

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫЕ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ: МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Иванова Н.М., Арышева Г.В., Конищев М.Е.

Научный руководитель: Пичугин В.Ф. д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

Заболевания сердечно-сосудистой системы являются ведущей причиной смертности населения. Стентирование коронарных артерий в настоящее время является наиболее прогрессивным методом лечения подобного рода заболеваний. Нержавеющая сталь (316L), является наиболее часто используемым металлом для стентов. Сталь хорошо подходит по механическим свойствам и обладает достаточной коррозионной стойкостью [1]. Однако, при использовании нержавеющей стали существует вероятность высвобождения ионов никеля, хрома и молибдена из стента, что может вызвать аллергические реакции, неоинтимальную гиперлазию и рестеноз [2]. Поэтому проблема биосовместимости нержавеющей сталей, в настоящее время, является актуальной.

Модифицирование поверхности стентов путем формирования покрытий является самым распространенным способом преодоления этой проблемы. Большой интерес вызывают тонкопленочные покрытия на основе оксинитридов титана из-за их способности улучшить антитромбогенные свойства, а также из-за высокого уровня гемосовместимости [2,3]. В зависимости от соотношения N/O в составе покрытия TiN_xO_y меняются свойства материала, что делает его перспективным для применения в различных приложениях. Эти покрытия применяют для коронарных стентов используемых в сосудистой хирургии. Покрытия должны быть сплошными, без каких-либо дефектов и трещин, обладать высокими механическими и адгезионными характеристиками, с толщиной не более нескольких сотен нанометров.

Среди методов получения такого рода покрытий доминируют ионно-плазменные методы, распыление с ионной бомбардировкой, дуговое ионное осаждение, набрызгивание, плазменное осаждение [2]. У каждого метода имеются свои преимущества и недостатки. Одним из наиболее перспективных методов получения покрытий на основе оксинитридов титана является метод реактивного магнетронного распыления. Он позволяет получать контролируемые по химическому составу покрытия, используя недорогие исходные материалы (металлы и газы) высокой чистоты.

Материалы и методы. Для нанесения Ti-O-N покрытий использовалась лабораторная установка магнетронного напыления УВН-200МИ в Томском Политехническом Университете [4]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (O_2) и азот (N_2). В качестве подложки

использовались образцы из нержавеющей стали 12X18H10T. Параметры напыления покрытий: материал катода – Ti, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность - 1 кВт, ток - 3 А, скорость натекания рабочего газа – 5 мл/мин, напряжение смещения от 0В до -100В. Соотношение парциального давления чистых газов N_2 и/или O_2 : $p(O_2)/p(N_2)=1/1$, время осаждения 90 мин и 180 мин. Для исследования топографии полученных покрытий методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и определения их поверхностного химического состава методом рамановской спектроскопии использован научно-исследовательский комплекс Centaur (ООО «Нано Скан Технология», Россия). Толщина полученных покрытий определялась методом эллипсометрии с использованием комплекса «Эллипс – 1891 САГ».

Экспериментальные результаты. В данной работе проведено исследование образцов покрытий различного химического состава (оксиды и оксинитриды титана).

Толщина покрытий составила величину ~200 нм.

На рисунке 1.а представлен спектр рамановского рассеяния излучения лазера с длиной волны $\lambda=532$ нм для образца №1 (покрытие TiO_2 : напряжение смещения $U_{см}=-100$ В, $V(O_2)=3$, время осаждения $t=180$ мин). Видно, что в спектрах рамановского рассеяния покрытия в области границы с подложкой присутствует характерный для анатаза набор линий: E_{g1} (169 $см^{-1}$), E_{g2} (1259 $см^{-1}$), B_{1g} (466 $см^{-1}$), E_{g3} (625 $см^{-1}$). Из чего следует, что доминирующей кристаллической фазой покрытия является анатаз.

На образце №2 с покрытием из оксинитрида титана $TiON$ ($t=90$ мин, $U_{см}=-100$ В, $V(O_2)=2,5$, $V(N_2)=2,5$) наблюдается наличие сглаживаний и расширение спектров (рис. 1. б), что говорит о наличии в покрытиях некоторого количества азота, так как в предыдущих работах [5] наличие N_2 не было обнаружено из-за более высокой химической активности кислорода, по сравнению с азотом при формировании покрытия в плазме магнетронного разряда. Определение топографии и качества обработки поверхности образцов проводили с использованием атомно силовой микроскопии (АСМ). Профиль шероховатости поверхности строили с точностью до 1 нм в программе Origin (рис.2.а., б). Из чего видно, что все покрытия имеют развитую фрагментированную структуру.

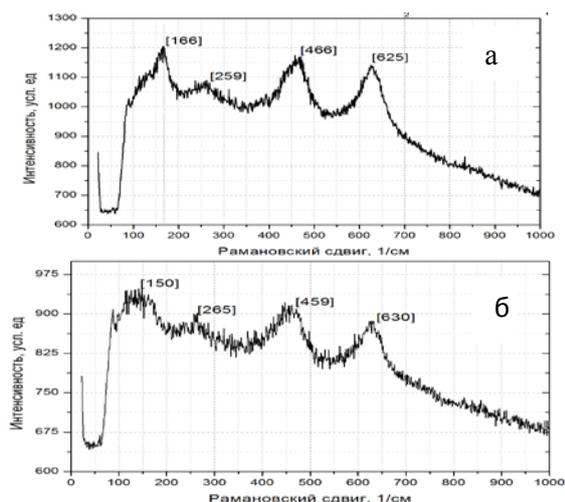


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния с поверхности покрытий образцов №1 (а) и №2 (б)

Из анализа параметров шероховатости, описывающих морфологию поверхности и позволяющих количественно описать ее геометрию, с использованием ГОСТ 2789—73, видно, что поверхность образцов № 1 и №2 после нанесения покрытия характеризуется параметрами, соответствующими двум масштабным уровням (бимодальное распределение).

Обнаружено, что средняя шероховатость образцов №1 на первом масштабном уровне (R_a^I) составила 17 нм, а на втором (R_a^{II}) – 6 нм, соответственно. Особое внимание следует уделять параметру S_m – среднему периоду профиля поверхности на разных масштабных уровнях, которые составляют на первом масштабном уровне $S_m^I=14$ мкм и на втором – $S_m^{II}=1,4$ мкм, соответственно.

В соответствии с полученными данными для группы образцов №1, такие же расчеты параметров шероховатости можно провести и для образцов №2. Средняя шероховатость, которых на первом масштабном уровне (R_a^I) составила 23 нм, а на втором (R_a^{II}) – 5 нм, средней период профиля поверхности равен $S_m^I=5,8$ мкм и $S_m^{II}=2,5$ мкм, соответственно на первом и на втором масштабном уровне.

Кроме того, рассчитали параметр асимметрии (R_{sk}), который описывает симметричность разброса профиля относительно средней линии и определяется по формуле:

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{n=1}^N y_i^3 \quad (1)$$

где N – количество разбиений профиля через равные промежутки, y_i – расстояние от линии профиля до средней линии для i -того разбиения, R_q – среднеквадратичное отклонение профиля относительно базовой линии l .

Для образцов №1 и №2 на первом и втором масштабном уровнях получили $R_{sk}^I = 0,019$ и $R_{sk}^{II} = 0,001$, и для образцов №2 $R_{sk}^I = 1,46$, $R_{sk}^{II} = 1,32$, соответственно. Во всех случаях получили

$R_{sk} < |1,5|$, что позволяет однозначно описывать топографию поверхностей исследуемых образцов.

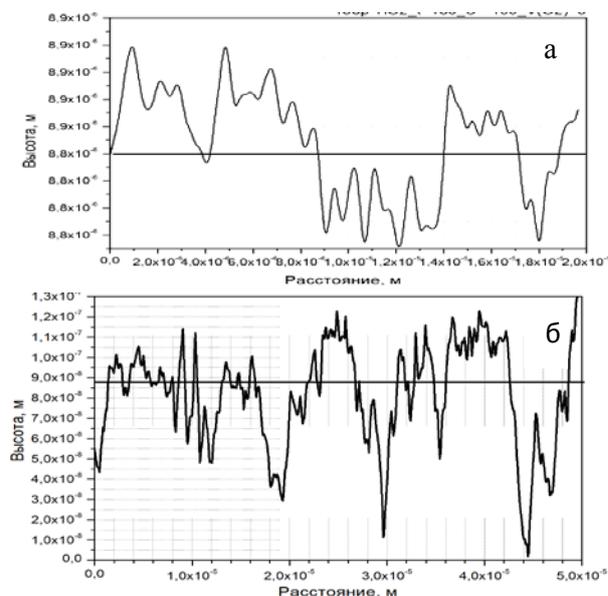


Рис. 2. Профиль шероховатости поверхности образцов №1 (а) и №2 (б)

Таким образом, согласно проведенному анализу результатов, в образцах № 1 и №2 морфология поверхности характеризуется бимодальным распределением параметров шероховатости, что позволяет говорить о сложной неоднородной поверхностной структуре. Причем больший масштабный уровень формируется из меньшего, путем изменения режимов осаждения покрытий.

Список литературы

1. M Gopinath, D Marc, Devang, C. Mauli. Coronary stents: A materials perspective. J Biomaterials - 2007; -№ - 28: p.1689–1710.
2. Кудрявцева Е. Н., Пичугин В. Ф., Никитенков Н. Н., и др. Исследование покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана комплексом методов/Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.-2012 - №.8 - С. 1-52.
3. A.T.L. Ong, E.P. McFadden, E. Regar. Late angiographic stent thrombosis (LAST) events with drug-eluting stents.// J Am Coll Cardiol – 2005. № 45(12): p. 2088–92
4. N.Morozova, M. Konishchev, A. Pustovalova et al. Titanium Oxynitride Thin Films Deposited by the reactive Magnetron Sputtering: Structure and Physical-Mechanical Properties// Proceedings of The 7-th International Forum Strategic Technology (IFOST 2012) September 17-21, 2012 TPU, v. I, p. 386-388.
5. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пичугин В.Ф. М.Эшле Структура и свойства покрытий на основе Ti-O-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления//Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 10 - С. 35-40.