ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Конищев Максим Евгеньевич

РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Томск - 2025

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

Научный руководитель:	Евдокимов Кирилл Евгеньевич			
	кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО НИ ТПУ, доцент			
Официальные оппоненты:	Мейснер Людмила Леонидовна			
	доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ИФПМ СО РАН			
	Курзина Ирина Александровна			

доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии, химический факультет ТГУ

Защита состоится «4» июня 2025 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2a, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научнотехнической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» ____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.03, доктор технических наук

de-

С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования: Модификация поверхности изделий с помощью различных покрытий широко применяется в промышленности, медицине и в других областях человеческой деятельности. В зависимости от назначения, к покрытиям могут предъявляться требования по механическим, биологическим, оптическим и другим свойствам. Так, например, покрытия для металлорежущего инструмента должны обладать высокой твердостью, пленки оптического назначения – определенной величиной показателя преломления, а медицинские имплантаты необходимо защищать биосовместимым или биоактивным материалом. Такими биологическими, а также и другими свойствами, в том числе фотокаталитической активностью, обладают пленки из нитридов, оксидов и оксинитридов титана.

Среди способов нанесения таких покрытий выделяется метод реактивного магнетронного напыления, который позволяет наносить тонкие плотные пленки, обладающие стабильным химическим и фазовым составами. С помощью реализации различных режимов и параметров осаждения, включающих мощность разряда, состав газовой атмосферы и другие, можно регулировать в широких пределах структуру и свойства покрытий. Реактивное магнетронное напыление является сложным, комплексным процессом с нелинейной связью между параметрами. Небольшие вариации одних параметров этого процесса могут приводить к существенным изменениям других. В частности, может проявляться гистерезис в зависимости парциального давления или напряжения разряда от расхода реактивного газа. На графике эту функцию можно представить в виде двух частично несовпадающих ветвей. Для получения стабильного состава и качества покрытия необходимо избегать область гистерезиса или использовать системы с обратной связью, компенсирующие случайные флуктуации параметров. Режимы для реактивного напыления вне области гистерезиса обычно подбираются экспериментально. Объем такой работы можно сократить, если воспользоваться моделированием процессов распыления и осаждения.

Структуру и свойства покрытия можно также модифицировать ионной бомбардировкой. В случае магнетронного нанесения покрытия для этого достаточно подать на подложку отрицательное относительно плазмы напряжение смещения. Результирующий поток ионов в сторону поверхности образца будет зависеть как от напряжения смещения, так и от характеристик плазмы, таких как концентрация и температура носителей заряда. Для

оценки напряжения смещения необходимо знать эти характеристики, которые можно определить, например, с помощью зонда Ленгмюра и оптической спектроскопии.

В целом, применение моделирования процесса реактивного магнетронного напыления и диагностики плазмы может заметно сократить объем экспериментальной работы для получения требуемых покрытий.

Степень разработанности темы исследования. Тонкие пленки из азотсодержащих оксидов и оксинитридов титана активно исследуются вследствие широкого спектра применения подобных покрытий. Так, фотокаталитические свойства подобных пленок изучались, например, в работах М. Mrowetz, К. Prabakar и М.-S. Wong. Селективные оптические свойства таких покрытий являлись предметом исследований С. Nunes и М. Lazarov с соавторами. Кроме того, пленки из оксинитридоав титана используются в качестве биосовместимых покрытий коронарных стентов, выпускаемых, например, фирмой Hexacath.

Реактивное магнетронное напыление изучается и используется практически на протяжении десятилетий. Существует большое количество публикаций, посвященное этой тематике. Можно выделить работы А.И. Кузьмичева, W.D. Sproul, S. Maniv, E. Kusano, B.П. Кривобокова. Нелинейные эффекты и гистерезис при реактивном магнетронном напылении изучались в работах S. Berg и T. Nyberg. Им же принадлежит одна из первых моделей процесса. На данный момент явление гистерезиса активно изучается в научных группах В.И. Шаповалова и D. Depla, где разработаны наиболее развитые модели реактивного магнетронного напыления.

Диагностика плазмы – достаточно развитая область научных и практических знаний. Среди методов определения параметров плазмы зонд Ленгмюра является одним из наиболее часто используемых. Некоторые его разновидности и аспекты применения исследованы, например, в работах F. Chen, E.W. Peterson, L. Talbot, Brockhaus A. Оптическая спектроскопия также широко используется для изучения свойств плазмы и в отличие от зонда Ленгмюра не вносит возмущений в объект исследования. Способы определения температуры и концентрации носителей заряда с помощью соотношения интенсивности спектральных линий изучались в том числе в публикациях V. M. Donelly, J.B. Boffard, C.C. Lin, X.-M. Zhu.

В то же время, несмотря на обширный спектр работ по тематике, сложность явлений, протекающих при реактивном магнетронном напылении не позволяет однозначно связать параметры работы вакуумной магнетронной установки и характеристики и свойства

получаемого покрытия. Установлению подобной зависимости с помощью эксперимента, моделирования и диагностики плазмы посвящена данная работа.

Целью настоящей работы определение условий являлось осаждения азотсодержащих покрытий из оксидов титана со стабильными составом и свойствами методом импульсного реактивного магнетронного напыления и установление взаимосвязи режимами осаждения и структурными, физическими биологическими между И характеристиками получаемых пленок.

Для достижения вышеуказанной цели были сформулированы задачи.

1. Экспериментально и теоретически исследовать работу установки при изменении параметров импульсного реактивного магнетронного напыления в широких пределах. Определить режимы, при которых осаждение пленок из соединений титана с кислородом и азотом происходит вне области гистерезиса для обеспечения устойчивого качества покрытий.

2. Разработать методику определения параметров плазмы при импульсном магнетронном разряде, изучить с ее помощью работу установки магнетронного напыления в различных режимах и выработать критерии выбора напряжения смещения, подаваемого на подложку образца и обеспечивающего бомбардировку покрытия ионами плазмы.

3. Выбрать на основании исследований гистерезиса и диагностики плазмы параметры реактивного магнетронного напыления азотсодержащих пленок из оксидов титана, провести осаждение покрытий и изучить связь между режимами нанесения, структурой, элементным и фазовым составами пленок.

4. Провести исследование физических и биологических свойств полученных покрытий. Показать возможность их применения в том числе в качестве материалов медицинского назначения.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Разработана методика определения концентрации и температуры носителей заряда плазмы, основанная на оптической спектроскопии и столкновительно-излучательной модели плазмы аргона. Модель описывает кинетику основного и возбужденных состояний атома Ar и учитывает следующие процессы: возбуждение и дезактивацию состояний атома электронным ударом; радиационный распад возбужденных состояний; самопоглощение излучения; ионизацию возбужденных состояний электронным ударом, тушение метастабильных состояний вследствие столкновений со стенками камеры. Методика

позволяет выполнить диагностику в процессе работы установки без внесения возмущений в магнетронный разряд.

2. Показано смещение области гистерезиса реактивного магнетронного напыления оксидов и нитридов титана в сторону большего расхода реактивного газа, первоначальный рост, достижение максимума и последующее уменьшение ширины этой области, а также повышение скорости роста покрытия в реактивном режиме на 5% для нитрида и на 2% для оксида при увеличении давления рабочего газа от 0,05 до 0,6 Па.

3. Установлено, что при магнетронном напылении азотосодержащих оксидов титана измельчение зёренной структуры пленок происходит не только при наличии отрицательного смещения на подложке, но и при увеличении объемного расхода азота по отношению к кислороду. При этом также изменяется краевой угол смачивания и содержание азота в покрытиях.

Теоретическая значимость работы. В рамках исследования реактивного магнетронного напыления методом компьютерного моделирования выявлена нелинейная зависимость между шириной области гистерезиса процесса и давлением рабочего газа.

Установлена связь между составом газовой атмосферы, напряжением смещения на подложке при реактивном магнетронном нанесении азотсодержащих покрытий из оксидов титана и размерами кристаллитов и зёрен покрытия, а также элементным, фазовым составом, поверхностными и оптическими свойствами полученных пленок.

Практическая значимость работы. Полученные закономерности при исследовании свойств гистерезиса и алгоритм выбора напряжения смещения на подложке могут быть использованы для оптимизации режимов работы установок реактивного магнетронного напыления оксидов, нитридов и оксинитридов титана. Предложенная в работе методика определения характеристик плазмы применима для широкого класса разрядов при низких давлениях в атмосфере, содержащей аргон. Пленки, полученные в рамках исследования, можно использовать в качестве биосовместимых и биоактивных покрытий на медицинские имплантаты. Результаты работы также можно применять для создания учебно-методических материалов для использования в учебных курсах, связанных с изучением плазменной техники и технологии.

Методология и методы исследования. В работе использовались следующие методы и оборудование для исследования параметров плазмы и физико-химических свойств получаемых покрытий: компьютерное моделирование, зонд Ленгмюра, оптическая эмиссионная спектрометрия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, рентгеновская

дифрактрометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и методы исследования механических характеристик.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Установлена взаимосвязь между плотностью мощности магнетронного разряда, давлением рабочего газа и минимальным расходом реактивного газа, позволяющим получать покрытия из оксидов и нитридов титана со стабильными характеристиками. Отношение минимального расхода к плотности мощности близко к степенной функции давления рабочего газа с показателем 0,24 для кислорода и 0,18 для азота.

2. Разработан алгоритм определения напряжения смещения на подложке при магнетронном напылении пленок из оксидов и оксинитридов титана, позволяющий получать квазиаморфизованные покрытия без значительного снижения скорости осаждения.

3. Изменение соотношения объемных расходов кислорода и азота в интервале от 1/1 до 1/3 при плотности мощности 4,2 Вт/см² в процессе магнетронного напыления соединений титана, а также наличие отрицательного смещения 100 В на подложке, приводит к измельчению зёренной структуры и росту краевого угла смачивания покрытий. Пленки, осажденные в данных условиях, содержат азот в замещающей и междоузельной формах, содержание азота увеличивается при наличии отрицательного смещения.

Достоверность результатов работы определяется корректностью поставленных задач, использованием современных и эффективных методов исследований, большим числом экспериментов и объемом численного моделирования процессов.

Апробация работы. Результаты данной работы были представлены на различных конференциях и школах-семинарах, что подтверждает их научную значимость и актуальность: 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Франция, Париж, 2013); Международной конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Россия, г. Томск 2014, 2015, 2019, 2023 года), IV международной научно-практической конференции "Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине материалы" (Россия, Томск, 2016); Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016) International Congress (Россия, Томск, 2016); 13 Международная конференция "Пленки и покрытия - 2017" (Россия, Санкт-Петербург, 2017); 14th International Conference, Gas Discharge Plasmas and Their Applications (Россия, Томск, 2019); 14 Международная конференция "Пленки и покрытия - 2019" (Россия, Санкт-Петербург, 2019); 16th CMM International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Россия, Томск, 2022); 3rd Biennial conference biomaterials and novel technologies for healthcare (Италия, Рим 2022); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Россия, Томск, 2024).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных публикациях, включая 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК России, из которых 10 также индексируются в базах данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора Автор принимал участие в планировании диссертационного исследования, постановке целей и задач, выборе методов их решения. Также он участвовал в исследованиях свойств плазмы импульсного магнетронного разряда оптическими и зондовыми методами, гистерезиса реактивного магнетронного напыления, сформировал оксидные и оксинитридные покрытия на поверхности стальных подложек, участвовал в анализе и интерпретации результатов их исследования, написании научных статей. Совместно с научным руководителем автор принимал участие в формулировании тезисов и выводов диссертационной работы.

Работа выполнена в рамках научных проектов:

 1) РФФИ грант №26 16-32-00239\16 мол_а "Разработка и исследование азотосодержащих покрытий диоксида титана для медицинского применения" (2016–2017 гг. 900 тысяч рублей).

2) РФФИ грант №20-53-76012 "Разработка гибридных покрытий коронарных стентов для лечения атеросклероза и предотвращения рестеноза" (2020–2023 гг. 11млн. рублей).

3) Проект «Наука» FSWW-2023-0007 "Разработка фундаментальных основ создания материалов, изделий, средств доставки, устройств контроля и визуализации для персонифицированной медицины и онкологии" (2023–2025 гг.)

Структура и объём диссертационной работы. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов по соответствующим главам, общих выводов и списка использованных источников, состоящего из 164 работ. Общий объем диссертации составляет 179 страниц машинописного текста, включая 56 рисунков и 15 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 теоретические и экспериментальные данные о структурных характеристиках и свойствах

диоксида, нитрида и оксинитрида титана, применении плёнок на основе TiO₂ в качестве биомедицинских покрытий, представлен краткий обзор способов нанесения тонких TiO₂ плёнок. Рассмотрены физические принципы и особенности метода реактивного магнетронного распыления. Описаны методы диагностики плазмы магнетронного разряда. Рассмотрены теоретические модели реактивного магнетронного напыления.

Во второй главе представлено описание экспериментальных установок "УВН-200МИ" и "ТиОН-2М", их технические и конструктивные характеристики, выбор материала подложек и их обработка для дальнейшего нанесения покрытий на них. Основные параметры напыления представлены в таблице 1.

Таблица 1– Параметры напыления покрытий с помощью установок УВН-200МИ и ТИОН-2М

Параметр	Обозначение	УВН-200МИ	ТИО	H-2M
	режима		Этап 1	Этап 2
Плотность мощности, Bт/см ²		3,18	1,63	2,45
Частота сигнала, кГц		20	4	0
Коэффициент заполнения		85%	85%	
Время напыления, мин		90	60	30
Рабочее давление в камере, Па		0,1	0	,2
Расход, мл/мин				
реактивных газов $Q(0_2) + Q(N_2)$				
при их соотношении				
$Q(0_2) / Q(N_2) = 1/0$	0/N = 1/0	5,5	:	5
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$	0/N = 1/1	6,5	6	,5
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/2$	0/N = 1/2	7	,	7
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/3$	0/N = 1/3	7	7	,5
рабочего газа Q(Ar)				
при напряжении смещения				
$U_b = 0$ B		0	4	,2
$U_b = -100 \text{ B}$		2,4	4	,2

Для определения влияния азота на структуру, свойства, элементный и фазовый состав оксинитридных покрытий титана, были выбраны режимы с различным соотношением расходов реактивных газов $Q(O_2) / Q(N_2)$. Для контроля был выбран режим без подачи азота $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/0$. Также использовался режим с одинаковым расходом газов $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$ и режим с избытком азота $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/3$.

Величина суммарного расхода реактивного газа устанавливалась такой, чтобы обеспечивалась стабильность процесса и необходимые свойства покрытий. Натекание

рабочего газа имело фиксированное значение на установке ТиОН-2М. Некоторым режимам напыления задавалось отрицательное смещение для анализа влияния на структуру покрытий.

B третьей исследован характерный для реактивного магнетронного главе напыления (РМН) процесс гистерезиса, который проявляется в том, что режимы работы установки определяются предысторией состояния системы. Выделяют три основных режима: металлический, реактивный и переходный. При малых расходах реактивного газа система находится в металлическом режиме. При этом режиме скорость распыления мишени превышает скорость химической реакции, стенки камеры и образцы покрываются распыленным материалом. При больших значениях расхода реактивного газа скорость образования соединения на мишени превышает скорость его удаления за счет распыления, на поверхности мишени формируется "отравленный слой" — слой соединения, который снижает коэффициент распыления, что приводит к переходу в реактивный режим. В результате уменьшения содержания атомов мишени в потоке распыляемых частиц, вся внутренняя область камеры покрывается слоем соединения. В переходном режиме, система может находиться, как в металлическом, так и в реактивном состоянии. В этом режиме может происходить самопроизвольный переход из одного состояния в другое при неизменных номинальных параметрах работы установки. В зависимости от направления перехода (металл-оксид или оксид-металл), скорость распыления может, как увеличиваться, так и уменьшаться. При этом формируемая пленка обладает неоднородной структурой и составом.

Теоретическая часть исследования базируется на модели RSD2013 и соответствующей компьютерной программе. Эта модель является одной из наиболее комплексных среди прочих моделей РМН. Экспериментальные исследования проводились на установке УВН-200МИ с использованием встроенных в неё датчиков давления и расхода газов. Часть параметров, используемых при моделировании РМН, были определены исходя из технических характеристик установки — скорости откачки насоса и размеров мишени. Другие параметры задавались в зависимости от выбранного режима напыления — скорости натекания газов, плотности мощности разряда. Некоторые параметры модели рассчитывались с помощью программ SRIM и SIMTRA. Часть параметров, таких как коэффициенты прилипания, варьировалась с целью минимизации расхождения между экспериментальными данными и расчетными результатами.

С помощью программы RSD2013 были проведены расчеты значений давления и скорости натекания реактивного газа, которые сравнивались с экспериментальными для

случаев $Ar+O_2$ и $Ar+N_2$. Метод координатного спуска позволил подобрать такие значения параметров, при которых средний квадрат отклонения точек теоретических и экспериментальных кривых остаточного давления от расхода реактивного газа $Ar+O_2$ и $Ar+N_2$ был минимален. На рисунке 1 представлено сравнение результатов моделирования с экспериментом. Основные параметры модели, наиболее соответствующие эксперименту, представлены в таблице 2.



Рисунок 1 – Сравнение экспериментальных зависимостей парциального давления p_r от расхода Q_0 реактивного газа с результатами расчетов по RSD2013 при оптимальных значениях параметров (см. таблицу 2): а) Ar+O₂, б) Ar+N₂. Точки соответствуют эксперименту, а кривая – расчету

Таблица	2	– Параметры	модели	RSD2013,	наиболее	соответствующие	эксперименту	ПО
исследов	ани	ію гистерезиса	в устано	овке УВН-2	00МИ			

Параметр	Рабочая смесь		
	Ar+O ₂	Ar+N ₂	
Давление аргона, Па	0,0475		
Температура, К	37	70	
Сила ионного тока, А	2,	84	
Производительность вакуумного насоса, л/с	12	20	
Молярная масса металла, г/моль	47,867		
Плотность металла, г/см ³	4,54		
Молярная масса реактивного газа, г/моль	32	28	
Стехиометрический коэффициент <i>z</i>	2	1	
Коэффициент прилипания для мишени α _t	0,8	0,3	
Коэффициент прилипания для подложки α _s	0,18	0,3	
Коэффициент скорости химической реакции, см ³ /с	$7 \cdot 10^{-23}$	$5 \cdot 10^{-23}$	
Коэффициент распыления металла <i>Ү</i> _т	0,35	0,35	
Коэффициент распыления соединения Ус	0,05	0,088	

Продолжение таблицы 2 Рабочая смесь Параметр Ar+O₂ Ar+N₂ Параметры имплантации ионов реактивного газа Средний пробег, нм 1,2 1,3 Среднеквадратичное отклонение пробега, нм 0,7 0,7 Вероятность имплантации адсорбированных атомов 0,28 0,17 ударом налетающего иона

На данных графиках наблюдаются три основных режима работы установки: металлический, реактивный и переходный. При расходе реактивного газа ниже значения во второй критической точке (КТ2) парциальное давление реактивного газа близко к нулю, что соответствует металлическому режиму. При расходах реактивного газа более значения в первой критической точке (КТ1) режим реактивный, поскольку парциальное давление резко изменяется и начинает линейно возрастать. Между критическими точками лежит область гистерезиса. Ширина области гистерезиса ΔQ_{hyst} характеризовалась разницей расходов кислорода или азота в этих критических точках в зависимости от давления рабочего газа. На рисунке 2 представлены зависимость ΔQ_{hyst} от давления рабочего газа и сравнение значений скорости напыления в оксидном режиме в атмосфере кислорода расчетным и экспериментальным способами.



Рисунок 2 – Зависимости от давления рабочего газа (Ar) и типа реактивного газа для ширины области гистерезиса ΔQ_{hyst} (a) и скорость роста покрытия в реактивном режиме Ar + O_2 в зависимости от плотности мощности разряда (б)

Отметим, что ΔQ_{hyst} в атмосфере азота заметно меньше, чем в случае кислорода (см. рисунок 2a) Для обоих реактивных газов, с ростом давления аргона ΔQ_{hyst} убывает. При этом идет уменьшение суммарной доли отравленной поверхности мишени, происходит

увеличение потока распылённых атомов и потребление реактивного газа на образование покрытия. При малых значениях рабочего газа расход реактивного газа растет значительно сильнее и имеет характерный пик, при больших значениях давления аргона ширина области гистерезиса убывает с ростом давления аргона. Такая нелинейная зависимость может быть обусловлена ионной имплантацией и образованием соединений в приповерхностном слое.

Модель была верифицирована с помощью сравнения расчетной и экспериментальной скорости роста покрытия. Как видно из рисунка 26, результаты, полученные обоими методами, демонстрируют близкое согласие, с учётом погрешности. Это позволяет использовать модель для выбора режима и прогнозирования получаемых результатов.

Существует ряд способов обеспечения работы установок РМН в переходной области, однако УВН-200МИ не обладает такими системами обратной связи, поэтому для устойчивости процесса РМН необходимо избегать области гистерезиса. Следовательно, нужно определить минимальную величину скорости натекания реактивного газа $Q_{\text{мин}}$, соответствующей КТ1, для того, чтобы система находилась в реактивном режиме. Для оценки вида функции, связывающей $Q_{\text{мин}}$, плотность мощности w и давление рабочего газа p_i , была построена зависимость $\ln(Q_{\text{мин}}/w)$ от $\ln(p_i)$. Уравнения соответствующих прямых, коэффициенты которых вычислены методом линейной регрессии, представлены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Логарифм отношения минимального расчетного расхода реактивного газа $Q_{\rm MUH}$ к плотности мощности разряда W в зависимости от логарифма давления рабочего газа p_i . Тип газовой смеси: а) Ar+O₂, б) Ar+N₂

Представленные зависимости $Q_{\text{мин}}$ от *w* близки к линейным, как для случая Ar + O_2 , так и для Ar + N_2 . Линейная зависимость логарифма одной величины от логарифма другой

величины приводит к степенной связи между этими величинами с показателем 0,24 для O_2 и 0,18 для N_2 . Кроме того, точки, соответствующие одному значению плотности мощности находятся недалеко друг от друга, что свидетельствует о том, что величина $Q_{\rm мин}$ необходимая для перехода системы из металлического режима в реактивный от *w* близка к линейной, что является следствием прямой связи плотности мощности и плотности потока ионов в сторону катода.

В четвертой главе приведены результаты исследований плазмы реактивного магнетронного разряда, в зависимости от мощности разряда и расходов газов. Плазма является ключевым элементом реактивного магнетронного напыления. Тем не менее, в обычных условиях ее характеристики влияют на рост покрытия лишь опосредовано. Ситуация меняется, если для изменения свойств покрытия к образцу прикладывают напряжение смещения. При этом значительно увеличивается ионный ток и растет энергия ионов, бомбардирующих покрытие, которые уже напрямую зависят от параметров носителей заряда и потенциала плазмы.

Одним из способов анализа плазмы являлся зондовый метод, с помощью него были получены данные о концентрации носителей заряда и температуре электронов. В качестве зонда Ленгмюра использовалась двойная цилиндрическая вольфрамовая нить длиной 32,5 мм диаметром 0,05 мм каждая, расстояние между нитями составляло 3 мм. Для питания зонда использовался генератор импульсных пилообразных напряжений SG-50-0.1.

Для определения температуры и концентрации электронов в плазме разряда при реактивном магнетронном напылении была разработана столкновительно-излучательная модель (СИМ). Она описывает кинетику основного и 40 возбужденных состояний атома Ar, оптимизирована для описания магнетронного разряда при низких давлениях порядка 0,1 Па и использует современные данные о сечениях возбуждения атома Ar электронным ударом. С помощью модели можно оценить температуру и концентрацию атомов аргона в возбуждённых состояниях путём сравнения экспериментальных и расчетных значений интенсивности линий излучения атомов. Данный метод позволяет определять характеристики плазмы без внесения возмущения в область разряда плазмы.

С помощью установки УВН-200МИ зондовым и оптическим методами определены значения температуры электронов T_e и концентрации носителей зарядов. Эксперимент проходил при постоянном расходе аргона 2,41 мл/мин и четырёх значениях мощности: 300, 500, 800 и 1000 Вт (что соответствовало плотности мощности 0,95, 1,59, 2,54 и 3,18 Вт/см²). Результаты представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 – Зависимости концентрации носителей заряда (а) и температуры электронов (б) от плотности мощности магнетронного разряда в аргоне, определённых оптическим (ОЭС) и зондовым методами (Зонд)

Сравнительный анализ температуры и концентрации носителей заряда, определенных оптическим и зондовым методами, показал хорошее согласие значений с учетом погрешности. Отличие температуры для обоих методов статистически незначимо. Концентрация носителей, определенная двумя методами, значимо отличается только при мощности плотность мощности 0,95 Вт/см². Наличие разности потенциалов между подложкой и плазмой может приводить к изменению кристалличности покрытия вследствие бомбардировки ионами. Энергия бомбардирующих ионов определяется разностью потенциалов между плазмой и подложкой, а поток ионов – концентрацией и температурой носителей заряда плазмы в окрестности образца. Изменение напряжения влияет в основном на энергию ионов, бомбардирующих поверхность образца. Увеличение этого напряжения приводит с одной стороны к увеличению энергии ионов и к большему изменению структуры покрытия, а с другой – к большей скорости распыления и к меньшей скорости роста покрытия по сравнению с напылением при заземленной подложке.

На основании полученных ранее значений концентрации носителей заряда и температуры электронов, был проведен расчет скорости распыления покрытия в атмосфере

кислорода при разных условиях работы установки. График отношения данной скорости распыления к скорости осаждения от напряжения смещения приведен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Зависимость отношения скорости распыления покрытия ионами R_{sp} к скорости осаждения R_{dep} от величины напряжения смещения $|U_b|$ на подложке

Значительное увеличение смещения привести может к негативным последствиям. Если скорость распыления будет значительно превышать скорость напыления, то можно получить частично не покрытый пленкой образец. Так, из рисунка 5 видно, что при значении модуля напряжения смещения более 145 В скорость распыления превышает скорость напыления, т.е. рост покрытия прекращается. Разумным выбором $U_{h} = -100 \text{ B},$ при является котором отношение скорости распыления к скорости осаждения составляет значение около 1/3.

При напылении с подачей смещения главной целью является получение аморфизированного покрытия. Ионы аргона более эффективно генерируют дефекты кристаллической решетки по сравнению с ионами O_2^+ и N_2^+ , поэтому в тех случаях, когда необходимо производить структурные изменения покрытий, нужно использовать аргон в режимах с отрицательным смещением.

В пятой главе приведены результаты исследований структуры и свойств азотосодержащих покрытий из оксидов титана, полученных методом РМН, с помощью оптической эллипсометрии, растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, рентгенофазового анализа. Кроме того, рассмотрены результаты смачиваемости и поверхностной энергий покрытий, а также биологических исследований in vitro, которые необходимы для изучения возможности медицинского применения имплантатов с исследуемыми покрытиями.

На рисунке 6 представлены дифрактограммы покрытий из оксинитридов титана с различным соотношением кислорода к азоту, для заземленной подложки и при

отрицательном смещении $U_b = -100$ В. Покрытия были получены на установке ТиOH-2М при режимах напыления, описанных в главе 2.



Рисунок 6 – Дифрактограммы пленок ТИОН-2М, осажденных из плазмы без смещения (а) и со смещением (б)

Наличие отрицательного смещения на подложке приводит к уменьшению кристалличности пленок и фазовому переходу от анатаза к рутилу. Отметим, что слабый пик рутила наблюдается только на рентгенограммах пленок O/N = 1/1 и O/N = 1/2, а в случае пленки O/N = 1/3 характерные для оксида титана пики отсутствуют. В режиме со смещением на подложке получить информацию о размере кристаллитов было сложно, так как аппроксимация пиков была затруднительна. На рисунке 7 представлены спектры комбинационного рассеяния покрытий, полученные при тех же режимах напыления.



Рисунок 7 – Спектры комбинационного рассеяния пленок, полученных на установке ТИОН-2М при заземленной подложке (а) и при поданном на подложку отрицательном смещении -100 В (б)

В спектрах комбинационного рассеяния для пленок, осажденных при заземленной подложке, можно видеть типичные моды анатаза: 145 см⁻¹ (E_g), 197 см⁻¹ (E_g), 393 см⁻¹ (B_{1g}), 515 см⁻¹ (A₁g), 515 см⁻¹ (B_{1g}) и 635 см⁻¹ (E_g). Добавление азота в случае пленки O/N = 1/3 приводит к возникновению моды 612 см⁻¹ (A_{1g}), характерной для природного рутила (442, 610 см⁻¹), что свидетельствует о фазовом переходе от анатаза к рутилу. В спектрах для пленок, осажденных с отрицательным смещением на подложке, присутствуют только моды, характерные для рутила, полученные значения составили: 444 см⁻¹ (E_g), 615 см⁻¹ (A_{1g}). Сдвиг пиков относительно значений, соответствующих природным модификациям TiO₂, может свидетельствовать о возникновении напряжений и дефектов в структуре покрытия вследствие особенностей формирования методом РМН. Кроме того, деформацию связей в кристаллической структуре может вызывать наличие азота в междоузельной или замещающей форме.

Отметим, что в случае заземленной подложки в пленках присутствуют фазы анатаза и рутила с разными долями, в зависимости от соотношения O_2/N_2 , но отсутствуют пики нитрида титана. При этом можно полагать, что в пленках существуют кристаллиты TiO_2 в виде анатаза и рутила, которые помещаются в азотосодержащей матрице. В случае напыления со смещением были получены аморфные пленки. Влияние смещения также отражается на СЭМ изображениях (рисунок 8).



Рисунок 8 – СЭМ изображения TiON пленок ТИОН-2М, осажденных из плазмы без смещения (сверху), и со смещением (снизу)

Анализ покрытий, полученных при различных соотношениях азота к кислороду, показал, что структура покрытий, сформированных при заземлённой подложке, состоит из зёрен сферической формы с чётко выраженными границами. Увеличение доли азота приводит к уменьшению размера зёрен. Наличие отрицательного смещения приводит к образованию более гладкой поверхности без ярко выраженной структуры.

Таким образом, согласно структурному анализу покрытий, отрицательное смещение способствует образованию субкристаллических зёрен с неярко выраженными границами, имеющих квазиаморфную природу. Химический состав пленок изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты показаны на рисунке 9.



Рисунок 9 – РФЭС-спектры основного уровня N 1s пленок TiON, осажденных при заземленной подложке (а) и при отрицательном смещении (б)

Добавление азота в реактивную атмосферу приводит к появлению замещающих атомов азота в структуре пленок. Покрытия, осажденные без напряжения смещения на подложке, показывают меньшую интенсивность пика N 1s при 397 и 401 эВ по сравнению с покрытиями, полученными со смещением. Замещающий азот появляется только после занятия всех междуузельных позиций. В тоже время, при низкой концентрации примеси предпочтительным является замещающий азот, тогда как при более высоком содержании может возникнуть больше кислородных вакансий вместе с замещающим и междуузельным азотом.

Контактный угол покрытий полученных на установке ТИОН-2М был измерен методом сидячей капли, для расчета поверхностной энергии использовались данные контактного угла смачивания по трем жидкостям (деионизованная вода, глицерин, формамид). Результаты приведены в Таблице 3.

$Q(0_2)$	Un.B	$\theta_{\rm B}, {}^{\rm o}$	θ_{Γ} , °	θ _φ , °	σ,	$\sigma^{\rm D}$,	σ^{P} ,
$Q(N_2)$	- 0, -	вода	глицерин	формамид	мДж/м²	мДж/м²	мДж/м²
1/1	0	82,3±1,1	71,3±0,81	52,9±1,5	29,36±0,6	19,9±0,4	9,4±0,2
1/2	0	85,0±1,2	$70,9\pm 2,9$	57,0±1,1	68,58±1,5	68,5±1,4	$0,08{\pm}0,04$
1/3	0	95,2±2,7	81,2±1,6	67,1±0,7	25,92±1,11	$13,8\pm0,6$	$12,1\pm0,5$
1/1	-100	92,2±0,5	81,6±2,3	$71,0\pm1,1$	42,1±0,9	41,6±0,9	$0,52{\pm}0,07$
1/2	-100	90,6±1,5	78,8±1,4	65,7±1,3	$27,8\pm0,8$	22,6±0,6	$5,2\pm0,2$
1/3	-100	96,3±1,8	87,9±0,5	$76,6\pm0,9$	$18,5\pm0,4$	$6,4{\pm}0,2$	$12,2\pm0,3$

Таблица 3 – Основные характеристики смачиваемости TiON покрытий полученных на установке ТИОН-2М, полученных при различных составах газовой смеси и разных величинах напряжения смещения

Отметим, что краевой угол смачивания для покрытий, осажденных в режимах со смещением на подложке, больше на 1-12° по сравнению с покрытиями, нанесенными при тех же соотношениях расходов газов, но без смещения. Пленки TiON, осажденные в режиме заземленной подложки, являются гидрофобными ($\theta_{\rm B} > 90^{\circ}$). При увеличении относительного расхода азота наблюдается рост угла смачивания, как при заземленной подложке, так и при наличии на ней отрицательного смещения, за исключением одного значения при режиме O/N = 1/2 (U_b = -100B).

Для изучения биологической совместимости пленок из оксинитридов титана проводились исследования in vitro. Покрытия растворялись в условиях, имитирующих область асептического воспаления, возникающего после имплантации и сопровождающегося застоем биологических жидкостей в окружающих тканях. Образцы выдерживали в жидкости, имитирующей состав неорганической части плазмы крови человека (simulated body fluid, SBF) в течение пяти недель. Полученные данные обрабатывались методами математической статистики. Данные по растворению представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Концентрация ионов железа в растворителе SBF и изменение массы образцов после пяти недель растворения.

Образец	$Q(0_2)$	Недели эксперимента				
	$\overline{O(N_2)}$	1 3 5		5		
	U (2)	Концент	рация железа в	SBF, мг/л	Δm, г	
SBF (контроль)			$0,5 \pm 0,2$			
Сталь (подложка)		$1,13 \pm 0,10$	$2,4{\pm}0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,02$	
TiON	1/0	$1,\!14 \pm 0,\!10$	$0,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$	$0,\!10 \pm 0,\!02$	
TiON	1/1	$1,5 \pm 0,2$	$0,\!9 \pm 0,\!2$	$2,3 \pm 0,4$	$0,\!04 \pm 0,\!01$	
TiON	1/3	$0,\!6 \pm 0,\!2$	$1,9 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,5$	$0,02 \pm 0,01$	

Покрытия на основе 0/N = 1/0 и 0/N = 1/1 статистически значимо снижают уровень коррозии металла к третьей неделе растворения. Это означает, что эти покрытия уменьшают выход ионов железа в раствор. Осажденные покрытия на нержавеющей стали существенно снижают скорость коррозии, что уменьшает риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет кровеносных сосудов.

В целом, азотосодержащие пленки из оксидов титана, рассмотренные в данной работе, являются биосовместимыми и перспективными для покрытия имплантатов, в частности сосудистых стентов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. С помощью модели реактивного магнетронного напыления определены значения минимального расчетного расхода реактивного газа, обеспечивающего стабильность процесса осаждения вне области гистерезиса. Данный минимальный расход показывает близкую к линейной зависимость от плотности мощности, а зависимость его отношения к плотности мощности от парциального давления реактивного газа выражается степенной функцией.

2. Разработана столкновительно - излучательная модель плазмы аргона. На основании данной модели предложен метод определения температуры и концентрации электронов в плазме. Значения концентрации и температуры электронов, определенные оптическим методом согласуются с результатами зондовых исследований.

3. Разработан алгоритм выбора напряжения смещения на подложке, обеспечивающего аморфизацию покрытия с одной стороны и недостаточного для ингибирования роста покрытия. С помощью алгоритма установлено, что для получения квазиаморфного покрытия из оксидов и оксинитридов титана при осаждении в установках УВН и ТИОН необходимо добавлять в газовую атмосферу аргон и подавать на подложку напряжение смещения -100 В.

4. Увеличение отношения расходов кислорода и азота Q(O₂)/Q(N₂) в интервале от 1/1 до 1/3 приводит к падению интенсивности связанных с фазой рутила пиков на

дифрактограммах покрытий и росту пиков анатаза в различных формах, а отрицательное смещение на подложке увеличивает долю рутила до 100%.

5. Пленки, напыленные при соотношении расходов газов $Q(O_2)/Q(N_2)$ в интервале от 1/1 до 1/3, содержат междоузельный и замещающий азот в структуре TiO₂, а интенсивность пиков азота на рентгеновских фотоэлектронных спектрах покрытий, нанесенных со смещением -100 В на подложке, выше, чем в случае осаждения без смещения.

6. Краевой угол смачивания для покрытий, осажденных в режимах со смещением, больше на 1-12° по сравнению с покрытиями, нанесенными при тех же соотношениях расходов, но без смещения. Вне зависимости от смещения наблюдается рост угла смачивания при увеличении относительного расхода азота.

7. Установлено, что в процессе выдерживания образцов в SBF растворе покрытия препятствует выходу ионов железа в наблюдаемый раствор на первой–второй неделе растворения, что снижает риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет сосудов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

- Nikitenkov N.N., Kiselyova E.S., <u>Konishchev M.E.</u>, Sypchenko V.S., Nikitenkov A.N., Pichugin V.F., I.A. Shylepov I.A., Epple M. Investigation of the structure, elemental and phase composition of coatings on the basis of oxynitride titanium deposited by reactive magnetron sputtering / // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. -2014. - Vol. 8. - № 6. - C. 1230-1234.
- Pichugin V.F., Pustovalova A.A., <u>Konishchev M.E.</u>, Khlusov I.A., Ivanova N.M., Zhilei S., Gutor S.S. In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titaniumoxynitride coatings formed via reactive magnetron sputtering // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2016. - Vol. 10. - № 2. - C. 282-291.
- Evdokimov K.E., <u>Konishchev M.E.</u>, Chzhilei S., Pichugin V.F. Langmuir probe study of reactive magnetron discharge plasma in a three-component gas atmosphere // Instruments and Experimental Techniques. - 2016. - Vol. 59. - № 6. - C. 816-821.
- Evdokimov K.E., <u>Konishchev M.E.</u>, Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Ivanova N.M., Sun S. Determination of the electron density and electron temperature in a magnetron discharge plasma using optical spectroscopy and the collisional-radiative model of argon // Russian physics journal. - 2017. -. T. 60. - № 5. - C. 765-775.

- Pichugin V.F., Evdokimov K.E., <u>Konishchev M.E.</u>, Boytsova E.L., Sun Z., Pustovalova A.A., Kuzmin O.S. Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge // Journal of Physics: Conference Series, - 2019. - Vol. 1281(1). - C. 012062.
- Sun, Z., Evdokimov, K.E., Konishchev, M.E., Kuzmin, O.S., Pichugin, V.F.Effect of post annealing on properties of N-doped TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering // Journal of Physics: Conference Series, 2019, V. 1281(1), 012083.
- Sun Z., Pichugin V.F., Evdokimov K.E., <u>Konishchev M.E.</u>, Syrtanov M.S., Kudiiarov V.N., Li K., Tverdokhlebov S.I. Effect of nitrogen-doping and post annealing on wettability and band gap energy of TiO₂ thin film // Applied Surface Science. - 2020. - Vol. 500. - C. 144048.
- Frueh J., Sun Z., Khlusov I.A., Evdokimov K.E., <u>Konishchev M.E.</u>, Rutkowski S., Kozelskaya A.I., Tverdokhlebov S.I., Kuzmin O.S., Khaziakhmatova O.G., Malashchenko V.V., Litvinova L.S. Nitrogen-doped titanium dioxide films fabricated via magnetron sputtering for vascular stent biocompatibility improvement // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. Vol. 626. C. 101-112.
- Evdokimov K., <u>Konishchev M.</u>, Sun Zh.L., Avdeeva D., Tverdokhlebov S.I. Modeling and Experimental Study of Hysteresis during the Reactive Sputter Deposition of Titanium Oxides and Nitrides Using a Pulsed DC Magnetron // Materials Science Forum, - 2022. - Vol. 1065. -C. 215 - 229.
- Goreninskii S.I., <u>Konishchev M.E.</u>, Bolbasov E.N., Evdokimov K.E., Tran T.H., Trusova M.E., Akhmedov Sh.D., Tverdokhlebov S.I. Physico-chemical evaluation of antiatherosclerotic coronary stent coatings based on poly(lactic acid) doped with functionalized Fe@C nanoparticles // BioNanoScience. 2024. T. 14. № 1. C. 447-456.

В российских изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

- 11. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Пустовалова А.А., <u>Конищев М.Е.</u>, Дзюман А.Н., Эппле М., Ульбрихт М., Чичинскас Э., Гулая В.С., Вихарева В.В. Электрокинетические свойства, растворение in vitro, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок титана для сердечно-сосудистых стентов // Бюллетень сибирской медицины. 2015. Т. 14. № 2. С. 55-66.
- Сунь Ч., Евдокимов К.Е., <u>Конищев М.Е.</u> Исследование влияния реактивной атмосферы на характеристики пленок азотосодержащего диоксида титана, осажденных методом магнетронного распыления // Известия вузов. Физика. - 2018. - Т. 61. - № 8-2 (728). - С. 178-182.