

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»**

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Томск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Литературный обзор	13
1.1. Диоксид титана: структура и свойства.....	13
1.1.1. Структура и физико-химические свойства диоксида титана	13
1.1.2. Фотокаталитические свойства	17
1.1.3. Электрокинетические свойства. Дзета-потенциал	19
1.2. Биомедицинское применение диоксида титана и модифицированных структур на его основе.....	21
1.3. Методы получения тонких плёнок диоксида титана, механизмы роста и применение	23
1.3.1. Механизмы формирования тонких плёнок.....	24
1.3.2. Методы получения тонких плёнок оксидов титана.....	27
1.3.3. Метод реактивного магнетронного распыления.....	29
1.3.4. Модели формирования тонкоплёночных структур в плазме магнетронного разряда	30
1.3.5. Влияние допирования азотом на структуру TiO_2 плёнок. Положение атомов азота в TiO_2 структуре	34
1.3.6. Плёнки и покрытия на основе оксидов и оксинитридов титана, осаждённые ионно-плазменными методами.....	36
2. Материалы и методы исследования	40
2.1. Оборудование реактивной магнетронной распылительной системы. Режимы осаждения тонких плёнок	40
2.1.1. Подложки для формирования плёнок	48
2.2. Методы исследования	49
2.2.1. Определение толщины плёнок с помощью спектральной эллипсометрии.....	49
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	50
2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	51
2.2.4. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).....	52
2.2.5. Метод рентгеновской дифракции.....	52

2.2.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	54
2.2.7. Рамановская спектроскопия	55
2.2.8. Инфракрасная спектроскопия (ИК).....	55
2.2.9. Методы испытания физико-механических свойств.....	55
2.2.10. Электрокинетические измерения, дзета-потенциал	57
2.2.11. Определение смачиваемости и свободной энергии поверхности.....	59
2.2.12. Исследование растворимости плёнок <i>in vitro</i>	60
2.2.13. Биологические исследования плёнок <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i>	61
3. Структурные особенности и физико-химические свойства азотсодержащих плёнок диоксида титана.....	63
3.1. Морфология поверхности азотсодержащих TiO_2 плёнок по данным СЭМ: влияние состава реактивной газовой атмосферы	63
3.2. Морфология поверхности N-TiO_2 плёнок: влияние отрицательного потенциала смещения	66
3.3. Структурные особенности N-TiO_2 плёнок по данным ПЭМ	67
3.4. Анализ фазового состава и структуры N-TiO_2 плёнок методом рентгеновской дифракции.....	72
3.5. Химический состав N-TiO_2 плёнок, электронное состояние титана, кислорода и азота	77
3.6. Исследование структуры и молекулярного состава N-TiO_2 плёнок методами рамановской и ИК спектроскопии.....	82
4. Физико-химические свойства и механические характеристики азотсодержащих плёнок диоксида титана, осаждённых в плазме реактивного магнетронного разряда	87
4.1. Механические свойства азотсодержащих плёнок на основе диоксида титана. Нанотвёрдость и модуль Юнга	87
4.2. Морфология поверхности: зависимость шероховатости поверхности N-TiO_2 плёнок от режимов напыления	90
4.3. Адгезионная прочность азотсодержащих тонких плёнок на основе диоксида титана.....	93
4.4. Адгезионная прочность N-TiO_2 плёнок с поверхностью сосудистого стента	97

4.5. Исследование электрофизических свойств и электрического потенциала поверхности TiO_2 плёнок	98
4.6. Электрокинетические характеристики поверхности азотсодержащих плёнок на основе TiO_2	108
4.7. Контактный угол смачивания, поверхностная энергия и растворение азотсодержащих плёнок на основе TiO_2	112
5. Модель структурообразования и электрокинетических свойств азотсодержащих плёнок диоксида титана, осаждённых в плазме реактивного магнетронного разряда	119
5.1. Модифицированная модель структурных зон роста N-TiO_2 плёнок в плазме реактивного магнетронного разряда	119
5.2. Формирование окисидных соединений азота: на поверхности кристаллических плоскостей анатаза и рутила; на границах раздела зёрен.....	120
5.3. Дзета-потенциал N-TiO_2 плёнок, осаждённых методом реактивного магнетронного распыления	127
5.4. Биологические исследования N-TiO_2 плёнок.....	135
5.4.1. Исследование агрегационной активности тромбоцитов.....	135
5.4.2. Исследование реакции биологических тканей лабораторных животных на имплантацию покрытых образцов	138
ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

ВВЕДЕНИЕ

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–TiO₂ 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 TiO₂ и условиями осаждения.
3. Исследовать зарядовые и электрокинетические свойства поверхности осаждённых плёнок, их лиофильность, и получить данные о биологической совместимости азотсодержащих N–TiO₂ 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 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 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 ($U_{см} = -100$ 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 $-(170-570)$ мВ, значение поверхностной плотности заряда порядка 1×10^{-8} Кл/см². 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 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 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

структуры 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 ζ -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–TiO₂, осаждённые методом реактивного магнетронного распыления в рабочей атмосфере N₂+O₂, состоят из кристаллитов анатаза и рутила в соотношениях, определяемых содержанием азота в составе рабочего газа: а) в плёнке стехиометрического TiO₂ доминирует фаза анатаза (70%); б) увеличение соотношения массового расхода реактивных газов до 3N₂/O₂ 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 монодентатных нитритных соединений (NO_2).

3. Плёнки N-TiO_2 , 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/см² 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_2 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), Международной

конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2013, 2015, 2016), 19th International Vacuum Congress (Paris, France, 2013), 2nd International Young Scientists School «Nanostructured Materials» (Russia, Tomsk, 2016), The RACIRI Summer School «Convergent Science and Technology for Society» (Russia, Repino, 2016), 13th 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, включая 67 рисунков и 24 таблицы.

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 титана, применении плёнок на основе TiO_2 в качестве биомедицинских покрытий, представлен краткий обзор способов нанесения тонких TiO_2 плёнок на поверхности медицинских имплантатов. Описаны физические принципы метода реактивного магнетронного распыления. Рассмотрены теоретические модели структурного роста плёнок в зависимости от условий осаждения и введения легирующих элементов, модели, описывающие положение азота в кристаллической решётке TiO_2 , по типу твёрдого раствора внедрения или замещения.

Во второй главе представлено описание экспериментального оборудования, метод и режимы осаждения тонких плёнок, обоснован выбор материалов подложек, дано описание методик теоретических и экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены результаты исследований структурно-морфологических особенностей и физико-химических свойств азотсодержащих тонких плёнок на основе TiO_2 , сформированных методом реактивного магнетронного распыления, в зависимости от условий осаждения. Выявлена зависимость структурно-фазовых составляющих плёнок от состава газовой атмосферы. Определены химические состояния азота в TiO_2 плёнках. Проведён сравнительный анализ факторов, влияющих на структуру и физико-химические свойства азотсодержащих N– TiO_2 плёнок.

Четвертая глава посвящена исследованию физико-механических свойств, электрокинетических характеристик азотсодержащих плёнок на основе TiO_2 . Приведены экспериментальные данные адгезионной прочности плёнок с поверхностью стальных сосудистых стентов. Выявлено изменение шероховатости поверхности в зависимости от состава газовой атмосферы.

Пятая глава представляет модифицированную модель структурных зон азотсодержащих N– TiO_2 плёнок, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, в зависимости от состава газовой атмосферы и электрического потенциала смещения. Предложены модели локализации оксидов азота на межкристаллитной границе и поверхности кристаллических структур

TiO₂ плёнок. Представлена модель формирования двойного электрического слоя на границе взаимодействия плёнка/раствор. Приводятся результаты медико-биологических исследований N–TiO₂ плёнок *in vitro* и *in vivo*.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору В.Ф. Пичугину за участие в обсуждении полученных результатов, поддержку и помощь в подготовке диссертационной работы; профессору Ю.П. Шаркееву за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований, консультации и обсуждение результатов; коллегам: М.Е. Конищеву за помощь в подготовке образцов и напылении плёнок; Н.М. Ивановой за поддержку и помощь в проведении экспериментов рамановского рассеяния; профессору И.А. Хлусову за помощь в проведении биологических исследований и обсуждение результатов.

1. Литературный обзор

1.1. Диоксид титана: структура и свойства

Диоксид титана (TiO_2) более 70 лет является объектом исследования физики конденсированного состояния и до сих пор вызывает большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, благодаря возможности его применения во многих областях науки и техники, таких как фотокатализ, солнечная энергетика, оптика, биомедицина, очистка окружающей среды и др. [1–7]. Для понимания свойств TiO_2 , необходимо знать электронное строение валентной зоны и дна зоны проводимости, а также выявить особенности кристаллической структуры.

В данном разделе рассмотрены работы, посвященные изучению структуры и свойств TiO_2 и материалов на его основе. Также рассмотрено влияние методов и условий синтеза на свойства и структуру плёнок TiO_2 , факторов, определяющих области практического применения.

Потенциальное применение материалов на основе TiO_2 в биомедицине вызывает повышенный интерес учёных в последние годы, и определяет биомедицинское направление как приоритетное. Среди полупроводниковых материалов диоксид титана как фотокатализатор (ФК) в процессах гетерогенного фотокатализа получил наибольшее распространение. Однако ФК активность проявляется не всеми материалами на основе TiO_2 и зависит от комплекса физико-химических свойств, которые определяются условиями получения TiO_2 .

1.1.1. Структура и физико-химические свойства диоксида титана

Диоксид титана встречается в природе в трёх основных полиморфных модификациях: метастабильный анатаз и стабильный рутил имеют тетрагональную сингонию; метастабильная фаза брукит с орторомбической сингонией [8,9]. Брукит довольно редко встречается в природе, а также существует сложность в его промышленном получении, поэтому в данном обзоре рассмотрены кристаллические структуры анатаза и рутила. Известны также

полиморфные формы TiO_2 , полученные в условиях высокого давления: гексагональная и ромбическая [9]. Основные физические характеристики фаз анатаза и рутила представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики кристаллических модификаций диоксида титана: анатаз и рутил

Характеристика	Анатаз	Рутил	Ссылка на источник
Кристаллическая структура	тетрагональная	тетрагональная	[8–10]
Количество единиц в ячейке	4	2	[9,10]
Пространственная группа	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	[8,11]
Параметры решётки (нм)	$a=0,3785$ $c=0,9514$	$a=0,4594$ $c=0,2958$	[8,9]
Плотность (кг/м^3)	3894	4250	[9]
Ширина запрещённой зоны (рассчитанные значения)	3,23 – 3,59	3,02 – 3,24	[9,12]
Ширина запрещённой зоны (экспериментальные значения)	~3,2	~3,0	[9,12]
Растворимость в HF	растворимый	нерастворимый	[9,13]
Растворимость в H_2O	нерастворимый	нерастворимый	[9,14]
Длина связи Ti-O (Å) (горизонтальное и вертикальное направления)	1,937 1,966	1,946 1,983	[8,15]

Кристаллические структуры анатаза и рутила состоят из TiO_6 октаэдров (рисунок 1.1), разделяя 4 ребра в анатазе и 2 ребра в рутиле. Каждый ион Ti^{+4} находится между шестью ионами O^{-2} , а каждый ион O^{-2} – между тремя ионами Ti^{+4} [8,9]. Различие кристаллических структур заключается в отличии трансляционных групп, из которых может быть получена бесконечная кристаллическая решётка.

Контроль условий, влияющих на кинетику анатаз–рутил фазового превращения, представляет значительный интерес. Особенно это касается высокотемпературных процессов и устройств, где могут происходить фазовые превращения, тем самым, изменяя свойства и характеристики этих устройств. Таким образом, понимание стабильности полиморфов TiO_2 , кинетики их фазового превращения, а также контроль процесса фазового перехода имеют большое значение при получении однофазной или многофазной микроструктуры.

Переход фазы анатаза в рутил подразумевает разрыв и преобразование связей, в отличие от трансформации трансляционной симметрии по типу смещения, при которой начальные связи искажаются, но сохраняются [16]. Такое преобразование предполагает сокращение c -оси и общее уменьшение объёма на 8% [9]. Объёмное сокращение объясняет более высокую плотность рутила по сравнению с анатазом. В процессе перехода к рутилу, кристаллические плоскости (112) анатаза сохраняются как плоскости (100) в рутиле [9,17]. C -ось анатаза значительно больше, чем у рутила, поскольку анатаз имеет большее число атомов в элементарной ячейке (рисунок 1.1).

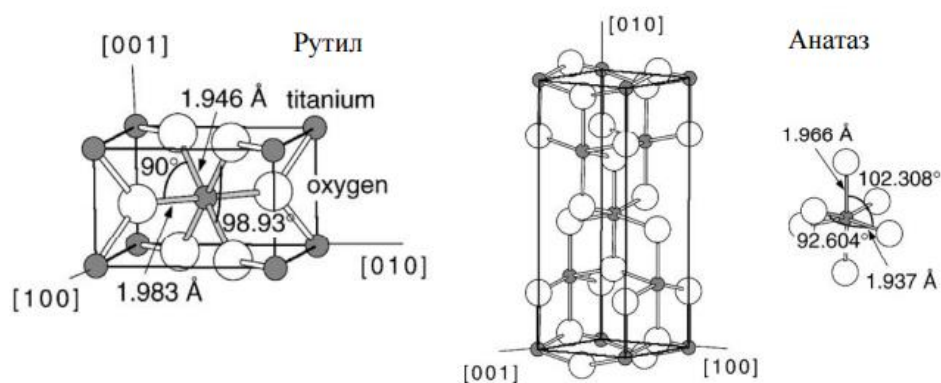


Рисунок 1.1 – Структура рутила и анатаза [15]

Таким образом, титан в объёме является 6-ти координированным, а кислород – 3-х координированным. На поверхности (например, для грани рутила (110) – (1×1)) наряду с 6-ти и 3-х координированными Ti и O, соответственно, существуют ненасыщенные 5-ти координированные атомы Ti и 2-х координированные атомы O (так называемый мостиковый кислород) [15]. Мостиковый кислород относительно легко удаляется при прогреве в вакууме [15]. Анатаз (101), в свою очередь, характеризуется также наличием 4-х координированных Ti на краях ступеней на поверхности, и 2-х координированных O. Поверхность анатаза (001) состоит исключительно из 5-ти координированных атомов Ti наряду с 2-х и 3-х координированными атомами O (рисунок 1.1) [15].

Рутил является наиболее стабильной формой TiO_2 , анатаз и брукит при нагревании необратимо превращаются в рутил. По литературным данным

фазовый переход анатаз–рутил в монокристаллах происходит при температуре (400–1200) °С [9].

Электронная структура TiO_2 .

Расчётам электронной структуры рутила и анатаза посвящено большое число исследований, которые обобщены в ряде работ [18–21]. Ионы титана в объёме имеют заряд +4, их электронная конфигурация описывается как $3d^0$ [21]. Стехиометрический TiO_2 представляет собой диэлектрик. Его заполненная валентная зона (VB), шириной 4,7 эВ (рисунок 1.2) образована 2р орбиталями кислорода и гибридными $\text{O}2\text{p}-\text{Ti}3\text{d}$ состояниями, а зона проводимости (CB) состоит, в основном, из 3d, 4s и 4р орбиталей титана, причем 3d-состояния атомов титана формируют дно зоны проводимости.

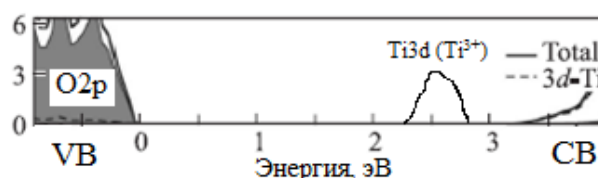


Рисунок 1.2 – Плотность электронных состояний (ЭС) TiO_2 [18,19]

Ширина запрещённой зоны при комнатной температуре составляет 3,2 эВ у анатаза и 3,1 эВ у рутила [15,18,19]. Атомная структура и электронные свойства реальных наноструктурированных плёнок TiO_2 весьма существенно отличаются от свойств идеальных монокристаллов. При этом дефекты структуры, появившиеся при росте плёнки, могут обусловить проявление полупроводниковых свойств, оптическое поглощение в видимой области, примесную фотолюминесценцию [15]. В плёнке TiO_2 , растущей в плазме магнетронного разряда, возможно формирование точечных дефектов. Основным типом дефектов на поверхности TiO_2 являются вакансии кислорода V_O [15,22], формирование которых приводит к перераспределению отрицательного заряда между вакансией и примыкающими к ней ионами титана [23]:



Состояния $Ti3d$ (Ti^{3+}) располагаются на 0,8 эВ ниже дна зоны проводимости (рисунок 1.2) [24]. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах у дублета основных состояний $Ti^{4+} 2p$ появляются плечи $Ti^{3+} 2p$ в области (456–457) эВ и 463 эВ [25].

Оптическое поглощение в области (400–600) нм в образцах TiO_2 с кислородными вакансиями связывается с электроном, локализованным на состояниях кислородной вакансии в области (0,75–1,18) эВ под дном зоны проводимости с формированием F^+ -центра и дырки в валентной зоне O^- [26]. Рассчитанные положения основных состояний F-центров (V_O , вакансия кислорода) в различных зарядовых состояниях (относительно дна зоны проводимости) представлены в работе [27]: F^{2+} – (0,2 эВ), F^+ – (1,78 эВ) и F^- – (0,87 эВ). Таким образом, вторым каналом распределения электронов, высвободившихся при удалении кислорода из решётки, является локализация их на кислородной вакансии V_O (F-центр), с формированием F^+ - или F-центров, обладающих поглощением в видимой области [28].

1.1.2. Фотокаталитические свойства

Фотокаталитический эффект диоксида титана вызывает значительный интерес для ряда потенциальных применений, таких как электролиз воды для получения водорода, очистка воды и воздуха, получение самоочищающихся и антибактериальных покрытий и т.д. [3,5–7,29–32]. Фотокаталитическая активность TiO_2 зависит от поверхностных и структурных свойств полупроводника. Размер частиц имеет преимущественное значение при применении в гетерогенном катализе.

Анализ обладает большей фотокаталитической активностью по сравнению с рутилом [33–35]. Это может быть связано со структурой электронных переходов [35–37]. Поверхностные свойства также играют важную роль в адсорбции молекул и последующем переносе заряда к молекуле. В некоторых случаях, смешанный состав с небольшой долей рутила также проявляет высокую фотокаталитическую активность [35,37,38]. Типичный пример, Degussa P25, состоящий из смеси анатаза (78%), рутила (14%) и аморфной фазы (8%) [39].

Фотокаталитические свойства TiO_2 проявляются под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения ($\lambda = (290\text{--}380)$ нм), которое вызывает образование электронно-дырочных пар (рисунок 1.3), вступающих в реакции с адсорбированными на поверхности TiO_2 химическими соединениями (H_2O , OH^- , O_2), образуя гидроксильные радикалы ($\text{OH}^\cdot$), анионы супероксидного радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$) и пероксид водорода (H_2O_2), способствующие разложению органики и биологических агентов на поверхности [2,9,40–42].

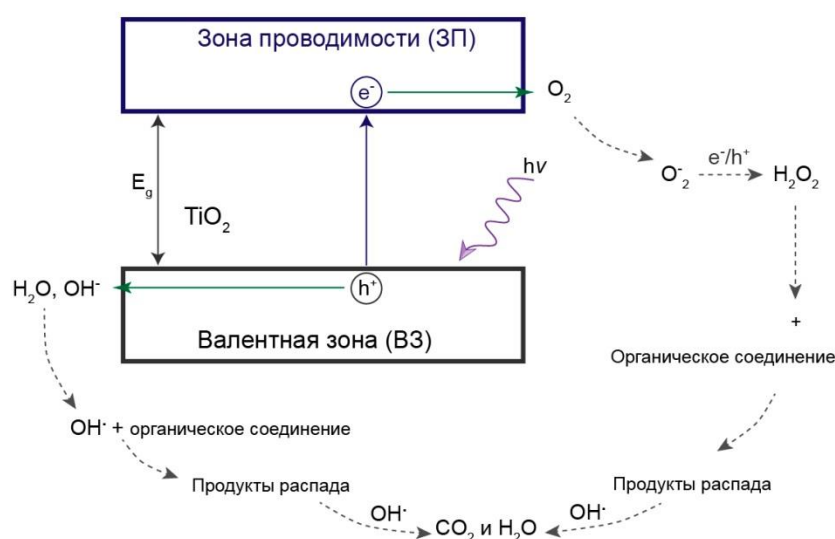
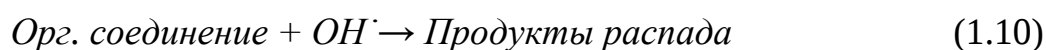
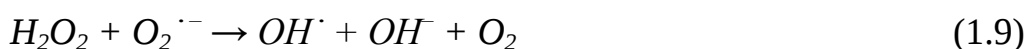
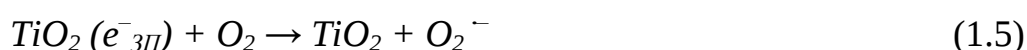
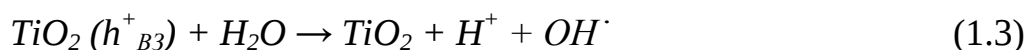


Рисунок 1.3 – Схема основных реакций фотокатализа TiO_2

Механизм фотокаталитического окисления органических соединений в УФ свете, представленный на рисунке 1.3, описан следующими химическими реакциями [43–45]:





Основным недостатком при полупроводниковом фотокатализе является рекомбинация фотогенерированных носителей зарядов, поскольку это снижает общую квантовую эффективность [6,46], рассеивая энергию в виде света или тепла [47,48]. Время рекомбинации фотоэлектронов равно 10 пс, захват возбуждённых электронов (Ti^{3+}) происходит примерно за 30 пс, что намного больше времени рекомбинации [49].

1.1.3. Электрокинетические свойства. Дзета-потенциал

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям электрокинетических характеристик при взаимодействии “искусственная поверхность–электролит” [50–52]. Прежде всего, это связано с разработкой биоматериалов, заряд поверхности которых является одним из основных физических факторов, участвующих в биологической эволюции ткани, окружающей имплантат [50]. Поверхностный заряд зависит от многих факторов: химического состава поверхности материала, контактирующего с тканями, состава окружающей биологической жидкости и значения pH среды [53]. Исследование взаимосвязи между химией поверхности, электрическим поверхностным зарядом и адсорбцией протеинов имеет большое значение для понимания механизма биологической интеграции с тканями и позволит улучшить качество протезов и биомедицинских устройств.

На поверхности материала при помещении в биологическую жидкость из водных растворов адсорбируются ионы гидроксила (OH^-) или водорода (H^+). Адсорбция H^+ ионов создает положительный заряд на поверхности, адсорбция OH^- ионов – отрицательный. Количество ионов того или иного типа зависит от pH раствора. Для каждого материала существует значение pH, которая называется точкой нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$), при которой концентрация H^+ ионов соответствует концентрации OH^- ионов. Для поверхности TiO_2 величина $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \approx 6,2$ [54].

Во внеклеточной жидкости заряд поверхности приходит в равновесие путём образования противоположного по знаку, но равного по величине заряда в приповерхностном слое, формируя двойной электрический слой (ДЭС). Для понимания сути физического описания ДЭС были предложены различные модели, среди которых наиболее известными являются модели плоского конденсатора Гельмгольца или ионной атмосферы Гуи-Чепмена [55,56]. В отдельности каждая модель не учитывает многих опытных закономерностей. Модель Гельмгольца (линейное падение потенциала в приповерхностном слое электролита) переоценивает стабильность внутренней структуры, связанной на поверхности, а модель Гуи-Чепмена (экспоненциальный ход потенциала) – недооценивает. В качестве компромисса используется модель Штерна, согласно которой вблизи поверхности потенциал изменяется линейно (модель Гельмгольца), а затем экспоненциально (модель Гуи-Чепмена) [50,55].

Согласно модели Штерна-Гуи-Чепмена ДЭС состоит из двух областей (рисунок 1.4): 1) ближайшая к поверхности внутренняя область (слой Штерна), которая считается неподвижной; и 2) внешняя область (диффузионный слой), в которой происходит диффузия ионов, распределённых в соответствии с действием электрических сил и хаотического теплового движения. Области разделены между собой, так называемой плоскостью Гельмгольца (внутренней – ИНР и внешней – ОНР). Модель Штерна позволяет определить дзета (ζ -) потенциал как падение потенциала на границе между слоем Штерна и диффузным слоем.

Дзета потенциал является важным параметром при описании адсорбции ионов и электростатического взаимодействия поверхность–электролит. По изменению величины ζ -потенциала определяется адсорбция протеинов альбумина и фибриногена из плазмы крови на поверхности полимеров, мембран, тонких плёнок, а также его влияние на клеточную пролиферацию [50,57,58].

Тромбоциты и большинство протеинов, присутствующих в плазме крови, имеют отрицательный заряд. Заряд поверхности влияет на кинетику, состав и конформацию адсорбируемого слоя протеинов, тем самым вызывая адсорбцию тромбоцитов на поверхность биоматериалов. Введение отрицательно заряженных

частиц, как правило, снижает адгезию тромбоцитов на биоматериалах, согласно электростатическому отталкиванию [59].

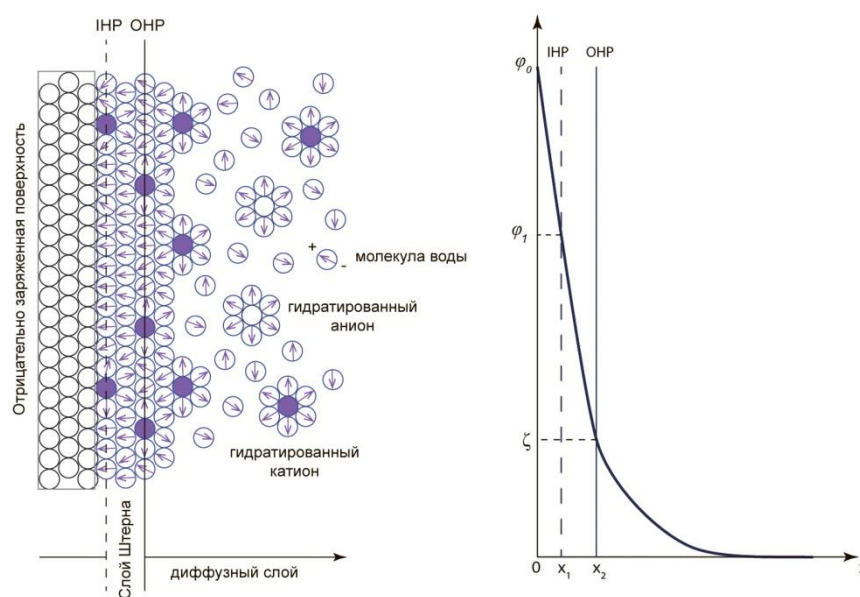


Рисунок 1.4 – Строение ДЭС. Модель Штерна-Гуи-Чепмена [55]

Величина ζ -потенциала ранее не исследовалась для плёнок оксидов титана, полученных методом магнетронного распыления, которые являются перспективными материалами для применения в качестве покрытий сердечно-сосудистых стентов [60,61].

1.2. Биомедицинское применение диоксида титана и модифицированных структур на его основе

Наноструктурные материалы на основе TiO_2 демонстрируют положительный эффект во многих областях биомедицинского применения: при разработке костных скаффолдов (матриц), покрытий сердечно-сосудистых стентов, лекарственных систем доставки, биосенсоров [62]. TiO_2 наноскаффолды увеличивают скорость формирования апатита, усиливают адгезию остеобластов, пролиферацию и дифференциацию тканей [63–66]. Обладая хорошими гемосовместимостью и антикоагуляционными характеристиками, TiO_2 нанотрубки являются перспективными для применения в качестве сосудистых имплантатов, а наноструктурный TiO_2 широко известен как носитель

лекарственных препаратов [67,68].

Сосудистая кардиохирургия.

Основной причиной смертности в мире являются сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ). По оценкам Всемирной организации здравоохранения в 2012 году от ССЗ умерло 17,5 млн. человек, среди них 7,4 млн. умерли от ишемической болезни сердца и 6,7 млн. в результате инсульта. Для лечения ССЗ требуются дорогостоящие хирургические операции (аортокоронарное шунтирование, баллонная ангиопластика, стентирование) и медицинские устройства (сердечные клапаны, стенты).

Несмотря на снижение смертности от ССЗ (на 30%) посредством хирургического вмешательства, стентирование коронарных артерий имеет ряд осложняющих факторов, ограничивающих применение стентов [69]. Использование металлических (непокрытых) стентов приводит к их быстрому покрытию эндотелием, что рассматривается как положительный эффект, поскольку уменьшается риск тромбоза, благодаря устранению участков травмированного эндотелия. Однако, ряд случаев сопровождается чрезмерной пролиферацией эндотелиального слоя, что приводит к повторному стенозу (рестенозу) [70].

Тромбоз и рестеноз являются двумя основными осложнениями при сосудистом протезировании. Тромбоз может быть вызван недостаточной миграцией и чрезмерной пролиферацией эндотелиальных клеток, находящихся внутри кровеносных сосудов, а рестеноз – пролиферацией клеток гладких мышц сосудов, которые окружают эндотелиальный слой [71]. Для преодоления этих проблем металлические стенты стали покрывать лекарственными антипролиферативными покрытиями. Однако, замедление эндотелизации стента оставляет травмируемые участки стенки сосуда в контакте с кровью, что увеличивает риск тромбоза [69]. Имплантация стента с лекарственным покрытием также может приводить к уменьшению миграции клеток эндотелия, а, следовательно, к позднему тромбозу [72–74]. Чтобы свести к минимуму данные осложнения, идеальный стент должен стимулировать миграцию и пролиферацию эндотелиальных клеток при одновременном снижении пролиферации клеток гладких мышц сосуда [62,75].

Оксид азота (NO), синтезируемый эндотелиальным слоем сосудов, выполняет несколько важных физиологических функций: замедляет активацию и агрегацию тромбоцитов, регулирует вазодилатацию (уширение просвета кровеносных сосудов) и антипролиферацию клеток гладких мышц [68]. Антиагрегатная активность NO и его участие в регулировании гемостаза (поддержания жидкого состояния крови) вызвали большой интерес учёных при разработке гемосовместимых поверхностей имплантатов путём создания материалов, высвобождающих NO [68,76,77]. Скорость высвобождения NO здоровыми эндотелиальными клетками составляет $(0,5 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-10})$ моль/см² мин [59,78].

Материалы, высвобождающие NO, в основном разрабатываются путём смешивания небольших NO молекул-доноров внутри полимера. Влияние физиологических условий на материал приводит к разложению донора и выходу NO.

Исследования показывают, что TiO₂ плёнки являются перспективным кандидатом при модификации поверхности сердечно-сосудистых стентов, поскольку предотвращают выход токсичных металлических ионов и сокращают в некоторой степени неспецифическую адсорбцию фибриногена [79,80].

В работе [68] TiO₂ плёнки модифицировали путём иммобилизации селеноцистамина для создания биоактивной поверхности, способной генерировать NO *in vivo*, и исследовали его влияние на клетки.

Адсорбция фибриногена и активация фибрина в значительной степени зависят от свойств поверхности материала, таких как, химический состав, поверхностный заряд, смачиваемость и шероховатость [81–84].

1.3. Методы получения тонких плёнок диоксида титана, механизмы роста и применение

Интерес, проявленный в последнее время к изучению нанокристаллических материалов и тонких плёнок, вызван новыми тенденциями в физическом и медицинском материаловедении. Преимуществом применения наноматериалов и тонких плёнок является большая площадь поверхности, способствующая

ускорению взаимодействия между ними и окружающей их средой, например, химические и биологические реакции при фотокатализе [85]. Уменьшение размеров кристаллитов или структурных элементов наноматериалов и плёнок приводит к значительным изменениям их свойств. Изменения свойств в основном вызваны увеличением объёмной доли границ раздела с уменьшением размеров кристаллитов [85].

Свойства тонких плёнок существенно отличаются от свойств объёмных структур и обуславливаются спецификой роста плёнки. Формирование тонкоплёночных структур зависит от параметров процесса их получения и химического состава.

Методы осаждения плёнок разделяют на физические (Physical Vapor Deposition) и химические (Chemical Deposition). Физические методы базируются на переносе материала покрытия в атомном виде от мишени к подложке с последующей конденсацией. В основе химических методов лежит осаждение газообразных или жидких прекурсоров и образование плёнки в результате химических превращений на поверхности подложки. Часто, разделение физических и химических методов невозможно: физический метод испарения металлов может сочетаться с их окислением, а электрохимические технологии получения плёнок сочетают признаки как физических, так и химических методов. Далее рассмотрение ограничивается физическими методами.

1.3.1. Механизмы формирования тонких плёнок

Описанию процессов конденсации сложных многокомпонентных плёнок посвящено большое количество работ [86–89], где подробно рассматриваются процессы, которые протекают на поверхности твёрдых тел при зарождении на ней новой фазы. Формирование тонкоплёночных структур на подложке из пересыщенного пара происходит в две стадии: 1) *зародышеобразование* – возникновение критических зародышей, способных к дальнейшему росту; 2) *рост плёнки* – разрастание и объединение зародышей с образованием сплошной плёнки.

Взаимодействие между плёнкой и подложкой имеет существенное значение

при определении начального зародышеобразования и роста плёнки. Фундаментальные механизмы формирования плёнок на подложках, делятся на три типа (рисунок 1.5) [90]:

- островковый механизм роста Вольмера-Вебера;
- послойный механизм Франка-ван дер Мерве;
- смешанный механизм Странски-Крастанова.

Островковый механизм роста Вольмера-Вебера. Рост плёнок реализуется посредством начального образования двухмерных или трёхмерных зародышей, которые разрастаются в сплошную плёнку на поверхности подложки. Островковый механизм роста происходит при взаимодействиях адатомов с адатомами. При данном механизме вещество оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов в начале процесса роста.

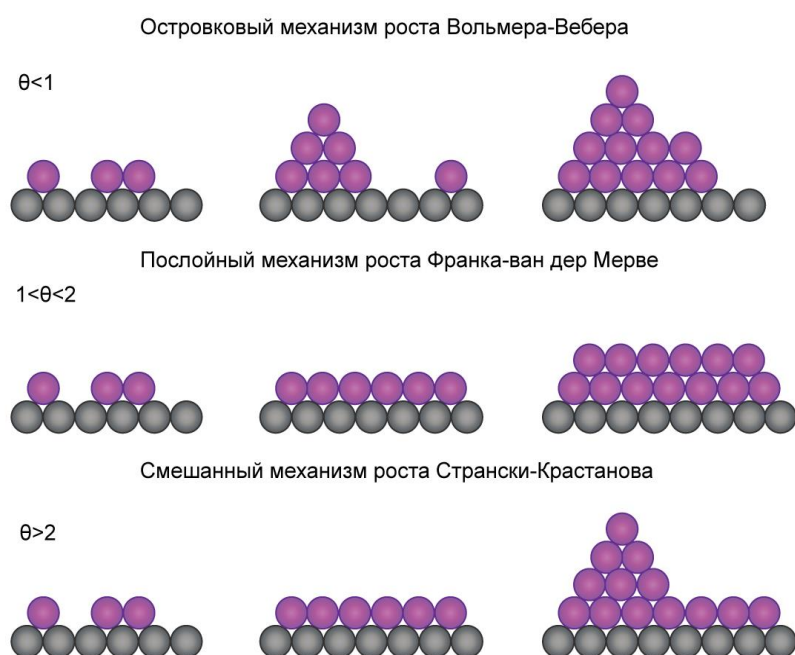


Рисунок 1.5 – Схематическое представление механизмов роста плёнок (степень покрытия θ , в долях монослоёв)

Послойный механизм Франка-ван дер Мерве. Рост каждого последующего слоя плёнки происходит только после полного формирования предыдущего слоя. Послойный механизм роста происходит при значительно большем взаимодействии между подложкой и адатомами, чем взаимодействие соседних адатомов между собой.

Смешанный механизм Странски-Крастанова. Поверхность подложки полностью покрывается первым слоем, на котором в дальнейшем происходит рост трёхмерных островков плёнки. К данному механизму роста приводят многие факторы, одним из которых может быть большое несоответствие между параметрами подложки и кристаллической решётки плёнки.

Условие, дифференцирующее происхождение данных механизмов роста, можно получить в рамках модели куполообразного трёхмерного зародыша (рисунок 1.6) с радиусом кривизны (r) и краевым углом (φ), определяющийся из соотношения поверхностных натяжений на границах раздела трёх фаз: первичная фаза–подложка (σ_S), первичная фаза–вторичная фаза (σ_F) и вторичная фаза–подложка ($\sigma_{S/F}$) [89,91]. Силовая интерпретация поверхностного натяжения позволяет представить их в виде силовых векторов, как показано на рисунке 1.6. Уравнение Юнга [89] для краевого угла следует из условия равновесия данных сил:

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_S - \sigma_{S/F}}{\sigma_F} \quad (1.13)$$

Уравнение Юнга (1.13) даёт возможность лучшего понимания трёх механизмов роста плёнки, представленных на рисунке 1.5.

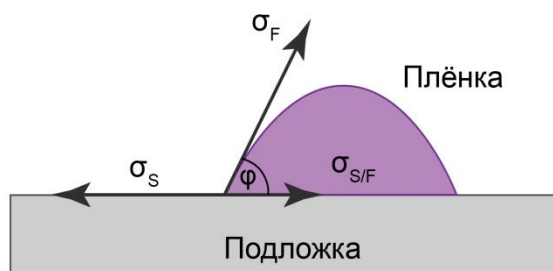


Рисунок 1.6 – Трёхмерный островок плёнки на подложке [90]

При $\varphi=0$, островок образует на поверхности подложки тонкий слой – послойной механизм роста. Соотношение между коэффициентами поверхностного натяжения при данном условии имеет следующий вид:

$$\sigma_S \geq \sigma_{S/F} + \sigma_F \quad (1.14)$$

Островковый механизм роста имеет место при $\varphi > 0$, согласно следующему условию:

$$\sigma_S < \sigma_{S/F} + \sigma_F \quad (1.15)$$

Реализация того или иного механизма роста зависит от выбора параметров и условий процесса формирования плёнок и физико-химической природы подложки, которые влияют на структуру и эксплуатационные характеристики получаемых плёнок.

1.3.2. Методы получения тонких плёнок оксидов титана

Покрытия, контактирующие с биологическими средами и тканями, должны обладать коррозионной стойкостью, хорошей адгезией, отсутствием токсического влияния на жизнеспособность клеток и тканей, тромборезистентностью и стерилизуемостью. Качество покрытия зависит от химического состава, микроструктуры, степени кристалличности, механической устойчивости и толщины. Тонкие плёнки и покрытия на основе оксидов титана можно получить различными физическими и химическими методами. Наиболее используемыми методами при нанесении тонких плёнок и покрытий медицинского назначения являются: микродуговое оксидирование, золь-гель технология, плазменное напыление, магнетронное распыление.

Одним из методов получения биоактивных или биосовместимых покрытий является *микродуговое оксидирование* (МДО) [92,93]. Сущность метода заключается в формировании покрытия посредством возбуждения на поверхности образца, являющегося анодом и погруженного в соответствующий электролит, и ванной (катодом), микродугового разряда, возникающего путём подачи импульса напряжения специальной формы на образец. Микроплазменные и микродуговые разряды приводят к возникновению оксидного слоя на поверхности образца. Рост оксидного слоя замедляется со временем. Критической характеристикой, определяющей ход оксидирования, является плотность тока. При плотности тока для каждого электролита ниже определённого значения, рост оксидного слоя не происходит.

Метод позволяет получать биокерамические равномерные покрытия различного состава модифицированием поверхности имплантатов из титана и его сплавов любой конфигурации. Состав покрытий и их физико-механические свойства можно регулировать составом электролита и режимами микроплазменного процесса [94].

Недостатком данного метода является большая пористость покрытий (размер пор 0,1–10 мкм), что не позволяет использовать его для получения покрытий на материалах сосудистых стентов.

Золь-гель технология широко используется при нанесении покрытий из диоксида титана и модифицированных структур на его основе [95–98]. Технология основана на получении золя и последующем переводе его в гель. Первая стадия включает формирование химического состава продукта, получаемого в виде золя (высокодисперсного коллоидного раствора). В стабильном золе размер частиц дисперсной фазы составляет $(10^{-9}–10^{-6})$ м. Из-за увеличения концентрации дисперсной фазы происходит появление коагулятов, контакт между частицами и начало гелеобразования (вторая стадия). Во время сушки возможно заметное уплотнение геля и его структурное изменение. Данная технология позволяет наносить покрытия на поверхность изделий сложной конфигурации. Поскольку процесс протекает при низких температурах, сформированные покрытия имеют аморфную или нанокристаллическую структуру. Для повышения степени кристалличности покрытий требуется их дальнейший отжиг, который может привести к ухудшению механических характеристик покрытий относительно подложки.

Распространённым методом нанесения биопокрытий является **плазменное напыление** (ПН) [94]. Процесс нанесения покрытий происходит посредством подачи материала для покрытия (в виде порошка) в струю плазмы, которая создаётся путём ионизации потока инертного газа электрическим дуговым разрядом. Нагрев потока газа приводит к нагреву, плавлению, диспергированию и переносу напыляемого материала к покрываемой подложке. Достигая поверхности подложки, частицы деформируются, распределяются по поверхности и кристаллизуются в виде агломератов. Метод ПН позволяет получать покрытия толщиной до 100 мкм.

К недостаткам данного метода при нанесении биосовместимых покрытий относится сложность контроля условий процесса напыления, а, следовательно, параметров и свойств получаемых покрытий, которые в значительной степени зависят от состава и морфологии исходного вещества, энергетических параметров источника плазмы, свойств газовой атмосферы и подложки.

Таких недостатков лишён **метод магнетронного распыления**, являющийся наиболее эффективной методикой осаждения тонких плёнок, путём распыления материала мишени в плазме инертного газа (обычно аргона), образованной у поверхности мишени (катода) при помощи скрещенных магнитного и электрического полей. Изменение газовой атмосферы, посредством введения реактивных газов (O_2 , N_2 , B_2H_6 и др.), позволяет получать плёнки оксидов, нитридов, боридов и др. Использование **метода реактивного магнетронного распыления** (RMP) для получения биосовместимых покрытий началось сравнительно недавно, однако, в настоящее время уже получены определённые достижения. Подобраны условия, позволяющие получать TiO_2 тонкие плёнки, обладающие высокой адгезионной прочностью, плотностью, биосовместимостью, тромбостойкостью, отсутствием токсичности при взаимодействии с биологическими средами [99–101]. Возможность изменения состава и управления свойствами плёнок посредством контроля параметров осаждения позволяет получать многокомпонентные плёнки и покрытия в широком диапазоне химического состава, обладающие высоким уровнем физико-механических свойств, стойкостью к коррозии и окислению в агрессивных биологических жидкостях. Таким образом, метод RMP является перспективным способом для нанесения биопокрытий [102,103].

1.3.3. Метод реактивного магнетронного распыления

За последнее десятилетие большое внимание уделяется получению тонких плёнок и покрытий из оксидов, нитридов титана и структур на его основе, сформированных методом RMP [104–109]. Данный метод предусматривает использование химически активных газов, способных взаимодействовать с материалом распыляемой мишени для установленного изменения состава

формируемых плёнок. Для синтеза плёнок установленного состава применяют эффект увеличения химической активности молекул реактивного газа в электрическом разряде и энергетической активации поверхности осаждаемой плёнки [110]. Состав формируемых плёнок можно регулировать путём замены реактивного газа и изменением его парциального давления.

В процессе распыления происходит фрагментация соединения мишени на атомы. Молекулярный перенос материала возможен лишь для соединений с очень прочными связями. Формирование химических соединений на поверхности мишени не происходит в случае высокой скорости распыления, поскольку материал мишени распыляется прежде образования соединений.

Вероятность образования химических соединений в процессе переноса распылённого материала к мишени значительно мала из-за низкой плотности потока распылённого материала, а также относительно низкой плотности молекул реактивного газа. Химические реакции в большинстве случаев протекают непосредственно на поверхности конденсации. Стехиометрия получаемых плёнок обуславливается относительной концентрацией реактивного газа совместно с инертным, а также от температуры подложки.

1.3.4. Модели формирования тонкоплёночных структур в плазме магнетронного разряда

Тонкие плёнки могут быть получены с большим многообразием микроструктур, характеризующихся размерами зерна и кристаллографической ориентацией, дефектами кристаллической решётки, фазовым составом и морфологией поверхности. Потребность индустрии в использовании более низких температур в процессах производства и обработки продукции предполагает синтез тонких плёнок при температурах меньших температуры плавления. Таким образом, синтез плёнок обычно происходит вне термодинамического равновесия, и, следовательно, микроструктура в процессе синтеза формируется при кинетических ограничениях, вызванных низкотемпературным ростом, что позволяет контролировать синтез метастабильных фаз и структур, например, многослойных и нанофазных материалов.

Определяющими атомными процессами, контролирующими формирование структуры во время синтеза плёнки, являются поверхностная и объёмная диффузия. Наряду с температурой синтеза, бомбардировка энергетическими частицами оказывает воздействие на диффузию адатомов и скорость зародышеобразования. Присутствие легирующих или примесных элементов и их сегрегация на поверхности и границах зёрен могут существенно повлиять на итоговый результат.

Процессы роста, контролирующие эволюцию микроструктуры, включают следующие стадии (рисунок 1.7): зародышеобразование; рост островков; коалесценция островков; формирование поликристаллических островков [111].

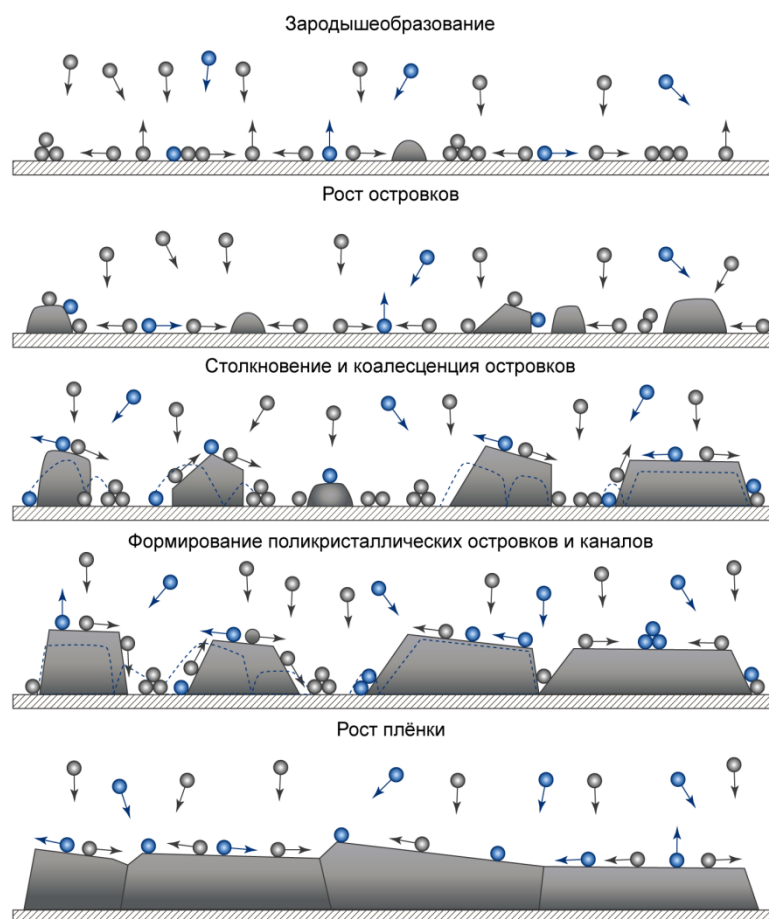


Рисунок 1.7 – Схема процессов роста поликристаллической плёнки

В течение последних пяти десятилетий были проведены исследования, касающиеся взаимосвязи структуры плёнки и параметров синтеза [112–118]. Понимание процессов формирования плёнки даёт возможность разрабатывать

микроструктурные и наноструктурные материалы для конкретных технологических областей применения. Это привело к разработке и совершенствованию модели структурных зон (SZM), которая классифицирует структурную эволюцию плёнки в процессе осаждения из газовой фазы (PVD) в зависимости от параметров её роста [119].

SZM впервые была введена в 1969 году Мовчаном и Демчишиным и представляла собой три различные структурные зоны в зависимости от гомологической температуры осаждения $T^* = T_s/T_m$ (где T_s – температура поверхности конденсации; T_m – температура плавления осажденной плёнки), измеряемая в Кельвинах.

Диаграмма SZM роста плёнок, усовершенствованная Торнтоном и представленная Андерсом в работе [120] приведена на рисунке 1.8.

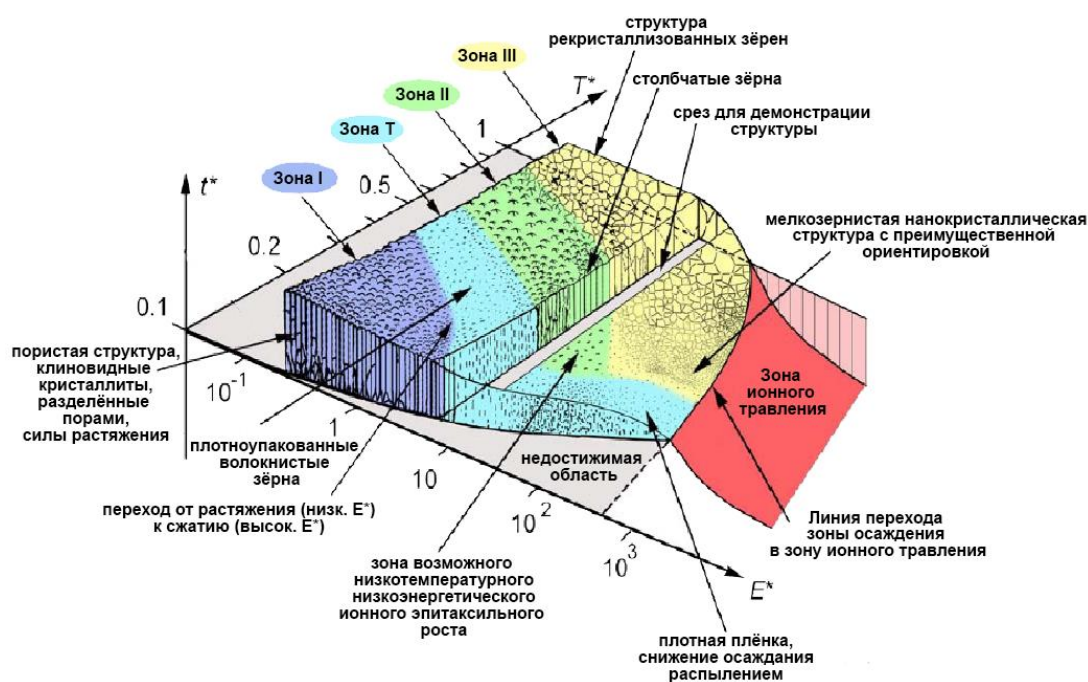


Рисунок 1.8 – Диаграмма модели структурных зон плёнок (SZM): T^* – гомологическая температура осаждения, E^* – эффекты, вызванные кинетической энергией бомбардирующих частиц, t^* – толщина плёнки

Низкотемпературная ($T_s/T_m < 0,3$) зона I характеризуется низкой подвижностью атомов и состоит из клиновидных столбцов с куполообразными вершинами. Плёнки с такой структурой обладают высокой твёрдостью, но малой прочностью. В зоне II ($0,3 < T_s/T_m < 0,5$) существенно проявляется поверхностная

диффузия, и структура принимает вид прямых столбцов с гладкой топографией поверхности. При более высоких температурах ($T_s/T_m > 0,5$) доминирует процесс объёмной диффузии, зёрна могут коалесцировать и менять направление роста. Образованная структура зоны III характеризуется равноосными зёрнами.

Впоследствии SZM модифицировали Барна и Адамик, которые ввели переходную зону *T* между I и II зонами [118]. Зона *T* характеризуется волокнистой, сильно пористой и малоразмерной столбчатой структурой. Однако со стремительным ростом применения магнетронных распылительных систем (МРС) возникла необходимость в модификации SZM с учётом давления процесса, которую предложил Торнтон [116]. На данный момент SZM Торнтон принимает как классическая модель и рассматривает воздействие потенциальной и кинетической энергии частиц, поступающих на поверхность.

В работе [121] установлено, что при конденсации титанового плазменного потока в атмосфере азота при низком ускоряющем потенциале (напряжение смещения), TiN покрытия формируются с образованием столбчатой структуры ($T_s = 200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$). С повышением ускоряющего потенциала происходит формирование однородного плотного покрытия с сильно выраженной текстурой (111) перпендикулярно поверхности (T_s – более $400\text{ }^\circ\text{C}$). Полученные покрытия содержат низкий уровень примесей, локализованных в основном на поверхности, которые образованы вследствие адсорбции атомов или молекул технологического газа.

Mattox и Kominiak [122,123] установили, что столбчатая структура покрытий переходит в мелкозернистую при высоком ускоряющем потенциале, сопровождаясь увеличением плотности. В диапазоне минус (150–200) В плотность составила 6 г/см^3 (на 10 % выше, чем у объёмного тела). Данные результаты, согласно Igasaki и Mitsunashi [124], обусловлены увеличенной горизонтальной подвижностью атомов титана и ростом плотности плёнок. Однако, снижение подвижности атомов, согласно J. Sundgren [125], может привести к исчезновению столбчатой структуры.

Многокомпонентные ионно-плазменные плёнки и покрытия характеризуются формированием нескольких и более фаз [126]. При осаждении плёнок из титан-кремниевой плазмы в азоте формируются высшие и низшие

силициды металлов, кремния, нитриды титана. Фазы, формирующиеся без участия азота, образуются при всех значениях ускоряющего потенциала. Фазы с большой энергией образования формируются более интенсивно при высоких значениях потенциала смещения.

Таким образом, формирование плёнок и покрытий из титановой плазмы в атмосфере азота, молекулы азота (при определённых условиях) концентрируются в плёнках без образования химических соединений с другими химическими элементами осаждаемого плазменного потока [126]. Содержание азота в плёнках растёт с увеличением ускоряющего напряжения смещения. Увеличение содержания азота приводит к плавному росту твёрдости плёнок.

1.3.5. Влияние допирования азотом на структуру TiO_2 плёнок.

Положение атомов азота в TiO_2 структуре

Во многих исследованиях, чтобы изменить структуру и свойства TiO_2 , предпринимались попытки введения различных примесных или легирующих элементов (примесей). Влияние содержания примесей на структуру плёнок и покрытий не было рассмотрено в классической SZM. На рисунке 1.9 представлены реальные SZM роста плёнок с учётом концентрации легирующих элементов: низкая $< 0,5 \%$; средняя $\sim 1\%$; высокая $> 10\%$ [111].

Введение примесей в TiO_2 может привести к следующим изменениям:

- уменьшению ширины запрещённой зоны [127,128];
- улучшению распределения носителей заряда [9,129];
- увеличению количества адсорбированных на поверхности молекул (например, гидроксильных радикалов) [130].

Неоднозначные результаты были получены в ходе исследований относительно влияния примесей на фазовый переход от анатаза к рутилу (замедление или ускорение фазового перехода). В случае образования твёрдого раствора замещения, легирующие ионы могут встраиваться в кристаллическую решётку анатаза, влияя на уровень кислородных вакансий, тем самым препятствуя или способствуя превращению в рутил. В случае образования твёрдого раствора внедрения, ограничение решётки может привести к её стабилизации или

дестабилизации, что способствует, либо препятствует фазовому превращению (в зависимости от валентности, размера и состава) [9].

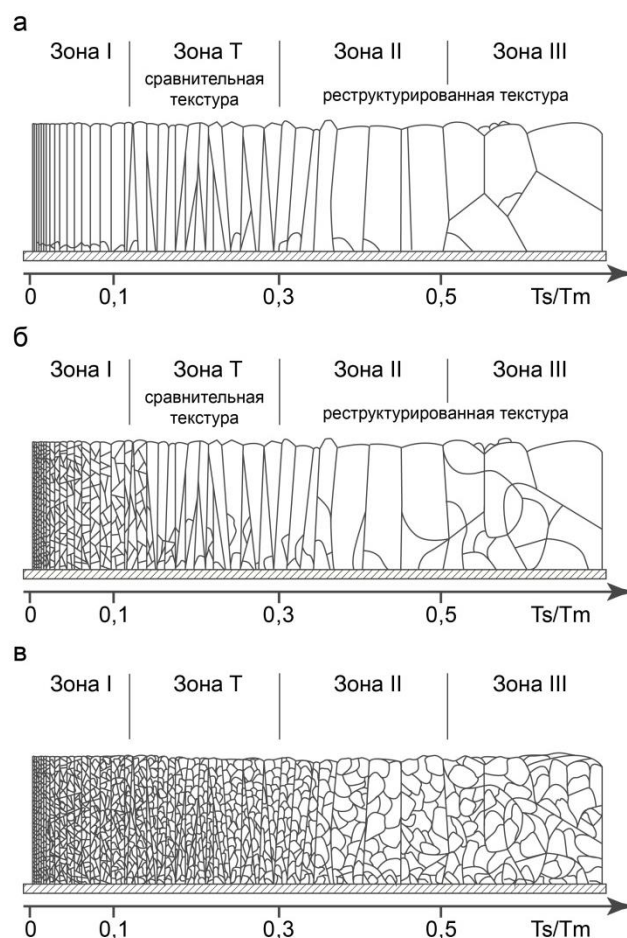


Рисунок 1.9 – Реальные модели структурных зон (SZM) при низком (а), среднем (б) и высоком (в) содержании легирующих элементов [131]

Большинство исследований направлены на изучение влияния введения анионных легирующих элементов, в частности азота, на структуру TiO_2 [132–135]. В отличие от катионного металлического допирования, при котором ионный радиус металлов превышает радиус кислорода в исходной решётке почти на 15 %, ионный радиус азота лишь на 5 % больше кислородного, что позволяет ему встраиваться в кристаллическую решётку TiO_2 [136].

Согласно теоретическим моделям атомы азота могут встраиваться в кристаллическую решётку TiO_2 по типу замещения или внедрения (рисунок 1.10). Изменение решётки по типу замещения приводит к образованию связи между атомами азота и титана (Ti-N), заменяя атом кислорода [134]. При внедрении азот

связывается с одним или несколькими атомами кислорода, образуя соединения оксида, нитрита и нитрата азота (NO^- , NO_2^- , NO_3^-) [137].

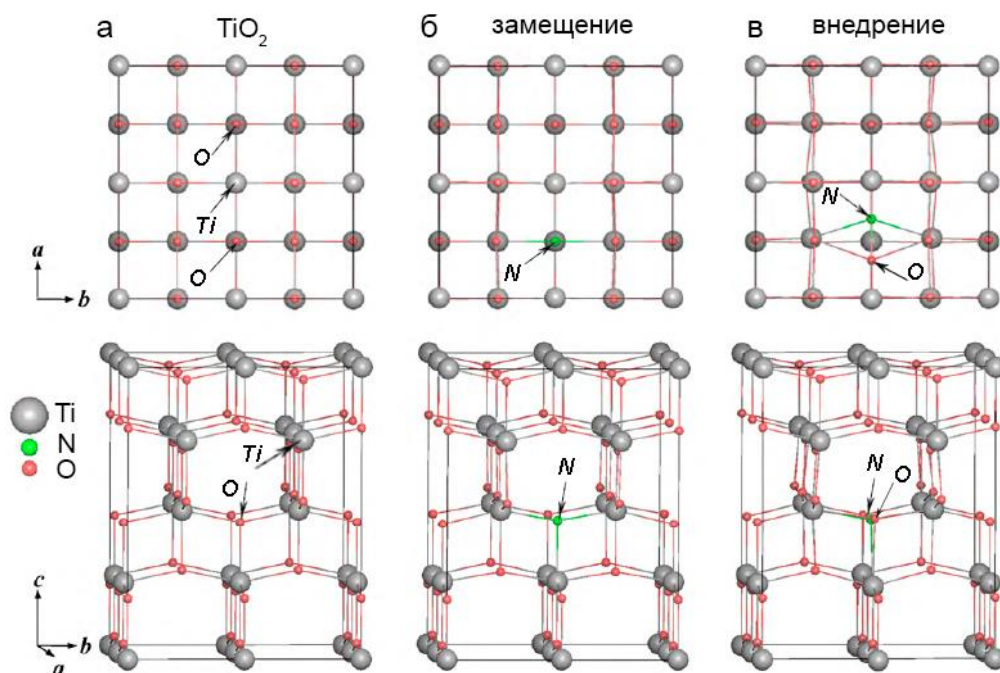


Рисунок 1.10 – Структурная модель TiO_2 кристаллической решётки анатаза (а) и кристаллических решёток с атомами азота типа замещения (б) и внедрения (в) [138]

Большое количество работ [16,134,137,139,140] посвящено исследованию положения азота в кристаллической решётке TiO_2 плёнок, осаждённых химическими методами, тем не менее, вопрос реального положения атомов азота в тонких плёнках TiO_2 и его влияние на механизмы структурного роста и свойства плёнок остаётся недостаточно изученным. Что касается плёнок N-TiO_2 , сформированных методом РМР, то вопрос положения атомов азота в их структуре остаётся открытым.

1.3.6. Плёнки и покрытия на основе оксидов и оксинитридов титана, осаждённые ионно-плазменными методами

Известной и эффективной методикой формирования тонких металлических плёнок является распыление мишеней металлов в плазме инертного газа (обычно Ar). Введение в атмосферу аргона реактивных газов (O_2 , N_2 , B_2H_6 и др.) позволяет получать плёнки оксидов, нитридов, боридов и др. При решении данных задач

используются довольно разнообразные распылительные системы, работающие в режимах постоянного или переменного тока, воздействия магнитного поля или без него: 1) реактивные распылительные системы на постоянном токе; 2) высокочастотные реактивные распылительные системы; 3) реактивные магнетронные распылительные системы на постоянном токе; 4) реактивные магнетронные распылительные системы высокой частоты; 5) импульсные реактивные магнетронные распылительные системы. Несмотря на сравнительно недавнее применение метода реактивного распыления при формировании биосовместимых плёнок и покрытий, на сегодняшний день уже получены определённые результаты.

В работе [141] тонкие плёнки оксинитрида титана были сформированы методом РМР в режиме постоянного тока при импульсной подаче кислорода в рабочую камеру. Полученные результаты показали сильную зависимость структуры плёнок от содержания кислорода: обратное и непрерывное изменение атомных концентраций кислорода и азота от $\text{TiO}_{0,50}\text{N}_{1,14}$ до $\text{TiO}_{2,00}\text{N}_{0,41}$. Аналогичные результаты о влиянии изменения концентраций кислорода и азота в оксинитридных плёнках были получены в работе [142]. Экспериментальные значения H_n и E_r , полученные методом наноиндентирования на глубину 10%, колебались от 15,8 к 5,2 ГПа для H_n и от 273 к 142 ГПа для E_r , соответственно. В работе [143] Ti–O плёнка создавалась как антитромбогенный материал. Плёнки оксида титана, полученные методом РМР, были модифицированы введением ионов фосфора и последующим вакуумным отжигом. Результаты показали, что тромбоциты плохо соединяются с поверхностью, легированной фосфором, после 900 °C отжига, что приводит к улучшению антитромбогенности плёнки. Предполагается, что данный факт может быть связан с высокой проводимостью и повышенной гидрофильностью полученного материала. В работе [144] TiN плёнки толщиной 50 и 500 нм были сформированы РМР в режиме постоянного тока (DC) и импульсным магнетронным распылением (PMS). Все плёнки, полученные обеими технологиями, являются поликристаллическими и монофазными (TiN). В работе [145] использовался метод РМР на постоянном токе для нанесения TiO_2 плёнок на крупнозернистые и нанозернистые титановые подложки, полученные с помощью технологии интенсивной пластической

деформации. Нанозернистый титан имеет сильную индукцию зарождения TiO_2 плёнки и способствует образованию фазы рутила при комнатной температуре. Такие плёнки могут быть полезны в биомедицинском применении, для искусственных клапанов сердца и стентов. Для решения проблемы гемосовместимости, используя метод магнетронного распыления и термического окисления, были получены тонкие плёнки оксида титана, содержащие тантал $\text{Ti}(\text{Ta}^{+5})\text{O}_2$ [146]. Использовалась титан/танталовая мишень (Ta: 2–20 мас.%). Оксид титана, содержащий тантал, был получен оксидированием $\text{Ti}(\text{Ta})$ плёнки на воздухе при 600 °C в течение 30 мин. Основываясь на результатах *in vitro* и *in vivo*, $\text{Ti}(\text{Ta}^{+5})\text{O}_2$ плёнки обладают лучшей совместимостью крови, в отличие от изотропного пиролитического углерода. В работе [147] Ti-O плёнки были синтезированы, используя плазменно-иммерсионную ионную имплантацию (ПИИИ). Структура, состав и поверхностная морфология плёнок были изучены методами РФА, РФЭС и АСМ. Кристаллические плёнки более гладкие, по сравнению с аморфными плёнками. Большое количество острых пиков находятся на аморфной поверхности плёнки. Поверхностная энергия для аморфной и кристаллической Ti-O плёнок равна 58,91 и 40,09 дин/см, соответственно. Показано, что кристаллическая Ti-O плёнка является более благоприятной для роста эндотелиальных клеток. Тонкие плёнки оксинитрида титана были получены методом РМР, используя титановую металлическую мишень, аргон, азот и водяной пар в качестве реактивных газов [148]. Анализ структуры и морфологии плёнок методами РФА и СЭМ показал типичную столбчатую микроструктуру. Показано, что водяной пар может быть использован в качестве реактивного газа при получении тонких плёнок оксинитрида титана методом РМР. Были определены режимы получения плёнок нитрида титана (TiN:O), оксида титана ($\text{TiO}_2\text{:N}$) и оксинитрида титана (TiO_xN_y) с разными концентрациями металлоида. Плёнки диоксида титана были выращены на кремниевых (100) и стеклянных подложках, используя высокочастотное магнетронное распыление [149]. Высоко ориентированная, свободная от трещин, стехиометрическая поликристаллическая рутиловая TiO_2 плёнка была получена после отжига при 1000 °C. Аморфные плёнки диоксида титана с фазой анатаза были получены при температуре ниже 500 °C. Покртия характеризуются гладкой поверхностью без трещин и резкой

границей раздела между слоями плёнки, означающие высокую адгезию и однородность по глубине.

Плёнки диоксида титана, представленные в работе [150], осаждались методом реактивного ВЧ-распыления. Результаты исследования демонстрируют возможность оптимизации процессов при осаждении TiO_2 плёнок путём изменения состава мишени. Для достаточного содержания кислорода в мишени может быть достигнут гистерезисный свободный процесс осаждения. В работе [151] были получены тонкие плёнки TiO_x путём электронно-лучевого испарения с использованием TiO в качестве исходного материала. После нанесения плёнок образцы отжигали при различных температурах. При температуре отжига 1100°C плёнка теряет значительное количество кислорода и заряд Ti^{4+} уменьшается до Ti^{3+} и Ti^{2+} . При отжиге увеличивается концентрация кислородных вакансий и ионов низкой валентности (Ti^{3+} и Ti^{2+}). Образование ионов необычных валентностей Ti^{3+} и Ti^{2+} влияет на цвет и сопротивление плёнки. В работе [152] были получены наноплёнки диоксида титана методом ВЧ магнетронного распыления. Были исследованы: кристаллическая структура, состав, поверхностная топография, энергетическая щель, фотокаталитическая активность и регенерация плёнки. В ходе исследования было обнаружено, что плёнка является полиморфной, с энергетической щелью 3,02 эВ и может поглощать видимый свет. Фотокаталитическая активность была оценена светоиндуцированной деградацией метилового оранжевого раствора 5 ppm с помощью ртутной лампы высокого давления. УФ излучение способствует деградации адсорбированного вещества, при этом скорость деградации уменьшается при неоднократном использовании плёнки.

2. Материалы и методы исследования

2.1. Оборудование реактивной магнетронной распылительной системы. Режимы осаждения тонких плёнок

В настоящей работе для нанесения тонких плёнок использовалась вакуумная установка магнетронного распыления УВН-200МИ, блок-схема которой представлена на рисунке 2.1 [153]. Установка включает следующие основные части: вакуумную камеру с магнетроном, высоковакуумную систему откачки, источник питания магнетрона, трёхканальную систему подачи газа, систему управления установкой, включающую блок периферийных контроллеров, управляющий контроллер и персональный компьютер.

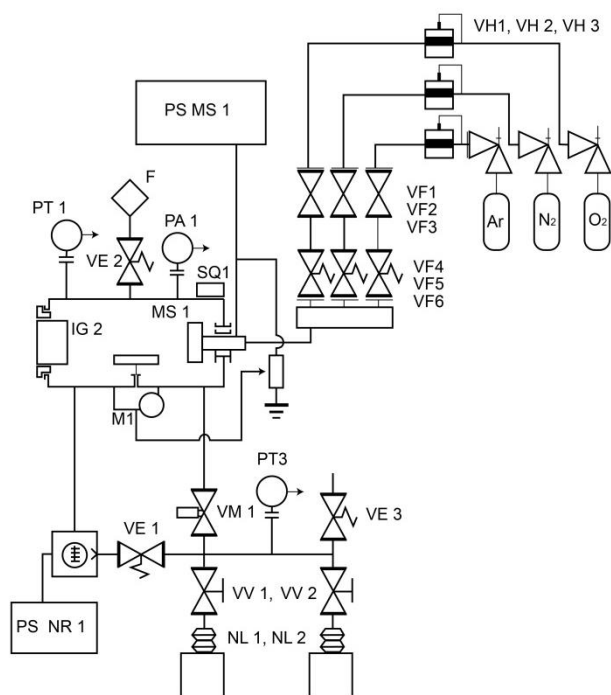


Рисунок 2.1 – Блок-схема реактивной распылительной установки «УВН-200МИ»

Вакуумная камера имеет вид цилиндра, установленного горизонтально, с внутренними размерами: диаметр – 300 мм и длиной – 600 мм. Внутри камеры расположен импульсный магнетронный источник и стол для образцов с приводом вращения. Вакуумная система состоит из низковакуумной и высоковакуумной откачки до 10^{-4} Па.

Модулированное питание магнетрона обеспечивается источником питания (PS MS1). Источник работает либо в режиме стабилизации тока, либо в режиме стабилизации мощности. Система напуска $VH1$, $VH2$, $VH3$, на основе трёх регуляторов расхода газа, позволяющих напускать Ar , O_2 , N_2 и создавать необходимую концентрацию газов для процесса напыления плёнок.

Распыление материала происходит за счёт бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа. Скорость распыления материала в магнетронной системе определяется плотностью ионного тока на мишень, которая достигается за счёт локализации плазмы у поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

Дисковая магнетронная распылительная система (МРС) с диаметром катода 200 мм была изготовлена в виде моноблока, представляющего собой корпус – анод с размещённым внутри него катодным узлом. Каналы охлаждения и подачи газа расположены внутри моноблока.

Импульсное РМР является хорошо развитым инструментом, применяемым для осаждения тонких оксидных плёнок [154]. Импульсное напряжение взамен постоянного используется для предотвращения образования дуг. На рисунке 2.2 представлена типичная зависимость напряжения от времени, используемая в пульсирующем РМР.

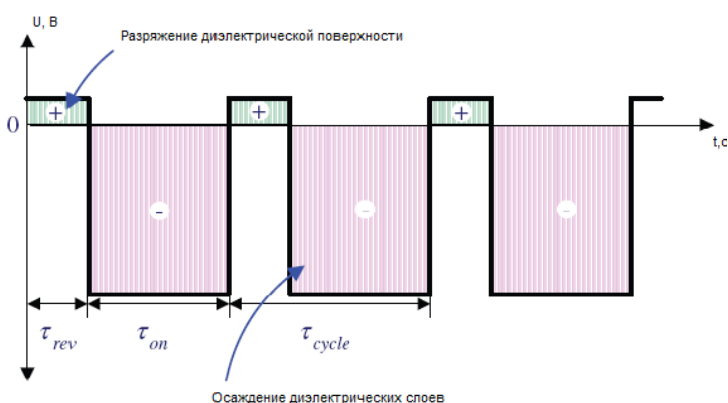


Рисунок 2.2 – Осциллограмма питающего напряжения МРС

Питание подаётся в течение времени (τ_{on}), в это время отрицательное напряжение в несколько сотен вольт подаётся на мишень. В конце (τ_{on}) может быть два варианта: подача напряжения останавливается на время (τ_{off}), или же

наиболее часто подаётся небольшое положительное напряжение порядка 20 В. Таким образом, образовавшаяся во время (τ_{on}) диэлектрическая поверхность разряжается за время (τ_{off}). Данная технология требует, чтобы время (τ_{on}) было достаточно коротким, во избежание образования дуги. В то же самое время (τ_{off}) должно быть достаточно продолжительным, чтобы успевать разряжать поверхность и предотвращать накопление заряда во время циклической работы. Как правило (τ_{off}) составляет 1/10 от (τ_{on}).

Ввод в разряд химически активного газа (O_2) приводит к росту сопротивления разряда [155]. Это свидетельствует о том, что энергия плазменных электронов в этих условиях начинает расходоваться на дополнительные упругое и неупругое взаимодействие с молекулами кислорода, что приводит к заметному повышению напряжения разряда при уменьшении тока.

Атомы титана рождаются на поверхности катода с эффективной площадью S за счёт катодного распыления с коэффициентом $k \approx 0,5$ [154] ионами рабочего газа с плотностью J_i и уходят из объёма цилиндра V за время пролёта τ . Средняя концентрация распылённых атомов n_{Ti} в объёме определяется уравнением:

$$\frac{1}{e} k J_i S = \frac{n_{Ti}}{\tau} V \quad (2.1)$$

Учитывая, что на катоде токоперенос осуществляется в основном ионами, можно предположить, что $J_i S = I_d$. При низких значениях давления, время жизни атома титана можно определить из предположения о свободном движении атома к образцу. Если расстояние до образца R и средняя энергия T_{Ti} выбитого атома титана (~ 5 эВ), то время жизни:

$$\tau = \frac{R}{\bar{v}_{Ti}}, \quad \bar{v}_{Ti} = \sqrt{\frac{2eT_{Ti}}{M_{Ti}}}, \quad (2.2)$$

где $\bar{v}_{Ti}$ – средняя скорость выбитых атомов титана; M_{Ti} – масса атома титана соответственно.

Таким образом, концентрация распылённых атомов катода в нашем случае может достигать значения: $n_{\text{Ti}} = \frac{kI_d R}{eV} \sqrt{\frac{M_{\text{Ti}}}{2eT_{\text{Ti}}}} \cong 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Концентрация плазмообразующего газа (Ar или O₂) при низких значениях давления составляет величину $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а концентрация реактивного газа, как правило, на порядок меньше. Таким образом, в процессах плазмообразования атомы титана не играют значительной роли.

Оптические характеристики газового разряда в условиях роста плёнок оксидов титана (TiO₂).

Известно [156], что состав плёнки зависит от режимов магнетронного напыления, поэтому исследования состава плазмы при напылении имеет большое значение.

Состав плёнки бинарного соединения TiO₂ зависит от условий её роста. Поэтому необходим контроль концентрации реагирующих элементов, прежде всего реактивного газа в рабочей камере, а также определение области оптимальных параметров разряда, "рабочей области" синтеза TiO₂ и Ti-O-N по давлениям плазмообразующего и реактивного газов, необходимо удержание системы напуска в заданных параметрах. Контроль концентрации реактивного газа в камере в процессе осаждения бинарных соединений возможен по величине интенсивности излучений определённых линий излучения плазмы. Изменение концентрации реактивного газа осуществлялось изменением величины потока Q соответствующего газа, напускаемого в камеру.

Исследованы спектральные характеристики плазмы магнетронного разряда в видимом диапазоне света с целью установления их взаимосвязи с потоком кислорода, а также свойствами осаждённых плёнок TiO₂.

Идентификация спектральных линий излучения проводилась по обзорным спектрам разряда. Для выделения накладывающихся линий (Ti с Ar и O₂, Ar с O₂) в камере зажигался тлеющий разряд в соответствующей газовой атмосфере в режиме роста плёнки.

Исследование условий для напыления оксидов титана осуществлялось с использованием современной оптической методики контроля параметров плазмы в режиме реального времени. Измерение оптических спектров плазмы

магнетронного разряда проводилось спектрометром AvaSpec-7.2 собранный по классической схеме Черни–Тернера. Отбор излучения плазмы, осуществлялся через кварцевые окна в вакуумной камере. Регистрация оптических спектров проводилась в режиме реального времени в диапазоне (200–1000) нм с разрешением 1,5 нм и временем записи спектра 50 мсек. Обработка спектров осуществлялась программой AvaSoft v.7.2. Идентификация линий оптических спектров осуществлялась согласно базе данных NIST и литературных данных [157,158]. На первом этапе были исследованы обзорные спектры излучения плазмы при осаждении плёнки TiO_2 в различных условиях. На рисунке 2.3 показаны спектры распыления титановой мишени в среде Ar.

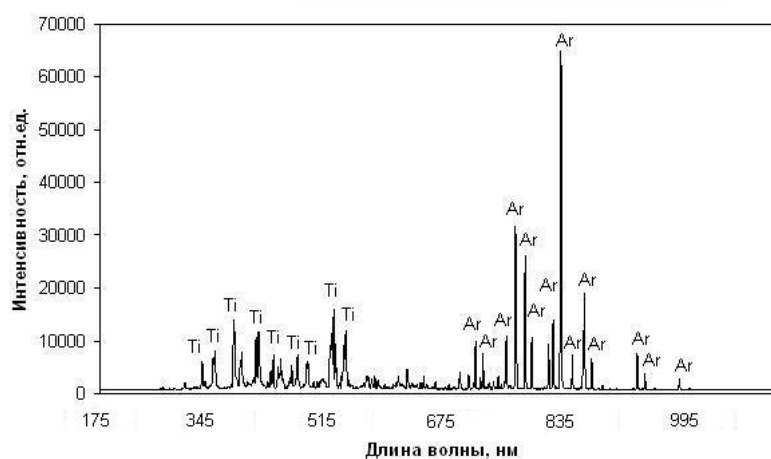


Рисунок 2.3 – Спектр излучения плазмы магнетронного разряда при распылении Ti в газовой среде Ar

Как видно из рисунка 2.3, на спектре преобладают линии Ar и Ti. В диапазоне длин волн (290–520) нм расположены линии, принадлежащие атомам Ti, наиболее интенсивные из них: 336,122 нм, 337,146 нм, 337,280 нм. Каждый пик на спектрограмме представлен группой линий атомов Ti, имеющих по данным источников [156–158] приблизительно одинаковую интенсивность, которые отличаются по длине волны на (5–10) нм. Линии атомов Ar расположены в диапазоне длин волн (600–1000) нм и делятся на четыре группы. Разрешающая способность спектрометра позволяет видеть линии атомов, входящих в группы, которые проявляются отдельными пиками на спектрограмме. Среди этих групп наиболее интенсивная в диапазоне (795–815) нм с доминирующей линией 811,531

нм. На рисунке 2.4 показаны спектры распыления титановой мишени в газовой среде кислорода (O_2).

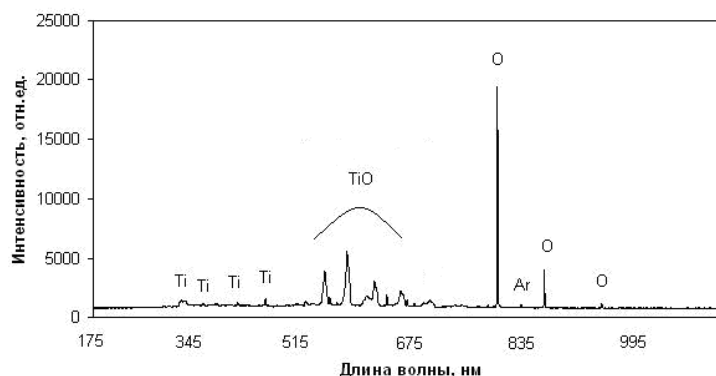


Рисунок 2.4 – Спектр излучения плазмы магнетронного разряда при распылении Ti в газовой среде O_2

Оптический спектр плазмы при магнетронном распылении Ti в газовой среде чистого кислорода характеризуется наличием пиков трёх групп линий атомов кислорода с доминирующей по интенсивности линией 778 нм, хорошо согласующейся с данными [158]. Линии атомов Ti на спектре проявляются слабо, в тоже время появились четыре группы линий ((520–650) нм), которые могут быть идентифицированы как принадлежащие молекуле TiO [158]. Данная группа присутствует во всех оптических спектрах, полученных при разной концентрации кислорода.

Типичные спектры излучения плазмы с содержанием $0,1Ar+3O_2$ представлены на рисунке 2.5.

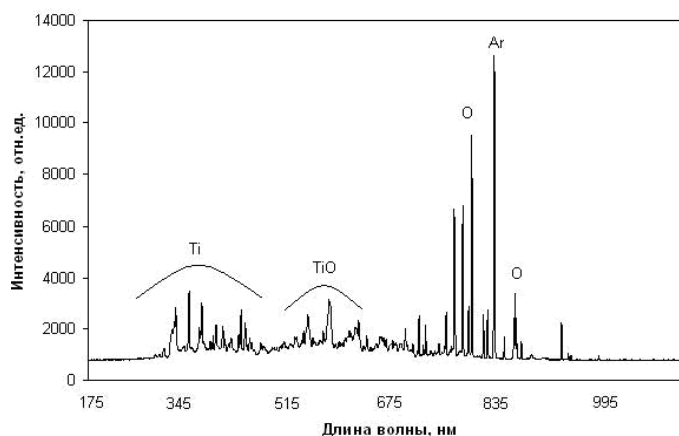


Рисунок 2.5 – Спектр излучения плазмы магнетронного разряда при распылении Ti в газовой среде $Ar+O_2$

В спектре присутствуют линии Ti (336–520) нм. В диапазоне длин волн (600–1000) нм наблюдается группа пиков, принадлежащих Ar, с доминирующей линией при 811 нм.

Полученные результаты измерения оптических спектров позволяют оценить вероятность формирования в плазме магнетронного разряда соединений Ti с O. При использовании Ar в качестве рабочего газа, в спектрах присутствуют линии излучения Ar ((680–840) нм) и Ti ((300–530) нм). При замещении аргона в вакуумной камере кислородом наблюдаются линии излучения кислорода (O^+ : 394,8, 437,3, 636,0, 777,2 нм) и его соединений с титаном (TiO^+ : 526,8, 558,9, 597,9, 671,4, 719,7), максимальная интенсивность линии TiO^+ при 558,9 нм (рисунок 2.5). Линии излучения, связанные с наличием изолированных атомов и ионов титана отсутствуют.

Процесс напыления и темп напуска реактивного газа и аргона может контролироваться по динамике изменения интенсивности выбранных линий. Постоянство потока Ar (в случае использования Ar в качестве плазмообразующего газа) контролировалось по его линиям, которые расположены в спектре не слишком близко к линиям Ti. Так, например, линии Ar с длинами волн 430,01, 433,35, 434,52 нм близки к линиям Ti с длинами волн соответственно 430,05, 433,79 и 434,43 нм. В этом случае может происходить кажущееся уменьшение пика Ar из-за вклада краёв близкой линии Ti, которая уменьшается при напуске O_2 . Поэтому были выбраны отдельно расположенная линия Ar при 830 и 696,54 нм, линия Ti (501,4 нм) и линия кислорода (777,19 нм).

На рисунке 2.6 представлены зависимости интенсивностей ряда спектральных линий излучения от потока кислорода (при поддержании постоянной мощности разряда). Видно, что все линии Ti ведут себя одинаково: их интенсивность уменьшается с ростом потока O_2 (рисунок 2.6, линии 1,2) до некоторого минимума. Причиной этого может быть: окисление катода с образованием оксида титана на поверхности, что уменьшает скорость распыления титана; коэффициент распыления титана ионами кислорода меньше коэффициента распыления ионами аргона; химические реакции окисления титана происходят непосредственно в плазме магнетронного разряда. В результате

описанных процессов концентрация атомов Ti в разрядном промежутке уменьшается, соответственно, уменьшается и интенсивность линий его излучения.

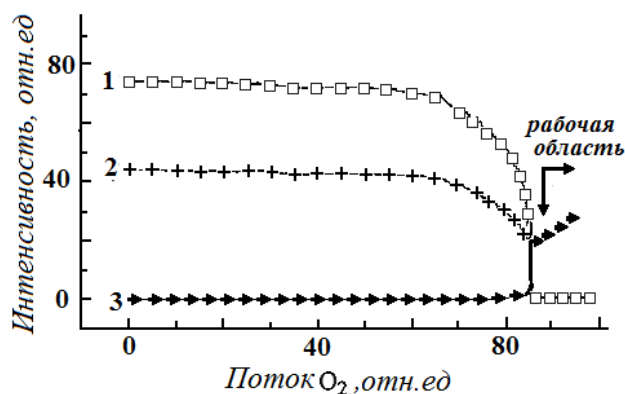


Рисунок 2.6 – Зависимости интенсивности излучения линий: Ti (1) – 501,4 нм, (2) – 375,3 нм; O₂ (3) – 777,19 нм от потока кислорода при постоянной мощности разряда

Кроме того, при увеличении концентрации O₂ в плазме, уменьшение интенсивности линий может происходить также и из-за потерь энергии электронов на возбуждение электронно-колебательных уровней молекулярного кислорода. При малых потоках O₂ интенсивность линии атомарного кислорода (777,19 нм) незначительна вплоть до рабочей области (рисунок 2.6, показана стрелкой). При возрастании концентрации O₂, растёт полоса излучения при 777,19 нм и формируются условия роста окисла титана. Таким образом, условия для синтеза бинарного соединения TiO₂ обеспечиваются поддержанием максимальной величины интенсивности спектральных линий реактивного газа по сравнению с линиями титана и плазмообразующего газа.

В исследовании использовались 6 групп образцов. Режимы нанесения тонких плёнок приведены в таблице 2.1. Смесь кислорода и азота в различных соотношениях использовали как плазмообразующий и реактивный газ. В качестве мишени для распыления использовали технически чистый титан марки ВТ 1-0. Нанесение плёнок проводили при разном составе газовой атмосферы. Формирование плёнок 1 и 4 групп осуществлялось в кислородной плазмообразующей атмосфере. Плёнки 2 и 5 групп получали в смешанной газовой атмосфере кислорода (50%) и азота (50%). Состав атмосферы кислорода (30%) и азота (70%) использовался при нанесении плёнок 3 и 6 групп. Потенциал

смещения на подложку ($U_{см}$) при напылении плёнок (1–3) групп не подавался. Отрицательный потенциал смещения, приложенный к подложке, составил -100 В при формировании плёнок (4–6) групп. Толщина осаждённых плёнок составила 200–500 нм.

Таблица 2.1 – Режимы нанесения азотсодержащих тонких плёнок на основе TiO_2

Параметр	1–TiO ₂	2–N–TiO ₂	3–N–TiO ₂	4–TiO ₂	5–N–TiO ₂	6–N–TiO ₂
Соотношение массового расхода газов N ₂ /O ₂	–	1	3	–	1	3
Потенциал смещения, <i>U_{см}</i> [В]	–			-100		
Время напыления, [мин]	90 – 180					
Давление, [Па]	0,1					
Мощность, [Вт]	1000					
Ток, [А]	3					
Скорость натекания рабочего газа, [мл/мин]	5					
Расстояние между подложкой и магнетроном, [мм]	100					

2.1.1. Подложки для формирования плёнок

В качестве подложек для нанесения тонких плёнок на основе TiO_2 использовались пластины из нержавеющей стали медицинского назначения марки 12Х18Н10Т (вес. %: С – до 0,12; Si – до 0,8; Mn – до 2; Ni – 9–11; S – до 0,02; Cr – 17–19; P – до 0,035; Mo – до 0,3; Fe – ~67; Ti – 0,4–1). Применение медицинской стали при изготовлении стентов позволяет производить имплантаты, обладающие одновременно гибкостью и жёсткостью. Присутствие хрома и молибдена в составе стали позволяет обеспечить высокую надёжность изделий. Для улучшения адаптации прилегающих биологических тканей стенок сосуда к имплантации стента и увеличению его гемосовместимости, на поверхность стента наносят тонкоплёночные покрытия на основе оксидов и нитридов титана [61,159,160].

Стальные пластины подвергались предварительной электрохимической полировке в растворе 50 г Cr_2O_3 + 200 г H_3PO_4 при напряжении $U = (20-30)$ В в течение (2–3) минут при температуре 300 К. Шероховатость поверхности пластин после полировки составила $R_a = (32-40)$ нм. После полировки проводилось обезжиривание пластин и двухступенчатое промывание в ультразвуковой ванне с использованием спирта и дистиллированной воды.

Для определения молекулярных связей, присутствующих в плёнках методом ИК-спектроскопии использовались пластины бромиды калия (KBr). Пластины монокристаллического кремния с ориентацией (111) применялись для исследования толщины и морфологии плёнок.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Определение толщины плёнок с помощью спектральной эллипсометрии

Толщину осаждённых плёнок измеряли с использованием спектрального эллипсометрического комплекса “Эллипс-1891 САГ” при фиксированном угле падения света 70° в интервале длин волн $\lambda = (250-1000)$ нм. Минимальный шаг сканирования составляет 0,5 нм. В качестве источника света в комплексе используется высокостабильная ксеноновая лампа. Для определения толщины плёнок были разработаны оптические модели: воздух– TiO_2 –подложка; воздух–N– TiO_2 –подложка.

В основе эллипсометрического метода лежит уравнение, связывающее параметры дельта (Δ) и пси (ψ), которое имеет следующий вид [161]:

$$\rho = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} \quad (2.3)$$

Метод также позволяет рассчитывать оптические параметры поверхности плёнки по измеренным величинам Δ и ψ при необходимости решения обратной эллипсометрической задачи.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфология поверхности, структура роста и элементный состав полученных плёнок были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ESEM Quanta 400 FEG (FEI, США) со встроенным EDX-анализатором (EDS, Genesis 4000, S-UTW-Si(Li) detector). Напряжение на ускоряющем электроде составило 30 кВ. Максимальное увеличение при съёмке изображений достигало $\times 200000$.

Влияние параметров процесса напыления на морфологию поверхности N-TiO₂ плёнок исследовалось на микроскопе Philips XL30 ESEM FEG. Максимальное увеличение при съёмке изображений составило $\times 30000$.

СЭМ изображения использовались для определения размера зёрен и построения количественного распределения частиц по размерам методом измерения длин хорд согласно международному стандарту ASTM E112-12, а также ГОСТ 5639-88 [162].

Измерение длин хорд l_i , производили согласно схеме, представленной на рисунке 2.7.

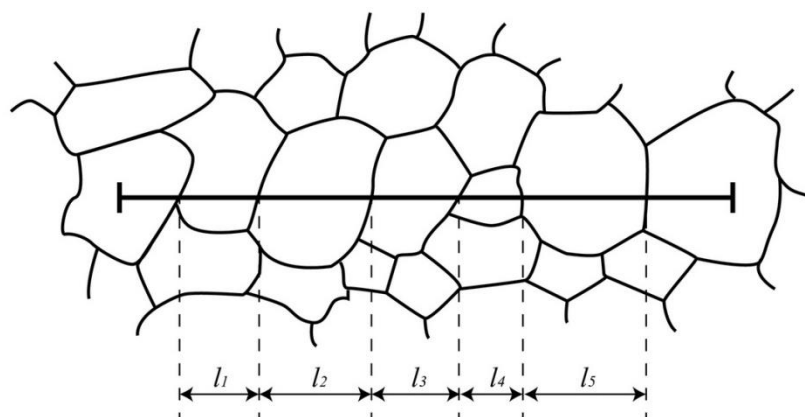


Рисунок 2.7 – Схема измерений длин хорд отдельных зёрен l_1 - l_5

Разбиение хорд на размерные группы с шагом h производится по следующей формуле:

$$h = \frac{l_{\max} - l_{\min}}{m}, \quad (2.4)$$

где l_{max} – максимальный и l_{min} – минимальный размер хорд; $m = 1 + 3,32 \cdot \lg N$ – оптимальное число интервалов группирования (формула Стерджесса) [163]; N – число измерений.

Следующее выражение определяет границы интервалов группирования:

$$\Delta_1 = (l_1, l_1 + h), \Delta_2 = (l_1 + h, l_1 + 2h), \dots, \Delta_m = (l_n - h, l_n) \quad (2.5)$$

Относительную долю частиц определяли согласно выражению:

$$\sigma = \frac{l_i n_i}{\sum l_i n_i} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Анализ микроструктуры полученных образцов проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (JEOL, США). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, максимальное увеличение микрофотографий $\times 1500000$. Для анализа использовались плёнки, отделённые от монокристаллических пластин KBr.

Изучение фазового состава полученных образцов проводилось с помощью электронных микродифракций, основанное на измерении расположения рефлексов относительно центрального. Определение межплоскостных расстояний осуществлялось согласно уравнению Вульфа-Брэггов [164]:

$$d_{hkl} = \lambda L / r_{hkl}, \quad (2.7)$$

где, r_i – радиус дифракционного кольца, λ – длина волны электронного пучка, L – расстояние от образца до камеры, d – межплоскостное расстояние. Дифракционная константа прибора $\lambda L = 3,73 \text{ \AA}$.

Идентификация фазового состава проводилась с использованием базы данных PDF-4 International Center for Diffraction Data (ICDD).

2.2.4. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Исследование рельефа поверхности сформированных плёнок на основе TiO_2 проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) AFM Dimension Icon (Veeco Instruments) в режиме полуконтактного сканирования.

Обработка изображений и расчёты параметров шероховатости поверхности полученных плёнок проводились с использованием программного обеспечения NanoScopeAnalysis 1.40.

2.2.5. Метод рентгеновской дифракции

Структурно-фазовый состав тонких плёнок на основе TiO_2 исследовали методом дифракции рентгеновских лучей. Уравнение Вульфа–Брэгга имеет следующий вид:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (2.8)$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – брэгговский угол; λ – длина волны рентгеновских лучей; n – порядок дифракционного максимума.

Расчёт размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) или размер кристаллитов осуществлялся по формуле Шеррера [165]:

$$D = n\lambda / \beta \cos\theta, \quad (2.9)$$

где n – безразмерный форм-фактор (обычно принимается равным 1), λ – длина волны рентгеновских лучей, β – ширина пика на половине высоты, θ – брэгговский угол.

Относительная деформация кристаллической решетки рассчитывалась согласно уравнению (2.10) [166]:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4\lg\theta}, \quad (2.10)$$

где $\frac{\Delta d}{d}$ – величина относительной микродеформации решетки в направлении перпендикулярном плоскости “отражения” hkl .

Фазовый состав полученных плёнок и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определялись с помощью дифракционных картин, снятых на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Дифрактограммы были получены в геометрии скользящего пучка (угол скольжения равен 1°) при напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и тока 30 мА в Cu K α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Размер шага составил $0,03^\circ$ в диапазоне измерений 2θ от 10° до 75° .

Идентификация фаз проводилась с помощью базы данных PDF-4 ICDD (номер карточки: анатаз #21-1272, рутил #21-1276, α -Fe #6-069, Fe #31-0619).

Объёмное содержание кристаллических фаз рассчитывалось в программе PowderCell 2.4. методом Ритвельда [167]. Метод Ритвельда заключается в сопоставлении экспериментальных интенсивностей y_i всей дифракционной картины с помощью уточняемых профильных и структурных параметров [168]:

$$\Phi = \sum \varpi_i [(y_i - b_i) - \sum I_j B_{ij}]^2 \rightarrow \min, \quad (2.11)$$

где ϖ_i – весовой фактор в экспериментальной точке i : $\varpi_i = 1/y_i$, N – экспериментальное число точек профиля, b_i – фон в точке i , I_j – интегральная интенсивность дифракционного отражения j , B_{ij} – значение функции, описывающей форму пика j в точке i .

Уровень соответствия экспериментальной и рассчитанной дифрактограмм оценивается с помощью факторов расходимости – R -факторов: профильный (R_p), весовой профильный (R_{wp}), брэгговский (R_B), структурный (R_F):

$$R_p = \sum |y_{i\theta} - S y_{i\theta}| / (\sum y_{i\theta}), \quad (2.12)$$

$$R_{wp} = [\sum \varpi_i (y_{i\theta} - S y_{i\theta})^2 / (\sum \varpi_i y_{i\theta})^2]^{1/2}, \quad (2.13)$$

$$R_B = \sum |I_{i\theta} - I_{i\theta}| / (\sum I_{i\theta}), \quad (2.14)$$

$$R_F = |\sum |F_{i\theta}| - |F_{i\theta}|| / (\sum |F_{i\theta}|), \quad (2.15)$$

где $|F_{iэ}|$ и $|F_{iэ}|$ – экспериментальная и вычисленная структурная амплитуда, $|I_{iэ}|$ и $|I_{iэ}|$ – экспериментальная и вычисленная интенсивность отражения, S – нормирующий множитель (шкальный фактор).

По следующим выражениям рассчитывают индикатор точности (χ^2) и ожидаемый R -фактор (R_{exp}):

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp}) \rightarrow 1, \quad (2.16)$$

$$R_{exp} = [(N - P + C) / (\sum \varpi_i y_{iэ})^2]^{1/2}, \quad (2.17)$$

где N – число точек измерения, P – число уточняемых параметров, C – число применяемых ограничений.

2.2.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Исследования химического состава плёнок и электронного состояния атомов осуществляли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС основывается на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения и позволяет получить орбитальное и пространственное строение материалов. Экспериментально метод заключается в определении величины работы выхода $E_{св.}$ (энергии связи) из известного значения энергии ионизирующего излучения $h\nu$ и измеряемой величины кинетической энергии фотоэлектрона $E_{кин.}$ [169]:

$$E_{св.} = h\nu - E_{кин.} - \varphi_{сп.} \quad (2.18)$$

где $\varphi_{сп.}$ – работа выхода материала спектрометра.

Исследования состава плёнок проводили на спектрометре K-Alpha (Thermo Fisher Scientific). Для получения спектров фотоэмиссии с поверхности образцов использовали монохроматическое излучение алюминиевого анода ($h\nu = 1486,6$ эВ для AlK_{α}). Все спектры калибровали по пику $C1s$ с энергией связи 285,0 эВ. Обработку экспериментальных данных проводили методом аппроксимации с использованием функций Гаусса и Лоренца в программе CasaXPS. Погрешность определения энергий связи составляла $\pm 0,2$ эВ.

2.2.7. Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия – метод изучения колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод исследуемого вещества в интервале приблизительно от $(2-4000) \text{ см}^{-1}$, основанный на явлении неупругого (комбинационного) рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем ультрафиолетовом (УФ) или ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах [170].

Спектры от исследуемых образцов получили с помощью комплекса Centaur U HR (Nano Scan Technologies). Длина волны используемого лазера зелёного света $\lambda = 532 \text{ нм}$. Мощность возбуждения составила 10 мВт. Время экспозиции составило 20 сек. Диапазон значений спектра рассеяния находился в пределах от $(50-900) \text{ см}^{-1}$.

2.2.8. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Для выявления молекулярных связей, присутствующих в TiO_2 и N- TiO_2 плёнках применяли метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Спектры были получены на ИК-спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Scientific) с Фурье преобразованием в диапазоне $(400-4000) \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для эксперимента использовались тонкие плёнки, нанесённые на монокристаллические пластины бромида калия (KBr). KBr не поглощает ИК излучение в широком диапазоне длин волн $((250-2500) \text{ нм})$, что позволяет использовать его в качестве подложки для данного метода.

2.2.9. Методы испытания физико-механических свойств

Определение механических и прочностных свойств является важной составляющей эксплуатационных характеристик биопокровов. Для полученных плёнок на основе TiO_2 прочностные характеристики (модуль Юнга, нанотвёрдость) определялись с помощью нанотвердомера «NanoHardnessTester NHT-S-AX-000X» (CSEM). Испытания проводили с применением алмазной пирамиды Виккерса при максимальной нагрузке 3 мН. Скорость нагрузки–

разгрузки составила 3 мН/мин. Зависимость глубины проникновения от приложенной силы на стадиях нагрузки и разгрузки определяли методом Оливера–Фарра [171]. Типичный для данного метода график экспериментальной зависимости нагрузки (P) от глубины вдавливания (h) представлен на рисунке 2.8.

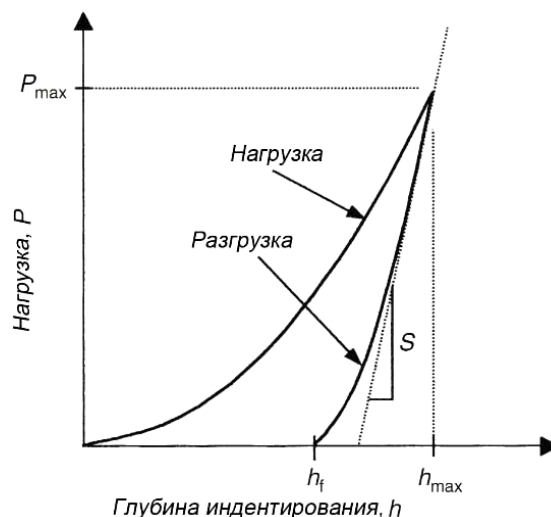


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение метода Оливера-Фарра [171]: P_{max} – максимальная нагрузка на индентор; S – контактная жесткость при P_{max} ; h_{max} – максимальная глубина проникновения индентора в материал образца; h_f – остаточная глубина, после снятия нагрузки с индентора

Твёрдость по Виккерсу (H_V) определяется максимальной нагрузкой P_{max} , разделенной на площадь контакта после разгрузки:

$$H_v = \frac{P_{max}}{A_c \cdot 9,81} \quad (2.19)$$

При наноиндентировании модуль упругости (модуль Юнга) определяется по углу наклона кривой разгрузки с помощью следующих выражений [172]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (2.21)$$

$$E = \frac{E_r^2 \cdot E_i^2 \cdot (1-\nu^2)}{E_i^2 - E_r^2 \cdot (1-\nu_i^2)}, \quad (2.22)$$

где E_r – эффективный модуль упругости системы плёнка–индентор, ν и ν_i – коэффициенты Пуассона материала плёнки и индентора.

По кривым нагрузки–разгрузки определялось упругое восстановление:

$$R(\%) = \frac{H_m - H_0}{H_m} \cdot 100\% \quad (2.23)$$

где H_m – максимальная глубина внедрения индентора, H_0 – глубина остаточного отпечатка.

Критическая прочность сцепления плёнки с подложкой является основным параметром, определяющим адгезионную прочность, и рассчитывается по следующей формуле [173,174]:

$$P_{cy} = F_{cy} / S, \quad (2.24)$$

где $F_{cy} = F_H - F_{mp}$ – критическая сила сцепления; $S = D \cdot l / t = Dv$ – площадь, освобождаемая индентором за 1 секунду (D – ширина следа).

Шероховатость поверхности образцов измеряли с помощью профилометра Hommel tester T1000 (JENOPTIK). Для количественной оценки неровностей профиля были определены три высотных параметра в пределах базовой длины равной 6 мм согласно ГОСТ 2789-73 [175]: R_a – среднее арифметическое отклонение профиля в пределах базовой длины; R_z – численно равен разнице средних высот между пятью наиболее глубокими впадинами в пределах оценочной длины участка измерения; R_{max} – представляет собой максимальную высоту, измеренную от выступа до дна впадины на профиле в пределах длины участка измерения.

2.2.10. Электрокинетические измерения, дзета-потенциал

Электрокинетический (дзета) потенциал (ζ -потенциал) рассчитывали по измерениям потенциала/тока протекания на установке SurPASS (Anton Paar). Тангенциальный ток протекания измеряется в относительно широком щелевом

канале, образованном двумя одинаковыми противоположащими поверхностями. Предполагается, что стенки канала ячейки непрозрачны, согласно электрокинетической теории, тогда, если высота канала h_{ch} много больше Дебаевской длины, ток протекания (I_s) связан с ζ -потенциалом, следующим соотношением [105,176]:

$$I_s = -((Wh_{ch}\epsilon_0\epsilon_r\Delta p)/\eta L) \cdot \zeta, \quad (2.25)$$

где W , L и h_{ch} – ширина, длина и высота канала измерительной ячейки, соответственно, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_r и η – диэлектрическая проницаемость и динамическая вязкость раствора электролита, соответственно, и Δp – разность давления между концами канала.

Два образца с покрытиями крепились к противоположным поверхностям регулируемого зазора ячейки. Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 2.9.

В качестве электролита использовался раствор KCl с начальной концентрацией 1 мМ/л. рН электролита изменялся в интервале (5–9) добавлением водного раствора КОН (0,100 моль/л). Перед измерениями, раствор протекал через канал в течение 15 минут для установления равновесного состояния. Максимальное значение разности давления – 400 мбар. Потенциал и ток протекания измерялись с использованием Ag/AgCl электродов.

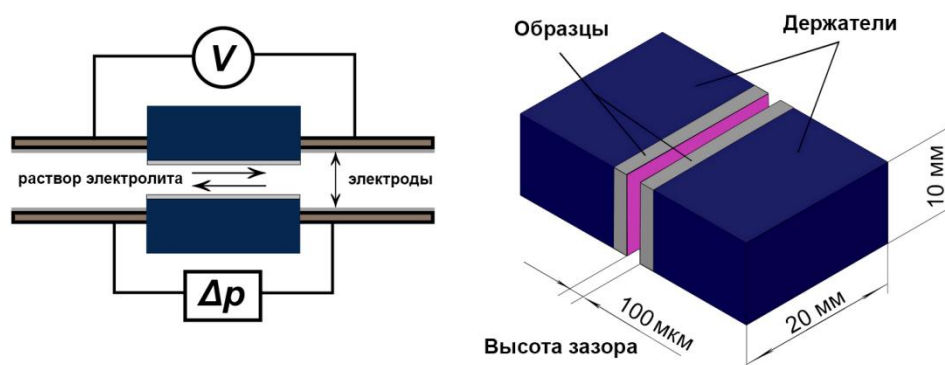


Рисунок 2.9 – Схема измерительной ячейки для измерения потенциала/тока протекания

Для исследования электрических параметров плёнок использовался малогабаритный прибор с цифровым индикатором и автономным питанием

(Томский политехнический университет). Прибор обеспечивает измерение потенциала поля на поверхностях слабо заряженных тел в условиях электростатических воздействий окружающей среды, многократно превышающих уровень измеряемых потенциалов, в частности, потенциалов биоэлектрического поля в биологически активных точках кожного покрова человека, сопоставимых с диапазоном потенциалов электрического поля на поверхности плёнок. В основу прибора заложен усовершенствованный метод Егучи (метод подъёмного электрода) [9].

2.2.11. Определение смачиваемости и свободной энергии поверхности

Степень смачивания поверхности оценивается величиной контактного угла смачивания θ , образованного каплей жидкости на твёрдой поверхности, согласно уравнению Юнга [177]:

$$\gamma^{sv} - \gamma^{sl} = \gamma^{lv} \cdot \cos \theta, \quad (2.26)$$

где γ^{sv} , γ^{sl} и γ^{lv} – межфазные энергии Гиббса на границах: твёрдое тело–газ, газ–жидкость, твёрдое тело–жидкость, соответственно.

Свободная энергия поверхности (СЭП) определяет межмолекулярное взаимодействие жидкости и твёрдой поверхности, взаимоотношение полярных и дисперсных составляющих на поверхности данного материала. Одним из методов расчёта СЭП является метод ОВРК (Owens, Wendt, Rabel и Kaelble), рассматривающий поверхностное натяжение относительно полярной и дисперсионной составляющих. Дисперсионная составляющая включает Ван-дер-Ваальсовы и неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – сильные взаимодействия и водородные связи. Согласно этому, поверхностная энергия каждой фазы разделена на полярную и дисперсионную части:

$$\sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D, \quad (2.27)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad (2.28)$$

Комбинируя уравнение СЭП по модели ОВРК и уравнение Юнга, получаем следующие выражения:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (2.29)$$

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}) \quad (2.30)$$

Для расчёта по модели ОВРК кроме поверхностного натяжения жидкости и контактного угла, необходимо знать дисперсионную и полярную составляющие. Для определения полярной и дисперсионной составляющих жидкости используют поверхность с известными данными. Зная составляющие жидкости, можно определить составляющие исследуемой твёрдой поверхности.

Смачиваемость исследуемых поверхностей определяли посредством измерения краевого угла θ , используя установку EasyDrop DSA20E (KRÜSS) методом покоящейся капли. Объём капли составил 5 мкл. Для расчёта СЭП методом ОВРК краевой угол измеряли тремя жидкостями (деионизированной водой, глицерином, метилиодидом). Исследования выполнялись при температуре 22 ± 1 °C и влажности 45 ± 5 %.

2.2.12. Исследование растворимости плёнок *in vitro*

Тонкие плёнки растворялись *in vitro* в условиях, имитирующих область асептического воспаления – застой биологических жидкостей в окружающих тканях, возникающий после имплантации. Образцы выдерживали в жидкости, симулирующей состав неорганической части плазмы крови человека (simulated body fluid, SBF) в течение пяти недель. Исходный состав растворителя соответствовал составу SBF, предложенному Т. Kokubo и соавторами [178]. Состав SBF представлен в таблице 2.2.

Образцы погружались в герметично закрывающуюся стерильную пробирку с SBF и культивировались в термостате при 37 °C. Согласно ISO 10993-5 объём растворителя составил 4 мл для образцов с площадью поверхности 2 см². В качестве контроля использовали SBF раствор, не находившийся в контакте с образцами.

Таблица 2.2 – Содержание реагентов в 1 л SBF-раствора

Реагент	Степень чистоты, приготовление	Количество, [г]
NaCl	99,5%	7,996
NaHCO ₃	99,5–100,3% (после высушивания)	0,350
KCl	99,5%	0,224
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	99,0%	0,228
MgCl ₂ · 6H ₂ O	98,0%	0,305
1 кмоль/м ³ HCl	87,28 мл 35,4% HCl растворить в 1 л	40 см ³
CaCl ₂	95,0% (использовать после высушивания при 120 °С в течение 12 ч)	0,278
Na ₂ SO ₄	99,0%	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	99,9% (после высушивания)	6,057

Раствор заменяли свежим в конце каждой недели культивирования. Значения pH и концентрацию биологически активных ионов Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ и PO₄³⁻ определяли с помощью биохимического анализатора Konelab 60i и наборов Thermo Fisher Scientific. Образцы после 3-й и 5-й недели растворения сушили в течение 1 ч при 120°C с целью контроля массы и физических свойств плёнок. Массу образцов определяли на электронных весах GR 202 I класса точности по ГОСТ 24104-201 (среднее квадратичное отклонение при взвешивании (0,023–0,047) мг). Концентрацию ионов железа в растворе определяли вольтамперометрическим методом [179]. Полученные данные обрабатывались методами математической статистики.

2.2.13. Биологические исследования плёнок *in vitro* и *in vivo*

В биологической части экспериментов *in vitro* выделяли плазму крови здорового добровольца, обогащённую тромбоцитами, посредством центрифугирования при 250 g в течение 5 мин. По 1 мл плазмы добавляли в пробирки с тестируемыми образцами и инкубировали 1 ч при 37°C согласно ISO 10993-5. В качестве негативного контроля активации тромбоцитов применяли пробы без имплантатов, в качестве позитивного контроля – пробы со стальными изделиями без плёнок. Через 1 час определяли структурно-функциональные показатели первичного (тромбоцитарного) гемостаза.

Агрегационную активность тромбоцитов исследовали в пробах методом оптической плотности на четырёхканальном анализаторе агрегации тромбоцитов

AggRam Helena (Великобритания). В качестве индукторов агрегации тромбоцитов использовали аденозиндифосфат (АДФ) в двух концентрациях (25 и 50 мкМоль/мл) или коллаген (10 мкг/мл). Для оценки функциональной активности тромбоцитов использовали следующие показатели: величину максимальной степени агрегации в процентах и площадь под кривой агрегации тромбоцитов. Погрешность метода измерения не превышала 5 %.

Для исследования реакции биологических тканей *in vivo* были выбраны лабораторные крысы. В качестве имплантируемых образцов использовались стальные пластины, покрытые N–TiO₂ плёнками.

Крыс наркотизировали диэтиловым эфиром. Все манипуляции проводили с учётом требований асептики и антисептики. Инструментарий и имплантаты стерилизовали в сухожаровом шкафу. Операционное поле обрабатывали 5% спиртовым раствором йода. Раны обрабатывали 3% раствором перекиси водорода. Имплантаты размером 10×10 мм вводили под кожу подмышечной области. Имплантаты размером 5×5 мм вводили в продольный разрез латеральной части четырехглавой мышцы бедра. Раны наглухо ушивали. Послеоперационный период проходил без особенностей. Раны заживали первичным натяжением. Гнойных осложнений ни в одном случае не наблюдалось.

Через 3 месяца после имплантации крыс выводили из эксперимента путём асфиксии с помощью углекислого газа. Имплантаты выделяли с прилежащими к ним тканями и фиксировали в 10% нейтральном забуференном формалине. После фиксации имплантаты аккуратно удаляли, а окружающие их ткани отмывали от формалина, дегидратировали в IsoPrep (БиоВитрум, Россия) и заливали в парафин (Histomix, Биовитрум, Россия) по методике Ю.А. Криволапова. Из пропитанных парафином образцов на микротоме получали срезы, монтировали их на предметные стекла и окрашивали гематоксилином и эозином и по методу Маллори (Bio Optica, Italy). Затем препараты посматривали в световом микроскопе Axioskop 40 (Carl Zeiss, Germany). На микропрепаратах определяли строение и толщину соединительнотканного футляра вокруг имплантатов.

Полученные данные обрабатывались методами математической статистики с использованием пакета Statistics 10.0.

3. Структурные особенности и физико-химические свойства азотсодержащих плёнок диоксида титана

3.1. Морфология поверхности азотсодержащих TiO_2 плёнок по данным СЭМ: влияние состава реактивной газовой атмосферы

Морфологические особенности азотсодержащих тонких плёнок диоксида титана (TiO_2 и N-TiO_2), сформированные реактивным магнетронным распылением, исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Типичные электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий представлены на рисунке 3.1, *а–в*, из которого видно, что структура поверхности плёнок однородная и имеет довольно сложный рельеф, но в то же время, не содержит таких дефектов, как поры, трещины, кратеры и др. Структуру поверхности плёнок образуют агломераты – скопления мелких одинаковых по форме частиц, размеры которых составляют порядка десятков и более нанометров (субструктура). Агломераты TiO_2 плёнок представляют собой куполообразные образования («зёрна»), имеющие «тонкую структуру», т.е. крупные агломераты состоят из слияния мелкодисперсных наноразмерных элементов (рисунок 3.1, *а*).

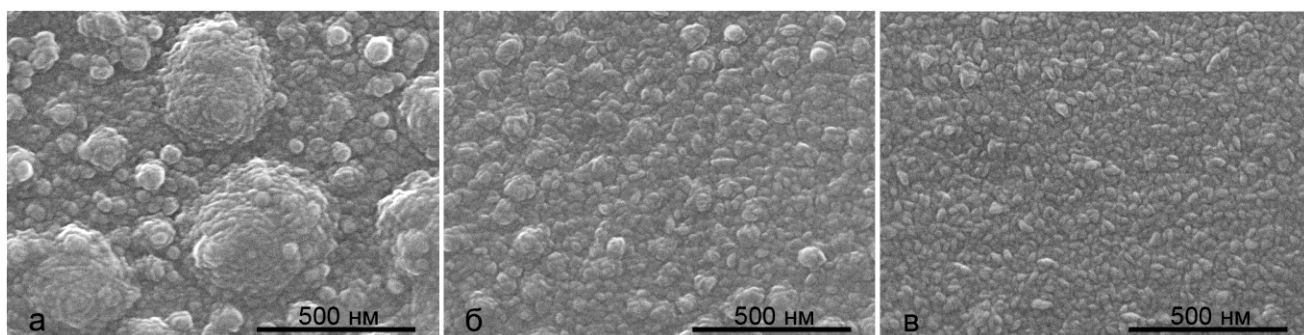


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения поверхности плёнок, нанесённых в режиме $U_{cm} = 0$ В при различном соотношении массового расхода N_2/O_2 в составе атмосферы: *а*) 0; *б*) 1; *в*) 3

Введение азота в состав реактивной газовой атмосферы приводит к уменьшению размера агломератов и изменению формы зёрен в процессе роста

плёнок (рисунок 3.1, б–в). Как видно из рисунка 3.1 (в), увеличение доли азота в газовой атмосфере привело к образованию мелкозернистой равномерной структуры без формирования укрупнённых агломератов. Структурные элементы 3–N–TiO₂ плёнок (рисунок 3.1, в) имеют вытянутую форму по типу «рисового» зерна.

На рисунке 3.2 представлены поперечные сечения образцов, демонстрирующие структурный рост плёнок. Структура беспримесных плёнок группы 1–TiO₂ имеет вид клиновидных прямых столбцов (рисунок 3.2, а), укрупнение зёрен происходит в процессе коалесценции. При введении азота в реактивную атмосферу до 50%, плёнки 2–N–TiO₂ группы приобретают вид малоразмерной столбчатой структуры (рисунок 3.2, б). Происходит переориентация зёрен за счёт ослабления их укрупнения в процессе коалесценции. С увеличением содержания азота в атмосфере до 70% образуется плотная структура с малоразмерными столбцами в приповерхностном слое (рисунок 3.2, в) и случайно ориентированными зёрнами.

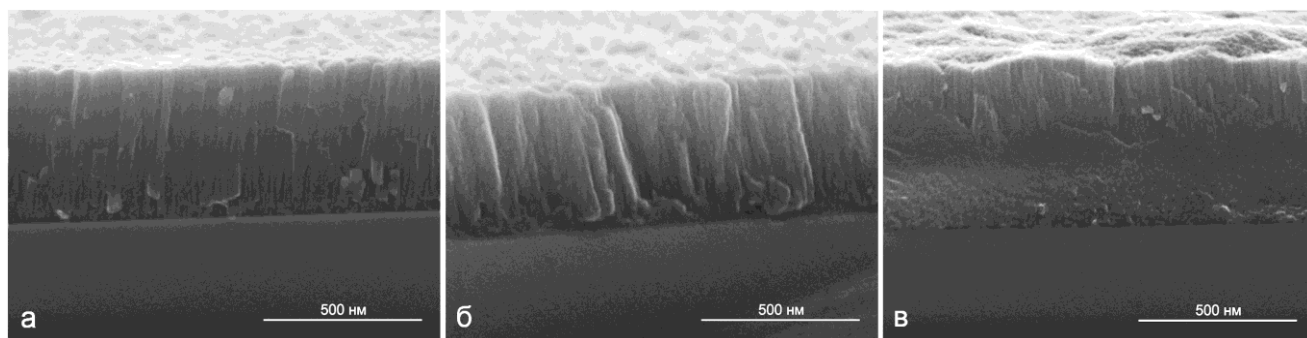


Рисунок 3.2 – СЭМ изображения поперечного сечения плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при различном соотношении массового расхода N₂/O₂ в составе атмосферы: а) 0; б) 1; в) 3

Гистограммы распределения структурных элементов (частиц) по размерам были построены на основе анализа СЭМ изображений поверхности плёнок методом измерения длин хорд случайной секущей. Из полученных гистограмм видно, что поверхность образцов 1–TiO₂ и 2–N–TiO₂ (рисунок 3.3, а–б, соответственно) характеризуется параметрами, соответствующими двум масштабным уровням – бимодальное распределение.

Бимодальное распределение для беспримесных 1–TiO₂ плёнок (рисунок 3.3, а) характеризуется резким высоким пиком в интервале (14–140) нм и небольшим широким пиком в интервале (140–372) нм. Средний размер частиц на всём участке распределения составляет 115 нм.

На гистограмме, соответствующей 2–N–TiO₂ плёнкам (рисунок 3.3, б) виден чётко выраженный пик в интервале (14–60) нм и менее явный широкий – в интервале (60–90) нм. Средний размер частиц на всём участке распределения составляет 31 нм.

Гистограмма распределения частиц для 3–N–TiO₂ плёнок (рисунок 3.3, в) демонстрирует один широкий пик в интервале (10–50) нм, что соответствует унимодальному распределению. Средний размер частиц – 28 нм.

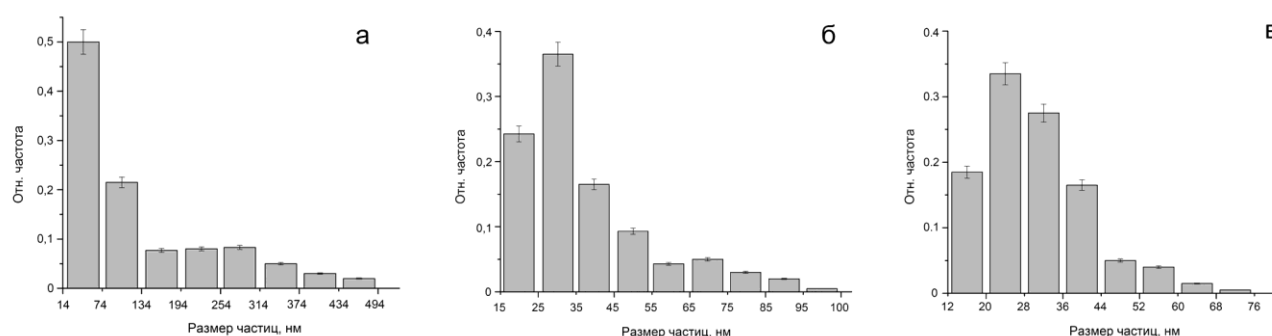


Рисунок 3.3 – Гистограммы распределения частиц по размерам для плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при различном соотношении массового расхода N₂/O₂ в составе реактивной атмосферы: а) 0; б) 1; в) 3

Таким образом, видно, что размеры структурных элементов полученных плёнок зависят от состава реактивной газовой атмосферы. При напылении плёнок с соотношением массового расхода 3N₂/O₂, распределение частиц имеет унимодальный характер и может свидетельствовать о наиболее гладкой поверхности и однородной структуре. Кроме того, средний размер частиц плёнок, полученных в данных условиях, является наименьшим по сравнению с беспримесными 1–TiO₂ плёнками, которые имеют неравномерное распределение частиц по размерам.

3.2. Морфология поверхности N–TiO₂ плёнок: влияние отрицательного потенциала смещения

Изображения, демонстрирующие влияние отрицательного потенциала смещения к подложке на морфологические характеристики поверхности полученных плёнок представлены на рисунке 3.4. Немодифицированные азотом плёнки 4–TiO₂ группы имеют мелкозернистую структуру поверхности с нечётким очертанием границ зёрен и равномерно распределёнными по поверхности небольшими агломератами, средний размер которых составляет 45 нм (рисунок 3.4, *а*). Добавление азота в реактивную атмосферу приводит к образованию квазиоднородной текстуры поверхности с менее выраженной зёрненной структурой (рисунок 3.4, *б–в*).

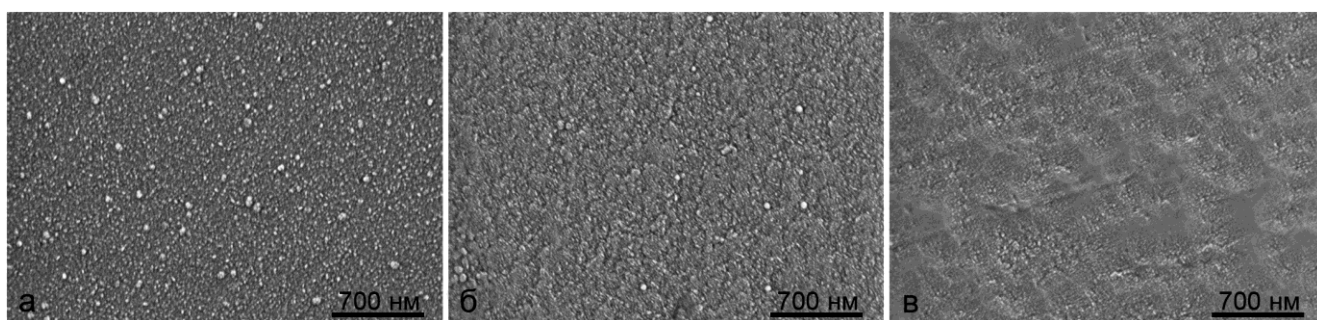


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения поверхности плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В при различном соотношении массового расхода N₂/O₂ в составе реактивной атмосферы: *а*) 0; *б*) 1; *в*) 3

Структурный рост плёнок представлен на СЭМ изображениях поперечного сечения образцов (рисунок 3.5). Плёнки 4–TiO₂ и 5–N–TiO₂ групп (рисунок 3.5, *а–б*) имеют структуру малоразмерных столбцов с образованием неориентированных наноразмерных зёрен. Введение азота до 70% в атмосферу при $U_{см} = -100$ В приводит к образованию плотно расположенных малоразмерных столбцов (рисунок 3.5, *в*) с квазиоднородной слабовыраженной зёрненной текстурой поверхности.

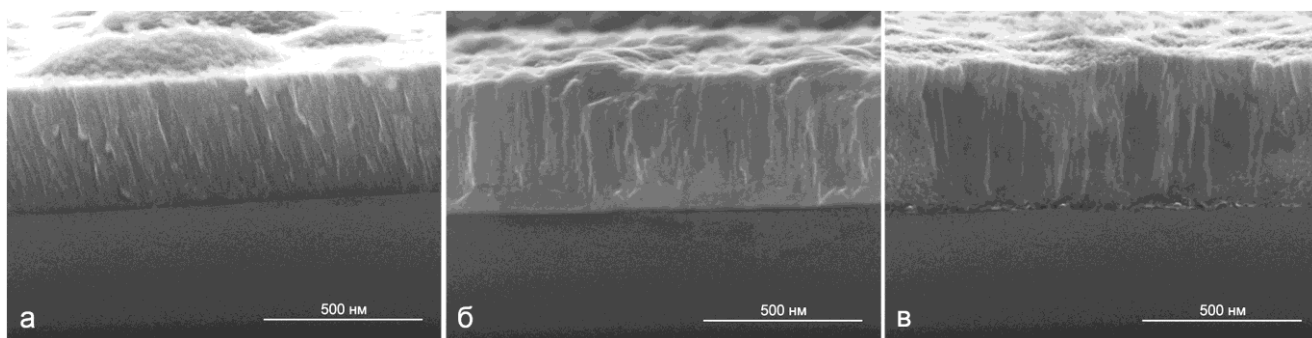


Рисунок 3.5 – СЭМ изображения поперечного сечения плёнок, полученных при различных условиях в режиме $U_{см} = -100$ В и соотношении массового расхода газов: а) 0; б) 1; в) 3

Плёнки, сформированные в режиме воздействия отрицательного потенциала смещения $U_{см} = -100$ В, имеют нечёткое очертание границ зёрен на поверхности, что не позволяет провести стандартные исследования распределения частиц по размерам.

Таким образом, осаждение TiO_2 плёнок при $U_{см} = -100$ В приводит к измельчению зёрненной структуры поверхности по сравнению с режимом $U_{см} = 0$ В примерно в 5 раз. С увеличением содержания азота в рабочей атмосфере до 70% происходит формирование квазиоднородной текстуры на поверхности.

3.3. Структурные особенности N– TiO_2 плёнок по данным ПЭМ

Различие структурных характеристик азотсодержащих тонких плёнок на основе TiO_2 исследовали с помощью метода ПЭМ. Исследования в режиме светлопольного изображения плёнок 1– TiO_2 группы показали наличие мелкозернистой структуры в виде неравноосных зёрен (рисунок 3.6, а). Микродифракционная картина имеет вид концентрических квазиколец, характеризующих наноструктурное состояние поликристаллической плёнки (рисунок 3.6, б). Идентификация полученных межплоскостных расстояний (d_{hkl}) выявила двухфазное состояние TiO_2 плёнки в виде анатаза и рутила (таблица 3.1). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по светлопольным изображениям (рисунок 3.6, а – вставка), составил 13 нм. Гистограмма демонстрирует унимодальное распределение размеров кристаллитов и характеризует нанокристаллическое состояние плёнки.

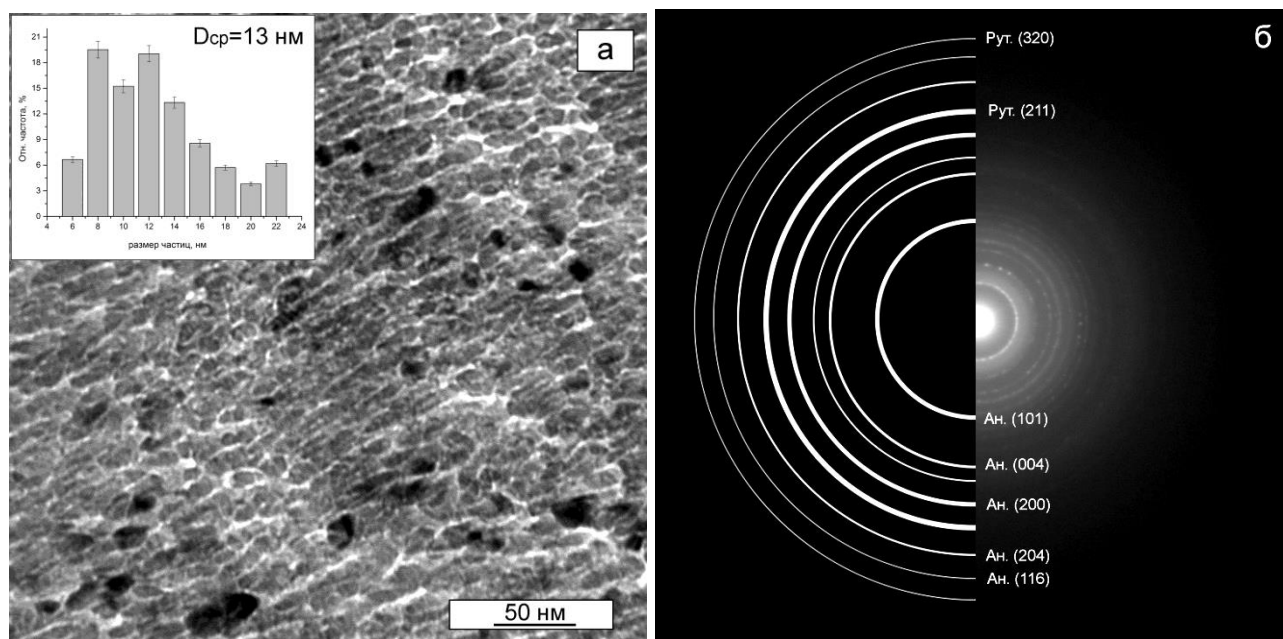


Рисунок 3.6 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микродифракционная картина (б) беспримесной TiO_2 плёнки, сформированной в режиме $U_{cm} = 0$ В. Гистограмма распределения размеров кристаллитов (а, вставка)

Таблица 3.1 – Индексирование микродифракционной картины, представленной на рисунке 3.6

Экспериментальные значения d_{hkl} , [Å]	Анализ, $I41/amd$ PDF#21-1272 тетрагональный		Рутил, $P42/mnm$ PDF#21-1276 тетрагональный	
	d_{hkl} , [Å]	hkl	d_{hkl} , [Å]	hkl
3,519	3,520	101	—	—
2,370	2,378	004	—	—
1,912	1,892	200	—	—
1,688	—	—	1,687	211
1,480	1,481	204	—	—
1,366	1,364	116	—	—
1,270	—	—	1,274	320

Микродифракционная картина от 2-N-TiO₂ плёнки, представленная на рисунке 3.7, б, также имеет вид концентрических квазиколец, представляющих собой совокупность двух фаз: анатаза и рутила. Анализ светлопольных изображений показал, что плёнка состоит из наноразмерных неравноосных зёрен с выраженной межкристаллитной границей (рисунок 3.7, а). Гистограмма представляет унимодальное распределение размеров зёрен, средний размер которых составил 10 нм (рисунок 3.7, а – вставка).

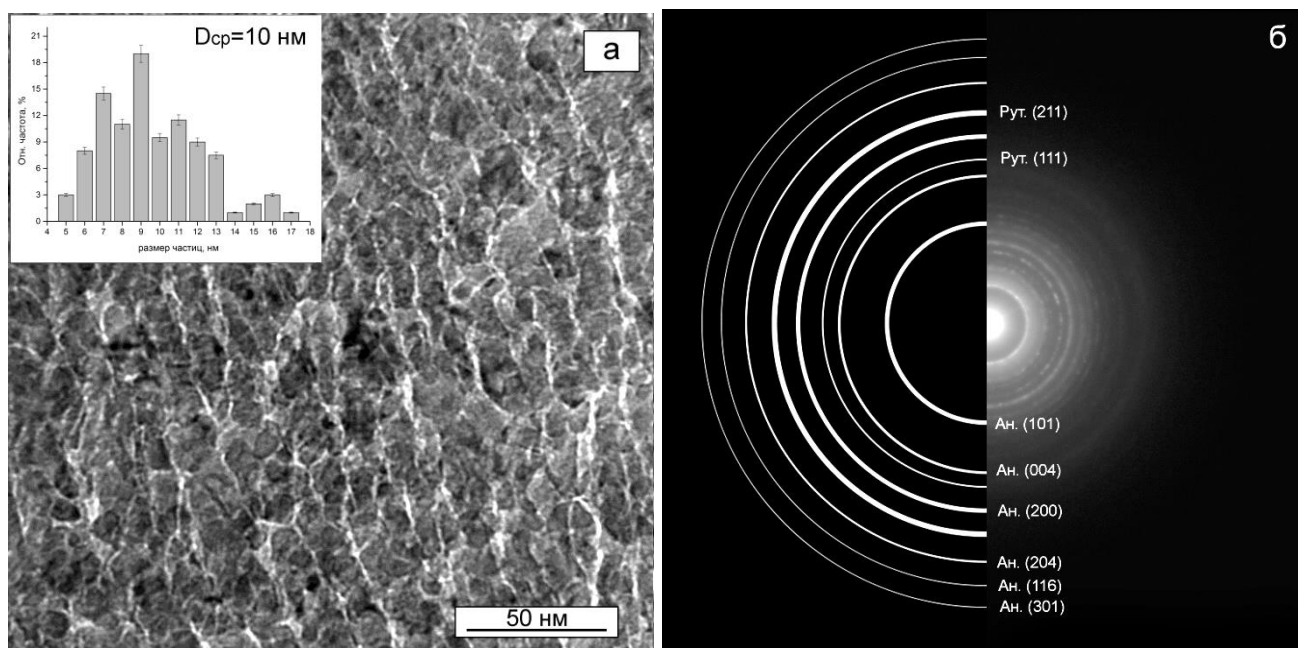


Рисунок 3.7 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микродифракционная картина (б) N–TiO₂ плёнки, сформированной в режиме $U_{см} = 0$ В при $N_2/O_2 = 1$. Гистограмма распределения размеров кристаллитов (а, вставка)

Таблица 3.2 – Индицирование микродифракционной картины, представленной на рисунке 3.7

Экспериментальные значения d_{hkl} , [Å]	Анатаз, $I41/amd$ PDF#21-1272 тетрагональный		Рутил, $P42/mnm$ PDF#21-1276 тетрагональный	
	d_{hkl} , [Å]	hkl	d_{hkl} , [Å]	hkl
3,519	3,520	101	—	—
2,376	2,378	004	—	—
2,181	—	—	2,187	111
1,903	1,892	200	—	—
1,680	—	—	1,687	211
1,480	1,481	204	—	—
1,361	1,364	116	—	—
1,252	1,251	301	—	—

Индицирование микродифракций выявило появление дополнительных рефлексов от плоскости рутила (111) и плоскости анатаза (301) по сравнению с образцом 1–TiO₂ (таблица 3.2).

Структура 3–N–TiO₂ плёнок, сформированных при максимальном содержании азота в рабочей атмосфере, состоит из нанокристаллических фаз анатаза и рутила (таблица 3.3), представленных на микроэлектронограмме в виде множества точечных рефлексов, расположенных по окружностям квазиколец

(рисунок 3.8, б). Анализ светлопольных изображений демонстрирует присутствие зёрен неравноосной формы, хаотично ориентированных относительно друг друга (рисунок 3.8, а).

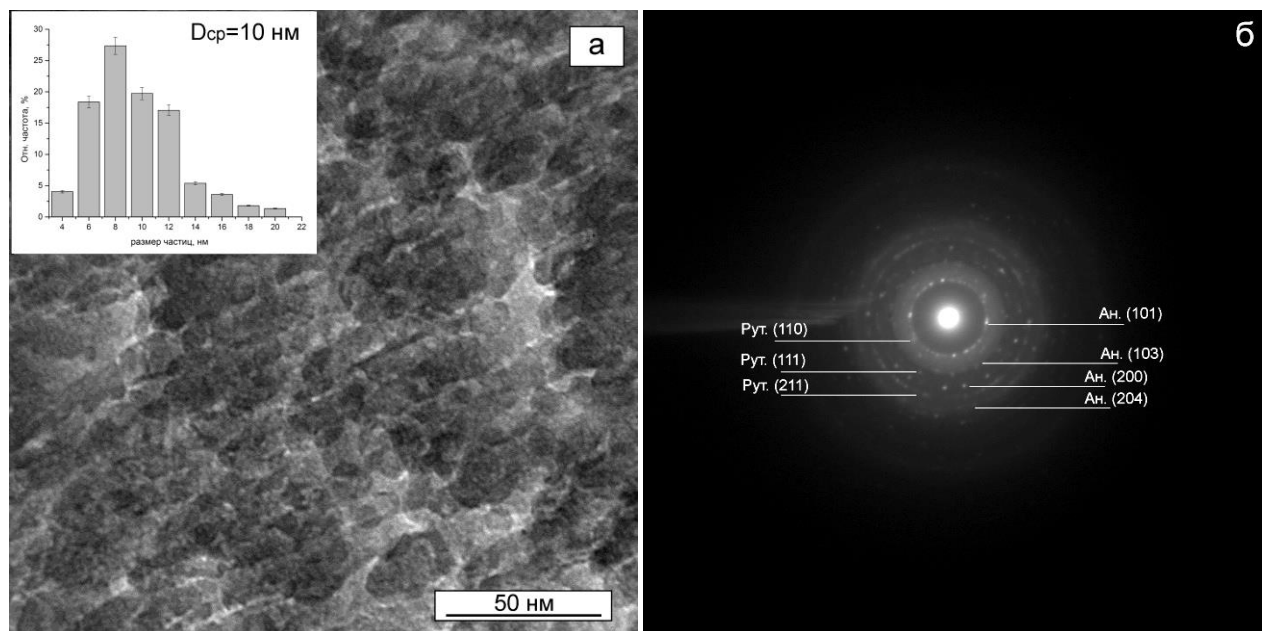


Рисунок 3.8 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микродифракционная картина (б) N–TiO₂ плёнки, сформированной в режиме $U_{см} = 0$ В при 3N₂/O₂. Гистограмма распределения размеров кристаллитов (а, вставка)

Таблица 3.3 – Индексирование микродифракционной картины, представленной на рисунке 3.8

Экспериментальные значения d_{hkl} , [Å]	Анатаз, <i>I41/amd</i> PDF#21-1272 тетрагональный		Рутил, <i>P42/mnm</i> PDF#21-1276 тетрагональный	
	d_{hkl} , [Å]	hkl	d_{hkl} , [Å]	hkl
3,519	3,520	101	—	—
3,243	—	—	3,247	110
2,406	2,431	103	—	—
2,183	—	—	2,187	111
1,903	1,892	200	—	—
1,688	—	—	1,687	211
1,480	1,481	204	—	—

Идентификация полученных межплоскостных расстояний показала появление рефлексов от плоскости рутила (110) и от плоскости анатаза (103), не наблюдаемых в вышеописанных образцах. На гистограмме (рисунок 3.8, а – вставка) представлено унимодальное распределение размеров зёрен со средним

значением равным 10 нм.

Появление или исчезновение в плёнках рефлексов от некоторых кристаллографических плоскостей может быть связано с изменением фазового состава плёнок, направлений роста и формы кристаллитов [180].

Структура N–TiO₂ плёнок, сформированных при подаче отрицательного потенциала смещения к подложке, характеризуется преимущественно аморфным состоянием, дающим на дифракционной картине ярко выраженное диффузное гало в присутствии слабых рефлексов от кристаллических фаз (рисунок 3.9, б). Кристаллические фазы соответствуют модификациям анатаза и рутила.

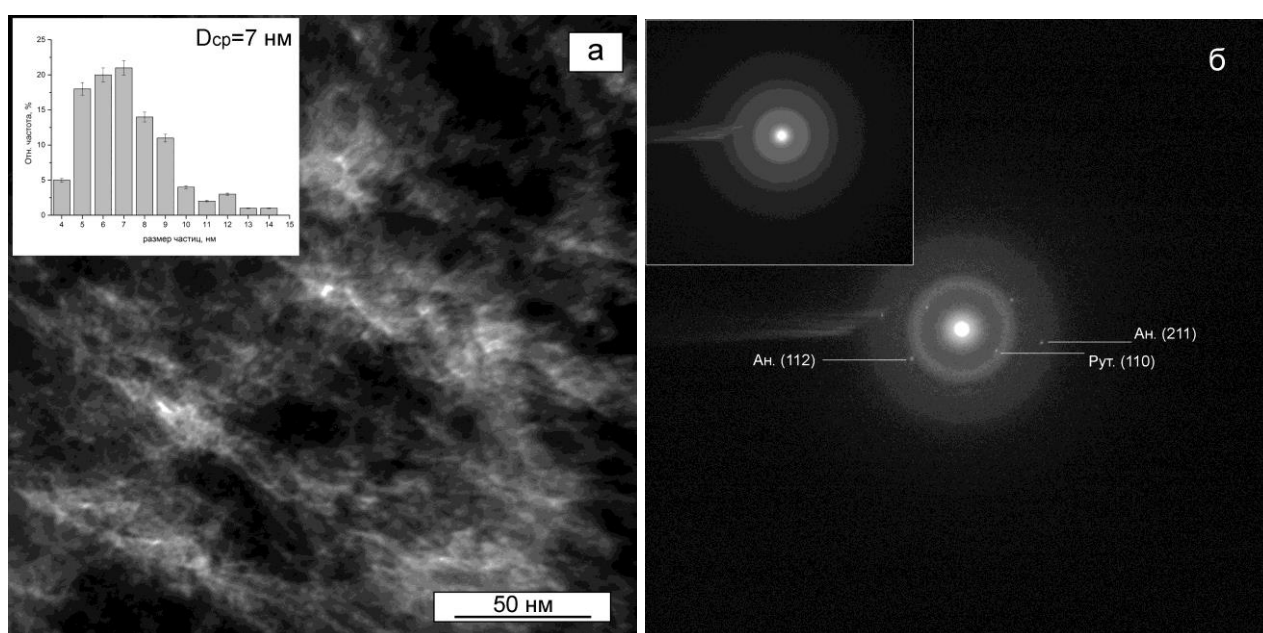


Рисунок 3.9 – Светлопольное ПЭМ изображение (а), микродифракционная картина (б) N–TiO₂ плёнки, сформированной в режиме $U_{см} = -100$ В при 3N₂/O₂. Гистограмма распределения размеров кристаллитов (а, вставка)

Гистограмма демонстрирует унимодальное распределение размеров зёрен в аморфно-нанокристаллическом состоянии плёнки со средним значением равным 7 нм (рисунок 3.9, а – вставка). Наблюдается слаборазличимая зёрненная структура и присутствие тёмных фрагментов, вызванных более плотным расположением зёрен и увеличением толщины плёнки (рисунок 3.9, а). Индицирование микродифракционной картины показало, что слабые точечные рефлексы принадлежат фазам анатаза и рутила (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Индексирование микродифракционной картины, представленной на рисунке 3.9

Экспериментальные значения d_{hkl} , [Å]	Анатаз, <i>I41/amd</i> PDF#21-1272 тетрагональный		Рутил, <i>P42/mnm</i> PDF#21-1276 тетрагональный	
	d_{hkl} , [Å]	hkl	d_{hkl} , [Å]	hkl
3,271	—	—	3,247	110
2,331	2,332	112	—	—
1,672	1,666	211	—	—

Как видно из анализа данных микродифракций, присутствие иных фаз, не относящихся к диоксиду титана, не обнаружено. Введение азота в состав газовой атмосферы не приводит к образованию фазы нитрида титана (TiN). Наблюдаются незначительные изменения величин d_{hkl} для рефлексов Ан.(004), Ан.(200) и Рут.(211) примерно на (0,006–0,009) Å в зависимости от содержания азота в атмосфере. Следовательно, азот не встраивается в решётку TiO_2 в виде атомов замещения, а может находится на межкристаллитной границе.

Следует отметить, что данные о размерах кристаллитов, рассчитанные с использованием метода ПЭМ, согласуются с результатами расчёта областей когерентного рассеяния (ОКР), приведёнными в следующем параграфе.

Таким образом, методом ПЭМ установлено, что нанокристаллическая двухфазная структура плёнок (анатаз+рутил) трансформируется в зависимости от состава рабочей атмосферы и отрицательного потенциала смещения. Введение азота приводит к хаотичному росту неравноосных зёрен и увеличению рефлексов рутильной фазы на микроэлектроннограмме. В плёнках, осаждённых в режиме потенциала смещения $U_{см} = -100$ В наблюдается преобладание аморфного состояния и уменьшение размеров кристаллитов (до 7 нм).

3.4. Анализ фазового состава и структуры N–TiO₂ плёнок методом рентгеновской дифракции

Фазовый состав и структурные особенности полученных плёнок изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). На рисунках 3.10 и 3.11 представлены дифрактограммы для образцов с TiO_2 и N–TiO₂ плёнками, нанесёнными при

разном потенциале смещения. Как видно из рисунков, на дифрактограммах присутствуют рефлексы, соответствующие двум модификациям диоксида титана: анатазу и рутилу с тетрагональной структурой. Также наблюдаются пики от фаз α -Fe с ОЦК решёткой и Fe с кубической структурой, относящиеся к фазам материала подложки.

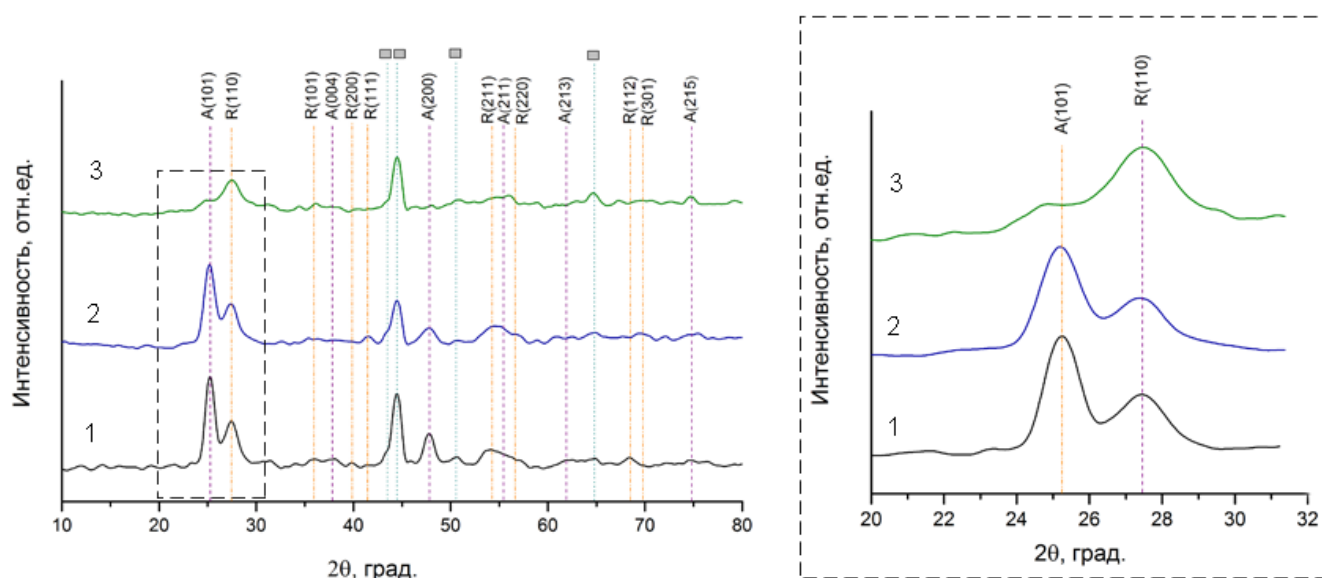


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы от плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при соотношении массового расхода N_2/O_2 : 1) 0; 2) 1; 3) 3

Анализ дифрактограмм от образцов с TiO_2 и $N-TiO_2$ плёнками, полученными в режиме нулевого потенциала смещения ($U_{см} = 0$ В), показал, что увеличение содержания азота в газовой атмосфере приводит к изменению фазового состава плёнок, что характеризуется изменением интенсивностей дифракционных максимумов. Наблюдается снижение интенсивностей пиков анатаза (101), (200) с последующим преобладанием максимума рутила (110) (рисунок 3.10). Установлено, что при увеличении содержания азота в газовой атмосфере от 0 до 70 %, объёмная доля фазы анатаза сокращается с 70 до 13 %, в то время как, доля рутила повышается от 23 до 72 % (таблица 3.5). Незначительное смещение максимума линии анатаза (101) на $0,1-0,3^\circ$ в сторону ближних углов наблюдается с увеличением содержания азота в атмосфере. Сдвиг дифракционного максимума может быть связан как с изменением параметров решётки плёнки в зависимости от состава атмосферы, так и с наличием

микродеформаций ($\Delta d/d$) [105].

Расчёт размеров ОКР показал, что фаза анатаза в немодифицированной TiO_2 плёнке, характеризуется небольшими размерами ОКР ($D \leq 20$ нм), а после введения азота в состав газовой атмосферы уменьшаются до значений $D \leq 13$ нм.

Таблица 3.5 – Фазовый состав, параметры кристаллической решётки, размеры ОКР и значения микродеформаций, рассчитанные с помощью Powder Cell 2.4, для образцов с N- TiO_2 плёнками, полученными при $U_{см} = 0$ 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
1- TiO_2	70	23	20	12	$a=3,793$	$a=4,592$	0,0065	0,0061
					$c=9,549$	$c=3,035$		
2-N- TiO_2	14	70	14	12	$a=3,795$	$a=4,590$	0,0067	0,0061
					$c=9,538$	$c=3,039$		
3-N- TiO_2	13	72	13	12	$a=3,798$	$a=4,597$	0,0062	0,0058
					$c=9,598$	$c=2,955$		

Расчёт значений параметров решёток для фаз, присутствующих в плёнках ($U_{см} = 0$ В), установил, что с увеличением концентрации азота в составе газовой атмосферы до 70%, величина c -параметра решётки фазы анатаза возрастает на $\sim 0,049$ Å, тогда как, значение c -параметра для фазы рутила уменьшается на $\sim 0,08$ Å (таблица 3.5). По сравнению со значениями базы данных PDF#21-1272 (анатаз: $a=3,785$ Å, $c=9,514$ Å) величины a и c -параметров полученных плёнок увеличились примерно на $(0,008-0,013)$ Å и $(0,024-0,037)$ Å, соответственно. Табличные значения фазы рутила PDF#21-1276 ($a=4,593$ Å, $c=2,959$ Å) отличаются от экспериментальных на $(0,001-0,004)$ Å и $(0,076-0,08)$ Å для a и c -параметров, соответственно. Возможной причиной такого изменения параметров решёток может быть встраивание азота в структуру плёнок и присутствие микронапряжений.

Анализ дифракционных картин от образцов с TiO_2 и N- TiO_2 плёнками, нанесёнными в режиме отрицательного потенциала смещения ($U_{см} = -100$ В), демонстрирует иное распределение объёмных фазовых долей (рисунок 3.11). Снижение интенсивности, уширение и размытие дифракционных максимумов может быть вызвано уменьшением размеров ОКР до десятков нм, а также

снижением степени кристалличности плёнок и присутствием микронапряжений [181–183].

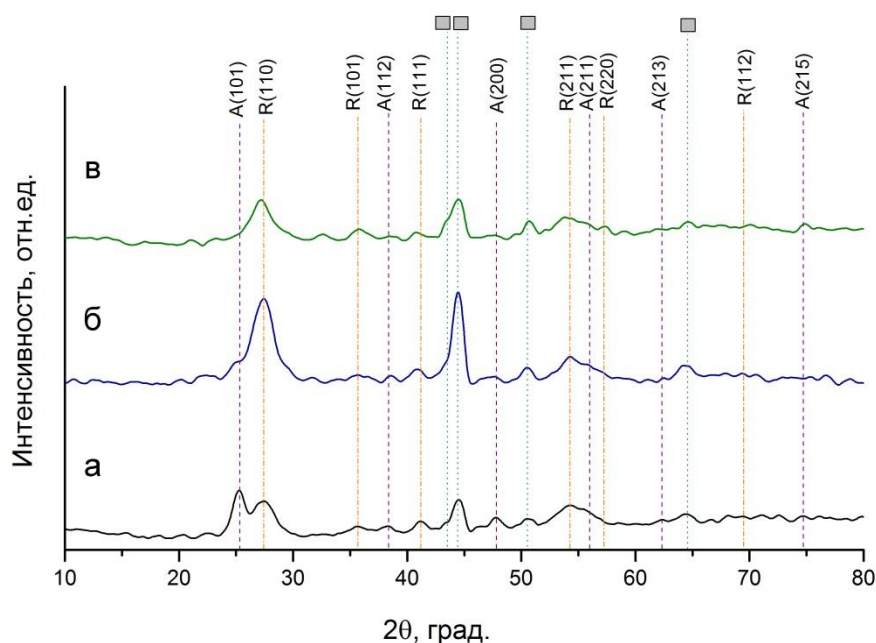


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы от плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В при соотношении массового расхода газов N_2/O_2 : а) 0; б) 1; в) 3

Из анализа дифрактограмм (рисунок 3.11) и данных таблицы 3.6 видно, что преобладающей фазой полученных плёнок является рутил, %-доля которого увеличивается (от 68 до 85%) с ростом содержания азота в газовой атмосфере. Процентное содержание анатаза в плёнке снизилось до 10 %. Наблюдается появление текстуры анатаза (112) вместо (004), присутствующей в плёнках, сформированных при $U_{см} = 0$ В. Наблюдаются сдвиги линии анатаза (101) на $(0,1–0,3)^\circ$ в сторону ближних углов, а также линии рутила (110) на $0,2^\circ$ с увеличением содержания азота в атмосфере. Смещение дифракционного максимума может быть вызвано изменением параметров решётки плёнки и присутствием микронапряжений ($\Delta d/d$).

Размер ОКР в плёнках на основе TiO_2 составляет десятки нанометров для обеих фаз и практически не меняется с введением азота в состав атмосферы. Однако, для беспримесной TiO_2 плёнки, нанесённой при $U_{см} = -100$ В, величина ОКР фазы анатаза сократилась вдвое по сравнению с режимом нулевого потенциала смещения ($U_{см} = 0$ В). Это может обуславливаться вторичной

бомбардировкой осаждённой плёнки.

Таблица 3.6 – Фазовый состав, параметры кристаллической решётки, размеры ОКР и значения микродеформаций, рассчитанные с помощью Powder Cell 2.4, для образцов с N-TiO₂ плёнками, полученными при $U_{см} = -100$ 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
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

Из таблицы 3.6 видно, что увеличение концентрации азота в составе газовой атмосферы до 70% приводит к незначительным изменениям значений параметров решёток для фаз анатаза и рутила, присутствующих в плёнках, сформированных при $U_{см} = -100$ В. Значения a и c -параметров решётки фазы анатаза уменьшаются на $\sim(0,012-0,025)$ Å и $\sim(0,020-0,056)$ Å, соответственно. Тогда как, величина c -параметра рутильной фазы увеличивается на $\sim(0,003-0,012)$ Å. Сравнение экспериментальных значений с данными картотеки, показали следующие изменения: величина a -параметра анатаза уменьшается примерно на $(0,004-0,017)$ Å, тогда как значение c -параметра увеличивается на $\sim(0,017-0,037)$ Å, соответственно. Величина c -параметра фазы рутила уменьшается на $(0,002-0,011)$ Å по сравнению с табличными значениями.

Таким образом, введение азота в рабочую атмосферу (до 70%) приводит к формированию преимущественно рутильной фазы (до 72%). Наблюдается уменьшение размеров ОКР фазы анатаза до 13 нм. Изменения параметров решётки TiO₂ вследствие увеличения содержания азота в рабочей атмосфере свидетельствуют о присутствии примесных атомов азота в структуре плёнок. Осаждение плёнок в режиме $U_{см} = -100$ В, показало преобладание рутильной фазы (до 85%) и сокращение размеров ОКР до 10 нм.

3.5. Химический состав N–TiO₂ плёнок, электронное состояние титана, кислорода и азота

Химический состав азотсодержащих плёнок на основе TiO₂ исследовали методом РФЭС. На рисунке 3.12 представлены типичные обзорные РФЭС спектры, снятые с плёнок, сформированных в режимах нулевого и отрицательного потенциала смещения, в интервале от 0 до 1200 эВ.

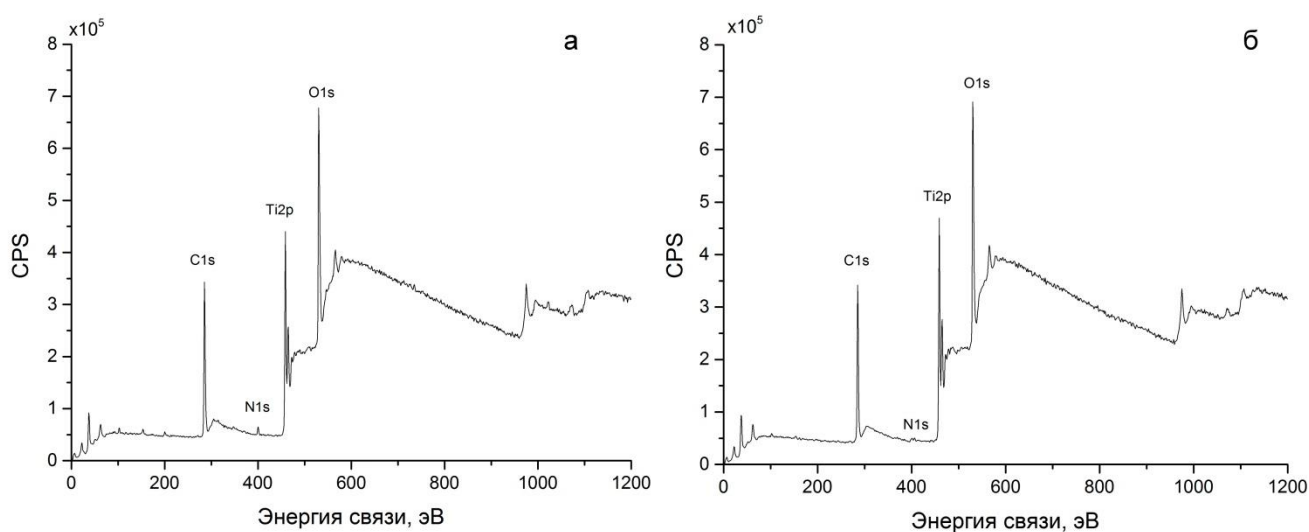


Рисунок 3.12 – Обзорные РФЭС спектры, полученные от N–TiO₂ плёнок, нанесённых в режимах: а) $U_{см} = 0$ В; б) $U_{см} = -100$ В

Спектры содержат характеристические линии титана (Ti 2p_{3/2}, 2p_{1/2}), кислорода (O 1s), азота (N 1s) и углерода (C 1s) в диапазонах (454–476) эВ, (528–534) эВ, (396–408) эВ и (282–292) эВ, соответственно. Элементный состав плёнок исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), данные приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Элементный состав N–TiO₂ плёнок по данным EDX

Элементный состав, [ат. %]							
Образцы	Ti	O	N	Образцы	Ti	O	N
1–TiO ₂	15.59	84.40	–	4–TiO ₂	15.56	84.41	–
2–N–TiO ₂	14.27	70.67	15.06	5–N–TiO ₂	13.87	69.76	16.36
3–N–TiO ₂	17.78	65.13	17.09	6–N–TiO ₂	13.71	68.81	17.47

На рисунках 3.13–3.15 представлены РФЭС спектры высокого разрешения (ВР) для элементов Ti 2p, O 1s, N 1s, присутствующих в плёнках на основе TiO₂, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения. Разложение спектров ВР проводили, используя функцию Гаусса. РФЭС спектры ВР с Ti 2p уровня демонстрируют наличие пиков основного дублета с энергиями связей 458,5 и 464,2 эВ, которые соответствуют Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} электронным состояниям, соответственно (рисунок 3.13).

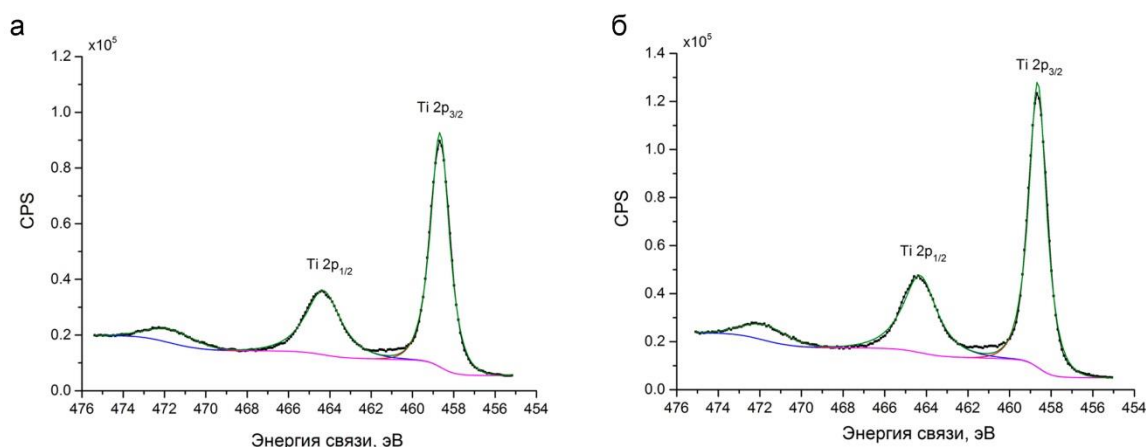


Рисунок 3.13 – РФЭС спектры ВР с Ti 2p уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при массовом соотношении N₂/O₂: а) 0 и б) 3

Данные пики характеризуют степень окисления титана Ti⁴⁺ в составе TiO₂ плёнки [140,184]. Наблюдается также присутствие сателлита в спектрах при 471,6 эВ [185]. Введение азота не влияет на степень окисления титана и положение пиков основного дублета, что свидетельствует о сохранении основного химического состава TiO₂ плёнок.

Деконволюция спектров ВР с O 1s уровня выделяет три пика (I–III), которые представлены на рисунке 3.14. Основной пик (I) с энергией связи 530,0 эВ относится к ионам O²⁻ в TiO₂ решётке и соответствует Ti–O или Ti–O–Ti химическим связям [106,186,187]. Пики, расположенные на 531,8 и 532,8 эВ (рисунок 3.14, а), определяют присутствие молекул кислорода и гидроксильных групп (OH⁻), адсорбированных на поверхности образцов [184,186]. При отношении массовых долей 3N₂/O₂, положение II и III пиков смещается в сторону меньших энергий связи на 0,5 эВ (рисунок 3.14, б). Согласно литературным данным [187,188], наличие пика с энергией связи 531,2 эВ (рисунок 3.14, б)

может свидетельствовать об образовании Ti–O–N связи.

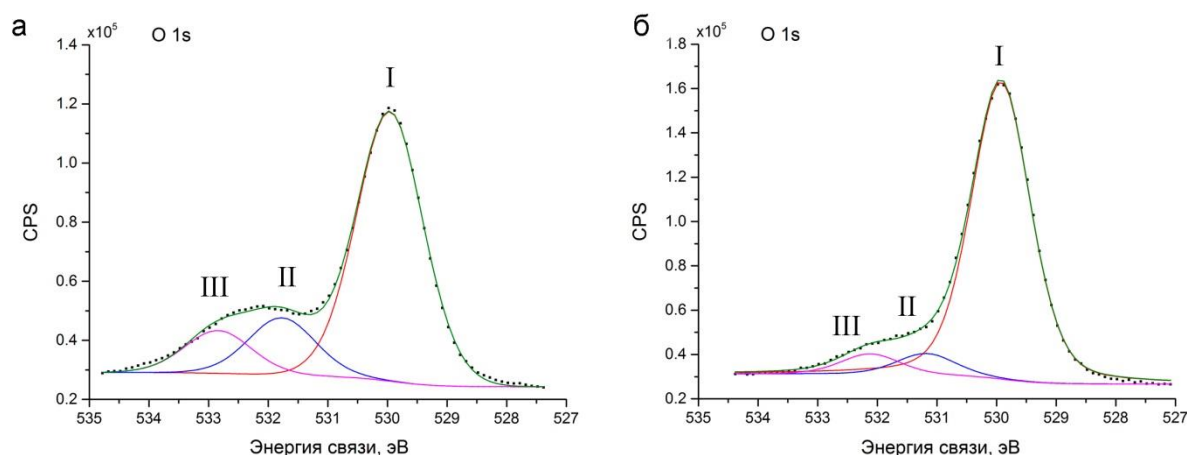


Рисунок 3.14 – РФЭС спектры ВР с O 1s уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 0 и б) 3

Спектры ВР (рисунок 3.15), полученные с N 1s уровня, могут быть разложены на две компоненты (I–II). Пик I с энергией связи 399,9 эВ соответствует хемисорбированной молекуле N_2 [106,189–191]. Пик с энергией связи 402,1 эВ (рисунок 3.15, б–II), присутствующий в спектрах с массовым соотношением $3N_2/O_2$, свидетельствует о наличии окиси азота (NO) [97,106,137,186,192].

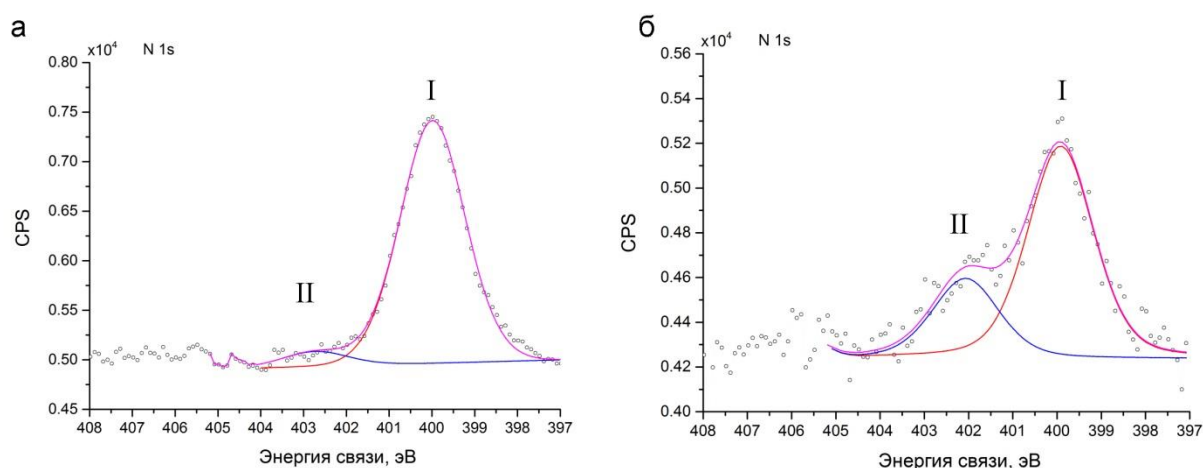


Рисунок 3.15 – РФЭС спектры ВР с N 1s уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 1 и б) 3

В связи с тем, что состояние атомов замещения для N 1s (N–Ti–O связь) предполагает наличие пиков при энергии связи (396–398,3) эВ, то наблюдаемые

I–II пики являются следствием состояний внедрения атомов азота с меньшей электронной плотностью [138,193,194]. Электронная плотность окисленного азота понижается, когда N внедряется в TiO_2 решётку (Ti-O-N связь) по сравнению со структурой замещения (N-Ti-O связь), а энергия связи окисленного N 1s электрона сдвигается в сторону бóльших значений [138]. Таким образом, пик с энергией связи 402,1 эВ, наблюдаемый в N- TiO_2 плёнках, соответствует окисленному N 1s уровню в TiO_2 решётке, т.е. состоянию внедрения. Данный вид химической связи также может локализоваться на границах раздела зёрен в TiO_2 плёнке.

На рисунках 3.16–3.18 представлены РФЭС спектры ВР с уровней элементов Ti 2p, O 1s, N 1s, присутствующих в плёнках на основе TiO_2 , сформированных в режиме отрицательного потенциала смещения. Разложение спектров ВР проводили, используя функцию Гаусса.

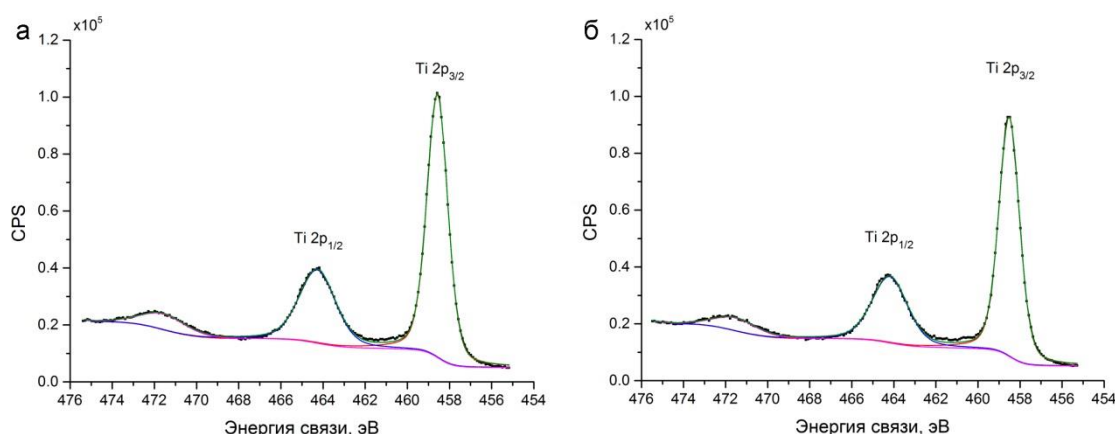


Рисунок 3.16 – РФЭС спектры ВР с Ti 2p уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 0 и б) 3

На рисунке 3.16 представлены спектры ВР с Ti 2p уровня, которые характеризуются присутствием основного дублета с энергиями связей 458,6 эВ ($\text{Ti } 2p_{3/2}$) и 464,2 эВ ($\text{Ti } 2p_{1/2}$), что соответствует степени окисления титана Ti^{4+} , а также наличием сателлита при 471,5 эВ [140,184,185]. При сравнении спектров ВР с Ti 2p уровня, полученных от образцов с плёнками на основе TiO_2 , сформированными при различном потенциале смещения ($U_{см} = 0$ и -100 В), видно, что введение азота и подача отрицательного смещения к подложке не влияют на основной химический состав плёнок.

Спектры ВР с O 1s уровня (рисунок 3.17) являются суперпозицией трёх компонент с энергиями связей 529,9 эВ, 531,3 эВ и 532,4 эВ, соответствующих Ti–O, Ti–O–N и Ti–ОН химическим связям [184,186–188].

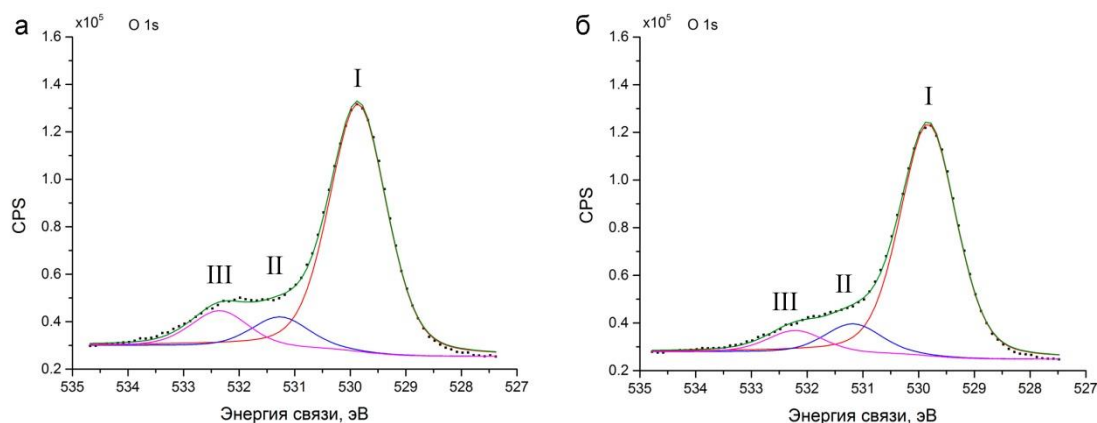


Рисунок 3.17 – РФЭС спектры ВР с O 1s уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 0 и б) 3

Для N–TiO₂ плёнок, сформированных при $U_{см} = -100$ В, N спектр излучения 1s уровня состоит также из трёх компонент (рисунок 3.18, I–III). Характерный для всех образцов пик I при 399,9 эВ относится к хемисорбированному молекулярному азоту (N₂) [189–191]. Компоненты II и III с энергиями связей 402,0 эВ и 406,2 эВ соответствуют образованию NO и NO₂ соединений [97,133,137,186,192].

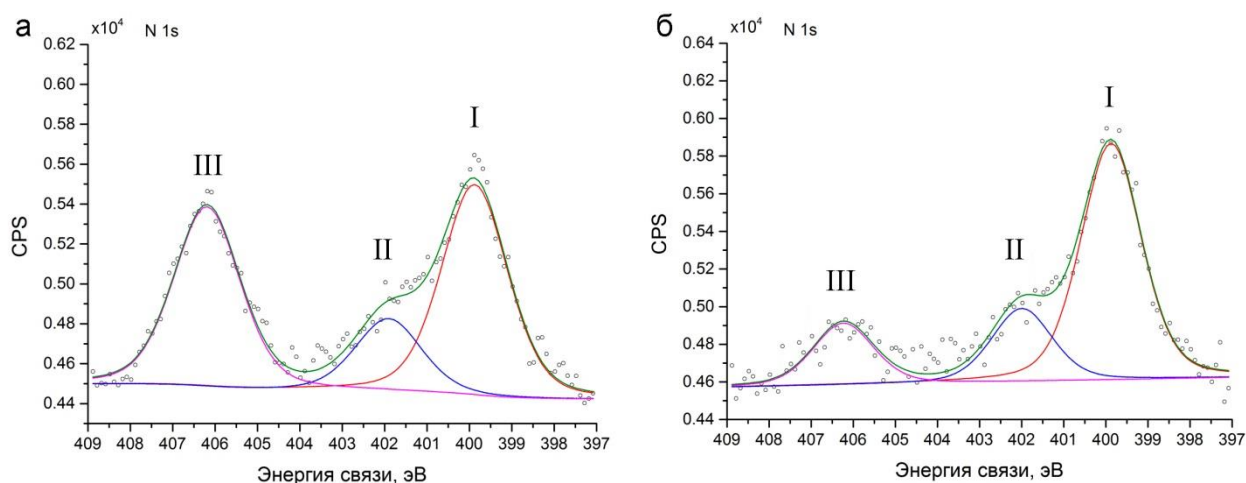


Рисунок 3.18 – РФЭС спектры ВР с N 1s уровня в плёнках, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 1 и б) 3

Сравнительный анализ спектров ВР с N 1s уровня выявил присутствие третьей компоненты оксидированного состояния азота в плёнках, сформированных при $U_{см} = -100$ В, что предполагает его междоузельное положение в плёнках или локализацию на межкристаллитной границе.

Таким образом, результаты, полученные методом РФЭС показывают, что введение азота не оказывает влияние на степень окисления титана и химический состав плёнок. Образование нитридного состояния титана в плёнках не выявлено. Вследствие подачи отрицательного потенциала смещения (-100 В) и наличия азота в составе рабочего газа, в плёнке формируются оксидные соединения азота в виде монооксида и нитрита (NO и NO₂).

3.6. Исследование структуры и молекулярного состава N–TiO₂ плёнок методами рамановской и ИК спектроскопии

Рамановская спектроскопия. Дополнительные исследования структурных и фазовых характеристик плёнок на основе TiO₂ проводились с помощью рамановской спектроскопии. рамановские спектры TiO₂ характеризуются набором линий Ti–O валентных колебаний в диапазоне (140–800) см⁻¹. В рамановском спектре проявляется 6 линий, характерных для фазы анатаза (A_{1g}, 2 B_{1g} и 3 E_g), и 4 моды рутильной фазы (A_{1g}, E_g, B_{2g} и B_{1g}). Следует отметить, что данный метод исследования TiO₂ образцов в основном относится к изучению порошков, либо объёмных кристаллических структур TiO₂. Данные, касающиеся рамановских спектров, полученных от смешанных наноразмерных N–TiO₂ плёночных структур, недостаточно охарактеризованы.

На рисунке 3.19 представлены рамановские спектры от N–TiO₂ плёнок, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения. Плёнки демонстрируют двухфазную структуру диоксида титана (рисунок 3.19, а: А – анатаз, R – рутил).

В рамановских спектрах немодифицированных 1–TiO₂ плёнок, наблюдаются линии, характерные для фазы анатаза: 154 см⁻¹ (E_g) и 405 см⁻¹ (B_{1g}), а также для фазы рутила: 240 см⁻¹ (мода двухфононного рассеяния, 2-фон.), 453

см^{-1} (E_g), 614 см^{-1} (A_{1g}) (таблица 3.8). Основной пик анатаза, наблюдаемый при 154 см^{-1} , сдвинут в сторону бóльших волновых чисел по сравнению с монокристаллической фазой анатаза (144 см^{-1}), что может свидетельствовать о наноразмерных структурных составляющих плёнок [195–197]. Однако после модифицирования плёнок азотом, наблюдается уширение E_g моды, сопровождаемое снижением интенсивности, и сдвиг в сторону меньших волновых чисел ($(151\text{--}145) \text{ см}^{-1}$). Уширение и снижение интенсивности низкочастотного максимума также свидетельствует об изменении размеров кристаллитов и степени кристалличности фаз [196].

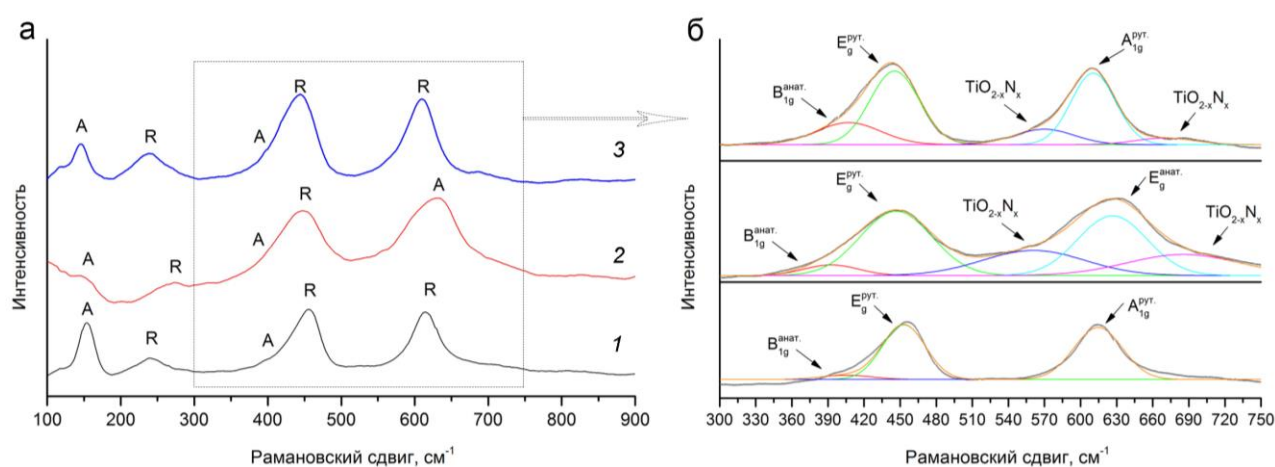


Рисунок 3.19 – Рамановские спектры от плёнок, нанесённых в атмосфере: 1) O_2 , 2) N_2+O_2 и 3) $3\text{N}_2+\text{O}_2$ при потенциале смещения $U_{\text{см}} = 0 \text{ В}$

Из таблицы 3.8 видно, что E_g мода рутила ($(453\text{--}445) \text{ см}^{-1}$) также смещается в низкочастотную сторону, что обусловлено присутствием нестехиометрического фазового состояния TiO_{2-x} [197]. Для разложения спектральных линий в диапазоне $(300\text{--}750) \text{ см}^{-1}$ использовали функцию Гаусса:

$$y = y_0 + \frac{Ae^{\frac{-4\ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w\sqrt{\frac{\pi}{4\ln(2)}}}, \quad (3.1)$$

где A – амплитуда, w – полуширина на полувывсоте.

Деконволюция показала наличие дополнительных компонент, детектируемых в образцах с N–TiO₂ плёнками (рисунок 3.19, б), которые соответствуют нестехиометрической TiO_{2-x}N_x структурной составляющей при 560, 685 см⁻¹ и 570, 670 см⁻¹ для плёнок 2–N–TiO₂ и 3–N–TiO₂, соответственно [198]. Полосы, характерные для нитрида титана, ожидаются при 330, 550 и 700 см⁻¹ [199,200], однако в данной работе наблюдается их сдвиг, который может обуславливаться встраиванием атомов азота в TiO₂ решётку по типу внедрения, образуя связи с кислородом (Ti–O–N) [196].

Таблица 3.8 – Положение линий рамановского рассеяния, присутствующих в азотсодержащих плёнках на основе TiO₂

Образец	Положение линий рамановского рассеяния, [см ⁻¹]								$U_{см}$, [В]
	$E_g^{ан.}$	2-фон.	$B_{1g}^{ан.}$	$E_g^{рут.}$	TiO _{2-x} N _x	$A_{1g}^{рут.}$	$E_g^{ан.}$	TiO _{2-x} N _x	
1–TiO ₂	154	240	405	453	—	614	—	—	0
2–N–TiO ₂	151	265	393	447	560	—	626	685	
3–N–TiO ₂	145	240	407	445	570	610	—	670	
4–TiO ₂	151	260	390	445	—	—	627	—	-100
5–N–TiO ₂	150	260	393	440	524	—	627	—	
6–N–TiO ₂	152	—	385	438	525	—	635	—	

На рисунке 3.20 представлены рамановские спектры от N–TiO₂ плёнок, сформированных в режиме отрицательного потенциала смещения. На спектрах присутствуют полосы, характерные смешанной структуре диоксида титана (рисунок 3.20, а: А – анатаз, R – рутил). Размытие рамановских линий может свидетельствовать о нанокристаллической структуре плёнок или их частичной аморфизации (квазиаморфная структура).

Низкочастотная E_g мода анатаза смещается в область больших волновых чисел (таблица 3.8). Причинами сдвига могут служить наличие дефектов в TiO₂ нанокристаллах и уменьшение размеров кристаллитов [201]. Низкочастотный сдвиг E_g линии рутила вызван возможным влиянием нестехиометрических компонент посредством встраивания азота в решётку. В плёнках, сформированных при подаче отрицательного потенциала смещения, A_{1g} линии

рутила отсутствуют, при этом появляются пики, соответствующие E_g моде анатаза ((627–635) см^{-1}).

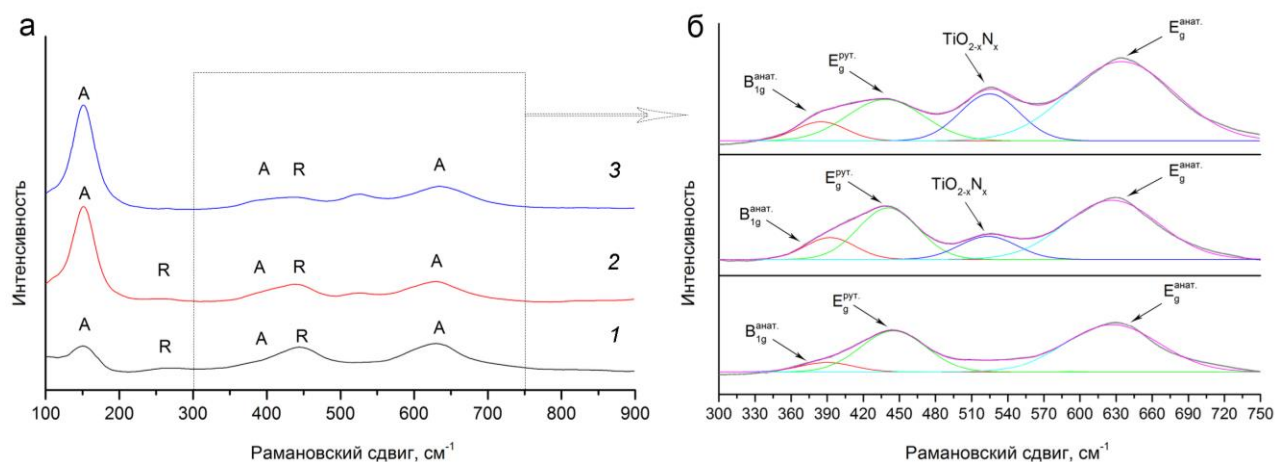


Рисунок 3.20 – Рамановские спектры от плёнок, нанесённых в атмосфере: 1) O_2 , 2) $\text{N}_2 + \text{O}_2$ и 3) $3\text{N}_2 + \text{O}_2$ при потенциале смещения $U_{см} = -100$ В

Разложение пиков на компоненты, используя функцию Гаусса (3.1) в диапазоне (300–750) см^{-1} , показало наличие нестехиометрической составляющей $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ в азотсодержащих плёнках при (524–525) см^{-1} (рисунок 3.20, б).

ИК спектроскопия. Молекулярный состав плёнок и наличие Ti–O–N и N–O соединений идентифицировали методом ИК спектроскопии. На рисунке 3.21 представлены ИК спектры, полученные от плёнок, сформированных в режимах $U_{см} = 0$ В (а) и $U_{см} = -100$ В (б).

В исследуемых образцах наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям решётки TiO_2 , в области (1367–1388) см^{-1} и (1380–1390) см^{-1} , присутствующие в плёнках, нанесённых при $U_{см} = 0$ В и $U_{см} = -100$ В, соответственно [202,203]. Пики, расположенные в диапазоне волновых чисел (781–791) см^{-1} и (785–792) см^{-1} (рисунок 3.21, а–б), соответствуют колебаниям Ti–O связи [204]. Валентные колебания Ti–O и Ti–O–Ti наблюдаются в области (426–500) см^{-1} [204–207]. Появление слабых пиков при 1294 см^{-1} и 1288 см^{-1} свидетельствуют об образовании N–O связи, детектируемой в образцах с N– TiO_2 плёнками [204].

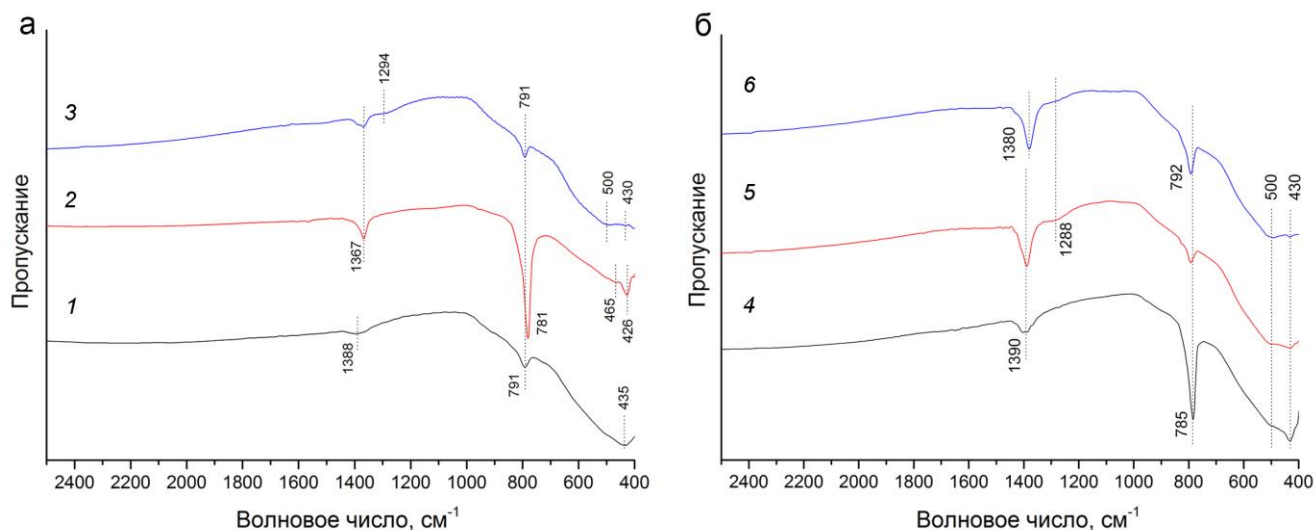


Рисунок 3.21 – ИК спектры в плёнках, нанесённых в режимах $U_{cm} = 0$ В (а) и $U_{cm} = -100$ В (б) при массовом соотношении N_2/O_2 : 0 (1, 4), 1 (2, 5) и 3 (3, 6)

Таким образом, данные, полученные методами рамановской и ИК спектроскопии, демонстрируют наличие двухфазной TiO_2 структуры с нестехиометрической $TiO_{2-x}N_x$ структурной компонентой и образование N–O связи при введении азота без формирования нитрида титана (TiN), что согласовывается с данными РФА и РФЭС, а также могут косвенно свидетельствовать о внедрённом положении азота и его окислов на межкристаллитных границах.

4. Физико-химические свойства и механические характеристики азотсодержащих плёнок диоксида титана, осаждённых в плазме реактивного магнетронного разряда

4.1. Механические свойства азотсодержащих плёнок на основе диоксида титана. Нанотвёрдость и модуль Юнга

Наноиндентирование является универсальным подходом выявления закономерностей механического поведения материалов в субмикро- и нанообъёмах, тонких приповерхностных слоях и плёнках.

Исследования механических характеристик полученных плёнок проводились методом Оливера-Фарра, типичные диаграммы динамической нагрузки-разгрузки представлены на рисунках 4.1 и 4.2. Из анализа кривых нагрузки и разгрузки видно, что деформация носит упругопластический характер. После снятия нагрузки происходит частичное восстановление отпечатка (рисунки 4.1,*а* и 4.2,*а*).

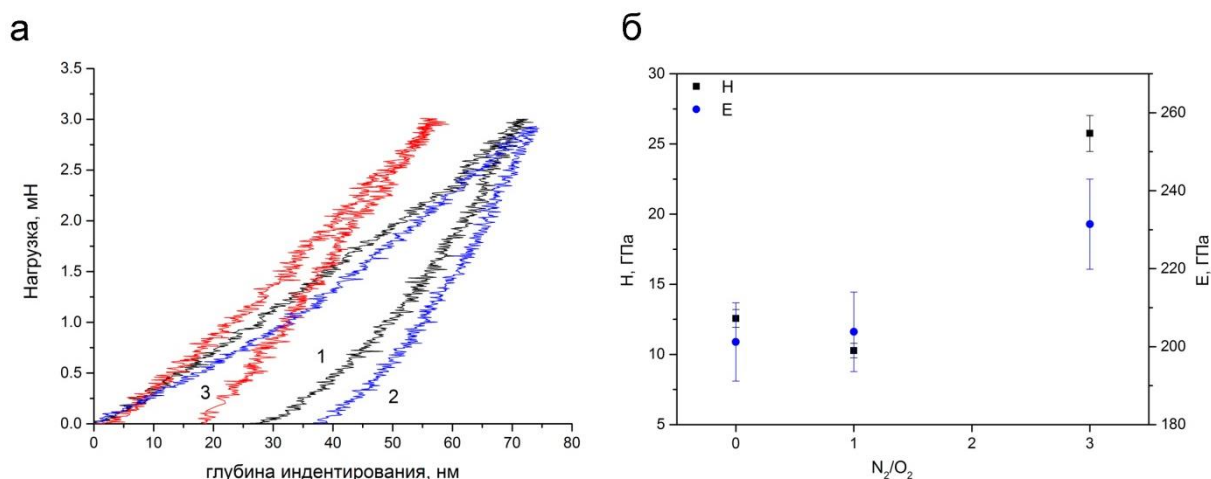


Рисунок 4.1 – Кривые нагрузки-разгрузки (*а*) и зависимость твёрдости и модуля Юнга от состава газовой атмосферы (*б*) для плёнок, нанесённых в атмосфере: 1) O_2 ; 2) N_2+O_2 ; 3) $3N_2+O_2$ при $U_{см} = 0$ В

Увеличение упругого восстановления плёнок, сформированных при разном составе газовой атмосферы, свидетельствует об улучшении их упругих свойств и способности восстанавливать форму после снятия нагрузки до 70% (таблица 4.1).

Данный фактор снижает вероятность растрескивания плёнок, наносимых на сердечно-сосудистые стенты, которые подвергаются нагрузке при раскрытии в процессе имплантации.

На рисунках 4.1,б и 4.2,б приведены зависимости нанотвёрдости и модуля Юнга от состава газовой атмосферы. Из рисунка 4.1,б видно, что с увеличением содержания азота в реактивной атмосфере, значения нанотвёрдости и модуля Юнга повышаются. Рост нанотвёрдости может быть связан с увеличением объёмной доли рутила в плёнке, поскольку плотность упаковки ионов в кристаллической решётке рутила выше, чем у анатаза. Уменьшение размеров кристаллитов также является возможной причиной роста нанотвёрдости и модуля Юнга плёнок, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения, вследствие уменьшения размеров зёрен от величины 115 нм, характерной для TiO_2 , до 28 нм для N– TiO_2 .

Таким образом, наблюдаемый рост твёрдости плёнок, выращенных в рабочей атмосфере, обогащённой азотом связан с измельчением их зёрненной структуры. Наблюдаемый эффект находит объяснение в рамках соотношения (правила) Холла-Петча, которое позволяет описать рост предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этого правила лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций.

В нанокристаллических материалах влияние среднего размера зерна d на величину предела текучести σ_T описывают с помощью соотношения Холла-Петча, которое имеет вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}, \quad (4.1)$$

где σ_0 – напряжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решётки и дефектов решётки, препятствующих движению решёточных дислокаций; K – коэффициент, характеризующий вклад в упрочнение со стороны границ зёрен.

Следует отметить, что для наноматериалов при уменьшении размеров зерна до десятка нанометров закон Холла-Петча может нарушаться. Тогда проявляется обратный эффект Холла-Петча, механизмы которого в настоящее время не изучены. Возможно, что для плёнок N-TiO₂, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В (рисунок 4.2,б), имеет место обратный эффект Холла-Петча.

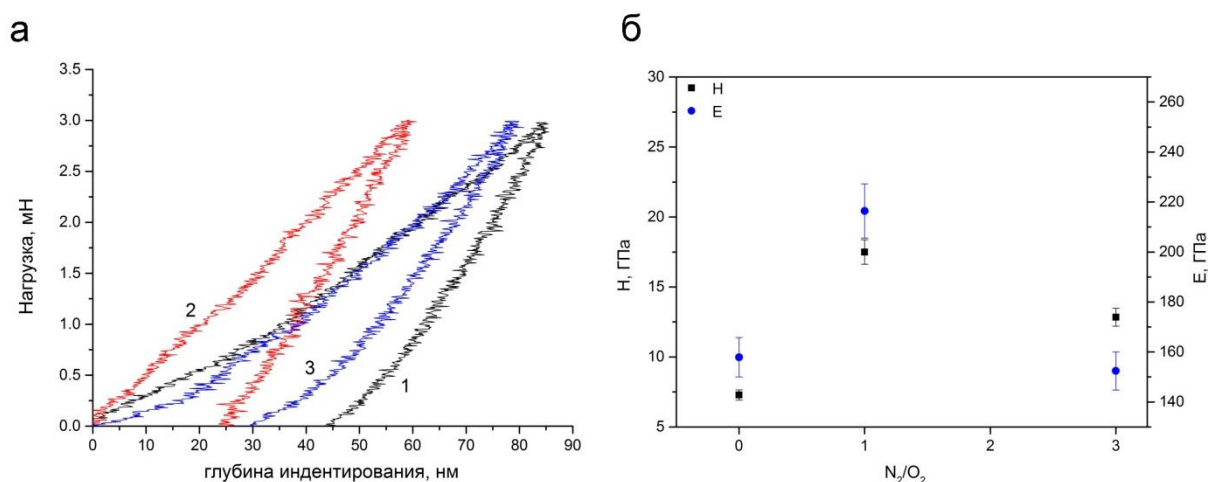


Рисунок 4.2 – Кривые нагрузки-разгрузки (а) и зависимость твёрдости и модуля Юнга от состава газовой атмосферы (б) для плёнок, нанесённых в атмосфере: 1) O₂; 2) N₂+O₂; 3) 3N₂+O₂ при $U_{см} = -100$ В

Данные рисунка 4.2,б показывают, изменения нанотвёрдости и модуля Юнга плёнок, сформированных в режиме $U_{см} = -100$ В. Снижение значений данных характеристик может быть связано, также, с разным соотношением фазовых долей анатаза и рутила и появлением аморфной составляющей в плёнках 6-N-TiO₂ группы образцов (таблица 4.1). Уменьшение доли межфазных границ зёрен вследствие аморфизации структуры плёнок и образование квазиоднородной текстуры может послужить дополнительной причиной снижения физико-механических параметров.

Таким образом, анализ данных наноиндетирования показал, что плёнки на основе TiO₂ обладают высокими показателями нанотвёрдости (до ~26 ГПа), модуля Юнга (до ~231 ГПа) и упругого восстановления после снятия нагрузки (до 70%), определяющими их хорошие упругие свойства и трещиностойчивость.

Таблица 4.1 – Среднеарифметические значения механических характеристик исследуемых плёнок и непокрытой подложки: H – нанотвёрдость, E – модуль Юнга, R – упругое восстановление, S – контактная жесткость

Образец	H , [ГПа]	E , [ГПа]	R , [%]	S , [мН/нм]
1–TiO ₂	12,6	201,2	60	0,043
2–N–TiO ₂	10,3	203,8	50	0,042
3–N–TiO ₂	25,8	231,4	70	0,051
4–TiO ₂	7,3	158,0	48	0,032
5–N–TiO ₂	17,5	216,4	66	0,048
6–N–TiO ₂	12,8	152,4	62	0,038
Сталь 12X18H10T	7,4	165,3	30	0,088

4.2. Морфология поверхности: зависимость шероховатости поверхности N–TiO₂ плёнок от режимов напыления

Морфология и шероховатость поверхности имплантата играют значительную роль при адсорбции молекул, белков и клеток на поверхность. Низкая шероховатость (высокий класс) улучшает свойства гемосовместимости покрытий, находящихся в контакте с плазмой крови. В зависимости от области применения и функционирования имплантата требования к шероховатости поверхности могут отличаться. Клетка крови, находясь во впадине, образованной шероховатостью поверхности, имеет бóльшую площадь контакта с субстратом, чем на гладкой поверхности, поскольку задействовано большее число рецепторов, а, следовательно, клеточная адгезия усиливается. Шероховатость влияет также на процесс активной миграции клеток по поверхности [208].

Влияние режимов формирования плёнок на морфологию поверхности и изменение шероховатости анализировали методом АСМ и профилометрии. На рисунке 4.3 представлены 3D изображения поверхностей плёнок, нанесённых в режиме нулевого потенциала смещения ($U_{см} = 0$ В) при разном соотношении массового расхода N₂/O₂. Видно, что шероховатость поверхности снижается, и структурные элементы приобретают плавные переходы.

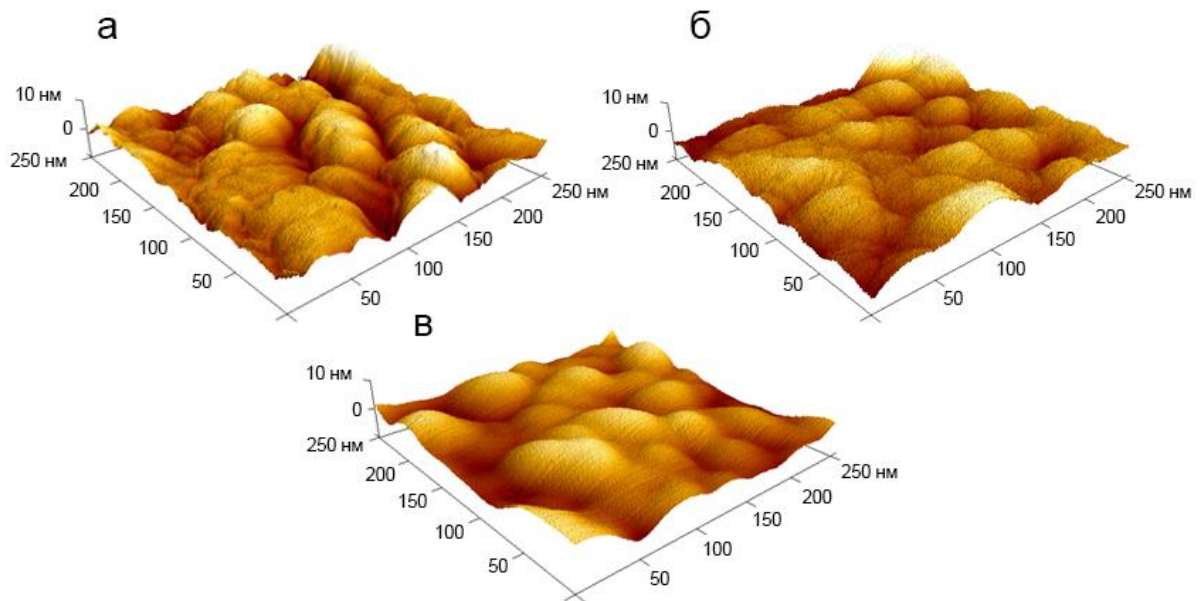


Рисунок 4.3 – Топография поверхности плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В и соотношении массового расхода газов: а) 0; б) 1; в) 3

Данные таблицы 4.2 показывают, что в результате увеличения содержания азота в реактивной атмосфере, среднеарифметический параметр шероховатости поверхности (R_a) уменьшается, что приводит к формированию относительно гладкой поверхности. Снижение значений параметров шероховатости, полученные методом АСМ, подтверждаются профилометрическими измерениями вдоль базовой линии равной 6 мм. Среднеарифметический параметр R_a для поверхности стальной подложки составляет (35–40) нм, соответствующий 12а классу, который ниже класса шероховатости для поверхностей с плёнками (класс 12б,в).

Таблица 4.2 – Параметры шероховатости поверхности образцов, полученные методами АСМ (250 нм^2) и профилометрии (6 мм)

Параметр	1–TiO ₂	2–N–TiO ₂	3–N–TiO ₂	4–TiO ₂	5–N–TiO ₂	6–N–TiO ₂
R_a , [нм] – 250 нм^2	$1,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
$R_{\max}$, [нм] – 250 нм^2	$19,7 \pm 0,9$	$17,5 \pm 0,8$	$10,5 \pm 0,6$	$21,3 \pm 0,9$	$18,8 \pm 0,9$	$12,0 \pm 0,6$
R_a , [нм] – 6 мм	$31 \pm 1,5$	$23 \pm 1,1$	$21 \pm 1,1$	$30 \pm 1,5$	$28 \pm 1,4$	$27 \pm 1,3$
$R_{\max}$, [мкм] – 6 мм	$0,74 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,02$

На рисунке 4.4 представлены 3D изображения поверхностей плёнок, нанесённых в режиме отрицательного потенциала смещения ($U_{см} = -100$ В) при

разном соотношении массового расхода N_2/O_2 . Поверхности плёнок состоят из сферических элементов, размеры которых уменьшаются с увеличением содержания азота в составе смеси плазмообразующего газа.

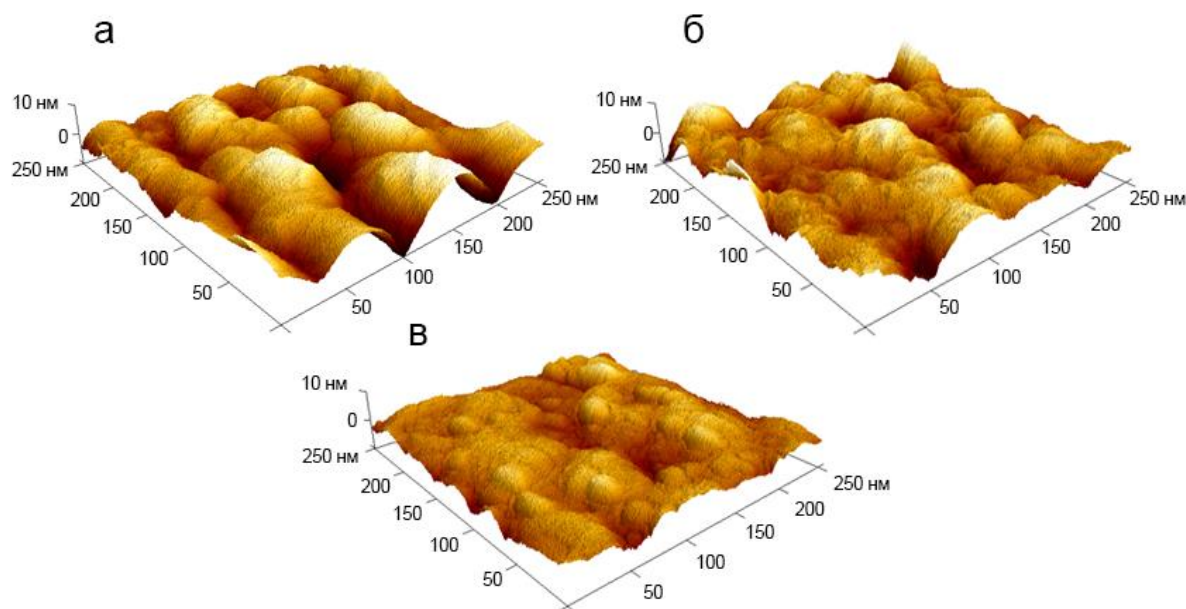


Рисунок 4.4 – Топография поверхности плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = -100$ В и соотношении массового расхода газов: а) 0; б) 1; в) 3

Подача отрицательного потенциала смещения влияет на морфологию поверхности и значения параметров шероховатости, которые уменьшаются с увеличением соотношения массового расхода газов ($3N_2/O_2$). На рисунке 4.5, а,б представлены зависимости среднеарифметического параметра R_a и R_{max} от соотношения массового расхода газов, из которой видно, что шероховатость поверхности линейно убывает с увеличением содержания азота в газовой атмосфере.

Для плёнок, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения, значения параметров шероховатости ниже, чем для плёнок, нанесённых при $U_{см} = -100$ В. Это может быть вызвано вторичной бомбардировкой поверхности растущей плёнки.

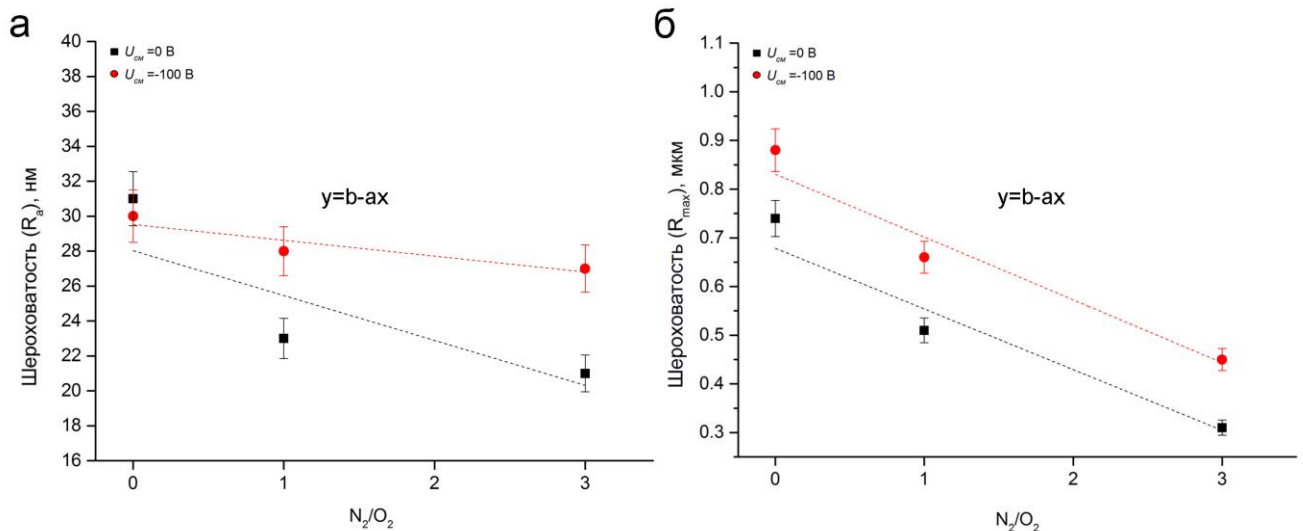


Рисунок 4.5 – Зависимость параметров шероховатости поверхности плёнок R_a (а) и R_{max} (б) от соотношения массового расхода газов

Таким образом, нанесение плёнок на стальные подложки приводит к повышению класса шероховатости с 12а (40 нм) до 12в (21 нм). Повышение класса шероховатости поверхности для сердечно-сосудистых имплантатов является благоприятным фактором, поскольку гладкая поверхность не представляет препятствий для кровотока и не задерживает форменные элементы, находящиеся в плазме крови (эритроциты, лейкоциты, тромбоциты), скопление которых может вызвать полное или частичное перекрытие просвета сосуда или артерии, что впоследствии приводит к эмболии.

4.3. Адгезионная прочность азотсодержащих тонких плёнок на основе диоксида титана

Прочность сцепления (адгезионная прочность) биоплёнок и покрытий с поверхностью имплантата является одной из важных характеристик, определяющих их эксплуатационные свойства.

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены СЭМ изображения поверхности плёнок на основе TiO_2 после нанесения царапин на разных стадиях нагружения (а–в), а также зависимости параметров, характеризующих адгезионные свойства плёнок (г, д), полученными и рассчитанными в ходе эксперимента ($F_{тр}$, $F_{сц}$, $P_{сц}$) с помощью программного обеспечения измерительной установки CSEM Micro

Scratch Tester.

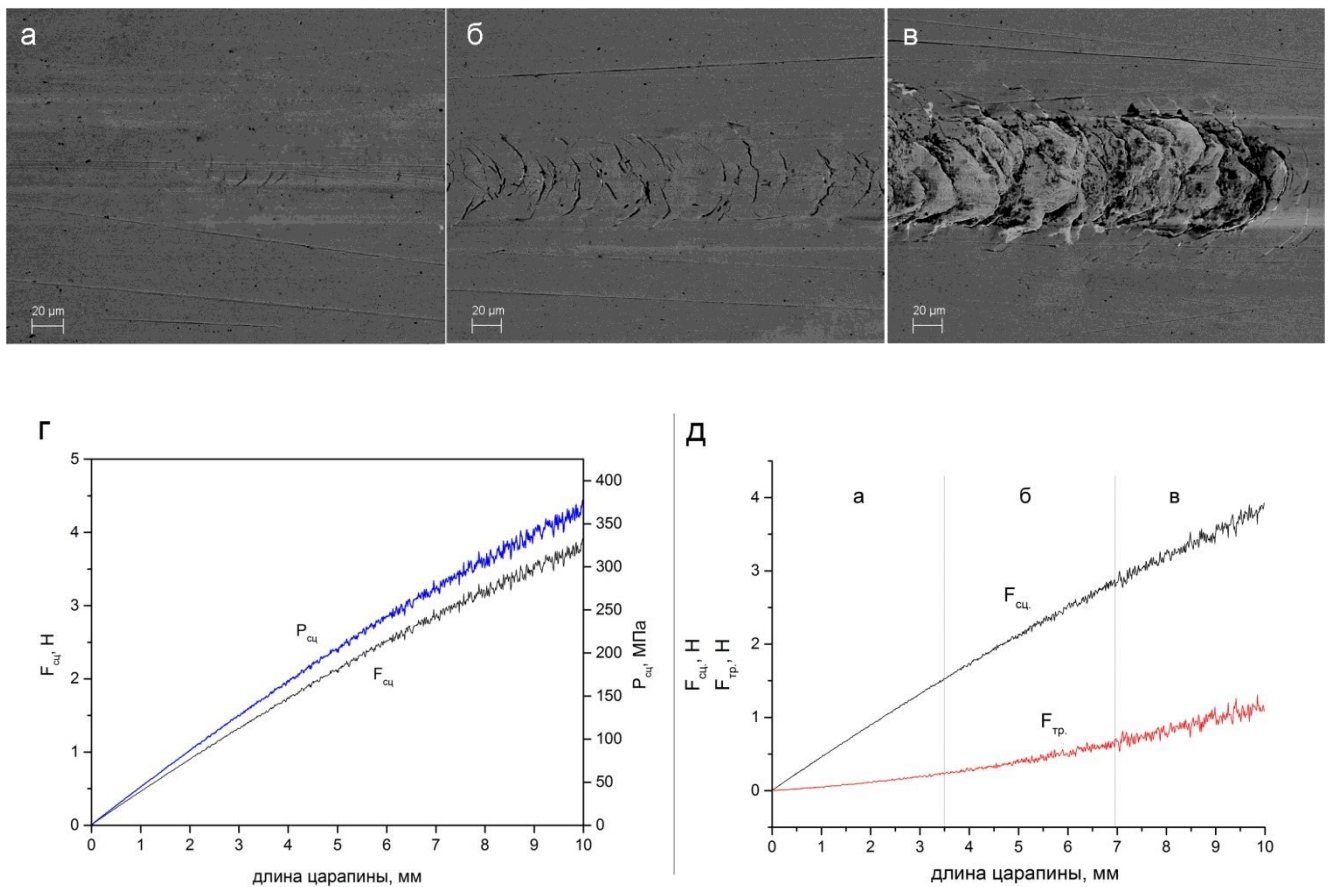


Рисунок 4.6 – СЭМ изображения поверхности плёнки TiO_2 после царапания: на начальной стадии нагружения (а), в середине (б), в конце (в) и зависимости изменения силы сцепления $F_{сц}$ (г, д), силы трения $F_{тр}$ (г) и прочности сцепления $P_{сц}$ (г), сформированной при $U_{см} = 0$ В

Из СЭМ изображений поверхности вдоль царапин видно, что плёнки обладают хорошей адгезией к подложке, поскольку характеризуются присутствием мелких трещин без отслоения самой плёнки (рисунки 4.6,б и 4.7,б). При максимальной нагрузке в конце царапины (рисунки 4.6,в и 4.7,в) наблюдается появление завалов плёнки вдоль царапины и увеличение длины трещин без отслоения, что свидетельствует о высокой пластичности и механической прочности исследуемых плёнок.

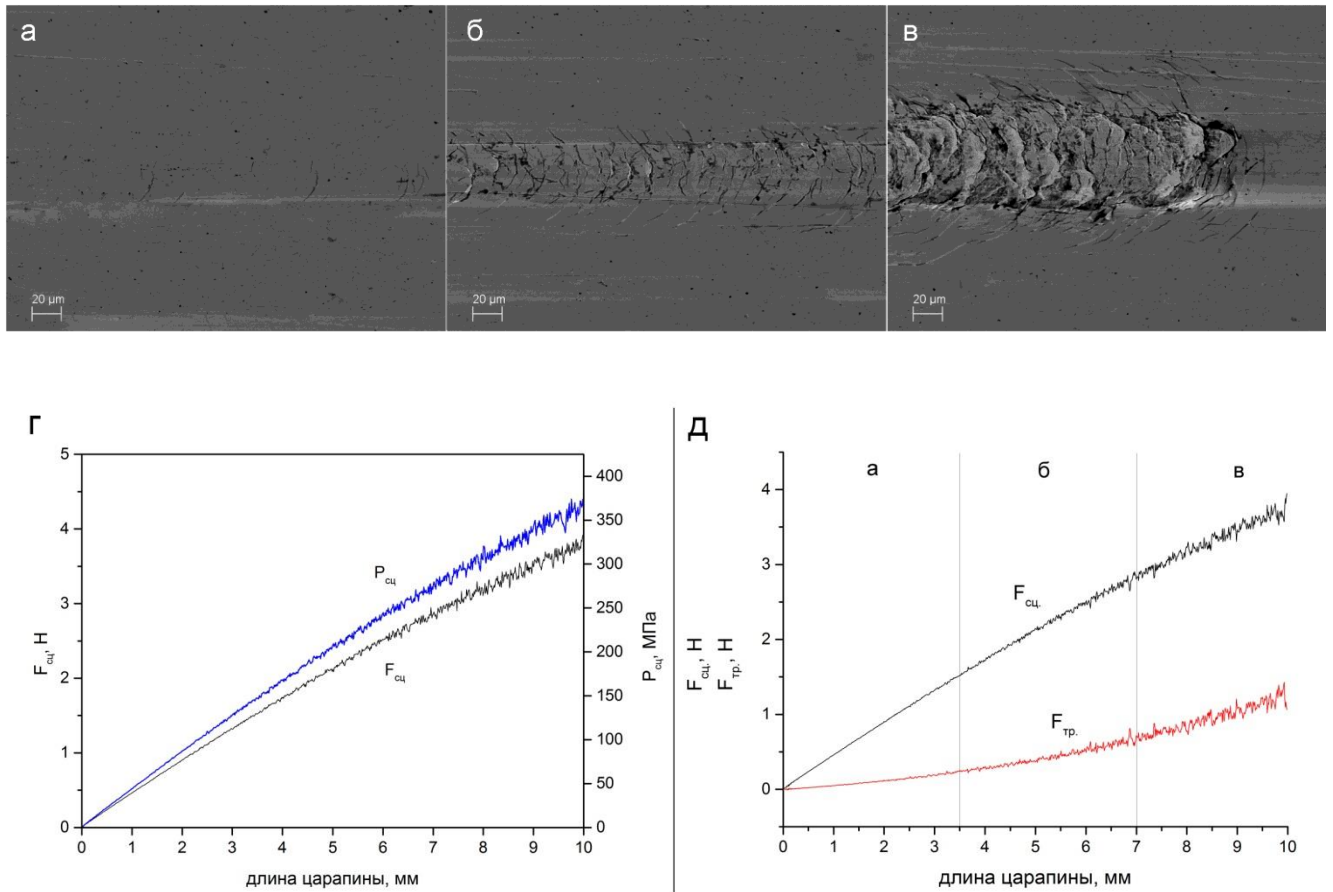


Рисунок 4.7 – СЭМ изображения поверхности плёнки TiO_2 после царапания: на начальной стадии нагружения (а), в середине (б), в конце (в) и зависимости изменения силы сцепления $F_{\text{сц}}$ (г, д), силы трения $F_{\text{тр}}$ (г) и прочности сцепления $P_{\text{сц}}$ (г), сформированной при $U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$

В таблице 4.3 приведены критические значения параметров, определяющих адгезионную прочность плёнок, сформированных на стальных подложках при различных режимах напыления. Расчётные значения критической прочности сцепления ($P_{\text{сц}}$) для плёнок на основе TiO_2 составили $\sim(371\text{--}376) \text{ МПа}$.

Таблица 4.3 – Критические значения параметров, характеризующих адгезионную прочность плёнок на основе TiO_2 , нанесённых на стальную подложку

Образец	$F_{\text{н}}, [\text{Н}]$	$F_{\text{тр}}, [\text{Н}]$	$F_{\text{сц}}, [\text{Н}]$	$P_{\text{сц}}, [\text{МПа}]$
1- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	374 ± 7
2-N- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	371 ± 7
3-N- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	371 ± 7
4- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	372 ± 7
5-N- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	375 ± 7
6-N- TiO_2	$5,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	376 ± 7

Изменения состава газовой атмосферы и режимов напыления плёнок не оказывают существенного влияния на значения прочности сцепления с подложкой. Корреляционная зависимость прочности сцепления от состава газовой атмосферы представлена на рисунке 4.7.

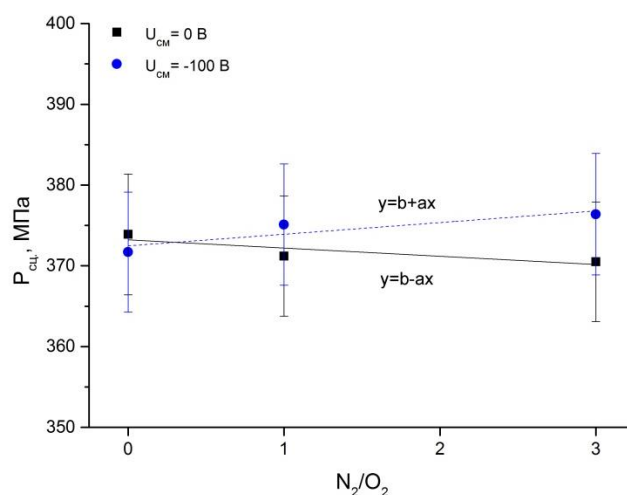


Рисунок 4.7 – Зависимость прочности сцепления плёнок с подложкой от состава реактивной газовой атмосферы, сформированных при разном потенциале смещения

Незначительное снижение прочности сцепления ($P_{сц}$) плёнок, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения ($U_{см} = 0$ В), может быть связано с изменением их фазового состава и увеличением степени кристалличности. Обратная зависимость наблюдается для плёнок, нанесённых в режиме отрицательного потенциала смещения ($U_{см} = -100$ В), прочность сцепления линейно увеличивается. Это может обуславливаться снижением степени кристалличности и частичной аморфизацией плёнок. Следует отметить, что данные изменения находятся в пределах значений доверительных интервалов однако такие зависимости наблюдаются надёжно.

Таким образом, установлено, что исследуемые N–TiO₂ плёнки обладают высокой адгезионной прочностью с подложкой. Введение азота в рабочую газовую атмосферу, а также отрицательный потенциал смещения (-100 В) не оказывают существенного влияния на прочностные характеристики плёнок.

4.4. Адгезионная прочность N–TiO₂ плёнок с поверхностью сосудистого стента

Прочность сцепления N–TiO₂ плёнок с поверхностью сердечно-сосудистых стентов является их основной эксплуатационной характеристикой. Внешний вид и конфигурация стального коронарного стента представлены на рисунке 4.8 (Eucatech AG, Германия).

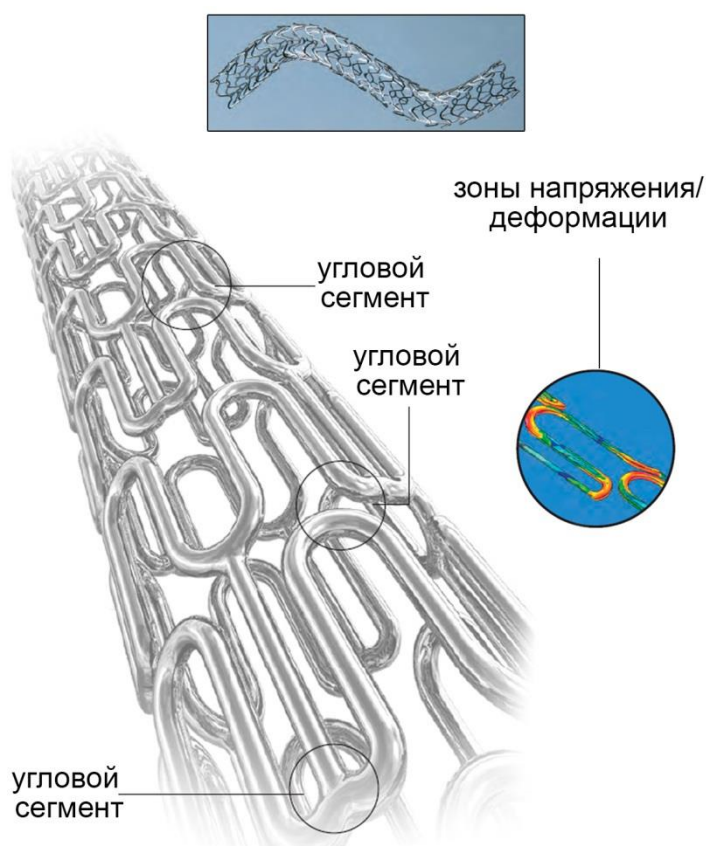


Рисунок 4.8 – Внешний вид и конфигурация стального коронарного стента

При стентировании сердечно-сосудистый имплантат вводится в место локализации атеросклеротической бляшки, где подвергается раскрытию под давлением за счёт раздутия баллончика, расположенного на проводнике. Поскольку стент подвергается деформации при раскрытии, плёнки и покрытия должны обладать высокими адгезионными свойствами и упругим восстановлением, чтобы избежать растрескивания и отслоения от поверхности имплантата.

На рисунке 4.9 приведены типичные СЭМ изображения стальных коронарных стентов в зоне угловых сегментов, на которых представлены фрагменты: нераскрытого стента без покрытия (*а*) и раскрытого стента, покрытого N-TiO₂ плёнкой (*б, в*).

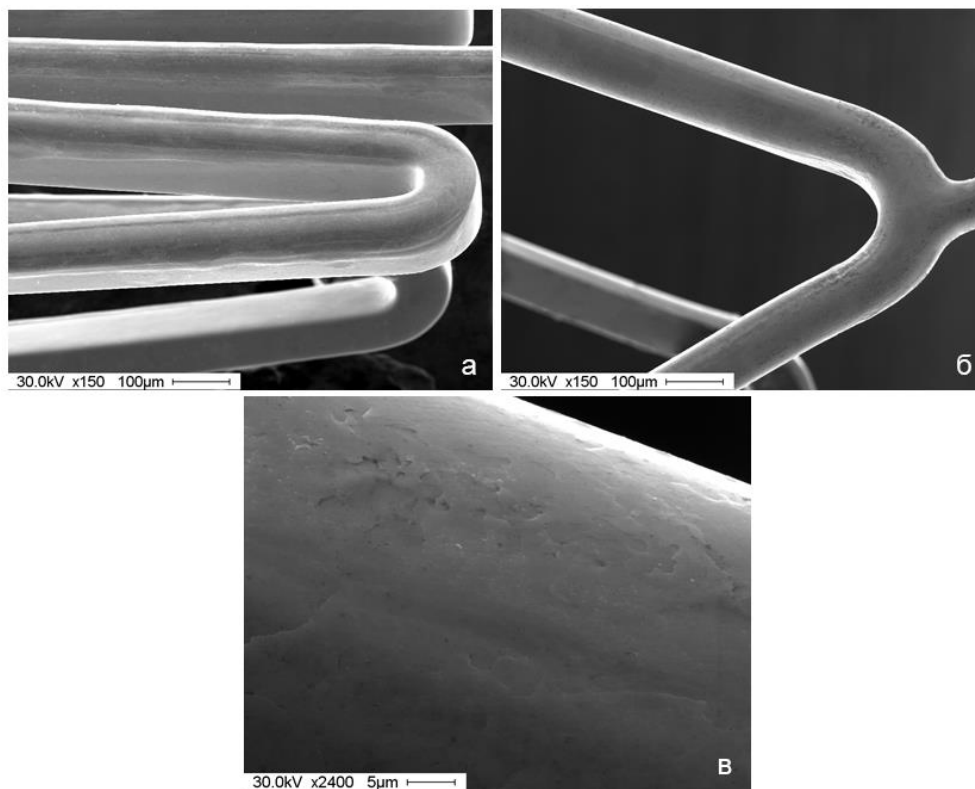


Рисунок 4.9 – СЭМ изображения стального коронарного стента: *а*) в закрытом виде до нанесения плёнки; *б*) и *в*) после раскрытия с N-TiO₂ плёнкой

Было проанализировано 10 стентов, покрытых плёнками на основе TiO₂, в 10-ти точках. Анализ показал, что после раскрытия стента под давлением (0,6–1,9 МПа), плёнка не содержит трещин или отслоений, что характеризует её высокую адгезионную прочность с поверхностью стента и хорошие упругие свойства.

4.5. Исследование электрофизических свойств и электрического потенциала поверхности TiO₂ плёнок

При изучении технологии осаждения оксидных плёнок часто используют такие электрофизические параметры и характеристики, как: проводимость на постоянном токе, напряжение пробоя и др. Важность данных параметров

определяется не только с точки зрения возможного применения плёнок в медицинской практике, но и для определения характеристики технологического процесса.

Исследуемые плёнки относятся к неупорядоченным материалам, имеющим особое строение энергетических зон. Например, ограниченная краями подвижности энергетическая щель может содержать локализованные состояния [209,210], по которым происходит перенос электронов (прыжковая проводимость). В плёнках с не очень малой толщиной, позволяющей исключить вероятность туннелирования, возможны эффекты Шоттки или Пула-Френкеля, а также токи, ограниченные пространственным зарядом [211,212].

Согласно литературным данным о неомической электропроводности оксидных плёнок разные авторы приводят результаты не только со значительным разбросом величин, но и различное поведение электропроводности. Это может обуславливаться разными причинами. Во-первых, не всегда контролируемые в ходе эксперимента оказываются структурно-химические особенности плёнок, определяемые условиями их осаждения. К таким особенностям можно отнести макронеоднородность (включая гетерогенность), собственные и примесные дефекты, флуктуации ближнего порядка в атомной структуре (микронеоднородность). Во-вторых, различными могут быть условия переноса заряда на межфазовой границе оксида и электрода, которые, в свою очередь, определяются электронным строением контактирующих материалов.

Электрическая проводимость плёнок на основе оксида титана.

В работе измерялась поверхностная электрическая проводимость нанесённых плёнок. В связи с тем, что из-за неизбежного увлажнения на воздухе у твёрдых диэлектриков создаётся поверхностная электропроводность, поэтому все измерения проводились в условиях вакуума. Образец, помещённый в измерительную ячейку, нагревается путём тепловой передачи излучением от торцевых нагревателей, позволяющих создавать равномерное тепловое поле в объёме печи. Температурные измерения образца проводили с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Платиновые электроды в форме коаксиальных колец наносились на поверхность исследуемых образцов. Для расчёта поверхностного сопротивления

использовалась стандартная методика [213]. При этом сопротивление поверхности определяли как сопротивление квадрата (любой величины) на диэлектрической поверхности, если ток проходит от одной стороны квадрата к другой. Величину удельной электрической проводимости для тонкого кольцевого участка диэлектрика вычисляют по следующей формуле:

$$\sigma_s = \frac{\ln(r_2/r_1) \cdot I_s}{2\pi \cdot U_s}, \quad (4.2)$$

где r_1 и r_2 – радиусы измерительных электродов, U_s – напряжение на охранном кольце, I_s – поверхностный ток образца.

На рисунке 4.10 приведены типичные результаты измерения зависимости удельной поверхностной электрической проводимости (σ_s), от температуры в координатах $\ln\sigma_s(1/T)$ для плёнок на основе оксида титана различной толщины, осаждённых методом реактивного магнетронного распыления.

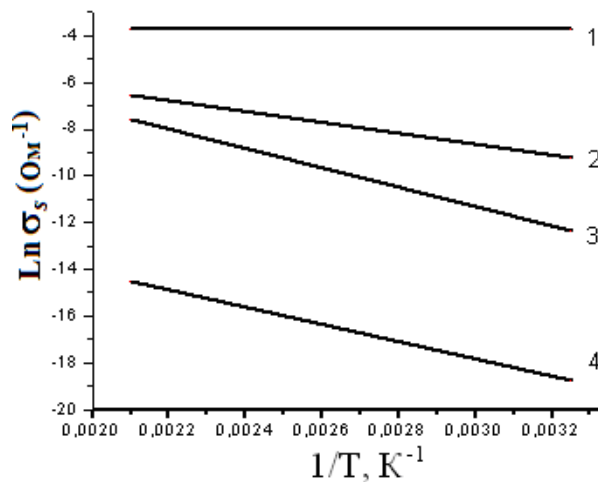


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость удельной электрической проводимости плёнок TiO_2 различной толщины h . 1 – проводимость подложки непокрытой Si; 2 – $h = 0,7$ мкм; 3 – $h = 1,4$ мкм; 4 – $h = 2$ мкм

В качестве подложки для напыления использовались полированные пластины кремния (13–14) класса шероховатости по значениям R_a . Расчёт величины удельной поверхностной электропроводности проводился по методике, описанной в работе [214].

Как видно из приведённых данных (рисунок 4.10), поверхностная проводимость в области комнатных температур имеет величину в интервале от 10^{-9} Ом $^{-1}$ до 10^{-16} Ом $^{-1}$ в зависимости от толщины плёнок. В режиме нагрев-охлаждение никакого гистерезиса на температурной зависимости проводимости не наблюдается, поэтому можно считать, что полученные зависимости адекватно определяют электрокинетические параметры плёнок, измерительный процесс не меняет состояние образца, охлаждение возвращает его в исходное состояние. Данный факт подтверждает равновесный характер протекающих процессов.

Видно, также, что полученные температурные зависимости показывают диэлектрический тип проводимости и имеют экспоненциальный характер $\sigma_s = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, где σ_0 – предэкспоненциальный фактор, ΔE – энергия активации электропереноса. Линейный характер зависимости $\ln \sigma_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 4.10) позволяет определить величину энергии активации ΔE проводимости как тангенс угла наклона температурной зависимости σ_s .

Полученные результаты представлены в таблице 4.4. Как видно из данных таблицы 4.4, энергия активации увеличивается с ростом толщины в исследуемом диапазоне температуры.

Таблица 4.4 – Значения σ_s и ΔE плёнок различной толщины при комнатной температуре

Толщина плёнки, [мкм]	Положка Si	0,7	1,4	2
σ_s , [Ом $^{-1}$] (293 K)	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
E, [эВ]	0,045	0,2	0,36	0,32

Впервые данные по исследованию электропроводности рутила TiO $_2$ были представлены в работе [215]. Показано, что температурная зависимость электрической проводимости кристаллов рутила имеет экспоненциальный характер $\sigma(T) = A \times \exp(\Delta E/k_B T)$ с энергией активации $\Delta E = 1,7$ эВ. Проводимость имеет электронную природу. Появление свободных электронов связывается со смещением иона титана в междоузельную позицию кристаллической решётки согласно реакции:



Вопрос о природе источников свободных электронов связан с природой существующих дефектов в кристалле: либо это междоузельный ион титана, либо это вакансии кислорода, остаётся дискуссионным до настоящего времени [216]. Независимо от природы дефектности определено, что проводимость имеет электронную природу, при этом появление свободных электронов обусловлено нестехиометрией по кислороду, т.е. кислородными вакансиями. Электроны дрейфуют в узкой $3d$ зоне, с эффективной массой $m^* \sim 30m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) [216].

В работе [217] приводятся данные об электрических и оптических характеристиках плёнок TiO_2 , осаждённый методом вакуумного испарения. Показано, что вакуумным испарением получены плёнки с различным значением удельного сопротивления (ρ) от $2 \cdot 10^{-1}$ Ом·см до 10^{-13} Ом·см. С ростом величины парциального давления кислорода в вакуумной камере сопротивление увеличивается. Таким образом, величина проводимости определяется величиной дефицита кислорода в кристаллической решётке. Оптические измерения показывают, что примесные уровни, связанные с кислородными вакансиями и их ассоциатами имеют энергию ионизации 0,85 и 1,55 эВ. Как известно, удельная электропроводность (σ) пропорциональна произведению концентрации носителей на их подвижность:

$$\sigma(T) = en_e |_{\mu_h} (\mu_t + \mu_h) \quad (4.4)$$

Если энергетические зоны параболичны, что практически всегда справедливо для краёв зон, а носители подчиняются статистике Больцмана, то концентрацию носителей можно записать следующим образом:

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} (k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp(\Delta E / 2k_B T), \quad (4.5)$$

где m^* – эффективная масса носителей заряда, ΔE – энергетический параметр, который имеет смысл энергии активации и, в случае собственной проводимости, равен ширине энергетической зоны (E_g) между валентной зоной и зоной

проводимости. При распределении Больцмана подвижность носителей обратно пропорциональна температуре $\mu \sim AT^{-q}$.

Поскольку для образцов оксида титана остаточное сопротивление не равно нулю [218], то проводимость TiO_y ($y \geq 1,087$) можно представить в виде:

$$\sigma(T) = \sigma(0) + 2 \left(k_B m^* / 2\pi \hbar^2 \right)^{3/2} T^{(3/2-q)} \times \exp(\Delta E / 2k_B T) \quad (4.6)$$

Постоянная $\sigma(0)$ имеет смысл «несобственной» проводимости системы и означает, что проводимость не становится равной нулю при $T=0$ К.

Эмпирические температурные зависимости проводимости оксидов титана описываются функцией (4.7), где значение q находится в интервале от 0,9 до 1,1; а, следовательно, можно принять $q=1$:

$$\sigma(T) = \sigma(0) + BT^{1/2} \times \exp(\Delta E / 2k_B T) \quad (4.7)$$

Для многоатомных полупроводников характерен параметр q равный 1, в которых рассеяние происходит не только на акустических, но и на оптических фононах [219].

Температурная зависимость проводимости полученных плёнок в координатах $\ln \sigma = f(1/T)$ линейна во всём изученном интервале температур (рисунок 4.11). Энергия активации лежит в интервале от 0,2 эВ до 0,32 эВ (таблица 4.4) в зависимости от толщины плёнки. Полученные значения энергии активации существенно выше энергии активации электропроводности монооксида титана TiO_y с $y \geq 1,087$, равной $\Delta E = (0,028-0,032)$ эВ [218]. Это позволяет утверждать, что полученные плёнки имеют состав близкий к стехиометрическому, о чём свидетельствует значение энергии активации электропроводности, характерное для широкозонных полупроводников. Об этом также свидетельствуют результаты анализа элементного и фазового состава полученных плёнок.

Монооксид титана с высоким содержанием кислородных вакансий является узкозонным полупроводником ($E_g \sim 0,06$ эВ), при этом глубина залегания примесных уровней (кислородных вакансий) равна $(0,028-0,032)$ эВ, т.е. в

зависимости от содержания кислорода монооксид титана TiO_x может вести себя как d -металл или как полупроводник. С ростом концентрации кислорода имеет место переход металл–изолятор, который может быть обусловлен в общем случае изменением некоторого внешнего параметра (состава, давления, магнитного поля), приводящего к изменению периода (объёма) решётки. В нашем случае этим параметром является состав. Электрокинетические параметры полученных плёнок свидетельствуют о том, что они имеют диэлектрическую природу.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов.

Поверхностная проводимость плёнок оксидов титана, осаждённых методом РМР, в области комнатных температур имеет величину в интервале от 10^{-9} Ом^{-1} до 10^{-16} Ом^{-1} . Полученные температурные зависимости показывают диэлектрический тип проводимости. Энергия активации электропроводности лежит в интервале от 0,2 эВ до 0,32 эВ и увеличивается с ростом толщины плёнки. Это связано с ростом периода решётки, происходящем при увеличении содержания кислорода.

Поверхностный электрический потенциал.

Функциональность биосистем организма сопровождается протеканием биоэлектрохимических процессов, характеризующихся формированием биопотенциалов и появлением биотоков, что ведёт к поляризации биоструктурных систем. Посредством этого образуется их электретное состояние, и создаются собственные электрические поля, которые влияют на процессы жизнедеятельности. Таким образом, придание диэлектрической оксидной плёнке электретного состояния приближает её по этому свойству к биоткани и улучшает их взаимодействие.

На поляризованной поверхности тонкоплёночного покрытия протекают интенсивные сорбционные явления по отношению к протеинам, антибиотикам, витаминам, которые обеспечивают ускоренное и эффективное вживление имплантата в организм. Наиболее важным показателем электретного тонкоплёночного оксидного покрытия является высокая тромбрезистентность, которая исключает в начальный постимплантационный период образование тромбов в сосудах. Тромбрезистентность достигается за счёт формирования отрицательно-гомополярного заряда и внешнего квазистатического поля в покрытии, вызывающего отталкивание отрицательно заряженных тромбоцитов

[220]. Поэтому при создании заряда тонкоплёночного покрытия ему придаётся, как правило, отрицательный знак, путём инжектирования электронов в структуру биоматериала и их закрепления в «электронных ловушках».

Для создания электретного состояния диэлектриков может использоваться как внутренняя, так и внешняя релаксационная поляризация, для достижения которой применяются такие способы, как фотоэлектризация, термоэлектризация, радиоэлектризация, короноэлектризация, трибоэлектризация, механоэлектризация. Также необходимо учитывать, что у тонкоплёночных оксидных покрытий отсутствует дипольная структура, поэтому их электризация достигается путём внешней поляризации за счёт накопления зарядов в микронеоднородностях и структурных дефектах – «ловушках».

Как правило, для получения объёмного гомополярного отрицательного заряда с высокой стабильностью используются способы радиационной поляризации диэлектрических тонкоплёночных оксидных покрытий путём электронного облучения, а также поляризации в условиях коронного разряда.

Воздействие электронного потока заключается в проникновении электронов в покрытие, их локализации на дефектах структуры и формировании отрицательного заряда во внешнем слое покрытия. В результате этого на поверхности тонкоплёночного оксидного биопокрытия создаётся гомополярный отрицательный заряд с продолжительностью существования от нескольких недель до нескольких месяцев. Плотность заряда составляет примерно 10^{-8} Кл/см². В случае электризации в условиях коронного разряда, формируется гомополярный отрицательный заряд, образующий стабильное электретное состояние поверхностного слоя диэлектрика (технологические электреты) [221–225]. В рассматриваемом случае гомополярный отрицательный заряд возникает в результате воздействия плазмы в процессе роста тонкоплёночного покрытия.

Электризация диэлектрических биоматериалов является новым научно-производственным направлением для создания современных биоактивных поверхностей и материалов, которые обладают комплексом ранее неизученных электрических свойств. Разработка и совершенствование специализированного исследовательского оборудования, использование наукоёмких технологий

открывают перспективы значительного роста эффективности применения в медицине электретов [226–229].

Исследовались образцы плёнок диоксида титана, нанесённые на стальные (12X18H10T) и кремниевые (Si) подложки размером 10×10 мм². Потенциал поверхности измеряли согласно методике, описанной в Гл.2. Значение поверхностного потенциала поля (V_L) образцов определялось как средняя величина пяти измерений. Результаты измерений показывают отклонение от среднего значения не более, чем на 5 мВ.

Данные измерений значения потенциала поля на поверхности плёнок диоксида титана, представленные в таблице 4.5, показывают, что поверхность исследуемых плёнок несёт отрицательный заряд, а потенциал V_L составляет величину $-(170\text{--}570)$ мВ, при плотности заряда на поверхности покрытия $\sigma_{эф}$ от $0,17 \times 10^{-8}$ Кл/см² до 1×10^{-8} Кл/см² для подложки из нержавеющей стали и от $0,07 \times 10^{-8}$ Кл/см² до 1×10^{-8} Кл/см² для подложки из кремния.

Таблица 4.5 – Значения поверхностного потенциала и поверхностной плотности заряда плёнок диоксида титана. Значения потенциалов для непокрытых подложек: сталь (12X10H10T) с 0 В, кремний – (220–340) мВ

Подложка	Режим	Толщина плёнки, [нм]	Потенциал поверхности, [мВ]	Плотность заряда поверхности $\sigma_{эф} \cdot 10^{-8}$ [Кл/см ²]
12X18H10T	TiO ₂	236	-570	1,00
	N-TiO ₂	200	-200	0,26
Si	TiO ₂	222	-170	0,33
	N-TiO ₂	235	-310	0,35

Наличие электрического заряда в исследуемых образцах показывает, что осаждённые в плазме реактивного магнетронного разряда плёнки имеют характеристики диэлектриков и обладают электретными свойствами.

Важной проблемой является электрическая совместимость имплантатов, поэтому напряжённость электрического поля, формируемого плёнкой на поверхности имплантата, представляется критичной при возможном клиническом применении тонкоплёночного покрытия. Установим значение электрического

поля на границе раздела биоткани и поверхности плёнки, равномерно нанесённой со всех сторон на стальную подложку.

Границу раздела представим в виде монослоя клеток [230], размещённых на расстоянии $l=10$ мкм от поверхности плёнки (межклеточное расстояние) [231]. С учётом того, что поверхность осаждённой на имплантат плёнки является эквипотенциальной, просвет на границе раздела плёнка–клеточная среда можно условно представить как плоский конденсатор, заполненный межклеточной жидкостью, диэлектрическая проницаемость которой равна $\varepsilon'=80$ [213]. Одной обкладкой конденсатора является поверхность плёнки, другой – монослой клеток биоткани. Внутри такого конденсатора будет действовать поле с напряженностью [229]:

$$E_e = \frac{\sigma_{эф}}{(\varepsilon l/L + 1) \varepsilon' \varepsilon_0} \quad (4.8)$$

Расчётная напряжённость поля плёнки толщиной $L=500$ нм с плотностью заряда поверхности $\sigma=7,64 \cdot 10^{-9}$ Кл/см² на границе раздела с клеточной тканью составляет $E=5,4$ В/см.

Изменение физиологических, биофизических и генетических функций клеток и тканей под воздействием электростатического поля наблюдается при напряженности поля (10^0 – 10^3) В/см [232]. *In vitro* электростимуляция постоянным электрическим полем с $E=(1-10)$ В/см приводит к активации клеток, мигрирующих в зависимости от знака заряда, либо к отрицательному, либо к положительному электроду [233]. Регулирование величины поля в указанном диапазоне позволяет управлять поведением клеток *in vitro* без разрушения состава биологической питательной среды [234]. Известно, что для инициирования потенциала деятельности нервных клеток необходима начальная деполяризация мембраны – увеличение мембранного потенциала от равновесного $U_0=-80$ мВ до порогового $U_1=-50$ мВ.

Таким образом, оценка параметров электростатического поля плёнки на границе раздела с биологической тканью показывает электрическую совместимость исследуемых плёнок с биологической средой.

4.6. Электрокинетические характеристики поверхности азотсодержащих плёнок на основе TiO_2

Как было показано ранее, а также в работах ряда авторов [235], гемосовместимые наноструктурные нестехиометрические плёнки на основе оксидов титана являются диэлектриками, обладающими электретыми свойствами, которые способствуют накоплению отрицательного заряда на их поверхности. Поверхность всех исследуемых плёнок TiO_2 и N-TiO_2 обладает отрицательным значением электрического потенциала в интервале минус (170–570) мВ (таблица 4.5).

Во всех измерениях использовался 1 мМ раствор KCl (см. Гл.2). Величина проводимости раствора, температуры и значения pH постоянно контролировалась в режиме онлайн. Экспериментально ζ -потенциал получается из измерений потенциала или тока протекания (ТП) [236]. Коэффициенты для определения потенциала и тока протекания получались как наклоны линейных зависимостей соответствующих свойств от разности гидростатического давления, которые увеличивались линейно в интервале (30–40) кПа в чередующихся противоположных направлениях. В использованном интервале давлений и размеров ячейки течение раствора электролита имеет ламинарный характер. Как показали измерения (рисунок 4.11), скорость истечения электролита линейно зависит от разности гидростатического давления и описывается формулой Гагена–Пуазейля [233]:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta p, \quad (4.9)$$

где Δp – перепад давления на концах капилляра, Q – объёмный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$; R – радиус капилляра, м; η – коэффициент динамической вязкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$; l – длина капилляра.

В качестве примера на рисунке 4.11 приведены типичные зависимости тока протекания и объёмного расхода электролита от разности давлений.

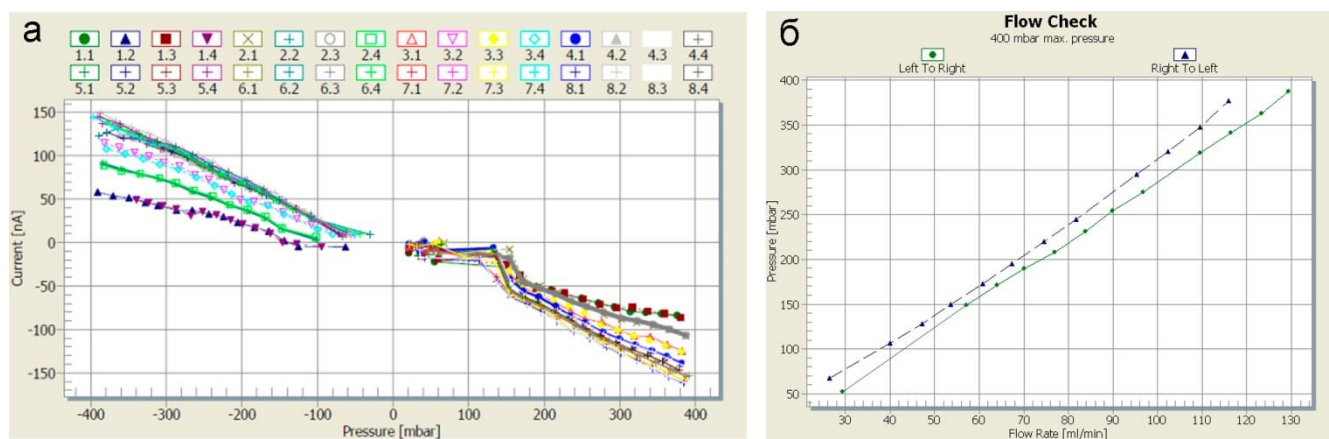


Рисунок 4.11 – Последовательные измерения при противоположных направлениях потока электролита: а) тока протекания; б) объёмного расхода электролита

Отрицательный заряд поверхности соответствует требованиям, предъявляемым к гемосовместимым покрытиям, поскольку ослабляет адгезию форменных элементов крови с отрицательным знаком ζ -потенциала к поверхности имплантата. Измерения ζ -потенциала проводились по методике, описанной в Гл. 2, раздел 2.2.10, для расчёта использовалось уравнение Гельмгольца–Смолуховского [52]:

$$\zeta = \frac{dI}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \quad (4.10)$$

где dI/dp – отношение тока протекания к изменению давления, η – вязкость электролита, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, ε_0 – электрическая постоянная, L – длина измерительной ячейки, A – ширина измерительной ячейки.

Взаимодействие поверхности с раствором определяется тремя конкурирующими процессами: 1) нейтрализацией отрицательного заряда поверхности, уменьшающей значение электрокинетического потенциала, в результате адсорбции ионов с противоположными зарядами; 2) приближением одноимённо заряженных ионов к гидрофобной поверхности, способствующее возрастанию электрокинетического потенциала; 3) сжатием двойного диффузного слоя, обуславливающим уменьшение электрокинетического потенциала, за счёт высокой объёмной концентрации электролита. Доля участия данных процессов, происходящих на поверхности, определяет зависимость электрокинетического потенциала от состава электролита.

На рисунках 4.12 и 4.13 представлены зависимости ζ -потенциала азотсодержащих плёнок на основе TiO_2 от pH среды при температуре $T = 293$ К. Результаты показывают, что ζ -потенциал имеет положительный знак при $\text{pH} < 6$ и отрицательный при $\text{pH} > 6$ только для образцов 2 и 6 групп (см. таблица 2.1, Гл.2). Для 2 и 6 групп плёнок ζ -потенциал монотонно уменьшается от +22 до –65 мВ и от +5 до –78 мВ, соответственно, при изменении pH от 5 до 9 и достигает нулевого значения при pH 6,1 и 5,7 (рисунки 4.12,б и 4.13,в). Данные точки могут рассматриваться как изоэлектрические (IEP). Для остальных исследуемых плёнок ζ -потенциал отрицателен в диапазоне изменения pH от 5 до 9.

Наблюдаемую экспериментальную зависимость можно интерпретировать в рамках модели Штерна–Гуи–Чепмена [237]. Поверхность плёнки изначально несёт отрицательный заряд. На ней формируется хемисорбированный водный слой. Положительный потенциал поверхности может быть обусловлен протонацией поверхности, а также адсорбцией катионов [105]. При высоком pH отрицательное значение ζ -потенциала обуславливается несколькими факторами, прежде всего, адсорбцией анионов Cl^- и OH^- из раствора.

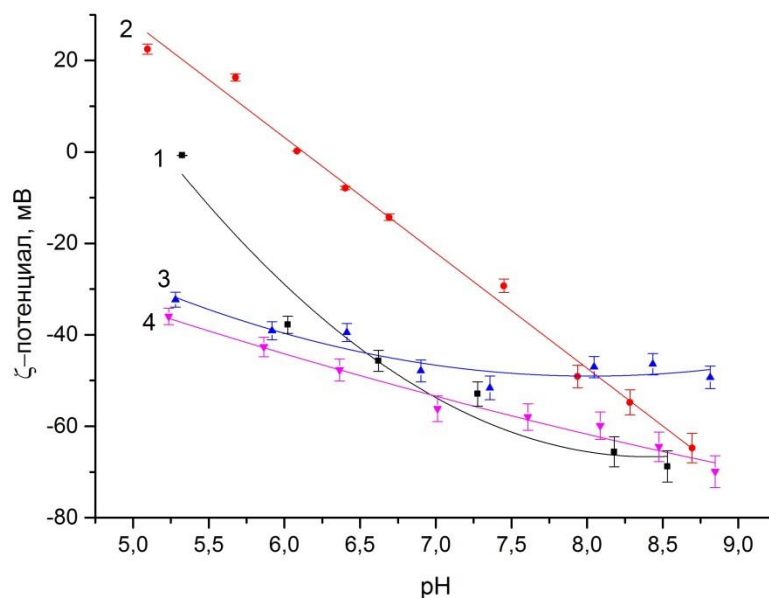


Рисунок 4.12 – Дзета-потенциал плёнок, сформированных при $U_{см} = 0$ В в атмосфере: 1) O_2 ; 2) $\text{N}_2 + \text{O}_2$; 3) $3\text{N}_2 + \text{O}_2$; 4) стальная подложка (контроль)

При исследовании образцов, помещённых в электролит (раствор KCl), на границе с поверхностью образуется двойной электрический слой (ДЭС). Толщина

ДЭС зависит от ионного взаимодействия с поверхностью и определяет ζ -потенциал. Кровь является слабощелочной средой. При рН артериальной крови (рН 7,4), поверхность всех образцов имеет отрицательный заряд (рисунки 4.12, 4.13, таблица 4.1). При отрицательных значениях ζ -потенциала плёнок адсорбция отрицательно заряженных протеинов и фибриногена на поверхность снижается, что является положительным фактором для гемосовместимых покрытий [50].

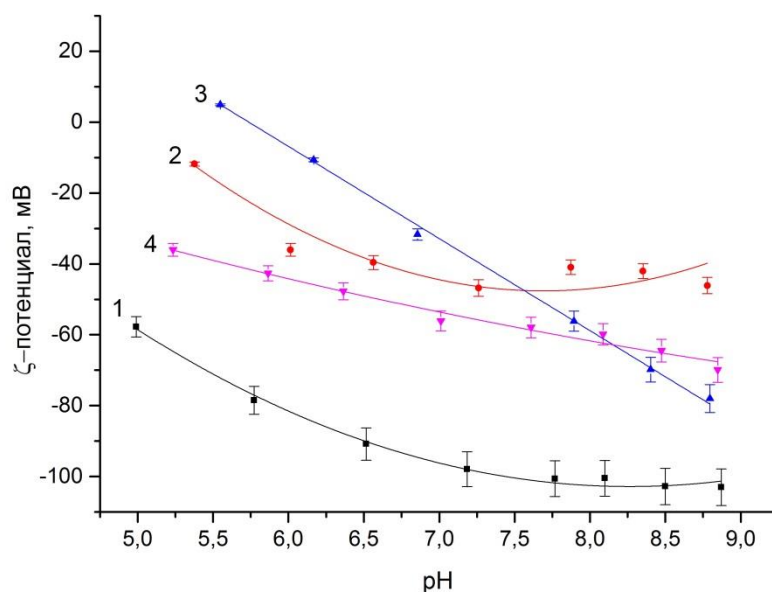


Рисунок 4.13 – Дзета-потенциал плёнок, сформированных при $U_{см} = -100$ В в атмосфере:
1) O_2 ; 2) N_2+O_2 ; 3) $3N_2+O_2$; 4) стальная подложка (контроль)

Таблица 4.6 – Данные о дзета-потенциале (ζ) и значения рН изоэлектрических точек TiO_2 и N– TiO_2 плёнок

Параметры	ζ , [мВ], (рН=7,4)	рН (IEP)	Параметры	ζ , [мВ], (рН=7,4)	рН (IEP)
1– TiO_2	-60 ± 5	–	4– TiO_2	-99 ± 8	–
2–N– TiO_2	-32 ± 3	6,1	5–N– TiO_2	-47 ± 6	–
3–N– TiO_2	-48 ± 6	–	6–N– TiO_2	-43 ± 3	5,7

Как упоминалось ранее, для плёнок на основе оксидов титана происходит нейтрализация отрицательного заряда поверхности посредством адсорбции ионов калия и протонации [105]. Анионы хлора и гидроксильные группы адсорбируются на поверхность электропроводящей стали (изначально нейтральной), что приводит к отрицательному значению ζ -потенциала, растущему при щелочном сдвиге рН раствора (рисунки 4.12, 4.13).

Для случая металлического имплантата, некоторые участки стальной поверхности в исходном состоянии могут быть заряжены положительно за счёт положительно заряженных ионов железа и легирующих металлов (никель, хром), чем и может объясняться недостаточная гемосовместимость медицинской стали [238].

После контакта электролита с плёнкой оксидов титана знаки и значения ζ -потенциала образцов лежат в интервале от +20 мВ до –100 мВ. Данный факт позволяет предполагать, что не только протеины [50], но и молекулы воды, а также ионы электролита регулируют электрокинетические поверхностные свойства имплантатов за счёт образования ДЭС, который определяет процессы взаимодействия имплантата с биологическими системами. На межфазной границе ДЭС также определяет скорость коррозии металлов и диффузию токсичных для живых систем ионов [239]. Тем не менее, нержавеющая сталь считается биотолерантным материалом. Плёнки на основе оксидов, нитридов и оксинитридов металлов являются перспективными материалами, применяемыми в качестве антикоррозионных защитных покрытий для имплантатов и эндопротезов [109].

4.7. Контактный угол смачивания, поверхностная энергия и растворение азотсодержащих плёнок на основе TiO_2

Смачиваемость поверхности имплантата является важным параметром, описывающим его взаимодействие с жидкостями, протеинами и клетками. На гидрофобные поверхности с низкой свободной энергией поверхности (СЭП) адсорбируется больше протеинов, в то время как гидрофильные поверхности (с высокой СЭП) склонны предотвращать адсорбцию протеинов, адгезию тромбоцитов и образование сгустков крови. Также известно, что супергидрофобные поверхности способны снизить количество адсорбируемых протеинов и адгезию тромбоцитов [240]. Гидрофобность или гидрофильность поверхности связана с СЭП, которая является следствием распределения заряда в

зависимости от химического состава поверхности и её свойств [240].

Все поверхности исследуемых образцов являются низко гидрофобными, поскольку краевой угол смачивания водой составил $(91\text{--}112)^\circ$. На рисунке 4.14 представлены фотографии капель трёх жидкостей, посаженных на поверхность с TiO_2 плёнкой.

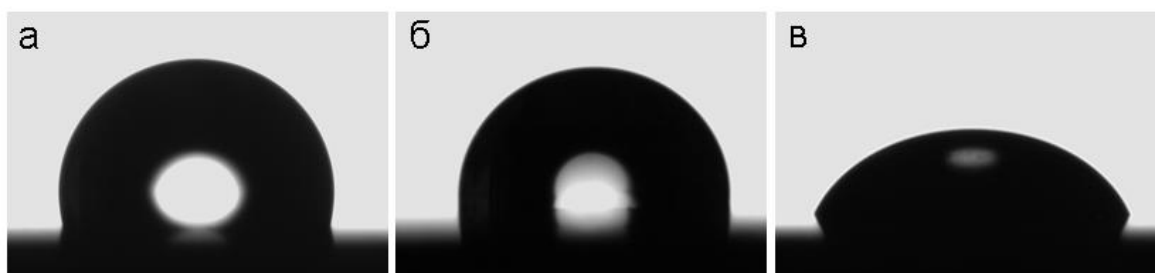


Рисунок 4.14 – Изображения капель на поверхности образца с TiO_2 плёнкой: а) вода, б) глицерин, в) метилиодид

Данные, приведённые в таблице 4.7, показывают, что состав газовой атмосферы не оказывает значительного влияния на величину краевого угла. Наблюдается снижение значений краевого угла (θ_v) при подаче отрицательного потенциала смещения на $(2,7\text{--}20,5)^\circ$.

Таблица 4.7 – Значения краевого угла смачивания (θ_v – вода, θ_r – глицерин, θ_m – метилиодид) и свободной энергии поверхности (σ) TiO_2 и N- TiO_2 плёнок

Параметры	θ_v , $^\circ$	θ_r , $^\circ$	θ_m , $^\circ$	σ , [мДж/м ²]	σ^D , [мДж/м ²]	σ^P , [мДж/м ²]
1- TiO_2	$109,2 \pm 0,3$	$103,3 \pm 0,5$	$67,6 \pm 0,2$	$23,5 \pm 0,04$	0,02	23,48
2-N- TiO_2	$111,8 \pm 0,6$	$107,5 \pm 0,4$	$70,5 \pm 0,2$	$22,0 \pm 0,03$	0,17	21,83
3-N- TiO_2	$107,4 \pm 0,6$	$106,6 \pm 0,5$	$69,9 \pm 0,1$	$22,8 \pm 0,02$	0,02	22,78
4- TiO_2	$104,5 \pm 0,8$	$101,8 \pm 0,4$	$67,7 \pm 0,1$	$24,1 \pm 0,02$	0,05	24,05
5-N- TiO_2	$91,3 \pm 0,2$	$104,3 \pm 0,6$	$67,6 \pm 0,1$	$26,8 \pm 0,03$	2,86	23,94
6-N- TiO_2	$104,7 \pm 0,2$	$106,0 \pm 0,7$	$69,4 \pm 0,2$	$23,1 \pm 0,04$	0,41	22,68

Согласно полученным данным (таблица 4.7), СЭП образцов имеет неравномерное распределение полярной (σ^P) и дисперсионной (σ^D) составляющих. Это может быть связано с преобладанием дисперсионных сил (сил Лондона), проявляемых неполярными молекулами. Повышение полярной

компоненты приводит к улучшению смачиваемости поверхности, а, следовательно, к повышению адгезии белков внеклеточного матрикса (ВКМ), таких как фибронектин, фибрин, коллаген. Однако при снижении дисперсионной компоненты, адгезия молекул альбумина ослабляется, поскольку данный тип белка лучше связывается с гидрофобными поверхностями [241]. Известно, что селективная адсорбция альбумина стабилизирует поверхность имплантата и снижает адгезию тромбоцитов. К противоположной реакции приводит селективная адсорбция фибриногена и глобулина, способствующая активации тромбоцитов и коагуляции крови [242].

Растворение плёнок в модельной биологической жидкости.

В связи с вышеизложенным, изучение влияния растворения плёнок в модельной биологической жидкости (SBF) на их физико-химические характеристики представляется необходимым.

Полученные плёнки растворялись *in vitro* в условиях, описанных в Гл.2 раздел 2.2.12. Данные количественного химического анализа показывают двукратный/пятикратный выход ионов железа из непокрытой стальной подложки в раствор в течение всего времени растворения (таблица 4.8). Как видно из таблицы 4.8, содержание железа в растворе к третьей неделе растворения в восемь раз превысило предельно допустимую концентрацию в воде (0,3 мг/л).

Таблица 4.8 – Концентрация ионов железа в SBF растворе и изменение массы образцов Δm после 5 недель растворения

Образец	Недели растворения			
	1	3	5	5
	Концентрация общего железа [мг/л] в SBF			Δm , [мг]
Растворитель (контроль)	0,48±0,2			
Подложка (сталь)	1,13±0,10	2,37±0,30	1,21±0,20	0,11±0,02
1-TiO ₂	1,14±0,10	0,80±0,20	2,62±0,40	0,10±0,02
2-N-TiO ₂	1,45±0,20	0,85±0,20	2,26±0,40	0,04±0,01
3-N-TiO ₂	0,63±0,20	1,90±0,20	2,13±0,50	0,02±0,01

Плѐнки групп 1–TiO₂ и 2–N–TiO₂ статистически значимо снизили уровень коррозии металла к третьей неделе растворения (до контрольного значения). Плѐнки группы 3–N–TiO₂ также улучшают коррозионную стойкость образцов. Таким образом, плѐнки, нанесѐнные на стальную поверхность, существенно снижают скорость коррозии подложки, тем самым уменьшая угрозу развития металлоза вокруг стента после его имплантации в кровеносный сосуд или артерию. Однако защитный эффект плѐнок имеет краткосрочный характер, поскольку со временем (в данном исследовании – к пятой неделе) плѐнки могут частично растворяться до обнажения некоторых участков подложки из-за процессов ионообмена, которые протекают в ДЭС на границе поверхность–SBF.

Взвешивание образцов после растворения демонстрирует статистически значимое увеличения их массы (таблица 4.8), что может быть вызвано осаждением ионов из SBF раствора на поверхность образцов. Азотсодержащие плѐнки на основе диоксида титана (N–TiO₂) снизили осаждение компонентов раствора на образцы в 2,5–5,0 раз. Максимальное увеличение массы наблюдалось на непокрытых образцах и покрытых оксидной плѐнкой (TiO₂).

Возникает вопрос о типе солей в осадке, на поверхности образцов в SBF. Прежде всего, это касается отложений кальция, поскольку кальцификация имплантатов, при контакте с кровью противопоказана [243]. В связи с этим, дальнейшая работа была направлена на изучение элементного состава растворителя (SBF) в динамике пятинедельного взаимодействия с образцами. Особый интерес имеет, также, калий (для интерпретации результатов измерения ζ -потенциала), натрий (наибольшая концентрация в биологических жидкостях), а также неорганический фосфор как источник потенциальной минерализации и окостенения (совместно с кальцием) зон имплантации.

Следует отметить, что химический состав исходного раствора SBF (контроль) не претерпевал статистически значимых изменений в течение всего периода наблюдений (таблица 4.9), что подчеркивает стабильность (динамическое равновесие ионного состава) выбранного электролита в отсутствие раздражителя.

Пятинедельное выдерживание тестируемых образцов в растворе практически не оказывало влияния на состав SBF, определяемого еженедельно. Только лишь на второй неделе эксперимента отмечено достоверное снижение

содержания ионов натрия (на (2–3) мМ) и, в меньшей степени, калия (только для TiO_2 плёнки) в условиях контакта с тестируемыми образцами (таблица 4.9). Ясно, что причиной увеличения массы образцов, при взаимодействии с SBF (таблица 4.8) является осаждение ионов раствора на поверхности. При этом важно отметить отсутствие изменений в содержании кальция и фосфат-ионов в растворе, что показывает их несущественную роль в процессе ионообмена с поверхностью образцов.

Таблица 4.9 – Концентрации ионов (мМ) и pH в SBF растворе после 2-недельного контакта со стальными образцами, покрытыми TiO_2 или N- TiO_2 плёнками

Группа	K+	Na+	pH	Ca ²⁺	Ca общий	PO ₄ ³⁻
SBF-контроль	5,46±0,05	151,8±1,6	7,07±0,06	2,28±0,12	2,39±0,06	0,93±0,01
Сталь	5,38±0,08	149,4±1,0	7,10±0,03	2,25±0,04	2,39±0,02	0,93±0,02
1- TiO_2	5,32±0,04	148,8±0,8	7,08±0,02	2,22±0,04	2,42±0,02	0,93±0,01
2-N- TiO_2	5,42±0,04	150,4±1,8	7,10±0,02	2,28±0,03	2,45±0,02	0,93±0,01
3-N- TiO_2	5,40±0,02	149,8±0,8	7,10±0,02	2,25±0,03	2,45±0,03	0,93±0,01

СЭМ изображение поверхности непокрытых образцов после их выдержки в SBF в течение пяти недель (рисунок 4.15,а), показывает образование кристаллов (предположительно NaCl), на поверхности (до (15–18)% зоны наблюдения). Для образцов с плёнками, площадь кристаллообразования достигает (7–11)%. С увеличением содержания азота в реактивной атмосфере до 70 % ($3\text{N}_2/\text{O}_2$) кристаллы на N- TiO_2 плёнке (рисунок 4.15,б) более мелкие, крупные кластеры отсутствуют.

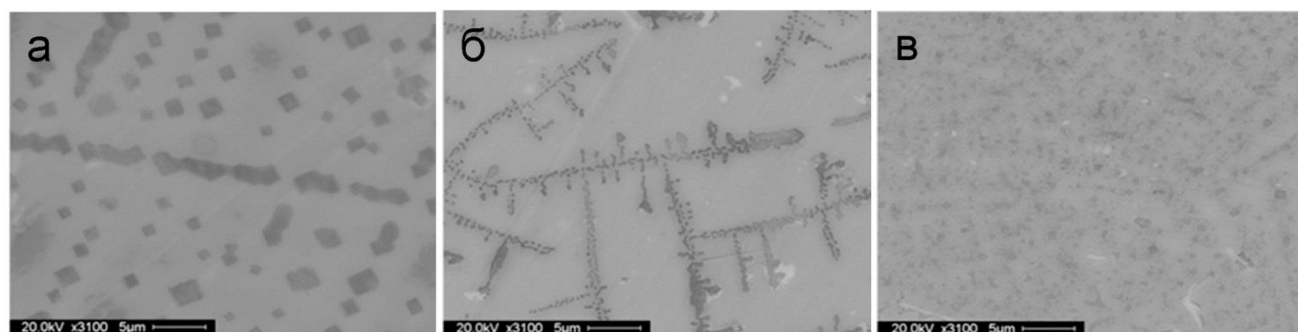


Рисунок 4.15 – СЭМ изображения поверхности стали (а), на TiO_2 (б) и N- TiO_2 (в) покрытий после 5 недель растворения в SBF. (Кристаллы тёмного цвета, инвертированные изображения)

Данные EDX от N-TiO₂ плёнки после пятинедельного растворения в SBF показывают присутствие на поверхности как элементов плёнки (Ti, O, N), так и Na и Cl, что подтверждает рост на поверхности кристаллов NaCl (рисунок 4.16). Следов других элементов в покрытии (K, Mg, Ca), присутствующих в SBF, в спектрах EDX не наблюдается. Таким образом, процесс осаждения одновалентных ионов из SBF доминирует над процессом растворения плёнок, что объясняет увеличение массы образцов (таблица 4.9).

Анализ элементного состава покрытий методом EDX показывает отсутствие следов кальция (рисунок 4.16). Этот факт является положительным, так как отсутствие кальцификации тестируемых поверхностей при продолжительном содержании в SBF снижает вероятность образования тромбов и потери функциональных свойств стентов.

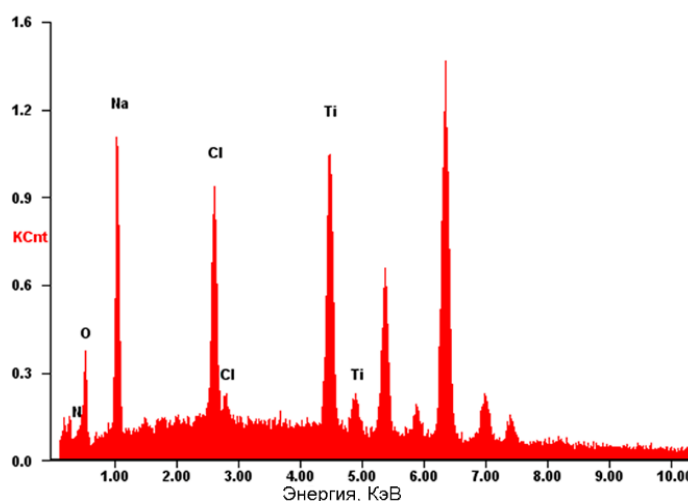


Рисунок 4.16 – EDX-спектр N-TiO₂ плёнки после пятинедельного растворения в SBF

Тем не менее, минерализация поверхности образцов при их содержании в SBF существенно меняет их физико-химические свойства, обуславливающие их био- и гемосовместимость: способствует уменьшению величины потенциала поверхности, изменяет знак поверхностного заряда и существенно изменяет свойства смачиваемости поверхности (таблица 4.10).

Измерения на воздухе краевого угла смачивания воды показывают, что все полученные плёнки обладают свойствами гидрофобности (таблица 4.10). После выдерживания образцов в SBF их поверхность становится существенно гидрофильной.

Таблица 4.10 – Величина электростатического потенциала (V) и контактного угла смачивания водой (θ_v) TiO₂ и N–TiO₂ покрытий до и после 5-недельной инкубации в SBF

Образец	Потенциал поверхности, [мВ]		Контактный угол, θ_v [°]	
	до растворения	после SBF	до растворения	после SBF
Сталь	0 (± 2)	244 (± 16)	73,7 $\pm$ 1,8	48,2 $\pm$ 3,1
1–TiO ₂	-540 (± 30)	17 (± 2)	109,2 $\pm$ 0,3	39,8 $\pm$ 3,5
2–N–TiO ₂	-810 (± 40)	16 (± 2)	111,8 $\pm$ 0,6	33,4 $\pm$ 2,2
3–N–TiO ₂	-840 (± 40)	-49 (± 3)	107,4 $\pm$ 0,6	43,3 $\pm$ 4,5

Таким образом, результаты показывают, что величину электростатического потенциала поверхности возможно менять посредством контроля содержания кислорода и азота в составе поверхности N–TiO₂ плёнок. В процессе выдерживания образцов в SBF на их поверхности формируется двойной электрический слой, контролирующий, в условиях контакта с биологической жидкостью (моделирование периимплантационного отёка) обмен ионами между искусственной поверхностью и растворителем.

При этом имеет место коррозия и растворение покрытий с одной стороны, и осаждение ионов натрия и хлора с образованием кристаллов хлорида натрия на поверхности. Покрытие экранирует выход ионов железа в раствор на 1–2 неделе растворения, что может снижать риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет сосудов и ингибирует процесс кальцификации поверхности. Полученные данные подтверждают, что и по своим физико-химическим характеристикам и электрокинетическим свойствам поверхности N–TiO₂ плёнки являются биосовместимыми.

5. Модель структурообразования и электрокинетических свойств азотсодержащих плёнок диоксида титана, осаждённых в плазме реактивного магнетронного разряда

5.1. Модифицированная модель структурных зон роста N–TiO₂ плёнок в плазме реактивного магнетронного разряда

В настоящем разделе диссертационной работы анализируются особенности структуры N–TiO₂ плёнок с позиций модели структурных зон (SZM), предложенной авторами [117,120] и развитой в работах [118,119].

По результатам проведённых исследований микроструктура плёнок на основе TiO₂, сформированных методом РМР при температуре поверхности конденсации $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$, обусловленной нагревом поверхности излучением плазмы, зависит от условий осаждения, таких как: состав плазмообразующего газа и отрицательный потенциал смещения к подложке. Таким образом, усовершенствованная физическая модель структурообразования плёнок может быть представлена в виде трёх типов, представленных на рисунке 5.1.

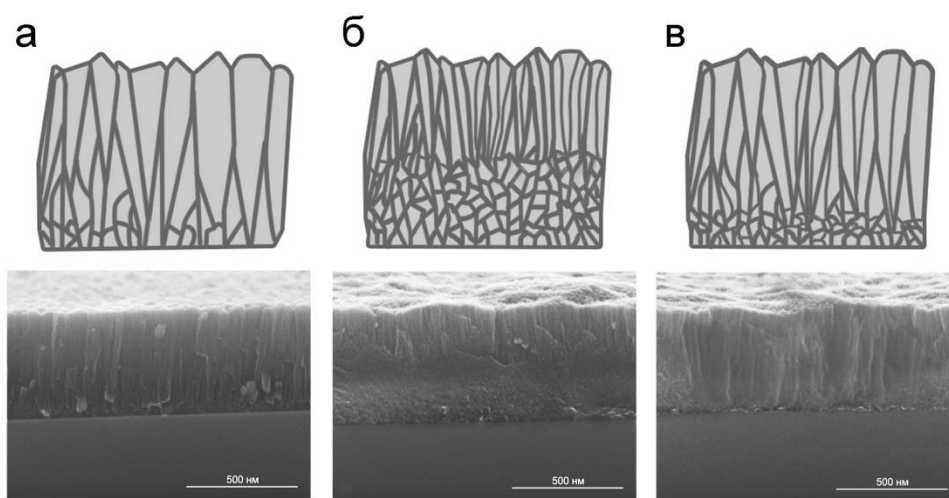


Рисунок 5.1 – Усовершенствованная SZM роста N–TiO₂ плёнок в зависимости от состава атмосферы: (а) O₂ атмосфера, (б) 3N₂+O₂; и (в) потенциала смещения $U_{см} = -100$ В

В случае осаждения беспримесных TiO₂ плёнок формируется микроструктура клиновидных прямых столбцов, за счёт ограничения диффузии

адатомов на начальной стадии (рисунок 5.1,*а*). Поверхность характеризуется образованием укрупнённых в процессе коалесценции зёрен в виде агломератов, состоящих из субзёрен, наличие которых объясняет бимодальное распределение размеров зёрен на поверхности.

Введение азота в газовую атмосферу до 70% приводит к формированию плотной случайно ориентированной зернистой микроструктуры с образованием малоразмерных столбцов в приповерхностном слое (рисунок 5.1,*б*). Рост данной структуры обусловлен горизонтальной подвижностью атомов титана на начальной стадии роста, что приводит к увеличению плотности плёнки и исчезновению столбчатой структуры в слое, граничащем с подложкой. Высокая концентрация примесного азота блокирует рост кристаллических граней, а, следовательно, рост плёнки происходит за счёт повторного зародышеобразования. Поверхность плёнок образована случайно ориентированными ультрамелкими зёрнами вытянутой формы без формирования агломератов, что объясняет унимодальное распределение размеров зёрен на поверхности.

Азотсодержащие TiO_2 плёнки, осаждённые в режиме отрицательного потенциала смещения (-100 В), характеризуются микроструктурой плотно расположенных малоразмерных столбцов (рисунок 5.1,*в*). При высокой концентрации азота ($3\text{N}_2/\text{O}_2$) происходят реструктурирующие процессы роста. Зарождение мелких зёрен наблюдается на уровне подложки, которые в процессе роста сливаются с соседними, образуя V-образные столбцы. Поверхность представляет собой квазиоднородную слабозёрненную текстуру, образованную в результате вторичной ионной бомбардировки растущей плёнки.

5.2. Формирование оксидных соединений азота: на поверхности кристаллических плоскостей анатаза и рутила; на границах раздела зёрен

В исследуемых формах кристаллов анатаза, в большинстве случаев, проявляются (101) и (001) ограничивающие поверхности кристаллита, также

встречаются и другие грани, например, (100) [180]. Следует отметить, что поверхность (101) является основной, ограничивающей кристаллы природного анатаза.

На кристаллической плоскости анатаза (101) присутствуют как 5-ти, так и 6-ти координированные атомы титана (Ti_{5C} , Ti_{6C}), а также 2-х и 3-х координированные атомы кислорода (O_{2C} , O_{3C}). Поверхность (100) ограничивается как атомами O_{2C} , так и O_{3C} , тогда как наиболее удалённые атомы Ti являются 5-ти координированными. Кроме того, атомы Ti_{6C} и атомы O_{3C} присутствуют на дне поверхностных канавок.

Две важные работы, посвящённые исследованию структуры и энергии поверхностей стехиометрического анатаза, были представлены Lazzeri [244] и Argouvel [245]. В первой работе энергия поверхностей анатаза была рассчитана с использованием плосковолновой псевдопотенциальной теории функционала плотности (ТФП) методом Пердью-Берка-Эрнцерхофа (PBE) [246]. Во второй работе расчёты полной энергии были выполнены в рамках ТФП и в приближении обобщённых градиентов Пердью и Ванга (PW) [247]. Значения энергии поверхностей анатаза, рассчитанные до и после релаксации, приведены в таблице 5.1. Из таблицы 5.1 видно, что перед релаксацией поверхностная энергия возрастает в следующем порядке: (001), (101), (100) и изменяется после релаксации: (101), (100), (001). Наблюдается хорошее согласование данных в отношении энергии релаксированной поверхности (101).

Таблица 5.1 – Значения энергии поверхностей анатаза, рассчитанные до и после (значения в скобках) релаксации [180,244,245,248]

Поверхность анатаза	E_{PBE} [Дж/м ²]	E_{PW} [Дж/м ²]
(101)	1,28 (0,44)	1,139 (0,435)
(100)	1,59 (0,53)	1,412 (0,533)
(001)	1,12 (0,90)	1,034 (0,984)

Было обнаружено, что на кристаллической грани (101) полностью координированные поверхностные атомы Ti и O смещены примерно на 0,2 Å

наружу, тогда как атомы Ti_{5C} смещены внутрь (0,12 и 0,18 Å) [244,245,249]. Смещения атомов Ti вызвано латеральным смещением O_{2C} , соединённого с Ti_{6C} и Ti_{5C} . Это связано с незначительными изменениями межатомных расстояний поверхностных атомов [244,245]. Следует отметить, что поверхность (101) имеет относительно низкую тенденцию к образованию поверхностных вакансий кислорода, она характеризуется наличием подповерхностных дефектов [180].

Поверхность (100) имеет схожую релаксационную картину. Было установлено, что полностью координированные атомы кислорода, открытые на поверхности, смещены наружу на 0,18 Å (0,17 Å). Атомы O_{2C} проявляют также внешнюю релаксацию ((0,02–0,04) Å). Напротив, атомы Ti_{5C} релаксируют внутрь ((0,15–0,16) Å), тогда как атомы Ti_{6C} смещаются наружу (0,17 Å). В итоге релаксация приводит к уменьшению расстояний $Ti-O-Ti$ связи 2-х координированных атомов кислорода.

В отличие от вышерассмотренных исследований граней анатаза, наиболее стабильная поверхность рутила, (110) кристаллическая грань, была подробно исследована в последние два десятилетия. Данные исследований представлены в двух обзорных статьях, опубликованных Diebolt, Henderson и Bourikas [180,250,251]. В статьях представлены структура, релаксация, реконструкции и данные энергии поверхности рутила (110), а также рассмотрены взаимодействия этой поверхности с адсорбированными молекулами воды.

На поверхности рутила (110) открываются два типа атомов титана и два вида атомов кислорода. Ряды атомов Ti_{6C} вдоль направления [001] чередуются с рядами атомов Ti_{5C} , имеющих одну оборванную связь, перпендикулярную поверхности. Два ряда атомов O_{3C} в плоскости основной поверхности вдоль направления [001] чередуются с одним рядом атомов O_{2C} , выступающим из плоскости поверхности.

Величина поверхностной энергии, рассчитанная после релаксации для идеальной (110) кристаллической поверхности рутила методом РВЕ, оказалась равной 0,31 Дж/м² [244] или 0,417 Дж/м² [252]. Эти значения ниже, чем соответствующие значения, рассчитанные для очень стабильной (101)

поверхности анатаза (таблица 5.1). Указанные кристаллические грани анатаза (101) и рутила (110) являются основными, ограничивающими нанокристалл и определяющими фазовую стабильность [253].

На сегодняшний день исследования, представленные в работах [254–259], касаются адсорбции оксидов азота на поверхностях моно- и поликристаллов анатаза и рутила при УФ-облучении TiO_2 в NO атмосфере, вакуумном напуске NO, NO_2 газов. Модель формирования оксидных соединений азота в составе TiO_2 плёнок, осаждённых методом РМР, в процессе их роста ранее не рассматривалась.

Согласно экспериментальным данным ПЭМ и РФА (см. Глава 3), доминирующими плоскостями исследуемых плёнок являются анатаз (101) и рутил (110). Отсутствие рефлексов от фазы нитрида титана (ПЭМ, РФА) и пиков Ti–N связей (РФЭС) подтверждает отсутствие внедрённых или замещённых атомов азота в кристаллической решётке TiO_2 . Оксидные состояния азота (NO и NO_2), обнаруженные на спектрах РФЭС, предполагают их локализацию как на поверхностях ограничивающих плоскостей, так и на межкристаллитных границах.

Теоретические модели формирования оксидных соединений азота на поверхностях анатаза (101), (100), рутила (110), на границе раздела кристаллитов анатаз–анатаз, рутил–рутил были разработаны согласно экспериментальным данным, полученным методами ПЭМ, РФА и РФЭС (см. Глава 3).

В нашей работе идеальные кристаллические плоскости анатаза (101), (100) и рутила (110) моделировали по табличным значениям параметров решётки базы данных PDF#21-1272 ($a=3,785 \text{ \AA}$, $c=9,514 \text{ \AA}$) и PDF#21-1276 ($a=4,593 \text{ \AA}$, $c=2,959 \text{ \AA}$), соответственно, с помощью программы CrystalMaker 9. На рисунке 5.2 представлена модель формирования возможных оксидных соединений азота на ограничивающих поверхностях анатаза (101), (100) и рутила (110) после релаксации присоединённых молекул. Как видно из рисунка 5.2, *a–в*, после релаксации поверхностных молекул происходит смещение атомов титана и кислорода, открытых на поверхности кристаллических плоскостей.

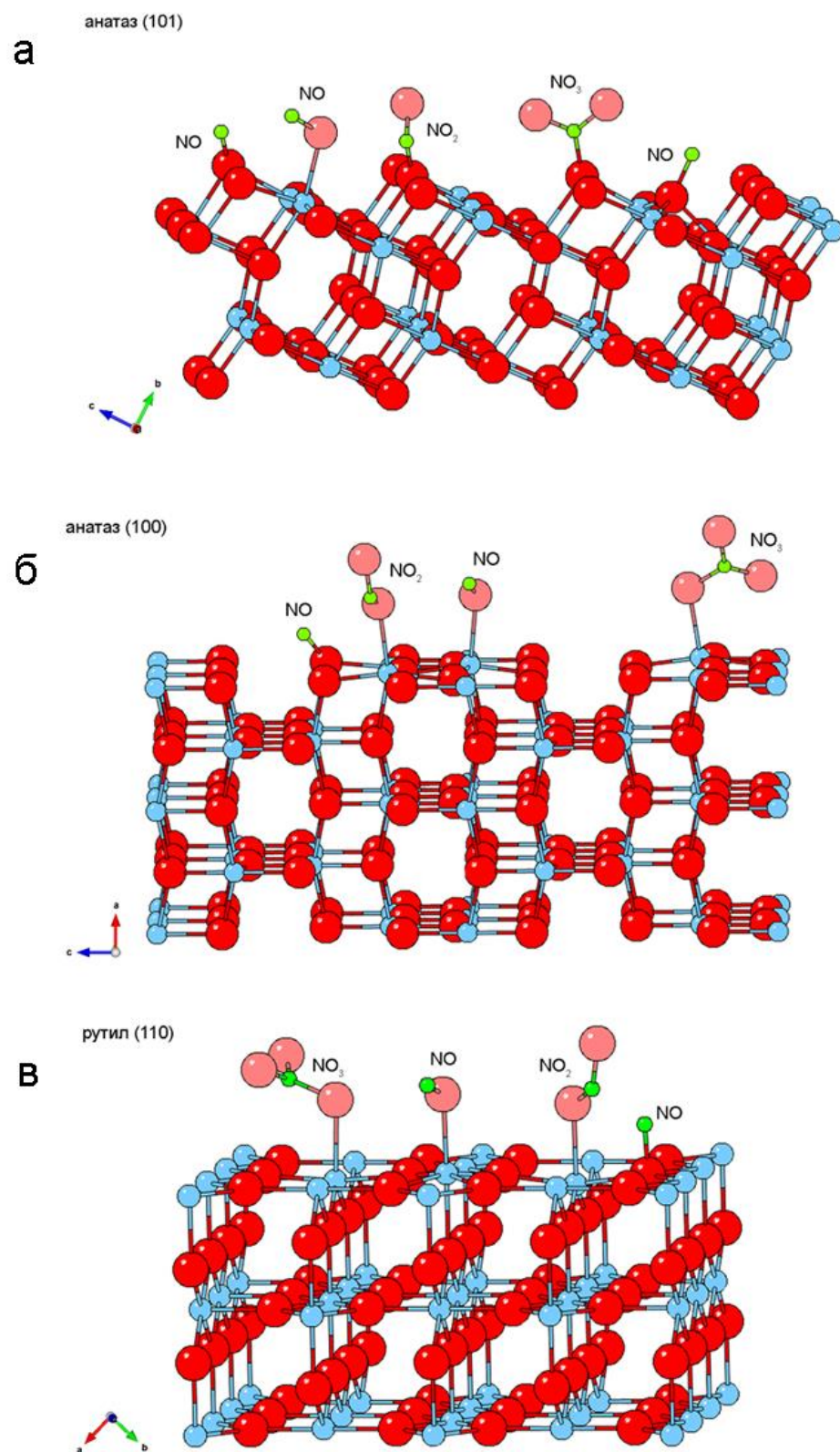


Рисунок 5.2 – Модель формирования оксидных соединений азота на кристаллических поверхностях: *а*) анатаза (101); *б*) анатаза (100) и *в*) рутила (110); (синий – титан, красный – кислород, зелёный – азот)

На ограничивающей поверхности анатаза (101) были смоделированы следующие типы оксидов азота (рисунок 5.2,а): NO, NO₂, NO₃. Атом азота связывается с открытым атомом O_{2C}, образуя монооксид азота (NO). Атом Ti_{5C} образует монодентатное соединение с NO, смещаясь при этом на 0,21 Å наружу. Атом O_{2C}, присоединяя молекулу NO, смещается наружу на 0,14 Å и образует монодентатный нитрит (NO₂). При связывании молекулы NO₂ с атомом O_{2C} формируется монодентатный нитрат (NO₃). Атом O_{2C} при этом смещается на 0,17Å. Атом O_{3C}, формируя NO соединение, сдвигается наружу на 0,16 Å.

Типы оксидных соединений азота на ограничивающей поверхности анатаза (100) представлены на рисунке 5.2,б. Кислород O_{2C} присоединяет атом азота, сдвигаясь наружу на 0,17 Å, и образует монооксид азота, NO. Открытые атомы Ti_{5C} формируют монодентатные соединения оксида азота (NO), нитрита (NO₂), а также нитрата (NO₃), смещаясь при этом наружу на 0,21 Å, 0,31 Å и 0,25Å, соответственно.

Ограничивающая поверхность рутила (110) с оксидными соединениями азота представлена на рисунке 5.2,в. Расположенные на поверхности атомы Ti_{4C} присоединяют молекулы NO₂ и NO₃ с образованием монодентатных соединений нитрита и нитрата. Происходит смещение Ti_{4C} атомов вовнутрь на 0,10 Å в случае связи с NO₂ и на 0,09 Å в случае с NO₃. При образовании монодентатного оксида азота Ti_{5C} атом связывается с NO и смещается наружу на 0,24 Å. Азот формирует монооксид, соединяясь с O_{2C} без значительных изменений положения кислорода в решётке.

На рисунке 5.3 представлена модель формирования оксидных соединений азота на межкристаллитной границе с ограничивающими плоскостями анатаза (101), (100) и рутила (110). Из изображения, полученного методом ПЭМ, видно, что зёрна (кристаллиты) имеют сферическо-эллиптическую форму с квазиаморфной границей раздела между ними (рисунок 5.3,а).

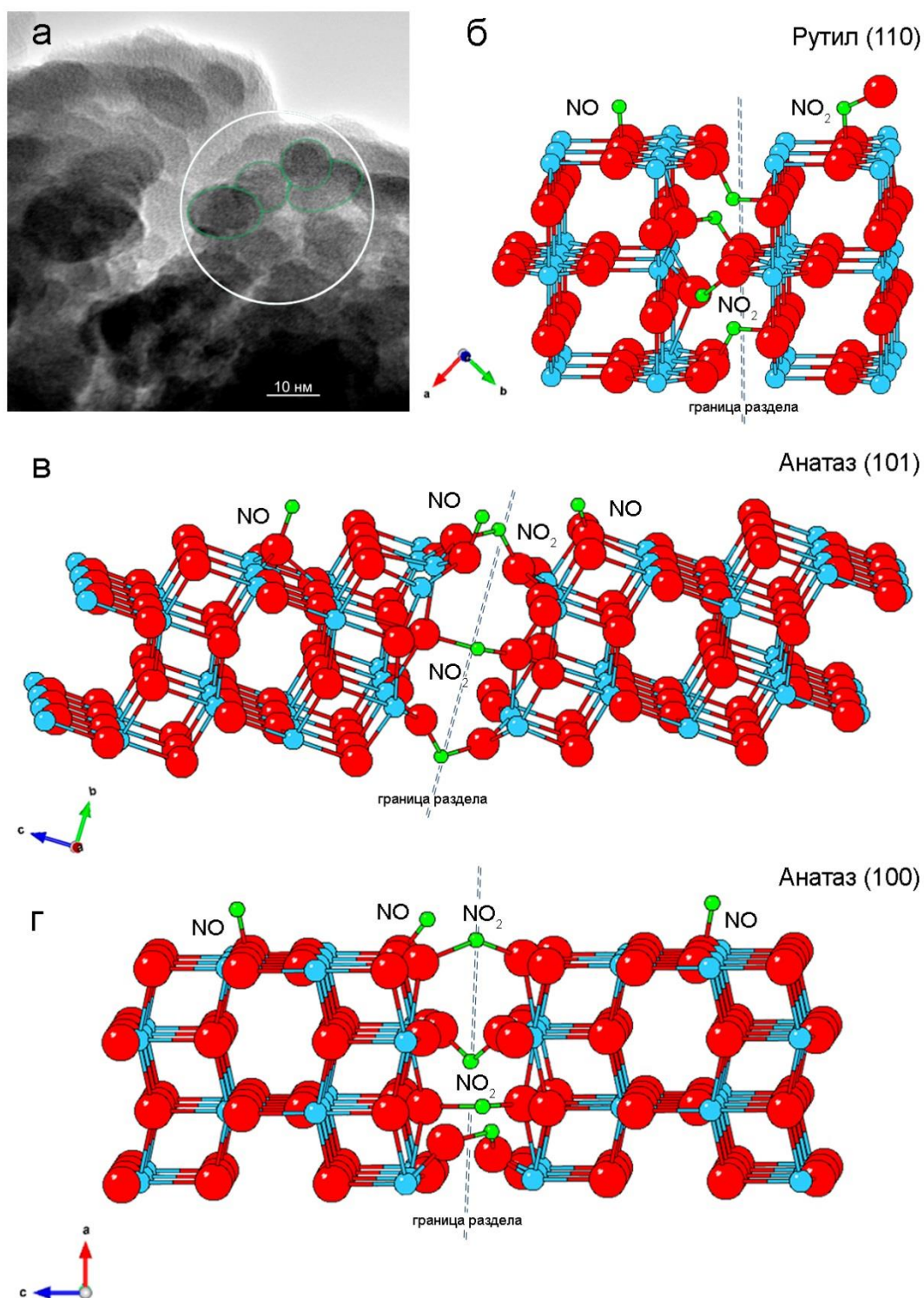


Рисунок 5.3 – Модель формирования оксидных соединений азота на межкристаллитной границе (а): рутила (110) – б и анатаза (101) – в, (100) – г; (синий – титан, красный – кислород, зелёный – азот)

Межкристаллитная граница ограничивающих плоскостей рутила (110) и анатаза (101), (100) представлена на рисунке 5.3,б–г. Азот, входящий в состав плёнки, может располагаться на границе раздела, соединяясь с атомами кислорода

O_{2C} и O_{3C} , формируя квазиоксидную прослойку азота между двумя соседними зёрнами в виде слоя двуокиси азота (NO_2), локализованного в межзёренном пространстве. После релаксации связывающих молекул наблюдается небольшое искажение кристаллической решётки зёрен, сопровождающееся боковым сдвигом атомов кислорода.

Смещения атомов Ti_{4C} , Ti_{5C} и O_{2C} , O_{3C} , находящихся как на поверхности ограничивающих плоскостей, так и на границе раздела, посредством присоединения атомов азота и его окислов, приводят к изменениям параметров решётки анатаза и рутила.

Таким образом, полученные данные показывают важную роль азота в эволюции структуры N- TiO_2 плёнок, осаждённых реактивным магнетронным распылением, а предлагаемая модель структуры межкристаллитных границ показывает, что азот может находиться не только в междоузельной позиции, но и располагаться в межзёренной области, формируя 2D слой оксидов азота, который ограничивает эпитаксиальный рост кристаллитов TiO_2 в структуре плёнки при её росте в плазме реактивного магнетронного разряда. Этот процесс и определяет «измельчение» зёренной структуры плёнки по мере увеличения содержания азота в составе рабочего газа.

5.3. Дзета-потенциал N- TiO_2 плёнок, осаждённых методом реактивного магнетронного распыления

Для различных приложений и, прежде всего, для биомедицинского применения TiO_2 очень важно иметь реалистическую картину на границе раздела TiO_2 плёнка/раствор. Одним из наиболее значимых свойств поверхности является электрический заряд, который, во многом, определяет её взаимодействие с окружающими растворами, в том числе взаимодействие плёнки с клетками и живой тканью.

В связи с этим, возникает задача установления влияния величины pH и концентрации раствора на зарядовые характеристики поверхности плёнки.

Для оценки зарядовых свойств поверхности магнетронных азотсодержащих плёнок оксидов титана использовались данные измерения тока (потенциала) протекания, на основе которых рассчитывался ζ -потенциал и определялась изоэлектрическая точка (ИЭТ) (см. Гл.2).

В случае рассмотрения системы «поверхность плёнки–электролит», при анализе возможных механизмов формирования ДЭС нужно учитывать ряд факторов:

i) свободная поверхность оксидной титановой плёнки имеет отрицательный заряд с эффективной плотностью σ , порядка 1×10^{-8} Кл/см²; величина потенциала поверхности (170–570) мВ;

ii) данные рентгеноструктурного анализа и ПЭМ показывают, что кристаллиты ограничены преимущественно (101) плоскостью анатаза и (110) плоскостью рутила;

iii) оксид титана обладает свойствами амфотерности.

Осаждение плёнки происходит в плазме магнетронного разряда, поэтому наблюдаемый электростатический эффект можно связать с гомозарядом, обусловленным инжекцией электронов из плазмы в растущую плёнку и их локализацией на дефектах, играющих роль электронных ловушек, энергетические состояния которых находятся в запрещённой зоне.

Вопросы локализации заряда на поверхностях, ограничивающих наночастицы диоксида титана в форме анатаза и рутила, плотность поверхностного заряда, связанного с атомами, принадлежащими данной поверхности и зарядового состояния атомов на поверхности обсуждаются в ряде работ [180,237,260], в которых приводятся данные о зарядовых состояниях атомов на поверхности, полученные методами теории функционала плотности. Как показывают наши данные, в осаждаемых плёнках доминирующими рефlekсами являются для анатаза A(101), для рутила R(110). В плёнках беспримесного TiO₂ доминирует структура анатаза, с ростом содержания азота в плазме увеличивается содержание рутила в плёнке и, в предельном случае, особенно при электрическом смещении в N–TiO₂ плёнке доминирует структура рутила. В качестве

иллюстрации свободной поверхности, на рисунках 5.4 и 5.5 приведена структура (101) поверхности анатаза и структура (110) рутила, ограничивающие нанокристалл TiO_2 .

На рисунках 5.4 и 5.5 представлены, также, возможные позиции молекулы воды, адсорбированной на поверхности ковалентно и через водородную связь.

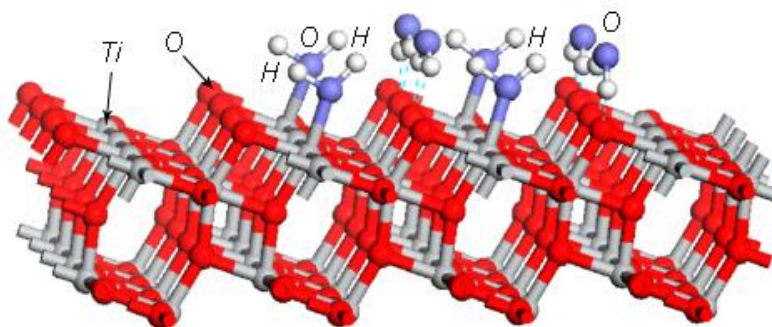


Рисунок 5.4 – Структура (101) поверхности анатаза и возможные положения адсорбированных молекул воды, связанных молекулярно и через водородную связь [180]

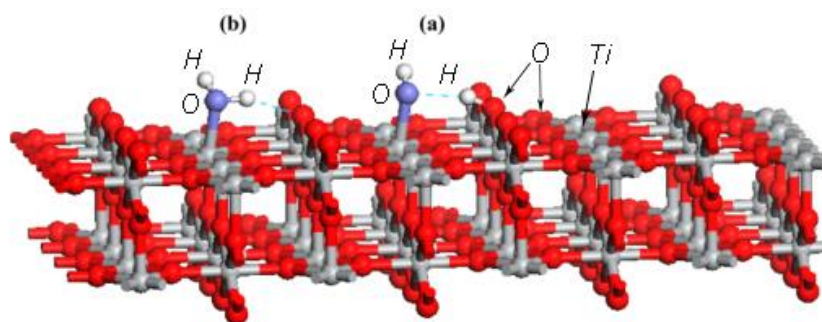


Рисунок 5.5 – Структура (110) поверхности рутила и возможные положения адсорбированных молекул воды, связанных молекулярно и через водородную связь [180]

Как видно из рисунка 5.5, молекула воды локализована на Ti_{5C} поверхностном атоме, при этом образуется водородная связь между водородом молекулы H_2O и O_{2C} поверхностным атомом (рисунок 5.5,b). Энергия адсорбции, соответствующая этому состоянию, составляет величину 97 кДж/моль [261]. Возможна также позиция, когда H-атом связан с O_{2C} , следующим за атомом Ti, удерживающим концевой гидроксил (рисунок 5.5,a). Энергия адсорбции данной конфигурации равна 113 кДж/моль [262,263], т.е. данная конфигурация более стабильна.

Результаты расчётов заряда над каждым атомом ряда плоскостей анатаза и рутила представлены в таблице 5.2 [180].

Таблица 5.2 – Заряд, локализованный над каждым атомом (e), плотность заряда [$e/\text{нм}$]

Плоскость	Ti _{6C}	Ti _{5C}	O _{3C}	O _{2C}	Плотность заряда
A (101)	1,28	1,36	-0,7	-0,59	7,02
A (001)	–	1,29	-0,67	-0,66	-0,28
R (110)	1,23	1,27	-0,67	-0,49	3,48

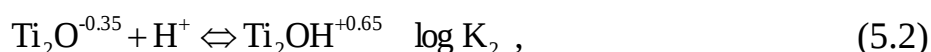
e – естественная единица заряда

Анализ данных, представленных в таблице 5.2, показывает: *i*) положительный заряд локализован над атомами Ti, а отрицательный заряд над атомами кислорода (O); *ii*) величина заряда незначительно отличается для различных плоскостей; *iii*) только одна плоскость (001) анатаза имеет отрицательную эффективную плотность заряда.

Таким образом, можно полагать, что электроны, инжектированные из плазмы в плёнку в процессе её роста, играют доминирующую роль в формировании отрицательного поверхностного заряда, с которым связан поверхностный потенциал. Тем не менее, при взаимодействии плёнки с раствором процессы формирования ДЭС связаны с взаимодействием ионов раствора с атомами, формирующими открытую поверхность, как показано на рисунке 5.4, при этом pH раствора может существенно повлиять на свойства поверхности.

В случае анализа системы «поверхность–раствор» образование ДЭС возможно по следующему механизму: под действием отрицательного потенциала поверхности положительные заряды раствора будут аккумулироваться у поверхности, формируя приповерхностную область. Перераспределение ионов в межфазном слое происходит за счёт преимущественного транспорта ионов с меньшей теплотой гидратации, и происходит избирательная сорбция ионов из фазы раствора на поверхности плёнки. Особую роль играют процессы адсорбции ионов калия и протонации.

В работах [180,260,264] рассматривается поведение поверхности наночастиц TiO_2 в растворе электролита NaNO_3 . Процессы протонации–депротонации описываются с учётом данных расчётов зарядового состояния функциональных групп на открытой поверхности наночастицы. Мы полагаем, что, как и в случае наночастиц, так и наноструктурной плёнки функциональные группы, ответственные за реактивность поверхности, одинаковы:



где K_1 и K_2 – константы протонации.

Поверхностная плотность мест локализации оказалась равной $5,6 \text{ nm}^{-2}$ при кристаллографическом рассмотрении.

В работе [180] показано, что избыточный заряд кислорода определяется алгебраической суммой фактических валентностей (s_j) катионов металлов, координированных с поверхностным кислородом с типичным зарядом $V = -2$.

$$\text{избыточный заряд кислорода} = \sum s_j + V \quad (5.3)$$

Было получено эмпирическое уравнение для расчёта константы протонации атомов кислорода поверхности [180]:

$$\log K = -19,8 \left(\sum s_j + V \right) \quad (5.4)$$

Это уравнение показывает, что чем выше значение отрицательного заряда кислорода, тем легче их протонация. Применение уравнений (5.3) и (5.4) дают следующие протонационные равновесия для поверхности (110) рутила [265]:



Модель строения ДЭС основана на модели Штерна [266]. Согласно этой модели, граница соприкасающихся фаз делится на две области (рисунок 5.6): компактный слой, толщиной в несколько ангстрем от поверхности и диффузную область. 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, рисунок 5.6) с толщиной δ , равной диаметру гидратированных ионов, его составляющих. Эти ионы рассматриваются как точечные заряды. Контр-ионы (противоионы) слоя Гельмгольца компенсируют отрицательный заряд поверхности плёнки, связанный как с конституентными ионами кислорода, так и с гомозарядом.

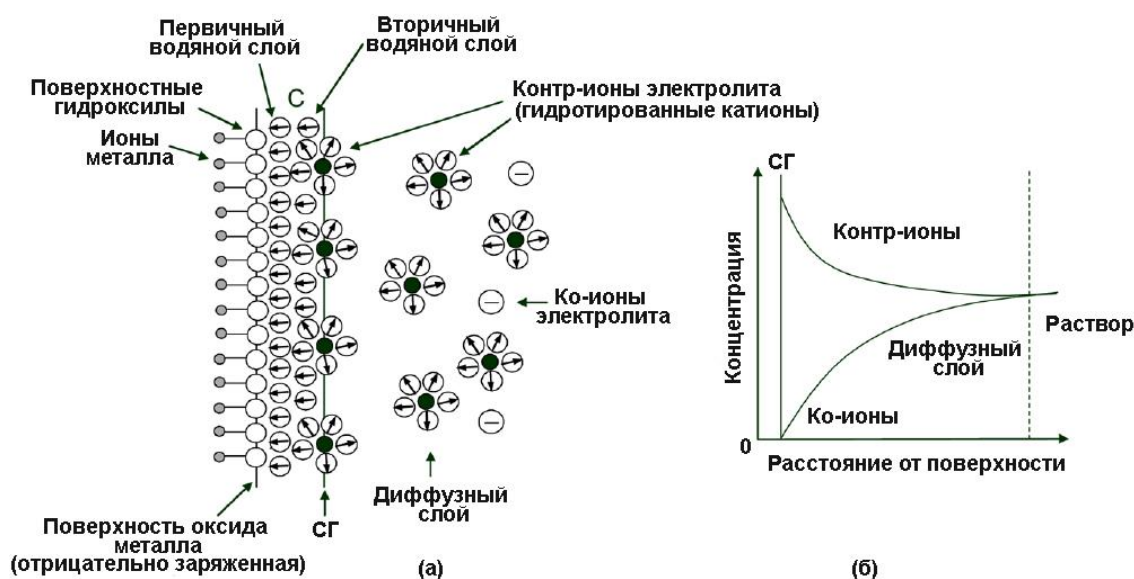


Рисунок 5.6 – Модель формирования двойного электрического слоя на границе раздела поверхность N-TiO₂ плёнки–электролит (KCl)

В целом, распределение противоионов в межфазной области и её структура определяется двумя конкурирующими процессами: *i*) их электростатическим и адсорбционным притяжением к заряженной поверхности и *ii*) диффузией противоионов в глубь раствора [267,268]. Эта часть противоионов, находящихся на некотором расстоянии λ от поверхности называется диффузным слоем или слоем Гуи [266]. С увеличением расстояния, концентрация противоионов

постепенно уменьшается от максимального значения (область СГ, рисунок 5.6) до средней концентрации в растворе.

Противоионы СГ формируют ионную пару с поверхностным кислородом, причём эти комплексы слабо связаны с поверхностью из-за гидратации. Между двумя плоскостями существует незаряженный слой, связанный с адсорбированными поверхностью молекулами воды, в то время как противоионы (катионы калия) гидратированы. Таким образом, электростатически удерживаемые ионы имеют некоторое расстояние от поверхности, и этот незаряженный слой может рассматриваться как плоский конденсатор с электроёмкостью C (рисунок 5.6):

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_l / d, \quad (5.8)$$

где d – расстояние между поверхностью и слоем Гельмгольца, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε_l – диэлектрическая проницаемость слоя.

Настоящая модель является довольно простой, однако она учитывает процесс гидратации поверхности и противоионов. Кроме того, все процессы происходят в электрическом поле гомозаряда электрета. В известной модели Штерна-Гуи-Чепмена [266] не предполагается образование вышеупомянутых ионных пар.

Электрическое поле в ДЭС характеризуется определённым значением потенциала (см. рисунок 1.4, гл.1.): термодинамическим потенциалом поверхности φ_0 и потенциалом диффузного слоя φ_1 . В плотной части ДЭС потенциал снижается линейно от φ_0 до φ_1 . Потенциал на плоскости скольжения (слой Штерна) называют электрокинетическим или ζ -потенциалом, значение которого зависит от числа нескомпенсированных на плоскости скольжения зарядов адсорбционного слоя. Если все противоионы ДЭС перейдут в адсорбционный слой, то возникнет полная компенсация слоя (суммарный электрический заряд на поверхности станет равным нулю) и ζ -потенциал будет равен нулю. Состояние системы при $\zeta = 0$ называют изоэлектрической точкой.

pH раствора. pH среды оказывает влияние на ζ -потенциал, что обусловлено высокой адсорбционной способностью ионов H^+ и OH^- : H^+ – благодаря высокой подвижности, OH^- – благодаря своей полярности. Следует подчеркнуть важную роль pH при контакте с электролитом амфотерного вещества, т.к. возможна перезарядка фаз при изменении кислотности раствора.

На рисунке 5.7 показана зависимость ζ -потенциала поверхности, измеренного в растворе KCl (0,01 M), в зависимости от значения pH. Полученные данные (рисунок 5.7) показывают, что осаждённые плёнки обладают изоэлектрическими точками. Видно, что в кислой области, при значениях $pH < 6,2$ TiO_2 и N- TiO_2 плёнки имеют слабый положительный заряд. Это связано с недостаточной концентрацией OH^- в растворе, что приводит к избытку положительного заряда. При более высоких значениях pH ($> 6,2$) все плёнки заряжены отрицательно. Это связано с недостатком H^+ в растворе, что приводит к избытку отрицательного заряда. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – значение pH, при котором результирующий заряд поверхности равен 0, для всех исследуемых плёнок ИЭТ имеет место в области $pH < 6,2$. Это наблюдается при достаточном количестве OH^- и H^+ для того, чтобы сбалансировать поверхностный заряд.

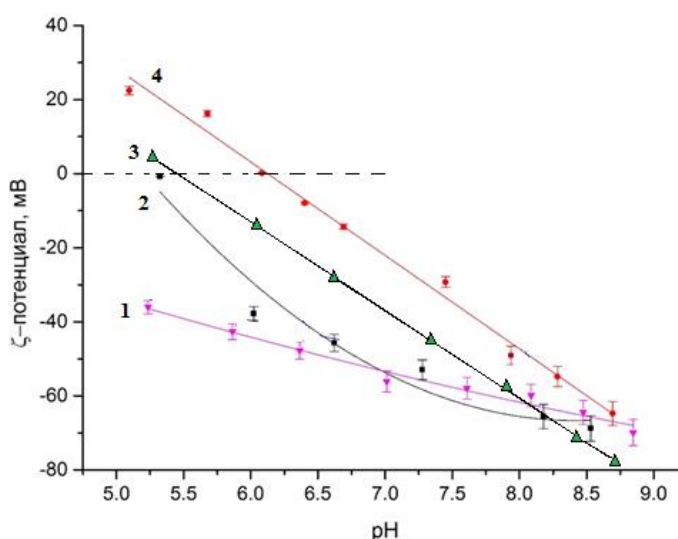


Рисунок 5.7 – Дзета-потенциал N- TiO_2 плёнок: 1) подложка, сталь; 2) TiO_2 плёнка, ИЭТ при $pH = 5,25$; 3) N- TiO_2 плёнка, $N_2/O_2 = 3$, $U_{см} = -100$ В, ИЭТ при $pH = 5,70$; 4) N- TiO_2 плёнка, $N_2/O_2 = 1$, $U_{см} = 0$, ИЭТ при $pH = 6,10$

Построенная физическая модель ДЭС с учётом процессов гидратации поверхности и противоионов показывает, что существенную роль при формировании ДЭС играет гомозаряд, сформированный в результате инжекции электронов в плёнку при её росте в плазме магнетронного разряда.

Изучено влияние величины рН электролита на электроповерхностные свойства осаждённых плёнок и определены изоэлектрические точки плёнки. Показано, что ИЭТ плёнок смещается в щелочную область с ростом содержания азота в плазме магнетронного разряда.

5.4. Биологические исследования N–TiO₂ плёнок

5.4.1. Исследование агрегационной активности тромбоцитов

Методика *in vitro* исследования биосовместимости плёнок приведена в Гл. 2. По результатам исследования агрегационной активности тромбоцитов *in vitro* было установлено, что показатели плазмы крови не меняются в течение 1-часового инкубирования при 37 °С, что позволяет исключить влияние стенок пробирок на реакцию тромбоцитов крови человека, в условиях стимуляции процессов их агрегации, вызванной добавлением АДФ или коллагена. В то же время, контакт клеток со стальной подложкой приводит к увеличению практически всех показателей функциональной активности тромбоцитов по сравнению с негативным контролем (таблица 5.3).

Однако, нанесение тонкоплёночного N–TiO₂ покрытия на стальную подложку привело к статистически значимому, практически однотипному снижению функциональной активности тромбоцитов по сравнению со стальной подложкой. Происходило замедление образования агрегатов тромбоцитов (увеличение лаг-периода) при стимуляции процесса как АДФ, так и коллагеном. При этом в жидкой части увеличивалась концентрация клеток и, соответственно, гематокрит (отношение объёма клеточной массы к объёму плазмы крови) (таблица 5.3). Данный процесс может обуславливаться несколькими причинами:

1) уменьшением числа тромбоцитов, образующих агрегаты, находящиеся непосредственно в жидкой фазе. Однако площадь под кривой после стимуляции АДФ или коллагеном не отличалась в сравниваемых группах (таблица 5.3). Это можно объяснить тем фактом, что большее число тромбоцитов могло вносить свою погрешность в оптическую плотность, по которой вычисляют число агрегатов тромбоцитов;

2) снижением адгезии тромбоцитов из жидкой фазы к искусственным поверхностям, покрытым плёнками оксида титана на стальной подложке.

Таблица 5.3 – Клеточно-гуморальные показатели плазмы крови *in vitro* после контакта с подложками с односторонними N–TiO₂ плёнками, X±SD

Группа, n=3	Реакция плазмы, обогащенной тромбоцитами, на тестируемые подложки								
	АДФ, максимальный уровень агрегации тромбоцитов, [%]	Лag-период АДФ, [сек]	Площадь под кривой, АДФ за 10 мин, [%]	Коллаген, максимальный уровень агрегации тромбоцитов, [%]	Лag-период коллаген, [сек]	Площадь под кривой, коллаген за 10 мин, [%]	Число тромбоцитов в плазме, [Г/л]	Средний объем тромбоцита, [мкм ³]	Тромбоцит, [%]
Контроль негативный (плазма без подложек)	76,3	3,1	70,1	80,3	0	70,8	361	7,1	0,258
Контроль позитивный (стальная подложка)	82,13± 3,88	4,2	74,79± 4,51	83,67± 0,87	0	71,58± 0,17	488,67± 14,47	6,9± 0,2	0,334± 0,006
сталь+TiO ₂ плёнка	84,73± 1,39	5,0± 0,61* <0,02	77,19± 1,32	83,57± 5,15	16,23± 23,52	72,13± 4,15	518,00± 13,11* <0,05	6,9	0,356± 0,010* <0,05
сталь+ N–TiO ₂ плёнка 3N ₂ /O ₂	83,10± 2,61	5,1± 0,35* <0,01	73,89± 1,83# <0,05	83,67± 1,44	15,27± 20,82* <0,05	72,31± 1,46	512,33± 7,37* <0,05	6,77± 0,06	0,346± 0,003* <0,05

Примечание: указаны различия * – по сравнению со стальной подложкой; # – с TiO₂ плёнкой согласно Т-критерию Вилкоксона

При этом корреляционный анализ по Спирмену показал сильную отрицательную связь амплитуды поверхностного электростатического потенциала изделий с числом тромбоцитов (PLT) в жидкой фазе (коэффициент корреляции рангов, $r = -0,82$; $<0,007$; $n=9$) и тромбокритом ($r = -0,79$; $<0,011$; $n=9$).

Графическое представление корреляционных зависимостей (регрессионный анализ) показывает (рисунок 5.8), что рост амплитуды отрицательного по знаку потенциала имплантатов сопровождается накоплением тромбоцитов в жидкой фазе. Известно, что отрицательный потенциал поверхности тромбоцитов препятствует их агрегации в русле крови [238].

Таким образом, сформированные на стали TiO_2 и N-TiO_2 плёнки, благодаря своим электроотрицательным свойствам, препятствуют прилипанию тромбоцитов к твёрдой искусственной поверхности и, следовательно, образованию тромбов.

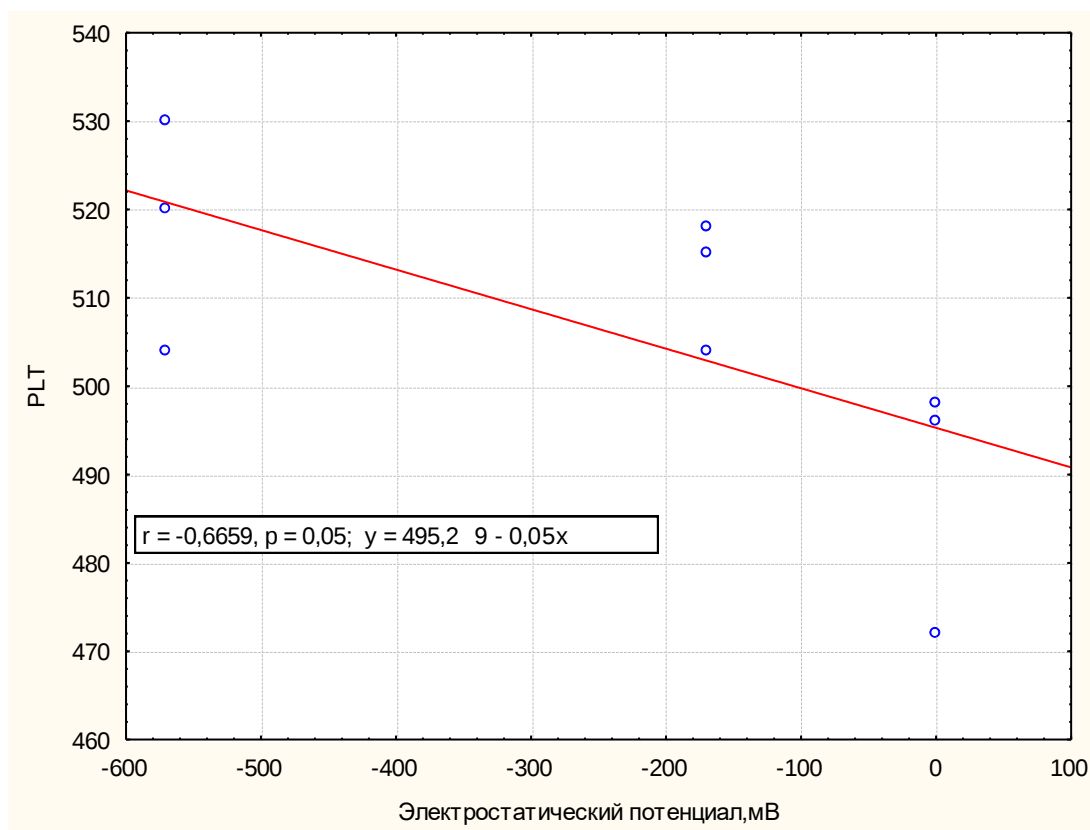


Рисунок 5.8 – Зависимость числа тромбоцитов в жидкой фазе (плазме) от амплитуды отрицательного поверхностного потенциала оксидных плёнок на стали. PLT – число тромбоцитов в жидкой фазе (плазме), $10^9/\text{л}$

5.4.2. Исследование реакции биологических тканей лабораторных животных на имплантацию покрытых образцов

Исследования реакции биологических тканей лабораторных крыс на подкожную и мышечную имплантацию проводили в течение трёх месяцев (см. Гл.2, раздел 2.2.13).

На рисунке 5.9 представлены СЭМ изображения поверхности стальных имплантатов с N–TiO₂ плёнками, сформированными при разном соотношении массового расхода газов (N₂/O₂). На поверхности наблюдаются каналы, образованные вследствие растворения аморфной составляющей плёнки. Видно, что плёнка растворилась на межфазной границе зёрен, в местах возможной локализации соединений оксидов азота. Полученный результат даёт основание предполагать, что растворение плёнки, содержащей оксид азота на границе фазового раздела, способствует выходу молекулы NO, влияющей на скорость эндотелизации повреждённой ткани, в биологическую жидкость.

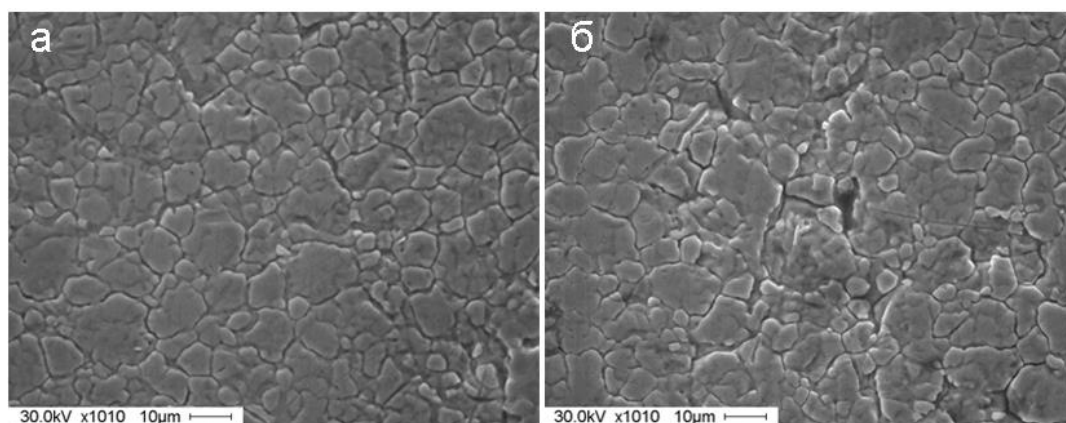


Рисунок 5.9 – СЭМ изображения поверхности образцов с N–TiO₂ плёнками после извлечения из животных: а) N₂/O₂ =1 и б) N₂/O₂ =3

Строение и толщину соединительнотканного футляра (рисунок 5.10), образовавшегося вокруг имплантата, определяли с помощью микропрепаратов (гематоксилин и эозин, окраска по Маллори). При подкожной локализации вокруг имплантатов сформировалась соединительнотканная капсула, состоящая из двух слоёв. Внутренний слой, соприкасающийся непосредственно со стороной

имплантата с плёнкой, характеризуется образованием упорядоченных пластинок параллельных поверхности (рисунок 5.10 *а,б–1*), состоящих из пучков зрелых коллагеновых волокон и расположенных между ними фибробластов. Присутствие лейкоцитов и кровеносных сосудов в капсуле не обнаружено. Внутренняя сторона капсулы гладкая по сравнению с наружной, расположенной между плотной фиброзной капсулой и поверхностной фасцией. Наружная часть капсулы состоит из прослойки рыхлой соединительной ткани с множественными мелкими кровеносными сосудами (рисунок 5.10 *а,б–2*). Наблюдаются пучкообразные образования хаотично ориентированных тонких коллагеновых волокон.

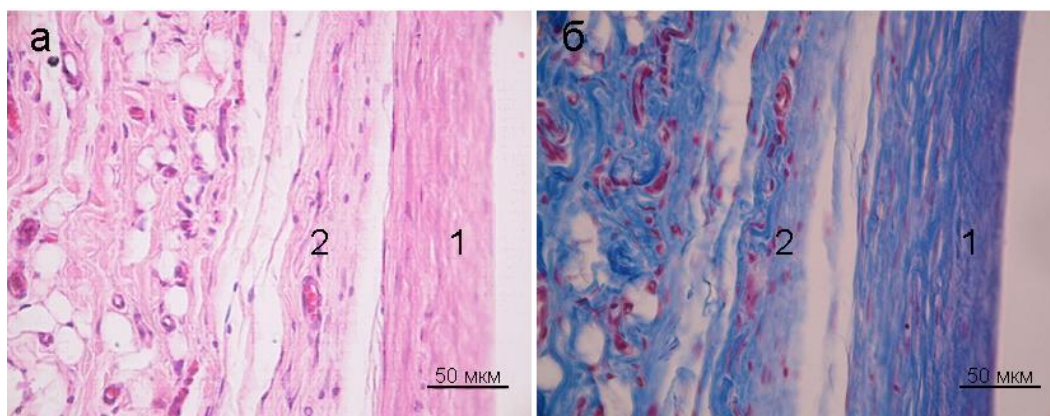


Рисунок 5.10 – Фрагмент капсулы, сформированной вокруг имплантата с N–TiO₂ плёнкой (N₂+O₂, $U_{см}=0$ В): *а*) окраска гематоксилином и эозином и *б*) окраска по Маллори (1 – внутренняя фиброзная часть капсулы, 2 – наружная часть капсулы, кровеносные сосуды)

На рисунке 5.11 представлена соединительнотканная капсула, образовавшаяся вокруг имплантата с плёнкой, нанесённой при массовом соотношении газов 3N₂+O₂. В микропрепаратах данной группы также наблюдается формирование двухслойной капсулы, внутренняя часть которой характеризуется преимущественно плотной фиброзной соединительной тканью. Однако наружная часть капсулы содержит менее зрелые коллагеновые волокна и немногочисленные кровеносные сосуды. При этом, как и в фиброзной части, наблюдается присутствие ориентированных коллагеновых волокон, направленных параллельно поверхности имплантата.

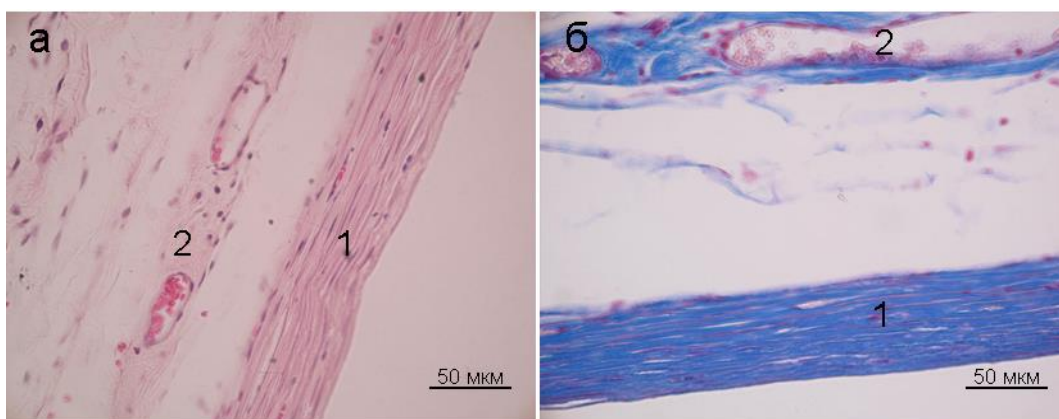


Рисунок 5.11 – Фрагмент капсулы, сформированной вокруг имплантата с N–TiO₂ плёнкой (3N₂+O₂, $U_{см} = 0$ В): а) окраска гематоксилином и эозином и б) окраска по Маллори (1 – внутренняя фиброзная часть капсулы, 2 – наружная часть капсулы, кровеносные сосуды)

Таким образом, вокруг имплантатов с N–TiO₂ плёнками наблюдается формирование соединительнотканной капсулы, изолирующей внутреннюю среду организма от инородного объекта – имплантата. Общее строение капсулы аналогично таковому вокруг любых инородных тел, а ориентация волокон в капсуле соответствует геометрии имплантата.

Для плёнок, сформированных при N₂/O₂=1 ($U_{см} = 0$ В), толщина плотной фиброзной части капсулы составила $51,41 \pm 2,35$ мкм, толщина наружной части капсулы – $62,78 \pm 1,97$ мкм, суммарная толщина капсулы вокруг имплантата – $114,19 \pm 3,27$ мкм. Для плёнок, сформированных при 3N₂/O₂ ($U_{см} = 0$ В), толщина плотного фиброзного слоя капсулы составила $52,12 \pm 1,04$ мкм, толщина наружного слоя капсулы – $52,18 \pm 2,37$ мкм, суммарная толщина капсулы вокруг имплантата – $104,309 \pm 2,40$ мкм. Различия считаются статистически значимыми, поскольку $p < 0,05$ (параметрический t-критерий Стьюдента или непараметрический критерий Манна-Уитни).

Толщина фиброзного слоя для плёнок, полученных в данных режимах, не отличалась, а толщина наружного слоя и суммарная толщина капсулы вокруг имплантата с плёнкой, полученной при 3N₂/O₂, меньше, чем полученной при N₂/O₂ = 1.

Таким образом, отсутствие воспалительной реакции ткани в области имплантата свидетельствует о высокой биосовместимости тонкоплёночных N–TiO₂ покрытий.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Азотсодержащие N–TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂, в среднем в 4 раза, и в) к формированию случайно ориентированной зёрненной структуры плёнки.
2. В структуре азотсодержащих N–TiO₂ плёнок, осаждённые в режиме отрицательного смещения ($U_{см} = -100$ В), доминирует фаза рутила (до 85%) с квазиоднородной мелкозёрненной структурой. Эффективность формирования оксидных соединений азота в виде монооксида и нитрита (NO и NO₂) обусловлена как концентрацией азота в составе рабочей атмосферы, так и потенциалом смещения (-100 В) на подложке.
3. Азотсодержащие N–TiO₂ плёнки, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, обладают высокими значениями нанотвёрдости (до 26 ГПа), модуля Юнга (до 231 ГПа), упругого восстановления (до 70%) и высокой адгезионной прочностью (до 376 МПа), определяющими их хорошие упругие свойства и трещиноустойчивость.
4. Введение азота в рабочую газовую атмосферу и подача отрицательного потенциала смещения (-100 В) повышает класс шероховатости поверхности N–TiO₂ плёнок.
5. Азотсодержащие N–TiO₂ плёнки обладают электретыми свойствами: поверхность несёт отрицательный электрический заряд, потенциал поверхности равен -(170–570) мВ; дзета (ζ) потенциал также отрицателен и равен -(20–50) мВ при pH раствора в интервале (7–7,5), что является фактором, определяющим высокую биосовместимость плёнок.
6. Предложена модифицированная модель структурных зон N–TiO₂ 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 TiO_2 в структуре плёнки.

7. Предложена феноменологическая модель локализации оксидных соединений азота в процессе роста N-TiO_2 плёнки на плоскостях анатаза и рутила, ограничивающих кристаллиты. 2D слой оксидов азота участвует в формировании межкристаллитных границ и ограничивает эпитаксиальный рост кристаллитов 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_2 покрытия обладают высокой гемо- и биосовместимостью, замедляют агрегацию тромбоцитов на поверхности и не вызывают воспалительных реакций биологических тканей.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

CPS – число в секунду;

EDX – энергодисперсионный рентгеновский анализ;

IEP – изоэлектрическая точка, ИЭТ;

INP – внутренняя плоскость Гельмгольца;

ONP – внешняя плоскость Гельмгольца;

SBF – модельная биологическая жидкость;

SZM – модель структурных зон;

ζ-потенциал – электрокинетический (дзета) потенциал;

АДФ – аденозиндифосфат;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВЧ магнетронное распыление – высокочастотное магнетронное распыление;

ДЭС – двойной электрический слой;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

МДО – микродуговое оксидирование;

МРС – магнетронная распылительная система;

ОКР – область когерентного рассеяния;

отн.ед. – относительные единицы;

ПН – плазменное напыление;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РМР – реактивное магнетронное распыление;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

СЭП – свободная энергия поверхности;

ТНЗ – точка нулевого заряда;

УФ-излучение – ультрафиолетовое излучение;

ФК – фотокатализатор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A red anatase TiO₂ photocatalyst for solar energy conversion / Liu G. [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2012. T. 5. – № 11. – С. 9603–9610.
2. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification / Ochiai T. [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2012. T. 13. – № 4. – С. 247–262.
3. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis / Henderson M.A. // *Surf. Sci. Rep.* – 2011. – T. 66. – № 6. – С. 185–297.
4. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide / Yin Z.F. [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – T. 15. – № 14. – С. 4844–4858.
5. Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: Effects on *Escherichia coli* cells and fatty acids / Joost U. [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* – 2015. – T. 142. – С. 178–185.
6. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / Pelaez M. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – T. 125. – С. 331–349.
7. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production / Ni M. [et al.] // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2007. – T. 11. – № 3. – С. 401–425.
8. Titanium dioxide nanomaterials: Self-structural modifications / Liu L. [et al.] // *Chem. Rev. American Chemical Society.* – 2014. – T. 114. – № 19. – С. 9890–9918.
9. Review of the anatase to rutile phase transformation / Hanaor D. [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2011. – T. 46. – № 4. – С. 855–874.
10. Phase transformation of nanocrystalline anatase powders induced by mechanical activation / Xiaoyan P. [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc. American Ceramics Society.* – 2004. – T. 87. – № 6. – С. 1164–1166.
11. The structures of anatase and rutile / Cromer D.T. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society.* – 1955. – T. 77. – № 18. – С. 4708–4709.
12. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films / Mardare D. [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – T. 156. – № 1. – С. 200–206.
13. Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by

- dissolving the anatase component in HF solution / Ohno T. [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Т. 105. – № 12. – С. 2417–2420.
14. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment / Gázquez M.J. [et al.] // Mater. Sci. Appl. Scientific Research Publishing. – 2014. – Т. 5. – № 7. – С. 441–458.
15. The surface science of titanium dioxide / Diebold U. // Surf. Sci. Rep. – 2003. – Т. 48. – № 5. – С. 53–229.
16. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase / Batzill M. [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Т. 96. – № 2. – С. 26103.
17. Anatase–rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres / Riyas S. [et al.] // Adv. Appl. Ceram. – 2007. – Т. 106. – № 5. – С. 255–264.
18. Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом / Зайнуллина В.М., Жуков В.П. // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 534–541.
19. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом / Зайнуллина В.М. [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 253–261.
20. Спектры поглощения тонких пленок TiO₂, синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана / Иевлев В.М. [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 7. – С. 875–884.
21. Surface and bulk properties of TiO₂ in relation to sensor applications / Gopel W. // Solid State Ionics. – 1988. – Т. 28. – С. 1423–1430.
22. Structural studies of TiO₂ (110) using scanning tunneling microscopy / Szabo A., Engel T. // Surf. Sci. – 1995. – Т. 329. – № 3. – С. 241–254.
23. An EPR study of thermally and photochemically generated oxygen radicals on hydrated and dehydrated titania surfaces / Attwood A.L. [et al.] // Res. Chem. Intermed. Brill. – 2003. – Т. 29. – № 5. – С. 449–465.
24. Observation of two-dimensional phases associated with defect states on the surface of TiO₂ / Henrich V.E. [et al.] // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. – 1976. – Т. 36. – № 22. – С. 1335–1339.

25. Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces / Shultz A.N. [et al.] // Surf. Sci. – 1995. – T. 339. – № 1. C. 114–124.
26. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal / Nakamura I. [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. – 2000. – T. 161. – № 1. – C. 205–212.
27. Theoretical study of F-type color center in rutile TiO₂ / Chen J. [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – T. 62. – № 7. – C. 1257–1262.
28. On the origin of the spectral bands in the visible absorption spectra of visible-light-active TiO₂ specimens analysis and assignments / Kuznetsov V.N., Serpone N. // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society. – 2009. – T. 113. – № 34. – C. 15110–15123.
29. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results / Linsebigler A.L. [et al.] // Chem. Rev. American Chemical Society. – 1995. – T. 95. – № 3. – C. 735–758.
30. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena / Fujishima A. [et al.] // Surf. Sci. Rep. – 2008. – T. 63. – № 12. – C. 515–582.
31. Efficient self-cleaning treatments for built heritage based on highly photo-active and well-dispersible TiO₂ nanocrystals/ Gherardi F. [et al.] // Microchem. J. – 2016. – T. 126. – C. 54–62.
32. Self-cleaning performance of TiO₂-coating cement materials prepared based on solidification/stabilization of electrolytic manganese residue / Li Q. [et al.] // Constr. Build. Mater. – 2016. – T. 106. – C. 236–242.
33. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense / Ohtani B. // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. – 2010. – T. 11. – № 4. – C. 157–178.
34. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films / Luttrell T. [et al.] // Sci. Rep. Nature Publishing Group. – 2014. – T. 4. – C. 4043.
35. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review / Zangeneh H. [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2015. – T. 26. – C. 1–36.

36. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy / Xu M. [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – T. 106. – № 13. – C. 138302.
37. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis / Bouras P. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2007. – T. 73. – № 1. – C. 51–59.
38. Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity / Papoulis D. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – T. 132. – C. 416–422.
39. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test / Ohtani B. [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2010. – T. 216. – № 2. – C. 179–182.
40. Degradation intermediates and reaction pathway of pyraclostrobin with TiO₂ photocatalysis / Lagunas-Allué L. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – T. 115. – C. 285–293.
41. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review / Grabowska E. [et al.] // *Water Res.* – 2012. – T. 46. – № 17. – C. 5453–5471.
42. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts / Xiang Q. [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – T. 357. – № 1. – C. 163–167.
43. Effect of FeCl₃ on sulfonamide removal and reduction of antimicrobial activity of wastewater in a photocatalytic process with TiO₂ / Adamek E. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – T. 126. – C. 29–38.
44. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray / Garcia-Segura S. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – T. 132. – C. 142–150.
45. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis / Ortega-Liébana M.C. [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – T. 127. – C. 316–322.
46. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / Choi W. [et al.] // *J. Phys. Chem. American Chemical Society.* – 1994. – T. 98. – № 51. – C. 13669–13679.

47. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications / Chen X. [et al.] // Chem. Rev. American Chemical Society. – 2007. – T. 107. – № 7. – C. 2891–2959.
48. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity / Liqiang J. [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2006. – T. 90. – № 12. – C. 1773–1787.
49. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? / Serpone N. [et al.] // J. Phys. Chem. – 1995. – T. 99. – № 45. – C. 16646–16654.
50. Surface functionalized titanium thin films: Zeta-potential, protein adsorption and cell proliferation / Cai K. [et al.] // Colloids Surfaces B Biointerfaces. – 2006. – T. 50, – № 1. – C. 1–8.
51. Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes / Szymczyk A. [et al.] // J. Memb. Sci. – 2013. – T. 429. – C. 44–51.
52. Zeta potential of ion-conductive membranes by streaming current measurements / Xie H. [et al.] // Langmuir. – 2011. – T. 27. – № 8. – C. 4721–4727.
53. Albumin adhesion on ceramics and correlation with their Z-potential / Krajewski A. [et al.] // Biomaterials. – 1998. – T. 19. – № 7. – C. 637–641.
54. Point of zero charge and surface charge density of TiO_2 in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration / Preocanin T., Kallay N. // Croat. Chem. Acta. – 2006. – T. 79. – № 1. – C. 95–106.
55. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology/ Schwarz J.A. [et al.]. – CRC Press, 2008. – 5912 c.
56. A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface / Oldham K.B. // J. Electroanal. Chem. – 2008. – T. 613. – № 2. – C. 131–138.
57. Streaming potential along the surface of polysulfone membranes: A comparative study between two different experimental systems and determination of electrokinetic and adsorption parameters / Ariza M.J., Benavente J. // J. Memb. Sci. – 2001. – T. 190. – № 1. – C. 119–132.
58. Electrokinetic surface characterization of biomedical polymers – A survey / Werner C. [et al.] // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 1999. – T. 159. – № 2. – C. 519–529.

59. Cystamine immobilization on TiO₂ film surfaces and the influence on inhibition of collagen-induced platelet activation / Zhou Y. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2011. – T. 258. – № 5. – С. 1776–1783.
60. Short- and long-term outcomes of the titanium-NO stent registry / Mosseri M. [et al.] // Cardiovasc. Revascularization Med. – 2005. – Т. 6. – № 1. – С. 2–6.
61. Titanium-nitride-oxide-coated Titan-2 bioactive coronary stent: a new horizon for coronary intervention / Karjalainen P.P. [et al.] // Expert Rev. Med. Devices. – 2010. – Т. 7. – № 5. – С. 599–604.
62. Functionalized TiO₂ based nanomaterials for biomedical applications / Wu S. [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2014. – Т. 24. – № 35. – С. 5464–5481.
63. Adhesion of osteoblasts to a vertically aligned TiO₂ nanotube surface / Gongadze E. [et al.] // Mini Rev. Med. Chem. – 2013. – Т. 13. – № 2. – С. 194–200.
64. Advances in fabrication of TiO₂ nanofiber/nanowire arrays toward the cellular response in biomedical implantations: a review / Tan A.W. [et al.] // J. Mater. Sci. – 2013. – Т. 48. – № 24. – С. 8337–8353.
65. Comparative cell behavior on carbon-coated TiO₂ nanotube surfaces for osteoblasts vs. osteo-progenitor cells / Brammer K.S. [et al.] // Acta Biomater. – 2011. – Т. 7. – № 6. – С. 2697–2703.
66. Multifunctional nanowire bioscaffolds on titanium / Dong W. [et al.] // Chemistry of Materials. – 2007. – Т. 19. – № 18. – С. 4454–4459.
67. A novel electrochemical strategy for improving blood compatibility of titanium-based biomaterials / Yang Y. [et al.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Т. 79. – № 1. – С. 309–313.
68. Immobilization of selenocystamine on TiO₂ surfaces for in situ catalytic generation of nitric oxide and potential application in intravascular stents / Weng Y. [et al.] // Biomaterials. – 2011. – Т. 32. – № 5. – С. 1253–1263.
69. Прогноз хирургической и эндоваскулярной коррекции коронарного атеросклероза / Буховец И.Л., Ворожцова И.Н., Лавров А.Г. – Томск: ИП Вайнермана А. Л., 2013. – 438 с.
70. Incomplete neointimal coverage of sirolimus-eluting stents / Kotani J. [et al.] // J. Am. Coll. Cardiol. Journal of the American College of Cardiology. – 2006. – Т. 47. – № 10. – С. 2108–2111.

71. Whole genome expression analysis reveals differential effects of TiO₂ nanotubes on vascular cells / Peng L. [et al.] // Nano Lett. – 2010. – T. 10. – № 1. – C. 143–148.
72. Trading restenosis for thrombosis? New questions about drug-eluting stents / Shuchman M. // N. Engl. J. Med. – 2006. – T. 355. – № 19. – C. 1949–1952.
73. Biological effects of drug-eluting stents in the coronary circulation / Steffel J., Tanner F.C. // Herz Kardiovaskuläre Erkrankungen. – 2007. – T. 32. – № 4. – C. 268–273.
74. Pathological correlates of late drug-eluting stent thrombosis / Finn A.V. [et al.] // Circulation. – 2007. – T. 115. – № 18. – C. 2435–2441.
75. Design criteria for the ideal drug-eluting stent / Ako J. [et al.] // Am. J. Cardiol. – 2007. – T. 100. – № 8. – C. S3–S9.
76. Pharmacological activity and protein phosphorylation caused by nitric oxide-releasing microparticles / Yoo J.W. [et al.] // Biomaterials. – 2010. – T. 31. – № 3. – C. 552–558.
77. A nitric oxide releasing, self assembled peptide amphiphile matrix that mimics native endothelium for coating implantable cardiovascular devices / Kushwaha M. [et al.] // Biomaterials. – 2010. – T. 31. – № 7. – C. 1502–1508.
78. Estimation of nitric oxide production and reaction rates in tissue by use of a mathematical model / Vaughn M.W. [et al.] // Am. J. Physiol. – 1998. – T. 274. – № 6 – C. H2163–H2176.
79. Hemocompatibility of titanium oxide films / Huang N. [et al.] // Biomaterials. – 2003. – T. 24. – № 13. – C. 2177–2187.
80. In vivo study of Ti–O thin film fabricated by PIII / Yang P. [et al.] // Surf. Coatings Technol. – 2002. – T. 156. – № 1. – C. 284–288.
81. Nitric oxide releasing material adsorbs more fibrinogen / Lantvit S.M. [et al.] // J. Biomed. Mater. Res. Part A. – 2013. – T. 101. – № 11. – C. 3201–3210.
82. Effect of surface wettability on the adhesion of proteins / Sethuraman A. [et al.] // Langmuir. – 2004. – T. 20. – № 18. – C. 7779–7788.
83. Chemical imaging of protein adsorption and crystallization on a wettability gradient surface / Glassford S. [et al.] // Langmuir. – 2012. – T. 28. – № 6. – C. 3174–3179.
84. Protein adsorption at charged surfaces: The role of electrostatic interactions and

- interfacial charge regulation / Hartvig R.A. [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – Т. 27. – № 6. – С. 2634–2643.
85. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Погребняк А.Д. [и др.]. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.
86. Процессы конденсации тонких пленок / Кукушкин С.А., Осипов А.В. // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168. – № 10. – С. 1083.
87. Introduction to surface and thin film processes / Venables J. – Cambridge University Press, 2000. – 372 с.
88. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура / Иевлев В.М. // Воронеж: Издат.-полигр. центр ВГУ. Воронеж, 2008. – 496 с.
89. Материаловедение поверхности и тонких пленок / Пичугин В.Ф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 173 с.
90. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур / Дубровский В.Г. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2006. – 347 с.
91. Solid surfaces, interfaces and thin films / Lüth H. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – 585 с
92. Enhanced cell integration to titanium alloy by surface treatment with microarc oxidation: A pilot study / Lim Y.W. [et al.] // *Clin. Orthop. Relat. Res.* – 2009. – Т. 467. – № 9. – С. 2251–2258.
93. Titanium dental implant surfaces / Elias C.N. // *Revista Matéria*. – 2010. – Т. 1. – № 2. – С. 138–142.
94. Implant surface modifications: A review / Garg H. [et al.] // *J. Clin. Diagnostic Res.* – 2012. – Т. 6, – № 2. – С. 319–324.
95. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications / Bakar S.A., Ribeiro C. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2016. – Т. 27. С. 1–29.
96. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania / Paul S., Choudhury A. // *Appl. Nanosci.* – 2013. – Т. 4. – № 7. – С. 839–847.
97. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants / Ananpattarachai J. [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Т. 168. – № 1. – С. 253–261.

98. Influence of titania nanotopography on human vascular cell functionality and its proliferation in vitro / Mohan C.C. [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – T. 22. – № 4. – С. 1326–1340.
99. Biocompatibility and surface properties of TiO_2 thin films deposited by DC magnetron sputtering / Lopez-Huerta F. [et al.] // Materials. – 2014. – Т. 7. – № 6. – С. 4105–4117.
100. Surface properties and biocompatibility of nanostructured TiO_2 film deposited by RF magnetron sputtering / Majeed A. [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2015. – Т. 10. – № 56. – С. 1–9.
101. Cytotoxicity evaluation of anatase and rutile TiO_2 thin films on CHO-K1 cells in vitro / Cervantes B. [et al.] // Materials. – 2016. – Т. 9. – № 8. – С. 1–11.
102. Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods: processes, properties and applications / Vaz F. [et al.] – Bentham Science Publishers, 2013. – 363 с.
103. Thin film coatings for biomaterials and biomedical applications / Griesser H.J. Woodhead Publishing, 2016. – 310 с.
104. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation / Pustovalova A., Ivanova N. // Key Engineering Materials. – 2016. – Т. 683. – С. 383–388.
105. Растворение in vitro, структурные и электрокинетические характеристики оксинитридных покрытий титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления / Пичугин В.Ф. [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 3. – С. 19–29.
106. Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering / Pustovalova A.A. [et al.] // Thin Solid Films. – 2017. – Т. 627. – С. 9–16.
107. Study of structure densification in TiO_2 coatings prepared by magnetron sputtering under low pressure of oxygen plasma discharge / Domaradzki J. [et al.] // Acta Phys. Pol. A. – 2011. – Т. 120. – № 1. – С. 49–52.
108. TiO_2 films prepared by DC reactive magnetron sputtering at room temperature: Phase control and photocatalytic properties / Zheng J. [et al.] // Surf. Coatings Technol. – 2014. – Т. 240. – С. 293–300.

109. Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films / Hubler R. [et al.] // *Surf. Coatings Technol.* – 2001. – Т. 142. – № 144. – С. 1078–1083.
110. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок / под ред. Елинсона М.И. – М.: Советское радио, 1977. – 662 с.
111. Growth mechanisms of polycrystalline thin films / Barna P.B., Adamik M. // *Science and Technology of Thin Films.* – 1995. С. 1–28.
112. Effects of deposition parameters on structure and composition of reactively sputtered TiN_x films / Manory R. // *Surf. Eng.* – 1987. – Т. 3. – № 3. – С. 233–238.
113. Thin film growth through sputtering technique and its applications / Alfonso E. [et al.] // *Crystallization – Science and Technology.* – 2012. – С. 397–432.
114. Structure zone model for extreme shadowing conditions / Mukherjee S., Gall D. // *Thin Solid Films.* – 2013. – Т. 527. – С. 158–163.
115. Biaxial alignment in sputter deposited thin films / Mahieu S. [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2006. – Т. 515. – № 4. – С. 1229–1249.
116. The microstructure of sputter-deposited coatings / Thornton J.A. // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 1986. – Т. 4. – № 6. – С. 3059–3065.
117. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / Thornton J.A. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1974. – Т. 11. – № 4. – P. 666–670.
118. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models / Barna P.B., Adamik M. // *Thin Solid Films.* – 1998. – Т. 317. – № 1. – С. 27–33.
119. Microstructural evolution during film growth / Petrov I. [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 2003. – Т. 21. – № 5. – С. S117–S128.
120. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / Anders A. // *Thin Solid Films.* – 2010. – Т. 518. – № 15. – С. 4087–4090.
121. Influence of substrate bias on the composition, structure and electrical properties of reactively d.c.-sputtered TiN films / Poitevin J.M. [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1982. – Т. 97. – № 1. – С. 69–77.
122. Structure modification by ion bombardment during deposition / Mattox D.M., Kominiak G.J. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1972. – Т. 9. – № 1. – P. 528–532.

123. Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits / Bland R.D. [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1974. – Т. 11. – № 4. – С. 671–674.
124. The effects of substrate bias on the structural and electrical properties of TiN films prepared by reactive r.f. sputtering / Igasaki Y., Mitsuhashi H. // Thin Solid Films. – 1980. – Т. 70. – № 1. – С. 17–25.
125. Influence of substrate bias on composition and structure of reactively r.f.-sputtered TiC films / Sundgren J.E. [et al.] // Thin Solid Films. – 1981. – Т. 80. – № 1. – С. 77–83.
126. Исследование процессов формирования структуры вакуумных конденсаторов в среде технологического газа / Томаль В.С. [и др.] – Минск: 2013. – 10 с.
127. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? / Serpone N. // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Т. 110. – № 48. – С. 24287–24293.
128. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity / Nagaveni K. [et al.] // Langmuir. – 2004. – Т. 20. – № 7. – С. 2900–2907.
129. Synthesis and Photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ supported on hollow glass microbeads citation / Zhao W. [et al.] // Nano-Micro Lett. – 2011. – Т. 3. – № 1. – С. 20–24.
130. Aluminium(III) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO₂ deactivation during salicylic acid photodegradation / Franch M.I. [et al.] // Chem. Commun. – 2005. – С. 1851–1853.
131. Growth mechanisms of polycrystalline thin films / Barna P. B., Adamik M. // Sci. Technol. Thin Film. – 1995. – С. 1–28.
132. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition / Guo Y. [et al.] // Thin Solid Films. – 2007. – Т. 515. – № 18. – С. 7117–7121.
133. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst / Yang G. [et al.] // J. Mater. Chem. – 2010. – Т. 20. – № 25. – С. 5301.
134. N-doped TiO₂: Theory and experiment / Di Valentin C. [et al.] // Chem. Phys. – 2007. – Т. 339. – № 1. – С. 44–56.
135. Characterization of nanocrystalline nitrogen-containing titanium oxide obtained

by $N_2/O_2/Ar$ low-field helicon plasma sputtering / Sarra-Bournet C. [et al.] // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2011. – T. 44. – № 45. – C. 455202.

136. The structure of metals and alloys / Hume-Rothery W. [et al.] – London: Institute of Metals, 1988. – 236 c.

137. Band gap narrowing versus formation of electronic states in the gap in N-TiO₂ thin films / Romero-Gomez P. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – T. 114. – № 51. – C. 22546–22557.

138. Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles under visible light / Lee S. [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2010. – T. 213. – № 2. – C. 129–135.

139. About the nitrogen location in nanocrystalline N-doped TiO₂: Combined DFT and EXAFS approach / Ceotto M. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – T. 116. – № 2. – C. 1764–1771.

140. Secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy studies on TiO₂ and nitrogen doped TiO₂ thin films / Raut N.C. [et al.] // Solid State Commun. – 2011. – T. 151. – № 3. – C. 245–249.

141. Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process / Chappé J.-M. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2007. – T. 253. – № 12. – C. 5312–5316.

142. Correlation between processing and properties of TiO_xN_y thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique / Martin N. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2001. – T. 185. – № 1. – C. 123–133.

143. Bloodcompatibility improvement of titanium oxide film modified by phosphorus ion implantation / Yang P. [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2006. – T. – 242. – № 1. – C. 15–17.

144. Influence of thickness on the crystallography and surface topography of TiN nano-films deposited by reactive DC and pulsed magnetron sputtering / Iordanova I. [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – T. 520. – № 16. – C. 5333–5339.

145. Influence of Ti nanocrystallization on microstructure, interface bonding, surface energy and blood compatibility of surface TiO₂ films / Shao H. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2010. – T. 257. – № 5. – C. 1649–1654.

146. Antithrombogenic investigation of surface energy and optical bandgap and

- hemocompatibility mechanism of $\text{Ti}(\text{Ta}^{+5})\text{O}_2$ thin films / Chen J. [et al.] // *Biomaterials*. – 2002. – Т. 23. – № 12. – С. 2545–2552.
147. Effect of hydrogen on the behavior of cultured human umbilical vein endothelial cells (HUVEC) on titanium oxide films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition / Chen J.Y. [et al.] // *Surf. Coatings Technol.* – 2007. – Т. 201. – С. 8140–8145.
148. Water as reactive gas to prepare titanium oxynitride thin films by reactive sputtering / Chappé J.-M. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Т. 440. – № 1. – С. 66–73.
149. Deposition of TiO_2 thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics / Heo C.H. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Т. 475. – № 1. – С. 183–188.
150. Influence of the target composition on reactively sputtered titanium oxide films / Kubart T. [et al.] // *Vacuum*. – 2009. – Т. 83. – № 10. – С. 1295–1298.
151. Optical and electrical properties of TiO_x thin films deposited by electron beam evaporation / Yao J. [et al.] // *Vacuum*. – 2007. – Т. 81. – № 9. – С. 1023–1028.
152. Photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering / Meng F. [et al.] // *Vacuum*. – 2009. – Т. 83. – № 9. – С. 1147–1151.
153. Automatic installation for magnetron sputtering deposition of nanostructured coatings with middle-frequency discharge of oil-free plasma / Kusmin O.S. [et al.] // *The 9th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows*. – Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. – С. 35–37.
154. Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas / Belkind A. [et al.] // *New J. Phys.* – 2005. – Т. 7. – № 90. – С. 1–16.
155. Исследование плазмодинамических и оптических характеристик цилиндрического газового разряда магнетронного типа в условиях синтеза пленок нитрида титана / Блонский И.В. [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79. – № 7. – С. 4–12.
156. Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика / Гончаров А.А. [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 127–135.
157. NIST atomic spectra database / Ralchenko Y. // *Mem. S.A.It. Suppl.* – 2005. – Т.

8. – С. 96–102.

158. Отождествление молекулярных спектров / Пирс Р. [и др.]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949 – 240 с.

159. The EXTREME registry: titanium-nitride-oxide coated stents in small coronary arteries / Valdesuso R. [et al.] // Catheter. Cardiovasc. Interv. – 2010. – Т. 76. – № 2. – С. 281–287.

160. Surface modification of coronary artery stent by Ti-O/Ti-N complex film coating prepared with plasma immersion ion implantation and deposition / Huang N. [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2006. – Т. 242. – № 1. – С. 18–21.

161. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: State-of-the-art, potential, and perspectives / Losurdo M. [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2009. – Т. 11. – № 7. – С. 1521–1554.

162. ASTM E112 – 12. Standard test methods for determining average grain size.

163. The choice of a class interval / Sturges H.A. // J. Am. Stat. Assoc. – 1926. – Т. 21. – № 153. – С. 65–66.

164. Практические методы в электронной микроскопии / Глоэр О.М. – Ленинград: Машиностроение, 1980. – 375 с.

165. The scherrer formula for X-ray particle size determination / Patterson A.L. // Phys. Rev. – 1939. – Т. 56. – № 10. – С. 978–982.

166. Введение в структурный анализ нанокристаллов / Цыбуля С.В., Черепанова С.В. – Новосибирск, 2008. – 92 с.

167. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – Т. 2. – № 2. – С. 65–71.

168. Рентгенография наноразмерных объектов / Кузьмичева Г.М. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 81 с.

169. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твердых тел: теория и практика / Осьмушко И.С. [и др.]. – Владивосток: Дальневост. ун-т, 2010. – 42 с.

170. Handbook of vibrational spectroscopy / Chalmers J.M., Griffiths P.R. – J.Wiley, 2002. – 3862 с.

171. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater.

Res. – 1992. – Т. 7. – № 6. – С. 1564–1583.

172. Определение твердости и модуля упругости тонких пленок Ti и TiO₂ / Панин А.В. [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – С. 119–122.

173. Влияние обработки пучками ионов кремния и молибдена на адгезионные свойства покрытий из тантала на поверхности никелида титана / Арышева Г.В. [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18. – № 4. – С. 1705–1709.

174. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом / Белоус А.В. [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2006. – Т. 89. – № 4. – С. 221–223.

175. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики.

176. Extended electrokinetic characterization of flat solid surfaces / Werner C. [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – Т. 208. – № 1. – С. 329–346.

177. Межфазная энергия на границе раздела “полимер-жидкость” как критерий адгезионных свойств полиимидов / Мельникова Н.Б. [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 1998. – Т. 39. – № 6. – С. 413–417.

178. A model system to provide a good in vitro simulation of biological mineralization / Dorozhkin S.V. [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2004. – Т. 4. – № 2. – С. 389–395.

179. Trace elements and nanoparticles / Khlusov I.A. [et al.]. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2011. – 93 с.

180. Titanium dioxide (anatase and rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts / Bourikas K. [et al.] // Chem. Rev. – 2014. – Т. 114. – № 19. – С. 9754–9823.

181. Control of the visible and UV light water splitting and photocatalysis of nitrogen doped TiO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering / Fakhouri H. [et al.] // Appl. Catal. B Environ. – 2014. – Т. 144, – № 1. – С. 12–21.

182. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate / Zeman P., Takabayashi S. // Surf. Coatings Technol. – 2002. – Т. 153. – № 1. – P. 93–99.

183. Nitrogen-incorporation induced changes in the microstructure of nanocrystalline WO₃ thin films / Vemuri R.S. [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Т. 520. – № 5. – С.

1446–1450.

184. A novel approach for the synthesis of visible-light-active nanocrystalline N-doped TiO₂ photocatalytic hydrosol / Liu W.X. [et al.] // Solid State Sci. – 2014. – T. 33. – C. 45–48.

185. Ion beam induced chemical and morphological changes in TiO₂ films deposited on Si(111) surface by pulsed laser deposition / Mohanta R.R. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2015. – T. 325. – C. 185–191.

186. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄ / Socol G. [et al.] // Thin Solid Films. – 2010. – T. 518. – № 16. – C. 4648–4653.

187. Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells / Wang H. [et al.] // Electrochim. Acta. – 2014. – T. 137. – C. 744–750.

188. Synthesis and characterization of novel N-doped TiO₂ photocatalyst with visible light active / Peng F. [et al.] // Chinese J. Chem. Phys. – 2010. – T. 23. – № 4. – C. 437–441.

189. Spectroscopic evidence of NO_x formation and band-gap narrowing in N-doped TiO₂ films grown by pulsed magnetron sputtering / Gago R. [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2012. – T. 136. – № 2. – C. 729–736.

190. Effect of total gas pressure and O₂/N₂ flow rate on the nanostructure of N-doped TiO₂ thin films deposited by reactive sputtering / Baker M.A. [et al.] // Thin Solid Films. – 2014. – T. 552. – C. 10–17.

191. Growth and characterization of nitrogen-doped TiO₂ thin films prepared by reactive pulsed laser deposition / Sauthier G. [et al.] // Thin Solid Films. – 2010. – T. 519. – № 4. – C. 1464–1469.

192. X-Ray photoelectron spectroscopy and raman spectroscopy studies on thin carbon nitride films deposited by reactive RF magnetron sputtering / Matsuoka M. [et al.] // World J. Nano Sci. Eng. – 2012. – T. 2. – № 2. – C. 92–102.

193. Substitutional or interstitial site selective nitrogen doping in TiO₂ nanostructures / Lynch J. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – T. 119. – № 13. – C. 7443–7452.

194. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN / Jaeger D., Patscheider J. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. – 2012. – T. 185. – № 11. – C. 523–534.

195. Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals / Zhang W.F. [et al.] // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2000. – T. 33. – № 8. – C. 912–916.
196. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2 nanophotocatalyst with high visible light activity / Cong Y. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – T. 111. – № 19. – C. 6976–6982.
197. Raman spectroscopy characterization of TiO_2 rutile nanocrystals / Mazza T. [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – T. 75. – № 4. – C. 45416.
198. Buoyant photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method / Han H., Bai R. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – T. 48. – № 6. – C. 2891–2898.
199. Raman spectra of TiN/AlN superlattices / Bernard M. [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – T. 380. – № 1. – C. 252–255.
200. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation / György E. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2002. – T. 186. – № 4. – C. 130–134.
201. Novel N-F-codoped TiO_2 inverse opal with a hierarchical meso-/macroporous structure: Synthesis, characterization, and photocatalysis / Xu J. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – T. 114. – № 36. – C. 15251–15259.
202. Synthesis, characterization of hydrothermally grown MWCNT- TiO_2 photoelectrodes and their visible light absorption properties / Mali S.S. [et al.] // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2012. – T. 1. – № 2. – C. M15–M23.
203. Synthesis and characterization of amorphous TiO_2 with wormhole-like framework mesostructure / Wang Y. De [et al.] // J. Non. Cryst. Solids. – 2003. – T. 319. – № 2. – C. 109–116.
204. NIST Chemistry WebBook / Linstrom P.J., Mallard W.G. – 2011. – (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
205. Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel / Cordeiro D. [et al.] // Mater. Sci. Appl. – 2011. – T. 2. – C. 1375–1382.
206. Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO_2 films on Si substrates / Long H. [et al.] // Thin Solid Films. – 2008. – T. 517. – № 2. – C. 745–749.
207. Room temperature deposition of a TiO_2 thin film from aqueous peroxotitanate solution / Gao Y. [et al.] // J. Mater. Chem. – 2003. – T. 13. – № 3. – C. 608–613.
208. Влияние физико-химических свойств наноструктурированной поверхности

политетрафторэтилена на характер его взаимодействия с сывороточным альбумином и тромбоцитами человека / Ремеева Е.А. [и др.] // Перспективные материалы. – 2007. – № 5. – С. 63–71.

209. Переходы металл–изолятор / Мотт Н.Ф. – М.: Наука, 1979. – 342 с.

210. Электронные процессы в некристаллических веществах / Мотт Н., Дэвис Э. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

211. Электрические явления в тонких пленках / Чопра К.Л. – М.: Мир, 1972. – 435 с.

212. Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков / Ханин С.Д. // Обзоры по электронной технике. – 1990. – Т. 5. – С. 1–58.

213. Физика диэлектрических материалов / Тареев Б.М. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.

214. Электронные процессы в ионно-модифицированных слоях диэлектрических материалов / Пичугин В.Ф., Пичугина М.Т. – Томск: Издательство ТПУ, 2010. – 189 с.

215. The electrical conductivity of titanium dioxide / Earle M.D. // Phys. Rev. – 1942. Т. 61. – № 1. – С. 56–62.

216. Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures / Balachandran U., Eror N.G. // J. Mater. Sci. – 1988. – Т. 23. – № 8. – С. 2676–2682.

217. Electrical and optical properties of films of titanium dioxide / Travina T.S., Mukhin Y.A. // Izv. VUZ. Fiz. – 1966. – № 6. – С. 74–80.

218. Влияние дефектности на электрокинетические и магнитные свойства неупорядоченного монооксида титана / Гусев А.И., Валеева А.А. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 7. – С. 1185–1192.

219. Electrons and phonons / Ziman J. – Oxford: Clarendon Press, 2001. – 554 с.

220. Научные подходы к созданию биосовместимых материалов, применяемых в стоматологии / Олейник П.М. // URL:<http://disamed.net/biosovmestimye-materially.html> (дата обращения: 18.05.2017).

221. Методы исследования электрических свойств полимеров / Лущейкин Г.А. – М.: Химия, 1988. – 157 с.

222. Бесконтактный способ определения потенциалов заряженной поверхности

объекта и устройство для его осуществления / Гостищев Э.А. – Патент России №2223511, приоритет от 16.07.2002.

223. On the permanent electret / Eguchi M. // *Philos. Mag. Ser. 6.* – 1925. – Т. 49. – № 289. – С. 178–192.

224. Электреты / Губкин А.Н. – М.: Наука, 1961. – 95 с.

225. Физика полупроводников и диэлектриков / Орешкин П.Т. – М.: Высшая школа, 1977. – 112 с.

226. Пленочные структуры оксидов переходных металлов: технология, контроль, оборудование: дис. ... д-ра техн. наук / Шаповалов В.И. – Санкт-Петербург, 2008. – 226 с.

227. Пленки оксида титана в задачах экологии: технология, состав, структура, свойства / Шаповалов В.И. // *Вакуумная техника и технология.* – 2007. – Т. 17. – С. 233–256.

228. Модели реактивного распыления при синтезе тонких пленок соединений / Шаповалов В.И. // *Нано- и микросистемная техника.* – 2007. – Т. 4. – С. 14–27.

229. Релаксация заряда в проводящих диэлектрических пленках с мелкими и глубокими ловушками / Барыбин А.А., Шаповалов В.И. // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50. – № 5. – С. 781–793.

230. Биоматериалы и биоминерализация / Эппле М. – Томск: Ветер, 2007.

231. Анализ строения двойного электрического слоя живой клетки / Голованов М. // *Биофизика.* – 1995. – Т. 40. – № 2. – С. 372–377.

232. Electrical stimulation and its effects on growth and ion accumulation in tomato plants / Black J.D. [et al.] // *Can. J. Bot.* – 1971. – Т. 49. – № 10. – С. 1809–1815.

233. Osteoclasts and osteoblasts migrate in opposite directions in response to a constant electrical field / Ferrier J. [et al.] // *J. Cell. Physiol.* – 1986. – Т. 129. – № 3. – С. 283–288.

234. Attachment, morphology, and protein expression of rat marrow stromal cells cultured on charged substrate surfaces / Qiu Q. [et al.] // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1998. – Т. 42. – № 1. – P. 117–127.

235. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition / Nan H. [et al.] // *Biomaterials.* – 1998. – Т. 19. – № 9. – С. 771–776.

236. Interpretation of electrokinetic measurements with porous films: Role of electric conductance and streaming current within porous structure / Yaroshchuk A., Luxbacher T. // *Langmuir*. – 2010. – Т. 26. – № 13. – С. 10882–10889.
237. Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach / Panagiotou G.D. [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Т. 142. – № 1. – С. 20–42.
238. Сосудистое и внутриорганное стентирование / Коков Л.С. [и др.]. – М.: Медицина. – 2003. – 411 с.
239. Metal sensitivity in patients with orthopaedic implants / Hallab N. [et al.] // *J. Bone Joint Surg. Am.* – 2001. – Т. 83A. – № 3. – С. 428–436.
240. Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials / Nouri A., Wen C. // *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. – 2015. – С. 3–60.
241. Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants / Bacakova L. [et al.] // *Biotechnol. Adv.* – 2011. – Т. 29. – № 6. – С. 739–767.
242. Evaluation of the Haemocompatibility of TiO₂ Coatings Obtained by Anodic Oxidation of Ti-6Al-4V / Vera M.L. [et al.] // *Procedia Mater. Sci.* – 2015. – Т. 8. – С. 366–374.
243. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine / Ratner B.D. [et al.] // *Biomaterials*. – 2012. – Т. 26. – № 24. – С. 5093–5093.
244. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces / Lazzeri M. [et al.] // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* – 2001. – Т. 63. – № 15. – С. 1554091–1554099.
245. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: A DFT comparison of anatase–TiO₂ and γ -alumina catalytic supports / Arrouvel C. [et al.] // *J. Catal.* – 2004. – Т. 222. – № 1. – С. 152–166.
246. Generalized gradient approximation made simple / Perdew J.P. [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Т. 77. – № 18. – С. 3865–3868.
247. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / Perdew J.P., Wang Y. // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Т. 45. – № 23. – С. 13244–13249.
248. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of

- TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals / Labat F. [et al.] // J. Chem. Phys. – 2007. – T. 126. – № 15. – C. 154703.
249. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂ / Barnard A.S., Zapol P. // Phys. Rev. B. – 2004. – T. 70. – № 23. – C. 235403.
250. The surface science of titanium dioxide / Diebold U. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – T. 48. – P. 53–229.
251. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited / Henderson M.A. // Surf. Sci. Rep. – 2002. – T. 46. – № 1. – C. 1–308.
252. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: An ab initio investigation / Labat F. [et al.] // J. Chem. Theory Comput. – 2008. – T. 4. – № 2. – C. 341–352.
253. Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water / Barnard A.S. [et al.] // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – T. 1. – № 1. – C. 107–116.
254. Nitrogen dioxide adsorption on deuteroxylated titania (anatase) / Kantcheva M.M. [et al.] // J. Chem. Soc. – 1992. – T. 88. – № 20. – C. 3087–3089.
255. NO adsorption and reaction on single crystal rutile TiO₂(110) surfaces studied using UHV–FTIRS / Xu M. [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – T. 16. – № 28. – C. 14682.
256. Adsorption of NO on the TiO₂ (110) surface: An experimental and theoretical study / Sorescu D.C. [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – T. 104. – № 18. – C. 4408–4417.
257. NO adsorption and diffusion on hydroxylated rutile TiO₂ (110) / Yu Y. [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – T. 17. – № 40. – C. 26594–26598.
258. Chemistry of NO₂ on oxide surfaces: Formation of NO₃ on TiO₂ (110) and NO₂↔O vacancy interactions / Rodriguez J.A. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – T. 123. – № 39. – C. 9597–9605.
259. N doping of rutile TiO₂ (110) surface. A theoretical DFT study / Graciani J. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – T. 112. – № 7. – C. 2624–2631.
260. Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO₂(101) / He Y. [et al.] // Nat. Mater. – 2009. – T. 8. – № 7. – C. 585–589.
261. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO₂ single-crystal surfaces / Henderson M.A. // Langmuir. – 1996. – T. 12. – № 21. – C. 5093–5098.

262. Derivation of force field parameters for $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ systems from ab initio calculations / Bandura A.V., Kubicki J.D. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Т. 107. – № 40. – С. 11072–11081.
263. Adsorption of water on the TiO_2 (rutile) (110) surface: A comparison of periodic and embedded cluster calculations / Bandura A.V. [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Т. 108. – № 23. – С. 7844–7853.
264. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO_2 nanoparticles / Leroy P. [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – Т. 356. – № 2. – С. 442–453.
265. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides / Venema P. [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – Т. 198. – № 2. – С. 282–295.
266. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides / Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. // Colloids and Surfaces. – 1991. – Т. 59C. – С. 7–25.
267. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
268. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: дис. ... канд. техн. наук / Голованева Н.В. – Москва, 2015. – 156 с.