

**АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА,
ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Сунь Чжилэй, М.Е. Конищев, А.А. Пустовалова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1609547236@qq.com

**MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF TITANIUM OXYNITRIDE FILMS DEPOSITED BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING**

S. Zhilei, M.E. Konishchev, A.A. Pustovalova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1609547236@qq.com

***Abstract.** This paper presents the structure analysis results of TiO_xN_y films, deposited using reactive magnetron sputtering with different O_2/N_2 flow ratio. The impact of increase of N_2 flow upon the films structure has been studied. The analysis was carried out by X-ray diffraction method. The lattice parameters and phase composition were calculated using PowderCell 2.4.*

Введение. Проблема биосовместимости поверхности медицинских имплантатов является одной из актуальных проблем медицинского материаловедения. Особенно остро она стоит в сосудистой и кардиохирургии, в которой после имплантации, велика вероятность повторного сужения просвета кровеносного сосуда в области стента. Тромбоз и рестеноз являются главными осложнениями после стентирования, которые вызываются, главным образом, пролиферацией эндотелиальных клеток (ECs) и гладкомышечных клеток сосуда (VSMCs), соответственно. Для предотвращения нежелательной реакции организма на сосудистые эндопротезы, на их поверхности создаются покрытия, обладающие свойствами гемосовместимости [1,2].

Учитывая возможность применения стента на долгий срок и его необходимые эксплуатационные свойства, обычно на поверхности материала стента, который может надолго находиться в сосуде, осаждают тонкую пленку для улучшения физико-механических и биосовместимых свойств. В качестве материала стента часто используют нержавеющей сталь L316, которая известна хорошими механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью, но может вызвать воспаления в результате высвобождения токсичных ионов никеля [3]. Одним из перспективных материалов для улучшения биосовместимости являются пленки оксинитрида титана TiO_xN_y , с учетом их гемосовместимых и антитромбогенных свойств.

Для осаждения пленок использован метод реактивного магнетронного напыления, который позволяет контролировать химический состав получаемого покрытия и получать покрытия толщиной до 1мкм с необходимыми физико-механическими свойствами. Известно, что свойства материала определяются структурой. Физико-механические свойства пленки TiO_xN_y , в основном, связаны с её структурой и химическим составом. Оптические и биосовместимые характеристики определяются

присутствием диоксида титана [4]. Существует две основных фазы оксида титана: анатаз и рутил, которые характеризуются высокими фотокаталитическими свойствами и биохимической стабильностью, соответственно. На основе вышеизложенного можно полагать, что структурный анализ пленки TiO_xN_y имеет важное значение для разработки режима осаждения пленки и контроля процесса осаждения с целью получения пленок с необходимыми свойствами.

Материалы и оборудование. Осаждение пленки проведено на установке импульсного магнетронного распыления "УВН-200МИ". Режим осаждения: материал катода - Ti, материал подложки - нержавеющая сталь L316, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность 1кВт, ток 3 А, соотношение объемных расходов O_2/N_2 - 1/0, 1/1 и 1/3. XRD измерения сделаны на дифрактометре BrukerD8 Advance, излучение $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ нм), в геометрии Брэгга–Брентано. Условие измерения: режим рентгеновской трубки – напряжение 40 кВ и ток 20 мА, диапазон углов 2θ - 4° – 100° , шаг сканирования 0.02° , время экспозиции 6 с.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены дифрактограммы для образцов с пленками TiO_2 , $TiON$ 1-1, и $TiON$ 1-3, и график изменения интенсивностей дифракционных пиков.

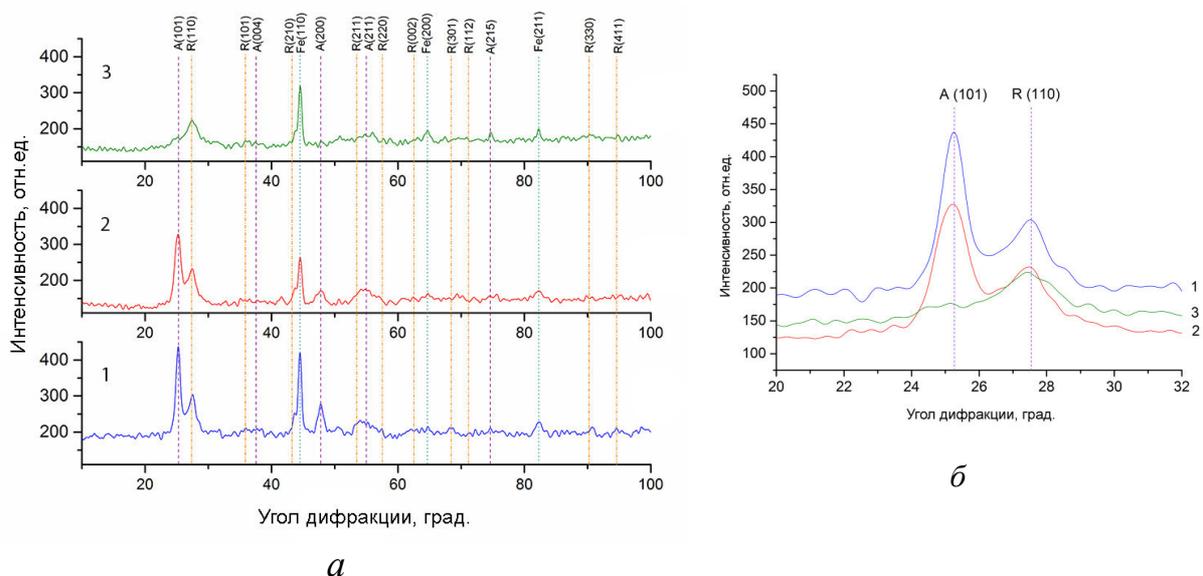


Рис. 1. Дифрактограммы от образцов с пленками из TiO_2 и $Ti-O-N$ с различным содержанием азота (а) и изменение интенсивности дифракционных пиков (б): 1 – TiO_2 ; 2 – $TiON$ -1/1; 3 – $TiON$ -1/3 (A – анатаз; R – рутил; Fe – железо).

Анализ дифракционных картин показывают, что в пленках TiO_2 , $TiON$ 1-1, и $TiON$ 1-3 присутствуют фазы оксида титана - анатаз и рутил с разными объемными долями. Пик Fe относится к подложке. В дифрактограммах отсутствуют пики нитрида титана. Можно предположить, что в пленках существуют нанокристаллы TiO в виде анатаза и рутила, которые располагаются в аморфной матрице TiO_xN_y . Данное описание соглашается с результатом измерения у других авторов [6].

Были рассчитаны параметры решетки и объемные доли фаз, которые представлены в таблице 1.

Полученные данные показывает, что увеличение содержания азота в пленках приводит к изменению интенсивности дифракционных рефлексов (рис. 1 (б)), что обусловлено изменением фазового

состава покрытий. Увеличение содержания азота приводит, к уменьшению объемной доли анатаза в пленках и увеличению рутила, а так же к ослаблению преимущественных ориентаций.

Таблица 1

Данные о фазовом составе, параметрах кристаллической решетки, рассчитанные с помощью программы PowderCell 2.4 для образцов с пленками Ti-O-N.

Пленки	Параметры решетки, нм		Объемная доля фазы, %	
	анатаз	рутил	анатаз	рутил
TiO ₂	a=0.38020	a=0.45982	60	38
	c=0.95485	c=0.30065		
TiON-1/1	a=0.37883	a=0.45837	58	38
	c=0.95627	c=0.29565		
TiON-1/3	a=0.37578	a=0.45990	22	68
	c=0.96790	c=0.29401		

По теории роста пленки, кристаллическая структура образуется, когда частицы в пленке имеют достаточно высокую скорость движения, чтобы сформировать покрытие в области минимальной энергии. При увеличении объемного расхода азота, вероятность столкновения между распыленными частицами и частицами в плазме увеличивается, это приводит к уменьшению энергии налетающих частиц к подложке. В результате мало вероятно образуются структуры с меньшей энергией – кристалл и развитие кристаллов с явной преимущественной ориентацией.

Заключение. В процессе работы изготовлены пленки на основе TiO_xN_y, с разными соотношениями O/N. Исследованы дифрактограммы для образцов, рассчитаны параметры решетки и фазовые доли анатаза и рутила в составе покрытий. Показано, что увеличение содержания азота в пленках приводит к уменьшению объемной доли кристаллической фазы анатаза и изменению соотношения фазовых долей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C.C. Mohan. In vivo hemocompatibility and vascular endothelial cell functionality on titania nanostructures under static and dynamic conditions for improved coronary stenting applications // Acta Biomaterialia. – 2013. – № 9. – С. 9568–9577.
2. Shuilin Wu. Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications // Adv. Funct. Mater. – 2014. – № 24. – С. 5464–5481.
3. Qiaoling Huang. Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of super hydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2015. – № 125. – С. 134–141.
4. Tao Sun. Characteristics and in vivo biological assessment of (Ti, O, N)/Ti composite coating formed on NiTi shape memory alloy // Thin Solid Films. – 2011. – № 519. – С. 4623–4628.
5. Y.X. Leng. Structure and Properties of Ti-O-N Films Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering // Physics Procedia. – 2011. – № 18. – С. 40–45.