

На правах рукописи



**ПУСТОВАЛОВА Алла Александровна**

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ  
МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ, ДЛЯ  
ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Пичугин Владимир Федорович**

Официальные оппоненты: **Мейснер Людмила Леонидовна**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), лаборатория материаловедения сплавов с памятью формы, главный научный сотрудник

**Клопотов Анатолий Анатольевич**  
доктор физико-математических наук, Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет (г. Томск), кафедра «Прикладной механики и материаловедения», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «29» ноября 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634055, г. Томск, ул. Белинского, 53а; и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.269.02  
доктор физико-математических наук



М.В. Коровкин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Развитие науки в последнее время привело к широкому использованию ионно-плазменных технологий для модификации поверхности материалов и формирования тонких плёнок с уникальной структурой и набором свойств. Особенно это относится к применению тонких плёнок и покрытий в медицине. Бинарные и тройные соединения титана (оксиды и оксинитриды) занимают особое место среди других покрытий, благодаря их высокой био- и гемосовместимости. Особенно это актуально для сердечно-сосудистых имплантатов. Плёнка оксинитрида титана, сформированная с использованием высокотехнологического процесса, сочетает в себе свойства двух компонентов: оксида титана и оксида азота (NO). В этом случае можно прогнозировать следующий механизм взаимодействия Ti-N-O покрытия с биологической системой: 1) оксид титана увеличивает коррозионную стойкость имплантатов, снижая риск возникновения воспалительного процесса, и ингибирует переход электрона от фибриногена на поверхность, снижая агрегацию тромбоцитов и коагуляцию фибриногена; 2) оксинитрид титана активирует рост эндотелиальных клеток. На практике используется покрытие из нитрид-оксида титана (Ti-N-O), однако проблема нанесения однородного устойчивого покрытия, сохраняющего высокие физико-химические и адгезионные свойства, остаётся нерешённой.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день выполнено значительное количество работ, посвящённых исследованию свойств оксинитридных плёнок титана, осаждённых методом реактивного магнетронного распыления. Значительный вклад в изучение данной проблемы внесли работы Шаповалова В.И., J.-M. Chappe, N. Martin, D. Depla, M. Fenker и др. В опубликованных работах продемонстрирована принципиальная возможность формирования как аморфных, так и наноструктурированных поликристаллических Ti-N-O плёночных покрытий. С развитием медицинского материаловедения становится актуальным применение тонких Ti-N-O плёнок в качестве покрытий сосудистых имплантатов. Наиболее известным представителем стентов с подобным покрытием является TITANOX (Hexacath, Франция).

Особенностью магнетронных распылительных систем является зависимость структуры и свойств полученных плёнок от режимов осаждения, в частности от состава рабочего газа, мощности, величины электрического смещения на подложке. Эти вопросы достаточно индивидуальны для каждого режима работы магнетронных распылительных систем, поэтому настоящее исследование направлено на изучение влияния вышеперечисленных факторов на структуру, фазовый и химический состав осаждённых плёнок. Одним из важнейших свойств поверхности покрытия является электрический заряд, который, во многом, определяет её взаимодействие с окружающими тканями. Этому вопросу в работе уделяется особое внимание.

**Цель диссертационной работы** заключалась в исследовании структурных особенностей и свойств азотсодержащих плёнок диоксида титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, и установлении взаимосвязи между особенностями микроструктуры плёнок и условиями их осаждения.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие *задачи*:

1. Исследовать морфологию поверхности, структурно-фазовый состав, физико-химические и механические свойства азотсодержащих N–TiO<sub>2</sub> плёнок, полученных методом реактивного магнетронного распыления, в зависимости от условий осаждения: состава реактивной газовой атмосферы и отрицательного потенциала смещения на подложке.
2. Установить взаимосвязь между изменением структурных и фазовых характеристик плёнок на основе TiO<sub>2</sub> и условиями осаждения.
3. Исследовать зарядовые и электрокинетические свойства поверхности осаждённых плёнок, их лиофильность, и получить данные о биологической совместимости азотсодержащих N–TiO<sub>2</sub> плёнок, полученных при различных условиях осаждения.
4. Провести комплексный анализ экспериментальных данных с целью установления состояния азота и его положения в структуре плёнки.

**Научная новизна** диссертационной работы:

1. Установлено, что осаждение плёнок методом реактивного магнетронного распыления в атмосфере кислорода приводит к формированию двухфазной структуры  $\text{TiO}_2$  в форме анатаз+рутил в соотношении 3/1; с ростом содержания азота в рабочей атмосфере ( $\text{N}_2/\text{O}_2=3$ ) объёмная доля рутила растёт и образуется структура рутил+анатаз в соотношении 5/1.
2. Предложена модифицированная модель структурных зон азотсодержащих  $\text{N-TiO}_2$  плёнок в зависимости от состава газовой атмосферы и отрицательного потенциала смещения на подложке. За счёт введения в состав рабочей атмосферы азота до 70% формируется уплотнённая структура с малоразмерными столбцами и случайно ориентированными зёрнами на поверхности, в то время как при подаче отрицательного потенциала смещения ( $U_{см} = -100 \text{ В}$ ) на поверхности образуется слабовыраженная зернистая текстура.
3. Показано, что осаждённые плёнки несут отрицательный электрический заряд: значение поверхностного потенциала плёнок, нанесённых на образцы нержавеющей стали, составляет  $-(170-570) \text{ мВ}$ , значение поверхностной плотности заряда порядка  $1 \times 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ . Оценка параметров электростатического поля плёнки на границе контакта с биологической тканью показывает электрическую совместимость исследуемых тонкоплёночных покрытий с биологической средой.
4. Выявлено присутствие оксидов азота в составе плёнок на основе  $\text{TiO}_2$  и предложены модели их локализации на границе раздела зёрен и поверхностях, ограничивающих нанокристаллы анатаза и рутила в составе плёнки.
5. Определены электрокинетические характеристики азотсодержащих  $\text{N-TiO}_2$  плёнок, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. Показано, что изоэлектрическая точка плёнок смещается в щелочную область значений pH с ростом содержания азота в плазме магнетронного разряда. Предложена модель, объясняющая зависимость дзета-потенциала плёнок от pH раствора.

**Теоретическая значимость работы.** Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики поверхности и тонких плёнок и имеют фундаментальный характер. Установлены закономерности формирования структу-

ры азотсодержащих плёнок диоксида титана методом реактивного магнетронного распыления; разработана модель формирования структуры плёнки в зависимости от состава плазмы магнетронного разряда, а также модель межкристаллитных границ.

**Практическая значимость работы.** Выполненные исследования являются основой для разработки технологии формирования тромборезистентных покрытий на медицинские изделия, в частности на сосудистые стенты. Кроме того, полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при разработке технологий синтеза наноструктурированных азотсодержащих тонких плёнок диоксида титана с повышенными эксплуатационными характеристиками для фотохимического катализа.

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе применялись следующие методы исследования физико-химических свойств: рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оптическая эллипсометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская), измерение контактного угла смачивания и поверхностной энергии, исследование  $\zeta$ -потенциала поверхности; а также методы исследования механических характеристик.

Медико-биологическое обоснование применения азотсодержащих плёнок диоксида титана было выполнено с использованием методик исследования на биосовместимость плёнок *in vitro* и в экспериментах *in vivo*.

#### **Научные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Тонкие плёнки N–TiO<sub>2</sub>, осаждённые методом реактивного магнетронного распыления в рабочей атмосфере N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, состоят из кристаллитов анатаза и рутила в соотношениях, определяемых содержанием азота в составе рабочего газа: а) в плёнке стехиометрического TiO<sub>2</sub> доминирует фаза анатаза (70%); б) увеличение соотношения массового расхода реактивных газов до 3N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> приводит к росту доли рутила до 72% и уменьшению доли анатаза до 13% в составе плёнки, уменьшению размеров структурных элементов плёнки (зёрен) в среднем в 4 раза.

2. Азотсодержащие плёнки диоксида титана, осаждённые методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного смещения  $U_{см} = -100$  В: а) обладают более мелкозернистой структурой, чем при отсутствии смещения; б) в этих плёнках доминирует фаза рутила (68%), объёмная доля которого перманентно растёт до 85% с ростом содержания азота в составе реактивного газа до 70%, объёмная доля анатаза уменьшается до 10%; в) в структуре плёнки присутствуют оксиды азота в виде монооксида азота (NO) и моноденатных нитритных соединений (NO<sub>2</sub>).

3. Плёнки N-TiO<sub>2</sub>, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, имеют характеристики диэлектрика и обладают электретыми свойствами (поверхность заряжена отрицательно с плотностью заряда равной  $(0,2 - 1) \times 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup> и потенциалом  $-(170 - 570)$  мВ); при контакте поверхности плёнок с раствором ζ-потенциал имеет отрицательный знак при изменении pH в интервале (6–9); плёнки показывают высокую электрическую совместимость с биологической средой.

4. Модифицированная модель структурных зон описывает эволюцию микроструктуры азотсодержащих плёнок диоксида титана в зависимости от содержания азота в рабочей атмосфере магнетронного разряда: в процессе роста плёнки, азот локализуется на низкоиндексных плоскостях, ограничивающих нанокристаллы оксида титана, формируя 2D слой оксидов азота, который ограничивает эпитаксиальный рост кристаллитов TiO<sub>2</sub> в структуре плёнки, определяя, тем самым, уменьшение их размеров и хаотичность роста.

**Достоверность** результатов обеспечивается корректностью поставленных задач, их физико-технической и медико-биологической обоснованностью, использованием современных методов исследования, сертифицированного оборудования, большим массивом экспериментальных данных и их статистической обработкой, согласованием экспериментальных результатов с литературными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих школах-семинарах и конференциях: Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Россия, г. Томск, 2013), Междуна-

родной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2013, 2015, 2016), 19<sup>th</sup> International Vacuum Congress (Paris, France, 2013), 2<sup>nd</sup> International Young Scientists School «Nanostructured Materials» (Russia, Tomsk, 2016), The RACIRI Summer School «Convergent Science and Technology for Society» (Russia, Repino, 2016), 13<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Russia, Tomsk, 2016), III Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие технологии функциональных материалов» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2016), IV Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (Россия, г. Томск, 2016), 13-я Международная конференция «Плёнки и покрытия» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2017).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 30 научных публикациях, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 7 статей в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных результатов, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, подготовке публикаций по теме работы.

**Работа выполнена** в рамках научных проектов: РФФИ грант №26 16-32-00239\16 мол\_а «Разработка и исследование азотсодержащих покрытий диоксида титана для медицинского применения» (2016–2017 гг.); Государственный контракт №П861 от 25.05.2010 г. Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг.).

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемых источников, включающего 268 наименований. Полный объём диссертации – 165 листов машинописного текста, в том числе 67 рисунков и 24 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая значимости работы, представлена структура диссертации.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором приводятся данные о структуре и свойствах диоксида титана, применении плёнок на основе  $\text{TiO}_2$  в качестве биомедицинских покрытий, представлен краткий обзор методов осаждения тонких плёнок. Рассмотрены модели структурного роста плёнок в зависимости от условий осаждения и введения легирующих элементов, модели, описывающие положение азота в кристаллической решётке  $\text{TiO}_2$ .

**Во второй главе** приведено описание экспериментального оборудования, режимов осаждения плёнок, обоснован выбор материалов подложек, дано описание методик теоретических и экспериментальных исследований.

Для нанесения тонких плёнок использовалась вакуумная установка реактивного магнетронного распыления УВН-200МИ (ТПУ). Режимы нанесения и группы образцов тонких плёнок для исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы нанесения азотсодержащих  $\text{TiO}_2$  тонких плёнок

Параметр	1- $\text{TiO}_2$	2-N- $\text{TiO}_2$	3-N- $\text{TiO}_2$	4- $\text{TiO}_2$	5-N- $\text{TiO}_2$	6-N- $\text{TiO}_2$
Соотношение массового расхода газов $\text{N}_2/\text{O}_2$	0	1	3	0	1	3
Смещение, $U_{см}$	–			-100 В		
Время напыления,	(90 – 180) мин					
Давление	0,1 Па					
Мощность	1000 Вт					
Ток	3 А					
Скорость натекания газа	5 мл/мин					
Расстояние подложка – магнетрон	100 мм					

Смесь кислорода и азота в различных соотношениях использовалась как плазмообразующий и реактивный газ. Мишень для распыления – технически чистый титан (ВТ-1.0). Отрицательный потенциал смещения (-100 В) прикладывался к подложке при формировании плёнок 4–6 групп. Материал подложки: нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, монокристаллы бромида калия (KBr), монокристаллический кремний. Толщина осаждённых плёнок измерялась с использованием спектрального эллипсометрического комплекса “Эллипс-1891 САГ”. Морфология поверхности, микроструктура и элементный состав полученных плёнок изучались методами сканирующей электронной микроскопии (ESEM Quanta 400 FEG, FEI со встроенным EDX-анализатором (EDS, Genesis 4000, S-

UTW-Si(Li) detector), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100, JEOL (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН), атомно-силовой микроскопии (AFM Dimension Icon (Veeco Instruments)). Структурно-фазовый состав плёнок определялся методом рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu). Химический состав плёнок и электронные состояния атомов исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектрометр K-Alpha (Thermo Fisher Scientific). Рамановские спектры были получены с помощью комплекса Centaur U HR (Nano Scan Technologies), инфракрасные (ИК) спектры – с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Scientific). Механические характеристики плёнок определялись с помощью нанотвердомера «NanoHardnessTester NHT-S-AX-000X» (CSEM), шероховатость поверхности образцов анализировалась с помощью профилометра Hommel tester T1000 (JENOPTIK). Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) рассчитывался по измерениям тока протекания на установке SurPASS (Anton Paar). Для измерения краевого угла смачивания (метод покоящейся капли) использовалась установка EasyDrop DSA20E (KRÜSS), свободная энергия поверхности (СЭП) рассчитывалась методом ОБПК (Owens, Wendt, Rabel и Kaelble). Растворимость плёнок *in vitro* исследовали в жидкости, симулирующей состав неорганической части плазмы крови человека (SBF). Значения pH и концентрацию биологически активных ионов определяли с помощью биохимического анализатора Konelab 60i и наборов Thermo Fisher Scientific. Агрегационную активность тромбоцитов *in vitro* исследовали согласно ISO 10993-5 на четырёхканальном анализаторе AggRam Helena. Были выполнены, также, исследования реакции биологических тканей *in vivo*. Полученные данные обрабатывались методами математической статистики с использованием пакета Statistics 10.0. Моделирование кристаллических плоскостей анатаза и рутила, а также молекулярных соединений оксидов азота выполнялось с помощью программы CrystalMaker 9.

**В третьей главе** излагаются результаты исследований структурно-морфологических особенностей и физико-химических свойств азотсодержащих TiO<sub>2</sub> плёнок, сформированных методом реактивного магнетронного распыления (РМР), в зависимости от условий осаждения.

Установлено, что морфология поверхности и структура плёнок зависит от состава рабочей атмосферы и потенциала смещения (рис.1–2). Структура поверхности беспримесных  $\text{TiO}_2$  плёнок характеризуется сложным рельефом, состоящим из куполообразных агломератов, имеющих субструктуру из наноразмерных зёрен (рис.1,*а*).

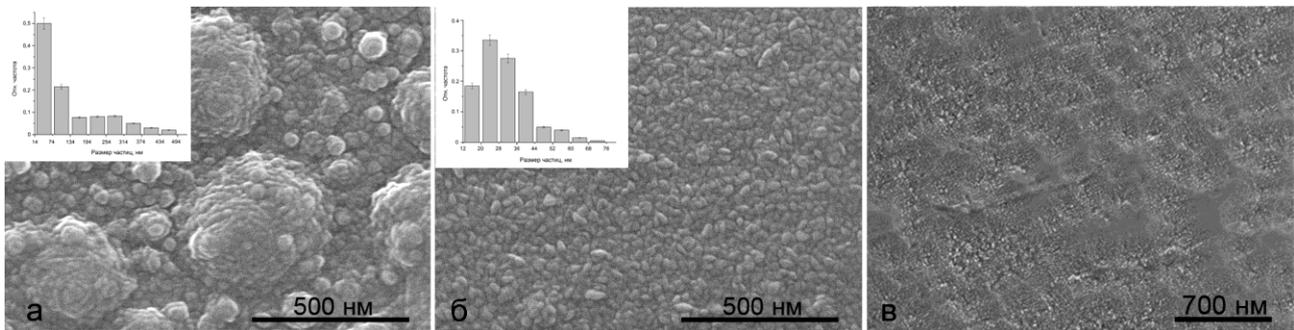


Рис. 1 – СЭМ изображения поверхности плёнок на основе  $\text{TiO}_2$ : *а*)  $\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=0$ ; *б*)  $3\text{N}_2+\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=0$ ; *в*)  $3\text{N}_2+\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=-100$  В

Анализ СЭМ изображений показал уменьшение размеров и изменение формы структурных элементов поверхности («зёрен») и переход от бимодального распределения их размеров к унимодальному при увеличении содержания азота в атмосфере до 70% (рис.1,*б*), а также образование квазиоднородной слабозёрненной поверхностной текстуры  $\text{N-TiO}_2$  плёнок, осаждённых в режиме отрицательного потенциала смещения  $U_{см}=-100$  В (рис.1,*в*).

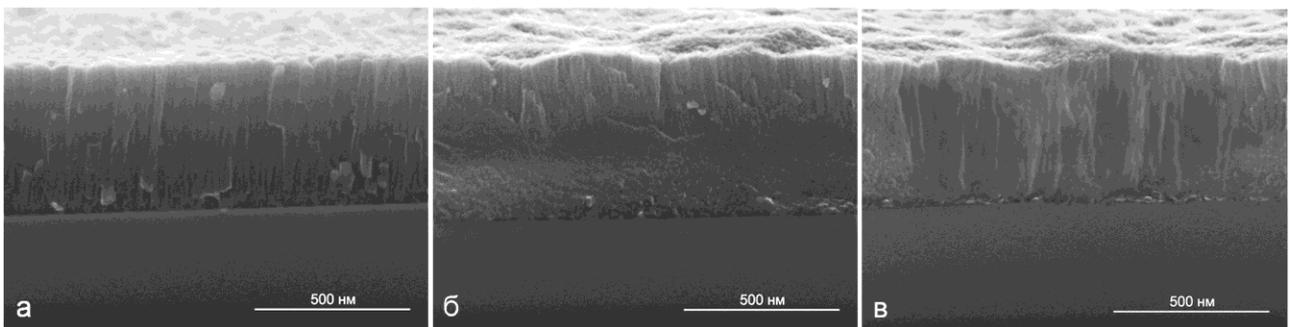


Рис. 2 – СЭМ изображения структурообразования плёнок на основе  $\text{TiO}_2$ : *а*)  $\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=0$ ; *б*)  $3\text{N}_2+\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=0$ ; *в*)  $3\text{N}_2+\text{O}_2$  атмосфера,  $U_{см}=-100$  В

Плёнки, осаждённые в атмосфере кислорода при  $U_{см}=0$ , характеризуются структурой в виде клиновидных столбцов (рис.2,*а*). С увеличением содержания азота в рабочей атмосфере до 70% образуется плотная микроструктура с мало-размерными столбцами в приповерхностном слое (рис.2,*б*). Осаждение  $\text{N-TiO}_2$

плёнок в режиме смещения ( $U_{см} = -100$  В) приводит к формированию микро-структуры в виде плотно расположенных малоразмерных столбцов (рис.2,в).

Результаты исследований методом ПЭМ (рис. 3–5), показали, что N–TiO<sub>2</sub> плёнки имеют нанокристаллическую структуру и состоят из кристаллитов анатаза и рутила. Рефлексы, относящиеся к фазе нитрида титана, отсутствуют.

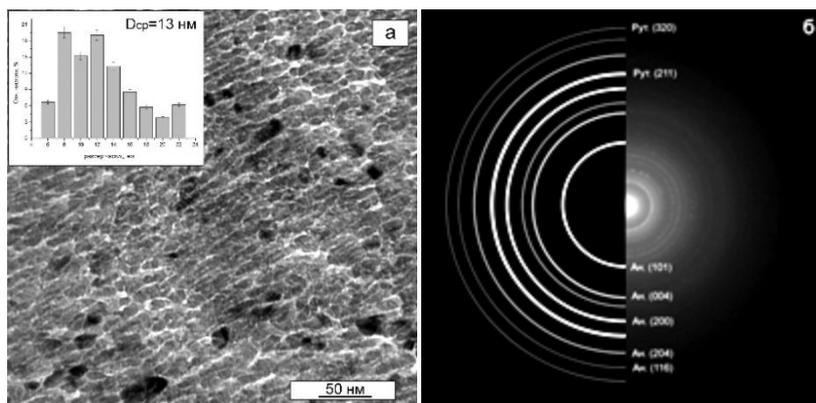


Рис. 3 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микро-дифракционная картина (б) N–TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённой в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере при  $U_{см} = 0$  В.

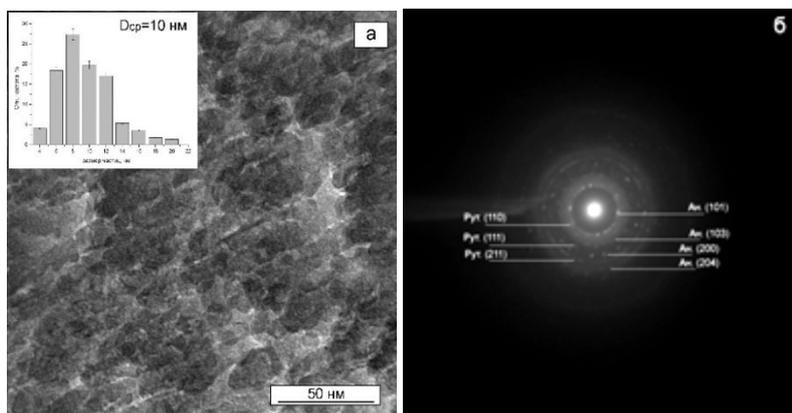


Рис. 4 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микро-дифракционная картина (б) N–TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённой в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере при  $U_{см} = 0$  В

Беспримесные TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённые в режиме  $U_{см} = 0$ , имеют структуру мелких неравноосных зёрен со средним размером кристаллитов 13 нм (рис.3,а). Микродифракционная картина имеет вид concentric квантико-лец, характеризующих

наноструктурное поликристаллическое состояние плёнки (рис.3,б). Структура

N–TiO<sub>2</sub> плёнок, сформированных в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере,  $U_{см} = 0$ , характеризуется присутствием хаотично распределённых неравноосных зёрен со средним размером 10 нм (рис.4,а), и набором рефлексов на электронограмме, которые

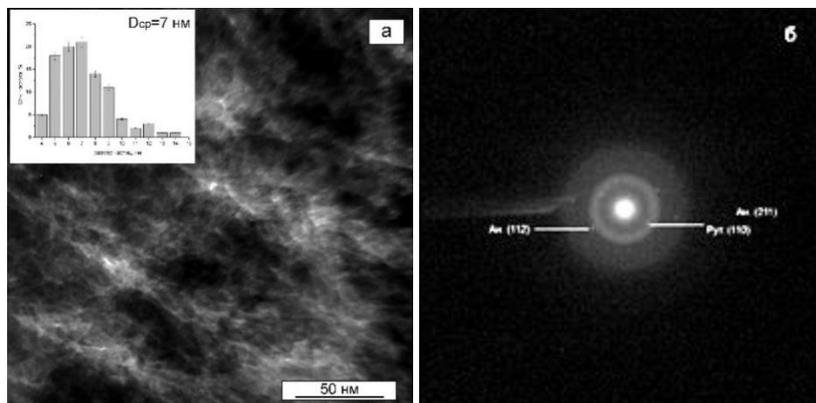


Рис. 5 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микро-дифракционная картина (б) N–TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённой в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере при  $U_{см} = -100$  В

соответствуют фазам анатаза и рутила (рис. 4, б). N–TiO<sub>2</sub> плёнка, сформированная в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере,  $U_{см} = -100$  В, преимущественно аморфная. На микродифракционной картине наблюдается ярко выраженное диффузное гало в присутствии слабых рефлексов от кристаллических фаз (рис.5,б). Зёрненная структура слабо различима (рис. 5, а). Данные РФА показывают зависимость фазового состава плёнок от режимов роста (рис. 6). Расчётные данные о фазовом составе и параметрах кристаллитов, составляющих плёнки, представлены в таблице 1.

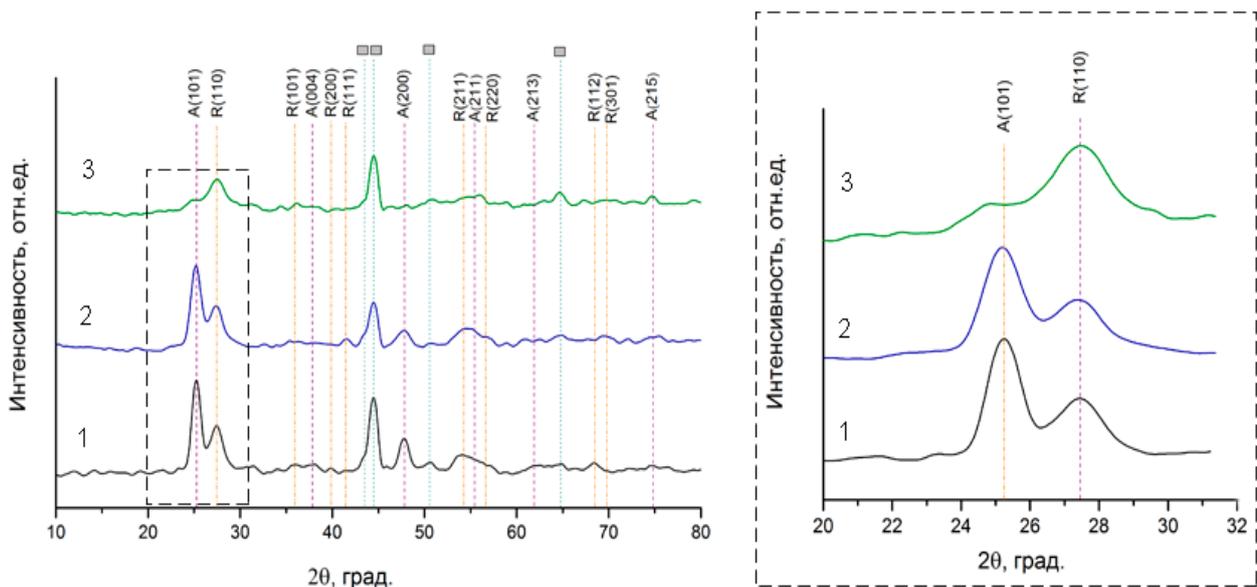


Рис. 6 – Диффрактограммы от плёнок, осаждённых в режиме  $U_{см}=0$  при соотношении массового расхода газов N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: 1) 0; 2) 1; 3) 3

При увеличении содержания азота в рабочей атмосфере от 0 до 70 %, объёмная доля анатаза сокращается от 70% до 13%, в то время как, доля рутила растёт от 23% до 72 % (рис. 6,а). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фазы анатаза уменьшается от 20 нм до 13 нм с увеличением содержания азота в рабочей атмосфере до 70% при  $U_{см}=0$ . В отличие от режима без смещения преобладающей фазой в составе плёнок, полученных в режиме  $U_{см} = -100$  В, является рутил (рис. 6,б), % доля которого увеличивается (от 68% до 85%) с ростом содержания азота в газовой атмосфере, в то время как содержание анатаза в плёнке снижается до 10%. Средний размер ОКР – порядка 10 нм.

Спектры РФЭС высокого разрешения (ВР) с Ti2p уровня (рис.7) демонстрируют наличие пиков основного дублета с энергиями связей 458,5 эВ и 464,2 эВ, соответствующих Ti2p<sub>3/2</sub> и Ti2p<sub>1/2</sub> электронным состояниям, что сви-

детельствует об окислении титана до  $Ti^{4+}$  (стехиометрия  $TiO_2$ ) независимо от содержания  $N_2$  в рабочем газе.

Таблица 1 – Фазовый состав, параметры кристаллической решётки, размеры ОКР и значения микродеформаций для N– $TiO_2$  плёнок, осаждённых при  $U_{см}=0$  и  $U_{см}=-100$  В.

Образцы	Объёмная доля фазы, [%]		Средний размер ОКР, [нм]		Параметры решётки, [Å]		Относительная деформация, $\Delta d/d$	
	анатаз	рутил	анатаз	рутил	анатаз	рутил	анатаз	рутил
$U_{см}=0$								
1– $TiO_2$	70	23	20	12	$a=3,793$ $c=9,549$	$a=4,592$ $c=3,035$	0,0065	0,0061
2–N– $TiO_2$	14	70	14	12	$a=3,795$ $c=9,538$	$a=4,590$ $c=3,039$	0,0067	0,0061
3–N– $TiO_2$	13	72	13	12	$a=3,798$ $c=9,598$	$a=4,597$ $c=2,955$	0,0062	0,0058
$U_{см}=-100$ В								
4– $TiO_2$	30	68	11	10	$a=3,793$ $c=9,551$	$a=4,608$ $c=2,958$	0,0069	0,0063
5–N– $TiO_2$	15	78	10	10	$a=3,781$ $c=9,495$	$a=4,595$ $c=2,961$	0,0066	0,0062
6–N– $TiO_2$	10	85	10	9	$a=3,768$ $c=9,531$	$a=4,595$ $c=2,970$	0,0069	0,0066

Деконволюция спектров ВР O1s уровня выявило наличие трёх компонент с

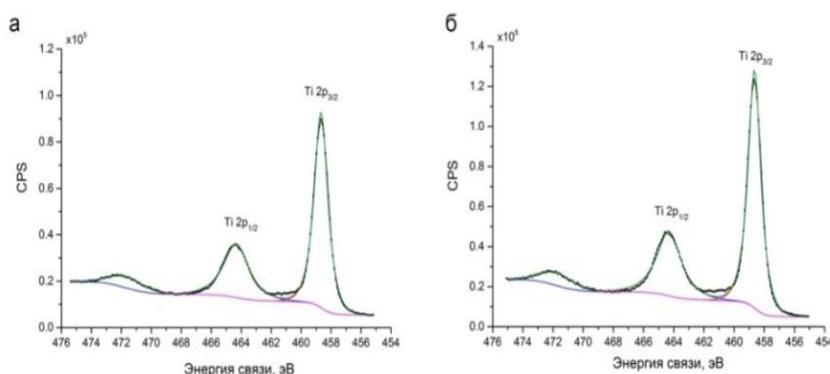


Рис. 7 – РФЭС спектры ВР с  $Ti2p$  уровня в плёнках, осаждённых при массовом соотношении  $N_2/O_2$ : а) 0 и б) 3

энергией 529,9 эВ, 531,3 эВ и 532,4 эВ, соответствующих  $Ti-O$ ,  $Ti-O-N$  и  $Ti-OH$  связям, соответственно. Анализ спектров ВР с N1s уровня (рис.8) выявил присутствие пиков при 399,9 эВ, 402,0 эВ и

406,2 эВ, которые относятся к хемисорбированному молекулярному азоту (I), соединениям  $NO$  и  $NO_2$  (II–III), соответственно, что предполагает его междузель-

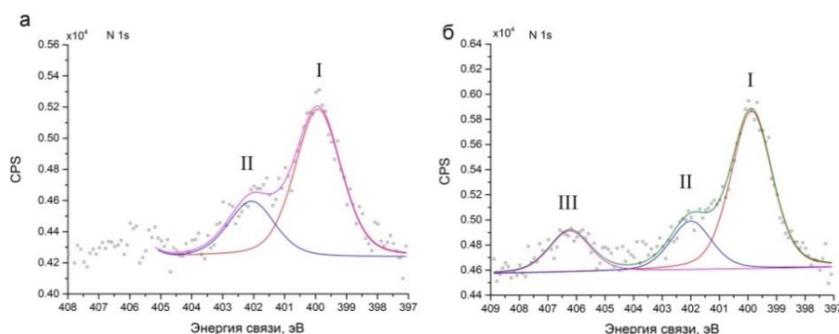


Рис. 8 – РФЭС спектры ВР с N1s уровня в плёнках, осаждённых в  $3N_2+O_2$  атмосфере при  $U_{см}=0$  (а) и  $U_{см}=-100$  В

ное положение в плёнках и/или локализацию на межкристаллитной границе.

Молекулярный состав плёнок и присутствие Ti–O–N и N–O соединений дополнительно изучался методом ИК и рамановской спектроскопии. Наблюдается появление слабых пиков в ИК спектрах при  $1294\text{ см}^{-1}$  и  $1288\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующих об образовании N–O связей в N–TiO<sub>2</sub> плёнках.

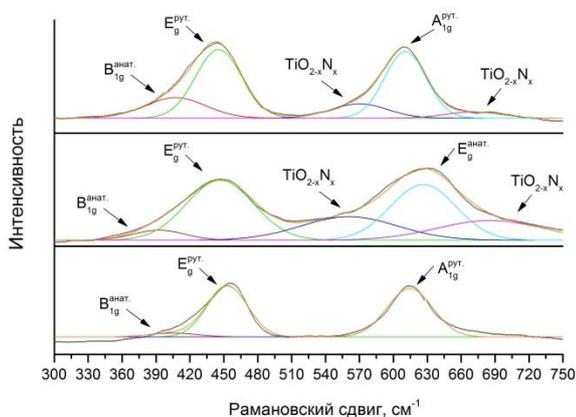


Рис. 9 – Деконволюция рамановских спектров N–TiO<sub>2</sub> плёнок, осаждённых при  $U_{см}=0\text{ В}$ , в диапазоне  $300\text{--}750\text{ см}^{-1}$

Деконволюция спектров комбинационного рассеяния показывает наличие полос, соответствующих нестехиометрической TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> структурной форме при  $(560\text{--}570)\text{ см}^{-1}$  и  $(670\text{--}685)\text{ см}^{-1}$  для N–TiO<sub>2</sub> плёнок (рис.9).

Деконволюция спектров комбинационного рассеяния показывает наличие полос, соответствующих нестехиометрической TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> структурной форме при  $(560\text{--}570)\text{ см}^{-1}$  и  $(670\text{--}685)\text{ см}^{-1}$  для N–TiO<sub>2</sub> плёнок (рис.9).

**Четвертая глава** посвящена исследованию физико-механических свойств, электрокинетических и электрофизических характеристик N–TiO<sub>2</sub> плёнок.

Выявлено увеличение упругого восстановления плёнок с ростом содержания азота в рабочей атмосфере. В тоже время, наблюдается рост нанотвёрдости (H) до  $\sim 26\text{ ГПа}$  и модуля Юнга (E) до  $231\text{ ГПа}$  (рис. 10), обусловленный увеличением объёмной доли рутила в плёнке и уменьшением размеров кристаллитов (правило Холла-Петча).

N–TiO<sub>2</sub> плёнки имеют характеристики диэлектрика и обладают электретными свойствами: диэлектрический тип проводимости ( $10^{-9}\text{--}10^{-16}\text{ Ом}^{-1}$  с энергией активации  $(0,2\text{--}0,32)\text{ эВ}$ ; отрицательный поверхностный заряд с плотностью  $(0,17\text{--}1)\times 10^{-8}\text{ Кл/см}^2$  и поверхностным потенциалом  $-(170\text{--}570)\text{ мВ}$ , который плёнка получает в результате инжекции электронов при её росте в плазме магнетронного разряда (гомозаряд). Дзета ( $\zeta$ ) потенциал при контакте поверхности плёнок с электролитом отрицателен,  $-(20\text{--}50)\text{ мВ}$ , при pH в интервале  $(7\text{--}7,5)$ . Оценка параметров электростатического

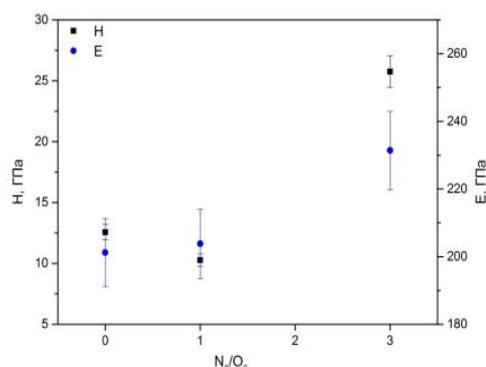


Рис. 10 – Зависимость твёрдости и модуля Юнга от состава рабочей атмосферы для плёнок, нанесённых в режиме  $U_{см}=0$

поля на границе раздела с биологической тканью показывает электрическую совместимость исследуемых плёнок с биологической средой.

**В пятой главе** представлена модифицированная модель структурных зон (SZM) N–TiO<sub>2</sub> плёнок, основанная на SZM Торнтон [1] и описывающая трансформацию их структуры в зависимости от условий осаждения. Обсуждаются модели локализации оксидов азота на межкристаллитной границе и поверхности кристаллических структур TiO<sub>2</sub> плёнок.

При осаждении стехиометрических TiO<sub>2</sub> плёнок формируется микроструктура клиновидных столбцов, за счёт ограничения диффузии адатомов на начальной стадии (рис. 11,а). Поверхность характеризуется образованием укрупнённых в процессе коалесценции зёрен в виде агломератов, состоящих из субзёрен, наличием которых объясняется бимодальный характер распределения зёрен по размеру.

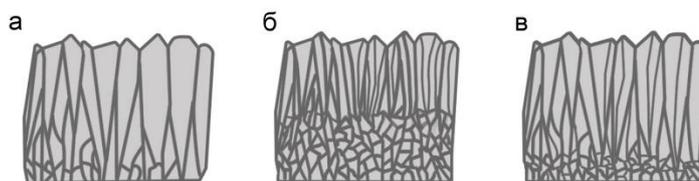


Рис. 11 – Усовершенствованная SZM роста N–TiO<sub>2</sub> плёнок в зависимости от состава атмосферы: (а) O<sub>2</sub> атмосфера, (б) 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>; и потенциала смещения  $U_{см} = -100$  В (в)

Введение азота (до 70%) в рабочую атмосферу приводит к формированию плотной, случайно ориентированной зернистой микроструктуры с образованием малоразмерных столбцов в приповерхностном слое (рис. 11,б). Рост данной структуры обусловлен горизонтальной подвижностью адатомов на начальной стадии роста, что приводит к увеличению плотности плёнки и исчезновению столбчатой структуры в слое, граничащем с подложкой. Локализация азота в оксидной форме на кристаллических гранях, ограничивающих кристаллиты TiO<sub>2</sub>, блокирует рост зёрен, а, следовательно, рост плёнки происходит за счёт повторного зародышеобразования. В результате поверхность плёнки образована случайно ориентированными ультрамелкими зёрнами вытянутой формы без формирования агломератов, что объясняет унимодальное распределение зёрен.

N–TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённые в режиме  $U_{см} = -100$  В, характеризуются микроструктурой плотно расположенных малоразмерных столбцов (рис. 11,в). При низкой концентрации кислорода (3N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) имеют место реструктурирующие процессы в режиме бомбардировки растущей поверхности ионами плазмы. Ок-

сиды азота локализуются на границах зёрен, ограничивая их рост. Зарождение зёрен наблюдается на уровне подложки, которые, в результате коалесценции, образуют V-образные столбцы. Поверхность представляет собой квазиоднородную слабозёрненную текстуру, образованную в результате ионной бомбардировки растущей плёнки.

Модель формирования оксидных соединений азота на поверхностях, ограничивающих кристаллиты анатаза и рутила [2], иллюстрирует рис. 12. На поверхности (101), ограничивающей зёрна анатаза, представлены возможные места локализации оксидов азота (рис. 12,а). В результате, атомы решётки смещаются относительно регулярной позиции: азот связывается с открытым атомом  $O_{2C}$ , образуя монооксид азота (NO);  $Ti_{5C}$  образует монодентатное соединение с NO, смещаясь наружу на  $0,21 \text{ \AA}$ , а кислород  $O_{2C}$ , присоединяя молекулу NO, смещается на  $0,14 \text{ \AA}$ , образуя монодентатный нитрит ( $NO_2$ ). Возможно, также, формирование монодентатного нитрата  $NO_3$  (смещение  $O_{2C} - 0,17 \text{ \AA}$  наружу) и т.д. Аналогично, оксиды азота локализуются и на (100) поверхности анатаза, ограничивающей нанозёрна диоксида титана в составе плёнки (рис. 12,б).

На ограничивающей поверхности (110) зерна рутила (рис. 12,в) атомы  $Ti_{4C}$  присоединяют молекулы  $NO_2$  и  $NO_3$  с образованием монодентатных соединений нитрита и нитрата. Азот формирует монооксид, соединяясь с  $O_{2C}$  без значительных изменений положения кислорода в решётке.

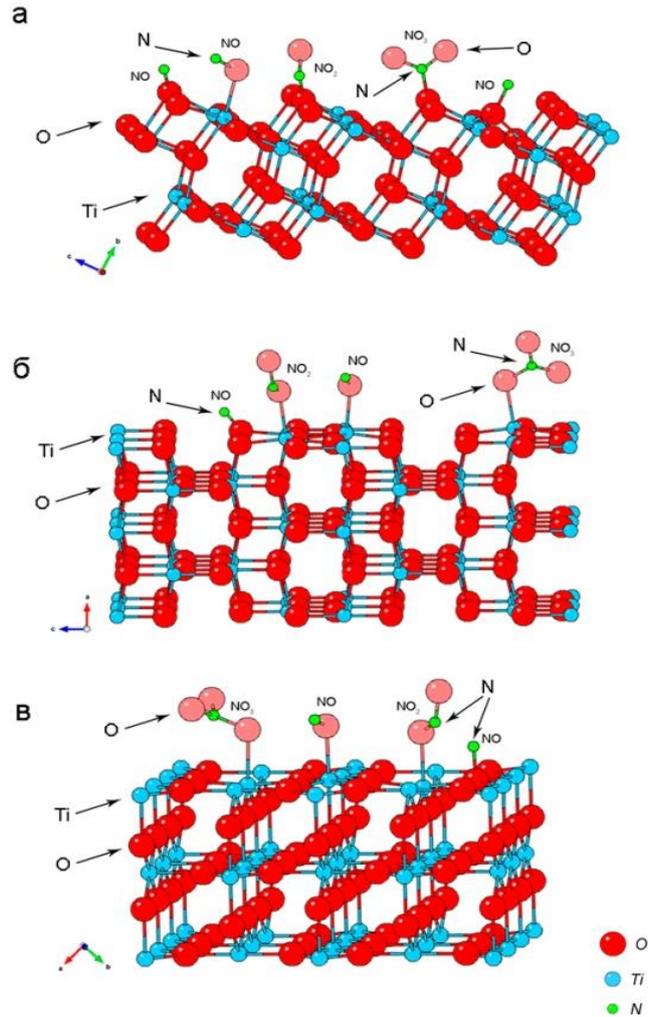


Рис. 12 – Модель формирования оксидных соединений азота на кристаллических поверхностях: а) анатаза (101); б) анатаза (100) и в) рутила (110)

На рис. 13 представлена модель формирования оксидных соединений азота на межкристаллитной границе с ограничивающими кристаллиты анатаза плоскостями (101), (100) и рутила (110). Кристаллиты имеют эллипсоидальную форму с квазиаморфной границей раздела между ними (рис. 13,а). Азот, входящий в состав плёнки, может располагаться на межкристаллитных границах, соединяясь с атомами кислорода  $O_{2C}$  и  $O_{3C}$ , формируя прослойку в виде двуокиси азота ( $NO_2$ ) между соседними кристаллитами. После релаксации связывающих молекул наблюдается небольшое искажение кристаллической решётки, сопровождающееся боковым сдвигом атомов кислорода.

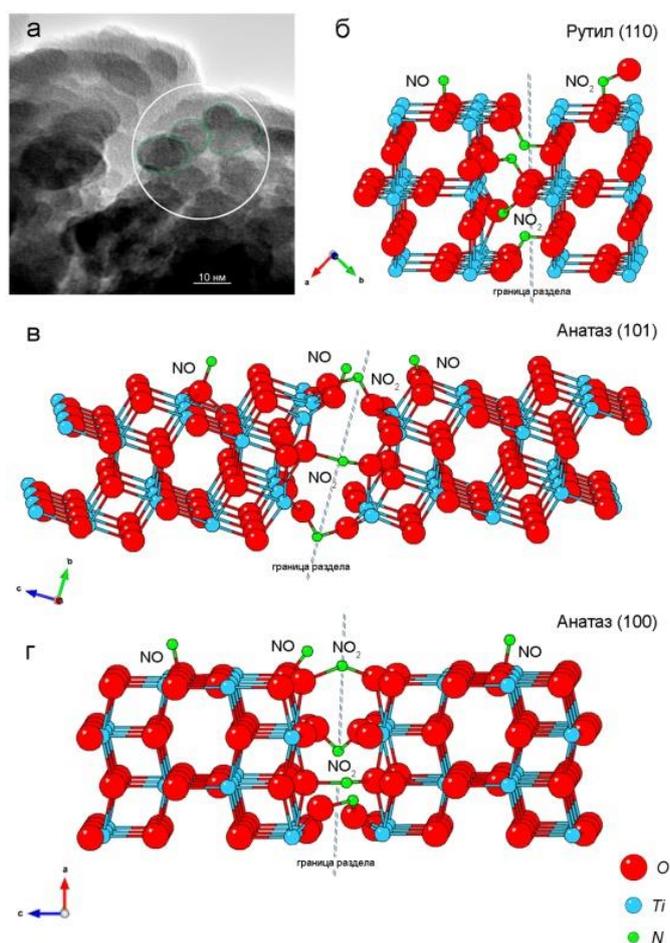


Рис. 13 – Модель формирования оксидных соединений азота на межкристаллитной границе (а): рутила (110) – б и анатаза (101) – в, (100) – г

После релаксации связывающих молекул наблюдается небольшое искажение кристаллической решётки, сопровождающееся боковым сдвигом атомов кислорода.

Смещение атомов  $Ti_{4C}$ ,  $Ti_{5C}$  и  $O_{2C}$ ,  $O_{3C}$ , формирующих поверхность, ограничивающую кристаллиты в результате присоединения атомов азота, приводит к изменению параметров кристаллической решётки (см. Таб.1).

Модель строения двойного электрического слоя (ДЭС) основана на модели Штерна (рис. 14), согласно которой, граница соприкасающихся фаз делится на две области: компактный слой, толщиной в несколько ангстрем от поверхности, и диффузную область [3].

Компактный слой включает в себя две заряженных плоскости: поверхность (нулевая плоскость) окси- или гидроксигрупп на поверхности, сформировавшихся в результате процессов протонации–депротонации, и головная часть диффузной области интерфейса – слой Гельмгольца (СГ) с толщиной  $\delta$ , равной диаметру гидратированных ионов, его составляющих. Противоions слоя Гель-

мгольца компенсируют отрицательный заряд поверхности плёнки, связанный как с конституентными ионами кислорода, так и с гомозарядом. Модель учитывает процесс гидратации поверхности и контр-ионов. Кроме того, все процессы происходят в электрическом поле гомозаряда электрета.

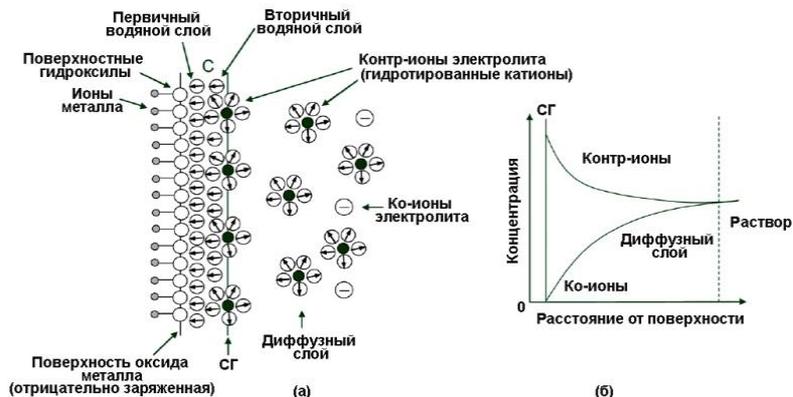


Рис. 14 – Модель формирования ДЭС на границе раздела поверхность N–TiO<sub>2</sub> плёнки–электролит (KCl)

Значение электрокинетического  $\zeta$ -потенциала зависит от числа неско-

мпенсированных на плоскости скольжения зарядов адсорбционного слоя. В случае перехода противоионов ДЭС в адсорбционный слой, возникнет полная компенсация заряда и  $\zeta$ -потенциал становится равен нулю. Такое состояние системы ( $\zeta = 0$ ) называют изоэлектрической точкой (ИЭТ).

Осаждённые плёнки обладают изоэлектрическими точками. Зависимость  $\zeta$ -потенциала поверхности, измеренного в растворе KCl (0,01 M), от значения pH приведена на рис. 15. Видно, что в кислой области, при значениях  $\text{pH} < 6,2$ , TiO<sub>2</sub> и N–TiO<sub>2</sub> плёнки имеют положительный  $\zeta$ -потенциал. Это связано с недостаточной концентрацией OH<sup>-</sup> в растворе, что приводит к избытку положительного заряда. При более высоких значениях pH (>6,2)  $\zeta$ -потенциал отрицателен. Это связано с недостатком H<sup>+</sup> в растворе, что приводит к избытку отрицательного заряда. Для всех исследуемых плёнок ИЭТ имеет место в области  $\text{pH} < 6,2$ . Это наблюдается при достаточном количестве OH<sup>-</sup> и H<sup>+</sup> для того, чтобы сбалансировать поверхностный заряд.

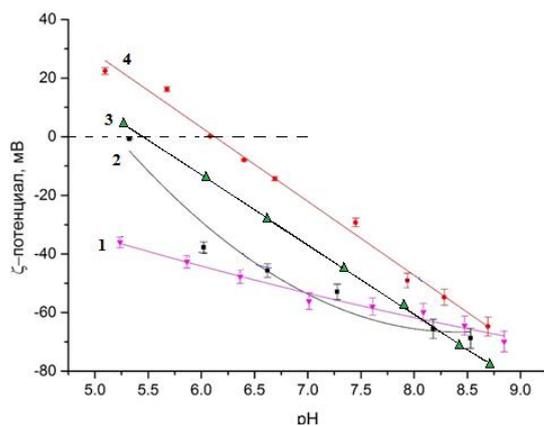


Рис. 15 – Дзета-потенциал N–TiO<sub>2</sub> плёнок: 1) сталь; 2) TiO<sub>2</sub> плёнка, ИЭТ при  $\text{pH}=5,25$ ; 3) N–TiO<sub>2</sub> плёнка,  $3\text{N}_2+\text{O}_2$ ,  $U_{\text{см}}=-100$  В, ИЭТ при  $\text{pH}=5,70$ ; 4) N–TiO<sub>2</sub> плёнка,  $\text{N}_2+\text{O}_2$ ,  $U_{\text{см}}=0$ , ИЭТ при  $\text{pH}=6,10$  (KCl)

Исследования агрегационной активности тромбоцитов *in vitro* показывают замедление образования агрегатов тромбоцитов при стимуляции процесса как аденозиндифосфатом, так и коллагеном. При этом корреляционный анализ по Спирмену (рис.16) показал сильную отрицательную связь амплитуды поверхностного электростатического потенциала изделий с числом тромбоцитов в жидкой фазе и тромбоцитом. Таким образом, благодаря своим электроотрицательным свойствам, N–TiO<sub>2</sub> плёнки препятствуют прилипанию тромбоцитов к твёрдой искусственной поверхности и, следовательно, образованию тромбов.

Исследования реакции биологических тканей *in vivo* показали формирование соединительнотканной капсулы вокруг имплантата. Суммарная толщина капсулы вокруг имплантата с плёнкой, осаждённой в 3N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере, (104 ±2) мкм, меньше, чем полученной в N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> атмосфере, (114 ±3) мкм. Различия статистически значимы, поскольку  $p < 0,05$ . Отсутствие местных воспалительных и системных реакций свидетельствует о высокой биосовместимости полученных тонкоплёночных покрытий.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Азотсодержащие N–TiO<sub>2</sub> плёнки, осаждённые методом реактивного магнетронного распыления, в своём составе содержат диоксид титана в форме анатаза и рутила вне зависимости от содержания азота в рабочей атмосфере. В плёнке стехиометрического TiO<sub>2</sub> доминирующей фазой является анатаз (70%). Увеличение содержания азота в рабочей атмосфере до 70% приводит: а) к росту доли рутила (до 72%) и уменьшению доли анатаза (до 13%) в составе плёнки; б) к уменьшению линейных размеров структурных элементов плёнки, кристаллитов TiO<sub>2</sub>, в среднем в 4 раза, и в) к формированию случайно ориентированной зёрненной структуры плёнки.

2. В структуре азотсодержащих N–TiO<sub>2</sub> плёнок, осаждённых в режиме отрицательного смещения ( $U_{см} = -100$  В), доминирует фаза рутила (до 85%) с ква-

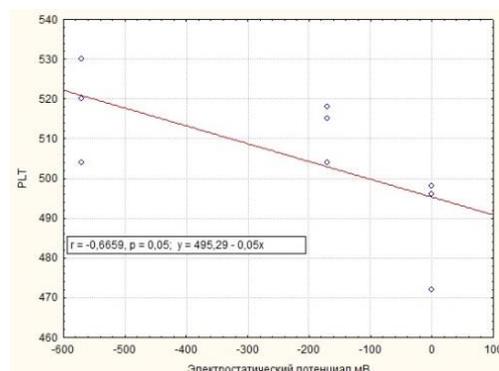


Рис. 16 – Зависимость числа тромбоцитов в жидкой фазе (плазме) от амплитуды отрицательного поверхностного потенциала оксидных плёнок.

зиоднородной мелкозёрненной структурой. Эффективность формирования оксидных соединений азота в виде монооксида и нитрита ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ) обусловлена как концентрацией азота в составе рабочей атмосферы, так и потенциалом смещения ( $-100 \text{ В}$ ) на подложке.

3. Азотсодержащие  $\text{N-TiO}_2$  плёнки, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, обладают высокими значениями нанотвёрдости (до  $26 \text{ ГПа}$ ), модуля Юнга (до  $231 \text{ ГПа}$ ), упругого восстановления (до  $70\%$ ) и высокой адгезионной прочностью (до  $376 \text{ МПа}$ ), определяющими их хорошие упругие свойства и трещиноустойчивость.

4. Введение азота в рабочую газовую атмосферу и подача отрицательного потенциала смещения ( $-100 \text{ В}$ ) повышает класс шероховатости поверхности  $\text{N-TiO}_2$  плёнок.

5. Азотсодержащие  $\text{N-TiO}_2$  плёнки обладают электретыми свойствами: поверхность несёт отрицательный электрический заряд, потенциал поверхности равен  $-(170-570) \text{ мВ}$ ; дзета ( $\zeta$ ) потенциал также отрицателен и равен  $-(20-50) \text{ мВ}$  при  $\text{pH}$  раствора в интервале  $(7-7,5)$ , что является фактором, определяющим высокую биосовместимость плёнок.

6. Предложена модифицированная модель структурных зон  $\text{N-TiO}_2$  плёнок в зависимости от состава рабочей атмосферы и отрицательного потенциала смещения. Введение примесного азота в оксидной форме в процессе осаждения в состав плёнки приводит к частичному исчезновению столбчатой микроструктуры и формированию хаотично ориентированных поверхностных зёрен  $\text{TiO}_2$  в структуре плёнки.

7. Предложена феноменологическая модель локализации оксидных соединений азота в процессе роста  $\text{N-TiO}_2$  плёнки на плоскостях анатаза и рутила, ограничивающих кристаллиты.  $2\text{D}$  слой оксидов азота участвует в формировании межкристаллитных границ и ограничивает эпитаксиальный рост кристаллитов  $\text{TiO}_2$  в структуре плёнки, обуславливая, тем самым, измельчение зёрненной структуры плёнки.

8. Построена физическая модель двойного электрического слоя (ДЭС) с учётом процессов гидратации поверхности и противоионов. Существенную роль в формировании ДЭС играет гомозаряд, сформированный в результате

инжекции электронов в плёнку при её росте в плазме магнетронного разряда. Определены изоэлектрические точки (ИЭТ) плёнки. Показано, что ИЭТ плёнок смещается в щелочную область с ростом содержания азота в плазме магнетронного разряда.

9. Тонкоплёночные N–TiO<sub>2</sub> покрытия обладают высокой гемо- и биосовместимостью, замедляют агрегацию тромбоцитов на поверхности и не вызывают воспалительных реакций биологических тканей.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*В рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК:*

1. **Пустовалова, А.А.** Структура и свойства покрытий на основе Ti–O–N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления / М.Е. Конищев, О.С. Кузьмин, А.А. Пустовалова, Н.С. Морозова, К.Е. Евдокимов, Р.А. Сурменев, В.Ф. Пичугин, М.К. Эппле // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 35–40.
2. **Пустовалова, А.А.** Электрокинетические свойства, растворение *in vitro*, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок титана для сердечно-сосудистых стентов / И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, А.А. Пустовалова, М.Е. Конищев, А.Н. Дзюман, М.К. Эппле, М. Ульбрихт, Э. Чичинская, В.С. Гулая, В.В. Вихарева // Бюллетень сибирской медицины. – 2015. – Т. 14. – №. 2. – С. 55–66.
3. **Пустовалова, А.А.** Растворение *in vitro*, структурные и электрокинетические характеристики оксинитридных покрытий титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления / В.Ф. Пичугин, А.А. Пустовалова, М.Е. Конищев, И.А. Хлусов, Н.М. Иванова, Ч. Сунь, С.С. Гутор // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 3. – С. 19–29.
4. **Пустовалова, А.А.** Определение концентрации и температуры электронов в плазме магнетронного разряда с помощью оптической спектроскопии и столкновительно-излучательной модели аргона / К.Е. Евдокимов, М.Е. Конищев, В.Ф. Пичугин, А.А. Пустовалова, Н.М. Иванова, Ч. Сунь // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 5. – С. 21–29.

*В зарубежных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science:*

1. **Pustovalova, A.** Titanium oxynitride thin films deposited by the reactive magnetron sputtering: Structure and physical-mechanical properties / N. Morozova, M. Konishchev, A. Pustovalova, Yu. Bykova, I. Grebneva, O. Kuzmin, V. Pichugin // 7th International Forum on Strategic Technology. – 2012. – С. 1–4.
2. **Pustovalova, A.A.** Structure and properties of Ti–O–N coatings produced by reactive magnetron sputtering / M.E. Konishchev, O.S. Kuzmin, A.A. Pustovalova, N.S. Morozova, K.E. Evdokimov, R.A. Surmenev, V.F. Pichugin, M.K. Epple // Russian Physics Journal. – 2014. – Т. 56. – №. 10. – С. 1144–1149
3. **Pustovalova, A.A.** Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation / A.A. Pustovalova, N.M. Ivanova // Key Engineering Materials. – 2016. – Т. 683. – С. 383–388.
4. **Pustovalova, A.A.** In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titanium-oxynitride coatings formed via reactive magnetron sputtering / V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, M.E. Konishchev, I.A. Khlusov, N.M. Ivanova, Z. Sun, S.S. Gutor // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – Т. 10. – №. 2. – С. 282–291.
5. **Pustovalova, A.A.** The study of titanium oxynitride coatings solubility deposited by reactive magnetron sputtering / L.A. Leonova, E.L. Boytsova, A.A. Pustovalova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Т. 135. – С. 1–6.
6. **Pustovalova, A.A.** Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering / A.A. Pustovalova, V.F. Pichugin, N.M. Ivanova, M. Bruns // Thin Solid Films. – 2017. – Т. 627. – С. 9–16.
7. **Pustovalova, A.A.** Determination of the electron density and electron temperature in a magnetron discharge plasma using optical spectroscopy and the collisional-radiative model of argon / K.E. Evdokimov, M.E. Konishchev, V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, N.M. Ivanova, Z. Sun // Russian Physics Journal. – 2017. – Т. 60. – №5. – С. 765–775.

### Список цитируемой литературы

1. Thornton, J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings / J.A. Thornton // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 1986. – Т. 4. – № 6. – С. 3059–3065.
2. Bourikas, K. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts / K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis // *Chem. Rev.* – 2014. – Т. 114. – № 19. – С. 9754–9823.
3. Cai, K. Surface functionalized titanium thin films: zeta-potential, protein adsorption and cell proliferation / K. Cai, M. Frant, J. Bossert, G. Hildebrand, K. Liefelth, K.D. Jandt // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* – 2006. – Т. 50, – № 1. – С. 1–8.