. Вследствие этого для гидрогенизированных структур метод СХПЭЭ, как правило, дает качественную оценку изменения соотношения доли связей атомов с различной гибридизацией.

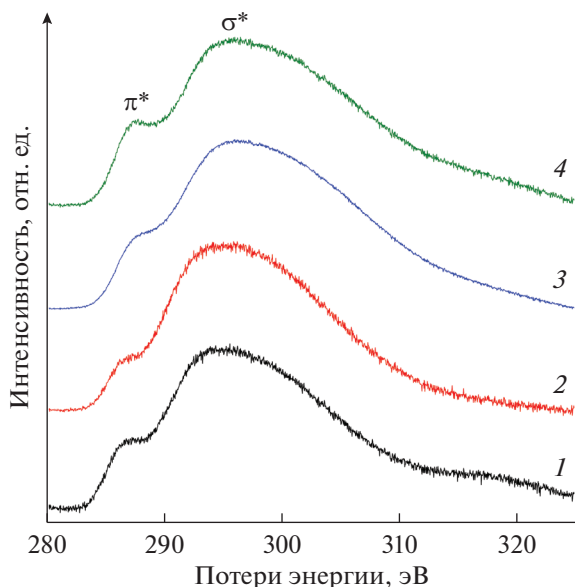


Рис. 4. Пики межзонных переходов в спектрах характеристических потерь энергии электронов для пленок на основе углерода с серебряными включениями. Параметры стимуляции и соотношения интенсивностей пиков: без стимуляции, $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.14$ (1); энергия ионов 100 эВ, плотность тока 22 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.09$ (2); энергия ионов 200 эВ, плотность тока 41 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.13$ (3); энергия ионов 300 эВ, плотность тока 76 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.16$ (4).

Оценка соотношения интенсивностей пиков была проведена с помощью “двухоконного метода”. В рамках этого метода предполагают, что соотношение числа электронов, находящихся в π - и σ -подзонах, пропорционально отношению интенсивностей линий, отвечающих $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам. В свою очередь, интенсивности данных линий оценивают, как интегралы по областям спектров (“окнам”), центры которых расположены на максимумах, соответствующих $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам [34]. Ширина окон в соответствии с [35] была выбрана равной 3 и 10 эВ соответственно. Можно увидеть, что введение ионной стимуляции привело к увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов в структуре образцов (для энергии ионов 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см²). В свою очередь, рост энергии ионов и тока стимуляции сопровождался ростом графитовой составляющей в составе образцов. Подобная зависимость характерна для пленок на основе аморфного углерода. Оптимальные параметры ионной стимуляции позволяют добиться уплотнения структуры материала и появления sp^3 -гибридизованных сшивков графитовых слоев, в то время как дальнейшее увеличение энергии приводит к разупорядочению пленок и формирова-

нию дефектов, сопровождающихся увеличением доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода [9, 36, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы покрытия, изготовленные методом импульсно-плазменного распыления графитового катода с серебряными включениями в условиях ионной стимуляции при помощи источника ионов “КЛАН-53М”. Исследуемые пленки представляют собой аморфные углеродные структуры с инкапсулированными серебряными наночастицами. Выявлено, что при одновременном изменении тока стимуляции и энергии ионов возрастает число точечных дефектов, играющих роль центров зародышеобразования, что приводит к увеличению концентрации частиц серебра размером 3–5 нм. Индуцированная ионным потоком поверхностная диффузия серебра приводит к появлению более крупных серебряных частиц, размер которых меняется при изменениях параметров стимуляции. При энергии ионов 100 эВ и плотности тока стимуляции 22 мкА/см² была получена максимальная доля sp^3 -гибридизованных атомов углерода в структуре матрицы аморфной пленки. Однако увеличение энергии и тока стимуляции приводит к разупорядочению структуры, а также к увеличению доли sp^2 -гибридизованных атомов в структуре углеродной матрицы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные просвечивающей электронной микроскопии были получены Абрамчуком С.С. Завидовский Илья Алексеевич является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “Базис” (грант № 20-2-2-7-1). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90077. Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2013. № 8. С. 1640.
2. Wang Y., Li H., Ji L., Zhao F., Kong Q., Wang Y., Liu X., Quan W., Zhou H., Chen J. // Surf. Coat. Tech. 2011. V. 205. № 8–9. P. 3058. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.019>
3. Tibrewala A., Peiner E., Bandorf R., Biehl S., Lüthje H. // Applied Surf. Sci. 2006. V. 252. № 15. P. 5387. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.046>
4. Dasgupta D., Demichelis F., Tagliaferro A. // Philosophical Magazine B. 1991. V. 63. № 6. P. 1255. <https://doi.org/10.1080/13642819108205558>

5. *Gangopadhyay A.* // Tribology Letters 1998. V. 5. P. 25. <https://doi.org/10.1023/A:1019152515982>
6. *Popov C., Kulisch W., Jelinek M., Bock A., Strnad J.* // Thin Solid Films 2006. V. 494. № 1–2. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.163>
7. *Yang P., Chen J.Y., Leng Y.X., Sun H., Huang N., Chu P.K.* // Surf. Coat. Tech. 2004. V. 186. № 1–2. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.039>
8. *Гончаров Л.А., Григорьян В.Г.* // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 67.
9. *Rossi F., André B., Veen A., Mijnaerends P. E., Schut H., Delplancke M.P., Gissler W., Haupt J., Lucazeau G., Abello L.* // J. Applied Phys. 1998. V. 75. № 6. P. 3121. <https://doi.org/10.1063/1.356164>
10. *Buntov E.A., Zatsepin A.F.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 44. P. 9128. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05739>
11. *Buntov, E.A., Zatsepin A.F., Slesarev A.I., Shchapova Yu.V., Challinger S., Baikie I.* // Carbon. 2019. V. 152. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.042>
12. *Streletskiy O.A., Zavidovskiy I.A., Nischak O.Yu., Dvoryak S.V.* // Thin Solid Films. 2020. V. 701. P. 137948. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137948>
13. *Streletskiy O.A., Zavidovskiy I.A., Nischak O.Yu., Haidarov A.A.* // Vacuum. 2020. V. 175. P. 109286. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109286>
14. *Krause M., Mücklich A., Oates T.W.H., Zschornak M., Wintz S., Endrino J.L., Baehtz C., Shalimov A., Gemming S., Abrasonis G.* // Applied Phys. Lett. 2012. V. 101. № 5. P. 053112. <https://doi.org/10.1063/1.4739417>
15. *Faizrahmanov I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Semiconductors. 2006. V. 40. № 4. P. 414. <https://doi.org/10.1134/S1063782606040087>
16. *Jurkevičiūtė A., Klimaitė G., Tamulevičius T., Fiutowski J., Rubahn H.-G., Tamulevičius S.* // Adv. Engineering Mater. 2020. V. 22. № 3. P. 1900951. <https://doi.org/10.1002/adem.201900951>
17. *Domínguez-Meister S., Rojas T.C., Frías J.E., Sánchez-López J.C.* // Tribology International. 2019. V. 140. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.06.030>
18. *Patnaik L., Maity S.R., Kumar S.* // Ceramics International. 2021. V. 47. № 5. P. 6736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.016>
19. *Краснобородько С.Ю., Роцин В.М., Сиблин М.В., Шеваков В.И.* // Хим. физ. мезоскопия. 2011. Т. 13. № 3. С. 444.
20. *Алехин А.П., Болейко Г.М., Гудкова С.А., Маркеев А.М., Сигарев А.А., Токнова В.Ф., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Козлов Е.Н., Тетюхин Д.В.* // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 128.
21. *Poplavsky A.I., Kolpakov A.Ya., Kudriavtsev Yu., Asotova R., Goncharov I.Yu., Galkina M.E., Manokhin S.S., Kharchenko V.A.* // Vacuum. 2018. V. 152. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.028>
22. *Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Савченко Н.Ф., Дворяк С.В., Павликов А.В.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 3. С. 489. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48937.232-19>
23. *Poplavsky A., Kudriavtsev Yu., Kolpakov A., Pilyuk E., Manokhin S., Goncharov I.* // Vacuum. 2021. V. 184. P. 109919. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109919>
24. *Zavidovskiy I.A., Streletskiy O.A., Nishchak O.Yu., Haidarov A.A., Pavlikov A.V.* // Thin Solid Films. 2021. V. 738. P. 138966. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138966>
25. *Platar Co., Ltd.* (2000) Standard ion sources. <http://www.platar.ru/P6E.html>. Cited 22 August 2021.
26. Интеллектуальная Система Тематического Исследования Наукометрических данных (2011). Просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 ab omega. <https://istina.msu.ru/equipment/card/29156772/>. Cited 22 August 2021.
27. *Oudini N., Hagelaar G.J.M., Boeuf J.-P., Garrigues L.* // J. Applied Phys. 2011. V. 109. № 7. P. 073310. <https://doi.org/10.1063/1.3572053>
28. *Mori T., Namba Y.* // J. Applied Phys. 1984. V. 55. № 9. P. 3276. <https://doi.org/10.1063/1.333385>
29. *Babaev V.O., Bykov Ju.V., Guseva M.B.* // Thin Solid Films. 1976. V. 38. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90272-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90272-8)
30. *Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Manokhin S.S., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Liubushkin R.A., Gerus J.V., Turbin P.V., Malikov L.V.* // J. Nano- and Electronic Phys. 2016. V. 8. № 4(1). P. 04019. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04019](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04019)
31. *Marinov M.* // Thin Solid Films. 1977. V. 46. № 3. P. 267. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90182-1)
32. *Laegreid N., Wehner G.K.* // J. Applied Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 365. <https://doi.org/10.1063/1.1736012>
33. *Monteiro O.* Synthesis, properties and applications of pure and covalently doped DLC films prepared by energetic condensation // 33rd IUVESTA Workshop and IV Brazilian Meeting on Diamond, Diamond-Like, Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. Brazil, 2001.
34. *Bruley J., Williams D.B., Cuomo J.J., Pappas D.P.* // J. Microscopy. 1995. V. 180. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1995.tb03653.x>
35. *Bernier N., Bocquet F., Allouche A., Saikaly W., Brosset C., Thibault J., Charai A.* // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 2008. V. 164. № 1–3. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.04.006>
36. *André B., Rossi F., van Veen A., Mijnaerends P.E., Schut H., Delplancke M.P.* // Thin Solid Films. 1994. V. 241. № 1–2. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90420-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90420-0)
37. *Lacerda R.G., Hammer P., Freire F.L., Alvarez F., Marques F.C.* // Diamond Related Materials. 2000. V. 9. № 3–6. P. 796. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00326-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00326-X)

Ion Assistance Impact on the Formation of Composite Carbon–Silver Coatings Obtained by Pulse-Plasma Deposition

I. A. Zavidovskiy^{1, *}, O. A. Streletskiy¹, O. Yu. Nishchak¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Department of Physical Electronics, Moscow, 119991 Russia

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

Composite amorphous carbon coatings with silver inclusions deposited by the pulse-plasma sputtering of the graphite cathode with the silver inclusions in argon atmosphere were studied in current paper. In the course of the deposition, the ion assistance with 100–300 eV Ar⁺ was carried out by the ion source “KLAN-53M”. For comparison were also prepared the samples without ion stimulation. Ion assistance influence on the silver nanoparticles and the properties of the carbon matrix were analyzed by means of transmission electron microscopy, electron diffraction and electron energy loss spectroscopy. It was shown that 100 eV assisting ions energy and 22 μA/cm² ion current density ensures maximum fraction of sp³-hybridized atoms in the amorphous carbon matrix. This effect is caused by the densification of the material and the cross-linking of the graphite layers by the ion beam at these ion assistance parameters. The influence of the ion-assisted processes on the size distribution of the silver nanoparticles is discussed. Ion assistance introduction into the deposition process initiates several processes: defect formation leading to the formation of the 3–5-nm-sized particles; surface diffusion enhancing the coalescence of the adatoms and nuclei; preferential sputtering of the silver. Combination of these defects leads to the formation of the silver particles having two characteristic sizes: 3–5 nm and 20–30 nm.

Keywords: amorphous carbon, silver nanoparticles, pulse-plasma deposition, ion assistance, transmission electron microscopy, electron energy loss spectroscopy, electron diffraction, nucleation.