

«Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті»

ӘОЖ 539.2:621.793

Қолжазба құқығында

АУБАКИРОВА ДАНАГУЛЬ МАШАНОВНА

Реактивті магнетронды шашырату әдісімен дайындалған, титанның оксинитридті қаптамасы негізіндегі биомедициналық жабындардың қасиеттері мен құрылымдық ерекшеліктері, түзілу заңдылығы

6D072300-Техникалық физика

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:
Ердыбаева Н.К., физика-математика
ғылымдарының докторы, профессор,
Қазақстан Республикасы

Погребняк А.Д., физика-математика
ғылымдарының докторы, профессор,
Украина

Қазақстан Республикасы
Өскемен 2023

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР	4
	АНЫҚТАМАЛАР	5
	ҚЫСҚARTУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР	6
	КІРІСПЕ	8
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	14
1.1	Биоинженерия саласындағы қантамыр қабырғаларының материалтану мәселелері	14
1.2	Қантамырлы протездерге арналған биомедициналық жабынды алу әдістері	16
1.3	Жабындардың түзілу механизмі	25
1.4	Титан оксиді негізінде алынатын пленкалар және олардың қасиеттері	30
	Бірінші бөлім бойынша қорытынды	37
2	ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ӘДІСТЕМЕСІ	38
2.1	Зерттеу материалы және әдістемесі	38
2.1.1	Реактивті магнетронды шашырату құрылғысы	38
2.1.2	Болаттың беткі қабатын аргон атмосферасында титанмен бүрку	39
2.2	Зерттеудің эксперименттік әдістері	42
2.2.1	Сканерлеуші электронды микроскоп	42
2.2.2	Атомдық-күштік микроскоп	45
2.2.3	Рентгендік дифракциялық құрылымдық талдау	48
2.2.4	Инфрақызыл спектроскопия	50
2.2.5	Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия	51
2.2.6	Физика-механикалық қасиеттерін зерттеу әдістемелері	53
2.2.7	Жабындарға жасушаларды өсіру сынақтары	56
	Екінші бөлім бойынша қорытынды	57
3	ОКСИНИТРИДТІК ЖАБЫНДАРДЫҢ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ	58
3.1	Атмосфералық реактивті газдың құрамына байланысты жабындар микроқұрылымының түзілу ерекшеліктері	58
3.2	Титанның оксинитридті жабындарының фазалық құрамын және құрылымын зерттеу	63
3.3	Титанның оксинитридті жабындарының құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу	66
3.4	TiON жабындарының құрылысы мен молекулалық құрамын зерттеу	73
	Үшінші бөлім бойынша қорытынды	76
4	ЖАБЫНДАРДЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ	77
4.1	Наноқаттылық, серпімділік модулі	77
4.2	Оксинитридті жабындардың трибологиялық сипаттамаларын зерттеу	80

4.4	Жабындардың биологиялық сұйықтарда сыналуы және жабындарда өскіннің өсуі	81
	Төртінші бөлім бойынша қорытынды	84
	ҚОРЫТЫНДЫ	86
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	88

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста төмендегідей нормативтік құжаттарға сілтемелер көрсетілген:

- Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрінің 2022 жылғы 20 шілдедегі Жоғары және жоғары оқу орнынан кейінгі білім берудің мемлекеттік жалпыға міндетті стандарттарын бекіту туралы № 2 бұйрығы. Докторантура. Негізгі ережелер (№28916, 27 шілде 2022 жылы бекітілген);

- 31 наурыз 2011 жылғы ғылыми дәрежесін тағайындау № 127 ережесі (2016 жылы өзгертілген); Мемлекетаралық стандарттар: МЕМСТ 7.32-2001;

- МЕМСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттамалар. Жалпы талаптар мен ережелер.

АНЫҚТАМАЛАР

Биомедициналық жабындар – бұл әртүрлі бір реттік, имплантацияланатын және интервенциялық медициналық құрылғылардың бетіне функционалдылық немесе биоүйлесімділік беру үшін қолданылатын интерфейс материалдарының класы.

Коронарлық стент - жүректің ишемиялық ауруын емдеуде артерияларды ашық ұстау үшін жүректі қанмен қамтамасыз ететін коронарлық артерияларға орналастырылған түтік тәрізді құрылғы.

Титан оксинитридi - титан диоксидімен байланысты жартылай өткізгіш материал.

Титан оксинитридті жабындары (TiN_xO_3) жоғары коррозияға төзімділігіне, биоүйлесімділігіне және жоғары қаттылығына байланысты стоматологиялық имплантологияда қолдану үшін перспективалы материал болып саналады.

Реактивті магнетронды шашырату – бұл үстіңгі қабат немесе көп қабатты жабынның аралық қабаты ретінде субстраттардың кең гаммасына жұқа қосынды қабатын тұндырудың жетілген әдісі.

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР

ШҚТУ	– Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті
ШҚУ	– С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті
ҚазҰУ	– әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
ТМД	– Тәуелсіз мемлекеттер достастығы
ТПУ	– Томск политехникалық университеті
РМШ	– реактивті магнетронды шашырату
РЭМ	– растрлық электрондық микроскоп
РФЭС	– рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия
РФТ	– рентген фазалық талдау
АКМ	– атомдық күштік микроскоп
ИҚ	– инфрақызыл
УК	– ультракүлгін
ТЭМ	– трансмиссиялы электронды микроскоп
СЭМ	– сканерлі электронды микроскоп
РЭМ	– растрлы электронды микроскоп
РФЭС	– рентгендік фотоэлектрондық спектрометр
XRD	– рентгендік дифрактометрия (X-ray diffraction)
FTIR	– Фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектрометр
hkl	– шағылу индекстері
ПЭТ	– полиэтилентерефталат
ТИ	– топологиялық изоляторлар
МБЭ	– молекулярлық сәулелік эпитаксия
ИҚО	– индий қалайы оксиді
TCP	– tissue culture plastic (пластик для культивирования тканей))
DES	– тромбоз түзілуін анықтайтын дәрілік препараттар (drug eluting stents) бөліп шығаратын стенттер
ECR	– Electron Cyclotron Resonance
CVD	– Chemical Vapor Deposition
ПБЭ	– Пердью-Берк-Эрнцерхоф
ПВ	– Пердью және Ванга
EDX	– энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдау
CSR	– когерентті шашырау аймақтары
XANES	– X ray Absorption Near Edge Structure
УВН-	– оксинитридті жабындарды алу үшін импульстік магнетронды
200МИ	шашырату құрылғысы
12X18H10T	– болат маркасы
ASTM	– American Society for Testing and Materials
DMEM	– L-глутамин қосылған Дульбекконың өзгерген Eagle ортасы / қоректік қоспа
CHNS	– элементтік талдау

huMSC	— биомедициналық зерттеу орталығының биобанкінен алынған адам кіндігінің мезенхимальды тіндік жасушалары
rf	— радиожілік
λ	— толқын ұзындығы
θ	— дифракция бұрышы
ГПа	— гигапаскаль
мл	— миллилитр
мин	— минут
нм	— нанометр
см	— сантиметр
Å	— Ангстрем
эВ	— электронвольт

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс реактивті магнетронды шашырату әдісімен алынған титанның оксинитридті биомедициналық жабындардың эксперименттік және теориялық зерттеулеріне арналған. Жұмыста биоүйлесімді жабындардың құрылымдық-фазалық күйіне, физика-механикалық, трибологиялық және антибактериалдық қасиеттеріне азот және оттегі қатынасының әсерін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Осы жұмыстың зерттеулерін жасауда Қазақстан, Томск, Сумы мемлекеттік университетінің ғылыми-зерттеу орталықтарында жүргізілген озық, сыннан өткен эксперименттік әдістер қолданылған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Соңғы жылдарда ғылымның дамуы, өте жұқа болатын, иондық-плазмалық технология арқылы дайындалған титанның диоксидті және оксинитридті жабындарын медицинада және басқа да көптеген салаларда қолдану мүмкіндігін арттырды. Бұл жабындардың адам тінімен био және гемосәйкестілігі, қаттылығы, антикоррозиялық қасиеті, биологиялық индифференттілігі жоғары болғандықтан осы жабындардың екілік және үш қатпарлы бірігуі, яғни гетероқұрылымы жүрек-қантамыр имплантаттарына қолдануға өте қолайлы келеді. Титан оксиді арзан және химиялық тұрақты болып келеді, бұл жабын импланттардың коррозиялық тұрақтылығын арттырып, фибриногендердің коагуляциясын төмендетсе, титанның оксинитридті жабыны эндотелиалды жасушалардың және антитромбогенді қасиеттерін арттыруын қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, фотокаталитикалық өздігінен тазалау белсенділігі жоғары болғандықтан титан оксиді су мен ауада зиянды органикалық күрделі бірігулерден фотоиндуцирленген тазалауда қолданады. Зерттеулердің қорытындысына келер болсақ, анатаздық құрылымы бар титанның диоксидтік жабындарының ғана фотобелсенділігі жоғары екенін байқаймыз. Ондай жабындарды дайындау үшін химиялық әдістерге жататын, золь-гель әдісі пайдаланылады.

Кез-келген әдістің артықшылықтарымен қатар, аз да болса кемшіліктері болатыны белгілі. Дәл солай, бұл әдістің де кемшіліктері бар. Жабынды 600°C-дан артық қыздырғанда, зиянды заттардың ауаға тарауына байланысты, экологияға зиян келеді. Сондықтан жабынды жасауда формасын және ауданына қатысты шектеулер болады. Ал, осы зерттеу жұмыстарында қолданылатын реактивті магнетронды шашырату әдісінің басқа әдістермен салыстырғанда артықшылықтары өте жоғары, мысалы, қоршаған ортаға зияны жоқ және шашырату жылдамдығы өте жоғары. Сонымен қатар, теріс кернеудің ығысу мәні мен жұмыстық және реактивті газдардың мөлшерін бақылау деңгейі өте жоғары. Магнетронды шашырату жүйесінің ерекшелігі алынған жабындардың құрылымы мен қасиеті тұндыру режиміне, жұмыстық газдың құрамына, қуатына табаншадағы электрлік ығысу шамаларына тәуелді болады. Бұл мәселелер магнетронды шашырату жүйесінің әрбір жұмыс режимі үшін жеке болғандықтан осы зерттеу жұмысы, келтірілген факторлардың тұндырылған жабын құрылымына, фазалық және химиялық қасиетіне қалай әсер ететініне

бағытталады. Жабынның беткі қабатының маңызды қасиеттерінің бірі электр заряды болып табылады, осы заряд жабынның беткі қабатының қоршаған тінмен байланысын реттеп отырады. Қазіргі кезде жабын материалдарының тозуға тұрақтылығын арттыру мәселелері көп кездеседі. Тозуға төзімділікті арттыру үшін, материалдың қаттылығын арттыру керек. Титанның оксинитридті және диоксидтік жабындарының қаттылығы жоғары, коррозияға қарсы қасиеті жоғары, биологиялық индифференттілігі жоғары және адам тінімен сәйкестілігі жоғары болғандықтан кең көлемде зерттеледі.

Төсенішке ығысу потенциалының теріс мәнін бергенде, жабынның тұндырылуымен қатар, нысанадан босап шыққан иондар мен жұмыстық газдың оң иондары, яғни иондардың мол энергиясы төсенішке қарай қозғала бастайды. Төсеніш бетінде адсорбирленген атомдардың мөлшері ұлғая бастайды, бұл жағдай олардың энергиясының және миграция уақытын ұлғайтуға әкеледі. Осының әсерінен жабынның беткі қабаты босап, беткі қабаттың атомдары мен оған келіп қосылған бөлшектердің араласуы болады да жабын-төсеніш маңындағы ауысу аймағы қалыңдай түседі. Төсенішке берілетін ығысу кернеуінің теріс мәнін бақылай отырып, жабын қабатының өсуін реттеуге болады. Осыған байланысты, жабынның физика-механикалық қасиетіне, фазалық және элементтік құрамына және құрылымына шашырату режимінің параметрлері қалай әсер ететінін бақылау үшін, зерттеу жұмыстары жүргізуді қажет етеді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты. Реактивті магнетронды шашырату әдісімен алынған титан оксинитридті негізіндегі жабындардың құрылысы мен құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу және жабындардың физика-механикалық және трибологиялық құрамын зерттеу.

Көрсетілген мақсатқа жету үшін келесідей **міндеттер** қойылды:

- медицинада қолданылатын тот баспайтын болаттан жасалған бетті магнетронды шашырату әдісімен титанның оксинитридті жабындарымен қаптау;
- болат төсеніштерге жағылған титанның оксинитридті тығыз жұқа қаптамаларының физика-механикалық және адгезиялық құрылымын, элементтік және фазалық құрамын, құрылымын, морфологиясын зерттеу;
- оксинитридті жабындардың құрылымдық және фазалық сипаттамалары және тұндыру шарттары арасындағы өзара байланысты зерттеу;
- ағзаның биологиялық сұйықтығын стимулirлейтін сұйықтықта жабынның молекулалық еріту өнімі мен динамикасын зерттеу;
- магнетронды шашырату әдісімен алынған оксинитридті жабындардың трибологиялық сипаттамаларын зерттеу.

Зерттеу нысаны. Титан оксинитридті негізіндегі биомедициналық жабындардың құрамындағы оттегі мен азоттың қатынастарына байланысты жабындардың қасиеттерінің өзгеруі.

Зерттеу пәні. Активті газдардың қатынастарына байланысты жабындардың беттің қасиеттерінің микроқұрылымының және трибомеханикалық қасиеттерінің өзгеруі. Сонымен қатар, реактивті магнетронды шашырату

әдісімен тұндырылған жабындардың наноқаттылығы мен серпімділік модулін өлшеу және осы сипаттамалардың өзгеруін анықтау.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық жұмыс қан тамырларының биоинженериясы үшін магнетронды тозаңдату әдісімен алынған титанның оксинитридін негізіндегі жабындарды жағу технологиясын оңтайландыруға бағытталады. Алынған қабыршақтардың құрылымы мен құрылысының тұндыру режимінен, оның ішінде, жұмыстық газдың құрамынан, қуаттан, төсеніштегі электрлік ығысу шамаларынан тәуелділігі зерттеледі. Іргелі және эксперименттік нәтижелер негізінде, кері байланыс принципі бойынша биоинерттілік/биосәйкестік реттелетін аралығында жабындарды тұндырудың оптималды режимін анықтауға арналған ұсынымдар беріледі. Титанның оксинитридін негізіндегі жабындардың тұз ерітінділеріндегі және хлорид ортасындағы трибокоррозия процесі зерттеледі. Іс жүзінде бұл алынған нәтижелерді жүрек-қан тамыр хирургиясында, коронарлы тамырлардың қабырғасын жасауға қолдануға болады. Жас ғалымдар ұсынып отырған бұл комплексті әдіс инновациялық болып табылады және қолданбалы аспектілерге бағытталған оригиналды іргелі әдістерге негізделеді.

Диссертациялық жұмыста келесідей заманауи физика-химиялық әдістер қолданылды: ИҚ-спектроскопия, сканерлеуші электронды микроскоп, атомдық-күштік микроскоп, рентгендік дифракциялық құрылымдық талдау, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдамалар.

1. Реактивті магнетронды шашырату әдісімен TiO_2 жабындарын тұндыру кезінде төсеніш бетінің микроқұрылымында үлкен түйіршіктер түрінде қалыптасқанын көрсетеді. Азотты енгізу ұсақ түйіршікті тығыздалған құрылымның пайда болуына әкеледі. Бұл жабынның құрылымында TiO_2 нанокристалдарын эпитаксиалды өсуін шектейтін төмен индексті жазықтықтарды азот оксидінің 2D қабатын құрайтындығына байланысты.

2. Реактивті магнетронды шашырату әдісімен алынған $2N_2/O_2$ қатынастағы оксинитридті жабындарының беткі бөлігі біртекті, тегіс және 1; 1,5 қатынаста дайындалған жабындармен салыстырғанда бөлшектердің өлшемі едәуір төмен (28,3 нм), бұл рутил фазасының көлемдік үлесінің жоғарылағанын білдіреді.

3. Тұндыру кезінде азот мөлшерінің жоғарылауымен қатар, қаттылық пен серпімді қалпына келтіру жоғарылайды, бұл жабынның бетінде жарықтар пайда болуын тежейді және $2N_2/O_2$ қатынастағы жабындар huMSC жасушаларының 5 күндік өсуі кезінде жасуша ядросы болмайтын бірқалыпты қабат түзеді, бұл қан тамыр стенттерінде тромб бен рестеноздың түзілуін тежейді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы алғаш рет:

- жұмыстық және реактивті газдардың мөлшерінің және ығысу кернеуінің теріс мәнінің титан оксиді қаптамасының элементтік және құрылымдық қасиетіне әсері зерттелді;

- реактивті магнетронды шашырату әдісімен дайындалған, тұндыру режимдеріне байланысты реактивті газдардың құрамы мен төсеніштегі ығысу

потенциалының теріс мәніне қатысты болатын, титанның оксинитридті негізіндегі жабындардың морфологиясы зерттелді;

- титан оксинитридті негізіндегі жабындардың құрылымдық және фазалық сипаттамалары және тұндыру шарттары арасындағы заңдылықтар анықталды;

- жабынның құрылымдық-фазалық күйінің оның физика-механикалық қасиетіне әсерінің заңдылығы зерттелді.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы. Магнетронды тозандату әдісі бойынша алынатын оксинитридті жабындардың коррозия жылдамдығын, механикасын (қаттылық, серпімділік модулі, кедір-бұдырлықты) микроқұрылымды, морфологияны жақсы сипаттап жазған жұмыстар өте көп. Өкінішке орай, жабынның үйкелу мен тозуын сипаттайтын ақпараттар жоқ деуге болады. Сол себепті, осы жобаның міндеттерінің бірі магнетронды тозандату әдісімен алынған оксинитридті жабынның трибологиялық сипаттамаларын зерттеу болып табылады. Диссертациялық жұмыстан алынған нәтижелер медициналық материалтану саласында адамның үлгілік биологиялық шартында жүрек-тамыр құрылғыларын трибологиялық зерттеу үшін қолданылуы мүмкін.

Қазақстанда биожабындардың магнетронды тұндыру әдісімен түзілуі дұрыс таралмаған, ал шетелдік ғылыми орталықтардың ғалымдарының жұмыстарында «жабын-төсеніш» шекарасындағы болатын процестерге айтарлықтай назар аударылмаған, биологиялық қолданудағы көпкомпонентті жабындардың өсу механизмдері мен қасиеттері, табаншаның беткі қабатына әсер ету жағдайлары қарастырылмаған, титанның оксинитридті магнетрондық жабындары бетіндегі молекулалық реакция механизмдеріне қатысты мәліметтер жоқ. Жабынның бетінде және магнетронды разряд плазмасында пайда болатын, жұқа биоүйлесімді жабындардың химиялық құрамы мен қасиетін болжауға мүмкіндік беретін процесстер туралы теориялық мәліметтер жоқтың қасы. Жоба орындалуының барысында алынған мәліметтер жүрек қантамыр хирургиясында (жүрек клапандары мен қантамырларды протездеуде) қолданатын технологияның дамуына өз үлесін қосады.

Автордың жеке үлесі. Автордың жеке үлесі диссертациялық зерттеу тақырыбына арналған әдебиеттік басылымдарды, атап айтқанда биоүйлесімді жабындарды іздеу және оларға талдау жасаудан тұрады. Ғылыми кеңесшілермен бірге зерттеудің мақсаттары мен міндеттерін анықтады, тұндыру әдістері мен биоүйлесімді жабындарды зерттеудің әдістерін таңдады. Диссертация авторы үлгілерді дайындауда тікелей қатысты, осы үлгілердің фазалық құрамын, беттік морфологиясын зерттеп, тереңдігі және беті бойынша микроқаттылығы мен наноқаттылығын өлшеді, сонымен қатар, нәтижелерді талдау және тақырып бойынша мақалалар дайындауда ғылыми кеңесшілер мен зертхана мамандарымен бірлесе отырып, тікелей қатысты.

Жұмыста алынған нәтижелер мен жасалған қорытындылардың сенімділік деңгейі және түсіндірмесі. Міндеттерді қоюдың және жақсы тексерістерден өткен зерттеудің эксперименттік әдістерін таңдау мен қолданудың, мәліметтердің көлемі мен статистиканың бұрын алынған ТМД және

алыс шетелдердің танымал ғалымдарының алған нәтижелерімен салыстырудың нақтылығы мен айқындылығы.

Диссертациялық жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың материалдары ғылыми конференцияларда баяндалды және талқыланды: 14-ші Халықаралық конференция «Пленки и покрытия-2019» (Санкт-Петербург, Ресей, 2019), Студенттер, магистранттар, жас ғалымдардың VI Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы «Қазақстанның инновациялық дамуына жастардың шығармашылығы» (Өскемен, 2020), Студенттер мен жас ғалымдардың «Фараби әлемі» Халықаралық конференциясы (Алматы, 2020).

Диссертация материалдары бойынша ғылыми еңбектер тізімі:

1 Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Evdokimov K.E., Konishchev M.E., Kuzmin O.S., Boytsova E.L., Beshchasna N., Fikai A., Aubakirova D.M., Sun Z. Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge. Paper presented at the Journal of Physics: Conference Series.– 2019.– Vol.1281(1).– No.012062.doi:10.1088/1742-6596/1281/1/012062.

2 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К., Сағдолдина Ж.Б. Исследование структурно-фазового состояния азотсодержащих покрытий диоксида титана, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник НЯЦ РК.– 2020.–Вып.2.–Р.75-78.

3 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К., Плотников С.В. Монография. Технологии получения тонких пленок специального назначения. Усть-Каменогорск ВКГТУ, 2019, -155с.

4 Плотников С.В., Ердыбаева Н.К., Пичугин В.Ф., Аубакирова Д. М. Структура поверхности, фазовый и химический состав азотсодержащих пленок оксидов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления //Вестник ВКГТУ. -2019. –Вып.4. -Р.130-134.

5 Аубакирова Д.М., Ердыбаева Н.К., Сағдолдина Ж.Б., Пичугин В.Ф. Исследование фазового состава оксинитридных покрытий титана выращенных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник ВКГТУ. -2020. Вып.2. - Р.73-76.

6 Пичугин В.Ф., Пустовалова А.А., Аубакирова Д.М. Структурные особенности и физико-химические свойства азотсодержащих пленок диоксида титана, выращенных методом реактивного магнетронного распыления//14-я Международная конференция «Пленки и покрытия-2019». Санкт-Петербург. - 2019. –Р. 507-510.

7 Аубакирова Д.М. Исследование фазового состава поверхности биосовместимых покрытий оксинитридов титана нанесенных с помощью магнетронной распылительной системы. VI Международная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых инновационному развитию Казахстана». Г.Усть-Каменогорск. 9-10 апреля 2020г.

8 Аубакирова Д.М. Изучение биосовместимых покрытий оксинитридов титана нанесенных с помощью магнетронной распылительной системы.

Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». Г.Алматы. 6-8 апреля 2020. –Р. 187

9 Pustovalova A., Boytsova E., Aubakirova D., Bruns M., Tverdokhlebov S., Pichugin V. Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2020. - Vol. 534. – P. 147572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147572>

10 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К. Исследование состава пленок оксидов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. Вестник КАЗНУ, RECENT CONTRIBUTIONS TO PHYSICS. №3 (74) 2020. -С 43-48 <https://doi.org/10.26577/RCPH.2020.v74.i3.06>

11 Aubakirova D.M., Pichugin V.F. Structural features of titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge I International Science Conference on Multidisciplinary Research, January 19 – 21, 2021, Berlin, Germany DOI:10.46299/ISG.2021.I.I

12 Buranych V.V., Pogrebnjak A.D., Pogorielov M., Diedkova K., Aubakirova D., Savitskaya I., Kupchishin A.I., Kulenova N. Characterization, mechanical and biomedical properties of titanium oxynitride coating // Ceramics International. – 2023. Vol. 49, Issue 17.– P. 28167-28174. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.070>

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарларымен байланысы. Диссертациялық жұмыс «Үйкеліс пен тозудан қорғау үшін өзгеретін архитектурасы бар нанометрлік масштабты көп компонентті және көп қабатты жабындар» тақырыбындағы (2018-2020жж, мемлекеттік тіркеу нөмірі АР05130362) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі қаржыландырған грант аясында орындалды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытындыдан және қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс жалпы 100 беттен, оның ішінде 36 суреттен, 6 кестеден, 160 атаудан тұратын қолданылған әдебиет көздерінен тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

Бұл бөлімде титан диоксиді мен оксинитридi негiзiндегi жабындардың қасиетiн, құрылымын, морфологиясын зерттеу жұмыстарының нәтижелерiне шолу, сонымен қатар осы жабындардың әр түрлi салаларда қолданылу мүмкiндiгi және оларды алу әдiстерi берiлген.

1.1 Биоинженерия саласындағы қантамыр қабырғаларының материалтану саласындағы мәселелері

Бүкiл әлемде және Қазақстанда жүрек қантамырлары аурулары халық өлiмiнiң негiзгi себебi болып табылады. Осы топқа жататын аурулардың iшiнде ең көп таралған түрi – жүрек ишемиясы [1]. Жүрек ишемиясының пайда болу себептерi – қанның жүрекке (коронарлық (веналық) артерия) жетуiн қамтамасыз ететiн қан тамырларының тарылуы [2]. Осының әсерiнен жүрекке оттегi дұрыс мөлшерде жетпей қалады. Әлемде бұл аурудың түрiнен болатын өлiм бiрiншi орынға ие. Бұл ауруды емдеудiң негiзгi әдiсi – ол коронарлық артерияны стенттеу [3].

Биомедициналық материалдардың гемоүйлесiмдiлiгiн арттырудың ең негiзгi шарттарының бiрi, имплантат бетiн модификациялау болып табылады. Жүрек-қантамыр хирургиясы үшiн қажеттi коронарлық стенттердi 4 категорияға бөлуге болады [3, б.8]:

1) металлдық (316L маркалы тотбаспайтын болат, платина-иридийлiк қорытпа, тантал, титан-никелид қорытпасы, кобальт-хром қорытпасы, титан, таза металл және магний қорытпалары);

2) металл бетiндегi тромбтардың түзiлуiн тежейтiн және биоүйлесiмдiлiгiн арттыратын жабындармен қапталған стенттер (полимерлер, титан оксидi, титан нитридi, көмiртегi, композиттер);

3) биологиялық ортамен және ферменттермен бөлiнетiн стенттер;

4) хирургия саласында ең дамыған бұйым болып саналатын, тромбоз түзiлуiн анықтайтын дәрiлiк препараттар (drug eluting stents, DES) бөлiп шығаратын стенттер.

Асқынудың туындауының негiзгi себебi, импланттарда пайда болатын қабыну реакциялары. Стенттiң жасанды материалынан туындайтын эндотелиалды жасушалардың бүлiнуi және асқынуы тромбоздардың пайда болуына және тамыр стенкаларының iшкi бөлiгiнiң жасушаларының (гиперплазия) артық бөлiнуiне әкеледi. Бұл жағдай өз кезегiнде артерияның стенозының қайталануына әкеледi [4]. 25-30 % жағдайда, стенттi орналастырған соң, алғашқы уақыттарда оның бетiнде тромбтардың түзiлуiне әкелетiн қан тромбоциттерi мен фибриногендерi байқалады [5]. Оның себебi, стент материалының био және гемоүйлесiмдiлiгiнiң төмен болуы. Стенттi орналастырудың ұзақмерзiмдi салдары – коронарлы тамырлардың (рестеноз) қайта кiшiреуi. Бұл жағдай өз кезегiнде қайта операция жасауды қажет етедi. Рестеноз негiзiнде тамыр стенкасының тегiс бұлшықеттерiнiң травмадан кейiн болатын қабынуларға қарай миграциясы, олардың артық бөлiнуi

(пролиферация), осының нәтижесінде тамыр стенкаларының қалыңдығы үлкейіп, артерияның [6] тарылуына әкеледі. Стентті орнатқаннан кейін тамыр тарылуының қайталануы-осы әдістің қиыншылықтары болып табылады және 30 % жағдайда кездеседі [7]. Осылайша, бүкіл әлемде, жүрек тамыр хирургиясында әртүрлі стенттарды қолданудағы ең басты мәселе, тамыр тарылуының қайталануы (рестеноз) және/немесе тромбаның түзілуі болып қала береді [8]. Заманауи стенттердің материалы да қантамырлар стенкасын зақымдайтын болғандықтан, асқынулар бәрібір де болады және қымбат операциялардың сәтсіздігіне әкеледі. *In vitro* тестілеудің алдын-ала нәтижелері титанның оксинитридті жабындарының ағза тінімен жоғары үйлесімділігін көрсетеді және белсенді жергілікті және жүйелік қабыну реакцияларын тудырмайды [9]. Оксинитридті жабындарда азот оксидінің донорлар бірігуінің, биологиялық активті молекуланың, метаболикалық жолдағы ішкі жасушалық мессенджерлер болған жағдайда, алынған нәтижелер титан оксинитридінің биологиялық және химиялық параметрлері туралы іргелі білімді дамытып қана қоймай, сонымен қатар оксинитридті жабынның биоинертті материалдар класына жататыны туралы ғылыми түсінікті анықтауға мүмкіндік береді.

Қанайналым жүйесінің биоинженериясында гемолиз бен тромбоз сияқты асқынуларды тудыратын немесе құрылғының істен шығуына әкелетін трибокоррозия құбылысы негізгі процесс болып табылады [10, 11].

Жүрек-тамыр құрылғыларындағы трибологиялық проблемалар, әртүрлі үйкеліске байланысты үш түрге бөлінеді. Біріншіден, жасанды жүрек клапаны мен қосымша құрылғылар (жасанды жүрек қарыншалары) сияқты жүрек-тамыр құрылғыларындағы қозғалатын компоненттер механикалық тозу мен үйкелісті тудырады. Екіншіден, қан ағыны жүрек-тамыр құрылғыларының барлық түрінің бетінде сұйықтық үйкелісін тудырады. Үшіншіден, имплантациялау немесе әдеттегі функциялау кезінде сол орында құрылғы мен адамның жұмсақ тінінің арасында үйкеліс пайда болады. Медициналық материалтану саласында адамның үлгілік биологиялық шартында жүрек-тамыр құрылғыларын трибологиялық зерттеу әдістерін жасау өзекті болып табылады [12,13].

Әдебиеттерде магнетронды тозаңдату әдісі бойынша алынатын оксинитридті жабындардың коррозия жылдамдығын, механикасын (қаттылық, серпімділік модулі, кедір-бұдырлықты) микроқұрылымды, морфологияны жақсы сипаттап жазған жұмыстар өте көп [14-19]. Өкінішке орай, жабынның үйкелу мен тозуын сипаттайтын ақпараттар жоқ деуге болады. Сол себепті, магнетронды тозаңдату әдісімен алынған оксинитридті жабынның трибологиялық сипаттамаларын зерттеу маңызды болып табылады.

Қазақстанда биожабындардың магнетронды тозаңдату әдісімен түзілуі дұрыс таралмаған, ал шетелдік ғылыми орталықтардың ғалымдарының жұмыстарында «жабын-төсеніш» шекарасындағы болатын процестерге айтарлықтай назар аударылмаған, биологиялық қолданудағы көпкомпонентті жабындардың өсу механизмдері мен қасиеттері, төсеніштің беткі қабатына әсер ету жағдайлары қарастырылмаған, титанның оксинитридті магнетрондық жабындары бетіндегі молекулалық реакция механизмдеріне қатысты мәліметтер

жоқ. Жабынның бетінде және магнетронды разряд плазмасында пайда болатын, жұқа биоүйлесімді жабындардың химиялық құрамы мен қасиетін болжауға мүмкіндік беретін процестер туралы теориялық мәліметтер жоқтың қасы.

1.2 Қантамырлы протездерге арналған биомедициналық жабынды алу әдістері

Биомедицинада қолданылатын материалдар химиялық сәйкестілігі жоғары, тінмен және тінаралық сұйықтықтармен әсерлескенде кері әсер ететін реакциялардың болмауы керек. Сонымен қатар, коррозия болмағаны және тозуға төзімділігі жоғары, иммундық жүйе тарапынан реакция туындамағаны дұрыс [20]. Жалпы биомедицинада қолданылатын биоматериалдарды үш топқа бөлуге болады [21]:

- 1) биобелсенді материалдар;
- 2) биоинертті материалдар;
- 3) биотолерантты материалдар.

1-топқа жататын материалдар өзінің физика-химиялық қасиеттеріне байланысты қоршаған биологиялық ортаның биологиялық белсенділігін реттеп отырады. Бұндай материалдарға гидроксипатит негізіндегі, үшкальций фосфат керамика негізіндегі жабындар жатады. 2-топтағы материалдар қоршаған биологиялық ортамен байланыс жасамайды деп айтуға болады және олар қабылдамау реакциясын туғызбайды. Оларға титан, цирконий, алтын, корундтық керамика, титан никелиді жатады. 3-топқа жататын материалдар метаболизм процесіне қатыспайды бірақ, өздерінің беткі қабатында ақуыздардың реадсорбция құбылысын жасайтын қабілеттері бар. Бұл топтағы материалдарға хром-кобальттік құймалар жатады [21, б.26].

Жұқа қабыршақты құрылымның түзілуі бірнеше параметрлерге тәуелді болатын күрделі құбылыс болып табылады. Негізгі параметрлерге төсеніштің кристалдық торы, беттің дайындалу сапасы, төсеніштің температурасы, жұқа қабыршақтың жағылу жылдамдығы, жұқа қабыршақтың түзілу ортасы. Жұқа қабыршақтарды алу технологиясын химиялық және физикалық деп екі түрге бөлуге болады [22-24].

Физикалық әдістерге келесі процестерді жатқызуға болады:

- кыздырудың әсерінен болатын термиялық булану;
- молекулалық-сәулелік эпитекция;
- иондық-плазмалық шашырау;
- катодтық шашырау;
- магнетронды шашырау.

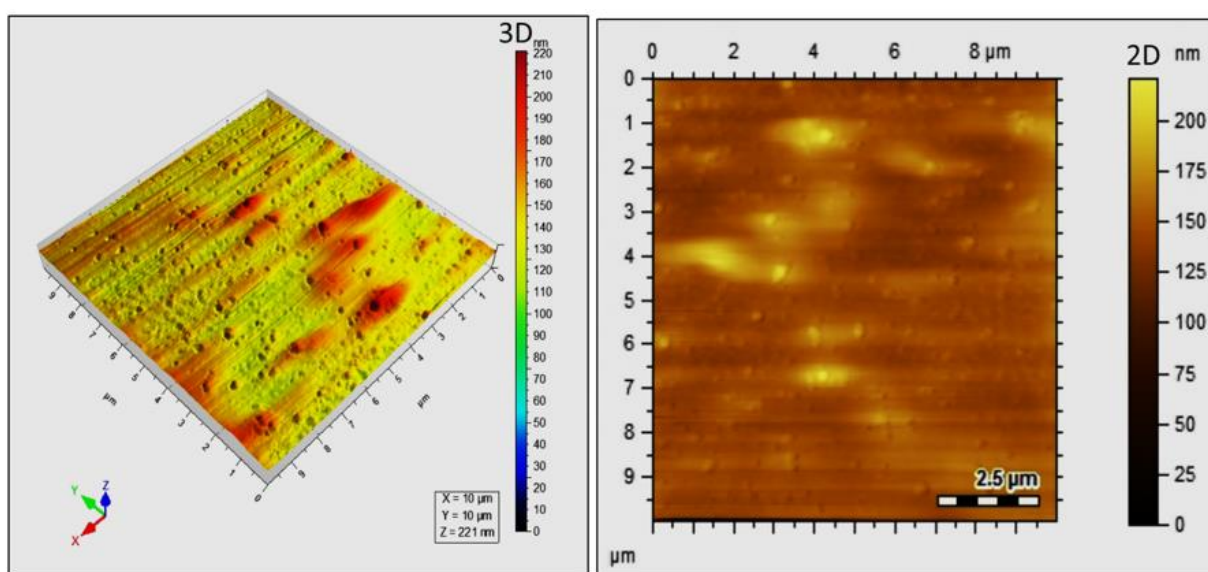
Химиялық әдістерге келесі процестер жатады:

- реактивті-катодты шашырау;
- газдық фазаның тұндырылуы;
- шашыратушы пиролиз әдісі;
- сұйық-фазалық эпитекция;
- электролиз;
- золь-гель әдісі;

- химиялық металдану.

Термиялық булану әдісінде энергия көзінің әсерінен нысана қызып, төсеніш бетінде булану процесі басталып, ол қызған материалдың бу конденсациясына айналады.

Wasly H.S. және басқалары қалайы оксидінің қосылыстарының маңызды қасиеттеріне байланысты зерттеген [25]. Қалайы оксиді (II) SnO қосылысы үлкен р-типті тасымалдаушы қозғалғыштығы бар өткізгіштігі жақсы материал болып саналады. Бұл жұмыста SnO жұқа қабыршағы термиялық булану әдісімен полиэтилентерефталат (ПЭТ) субстратына бекітілген. Рентгендік дифракция үлгісі SnO/ПЭТ жұқа қабыршағының аморфты құрылымын анықтады. Алынған SnO жұқа қабыршағының топографиясын (кедір-бұдыр және бөлшектердің өлшемі) зерттеу үшін атомдық күшті микроскоп (АКМ) қолданылды (1-сурет).



Сурет 1 – SnO/ПЭТ жұқа қабыршақтың 2D&3D АКМ кескіні [25]

2D АКМ кескінінен буландырылған қабыршақ түйіршікті морфологиялық құрылымды көрсететіні байқалады. АКМ 3D кескіні SnO жұқа қабыршағының беті бүкіл қабыршақ бетіне біркелкі таралған төбелер мен аңғарлардан топографиялық түрде қалыптасқанын көрсетеді. Суреттерден орташа квадраттық кедір-бұдырлықты (R_q) бағалауға болады, ол 6,387 нм-ге тең. SnO жұқа қабыршақтың орташа бөлшектерінің өлшемі (~ 80 нм) диапазонында екені көрінеді.

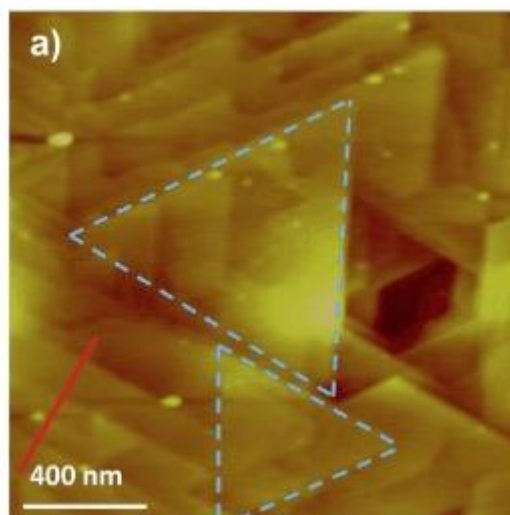
Chowdhury F. өз зерттеуінде ZnO жұқа қабыршақтары термиялық булану арқылы вакуумда ($\sim 10^6$ мбар) алған [26]. Қалыңдығы 50 және 250 нм аралығындағы қабыршақтар бөлме температурасында дайындалды. Қабыршақтардың қалыңдығының оптикалық қасиеттерге әсері басқа тұндыру параметрлерін тұрақты түрде сақтай отырып зерттелді. Қалыңдығы 50 нм қабыршақ үшін 2350 нм толқын ұзындығы фотонның айналасында 88% максималды өткізгіштігін көрсетеді. Максималды өткізгіштік тұрақты емес үлгідегі қабыршақтың қалыңдығының ұлғаюымен төмендеді. Қабыршақтардың

оптикалық өткізгіштігі, шағылысу және қалыңдығы компьютерленген итерация процесін пайдалана отырып, қабыршақтардың жұту коэффициенті мен жолақ саңылауының энергиясын есептеу үшін пайдаланылды. Оптикалық ауысудың табиғаты 3,56 эВ және 3,7 эВ аралығындағы орташа жолақ саңылауларының энергиясымен тікелей рұқсат етілген. Жолақ саңылауының энергиясы қабыршақ қалыңдығының ұлғаюымен төмендеу тенденциясына ие. Өткізгіштіктің көлемі мен сипаты және материалдың оңтайландырылған диапазоны оны фотоэлектрлік қолданбалар үшін пайдалануды қамтамасыз етеді. Алайда түзілетін жұқа қабыршақтардың сапасы төсеніштің тазалығына сонымен қатар вакуумдық камерадағы жұмыс ортасына тікелей тәуелді болады [26, б.7824].

Термиялық булану әдісінің кемшілігі буланатын материал әсерінен түзілетін қабыршақтың ластануы, жұқа қабыршақтың біртекті тұндыру мүмкіндігінің күрделілігі болып табылады.

Молекулалық-сәулелік эпитаксия әдісінің негізгі жұмыс істеу принципі молекулалық көздегі босап шыққан заттың кристаллды төсенішке қондырылуымен байланысты [27]. Бұл әдіспен жұқа қабыршақтық құрылымды алу процесі өте жоғарғы деңгейдегі вакуумдық ортада жүреді. Эпитаксия құбылысы жүру үшін, беттік тазалығы атомдық деңгейде болатын төсеніш керек. Молекула және атомды түзетін көз, сапасы жоғары және ыстыққа төзімді болып келетін тигльден құралады. Тигль өз кезегінде қыздыру элементінен және температураны бақылап отыратын термопарадан тұрады. Зерттелетін молекула немесе атом камераға газ немесе бу түрінде енгізіледі.

Не L. Және басқалары V–VI құрамды жартылай өткізгіштердің жұқа қабыршақтары (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 және Sb_2Te_3) үш өлшемді топологиялық изоляторлар (ТИ) ретінде синтездеген [28]. Бұл материалдар көптеген жылдар бойы термоэлектрлік материалдар ретінде пайдаланылғанымен, топологиялық бет күйлерін болашақ зерттеулер мен қолдану үшін өте аз мөлшерде зерттелген. ТИ материалдарына қол жеткізу үшін молекулярлық сәулелік эпитаксия (МСЭ) әдісі пайдаланылған. Себебі, МСЭ әдісінің көмегімен қабыршақты өсіру кванттық шұңқырлар мен суперторлар сияқты гетероқұрылымдарды жасауға мүмкіндік берді. Осылайша, ол кәдімгі жартылай өткізгіш гетероқұрылымдарға ұқсас, бірақ ТИ-ның жаңа қасиеттерімен қосымша зерттеулер мен қолданбаларға мүмкіндік береді. МСЭ тұндыру процесіне әдетте термодинамика және беттік кинетика әсер етеді. Бұл сонымен қатар субстрат температурасына және компоненттердің ағынының қатынасына байланысты. Өсуден кейін АҚМ суреті беттің морфологиясын көрсетеді. Тұтастай алғанда, қабыршақтардың морфологиясы (001) жазықтығындағы алтыбұрышты кристалдық құрылымды көрсететін 2-суретте көрсетілгендей үшбұрыш тәрізді террасалар мен қадамдарды көрсетеді.



Сурет 2 – Si(111) бойынша 30-QL Bi_2Se_3 жұқа қабықтың беткі морфологиясы [28, б.54]

Әрбір қадамның биіктігі ~ 1 нм, бір QL (Quettaliter) қалыңдығына сәйкес. Әртүрлі субстраттардағы өсудің айырмашылығы беткі морфология тұрғысынан, атап айтқанда, террасалардың өлшемі мен іргелес қабаттар арасындағы ені бойынша өте нәзік. Әрбір жеке террасалардың жалпы өлшемі 100 нм-ден 1 мкм-ге дейін ауытқиды, көрші қабаттар арасындағы ені 10 нм-ден 100 нм-ге дейін. Практикалық пайдалану үшін террасалар мүмкіндігінше үлкен болуы керек. Әрине, бұл сандар өсу температурасы мен жылдамдығына да байланысты. Қазіргі уақытта әртүрлі субстраттардағы өсуді сандық бағалау қиын болса да, өсудің Ван-дер-Ваальс сипатына қарамастан, торға сәйкес келетін субстраттар беттік морфологияны жақсырақ беретінін атап өткен жөн. Бұл нәтиже тордың сәйкессіздігінен туындаған штамм әлі де белгілі бір дәрежеде қабыршақ сапасына әсер ететінін көрсетеді. Басқаша айтқанда, Ван дер Ваальс эпитаксиясының өсуі тор-сәйкестік жағдайын босаңсытқанымен, ол әлі де қабыршақ құрылымы мен жалпы сапасына әсер етеді.

[29] жұмыста NdFeAsO эпитаксиалды қабыршақтары GaAs субстраттарында молекулалық сәулелік эпитаксия арқылы өсірілген. Барлық элементтер, соның ішінде оттегі, Кнудсен жасушалары арқылы қатты денелік көздерден жеткізілді. Оңтайлы өсу жағдайында дайындалған қабыршақтың рентгендік дифракциялық үлгісі қоспа фазаларын көрсетпеді. Тек (00l) шыңдар байқалды, бұл NdFeAsO субстратқа перпендикуляр c-осімен өсірілгенін көрсетеді. Оңтайлы өсу жағдайларының терезесі өте тар болды, бірақ NdFeAsO фазасы өте жақсы қайталану мүмкіндігімен өсірілді. Ешқандай байқалатын екінші фазаның жоқтығына қарамастан, температураның төмендеуімен кедергі өсті.

Осылайша, молекулалық эпитаксия әдісі біртекті жұқа қабыршақ түзуде қолданатын жоғарғы технологиялық әдіс болып табылады. Бірақ қолданылатын құрылғылардың бағасының жоғары болуына байланысты бұл әдісті қолдану тиімсіз болып табылады.

Иондық-плазмалық шашырау әдісінде нысана бетіндегі атомдар мен молекулалар иондалған газ бөліктерінің әсерінен босап шығып, олардың төсеніш бетінде конденсациялануы болады [30]. Иондалу құбылысы деп газдың нейтралды бөлшектерінің оң зарядталған иондарға айналуын айтады. Иондалған бөлшектердің нысана бетімен әсерлесу деңгейі олардың энергиясына байланысты болады. Иондық-плазмалық шашырату үрдісіндегі ең негізгі параметр болып шашырату коэффициенті саналады. Ол коэффициент зарядталған бөлшектердің әсерінен кристаллдық тордан бөлініп шығатын атомдардың мөлшерін білдіреді. Оң зарядталған газ бөлшектерінің кинетикалық энергиясы көбейген сайын шашырату коэффициентінің мәні де арта түседі. 10 кэВ болғанда, қанығу мәніне жетеді.

[31] жұмыста Ag атмосферасында жоғары жиілікті ион-плазмалық шашырау арқылы дайындалған $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ жұқа қабыршақтарының фотолюминесценция және фотоқоздыру спектрлері зерттелді. Фотолюминесценция спектрлері Alentsev—Fock әдісімен соңғы құрамдас бөліктерге бөлінді. Максимумдары 2,95 және 3,14 эВ болатын екі күшті жолақ және 3,90 және 4,25 эВ максимумдары бар екі әлсіз жолақтардың табиғаты талқыланды. Екі күшті жолақ оттегі мен галлий бос орындарының өзара әрекеттесуінен туындайтын ассоциацияға жатқызылды. 3,14-эВ жолағы үшін демпферлік уақыт тұрақтысы 10^5 мкс; 2,95 эВ жолағы үшін 114 мкс болатыны анықталды. Бұл жолақтар үшін ыдырау уақытының тұрақтыларының ұқсастығы олардың ортақ ассоциацияға қатынасын растады.

Көміртегі нитридті қабыршақтарын дайындау үшін аргон-азот атмосферасында графит нысанасын Si(100), Mo, KBr және шыны субстраттарына реактивті ионды-плазмалық шашырату арқылы қабыршақты тұндыру бойынша зерттеулер жүргізілді [32]. Қабыршақты тұндыру жылдамдығы 0,5 және 1,3 мкм сәт^{-1} аралығында өзгерді. Қабыршақтың микроқаттылығы мен серпімділік модулі сәйкесінше 6,2-ден 21,0 ГПа және 77-ден 203 ГПа-ға дейін өзгерді.

[33] мақалада ионды-плазмалық шашырату әдісімен полимерлі қабыршақтардың астарларына металды құрамдас жабындарды тұндыру арқылы алынған композициялық материалдардың принципі мен мысалдары келтірілген. Синергетикалық әсер – бұл полимерлік негіздің құрылымдық қасиеттері мен металл шөгінділерінің беткі қасиеттері бар материалдарды алу. Полиэтилентерефталат қабыршақтарына әртүрлі қалыңдықтағы TiN жабындарын шашырату технологиясы талқыланады.

Иондық-плазмалық шашырау әдісінің артықшылығы, жүріп жатқан процесті бақылауда ұстауға болады сонымен қатар, төсеніш пен қабыршақ арасындағы адгезия көрсеткіші жоғары. Бұл процесте жұмыстық газ ретінде инертті газ болып табылатын аргонды көп жағдайда пайдаланады. Иондардың көзі ретінде, өздігінен болмайтын разряд плазмасы қолданылады.

Катодтық шашырау процесінде анод катодтан белгілі бір қашықтыққа орналастырылады. Нысана катодта орналасқан, анодқа төсеніш орналастырылған. Вакуумдық камерада аргонның әсерінен катодтан бөлініп шыққан бөлшектер төсеніш бетіне қабыршақ түзеді [34].

Катодты шашырату [35, 36] жұқа қабыршақ технологиясында булануға қарағанда жиі қолданылады. Мұның себептері келесідей:

- қатты нысанадан жоғары балқу материалы немесе жоғары жиілікті генераторы/көзі бар диэлектриктер шашыратылуы мүмкін;
- шашырату - нысана салыстырмалы түрде суық болып қалатын баллистикалық процесс. Бөлшектердің бөлінетін ағынының құрамы бүрку нысанасының стехиометриясына сәйкес келеді;
- реактивті газбен немесе газдар қоспасымен шашырату элементар мақсаттық материалдан анықталған стехиометриясы бар химиялық қосылыстардың қабыршақтарын түзеді;
- шашырату процесін бүйірлік біртектілігі өте жоғары үлкен аумақтарды тұндыру үшін қолдануға болады;
- иондық шашырату арқылы астарларды жабу алдында тазалауға болады және шашыраған қабыршақтың қасиеттеріне әсер етуі мүмкін, мысалы адгезия, беріктік, құрылым және т.б.

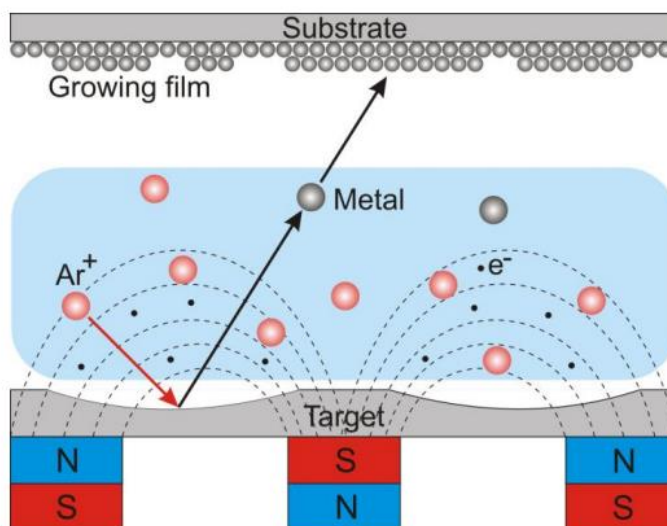
Бұл технологияда тиімді шашырау жылдамдығына ие болу үшін плазмалық газ ретінде аргон газын пайдаланады. Оның атомдық массасы, бейтараптығы (толық валентті қабық), сондай-ақ құны өте қолайлы.

Дегенмен, бұл әдістің кемшіліктері келесідей: төмен вакуумға байланысты қабыршақтың өсу жылдамдығы төмен, қабыршақта газ молекулаларының қалдығының болуы, үрдісті бақылаудың қиындығы, сондай-ақ субстрат жоғары жылу өткізгіштікке ие болуы керек.

Магнетрондық шашырау. Магнетрон дегеніміз тұрақты немесе айнымалы тоқта жұмыс істейтін, диодтық плазма құрылғысындағы катод [37]. Магнетронда Лоренц күшінің әсерінен болатын магниттік өрістің электрондарға әсер етуі қолданылады. Магнит өрісіндегі электрондардың бастапқы жылдамдығына әсер ететін күш, тік бұрышпен әсер ететін болғандықтан, электрон магнит өрісінің сызықтарының маңайында спираль бойымен қозғалады, яғни электронның жүрген жолы артады. Егер электрон плазмада қозғалатын болса, жұмыстық газдың атомдарымен соқтығысып, атомдардың иондануы болады [38]. Магнетронда электрондардың магнит өрісіне де, электр өрісіне де әсер беруі қолданылады. Егер бұл өрістер бір-біріне тік бұрышпен орналасқан болса, электрон бұл өрістерге тік бұрышта орналасқан бағытта қозғалады. Бұл құбылыстың әсерінен өткізгіште кернеудің түсуі болады және магниттік өрістің үлкен мәнінде ток жүреді [39]. Магнетронда электрондардың жүрген жолы тұйықталған тұзақ пішінінде тұйықталып қалады. Тұйықталған жолдың әсерінен электрондар қозғалу жолының бойымен бірнеше рет айналып өтеді. Осының әсерінен плазманың иондалушы электрондарға энергияның берілу деңгейі жоғары мәнге ие болады. Сол себепті, разрядтау кернеуінің мәні төмендейді, тоқтың мәні үлкейеді және тоқтың ұлғаюына байланысты, кернеудің аздап ұлғаюы болады.

Катод бетінен ұшып шыққан екіншілік электронның шын мәнінде жүрген жолы өте күрделі болып келеді. Электрон магнит өрісінің сызықтары маңайында спираль бойымен қозғалады. Электрон плазмада болғандықтан, басқа

бөлшектермен соқтығысуы көп болады. Таза электр өрісіндегі қозғалысқа қарағанда, электрондардың басқа электрондармен тиімді соқтығысуы жоғары болады. Жұмыстық газдың атомдарының иондалуының тиімділігінің жоғарылауы, тұндыру кезіндегі разрядтың жарқырауының мәнін бір қалыпты ұстап тұруға септігін тигізеді. Қабыршақтардың түзілуінің төменгі қысымда жүруі, алынатын жұқа қабыршақтық құрылымға жақсы әсерін тигізеді. Магнетронды шашыратудың жеңілдетілген схемасы төмендегі 3-суретте келтірілген [40].



Сурет 3 – Магнетронды шашырату схемасы [40, б.64]

Аргонды шашырату нәтижесінде нысанадан шығарылатын электрондар нысананың жанындағы магниттік «тұзаққа» ұсталады және соқтығыстардың салдарынан бейтарап аргон атомдарын иондайды. Жұмыстық газдың зарядталған иондары нысанаға қарай тез қозғала бастайды және импульс беру арқылы шашыраған материалдың атомдарын қозғалтады. Металл атомдары магнит өрісі арқылы қозғалып, нысананың алдында орналасқан субстратқа орналасады. Нысанаға жақын электрондардың жоғары концентрациясы жұмыстық газдың иондану ықтималдығының жоғары болуына әкеледі. Плазманың жоғары иондануы төмен қысымда және жоғары разрядтық токтың мәнінде жұмыс істеуге мүмкіндік береді, нәтижесінде қабыршақтың тұндыру жылдамдығы айтарлықтай артады. Сондай-ақ, магнетронды шашыратудың жоғары сапалы ақаусыз қабыршақтарды дайындау, жоғары тұндыру жылдамдығы [41, 42], элементтік құрамы мен өсіп келе жатқан қабыршақ құрылымын оңай бақылау [43] сияқты артықшылықтарына байланысты ол кеңінен қолданылады.

Нео С.Н. және басқалары титан диоксиді (TiO_2) жұқа қабыршақты магнетронды шашырату арқылы Si(100) және микро жабын шыны субстраттарында сәтті өсірді. Жоғары бағдарланған, жарықтарсыз, стехиометриялық поликристалды рутилді TiO_2 қабыршағы 1000°C

температурада 1 сағат бойы шашыратудан кейін алынды. Жабынның УК-көрінетін максималды өткізгіштігі және қаттылығы сәйкесінше 90% және 1700 НК_{0,025}-тен жоғары болды. Бәсеңдету температурасы, радиожиілік қуатының шамасы және қосылған О₂ мөлшері сияқты тұндыру параметрлері мен әртүрлі байланыс бұрыштары мен кристалдардың өсу бағыттары байқалды. Бұл өзгерістер кристалдық құрылымның өзгеруін көрсететін, анатазадан рутилдік фазаларға өтуіне байланысты болды. TiO₂ жұқа қабыршағының өсуі үшін ең оңтайлы тұндыру шарты: радиожиілік қуаты 80 Вт, күйдіру температурасы 1000°C, тұндыру уақыты 1 сағ болып анықталды [44].

Радиожиілік магнетронды шашырату әдісімен дайындалған индий қалайы оксидінің (ИҚО) жұқа қабыршақтарын төмен температурада әзірленді [45]. Бұл қабыршақты дайындау кезінде шашыратқыш газ қоспасына сутегі енгізуді қамтыды. ИҚО қабыршақтарының беткі морфологиясы газ қоспасында қолданылатын сутегі парциалды қысымдарына сезімтал болды. 300×300 нм аумақта орташа квадраттық кедір-бұдырлығы 1,13 нм болатын ИҚО қабыршақтары 7,0×10⁻⁶ торр сутегі парциалды қысымында алынды. Шашырату процестерінде сутегі газының болуы да ИҚО қабыршақтарындағы заряд тасымалдаушылардың санын көбейтетінін көрсетті. Оңтайлы тұндыру жағдайларында меншікті кедергісі 4,66×10⁻⁴ Ом*см және көрінетін спектр диапазонында 86%-дан астам оптикалық өткізгіштігі бар ИҚО жұқа қабыршақтарына қол жеткізілді. Осы әдіспен жасалған ИҚО қабыршақтарын дайындау кезінде төсенішті қыздыруды немесе тұндырудан кейінгі кез келген қосымша күйдіру өңдеуді қажет етпейді [45, б.257].

Магнетронның шашырауын қосымша оңай өзгертуге болатынын атап өту маңызды, мысалы [46]:

- 1) иондану дәрежесін жоғарылату (қуыс катод, қосымша радиожиілік көзі);
- 2) кернеу толқынының пішінін өзгерту (тұрақты ток, айнымалы ток, радиожиілік, тұрақты импульстік);
- 3) реактивті газды разрядқа енгізу;
- 4) магнит өрісінің модификациясы (кәдімгі немесе теңгерілмеген магнетрон, қос магнетронның айна немесе жабық магнит өрісінің конфигурациясы);
- 5) ECR немесе CVD сияқты басқа тұндыру әдістерімен бірге шашырау.

Жоғарғы жиіліктік магнетронды шашырау. Диэлектриктерге жататын материалдардың шашырауы, нысананың жоғары жиілікте шашырауының көмегімен жүреді. Жоғары жиіліктік шашырау принципі келесі жағдайлармен түсіндіріледі. Электродтарға жалғанған кернеу жиілігінің мәні артқан кезде, газ қысымы төмендей бастайды. Бұл жағдайда разряд заряд тасымалдаушылармен толығы бастайды. Жоғарғы жиіліктік өрісте қозғалатын электрондар газ бөлшектерінің иондалуына қажетті болатын энергияға ие бола алады [47]. Бір электрод екіншісіне қарағанда үлкен болатын жүйеде, әрбір электрод арқылы өтетін толық токтың мәні бірдей болады. Сол себепті, ауданы үлкен болатын электродтағы ток тығыздығының мәні аз болады, сондықтан, плазмада жоғалған электрондардың саны үлкен электродтарда кішірек болады. Ауданы аз болатын

электродтарда, тоқ тығыздығының үлкен болуына байланысты, потенциалдың да мәні үлкен болады. Нәтижесінде, үлкен электродтардың сыйымдылықтық кедергісі тез азаяды. Егер конденсатордың орнына диэлектрик қоятын болсақ, плазма мен ауданы аз электрод арасында кернеудің жоғарғы мәні пайда болады. Егер диэлектриктің сыртынан дәл осы ауданы аз болатын электродпен жапсақ, иондық соққылауға қажетті орын пайда болады, яғни, диэлектрик бетінің шашырауы болады [48]. Сонымен жоғарыжиіліктік шашыраудың вакуумдық әдісі металлдық жабындарды ғана емес, сонымен қатар, жартылайөткізгішті және диэлектриктік қабыршақтарды да жағуға мүмкіндік береді.

Реактивті магнетронды шашырату. Бұл процестің жұмыс істеуі келесі жағдаймен түсіндіріледі. Металлдық катодтан босап шыққан атомдар үлгінің бетінде жұмыстық газдың молекуласымен бірігеді. Нақтырақ айтқанда, қабыршақтың түзілу процесі газдық фазада емес, үлгінің беткі қабатында өтеді. Бұл жағдай өз кезегінде келесі мәселелерге алып келеді: металлдық катодтың маңайында тұндырылған қабыршақты құрайтын орта пайда болады. Егер, қабыршық бетіндегі металлмен әсерлесуге қатысатын реактивті газдың мөлшері жеткілікті болса, катод беті де әсер бере бастайды. Егер реактивті газ мөлшерінің мәні критикалық деңгейге дейін жетсе, онда бүкіл реактивті газ тұндырылатын қабыршаққа қосылатын болады. Бұл нүктедегі қабыршақ реактивті газға қанығып, өзінің ең соңғы құрамына жетеді. Дегенмен де, критикалық мәнде қабыршақ толығымен қанығады, және камераға қосымша енгізілген реактивті газдың мәні магнетрон катодының қанығуына жұмсалады. Яғни, шығуы төмен болатын, катодты металлдық режимнен реактивті химиялық бірігу режиміне ауыстырады. Бұл жағдай, шашырау жылдамдығының тез азаюына әкеледі. Сөйтіп, тұндырылған қабыршақтардың реактивті компоненттерді генерациялау қабілетінің тез азаюы болады [49].

Реактивті газ мөлшерін азайтқанмен де, критикалық мәнден сәл төмен болатын қысымда металлдық режимнің бірден қалпына келуіне әкелмейді. Себебі катод, әлі әсер беретін күйде тұр және шығуы әлі де болсын төмен болады. Металлдық режимге оралу үшін, айтарлықтай төмен ағынға әкелу керек.

Реактивті шашырату әдісінің ең бір артықшылығы, көптеген оксидтік бірігулер тез және жеңіл дайындалатын нысаналардың көмегімен түзіле алады. Бұл материалдардың тұндыру жылдамдығы жоғары бола алады, ал қоспалау процесі өте қарапайым болады, егер бірнеше магнетрон пайдаланса [50].

Реактивті магнетрондық шашырату әдісінің артықшылықтары. Соңғы уақытта реактивті магнетронды шашырату әдіс арқылы алынған, титан окиді және титан нитридi негiзiндегi жұқа қабыршақтар мен жабындарды алуға кеңiне көңiл бөлiнуде. Бұл әдiсте түзiлетiн қабыршақтың құрамын өзгерту үшiн, шашыраушы нысана материалымен байланысқа түсе алатын, химиялық белсендi газдың қолдануы қарастырылады. Берiлген құраммен қабыршақ жасау үшiн реактивтi газ молекулаларының химиялық белсендiлiгiн жоғарылату эффектiсi қолданылады, яғни, түзiлетiн қабыршақтың құрамының белсендiлiгiн жоғарылату эффектiсi пайдаланылады [51]. Түзiлетiн қабыршақтың құрамын

реактивті газды ауыстыру арқылы немесе парциалды қысымын өзгертіп отыру арқылы реттеуге болады.

Шашырау процесі кезінде, нысананың атомға бірігуі жүреді. Нысана бетіндегі химиялық байланыстың түзілуі, шашырау жылдамдығы үлкен болғанда жүрмейді, себебі, нысана материалы бірігулер түзілмей тұрып шашырап кетеді.

Шашыраған материалдың нысанаға қарай ауысу процесі кезіндегі химиялық байланыстың түзілу ықтималдылығы, шашыраған материалдың ағын тығыздығына және реактивті газ молекулаларының тығыздығының аз болуына байланысты айтарлықтай аз болады. Көп жағдайда, химиялық реакциялар конденсация бетінде жүре береді [52].

Мыс, күміс және алтын нысандары шашырату процесінде асыл метал атомдарының реактивтілігін салыстыру үшін әртүрлі реактивті газ қоспаларында (Ar-N_2 , Ar-O_2 және Ar-CH_4) дайындалды. Металдың әрбір түрі үшін қабыршақтың өсу жылдамдығының эволюциясы және реактивті газдың парциалды қысымының реактивті газ ағынының жылдамдығына қарсы өзгеруі зерттелді. Тұндырылған қабыршақтардың құрылымы рентгендік дифракциямен сипатталды. Қаптамалардың электрлік кедергісі бөлме температурасында анықталды. Оксидтер мен нитридтер қабықшаларының оптикалық жолақ аралығы УК-көрінетін аймақтағы өзгеру өлшемдері арқылы анықталды. Мыс нысанасының реактивті шашырауы Cu_3N , Cu_2O , Cu_4O_3 немесе CuO қабықшаларының синтезіне әкеледі. Ешқандай мыс карбиді қабыршақтары түнбады. Метан ағынының жылдамдығына байланысты Cu/C қабыршақтары нанокөмірдік жабындар (nc-Cu/a-C:H) немесе аморфты болды. Күміс оксиді (Ag_2O) қабықшақтары күміс нысанасын Ar-O_2 қоспаларында реактивті шашырату арқылы түзілді. Екінші жағынан, реактивті шашырату әдісі күміс нитридін мен алтын оксиді қабыршақтарын синтездеуге мүмкіндік береді [53].

1.3 Жабындардың түзілу механизмі

Жұқажабынды құрылымдардың қасиеті көлемді материалдардың түзілуіне қарағанда айтарлықтай ерекшеленеді. Сонымен қатар жабындардың алыну технологиясына қатысты олардың құрамы да айтарлықтай өзгереді.

Төсеніш бетіндегі жұқа жабынның түзілуі біртұтас жабынды түзбес бұрын келесі сатыдан өтеді [54]:

- жабынның бетінде атомдардың адсорбирленуі;
- аз мөлшердегі құрылым мен кластердің түзілуі;
- сыни өлшемдегі түзілімнің қалыптасуы;
- үлкен түзілімдердің коалесценциясы мен жабын құрылымында аралықтары бар кластерлердің түзілуі;
- жабындардағы аралықтардың біртұтас жабынға толтырылуы;

Тұндырылатын материал атомдарының конденсациясы газ күйінен қатты фазаға ауысатын фазалық ауысу болып табылады және олардың төсеніш бетіндегі атомдармен байланысына қатысты болады. Төсеніш бетімен соқтығысқан атомдар сол төсеніш бетіне қарай беткі қабаттың атомдарының

квадрупольдік және дипольдік моменттері арқылы тартыла бастайды, сол себептен атом тұндырылатын бетке қарағанда қалыпты компоненттік жылдамдығы өзгеріп, адсорбирленген күйге өтеді.

Адсорбирленген атомдар мен беттік атомдар арасында термиялық тепе-теңдік орнауына шамалы уақыт керек болады. Атомның кинетикалық энергиясы бар жылулық энергиясы атомдарға потенциалдық шұңқырларды секіре өтіп қозғалуына мүмкіндік береді.

Адсорбирленген атомның шектелген уақыт аралығында басқа атомдармен байланысады. Бұндай байланыстар тұрақты кластердің түзілуіне немесе беттің құрамдық бөлігіне айналып химиялық адсорбцияға әкеледі. Егер атом төсеніш бетінде кластерге түзілмеген немесе адсорбирленбеген жағдайдағы беттен буланып ұшып кетуі десорбция құбылысына айналады.

Біртұтас жабын төсеніш бетіндегі атомдардың тұндырылу жылдамдығы өте үлкен болған жағдайда жүзеге асады. Атомдар төсеніш бетіндегі атомдармен араласа отырып, өте берік болатын жабын түзуі мүмкін, бұл жағдайда атомдардың десорбция құбылысына ұшырауы аз мөлшерде болады. Жабын бетінде түзілген өскіндер барлық үш өлшемде өсе бастайды, бірақ келетін атомдардың беттік диффузиясына байланысты перпендикуляр бетте өсетін жабын басқа бағытта өсетін жағдайға қарағанда баяу жүреді.

Екі өскін қосылған кезде бастапқы екеуінің ауданымен салыстырғанда аз болатын және қалыңдығы үлкен болатын бір аралша (островок) түзіледі, сонымен қатар кристаллографиялық формасының тегістелуі мен дөңгелектенуі қатар жүреді [55].

Беттік энергияның азаюы, коалесценция процесінің қозғаушы күші болып табылады. Кристалдың бағыты беттік энергияға әсер етпеген жағдайда, өскіндердің біріккен кездегі ауданы минимумға қарай ұмтылады. Коалесценция кезіндегі беттік энергияның азаюы, шектік жазықтықтардың түзіліп, жақсы дамыған кристаллографиялық қырлары бар кластерлердің түзілуіне әкеледі. Аралдар біріккен кезде, бастапқы ауданға қарағанда оның шеті тегістеледі, домаланады және азаяды. Аралдар тартылып, сонымен қатар бұл құрылымда конденсирленген материал дұрыс емес формасы бар жіңішке каналдармен бөлінген біртұтас торлық құрылым түзуге ұмтылады [56].

Түзілген каналдарда екіншілік өскіндердің түзілуі болады, бұл жағдайда кемтігі бар каналдар түзіледі, бірақ өскіндердің келесі беттік өсуі болғанда барлық кемтіктер толтырылып, біртұтас жұқа жабын түзіледі.

Жабынның өсуі, әсіресе коалесценция кезінде, аралдардың өсу бағытының айтарлықтай өзгеруі байқалады. Сонымен қатар екінші реттік кристаллдану процесі жүреді, сондықтан да дайын жабындағы түйіршіктердің өлшемі енді түзіліп жатқан кездегі бастапқы түйіршіктерге қарағанда үлкен болады. Айтарлықтай екінші реттік кристаллдану процесі тіпті төсеніш бөлме температурасында тұрса да жүре береді және бұл жағдайда әрбір түйіршікке бастапқы өскіннің жүзден аса түйіршіктері біріге береді. Осылайша, дайын жабындағы түйіршіктердің өлшемін анықтайтын фактор, өскіндердің бастапқы концентрациясы емес, екінші реттік кристаллдану болып табылады.

[57, 58] әдебиеттердің авторларының пайымдауы бойынша, жұқа жабынның алғашқы түзілуі кезіндегі түзілген аралдардың өлшемдері кішкентай болғандықтан, олардың құрылымы монокристалдық болып келеді. Бірақ уақыт өте келе, аралдардың өсуі мен бірігуі кезінде жабындарда түйіршіктердің шекарасы немесе кристалдық тордың ақауы пайда болады. Сонымен қатар бұл процесс аралдар түзіліп, біртұтас кристаллитке айналғанға дейін жүреді, тіпті, бастапқы өскіндердің өсу бағыты әртүрлі болса да жалғаса береді. Сол себепті поликристалды жабындарда екінші реттік кристаллдану процесі үздіксіз жүреді және нәтижесінде бастапқы өскіндер санына қарағанда бірлік ауданға келетін түйіршіктер саны әлдеқайда аз болады. Тіпті жабын монокристаллды және эпитаксиалды тегістелген болса да, аралдардың өсуі кезінде жабынға ақаулар енгізеді. Ақауларды зерттеу жұмыстары [55-59] жұқа жабындардың құрылымын электрондық микроскоппен зерттей бастағанда мүмкін бола бастады, көрсетілген әдебиеттер жабындардағы ақауларды бақылауға бағытталған жұмыстар берілген. Көп жағдайда ақаулар жақсы байқалатындықтан поликристалды емес, монокристалды жабындар зерттеледі.

Жабындарды дайындаудың қарапайым механикалық технологиясынан бастап, күрделендірілген вакуумдық технологияға дейін түрлері бар. Ол күрделі технологияда жабын құрылымын өзгерту жүргізіледі, тіпті атомнан кейін атом орналасатын процесс жүреді.

Қабыршақтардың жоғарғы технологиялық вакуумдік шашырау әдісімен түзілуі, жұқа құрылымды жабындардың қасиеті мен құрылымы, түзілуі арасындағы маңызды іргелі заңдылықтардың қалыптасуына әкеледі. Жабындардың қасиетіне, осы жабындардың түзілу процесі кезіндегі факторлар айтарлықтай әсер етеді.

Төсеніш бетіндегі жұқа жабындардың түзілуі, келесіде көрсетілген кезеңдерден тұрады [60]:

- төсеніш бетіндегі атомдарды адсорбирлеу;
- өскіндердің және кластерлердің пайда болуы;
- критикалық өлшемдегі жабындардың түзілуі;
- қабыршақ құрамындағы бос қабаттары бар үлкен өскіндер мен кластердің пайда болуы;
- бос қабаттардың бірыңғай жұқа жабынмен толтырылуы.

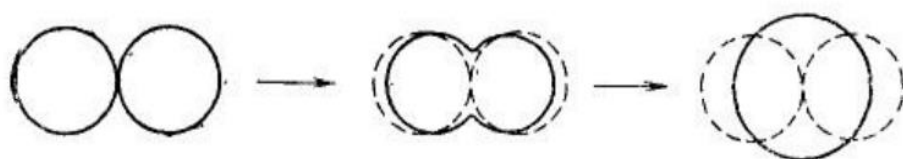
Тұндырылатын материалдағы атомдардың конденсациясы газдық күйден қатты фазаға өтетін фазалық ауысу болып табылады және олардың бетпен байланысынан тәуелді болады.

Бетке соғылған атом, беткі қабаттағы атомдардың дипольдік және квадрупольдік әсерден жабынға қарай қозғала бастайды. Осының әсерінен атом өзінің жылдамдығын азайта бастайды да адсорбирленген күйге ауысады. Адсорбирленген атомдар мен бет арасында тепе-теңдік күй орналасуы үшін шамалы уақыт өтеді.

Кинетикалық және жылулық энергияның әсерінен, потенциалдық шұңқырлардан өте отырып, атом беттің бойымен жылжи бастайды.

Тұтас жабын төсеніш бетіне қондырылатын атомдардың жылдамдығы жоғары болған кезде орын алады. Қозғала отырып, атомдар тұрақты болатын өскін (зародыш) түзуі мүмкін. Төсеніш бетінде пайда болған өскін барлық бағытқа қарай қалыңдай бастайды. Осы төсеніш бетіне перпендикуляр болатын бағытқа қарай қалыңдауы, басқа бағыттарға қарағанда баяу жүреді. Себебі, қозғалып келген атомдар беттік диффузия құбылысына ұшырайды [61].

Төмендегі 4-суретте екі көрші өскін арасындағы коалесценция процесі берілген. Екі өскіннің бірігуінен кішкентай аймақтар пайда бола бастайды. Сонымен қатар оның төсенішке тиіп тұрған бөлігі кішірейіп, қалыңдығы үлкейіп, формасы жазылып домаланған пішінге келе бастайды [62].

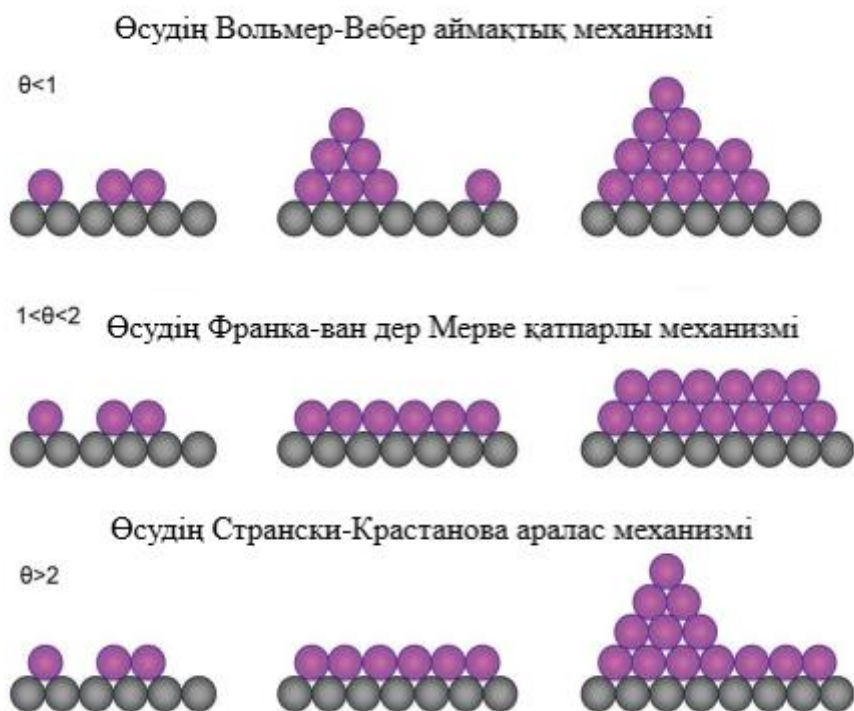


Сурет 4 – Коалесценция кезіндегі өскіндердің пішіндерінің өзгеруі [62, б.157]

Коалесценция процесінен кейін беттік энергияның мәні азая бастайды. Түзілген аймақшалар созылып, бұрыс пішінді, жіңішке, ұзын каналдармен бөлінген үздіксіз торлық құрылым түзе бастайды. Түзілген каналдың ішінде екінші реттік өскіннің түзілуі болады. Ол өз кезегінде, шұңқырлары бар каналдардың түзіліп, одан кейін тағы өскіннің пайда болу процестері жалғасып, солайша барлық шұңқырлар бітеліп, біртекті жұқа қабыршақ түзіледі. Жабындардың төсеніште түзілу процесін үш түрге бөліп қарауға болады [63].

- Өсудің Вольмер-Вебер аймақтық механизмі;
- Франк-ван-дер-Мерве қатпарлы механизмі;
- Странски-Крастанованың аралас механизмі.

Өсудің Вольмер-вебер аймақтық механизмі. Жабынның өсуі, екіөлшемді және үшөлшемді өскіндердің түзілуі арқылы жүреді, осындай алгоритммен төсеніш бетінде біртұтас жабын түзеді. Өсудің бұндай механизмі адсорбирленген атомдардың адсорбирленген атомдармен байланысы кезінде жүзеге асады және өсу процесінің ең басында көп қабатты конгломерат ретінде беткі қабатқа орналасады (5-сурет) [64].



Сурет 5 – Қабыршақтың өсу механизмдері [64, б.62]

Франк-ван-дер-Мерве қатпарлы механизмі.

Жабынның келесі қабатының өсуі, алдыңғы қабат толық түзіліп болған соң ғана жүреді. Өсу механизмінің бұл түрі төсеніш мен адатомдар арасында жүзеге асады [65].

Странски-Крастанованың аралас механизмі. Төсеніштің беті толығымен бір қабатпен жабылады, одан кейін жабынның үшөлшемді аймақтың өсуі болады. Механизмде жүретін бұл процеске төсеніш параметрлері мен жабынның кристалдық торларының бір-бірімен сәйкессіздігі әсер етеді [66].

Коалесценция кезіндегі жабынның өсу процесі кезінде аймақтардың өсу бағыты өзгере бастайды. Поликристаллды қатпарлардың өсу механизмі эпитаксиалды қатпарлардың өсу механизміне ұқсас болып келеді. Тек аймақшалар өсу кезінде, таралудың кездейсоқ заңдылығына бағына отырып, кез-келген бағытқа қарай өсе береді. Өсу кезінде рекристалдану құбылыс болатыны байқалды, сондықтан дайын жабындардағы дәндердің өлшемі бастапқы өскіндердер аралығындағы орташа арақашықтықтан көп үлкен болады. Төсеніш бөлме температурасында тұрса да рекристалдану процесі бола береді және бұл кезде, әрбір дәнде жүздеген алғашқы өскіндер бірігеді [67].

[68, 69] әдебиеттерде жабындардың түзілуінің бас кезінде байда болған аймақтардың мөлшері кішкентай болғандықтан, монокристалды құрылымға ие болады деп көрсетілген. Бірақ, аймақтың өсуіне байланысты, қабыршақта дәндердің шекарасы немесе кристалдық тордың ақаулары пайда болады және аймақтардың бірігуі біртұтас кристаллитке айналғанша сақталып тұрады. Бұл құбылыс, тіпті екі алғашқы өскін әр түрлі бағытта өссе де болатын құбылыс. Сол

себепті, поликристаллды жабындарда рекристалдану процесі үздіксіз болады және нәтижесінде аудан бірлігіне келетін дәндер саны алғашқы өскіндер санына қарағанда азаяды. Аймақтардың өсу процесі кезінде, жабындар монокристаллды және эпитаксиалды тегістелсе де, жабындарға ақаулар енгізеді. Металлдық жабынның өсуі кезінде оған енгізілген ақауларды зерттеу жұқа жабындардың құрылымын қарастыру барысында мүмкін бола бастады [70]. Жалпы жағдайда, поликристаллды жабындарға қарағанда, монокристаллды жабындар көбірек зерттеледі, себебі, ондағы ақаулар жақсы анықталады. Бірақ монокристаллды жабындар үшін де, поликристаллды жабындар үшін де ақаулардың түрі, түзілу әдістері бірдей болып келеді.

1.4 Титан оксиді негізінде алынатын қабыршақтар және олардың қасиеттері

Титан және оның оксинитридi биоинертті материалдарға жатады және өздерінің қасиеттеріне байланысты медицинада кеңінен қолданылады. Титан өзінің берiктiлiк қасиетiнiң жоғары, коррозиялық тұрақтылығына, биосәйкестiлiгiне және жеңiлдiгiне байланысты медициналық құралдарды жасауда кеңінен пайдаланылады [71, 72].

Титан оксинитридi негiзiнде дайындалған материалдар медицинаның көптеген салаларында қолданылады, мысалы, сүйек скаффолдтарын жасауда, жүрек қантамыр стенттерін қаптағанда, жеткізудің дәрілік жүйесінде және биосенсорларда [73-75]. Наноскаффолдтар апатит түзілуінің жылдамдығын арттырады, остеоаймақтардың адгезиясын полиферациясын және тіндер дифференциясын жақсартады.

Сол себепті оксинитридті нанотрубкалар тамырлық импланттарда қолдануда және наноқұрылымды титан оксинитридi дәрілік препараттарды тасымалдауда өте маңызды роль атқарады. Имплантты ағзаға ендiрген кезде, ағза оны бөгде дене ретiнде қабылдап, денеден ығыстырып шығаруға тырысады. Сол себепті, биоүйлесiмдi жабындардың медициналық импланттарына ағзаны нашарлатып қана емес, керісінше кей жағдайда тін регенерациясын стимуляциялайды [75, 6.7406]. Бүгiнгi күнде, оксинитридті жабындар негiзiндегi материалдар өздерінің бiрегей қасиетiне байланысты медицинада кең қолданысқа ие болды.

Бүкіл әлемде кең тараған жүрек ауруаларын хирургиясында қолданылатын операциялар, мысалы аорта-коронарлық шунттауда, баллондық ангиопластика, стенттеу кезінде өте қымбатқа түседі. Осындай операциялар жүрек ауруынан қайтыс болатындардың санын азайтуға көмектескенімен, коронарлық артерияны стенттеудің айтарлықтай күрделі факторлары кездеседі, бұл жағдай өз кезегінде стенттерді қолданудың шектелуіне әкеледі. Қапталмаған, яғни жабыны жоқ металл стенттерді қолдану, оларды эндотелиелердің тез қаптап алуына әкеледі, бұл жағдай тромбоздардың азаюына қолайлы жағдай болып саналғанмен, өте қатты жылдамдықпен көбеюі стеноздың қайталануы, яғни рестенозды тудырады [76]. Тромбоз бен рестеноз қантамырлық протездеуде ең негiзгi қиыншылықтар болып табылады. Эндотелиелердің қантамырларда жеткіліксіз немесе шамадан

тыс артық мөлшерде бөлінуінен тромбоз пайда болады, ал бұлшықеттерде артық бөлінуі рестенозға әкеледі. Металл стенттердің осындай кемшіліктерін жою үшін бөлінуге қарсы пайдаланатын дәрілік антипролифераттық жабындармен қаптай бастады. Бірақ, стенттерді эндотелизациялаудың баяулауы, қантамырдың қанмен байланысқан жерінде жараланған аймақтардың пайда болуына әкеледі, бұл жағдай тромбоздың пайда болу мүмкіндігін арттырады [77].

Стентті дәрілік имплантациялау, сонымен қатар, эндотелия клеткаларының миграциясының азаюына, яғни кейінірек пайда болатын тромбозға әкеледі [78]. Осы қиындықтарды азайту үшін қолданылатын идеалды стент эндотелиялық клеткалардың миграциясы мен пролиферациясын реттеп отыру керек, сонымен бір уақытта бұлшық ет клеткаларының пролиферациясын азайтып отыру керек.

Қантамырдың эндоталиалды қабатында жасалған оксинитридті бірнеше физиологиялық функцияны атқарады: тромбоциттердің агрегациясы мен белсенділігін азайтады, вазодилатацияны (қантамырлардың кеңеюін) реттейді және бұлшықеттердің антипролиферациясын реттейді [79].

Титан диоксиді мен титан оксинитридті қабаттарын жасау үшін әртүрлі әдістер қолданылады. Жабын өндірісінің белгілі бір технологиясын қолдана отырып, қажетті құрам мен құрылымдағы жабындарды алуға болады.

[80] шолу CVD арқылы легирленген титан диоксиді қабыршақтарының түзілуіне бағытталған. Ол титан диоксиді қабыршақтарының бірқатар функционалды қолданбаларын сипаттайды және бұл қасиеттерді аниондық және катиондық қоспаларды енгізу арқылы қалай жақсартуға немесе өзгертуге болатынын көрсетеді. Ол негізгі теорияның кейбірін егжей-тегжейлі сипаттайды және легирленген қабыршақ қасиеттерін түсіндіру үшін күйлердің тығыздығы диаграммаларын қалай пайдалануға болатынын қарастырады.

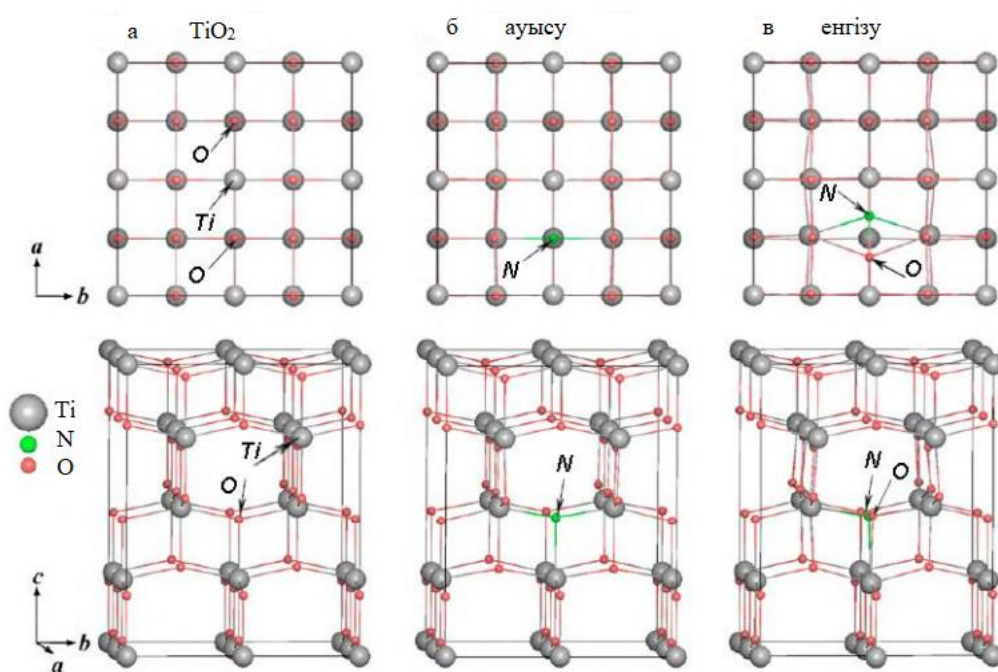
Қазіргі уақытта көптеген легирленген қабыршақтардың қайсысы нақты қолданбалар үшін ең тиімді екенін бағалау қиын, бірақ CVD әдістерін қолданатын қоспаларға арналған қатты ерітінді диапазоны көптеген жүйелер үшін қараланған және олардың көпшілігі оңтайландырылған. Осы зерттеулердің бірқатарынан рутил қоспасына салыстырмалы анатазды білу маңызды [81]. Жалпы алғанда, металдарды титан диоксиді торына алмастыру жеделдетілген электронды саңылаулар рекомбинациясы арқылы фотобелсенділікті төмендетеді, ал анионды қоспалау көрінетін жарық фотокатализаторы ретінде қызмет ететін қабыршақтарды қамтамасыз ете алады. Аниондық қоспаның рөлі өнімділікті арттыру тұрғысынан әлі толық анықталуы керек, дегенмен тәжірибелік және теориялық жұмыстар нәтижесінде өнімділікке ең үлкен әсер ететін қоспамен жасалған оттегі бос орындары екендігі туралы консенсус жасалады [82].

Титан оксидінің құрылымын және қасиетін өзгерту үшін, оған әртүрлі қоспаларды қосады [83-86]. Сол кезде келесіде көрсетілген өзгерістер болады [87]:

- тыйым салынған зонаның ені кішірейеді;
- заряд тасымалдаушылардың таралуы жақсарады;
- молекула бетіндегі адсорбирленген атомдардың мөлшері артады.

Сонымен қатар, анатаздан рутилге қарай фазалық ауысуы болады. Қатты ерітінді түзілген жағдайда, қоспаның иондары анатаздың кристаллдық торына орналасады. Яғни оттегілік бос орынға әсер ете отырып, рутилге қарай ауысуына кедергі келтіреді немесе жағдай жасайды. Көптеген зерттеу жұмыстары анионды қоспалық элементтерді соның ішінде азоттың титан оксидіне әсер етуіне бағытталады. Металдың иондық радиусы оттегі радиусына қарағанда 15%-ға ұлғаятын катиондық металдық қоспалауға қарағанда, азоттың иондық радиусы 5%-ға ғана үлкен болады, яғни азот титан оксидінің кристаллдық торына орналаса алу мүмкіндігі бар [87, б.16].

Теориялық үлгілерге сәйкес, азот атомдары титан оксидінің кристаллдық торына орын ауыстыру немесе енгізу бойынша орналаса алады (6-сурет) [88]. Орын ауыстыру бойынша тордың өзгеруі, оттегі атомын алмастыра отырып азот пен титан арасында байланыс түзеді. Ал енгізу кезінде, азот оттегінің бір немесе бірнеше атомдарымен байланысып, оксидтік, нитридтік және азот нитридін түзуі мүмкін.



а) анатаз; б) ауысу; в) енгізу

Сурет 6 – Титан оксидіне азот атомдарын қосқандағы кристаллдық торының құрылымдық үлгісі [88, б.133]

Азоттың химиялық тұндырылған титан оксиді жабынының кристаллдық торында азоттың орналасуын зерттеуге арналған жұмыстар өте көп, ал реактивті магнетронды шашырату әдісімен алынған титан оксидінде азоттың орналасуын зерттеу жұмыстары көп жүргізілмеген.

CVD легирленген титан диоксиді қабыршақтарын дайындаудың ерекше әмбебап әдісі екенін сансыз әртүрлі формалар арқылы көрсетті. Ол осы саладағы жұмыстың алдыңғы қатарында қалуы әбден мүмкін, әсіресе ол өзін-өзі

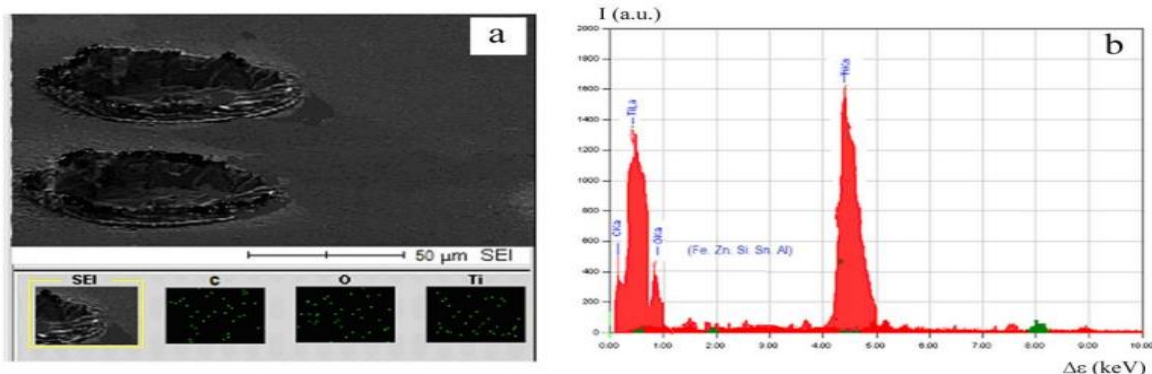
тазартатын беттерге арналған титан диоксиді қабыршақтарын жасау үшін коммерциялық мақсатта қолданылады [89].

Титан (анатаз) және Ag-қоспаланған титан (анатаз) жабындары шыны микроскоптың қабаттарында золь-гельді батыру әдісімен дайындалды. TiO_2 және Ag- TiO_2 түрлерін талдау 100-ден 1000 см^{-1} диапазонында жасалды. Тәндік анатаз TiO_2 шашырау үлгісі жасалды, өткір және қарқынды шыңы 143 см^{-1} шамасында және одан әрі TiO_2 қосылмаған үлгісінде 197, 396, 519 және 639 см^{-1} шыңдары анықталды. Ag-қоспаланған үлгілер үшін азырақ анықталған Раман үлгісі, ең алдымен, үлгілердегі кристалдылықтың төмен деңгейіне байланысты болуы мүмкін - XRD-дегі салыстырмалы түрде әлсіз анатаз шыңдарымен байқалады. Күміс оксидтері үшін Раман үлгілері байқалмады. Бұл, ең алдымен, қабықшалардағы Ag_2O концентрациясының төмен болуына және TiO_2 матрицасымен салыстырғанда Ag_2O -ның нашар шашырау қабілетіне байланысты. Ag қоспасы бар фильмдерде күміс тығыздығы жоғары аралдар көрсетілді. XRD, XPS және XANES талдауы күміс оксидінің Ag_2O болуын анықтады. Бұл түрлер электрондардың көзі ретінде және TiO_2 матрицасына қатысты жоғары электрон тығыздығына байланысты заряд бөлгіш ретінде әрекет етуі мүмкін. Бұл факторлар жабынның жалпы фотобелсенділігін, біріншіден, катализатор бетінде көбірек реактивті түрлер шығаруға қабілетті өткізгіштік жолағына қосымша электрондарды беру арқылы, екіншіден, радикалдардың өндірісін тоқтататын электрон-кемтік рекомбинациясын блоктау арқылы күшейтеді. Шынында да, бұл түсініктеме фотокатализ нәтижелерімен расталады [90].

Импульстік лазерлік абляция әдісі TiO_2 жұқа қабыршақтарды алудың ең перспективті әдістерінің бірі болып табылады. Бұл жұмыста импульстік лазермен тұндыру нәтижесінде алынған TiO_2 қабыршақтарының құрылымы мен энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектрлері зерттеу нәтижелері ұсынылды [91]. Лазерлік абляциядан кейінгі TiO_2 бетінің СЭМ кескіні 7-суретте көрсетілген. Наносекундтық лазерлік импульс арқылы беткі нысанада тесіктер пайда болады. Тесіктердің диаметрі 40-50 мкм, тереңдігі 5-10 мкм.

Үлгінің балқыған аймағының пішіні лазерлік сәулелену кезінде үздіксіз өзгереді және импульс ұзақтығына байланысты. Рентгендік дифракциялық спектроскопия TiO_2 қабыршақтары мен нысаналарының химиялық құрамы мен элементтік микроанализін зерттеу үшін пайдаланылды. Энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдістемесі рентгендік сипаттаманы анықтаудан кейін үлгінің электронды сәулесінің қозуына негізделген [92]. Энергетикалық дисперсиялық сипаттамалық рентгендік спектрлер энергия дисперсиясы және толқындық дисперсиясы бар JXA-8200 рентгендік спектрометрмен алынды. Қабыршақтың элементтік құрамдас бөліктерінің рентгендік спектрінің энергетикалық дисперсиялық сипаттамасы суретте көрсетілген. Спектр қабыршақтың барлық химиялық элементтеріне сәйкес келетін шыңдарға ие. СЭМ көмегімен жүргізілген тәжірибелік өлшеулер TiO_2 қабыршағының қалыңдығы мен стехиометриясы лазерлік сәулеленудің

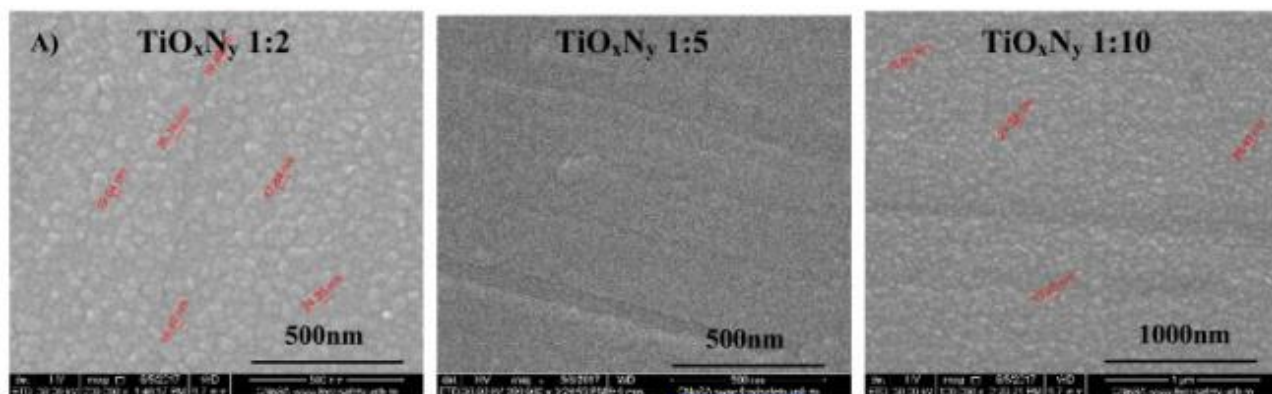
параметрлеріне тәуелді емес екенін көрсетеді. Қабыршақтың қалыңдығы тұндыру уақытымен артады.



а) СЭМ кескіндері; б) Энергия дисперсиялық сипаттамасы

Сурет 7 – Беттің кескіндері мен сипаттамасы [85]

Бұл жұмыста тот баспайтын болаттан жасалған стенттердің және TiO_xN_y (әртүрлі O_2/N_2 беру қатынасында, атап айтқанда 1/2, 1/5 және 1/10) қапталған жазық тәжірибелік үлгілердің қасиеттері зерттелді. O_2/N_2 қатынасының TiO_xN_y қабаты мен субстрат арасындағы адгезияға әсері, бетінің морфологиясы, ақуыздарды адсорбциялау қабілеті мен SBF-дан тұздардың кристалдануы зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия үш тәжірибелік тұндыру жағдайында жалпақ және стент үлгілеріне жазылды. O_2/N_2 қатынасына байланысты қабыршақ сипаттамалары әртүрлі болатынын көруге болады. TiO_xN_y үлгісі үшін ($\text{O}_2/\text{N}_2=1/2$) үлкенірек кристаллиттер бетінде көрінуі мүмкін (орташа диаметрі $\sim 35\text{nm}$, ал TiO_xN_y ($\text{O}_2/\text{N}_2=1/10$) жағдайында кристаллиттің орташа өлшемі шамамен 20 nm TiO_xN_y ($\text{O}_2/\text{N}_2=1/5$) жағдайында кристалдану үрдісі байқалмайды, сондықтан кристаллиттер өлшенбейді (8-сурет) [93].



Сурет 8 – 55, 2000 және 200 000-де жазылған TiO_xN_y үлгілерінің СЭМ кескіндері [93, б.408]

Ең перспективті нәтижелер O_2/N_2 беру қатынасы 1/5 болатын TiO_xN_y жабындары үшін, одан кейін 1/10 O_2/N_2 беру коэффициентімен алынған жабындар үшін алынды.

Жұқа металл қабықшаларды алудың белгілі және тиімді әдісі инертті газ плазмасында (әдетте Ar) металл нысаналарын шашырату болып табылады. Аргон атмосферасына реактивті газдарды (O_2 , N_2 , B_2H_6 және т.б.) енгізу оксидтердің, нитридтердің, боридтердің және т.б. жабындарды алуға мүмкіндік береді. Осы мәселелерді шешу кезінде тұрақты немесе айнымалы ток режимдерінде жұмыс істейтін, әсер етуші шашыратқыш жүйелердің айтарлықтай әртүрлілігі қолданылады.

[94] жұмысында нанокұрылымды титан оксинитридi (TiO_xN_y) жұқа қабыршағы бөлме температурасында реактивті тұрақты ток магнетронды шашырату әдісімен жасалған. TiO_xN_y жұқа қабыршағының түзілу механизмі оттегі мен азот газдарының үлесіне және олардың иондану энергияларына байланысты болды. Азот пен оттегі газдарының нанокұрылымды TiO_xN_y жұқа қабыршағының микроқұрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттеріне әсері рентгендік дифракциямен, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопиямен, өрістік эмиссиялық сканерлеуші электронды микроскоппен және сәйкесінше ультракүлгін-көрінетін спектрофотометрмен зерттелді. Зерттеу нәтижесінде кристалды TiO_xN_y фазасы O_2 ағынының жылдамдығы 0,1 стсм болғанда, ал аморфты TiO_xN_y фазасы 0,2-0,4 стсм O_2 ағынының жылдамдығында тұндырғанда пайда болды. Сонымен қатар, аморфты TiO_xN_y фазасы O_2 ағынының жылдамдығы 0,4 стсм жоғары болған кезде титан диоксиді фазасына ауысты. Нанокұрылымды TiO_xN_y жұқа қабыршақтардың көлденең қимасының микроқұрылымы мен беткі морфологиясы бағаналы құрылымды және өте тегіс бетін көрсетті. TiO_xN_y жұқа қабыршақтарының оптикалық диапазоны O_2 ағынының жылдамдығы 0,1-ден 1,0 стсм диапазонында болғанда 1,72-ден 3,41 эВ-қа дейін өсті.

[95] жұмыста TiO_xN_y қабыршақтары 316L тот баспайтын болаттан жасалған субстратқа әртүрлі субстрат ығысу кернеулері бар Ar- O_2 газ қоспасындағы таза титан нитридi нысанасынан радиожиілікте магнетронды шашырату арқылы өсірілді. Бұл жұмыстың мақсаты 0-ден -100 В-қа дейін өзгеретін қолданылған субстрат ығысуының TiN_xO_y қабыршақтарының шөгу жылдамдығына, құрылымына, қаттылығына және оптикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу болып табылады. Рентгендік дифракцияның жайылу жиілігі бойынша жабындарды сипаттау TiN, рутил және анатаз қоспасының кристалдық құрылымын көрсетті. Жанама және тікелей субстраттың бейтарап кернеуі үшін $V_s = -100$ В кезінде 3,84-тен 3,20 эВ-қа дейін төмендейтіні анықталды. Сонымен қатар, жабындар жоғары мөлдірлікті көрсетеді (өткізгіштік 80%-дан астам). Жабындардың қаттылығы 6,2-12,5 ГПа аралығында болатыны анықталды.

TiO_xN_y оңтайлы жағдайларда титан оксидтері мен нитридтерінің артықшылықтарын біріктіре алады. Физикалық және химиялық әмбебаптығына байланысты титан оксинитридтері оптоэлектроника, трибология және катализ сияқты көптеген қосымшаларда өзектілікке ие болуда. [96] зерттеуде титан

оксинитридi жұқа қабық үлгілері аргон жұмыс газы, таза азот, фондық қалдық оттегі және 200 Вт тұрақты шашырату қуаты бар 99,99 % таза титан нысанасын пайдаланып содалы әйнекті негіздерде төмен шашырау қысымында (1,07 Па) өсірілді. Басқа параметрлер онтайлы мәндерде бекітілгенімен, тұндыру уақыты 5 және 25 минут аралығында өзгерді. Зерттеу нәтижесінде қалыңдығы 655,085 пен $3103,178 \times 10^{15}$ атом/см² аралығындағы TiO_xN_y жұқа жабындары алынды. Иондық сәулелік талдау арқылы қабыршақ қалыңдығы мен стехиометриясы анықталды. Тор параметрлері, жазықаралық қашықтық және қабыршақтың кристалдылығы қалыңдық пен шашырау уақытына байланысты өзгередіні байқалды. Сонымен қатар, шашыраған қабыршақ суреттері микроқұрылымдық қасиеттердің эволюциясын көрсетті. 5 және 10 минутта тұндырылған салыстырмалы түрде жұқа үлгілер үшін нақты кристаллографиялық шың анықталмады, алайда қалыңдық ұлғайған сайын қабыршақ алтыбұрышты титан фазасына жатқызылған (111) жазық бағдарға сәйкес күшті шағылысуларды көрсетті. Бақыланатын шағылысу қарқындылығының қабыршақ қалыңдығымен сәйкестігі оның фаза үшін қолайлы бағдар екенін көрсетеді. Шашырату уақыты қалдық оттегіге, азоттың парциалды қысымына және шашырату режиміне қатты әсер ететіні көрсетілген. Демек, бекітілген шашырау қысымы және қабылданған өзгермелі уақыт пленкалардың TiO_xN_y оксидінен металдық Ti_2N -ге ауысуын айтарлықтай жеңілдетеді. Тиісті шашырату уақыты мен қысымды бақылау арқылы вакуумдық қалдық оттегі Ti-N жүйесінде әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттері бар TiO_xN_y жұқа қабыршақтарын дайындау үшін пайдаланылды.

Титан оксинитридi (TiO_xN_y) жабындары тот баспайтын болаттың және Co-Cr тамырлы стенттердің био- және гемоүйлесімділігін арттырады. Осы тәсілдің нитинол (NiTi) құрылғыларына қолданылуын тексеру үшін NiTi үлгілерін TiO_x немесе TiO_xN_y реактивті магнетронды шашырату арқылы әртүрлі реакциялық газ композициялары мен ауытқу кернеулерін қолдана отырып қапталды [97]. Үлгілердің бір жағы алдын ала үгітілген болса, екіншісі бұрынғы қалпында қалды. Үлгілердің морфологиясы, құрамы және құрылымы зерттелді. TiO_x және TiO_xN_y жабындарының әртүрлі түрлері эндотелий жасушаларымен қалай әрекеттесетіні зерттелді. Сыналған үлгілердің ешқайсысы цитотоксикалықты көрсетпеді және ығысу кернеуіне қарамастан 3:1 $N_2:O_2$ қатынасы NO түзілуі, жасушалардың адгезиясы, таралуы және жасушаның өміршеңдігі үшін оңтайлы болып табылды, бұл осы шарттарда түзілетін TiO_xN_y жабындарының құрамы мен нанобұдырлығының оң әсеріне жатқызылды. Осылайша, TiO_xN_y жабындарын шашырату NiTi стенттерінің биоүйлесімділігін арттырудың перспективті стратегиясы болып табылды.

Титан оксинитридiнің жұқа қабықшалары тұрақты тоқтың реактивті магнетронды шашырауымен тұндырылды [98]. Таза титан нысанасы аргон, оттегі және азот газдарынан тұратын реактивті атмосферада шашыратылды. Оттегі массасының ағынының жылдамдығы, сондай-ақ азот газының жылдамдығы әрбір реактивті газ үшін тәуелсіз және тікбұрышты сигналды пайдалану арқылы тұндыру уақытында импульсті болады. Тұрақты импульстік

кезең $T = 45$ с реактивті газдар үшін де қолданылады. Оттегі мен азоттың жұмыс циклдері олардың импульстік кезеңінің 0-ден 100%-ға дейін жүйелі және тәуелсіз өзгереді. Ті мақсатты потенциалын және жалпы шашырау қысымын нақты уақыттағы өлшеулерден реактивті процестің оттегі мен азотты айдау уақытының функциясы ретінде тотыққан, азотталған және элементтік шашырау режимдері арасында ауысатыны көрсетті. Ті нысана бетінің оттегімен және/немесе азотпен толық легирленуін O_2 және N_2 жұмыс циклдерінің кейбір берілген диапозондары үшін болдырмауға болады. Титан оксинитридті жабындарының тұндыру жылдамдығы айтарлықтай жоғарылайды және олардың оптикалық өткізгіштігінің көрінетін диапозонға біртіндеп ауысуымен таза Ті және TiN қабыршақтарының арасында реттеуге болады. Бұл нәтижелер абсорбенттің мөлдір күйін көрсететін титан оксинитридті қосылыстарын екі реактивті газдың импульсті процесі арқылы шашыратқышпен тұндыруға болатынын растайды.

Бірінші тарау бойынша қорытынды

Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, титан диоксиді мен оксинитридті жабындарды алу үшін реактивті магнетронды шашырату әдісін қолдану орынды деп айтуға болады, өйткені бұл олардың өлшемдері мен геометриялық пішіндеріне шектеусіз химиялық таза жабындарды алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бұл әдістің маңызды сипаттамасы – жоғары шашырату жылдамдығы. Дегенмен, реактивті магнетронды шашырату әдісін қолдану кезінде қуат көзінің құны, сондай-ақ газ қоспаларын өзгерту жылдамдығы сияқты бірқатар факторларды ескеру қажет.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ӘДІСТЕМЕСІ

Бұл бөлімде зерттеу нысандары, дайындау әдістері, жабындардың физика-механикалық және трибологиялық қасиеттерін сынау және анықтау құралдары қарастырылады. Зерттеу жұмыстарында қолданылған барлық құралдардың нәтижелерін талдауға сипаттамалар келтірілген. Эксперименттік зерттеулер Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан университетінің «Veritas» озық даму орталығында, Томск политехникалық университетінде, сумы мемлекеттік университеті, С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің «Беттік инженерия және трибология» ғылыми зерттеу орталығында, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің лабораториялық базасында жүргізілді.

2.1 Зерттеу материалы және әдістемесі

2.1.1 Реактивті магнетронды шашырату құрылғысы

Оксинитридті жабындарды алу үшін импульстік магнетронды шашырату құрылғысы «УВН-200МИ» қолданылды және 9-суретте көрсетілген.



Сурет 9 – Жабынды тұндыру және бетті өзгерту үшін қолданылатын құрылғының жалпы түрі

Суретте көрсетілген бұл құрылғы көп жағдайда оксидтік және оксинитридтік жабындарды әртүрлі материалдарға, яғни медициналық болып табылатын қантамырлық стенттерге жағу үшін қолданылады. Бұл құрылғы келесідей бөлшектерден құралады. Магнетрон орналасқан цилиндрлік вакуумдық камера, вакуумды қамтамасыз ететін жоғарыжиіліктік жүйесі, магнетронның импульстік қорек көзі, газды берудің үш каналдық жүйесі, құрылғыны басқарудың автоматтандырылған жүйесі, бақылауды басқару және жеке компьютер. Импульстік теріс ығысу жүйесі құрылғысын жалғау арқылы «УВН-200МИ» құрылғысының функционалдылығы арта түсті. Соңғы кездері реактивті магнетронды шашырату әдісімен түзілген титан оксиді, нитридi,

оксинитридi негiзiнде алынған жұқа жабындарды алуға көп көңiл бөліне бастады [99-101]. Бұл әдiс бойынша алынатын жабынның тұрақты құрамын алу үшiн химиялық белсендi газдарды қолдануға арналған. Тұрақтандырылған құрамдағы жабынды синтездеу үшiн, электрлік разрядтағы реактивтi газ молекулаларының химиялық белсендiлiгiн арттыру қолданылады [102].

Түзілетін жабынның құрамын реактивті газды ауыстыру арқылы және парциалды қысымын өзгерту арқылы реттеуге болады. Тұндыру процесі кезінде нысананың атомдарға бірігу фрагментациясы болады. Материалдың молекулалық ауысымы өте берік байланысы бар бірігулері үшін ғана болады. Тұндыру жылдамдығы жоғары болған жағдайда, нысана бетінде химиялық бірігудің түзілуі болмайды, өйткені бірігулер түзілмес бұрын, нысана материалы ери бастайды. Еріген материалдың нысанаға ауысу кезіндегі химиялық байланыстың түзілу ықтималдылығы еритін материал ағынының тығыздығының аз болуына байланысты болады. Көп жағдайды химиялық байланыс конденсацияның жоғарғы бөлігінде жүреді. Алынатын жабынның стехиометриясы көп жағдайда реактивті газдың концентрациясы мен төсеніштің температурасына байланысты болып келеді.

Стенттерді дайындау үшін, төсеніш материалы ретінде 12Х18Н10Т маркалы болат қолданылады. Төсеніштің эксплуатациялық қасиеттерін жақсарту үшін жабындар қолданылады. Төсеніш таңдаудағы ең негізгі параметрлердің бірі - төсеніш пен жабынның сәйкестілігі саналады. Егер жабын мен төсеніштің қаттылығы, серпімділік модулі, тор параметрлері, термиялық кеңею коэффициенті бір-бірінен қатты бөлек болса, онда материалдың эксплуатациялық қасиеттері нашарлап, тіпті қабыршақтың біртіндеп бұзылуы да орын алуы мүмкін.

2.1.2 Жабынның түзілуі үшін қолданылатын төсеніш

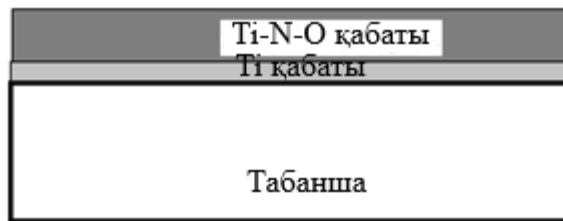
Жабындарды алу үшін орта жиіліктегі магнетронды шашырату «УВН-200 МИ» құрылғысы қолданылды. Азотпен легирленген титан оксиді негізіндегі 12Х18Н10Т маркасындағы болаттың бетіне аргон атмосферасында титан қабаты қондырылды. Үлгілерді алу үшін алдымен, толуол спирттік ерітіндісінде 10 минуттай ультрадыбыстық ваннада жуылды. Жабындарды тұндыру режимдері: катод материалы-титан, қысым 10^{-3} Па, қуаты 3кВт, тоқтың мәні-3А. TiON негізіндегі жабындар оттегіден және азоттан тұратын белсенді газда және жұмыстық газ Ar болатын атмосферада тұндырылады.

Тұндырылу режимдері:

№1. $Q_{N_2}=3$ мл/мин; $Q_{O_2}=3$ мл/мин; $\left(\frac{N_2}{O_2}\right)=1$

№2. $Q_{N_2}=3.06$ мл/мин; $Q_{O_2}=2.06$ мл/мин; $\left(\frac{N_2}{O_2}\right)=1.5$

№3. $Q_{N_2}=6$ мл/мин; $Q_{O_2}=3$ мл/мин; $\left(\frac{N_2}{O_2}\right)=2$



Сурет 10 – Жабындардың түзілу схемасы

Үлгілер камераға, бір жағы катодқа қарай, сыртқа (external), екінші жағы камераның центріне, көлеңке (shadow) жаққа қарайтындай орналастырылды.

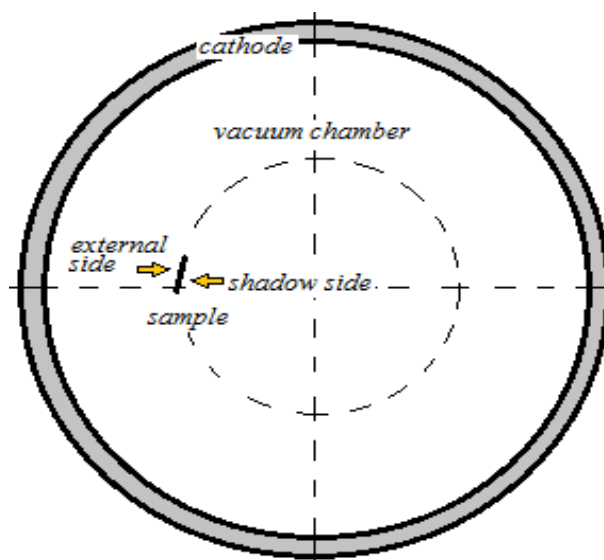
Үлгілердің қалыңдықтары:

№1. $t_e = (142.3 \pm 5.7) \text{ нм}$; $t_s = (127.3 \pm 9.3) \text{ нм}$; $n = 2.43$;

№2. $t_e = (135 \pm 9.5) \text{ нм}$; $t_s = (151.5 \pm 13) \text{ нм}$; $n = 2$;

№3. $t_e = (164 \pm 13.5) \text{ нм}$; $t_s = (126 \pm 6.5) \text{ нм}$; $n = 2$;

t_e -жабынның сырт жағынан алғандағы қалыңдығы, t_s -жабынның іш жағынан алғандағы қалыңдығы. n -сыну көрсеткіші. Жабынның қалыңдығын өлшеу спектрлік эллипсометр әдісімен алынды (11-сурет).



Сурет 11 – Жабынның қалыңдығын өлшеу

TiON негізіндегі жабындарын тұндыру үшін медицинада қолданылатын, 12X18H10T (C-0,12%, Si-0.8%, Mn-2%, Ni-9-11%, S-0,02%, Cr-17-19%, P-0,035%, Mo-0,3%, Fe-67%, Ti-0,4-1%) маркалы, тот баспайтын болат пластинасы қолданылды. 12X18H10T маркалы болат материалының пайызбен көрсетілген химиялық құрамы төмендегі 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – 12Х18Н10Т маркалы болаттың химиялық құрамы

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	-
0,12-ге дейін	0,8-ге дейін	2-ге дейін	9-11	0,02-ге дейін	0,035-ке дейін	17-19	0,3	(5С-0,8) Ti, қалғаны Fe

Стенттер дайындау үшін, медициналық болатты қолдану, икемділігі мен қаттылығы бар имплантат өндіруге мүмкіндік береді. Болаттың құрамында хром мен молибденнің болуы, бұйымның беріктілігін арттыруға мүмкіндік береді. Биологиялық қантамырлардың стент қабырғаларына адгезиясын жақсарту және оның гемоүйлесімділігін арттыру үшін, стент бетін титанның оксинитридi негізіндегі жабынмен қаптайды [103-105]. Болат пластиналары 300 К температурада, 50г Cr_2O_3 +200г H_3PO_4 ерітіндісінде 2-3 минут бойы электр-химиялық полировкадан өтті. Полировкадан кейін пластина майсыздандырылды және спирт пен тазартылған су қоспасын қолдана отырып, ультрадыбыстық ваннада екі сатылы жуудан өткізілді.

Төсеніш таңдауда, ең негізгі үш параметрлеріне қарайды. Олар: материалдың тазалығы, қоспалар мөлшері, сонымен қатар қасиеті мен құрылымы.

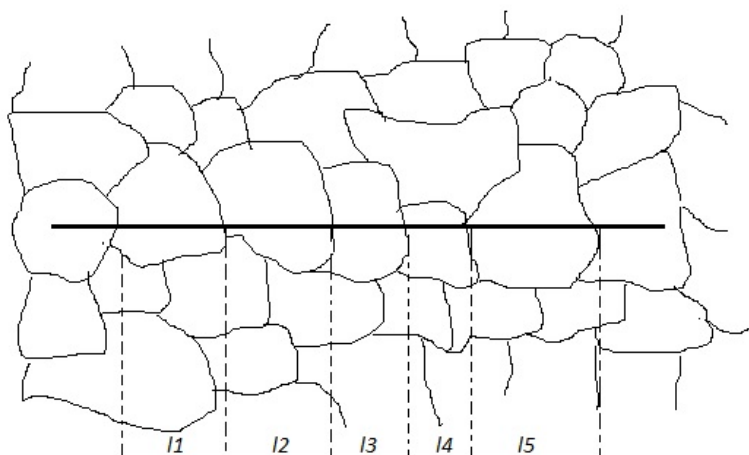
Төсеніштің тазалығы жабынның қасиетіне айтарлықтай әсер етеді. Тазалығы жоғары дәреже көрсетсе, қабыршақтың біртекті болып қалыптасуы жоғарылайды және жабынның адгезиялық қасиеттері жақсарады. Қоспаның қосылуы нысана материалына байланысты болып келеді. Егер нысана ретінде титан таңдалса, онда қоспадағы U және Th радиоактивті элементтерінің мөлшері $3 \cdot 10^{-19}$ мәнінен аспау керек.

Стенттерді дайындауда медициналық болатты пайдалана отырып, қаттылығы және иілгіштігі жоғары болып келетін импланттарды жасауға болады. Болаттың құрамында хром мен молибденнің болуы, имплантаттың қолданылу сенімділігін арттырады. Имплантаттардың тамыр қабырғаларының биологиялық тінімен жақсы адаптациялану үшін және гемо, биосәйкестіліктерін арттыру үшін, стенттің бетіне титан оксиді және оксинитридi негізіндегі жұқа қабыршақтық жабындарды жағады. Төсеніш температурасы да қабыршақ қасиетіне және өсуіне айтарлықтай әсерін тигізеді. Температура артса, онда төсеніш мен жабын арасындағы өзара диффузия құбылысы артып, химиялық реакция жылдамдығы жоғарылап, осыған байланысты адгезиялық қасиеті артады. Температураны өзгерте отырып, әртүрлі құрылымдағы жабындар алуға болады. Температураның өзгеруін қыздырғыш арқылы реттей аламыз, ал төсеніш температурасына магнетрондық разрядтың қуаты әсер етеді. Яғни, температураның қуаттан тәуелділігін зерттей отырып, төсеніштің температурасын реттеуге болады, яғни, қуатты өзгерту арқылы қабыршақтың күйін өзгертуге болады.

2.2 Зерттеудің эксперименттік әдістері

2.2.1 Растрлық электронды микроскоп

Титан оксинитридi негiзiнде дайындалған үлгiлердiң беттiк қасиеттерi, морфологиясы JEOL JSM-6010LA InTouchScore көпқұрылымды сканерлейтiн электронды (SEM) микроскоп пен жабынның элементтiк құрамы энергодисперсиялық рентгендiк спектроскопия (EDS) көмегiмен анықталды. Құрылғы компьютерлiк басқарылудан және бағдарламалық қамтамасыз етуден тұрады. Беттiк бейнелер электрондардың кеңiстiктiк және энергетикалық таралуын туралы мәлiметтердi қолдана отырып алынған. Электрондық сәуленiң энергиясы 40 кэВ, үлгiлердiң сканерленген бетiнiң мөлшерi 1 мкм. Зерттелетiн аймақта электрондардың нысанаға қарай серпiмдi және серпiмсiз шашырауы болады. Сонымен қатар, детекторда сипаттамалық сигналдар пайда бола бастайды. Осы сигналдардың қарқындылығы зерттелетiн үлгiнiң беттiң топографиясы туралы мәлiметтердi бередi. Растрлық электронды микроскоп арқылы алынған бейнелер дән (зерна) өлшемiн анықтауда және бөлшектердiң мөлшерлiк таралуын алуы үшiн қолданылды. Растрлық электронды микроскоптың нәтижелерi дәндердiң өлшемiн анықтау үшiн, ASTM E112-12 халықаралық стандартына сәйкес хордалардың ұзындығын өлшеу әдiсi бойынша бөлшектердiң сандық таралуын тұрғызу үшiн қолданылды. Хордалардың ұзындығын өлшеу келесi 12-суретте көрсетiлгендей өлшендi.



Сурет 12 – l_1 - l_5 аралығында дәннің хорда ұзындығын өлшеу схемасы

Хордаларды h қадаммен бөліктеу келесі өрнек бойынша жүзеге асады [106]:

$$h = \frac{l_{max} - l_{min}}{m} \quad (2.2.1)$$

мұндағы l_{max} және l_{min} , хордалардың максималды минималды өлшемдері.

$m = 1 + 3.32 \times \lg N$ – топтау интервалының топтау мәні, яғни бұл өрнек Стерджесс өрнегі болып табылады. N -өлшеу саны. Келесіде көрсетілген өрнек топтау аралығының шекарасын көрсетеді:

$$\Delta_1 = (l_1, l_1 + h), \Delta_2 = (l_1 + h, l_1 + 2h), \dots, \Delta_m = (l_n - h, l_n) \quad (2.2.2)$$

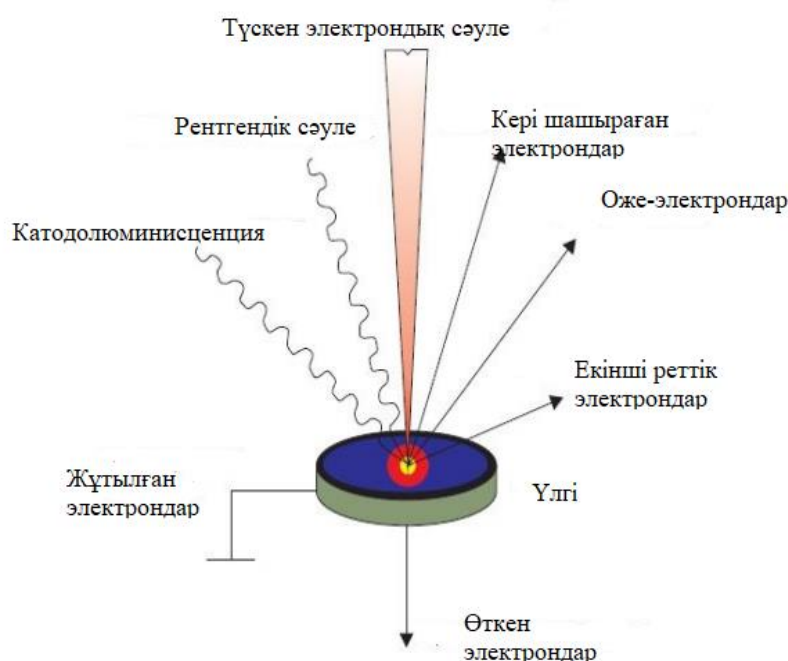
Бөлшектердің салыстырмалы үлесі келесідей өрнек арқылы анықталды:

$$\sigma = \frac{l_i \cdot n_i}{\sum l_i \cdot n_i} \cdot 100\% \quad (2.2.3)$$

13-суретте электрондық зонд әсер еткендегі екінші реттік сигналдардың түзілуі көрсетілген [107]. Бейненің түзілуі үшін электрондық-оптикалық жүйе қолданылмайды. Бейненің масштабының өзгеруі радиотехникалық құрылғылардың көмегі арқылы жүзеге асады.

Растрлық электрондық микроскоп қалыпты атмосфералық қысымда электрондық сәуле қатты шашырап, жұтылғандықтан вакуумдық болып табылады және фокустау мүмкін болмай қалады. Сондықтан да микроскоп камерасындағы жұмыстық вакуум 10^{-5} Торр болу керек.

Зондты үлгі бетіне орналастыру өте жоғарғы дәлдікпен жүру керек. Орналастыру дәлдігі мен зонд өлшемі микроскоптың ажыратқыштық шамасын анықтайды.



Сурет 13 – Электрондық зонд үлгімен әсерлескен кездегі екінші реттік сигналдардың түзілу схемасы [107, б.107]

Электрондардың үлгі бетімен әсерлесу нәтижесінде жауап реакциясы пайда болып, арнайы датчиктер арқылы тіркеліп отырады.

Растрлық электрондық микроскоптың сыртқы түрі мен схемасы 14-суретте берілген.

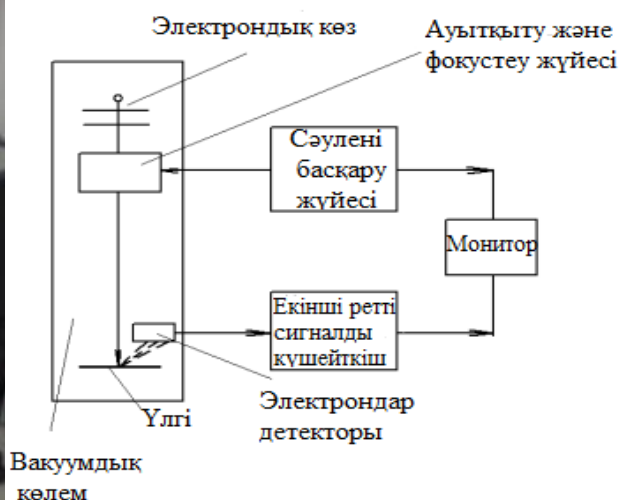
Арнайы конденсорлық электрондық көзден алынған электрондық сәулесі анық түзілген зонд түрінде басқарушы электродтар жүйесі немесе электромагниттер арқылы өтеді және алынған сәулені үлгі бетіне орналастырады осы кезде растр түзіледі.

Тіркейтін датчик арқылы алынған сигнал мониторда электрондық сәуленің жарықтылығын модуляциялау үшін қолданылады. Бұл сигналдың шамасы үлгі бетінің физикалық құрамына тәуелді болады және нүктеден нүктеге ауысқан кезде өзгеріп отырады.

Нәтижесінде монитордың экранында зерттелетін үлгінің физикалық құрамына сәйкес келетін топографияны кескіндейтін үлгі бетінің бейнесі түзіледі.

Осылайша үлгі бетінің күйінің топографиясын, мысалы, шағылған немесе екінші реттік электрондар арқылы беттің топологиясын (түйіршік шекарасын, сызылуларды, құрамның біртұтас еместігін т.б.) зерттеуге болады

Бірінші кезекте сканерлеуші электрондық микроскоп беттің құрылымын зерттеу үшін қолданылады. Қазіргі кездегі шығарылып жатқан құралдар он еседен бірнеше мыңға дейін ұлғайта алады. Зерттеу мүмкіндігі үлгінің химиялық элементінің құрамын ғана емес, сонымен қатар, таңдалған химиялық элементтердің үлгі беті бойынша таралуын да қарастыруға мүмкіндік береді.



Сурет 14 – Растрлық электрондық микроскоптың сыртқы түрі және блок схемасы

Энергодисперсиялық әдістің негізі, атомдардың ішкі энергетикалық деңгейлері арасындағы электрондардың әр деңгейге ауысу нәтижесінде пайда болатын сипаттық сәулені тіркеу болып табылады.

Деңгейдің радиусына және байланыс энергиясына қатысты спектрлерді бірнеше түрге бөлуге болады: К, L, М, материалтану саласы бойынша бірнеше рентгендік эмиссиялық сызықтары (K_{α} , K_{β} және L-сериясы) ғана маңызды болып табылады [108].

0,7 ден 10кэв энергия диапазонында жатқан литиймен қоспаланған Si негізіндегі энергодисперсиялық жартылайөткізгіштік детекторларды қолдану белгісіз элементтерді анықтауға мүмкіндік береді.

Сандық элементтік талдау үшін, үздіксіз сәулеленудің қарқындылығын өлшеуді қолдана отырып, ізделетін элементтің концентрациясын анықтауға бағытталады. Элементтің массалық мөлшерін келесі түрдегі өрнек арқылы табуға болады [109]:

$$C_i = \frac{I_i \cdot I_{(B)} \cdot C_{(i)} \cdot G_i}{I_B \cdot I_{(i)} \cdot G_{(i)}} \quad (2.2.4)$$

Мұндағы C_i және $C_{(i)}$ – үлгінің талданатын микрокөлеміндегі және эталондағы i -ші элементтің массалық үлесі;

I_i - сипаттамалық рентгендік сәуленің өлшенген қарқындылығы;

I_B – үздіксіз сәуленің өлшенген қарқындылығы.

G-фактордың байланысы, эталон мен үлгіде бірлік көлемге келетін бірлік массадағы үздіксіз сәуленің қарқындылығының біркелкі емес таралуын ескереді.

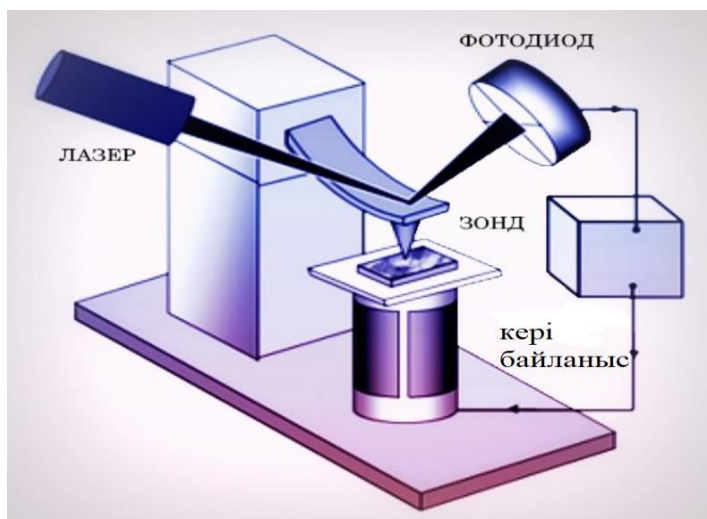
2.2.2 Атомдық-күштік микроскоп

Атомдық-күштік микроскоп – ажыратқыштық қабілеті жоғарғы болып келетін сканерлеуші зондтық микроскоп. АҚМ беткі қабаттың рельефін он ангстремнен атомдық тіпті субатомдық деңгейге дейін ажыратылатын дәлдікке дейін анықтап береді.

АҚМ келесідей: қаттыденелік, полимерлік, биологиялық, нанолитографиялық материалдарды зерттеу үшін қолданылады.

АҚМ жұмыс істеу принципі зонд пен зерттелетін үлгінің беткі қабаты арасындағы күштік әсерлесуді тіркеп отыруға негізделеді.

Зонд серпімді кантилевердің ұшында орналқан наноөлшемді ұшы бар жүйеден тұрады (15-сурет).

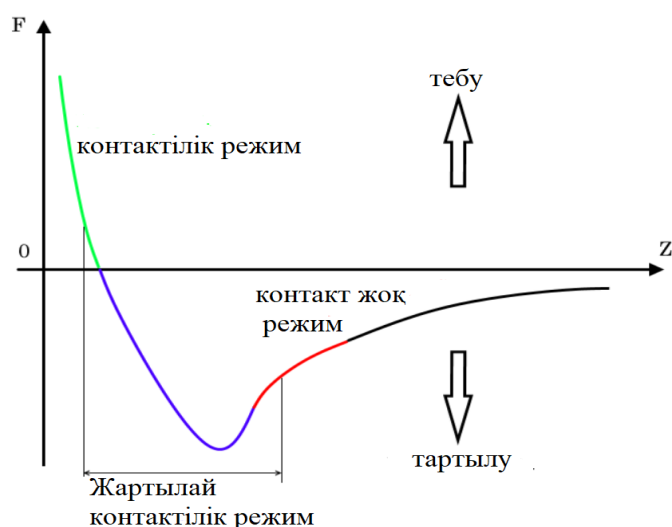


Сурет 15 – АҚМ жұмыс істеу принципінің жалпы схемасы сілтеме қою [107, б.108]

Зондқа беткі қабаттан күш әсер етіп, нәтижесінде кантилевердің бұрылуына әкеледі (16-сурет). Зонд астындағы беткі қабаттың топологиясының өзгеруі зондқа әсер ететін күштің өзгеруіне әкеледі, нәтижесінде кантилевердің бұрылуының шамасы өзгереді. Осы шаманы тіркей отырып, беттің рельефінің бейнелерін алуға болады. Қысқа әсер етуші күші Ван-дер-Ваальс күшін –бірінші кезекте зонд пен үлгінің әсерлесуін сипаттау үшін қолданылады. Бұл күш әртүрлі таңба құраушыларынан тұрады және үлкен арақашықтықта тартылуды, қысқа арақашықтықта тебілуді қамтамасыз етеді.

АҚМ жұмыс істеуінің үш режимі бар:

- контактілік;
- жартылай контактілік
- контакт жоқ режим



Сурет 16 – Ван-дер-Ваальс күшінің (F) арақашықтықтан (z) тәуелділігі және АҚМ жұмыстық режимдері

Контакттік режимде зонд материалдың бетіне жапсырылады. Беттің бойымен қозғала отырып, кантилевер биіктігі z рельефтің тегіс еместігін, кері байланысты қоса отырып және кантилевер F бұрылуының тұрақты болып қалатындай қайталайды. Кері байланыс қосылмаған кезде, кантилевер негізінің биіктігі өзгермейді, ал рельефтің бұдырлығы кантилевер бұрылуының өзгеруі арқылы тіркеледі. Бұл режимнің артықшылығы сканерлеу жылдамдығы жоғары, сонымен қатар, жартылай контакттік режиммен салыстырғанда қарапайым болып келеді. Кемшіліктері: зонд ұшының тозуға тез ұшырауы, үлгі бетіне қойылатын жүктеменің үлкен болуы, яғни, тек қатты материалдарды ғана зерттеуге болады. Жұмсақ беттерде, мысалы полимерлерде зонд үлгі бетін бүлдіріп, сәйкесінша алынатын бейнелер дұрыс болмай қалады.

Жартылай контакттік режимде, пьезомодулятордың әсері арқылы зонд үлгі бетіне жақын жерде еріксіз гармоникалық тербеліс жасайды:

$$z(t) = A \cos(\omega t - \varphi) \quad (2.2.5)$$

мұндағы: A – тербеліс амплитудасы,

φ – тербеліс фазасы,

ω – бұрыштық жиілігі.

Үлгі маңайында зонд – бет арасындағы әсерлесу күші еркін тербелістердің амплитудасын өзгертеді: тартылу күшін арттырады немесе тебу күшін азайтады. Кері байланыс қосылған кезде кантилевер негізі зонд тербелісінің амплитудасы тұрақты болып қалатындай қозғалады. Жартылай контакттік режимде зонд пен бет арасындағы байланыс үзік болып келеді.

Амплитуданың төменгі нүктесінде ұшы материал бетінде қысқа соғу жасайды. Сонымен қатар бұл режимде қысқа және айтарлықтай қатты болып келетін кантилевері бар зондтар қолданылады.

Бұл режимнің жалғыз кемшілігі, контакттік режиммен салыстырғанда сканерлеу жылдамдығының аз болуы. Артықшылығы, кез келген материалдарды, яғни, қатты материалдарды да, жұмсақ материалдарды да зерттеуге мүмкіндігі зор.

Контакт жоқ режим де, жартылай контакттік режимдегі сияқты зонд гармоникалық тербеліс жасайды, ал сканерлеу беттен алыс жерде амплитудасы 1 нм болатын аймақта жүреді.

Тартылу күші тербелістің жиілігі мен амплитудасын өзгертеді. Бұл режимде сканерлеу не тұрақты амплитудада (амплитудалық модуляция) немесе тұрақты жиілікте (жиіліктік модуляция) ғана мүмкін болады. Сонымен қатар бұл режимде ауадағы сканерлеу қиындық туғызады, өйткені, амплитуданың кіші мәні мен зонд пен үлгі материалын толық жабатын сұйықтың наноқабаты зондтың бетке тартылуының бақылауының қиындығына әкеледі, бұл жағдай өз кезегінде алынатын бейненің нашарлауына және ажыратқыштық қабілеттің төмендеуіне әкеледі. Ваккум жағдайында ультра жұқа зондтарды пайдалана отырып, субатомдық ажыратуы бар бейнелерді алуға мүмкіндік береді.

Жиіліктік модуляциядағы контакт жоқ режимде сұйықтағы зерттеулерде атомдық немесе молекулалық ажыратумен бейнелерді алуға болады [108, б.8].

N-TiO₂ жабынының беттік морфологиясы Solver Spectrum (Алматы қаласындағы әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінде) құрылғысында, атомдық-күштік микроскоп әдісімен, жартылай контактілік режимінде жүзеге асты. Алынған бейнелерді және кедір-бұдырлықтың параметрлерін есептеуді өңдеу Nano Scope Analіysis 1.40 арқылы жүргізілді.

Титан оксиді негізіндегі қабыршақтардың беткі рельефі, сканерлеуші зондтық микроскоптың кең тараған түрі атомдық күштік микроскоппен зерттелді. Бұл құрылғының жұмыс істеу принципі қабыршақтың беті мен зонд арасындағы Ван-дер-ваальстық әсерлесуге бағытталады. Осы құрылғының көмегімен беттің топографиялық режимін екі тәсілмен алады: тұрақты биіктіктік режим және тұрақты күш режимінде.

Атомдық-күштік микроскоптың жұмыс істеу принциптері мен және сипаттамалары [109-111] әдебиеттерде кеңінен талданып қарастырылған.

2.2.3 Рентгендік дифракциялық құрылымдық талдау

TiON негізінде дайындалған жабынның сандық және сапалық талдауы «PANalitical» фирмасының «X'PertPro» рентгендік дифрактометрінде жүргізілді. Параметрлері: U=40 кВ, I=30 А, $\lambda=1,54\text{\AA}$, сәуленің бұрылу бұрышы 2° , сканерлеу қадамы 0,03, дифракция бұрышы $2\theta=10^\circ-75^\circ$, экспозициялау уақыты 3с. Жабындық үлгілер мыс К α сәулелерінің Брэгг-Брентано фокустық схемасы бойынша шағылуы арқылы түсірілді. β -сәулелердің әсерін жою мақсатында никель сүзгілер қолданылды. Ал, үлгілердің дифракциялық картинасындағы флуоросценттің сәулелердің әсерін жою мақсатында қалыңдығы 0,05 мм болып келетін алюминийден дайындалған фольгалар қолданылды. Титан оксинитридін негізіндегі жабындардың осы құрылғы арқылы алынған суреттеріне талдау PDF-4 мәліметтер базасын және стандартты әдістерді қолдана отырып жүргізілсе, сандық талдау Powder Cell 2.4 бағдарламасы пайдалана отырып жүргізілді. Үлгілерді дайындау және оларды түсіру режимін таңдау сонымен қатар дифрактограммаларды санау жұмыстары [112, 113] әдебиеттерде көрсетілген.

Жазықтық арасындағы d_i аралығы Вульф-Брэгг өрнегі арқылы анықталады.

$$\frac{d_i}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.2.6)$$

Мұндағы λ - рентген сәулесінің толқын ұзындығы,

n - шағылу реті,

θ - дифракциялық бұрыш.

Интерференцияның индексі және фазаның кристаллдық торының түрі Q катары арқылы келесі теңдеуден анықталды:

$$Q = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} \quad (2.2.7)$$

77-112° бұрыш аралығындағы сызықтар үшін табылған HKL индекстері және жазықтықтардың арақашықтығы арқылы тордың элементарлық ұяшығының периоды анықталды:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = d \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.2.8)$$

Кристалл торларының параметрлерінің қателігін анықтау келесідей анықталады:

$$\Delta a = a \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (2.2.9)$$

мұндағы: $\Delta \theta$ – дифрактограммадағы шыңның бұрыштарын анықтаудағы қателік.

Кристаллдық фазаның белгілі бір кристаллдық торы болады және ол жазықтықаралық арақашықтықтардың жиынын d_{HKL} сипаттайды, осының негізінде үлгінің фазалық құрамы зерттелді. Сонымен қатар, ол Вульф-Брегг теңдеуінен анықталады:

$$2d_{\text{HKL}} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2.10)$$

мұндағы: θ – сырғанау бұрышы;

λ – толқын ұзындығы;

n – реті

Рентгенограмманы индирлеу, рентгенограмманың әрбір сызығы үшін интерференцияның барлық индекстерін (HKL) анықтау ұғымымен түсіндіріледі.

Сонымен қатар, интерференция индекстері жазықтық индекстерін (hkl) шағылу ретіне (n) көбейткенге тең болады. Кристаллдық тор үшін:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} \quad (2.2.11)$$

Әрбір сызықтың интерференциялық индексін анықтау үшін келесі өрнек қолданылады:

$$Q_i = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = \frac{d_{H_i K_i L_i}^2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} \quad (2.2.12)$$

Мұндағы Q_i – θ бұрышы аз болғандағы сызық. Осылайша Q_i қатарларын анықтай отырып, кристаллдың түрін, интерференция индексін және элементар ұяшықтың периодын анықтауға болады. Сапалық талдаудың тағы бір әдісі, ол жазықтықаралық арақашықтық пен қарқындылықтың мәнін эталондық мәнмен салыстыру болып табылады. Эксперимент жүргізу барысында, қолданылған құралдардың қателіктері мен ауытқулары ескерілді.

2.2.4 Инфрақызыл спектроскопия

Органикалық заттардың құрылымдық талдауында инфрақызыл спектрлер $400-4000\text{ см}^{-1}$ жиілік (толқын ұзындығы $2,5-20\text{ мкм}$) аралығында тіркеледі. Спектрлер жазбасында абсцисса осіне см^{-1} немесе мкм өлшемдегі толқындық сан қойылады, ордината осіне пайызбен берілген өткізу шамасы T қойылады.

Зерттелетін үлгінің идентификациясы оның стандарттық үлгімен немесе оның стандарттық спектрімен теңестіру арқылы жүргізіледі. Неғұрлым маңызды болатын жұтылудың сипаттық сызықтары қысқатолқынды (жоғарыжиіліктік) аймақта молекулалардың негізгі тербелісі $4000 - 1500\text{ см}^{-1}$ ($2,5 - 7\text{ мкм}$) аралығында орналасады.

Бұл аймақ құрылымдық талдау үшін маңызды болып табылады. ИҚ – спектрлердегі екі заттың жұтылу сызықтарының дәл келуі, олардың бірдей екендігін көрсетеді. ИҚ – спектрлерді газтәрізді, сұйық және қатты денелерде жүргізуге болады.

Бұндай спектрлерді алу үшін үлгілерді дайындағанда, қатты денелер үшін $10-20\text{ мг}$ қатты затты иммерсиялық сұйықтықтың $1 - 2$ тамшысымен араластырады (вазелиндік май, полифторкөмірсутек, гексахлобутадиен және т.б.), дайындалған массаны ИҚ сәулені жұтпайтын (NaCl немесе KBr) екі пластина арасына қойып, спектрофотометрге орналастырады. Сұйық заттар үшін сұйықтың жұқа қабығын ИҚ сәулені жұтпайтын (NaCl немесе KBr) екі пластина арасына қояды

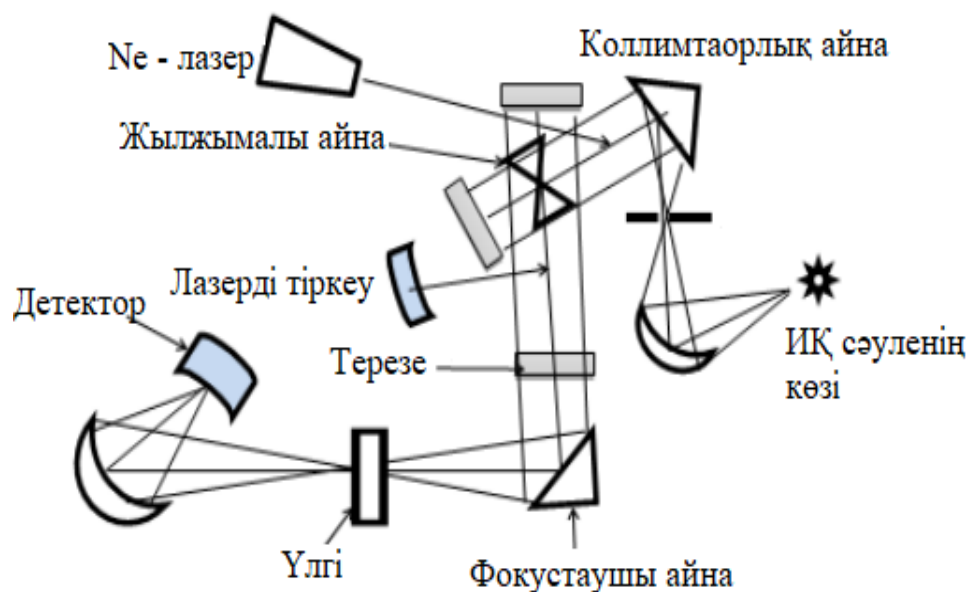
ИҚ-спектроскопия органикалық заттардың сандық талдауы үшін қолданылғанмен, бұл әдіс негізінен құрылымдық талдауда қолданылады.

Дисперсиялық спектрометрлермен салыстырғанда, Фурье түрлендіруі бар ИҚ – спектрометрдің бірсәулелік оптикалық түйіні бар, маңызды компонент ретінде көз бен үлгінің арасына орналастырылатын, Майкельсон интерферометрі қолданылады. Оның негізгі үш белсенді құраушылары бар: қозғалмалы айна, қозғалмайтын айна және жарықбөлгіш.

Полихроматты көзден шығатын сәуле KBr төсенішіне жағылған германий қабыршағынан дайындалған сепаратор ретінде бөлінетін бөлінге сәулеге әсер етеді (17-сурет). Бұл құрылғы екіге ажыратады, біреу қозғалмайтын айнаға, екіншісі қозғалмалы айнаға бағытталады.

Бұл екі сәуле оптикалық жолмен қозғала отырып, үлгі арқылы өтіп детекторға жетеді. Осы аралықта жарықтың қарқындылығы өлшенеді.

Детекторда тіркелген сигнал интерферограмма ретінде жазылады және екі сәуле арасындағы жол айырымын анықтайды.



Сурет 17 – Фурье түрлендіруі құрылғысының оптикалық жинағы [114]

Осы әдістің негізгі артықшылықтары:

- кіріс қуысы иристік диафрагмамен ауыстырылады, яғни, детектор үшін энергиясы көп болатын жақсы сигналды алуға мүмкіндік береді;
- сигнал/ шуыл қатынасы үздіксіз сканерлеудің әсерінен әлдеқайда жоғары болады;
- толқын ұзындығы өте жоғары дәлдікпен анықталады, яғни, екі спектрді бір мезгілде салыстыру жеңіл болады,
- ажырату қабілеті жоғары және барлық зерттелетін аумақта тұрақты болып келеді.

Титан оксинитридi жабындарындағы молекулалық байланысты анықтау үшін инфрақызыл спектроскопия әдісі қолданылды. Спектрлер 400-4000 см^{-1} аралығында, рұқсат етілуі 4см^{-1} болатын (Thermo Scientific) Nicolet 5700 инфрақызыл спектрометрінде алынды. Эксперимент үшін монокристаллдық KBr пластиналарға жұқа етіп қондырылған жабындар қолданылды. KBr инфрақызыл сәулелерді жұтпайды, сол үшін бұл әдісте төсеніш ретінде қолдануға болады.

2.2.5 Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия

Жабындардың химиялық қасиеттері мен электрондық күйлері рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия әдісі арқылы зерттелді. Негізінен бұл әдіс монохроматтық рентгендік сәулелерді қолданатын фотоэффект құбылысына негізделген және жабынның кеңістіктік, орбиталдық құрылымын алуға мүмкіндік береді. Эксперименттік әдіс иондаушы сәулесінің $h\nu$ энергиясының белгілі мәнінен шығу жұмысының (байланыс энергиясының) мәнін анықтауға және фотоэлектрондардың кинетикалық энергиясының өлшенетін шамасына негізделеді.

$$E_{\text{байл}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \varphi_{\text{сп}} \quad (2.2.13)$$

мұндағы $\varphi_{\text{сп}}$ -спектрометр материалының шығу жұмысы;

$h\nu$ – қозған фотонның энергиясы;

$E_{\text{кин}}$ – ұшып шыққан электронның кинетикалық энергиясы;

$E_{\text{байл}}$ – электронның байланыс энергиясы.

$h\nu$ – сәулесінің қозған күйіне байланысты фотоэлектрондық спектроскопияны екі түрге бөлуге болады: ультракүлгін фотоэлектрондық спектроскопия және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия.

Бұл әдістер жалпы жұмыс істеудің физикалық принциптері мен вакуумдық жүйе бөліміндегі аппараттық өңдеу мен тіркеу аппараттарын біріктіреді. Айырмашылығы қозған сәуленің көзінде болып табылады, сәйкесінше, әдістердің эксперименталдық мүмкіндіктері өзгереді.

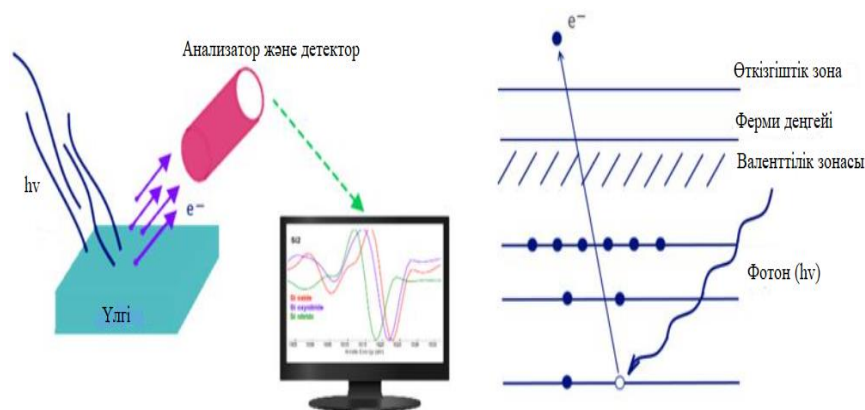
Детектор ретінде электрондық үдеткіш, яғни сигналды 10^{6-7} есе көбейтетін электрондардың пропорционалдық есептегіші қолданылады. Электрондық спектрометрдің негізгі маңызды сипаттамасы болып аппараттық функция, яғни, спектрометрдің электронды оптикалық жүйесінің жіберу функциясы мен электрондарды детектірлеу тиімділігін көбейткенге тең болады. Электрондық сызықтардың қарқындылығы, аппараттық функция мәндерінің артуына байланысты көбейіп отырады.

Рентгендік фотоэлектрондық спектрометрдегі электрондық спектрлерді қоздыру үшін, «жұмсақ» сипаттағы рентген сәулесі (бірнеше кэВ) қолданылады.

РФЭС әдісінде сәуленің классикалық көзі болып рентгендік трубкасы қолданылады, жұмыстық энергиясының диапазоны өте кең болып келеді: Ферми деңгейінен 1250 эВ-қа дейін, тіпті одан да жоғары бола алады, яғни, химиялық элементтердің барлық деңгейін қамтиды. Көп жағдайда, $\text{MgK}\alpha$ – (1253,6 кэВ) және $\text{AlK}\alpha$ – сәулесі (1486,6 эВ) қолданылады. Бұл жағдай өз кезегінде, сапалы талдау жүргізуге, беттің құрамын анықтауға, элементтердің валенттілігін анықтауға және ферми деңгейінің маңайында валенттік күйдің электрондық құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді.

Электрондық спектрометрдің негізгі түйіні – энергиялық анализатор болып табылады, бұл құрылғы детекторға әртүрлі кинетикалық энергиясы бар электрондарды бағыттайды. Жұмыс істеу принципіне электромагниттік өрістегі электрондар қозғалысының траектория қисықтарының кинетикалық энергиядан тәуелділігі жатады. Рентгендік фотоэлектрондық спектрометр үшін көп жағдайда спектрлік ажырату қабілеті жоғары болып келетін электростатикалық жартылай сфералық энергиялық анализаторлар қолданылады.

Осы әдістің жүргізілуі, бейнені алудан басталады. Алынған бейне бойынша спектрлік талдау жасайтын аумақты анықтауға болады (18-сурет).



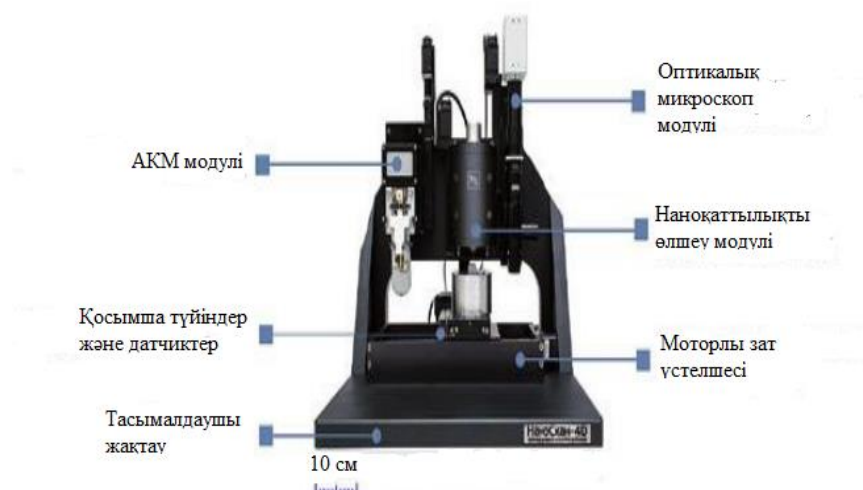
Сурет 18 – Рентгендік фотоэлектродық спектроскопия әдісінің жалпы схемасы

Ары қарай, химиялық күйді талдау үшін, химиялық күйдің картографиялық бейнесін алу үшін және үлгіні тереңдігі бойынша зерттеу үшін энергиялық ажыратуы жоғары болып келетін спектрлер алынады. Дегенмен де рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия әдісі ультра күлгін фотоэлектрондық әдіске қарағанда энергиялық ажырату қабілеті төмендеу болып келеді және валенттік күйдің жазылған спектрлерінің қарқындылығы төмендеу болып келеді.

Жабын құрамын зерттеу жұмыстары K-Alpha (Thermo Fisher Scientific) спектрометрінде жүргізілді. Үлгі бетіндегі фотоэмиссия спектрлерін алу үшін, алюминий анодының ($h\nu=1486,6\text{эВ}$) монохроматтық сәулесі қолданылды. Барлық спектрлерді байланыс энергиясы $285,0\text{эВ}$ болатын C1s шыңдары бойынша калибрледі. Эксперименттік мәндерді өңдеу үшін CasaXPS бағдарламасында Гаусс және Лоренц функцияларын қолданатын аппроксимация әдісі пайдаланылды. Байланыс энергиясын анықтау қателігі $\pm 0,2\text{эВ}$.

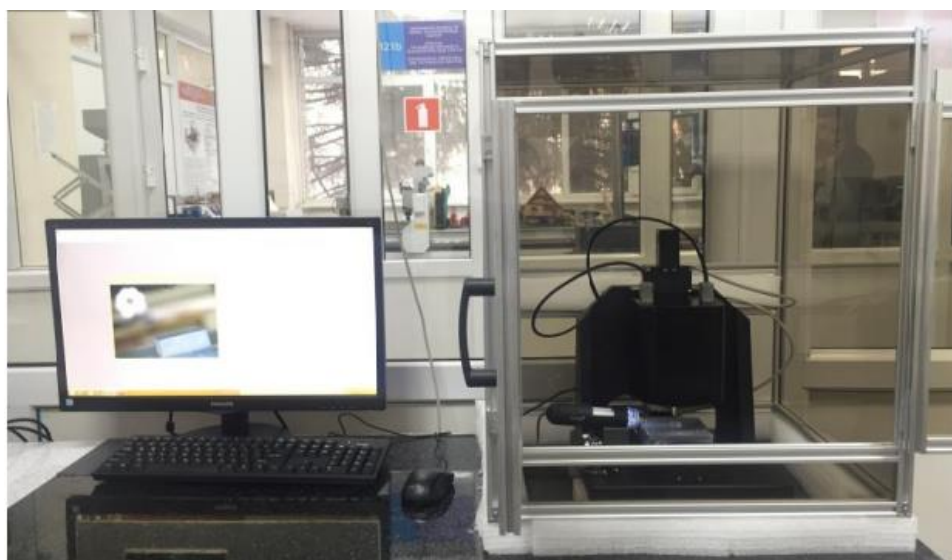
2.2.6 Физика-механикалық қасиеттерін зерттеу әдістемелері

Жабындардың механикалық сипаттамаларын зерттеу үшін NanoScan-4D Компакт (UCSU Modern Nanotechnologies), құрылғысы қолданылды. Яғни, нанометрлік масштабта беттік топография және наноиндентирлеу жолымен қаттылық пен серпімділік модулі анықталды. Яғни, компьютерлік бағдарлама арқылы сынақ параметрлері-жүктеме, жүктелу жылдамдығы, ұстау уақыты беріледі. Зерттеу жұмыстары жүргізілгенде, индентор шыңының ауысымының жүктемеден тәуелділігі жоғары дәлдікпен тіркеледі (19-сурет).



Сурет 19 – NanoScan-4D Компакт наноқаттылықты өлшегіштің блок схемасы

Аспап жүктеу түйіні, датчик, бақылау блогы және аспаптың жұмыстық циклдерін басқаратын, жинақтайтын, өңдейтін және сақтайтын бағдарламалық пакеті бар компьютерден тұрады. Тесетін орынды таңдау үшін, оптикалық микроскоп, ал үлгіні қозғалтып отыру үшін екі немесе үш координаталық үстелше қолданылады. Зондтың ауысуының өлшеу іздерінің ажыратылуы нанометрдің жүзден бір бөлігіне дейін барады. Келесі 20-суретте наноқаттылықты өлшегіштің жалпы түрі берілген.



Сурет 20 – Наноқаттылықты өлшеу құрылғысының сыртқы түрі

Индентирлеу бойынша зерттеу жұмыстарында кинетикалық диаграмманың жазылымы жүреді, сонымен бір уақытта қаттылық пен Юнг модулі анықталады, ал ол шамалардың қатынасы әртүрлі материалдардың салыстырмалы қаттылығын салыстыруға мүмкіндік береді. Бұл әдіс жұқа

жабындардың беткі қабатының механикалық қасиетін құрылымдық сезімталдығын зерттеуге мүмкіндік береді. Датчик бір-біріне 200 мкм қашықтықта орналасқан екі шыны пластиналарды түзеді. Үшінші пластина индентор стерженінде бекітілген. Таңбаның тереңдігінің өзгеруіне байланысты датчиктің сыйымдылығы өзгереді, бұл жағдай өз кезегінде индентор шыңының ауысуын үздіксіз бақылап отыруға мүмкіндік береді. Стерженнің төменгі бөлігінде үш қырлы Беркович инденторы, ал жоғары бөлігіне индуктивтілік катушкасы бекітілген. Катушка тұрақты магнитке орналастырылған, индуктивтілік катушкасынан тоқ өткен кезде инденторы бар стержень магниттен шығарылып, инденторға жүктеме тиеледі. 0-ден 150 мН аралығында тоқ пен жүктеме арасындағы байланыс сызықты болады және осы арқылы инденторға жүктелген күшті басқаруға болады. Зерттеу жүргізіліп жатқанда аспап үш түрлі: жүктемені, индентор шыңдарының ауысуын және уақытты тіркеп отырады.

Жүктемелердің шамасы жабындардың қалыңдығына қарай таңдалды. 3, 5 және 10 мН. Әр 50 мкм сайын бір сызыққа бағытталған 10-ға дейін таңба басылды және орташа мәні анықталды.

Жабынның қалыңдығы өте жұқа болғандықтан, «қалыңдық 10%» принципін сақталмады [115]. Жабынның әсерін ескеру үшін [116] әдебиеттегі формула қолданылды:

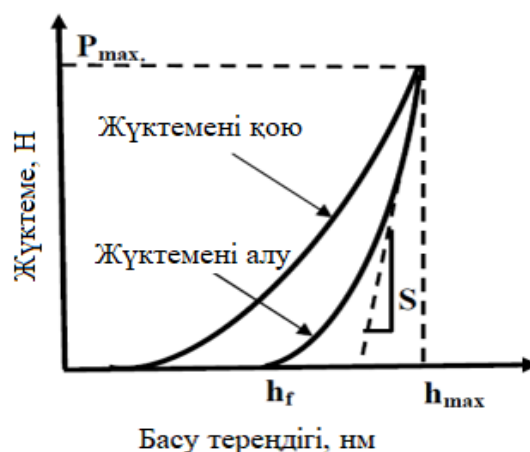
$$H = H_s \left(\frac{H_f}{H_s} \right)^M \quad (2.2.14)$$

мұндағы H_s -төсеніштің қаттылығы, H_f -жабынның қаттылығы. M -жабынның қалыңдығы мен индентордың максималды ығысуын ескергендегі өлшемі жоқ, кеңістік функциясы [116].

$$M = \left(\frac{1}{1 + A \left(\frac{h}{d} \right)^B} \right) \quad (2.2.15)$$

мұндағы h -наноиндентордың максималды ығысуы, d -жабынның қалыңдығы, A, B -коэффициенттер.

Сонымен наноиндентирлеу кезінде қаттылық және Юнг модулі туралы ақпарат алуға болады, сонымен қатар серпімді қалпына келу мен жалпы деформациядағы серпімді құраушының үлесін бағалауға болады (21-сурет).



Сурет 21 – Жүктеменің басу тереңдігінен тәуелділігі

Қаттылықтың мәні максималды жүктеменің таңбаның қалпына келмеу проекциясының ауданына қатынасын есептеу арқылы анықталды, ал серпімділік модулі таңба проекциясының ауданынан, жүктеу қисығының жоғарғы бөлігі арқылы табылған контактілік қаттылықтан және берілген Пуассон коэффициентінен табылды.

2.2.7 Жабындарға жасушаларды өсіру сынақтары

Жабындардың биоүйлесімдігін және ағзаға пролиферациялану қабілетін тексеру үшін Биомедициналық зерттеу орталығының биобанкінен алынған адам кіндігінің мезенхимальды тіндік жасушалары (huMSC) қолданылды.

Жасуша стандартты жағдай болып есептелетін, яғни, CO_2 мөлшері 5 % болатын ылғалдандырылған және температура мөлшері 37°C болатын ортада (L-глутамин қосылған дульбекконың өзгерген Eagle ортасы /қоректік қоспа F-12 (DMEM/F-12)) 2-3 күн сайын қайталанып отыратын ортада өсірілді. Үлгілерді алдымен құрғақ шкафта, яғни 180°C температурасында 60 минут бойы стерильдеп алды. Одан кейін DMEM ортаға алты бөлігі бар бөлікшеге түнге қалтырылды, huMSC жасушаларымен ақуыздардың бастапқы адсорбциясы болуы үшін (cm^2 ауданға $2 \cdot 10^4$ жасуша сәйкес келеді).

Бақылау ретінде TCP (tissue culture plastic (тінді өсуін бақылайтын пластик)) және өңделмеген субстрат қолданылды. Резазуринді калориметриялық талдау жасушалардың 24 сағат, үш күн және бес күн ішіндегі пролиферациясын және адгезиясын бағалады. Әр бөлікке сол бөліктің 10% көлемін толтыратындай етіп, резазурин (Invitrogen) қосылды.

Сонымен қатар, көк аламар ерітіндісі қосылды. Бөліктерді 37°C температурада 8 сағат бойы инкубациялады. Одан кейін бөліктерді басқа ортаға салып Multiscan FC (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) қолдана отырып, 570-595 нм толқын ұзындығында жұтылу өлшенді. Барлық тәжірибе үш рет қайталанды.

Жасушалардың таралуын бағалау үшін, [117] хаттамасындағыдай флуоросценттік боялу DAPI қолданылды.

Екінші бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімде зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін таңдап алынған үлгінің дайындалуы, оған қойылатын талаптар мен әртүрлі зерттеу әдітері қарастырылды. Реактивті магнетронды шашырату әдісі арқылы алынған титаноксинитридті жабынын алу үшін ыңғайлы параметрлер таңдалды.

Осы жабынды зерттеу үшін әртүрлі эксперименттік жұмыстары жүргізілді. Атап айтқанда, жабынның құрылымы мен құрамын, беттік морфологиялық қасиеттерін, элементтік құрамының өзгеруі мен таралуы, тереңдік бойынша бөлінуі мен таралуы, ішкі молекулалардың өзара әрекеттесуі мен қаттылықтың өзгеруін бақылайтын жұмыстар болып табылады.

3 ОКСИНИТРИДТІК ЖАБЫНДАРДЫҢ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

3.1 Атмосфералық белсенді газдың құрамына байланысты жабындар микроқұрылымының түзілу ерекшеліктері

Табиғатта титан оксиді тетрагоналды (анатаз, рутил) және ромбылық (брукит) сингониясы бар кристаллдар түрінде кездеседі [118]. Анатаздың (101) және рутилдің (110) кристалдық жазықтықтары негізінен TiO_2 кристаллиттерін шектейді және фазалық тұрақтылықты анықтайды [119].

Қазіргі уақытта [119-122] еңбектердің көрсетілген зерттеу жұмыстары, титан диоксидінің NO немесе NO_2 газ атмосферасында УК сәулеленудегі анатаз бен рутилдің моно және поликристаллиттерінің бетіндегі азот оксидінің адсорбциясына қатысты. Реактивті магнетрондық шашырату әдісімен алынған азоттың оксидтік бірігулері кезіндегі жабынның түзілуі осы кезге дейін қарастырылмаған.

Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелеріне сәйкес, жабынның доминантты жазықтықтары болып анатаз (101) бен рутил (110) саналады. Титан нитридi фазалары мен титан нитридi шыңдарының болмауы (рентгенфазалық құрылымдық талдау мен РФЭС зерттеулерінде берілген) титан диоксиді кристалдық торында азот атомдарының орын алмасуы мен ендірілуі байқалмайды.

Анатаз бен рутил бетінде, анатаз – анатаз, рутил – рутил кристаллиттерінің бөліну аймағында титан оксинитридiнiң түзілуінің теориялық моделі эксперименттік жолмен (РЭМ, РФТ және РФЭС) алынған мәндермен сәйкес келеді. Осы диссертациялық зерттеу жұмыстарындағы анатаз (101), (100) бен рутил (110) кристалдық жазықтықтары тор параметрлерінің мәліметтер базасындағы кестелік мәнмен сәйкес келеді. №21-1272 ($a=3,785 \text{ \AA}$, $c=9,514 \text{ \AA}$) және №21-1276 ($a=4,593 \text{ \AA}$, $c=2,959 \text{ \AA}$).

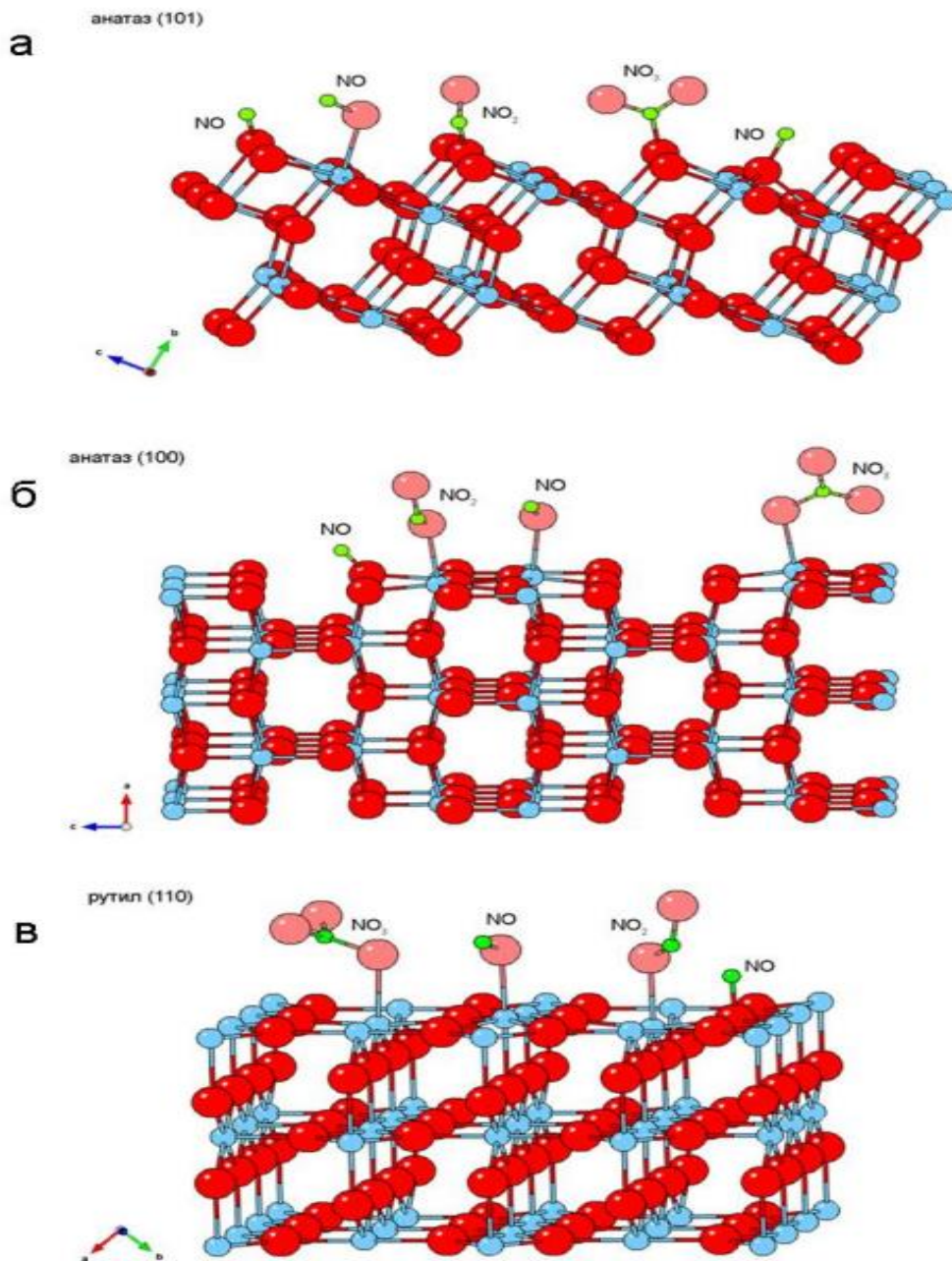
22-суретте біріккен молекулалардың релаксациясынан кейінгі анатаз (101), (100) және рутил (110) шектеу беттеріндегі азоттың оксидтік бірігулерінің мүмкін болатын түзілу моделі берілген. 22-суреттен байқағанымыздай, беткі молекулалардың релаксациясынан кейін титан мен оксид атомдарының ығысуы болады.

Анатаз (101) шектеулік бетінде азот оксидінің NO , NO_2 , NO_3 бірігулері модельденген (22а-сурет). Азот атомдары $\text{O}_{2\text{C}}$ ашық атомдарымен байланысып, NO азоттың монооксидін түзеді.

$\text{Ti}_{5\text{C}}$ атомы сыртқа қарай $0,21 \text{ \AA}$ шамасына жылжи отырып, азот оксидімен монодентаттық байланыс түзеді. $\text{O}_{2\text{C}}$ атомы $0,14 \text{ \AA}$ шамасына сыртқа жылжи отырып, монодентатты нитрит NO_2 байланысын түзеді. NO_2 молекулалары $\text{O}_{2\text{C}}$ атомдарымен байланыса отырып, монодентатты нитрат NO_3 түзеді. Бұл жағдайда $\text{O}_{2\text{C}}$ атомдары $0,17 \text{ \AA}$ шамасына ығысады. $\text{O}_{3\text{C}}$ атомдары NO байланысын түзе отырып, сыртқа қарай $0,16 \text{ \AA}$ шамасына ығысады.

Анатаздың (100) беттік шектелуіндегі азоттың оксидтік бірігулерінің түрлері 22б-суретте көрсетілген. O_{2C} оттегі атомы $0,17 \text{ \AA}$ шамасына ығыса отырып, азот атомдарын өзіне қосып, NO байланысын түзеді.

Ti_{5C} титанның бос атомдары $0,21 \text{ \AA}$, $0,31 \text{ \AA}$, $0,25 \text{ \AA}$ – шамаларына сыртқа қарай ығыса отырып, NO-азот оксидін, NO_2 -нитрит және NO_3 -нитрат түзеді.



а) анатаз (101); б) анатаз (100); в) рутил (110)

Сурет 22 – Азоттың оксидтік бірігулерінің, кристаллдық беттерінде түзілуінің моделі (көк – титан, қызыл – оттегі, жасыл – азот) [123]

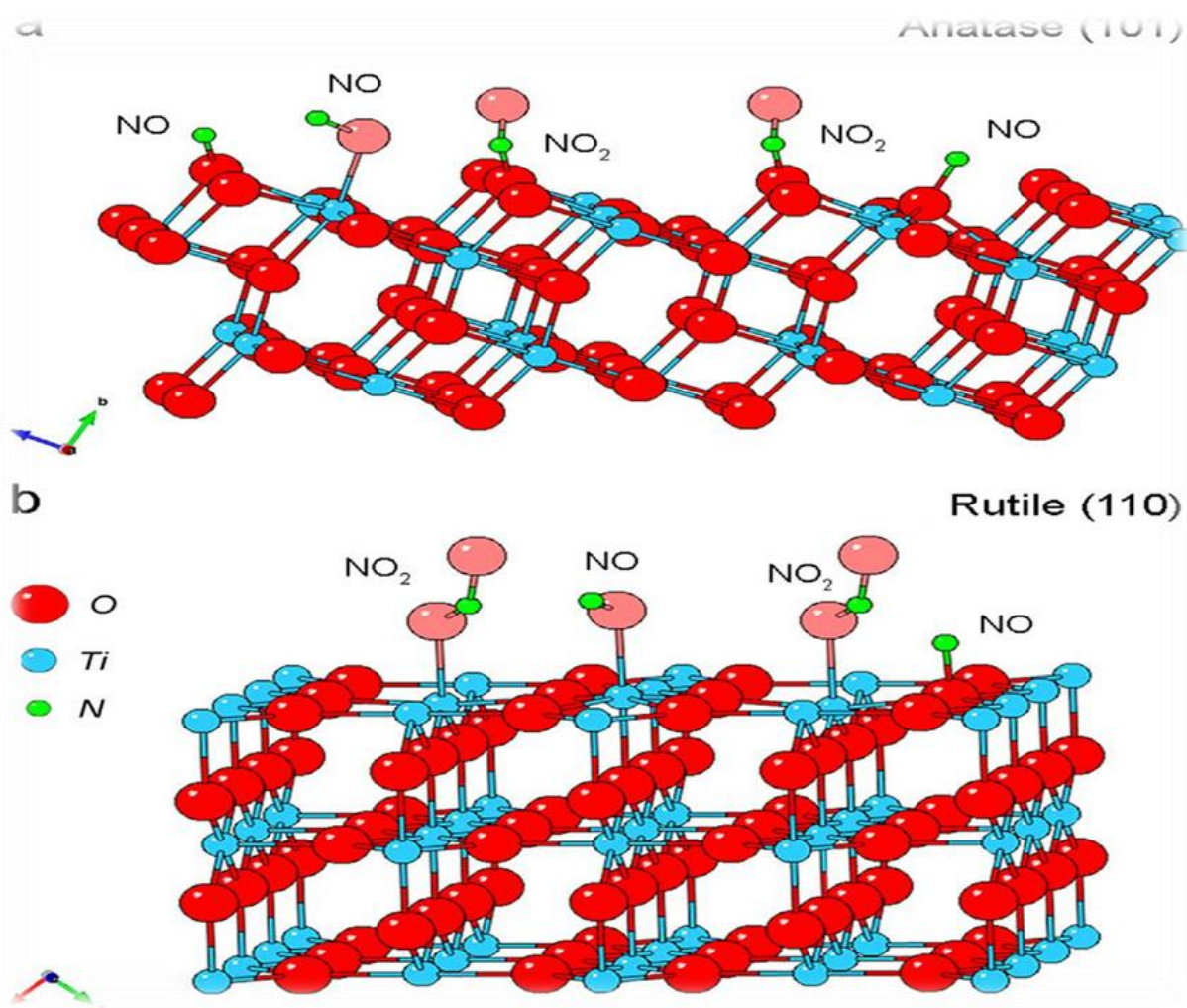
Рутил (110) бетін азоттың оксидтік бірігулерімен шектейтін көрініс 22в-суретте көрсетілген. Беткі қабатта орналасқан Ti_{4C} атомдары NO_2 және NO_3

молекулаларын өзіне қосып, нитрит пен нитраттың монодентаттық қосылыстарын түзеді.

NO_2 молекулаларымен қосылысы кезінде $0,10\text{\AA}$ шамасына ішке қарай ығысуы байқалса, NO_3 молекулаларымен қосылғанда $0,09\text{\AA}$ шамасына ығысады. Ал $\text{Ti}_{5\text{C}}$ атомдары NO молекулаларымен байланысқа түскенде, сыртқа қарай $0,24\text{\AA}$ шамасына ығысады.

Азот $\text{O}_{2\text{C}}$ молекулаларымен біріккенде оттегінің тордағы орнында айтарлықтар өзгерістер тудырмайды.

Рутил (110) және анатаз (101) жазықтықтарымен шектелген түйіршікаралық аймақ 23-суретте көрсетілген [123, б.7].



а) анатаз (101); б) рутил (110)

Сурет 23 – Азоттың оксидтік түзілулерінің түйіршікаралық аймақта түзілуі. Көк-титан, қызыл-оттегі, жасыл-азот

Жабынның құрамына кіретін азот оттегі атомдарымен біріккен аймақта орналасады. Байланысқан молекулаларда түйіршіктің кристаллдық торында аздаған өзгерістер болуы мүмкін.

Жалпы анатаздың беттік энергиясы мен құрылымын зерттеуге арналған жұмыстардың саны көп емес. [124] жұмысында анатаздың беттік энергиясы Пердью-Берк-Эрнцерхоф (ПБЭ) әдісімен анықталған тығыздық функционалының жазықтолқындық псевдопотенциалдық теориясын қолдана отырып есептелсе, [125] жұмыста толық энергияны анықтау үшін Пердью және Ванга (ПВ) жалпыланған градиенттерін жуықтау теориясы қолданылған.

Нәтижесі бойынша анатаздың беттік энергиясының релаксацияға дейінгі энергия (001), (101) және (100) ретімен өсетіні байқалады, ал релаксациядан кейінгі мәні (101), (100) және (001) ретімен өзгереді. Бұл мәндер релаксацияланған бет (101) мәндерімен толық сәйкес келеді [124, 125].

Беттік атомдардың орнын олардың көлемдік атомдарымен сандық түрде салыстыра отырып, біз одан әрі O_{3C} атомдарының сыртқа ығысуы ($0,20 \text{ \AA}$) O_{2C} атомдарынан ($0,05 \text{ \AA}$) әлдеқайда үлкен екенін байқаймыз, бұл O_{3C} айтарлықтай оңтайландыруын көрсетеді.

Алайда, Ti_{5C} үшін $0,24 \text{ \AA}$ және Ti_{6C} үшін $0,21 \text{ \AA}$ мәнін көрсету арқылы беттік Ti атомдарының ішке қарай қозғалысы өте ұқсас. (101) бетіндегідей, (001) бетіндегі Ti_{5C} және O_{2C} атомдары да тиісінше ішке және сыртқа қарай босаңсыған (Ti_{5C} үшін $0,28 \text{ \AA}$ және O_{2C} үшін $0,19 \text{ \AA}$).

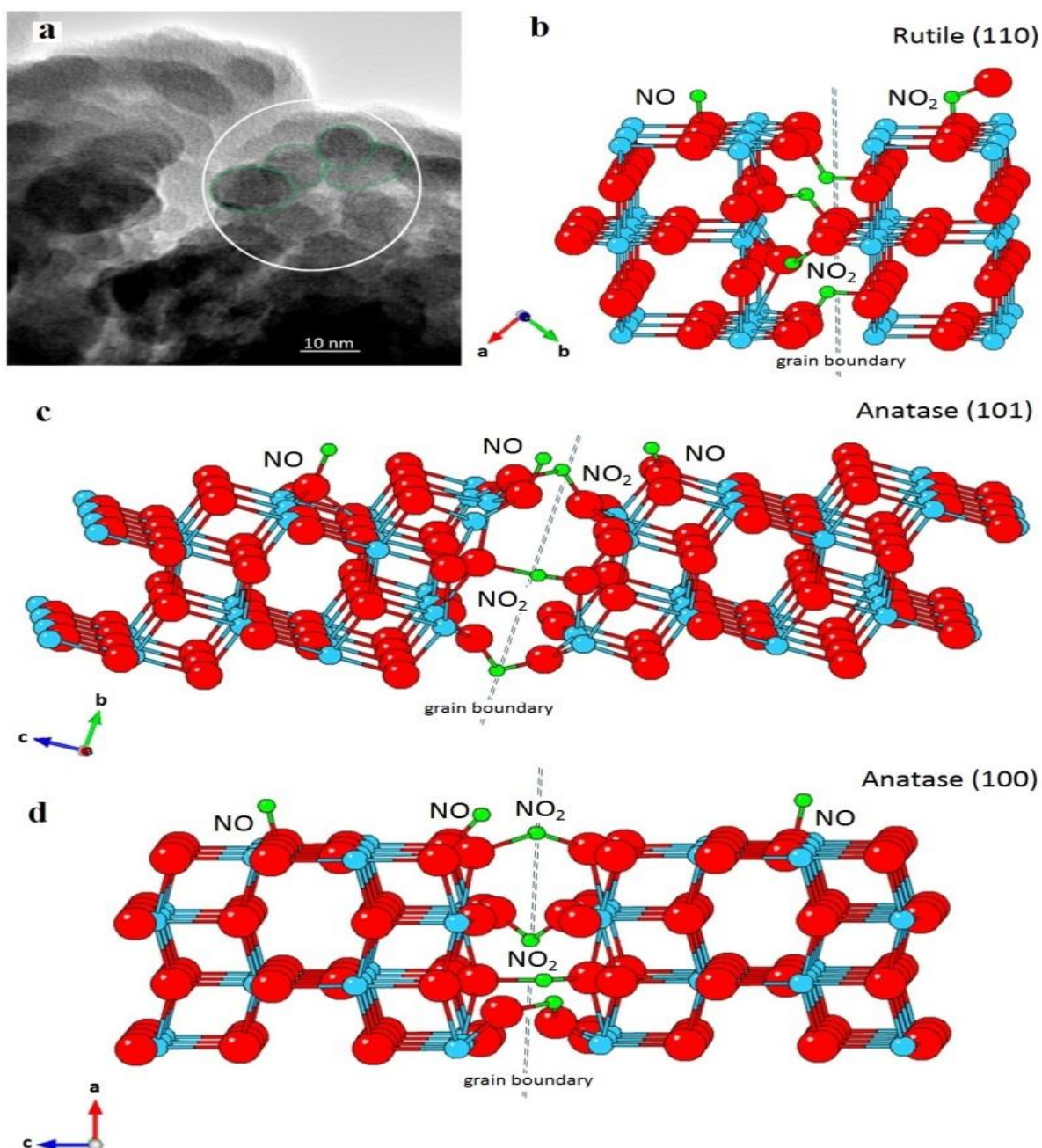
Негізгі айырмашылық - (001) корпусындағы O_{3C} атомы қалыпты бет бойымен сыртқа емес, ішке қарай ($0,12 \text{ \AA}$) ығысады. Сонымен қатар, есептеу нәтижелері теориялық есептермен сәйкес келеді [126, 127].

Алдыңғы әдебиеттік шолу бөлімінде соңғы кездері титанның оксинитриді негізінегі жабындарды пайдалануға көп көңіл бөлініп жатқаны жайлы баяндалды. Бірінші бөлім бойынша бірнеше қабаттан тұратын жабындар, соның ішінде титан оксинитриді негізіндегі жабындарды қолдану жүйесі үлкен сұранысқа ие болатын бағытта дамуда.

Осындай бірнеше қабаттан тұратын жабындардың элементтің құрамы мен дайындалу параметрлерін өзгерте отырып, яғни N/O қатынасын өзгерту арқылы басқа материалдар алуға болады. Осы мақсатта бұл жұмыста ең алдымен $TiON$ жабынын зерттедік.

Беттің түзілу ерекшеліктеріне қарастыратын болсақ, кристаллдық жазықтық (101) және (100) анатаздар мен (110) рутил негізгі жазықтықтар болып табылады. (101) анатаз жазықтығында титанның 5 немесе 6 координацияланған атомы және оттегінің 2 немесе 3 координацияланған атомы бар. (100) беті O_{2C} және O_{3C} атомдарымен шектелген. (110) рутилде титанның екі түрлі атомы және оттегінің екі түрлі атомы бар.

24-суретте (101), (100) анатаз және (110) рутил жазықтықтарымен шектелген түйіршіктер шекарасындағы азот оксидінің түзілу үлгісі берілген. ТЕМ әдісі бойынша алынған бұл суреттен түйіршіктің пішіні аралығында квазиаморфты интерфейстік сфера-эллипс тәріздес екендігі байқалады (24a-сурет). 24b, 24c, 24d суреттерде (110) рутил, (101) және (100) анатаз жазықтықтарымен шектелген түйіршік шекаралары көрсетілген [128].



а) (110) рутил; б) (101) рутил; в) (100) анатаз; г) (көк-титан, қызыл-оттегі, жасыл-азот)

Сурет 24 – Азот оксидінің әр түрлі шекаралардағы локализациялануы [128, 6.890]

Суреттен байқағанымыздай, жабынның негізгі құрамы азот оттегі атомдарымен бірге интерфейсте орналаса отырып, екі араласқан түйіршіктің ортасында азот оксиді қабатын түзеді.

Байланысқан молекулалар үзілгенде, оттегі атомдарының қозғалысын туындататын түйіршіктердің кристаллдық торының аз мөлшердегі қозғалыс болады.

Азот атомдары мен оның оксидтерін қосқанда жазықтық бетіндегі және интерфейстағы Ti_{4C}, Ti_{5C} және O_{2C}, O_{3C} атомдарының ығысуы орын алып, бұл

үрдіс өз кезегінде анатаздық және рутилдік тор параметрлерінің өзгеруіне әкеледі. Талдау нәтижесінде реактивті магнетронды шашырату әдісімен алынған TiON жабындарының суретте көрсетілген үлгісі азоттың түйіршік арасында да орналасатынын көрсетеді. Ол аралықта титан оксиді кристаллиттерінің эпитаксиялық өсуін шектейтін азот оксидінің 2D қабатын түзеді. Осы үрдіс жұмыстық газдағы азот мөлшерінің артуына байланысты, жабындағы түйіршіктік құрылымның ұсақталуын анықтайды.

Анатаздың зерттеліп отырған кристаллдік формасы көп жағдайда (101) және (001) түрде болады және басқа да қырлары (100) кездеседі [128, 6.891]. Бірақ бір ескере кететін жағдай, (101) беті негізгі және табиғи анатазды шектейтін кристаллдар болып табылады.

Анатаздың (101) кристаллдық жазықтығында 5 және 6 координатталған титан атомдары (Ti_{5C} , Ti_{6C}), сонымен қатар 2 және 3 координатталған оттегі (O_{2C} , O_{3C}) атомдары бар. (100) беті O_{2C} атомымен де, O_{3C} атомдарымен де шектелген. Сонымен қатар, Ti_{6C} және O_{3C} атомдары бетте кездеседі.

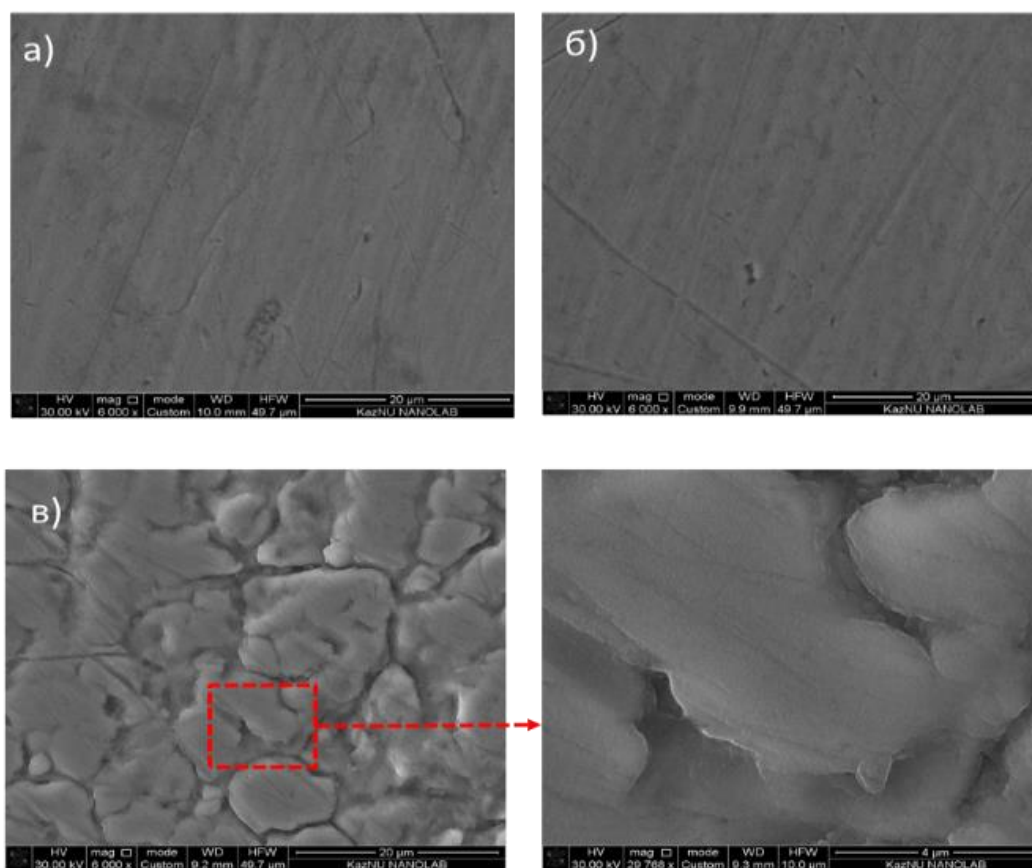
Осылайша, алынған нәтижелерден реактивті магнетронды шашырату арқылы тұндырылған N-TiO_2 жабындарының құрылымында азоттың маңызды рөлін көрсетеді. Мұндай ұсынылған үлгі азоттың тек аралық жағдайда ғана емес, сонымен қатар түйінаралық аймақта да орналасуы мүмкін екенін көрсетеді. Онда ол реактивті магнетронды шашырату кезінде қабыршық құрылымында TiO_2 кристаллиттерінің эпитаксиалды өсуін шектейтін азот оксидтерінің 2D қабатын құрайды. Бұл процесс жұмыс газындағы азот қатынасының жоғарылауымен қабыршақтың түйіршік құрылымының «ұнтақталуын» анықтайды.

3.2 Титанның оксинитридті жабындарының фазалық құрамын және құрылымын зерттеу

Реактивті магнетронды шашырату әдісімен тұндырылған титаноксинитридті жабындарының құрылымдық қасиеттері заманауи физика-химиялық әдістердің көмегімен зерттелді.

N-TiO_2 жабындарының беткі морфологиясы Solver Spectrum қондырғысын (әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы) пайдалана отырып, атомдық күштік микроскопиясы (АКМ) арқылы зерттелді.

Төмендегі суретте N_2/O_2 қатынасына байланысты жабындардың бетін АКМ зерттеуі көрсетілген. Азот пен оттегінің массалық қатынасы аз болған жағдайда біркелкі және тығыз болып келген жабын түзіледі (25а және 25б сурет). Газдық атмосферада азоттың массалық үлесін арттырған жағдайда, жабындардың беткі қабатында аздап білінетін блоктық құрылымы бар квазибіртекті құрылым түзіледі (25в сурет) [129].



а) 1; б) 1,5; в) 2

Сурет 25 – 12X18H10T маркалы болаттың беткі қабатындағы оксинитридтік жабындардың N_2/O_2 массалық үлесі: АҚМ суреттері [129]

Жабындардың рентгендік дифракциялық зерттеулері XRD-7000 дифрактометрінде (Shimadzu) сәулелік геометрия топтамасында (жылжу бұрышы 3° тең) жүргізілді. Фазалық сәйкестендіру PowderCell 2.4 бағдарламасындағы PDF-4 ICDD деректер базасын пайдалану арқылы жүзеге асырылды. Тұндырылған жабындардың сипаттамалары және жабынды қолдану параметрлері 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 - Зерттелетін жабындардың сипаттамалары мен параметрлері

N_2/O_2 қатынасы	Газдың ағу жылдамдығы, мл/мин		Жабынның қалыңдығы, нм	632,8 нм болғандағы сыну көрсеткіші
	N_2	O_2		
1	3	3	164 ± 14	2
1,5	3,06	2,06	142 ± 6	2,43
2	6	3	135 ± 10	2

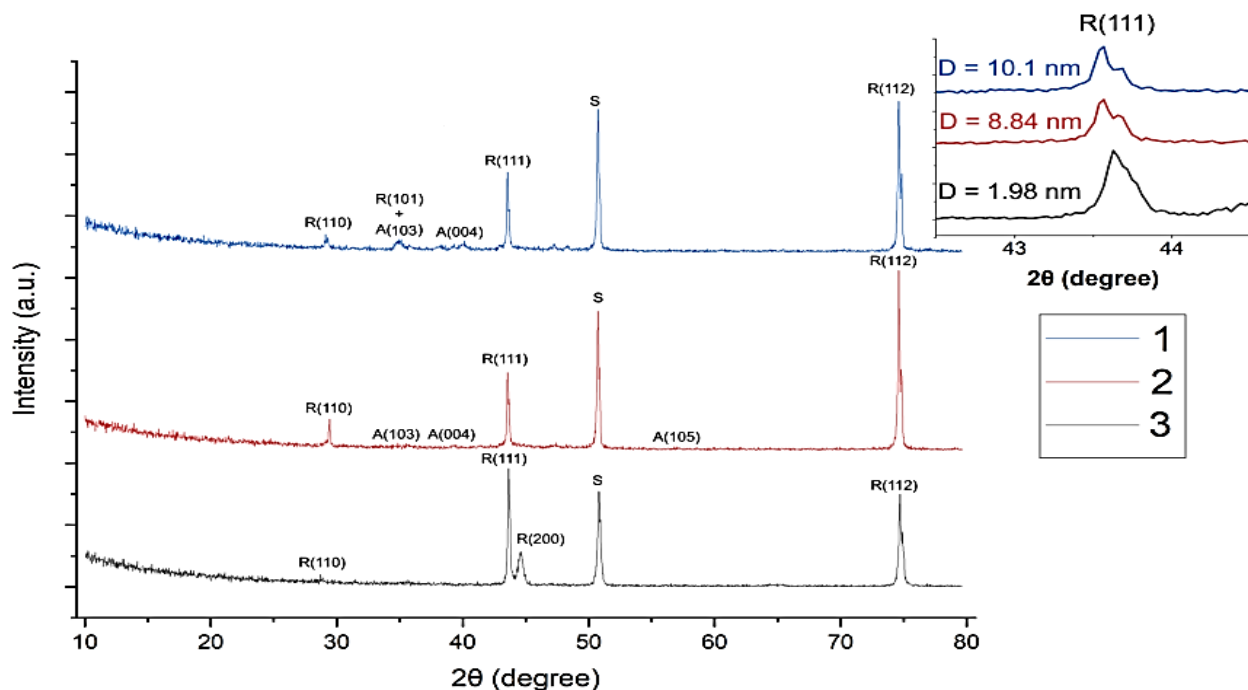
Микроблоктарды детальді қарағанда өсу екінші реттік құрылымдық процестері байқалады. Кішкене дәндер төсеніш деңгейінде байқалады және қабаттардың өсуі кезінде көршілес бөлшектермен қосылып кетеді. Беткі қабаты әлсіз дәндік текстуралы болып келеді.

[130] жұмыста азот қоспасының концентрациясын артуы кристалдық қырдың өсуін блоктайды, нәтижесінде жабынның өсуі өскіннің туындауы қайталаанады.

Жабынның беткі қабаты әр қабатқа кездейсоқ бағытталған, тартылып тұратын формадағы ультраұсақ дәндерден түзіледі және онда агломераттар жоқ, яғни бұл жағдай, беткі қабаттағы дән өлшемдерінің таралуының унимодальдығын түсіндіреді. Сонымен қатар, газдық атмосферадағы азот пен оттегінің қатынасындағы азоттың мөлшерін ұлғайтқан жағдайда, 2-кестеде көрсетілгендей, жабынның қалыңдығы азаяды. Бұл жағдай, тұндыру кезіндегі азоттың артық мөлшері бір-бірімен әсерлесетін иондарға кедергі жасап, нәтижесінде тұндыру жылдамдығы азаяды деген тұжырымға әкеледі.

Рентгендік-фазалық талдаудың нәтижелері, азотпен легирлегенде титанның тотығу дәрежесінің өзгеретіндігі байқалды (26-сурет). Алынған жабындар кристаллды болып келеді және анатаз (A), рутил (R), брукит (B) фазаларынан тұрады, сонымен қатар, төсеніште темірдің дифракциялық шындары байқалады.

Жабынның құрамында азот мөлшерінің көбеюі, дифракциялық рефлекстердің қарқындылығының өзгерісіне әкеледі, яғни жабынның фазалық құрамының да өзгеруімен түсіндіріледі .



1) 1; 2) 1,5; 3) 2

Сурет 26 – N_2/O_2 массалық үлесіндегі титанның оксинитридтік жабындарының дифрактограммалары [131]

Газды атмосферадағы азоттың мөлшерін арттырған кезде рутил және анатаздың фазалары бар дифракциялық шыңдардың да артқанын көрсетеді. Анатаз және рутил тетрагональды фазалардан тұратын аралас құрылым 1-үлгіде және 2-үлгіде өте айқын көрінеді.

TiO₂ (111) шыңы Q_{O2} төмендеуімен және түйір өлшемі азаюымен жоғары бұрыштарға ауысады. Дәндердің мұндай көлемдік таралуы беттің РЭМ талдауымен жақсы сәйкес келеді, мұнда дәндер массивтік агломераттардан біртекті мозаикаға айналды.

Рутил (111) шыңының ығысуы не азоттың жабын құрылымына қосылуына, не тордың бұрмалануына және микродеформациясына ($\Delta d/d$) әкелетін қалдық кернеулерге сәйкес келеді [132].

Жабын түйірінің мөлшерінің азаюы негізінен субстрат температурасымен, бетіне соқтығысатын иондардың түрі мен санымен бақыланады. N₂ ағынының жылдамдығының жоғарылауы жалпы қысымға әсер етіп, Ti бөлшектерінің шашырау ықтималдығын арттырады және субстратқа түсетін атомдардың кинетикалық энергиясын азайтады. Бұл процесс ұсақ түйіршік құрылымына әкеледі.

Сонымен қатар, жабындарда нитридтік бірігулер байқалмады. Атмосферадағы азоттың мөлшерін арттырғанда, анатаз (101) түзулерінің максимумдарының 0,1°-0,3° градусқа ығысқаны байқалады.

Максималды Q_{N2} кезінде анатаз шыңдары дерлік жоғалады (көрінбейді), ал рутилдің (111) ең жоғары қарқындылығы максималды болады. Жақынырақ тексеру кезінде (200) шыңы дәйекті шағылыстырады. Ол рутилдің (200) басым шағылысуынан және қоспалардан туындайды. Бұл алдын ала нәтижелер анатаздан рутилге фазалық өтудің баяулауын немесе үдеуін көрсетеді.

TiON қатты ерітіндісі пайда болған жағдайда түйінаралық иондар анатаз кристалдық торына ене алады. Бұл оттегі бос орындар деңгейіне әсер етеді және рутилдік фазаның өзгеруін блоктайды немесе күшейтеді.

Қатты ерітінді торының шектеуімен ол валенттілікке, өлшемге және температураға байланысты фазалық өзгерістерге көмектесуі немесе алдын алуы мүмкін [133].

Осылайша, бұл зерттеуде келесідей қорытынды жасауға болады: ығысу потенциалы -100В болғанда N₂/O₂ массалық үлесінің қатынасы артқанда анатаз және рутилдің мөлшері артады.

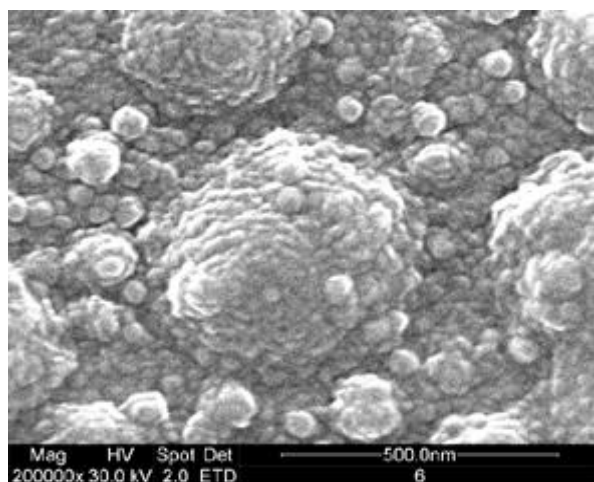
3.3 Титанның оксинитридті жабындарының құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу

TiO₂ негізіндегі азот құрамдас жабындардың құрылымдық сипаттамалары электронды микроскоп көмегімен зерттелді.

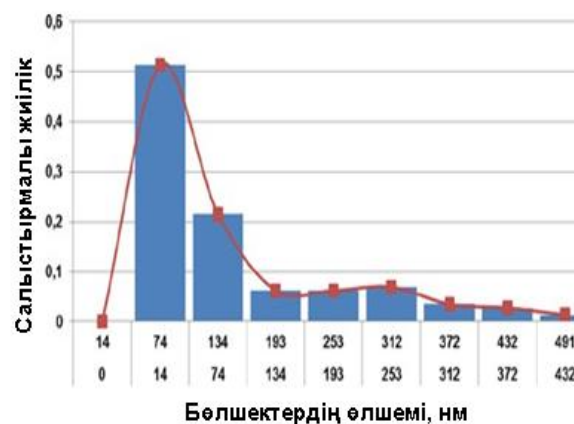
№1 (а), №2 (б), №3 (в) үлгілердің беттік құрылымдарының РЭМ кескіндері 27-29-суреттерде берілген.

№1 топ үлгілерінің бетінің кескіні (27-сурет, а) жабынның беткі бөлігі біртекті, анық көрінетін (пор, кратер т.б.) ақаулары жоқ күрделі рельефі бар.

Жабынның элементтері бірнеше ондаған және одан да көп нанометрлер ретті өлшемдері бар ұсақ және бірдей пішінді түйіршіктердің шоғырлары – агломераттар, олар ұсақ түйіршіктерден тұратын күмбез тәрізді фрагменттер, бірнеше нанометрлік (ішкі құрылым) ретті фрагменттерден тұрады. Бөлшектердің өлшемін сандық түрде анықтау үшін олардың өлшемдік таралуы графигі салынды (27-сурет, б).



а)



б)

а) РЭМ кескіні; б) Бөлшектердің өлшемдерінің таралу гистограммасы

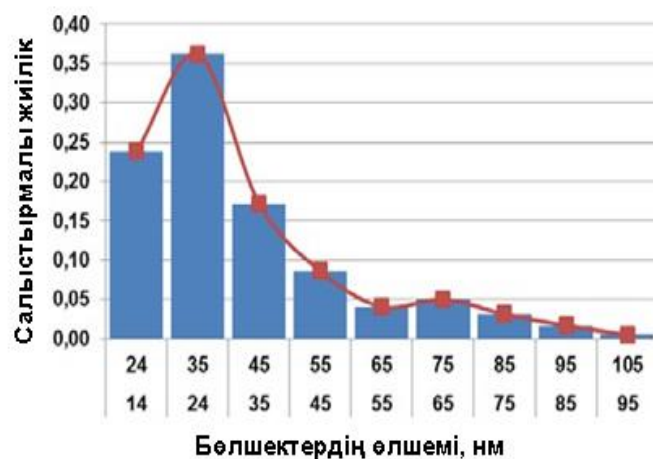
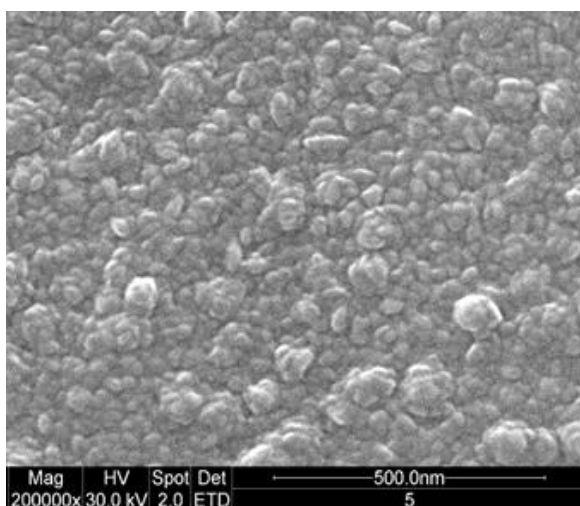
Сурет 27 – №1 үлгілер бетіндегі кескін және бөлшектердің таралу гистограммасы

Алынған гистограммадан үлгілердің беті екі масштаб деңгейіне сәйкес келетін параметрлермен сипатталатыны анық. №1 үлгілер үшін бимодальды таралу 14÷134 нм диапазонында күрт жоғары шыңмен және 134÷374 нм диапазонында шағын кең шыңмен сипатталады.

Бөлшектердің орташа өлшемі бүкіл таралу аймағында 115 нм құрайды [134].

№2 және №3 үлгілердің жабындарының морфологиясы біркелкі. РЭМ көмегімен жабын бетін талдау жабынның құрылымдық элементтерінің өлшемдері тұндыру параметрлеріне байланысты екенін көрсетеді.

Гистограммада (28, б-сурет) 14÷55 нм диапазонында анық анықталған шың және 60÷90 нм диапазонында азырақ айқын, кең шың көрсетілген.



а)

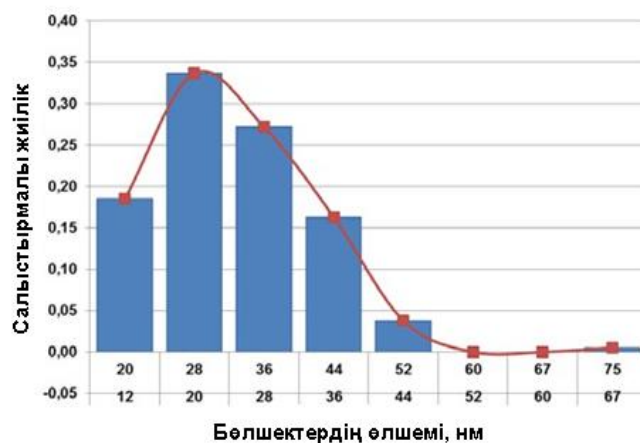
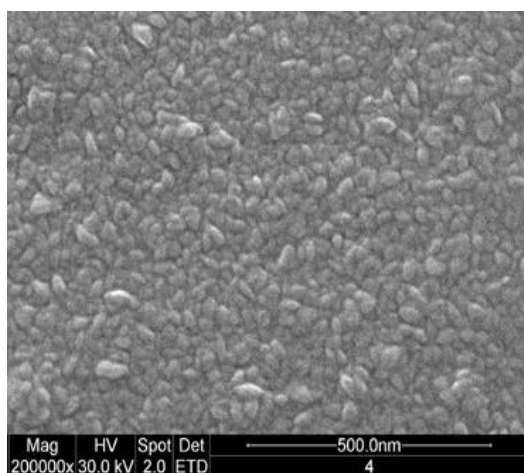
б)

а) РЭМ кескіні; б) Бөлшектердің өлшемдерінің таралу гистограммасы

Сурет 28 – №1 үлгілер бетіндегі кескін және бөлшектердің таралу гистограммасы [134, б.132]

Осылайша, бұл жағдайда фрагменттердің бимодальды таралуы орын алады. Бүкіл таралу аймағындағы бөлшектердің орташа өлшемі 31 нм құрайды.

№3 топ үлгілері үшін (29-сурет, б) 10–50 нм диапазонында кең шыңы бар бірмодальды таралу байқалады. Бұл бірмодальды деп қорытынды жасауға болады. Бөлшектердің орташа өлшемі 28,3 нм.



а)

б)

а) РЭМ кескіні; б) Бөлшектердің өлшемдерінің таралу гистограммасы

Сурет 29 – №1 үлгілер бетіндегі кескін және бөлшектердің таралу гистограммасы [134, б.133]

Біздің байқағанымыз, қабыршаққа реактивті газдардың қатынасын максималды етіп алғанда, яғни №3 үлгіде түйіршіктердің орташа размері ең

кіші болып келеді. Бұл жағдай беткі бөліктің біртекті құрылымды және тегіс екенін дәлелдейді.

РЭМ теориясынан белгілі болғанындай, массасы көп болғандағы фаза нақты бейне түзеді. Біздің жағдайымызда бұл оксидтер, ал жеңіл фазалар, яғни нитридтер немес таза элементтерде керісінше. Сәйкесінше, №3 үлгіде беттің көп бөлігінде нитрид орналасқан, №2 үлгіде осы сияқты, бірақ оксидтер мен араласқан оксинитридтерге қарай сәл ығысу бар. №1 үлгіде оксидтердің мөлшері өте көп және түйіршіктері үлкен болып келеді.

Осылайша, алынған мәліметтер бөлшектердің мөлшері мен құрылымының жабынның пайда болу шарттарына тәуелділігін көрсетеді. Жабынның негізгі элементтері қабыршақтарды құрайтын қосалқы құрылымы бар фрагменттер («дәндер») болып табылады.

Реактивті газдағы азот концентрациясы жоғарылаған сайын жабын фрагменттерінің пішіні мен өлшемі өзгереді, ал «дәндер» ұсақталады.

Ары қарай жабындардың элементтік құрамы кірістірілген EDX анализаторы бар ESEM Quanta 400 электронды микроскопты пайдаланып, энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдау (EDX) арқылы анықталды.

Жұмыстық газ құрамындағы азот пен оттегінің (N_2/O_2) массалық шығынының қатынасы келесідей болды: (N_2/O_2) = 0 (№1), (N_2/O_2) = 1/1 (№2), (N_2/O_2) = 3/1 (№3). Барлық үлгілер электрлік ауытқусыз режимде тұндырылды. Зерттелетін үлгілердің сипаттамалары төмендегі 3-кестеде берілген. Энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдау (EDX) жабындарда азоттың болуын көрсетеді [135].

Кесте 3 – Үлгілердің сипаттамалары: n – 632,8 нм сыну көрсеткіші, ε – диэлектрлік өтімділік

(N_2/O_2)	N, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %	Жабынның қалыңдығы, нм	$\lambda=632,8$ нм кезіндегі n	ε
TiO ₂ №1	–	84,41	15,59	146,3±5,85	2,93	8,58
(1/1) №2	5,71	80,27	14,02	195,2±11,7	2,54	6,36
(3/1) №3	6,16	80,01	13,83	187,5±9,38	2,25	5,07

Реактивті магнетронды шашырату кезінде азот нысананың беткі қасиеттеріне оттегіге қарағанда аз әсер ететіні белгілі [136, 137]. Титан нитриді $\Delta G_{TiN} = -308,9$ кДж/моль, титан оксиді $\Delta G_{TiO_2} = -888,9$ кДж/моль түзілудің Гиббс бос энергиясы, жабын құрамында TiN түзілмейді.

Тұндырылған жабындардың сыну көрсеткішінің дисперсиялық қисықтары тұрғызылды, бұл олардың қалыпты тәуелділігін көрсетті.

3-кестеде берілген сыну көрсеткішінің n мәндері туралы деректер, олардың қабыршақтардың құрамы мен құрылымына тәуелділігін көрсетеді.

Көріп отырғанымыздай, алынған TiO_2 жабындарының сыну көрсеткіші анатаздың (2,55) және рутилдің (2,7) n мәнінен айтарлықтай ерекшеленеді, бұл алынған жабындардың стехиометриясын көрсетеді.

Реактивті газда азоттың болуы және қабықшалардағы азот мөлшерінің жоғарылауы сыну көрсеткішінің төмендеуіне әкеледі. Байқалған тәуелділіктер қабыршақтардың құрылымының өзгеруін көрсетеді.

Осылайша, N-TiO_2 бетінің морфологиясын зерттеу түйір өлшемдері реактивті газ атмосферасының құрамына байланысты екенін көрсетеді. Қабыршақтарды реактивті газды тұтынудың максималды қатынасымен ($2\text{N}_2/\text{O}_2$) тұндырғанда, орташа түйіршік мөлшері ең кіші болады, бұл жағдайда беті тегіс және құрылымы біркелкі болатындығын көруге болады.

N-TiO_2 қабыршақтарының кристалдылығын, морфологиясын және түйір өлшемін одан әрі зерттеу үшін ТЭМ пайдаланылды.

30a-сурет TiO_2 жабындарының ($U_b = 0$) ТЭМ кескінін көрсетеді және мөлшері 6-дан 22 нм-ге дейін таралатын дәндерді көрсетеді. Оны 30d-суретте көруге болады, TiO_2 жабындарында анатаз және рутил қоспасының нанокристалдық құрылымын көрсететін полиморфты сақиналар көрсетілген.

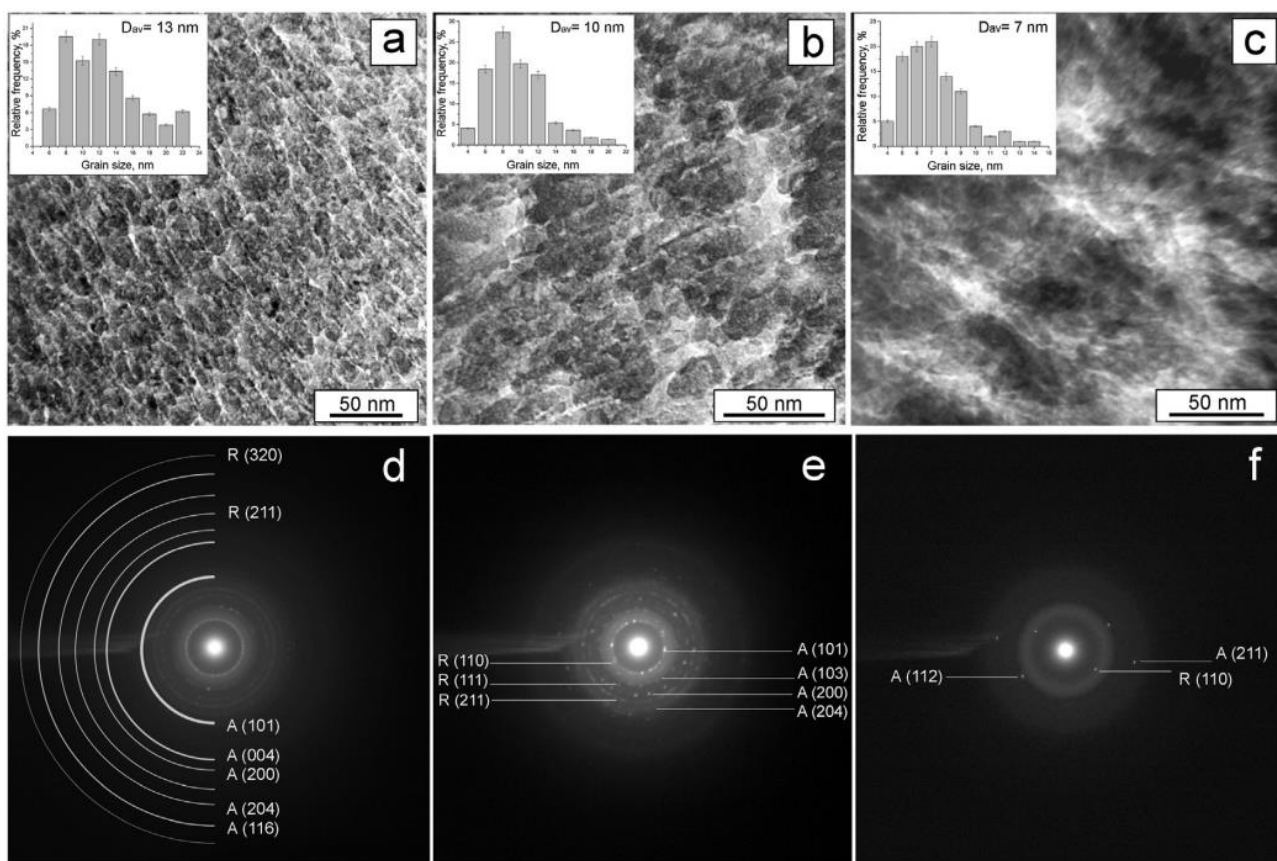
N-TiO_2 жабындары ($3\text{N}_2/\text{O}_2$, $U_b = 0$) азоттың болуына және жартылай аморфты аймақтарға байланысты дақты сақиналарды көрсетеді, бұл электронды дифракция үлгісіне әсер етеді (30e-сурет).

30b-суреттегі ТЭМ кескіні жабындардың кластер тәрізді дәндерден түзілетінін көрсетеді, түйір өлшемдерінің таралуы 4–20 нм диапазонында. Дифракциялық заңдылық бойынша (30e-сурет) d -мәндері анатаз және рутил фазаларының жазықтықтарына сәйкес келеді.

ТЭМ кескінінен (30c-сурет) N-TiO_2 жабындарының ($3\text{N}_2/\text{O}_2$, $U_b = -100 \text{ В}$) өлшемдері 4–14 нм болатын кездейсоқ бағытталған түйіршіктерден тұратынын байқауға болады.

30f-суретте әлсіз нүктелік шағылысулар және басым диффузды ореол байқалады, бұл жабындардың нашар кристалданғанын және негізінен аморфты екенін көрсетеді. Бұл әлсіз шағылыстар анатаз және рутил фазасына жатады.

Теріс ығысу кернеуін қолдану арқылы N_2/O_2 ағынының қатынасының жоғарылауымен жабындардың кристалдылығы мен түйіршік мөлшері азаяды.



(a–c) жарқын өріс кескіндері; (d–f) электронды дифракциялық кескіндер; (a, d) қоспасыз TiO_2

Сурет 30 – Үлгілердің түйір өлшемдерінің ТЕМ кескіндері [123, б.6]

Осылайша, ТЭМ әдісін қолдану арқылы кабыршақтардың нанокристалды екі фазалы құрылымы (анатаз + рутил) жұмыс атмосферасының құрамына және теріс ығысу потенциалына байланысты түрленетіні анықталды.

ТЭМ кескіндерін талдау жабындардың тұндыру режиміне қарамастан нақты шекаралары бар наноөлшемді түйіршіктерден тұратынын көрсетті.

TiO_2 жабынының орташа кристаллит өлшемі шамамен 20 нм және азот қатынасы артқан сайын бірнеше нанометрге азаяды. Дән мөлшерін бөлу функциясы барлық жағдайда бірмодальды болып табылады.

Үлгілердің микродифрактограммаларында анатаз және рутил фазаларына жататын нүктелік рефлексстерді байқауға болады. Айта кету керек, ТЭМ әдісімен есептелген кристаллит өлшемдері туралы деректер XRD үлгілерінен когерентті шашырау аймақтарын (CSR) есептеу нәтижелерімен сәйкес келеді (4-кесте).

РЭМ және ТЭМ деректері жұмыс атмосферасындағы азот құрамын 70%-ға дейін ұлғайту жабындағы түйір өлшемін азайтуға (4-кесте), сонымен қатар тұндырылған N-TiO_2 жабындарының квазибіркелкі ұсақ түйіршікті құрылымының қалыптасуына әкелетінін көрсетеді.

Кесте 4 – $U_b = 0$ және $U_b = -100$ В тұндырылған N – TiO_2 жабындарының фазалық құрамы, кристалдық тор параметрлері, CSR өлшемдері және деформация мәндері [128, 6.895]

N ₂ /O ₂ қатынасы	Көлемдік үлес, %		CSR орташа өлшемі, нм		Тор параметрлері, Å		Салыстырмалы деформация, $\Delta d/d$	
	анатаз	рутил	Анатаз	рутил	анатаз	рутил	анатаз	рутил
$U_b = 0$ В								
0 (TiO_2)	70	23	20	12	$a=3,793$ $c=9,549$	$a=4,592$ $c=3,035$	0,0065	0,0061
1 (N– TiO_2)	14	70	14	12	$a=3,795$ $c=9,538$	$a=4,590$ $c=3,039$	0,0067	0,0061
3 (N– TiO_2)	13	72	13	12	$a=3,798$ $c=9,598$	$a=4,597$ $c=2,955$	0,0062	0,0058
$U_b = -100$ В								
0 (TiO_2)	30	68	11	10	$a=3,793$ $c=9,551$	$a=4,608$ $c=2,958$	0,0069	0,0063
1 (N– TiO_2)	15	78	10	10	$a=3,781$ $c=9,495$	$a=4,595$ $c=2,961$	0,0066	0,0062
3 (N– TiO_2)	10	85	10	9	$a=3,768$ $c=9,531$	$a=4,595$ $c=2,970$	0,0069	0,0066

Жұмыс газы аргон болғанда және разряд қуатының тығыздығы электрлік ауытқудың болуына қарамастан $2,6 \cdot 10^{-2}$ Вт·см⁻² артық болғанда жабын құрылымы негізінен аморфты болады.

Микродифракция үлгісі кристалдық фазалардан әлсіз шағылысулар болған кезде диффузиялық ореолды көрсетеді.

Бейтарап режимде тұндырылған TiO_2 жабынындағы басым фаза-анатаз болып табылады. Анатаздың үлесі 70%-дан 13%-ға дейін төмендейді, ал рутилдікі 23%-дан 72%-ға дейін жоғарылайды, бұл ретте жұмыс газындағы N₂ қатынасы 0-ден 70%-ға дейін артады (4-кесте). Бір мезгілде анатаз фазасының когерентті шашырау аймақтарының (CSR) мөлшері 20 нм-ден 13 нм-ге дейін азаяды.

Бейтарап режимнен айырмашылығы, $U_b = -100$ В режимінде алынған жабындардағы рутил фазасы басым болып табылады. Оның үлесі (68%-дан

85%-ға дейін) жұмыс газындағы азот мөлшерінің жоғарылауымен артады, ал жабындағы анатаз мөлшері 10%-ға дейін азаяды, ал орташа CSR мөлшері шамамен 10 нм құрайды.

Рентген сәулелерінің дифракциясы мен ТЕМ деректерін талдау жабындағы нанобөлшектердің негізінен (101) және (100) жазықтықтарымен шектелген анатаз кристаллиттері және (110) жазықтықтарымен шектелген рутил фазалары екенін көрсетеді.

4-кесте жабынды құрайтын кристаллиттердің фазалық құрамы мен параметрлері бойынша есептелген деректерді көрсетеді.

Осылайша, зерттеу нәтижелеріне сәйкес ығысу потенциалы режимінде тұндырылған жабындарда $U_b = -100$ В аморфты күйдің басым болуы және кристаллиттер мөлшерінің төмендеуі (7 нм дейін) байқалады. Азотты енгізу тепе-тең емес дәндердің хаотикалық өсуіне және микроэлектрондық дифракциялық заңдылықтағы рутилдік фазаның шағылысуының жоғарылауына әкеледі.

3.4 TiON жабындарының құрылысы мен молекулалық құрамын зерттеу

N-TiO₂ жабындарының құрылымдық және фазалық сипаттамаларын Раман шашырауы және ИҚ спектроскопиясы арқылы зерттеу электронды микроскопиялық зерттеулердің нәтижелерін растайды.

TiON жабындарының әртүрлі режимдегі ИҚ спектрлері 31-суретте берілген. Титан оксидіндегі анатаз бен рутилдің фазалары 800-400 см⁻¹ аралығындағы модалар шырдарында байқалады және бұл модалар №1 үлгіде кең аралықта, сонымен қатар №2 және №3 үлгілерде 1142 см⁻¹ -1150 см⁻¹ аралығында байқалады.

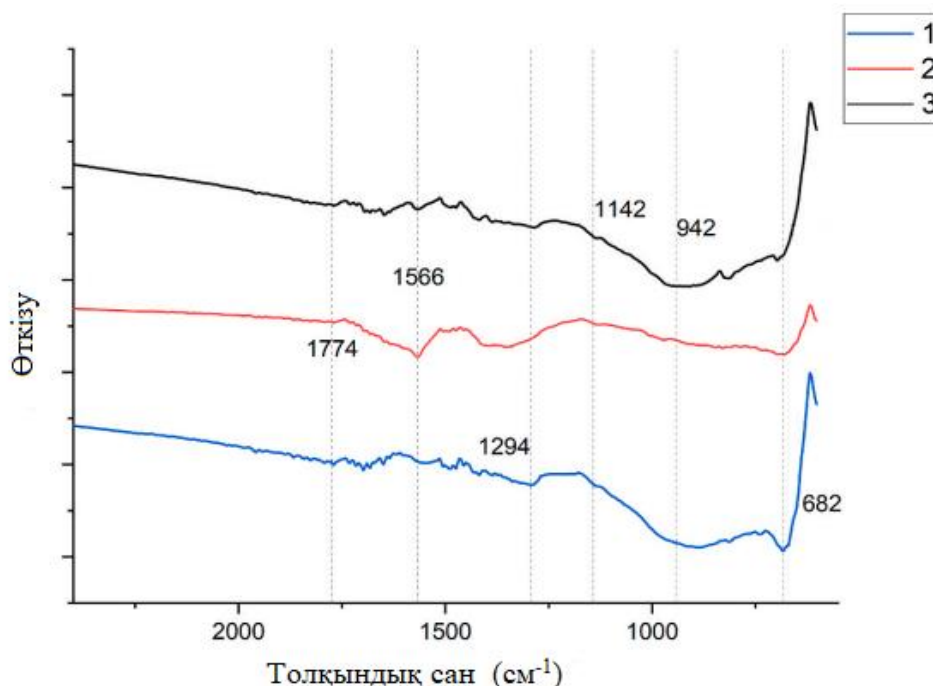
N₂/O₂ қатынасы 1 болатын жабында жоғары рұқсат етілген жұтылу сызықтары бар, бұл рутилдің жұтылу сызықтарымен сәйкес келеді. Бұл жағдай титан оксидінің кристаллдық құрылымының түзілуін дәлелдейді. 1550-1570 см⁻¹ аралығындағы әлсіз сызықтар Н-ОН немесе Ti-ОН-қа сәйкес келеді, ал дәл осындай 1290-1300 см⁻¹ аралығындағы адсорбциялық сызық, TiO₂ торларындағы тербелмелі модаға жатады.

Атмосфералық газда TiO₂ торларындағы оттегі атомдарының артық мөлшерімен сутегі атомдары байланысқан. Сутегілік байланысқа электрондық-акцепторлық иондар Ti⁴⁺ және Ti³⁺ күшті әсерін тигізеді [138].

Ti-O байланысындағы толқындық сандардың өзгерісі, анатаз және рутил арасындағы фазалардың өзгерісіне қатысты болатын фазалық ауысымға әсер етеді. Ti-ОН жабындары жағдайында Ti-N және Ti-O қосылыстарының жұтылу спектрі байланыспаған күйдегі титан оксиді мен нитридінiң әртүрлі құрылымын анықтап береді.

N₂/O₂ қатынасы 1 болған жағдайда алынған жабындар титан оксидінің кристаллдық құрылымына ие. Бұл сәйкес жұтылу сызықтарының ажыратқыштықтың жоғары болуымен және рутил/анатаз жұтылу сызықтарының болуымен дәлелденеді.

N_2/O_2 қатынасы 2 үлгісінде жеке титан оксиді мен нитрид фазаларының болуы тұндырылған жабындардың нанокөмешіттік құрылымын көрсетеді [139].



Сурет 31 – $1N_2/O_2$, 2 – $1,5N_2/O_2$ және 3 – $2N_2/O_2$ болғанда тұндырылған жабынның ИҚ спектрлері

Инфрақызыл талдау нәтижелері оксинитридтік жабындардың химиялық құрамы туралы болжамды ақпарат беретін болғандықтан, қарастырылып отырған жабындар рентгендік-фотоэлектрондық спектроскопия әдісімен зерттелді. Сонымен қатар бұл зерттеудің спектрлері 32-суретте берілген.

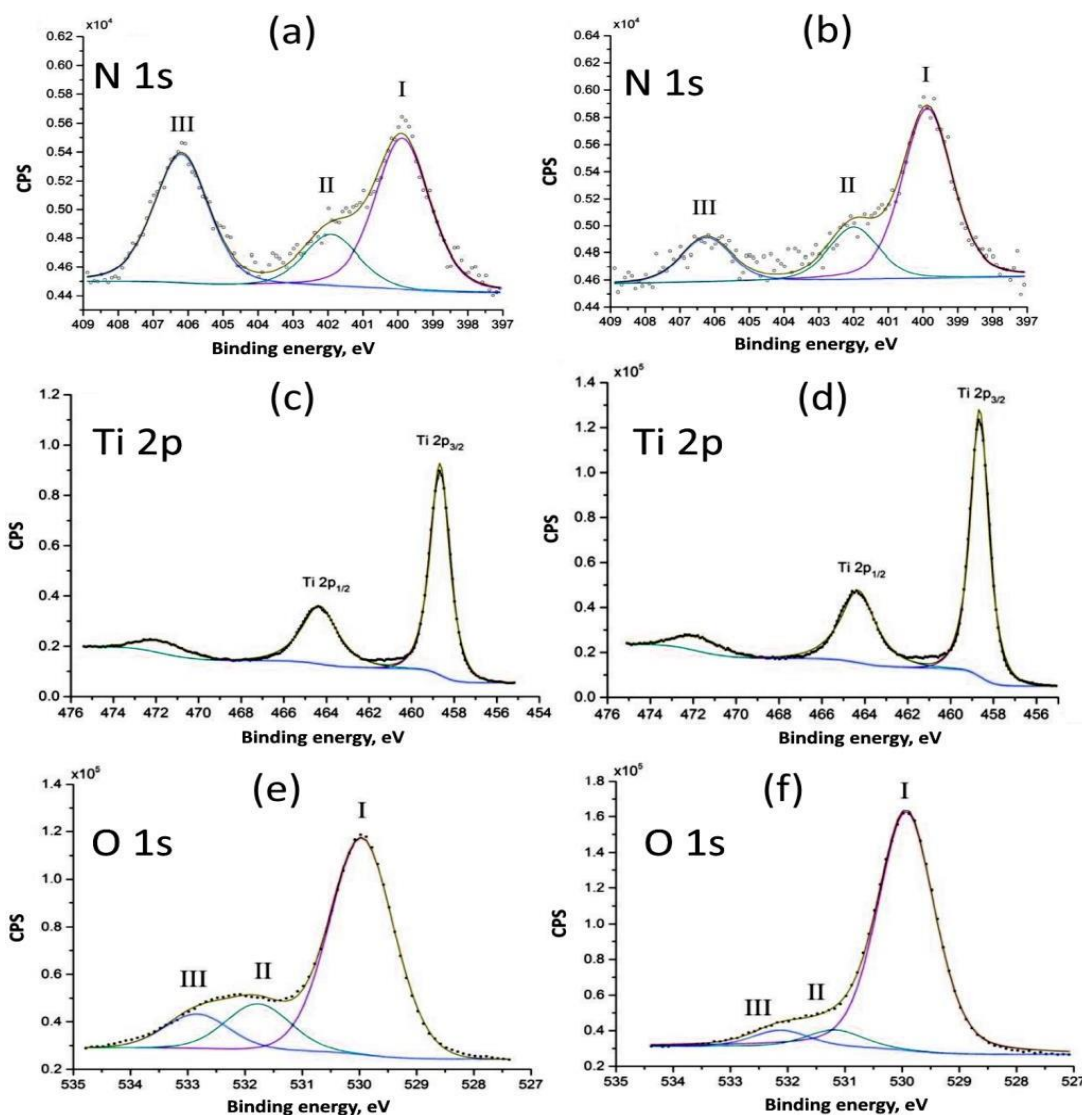
Нақты анық байқалатын шыңдар 0 және 1200 эВ диапазонында алынған. Біз үшін маңызды сипаттағы сызықтар: (454 – 476) эВ, (528 – 534) эВ және (396 – 408) эВ аралығында жатқан титанның ($Ti\ 2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$), оттегінің ($O\ 1s$) және азоттың ($N\ 1s$) сызықтары болып табылады.

Азоттың $1s$ сәулелену спектрлері 3 түрлі компоненттерден тұрады (32 а, б-суреттер). 399,9 эВ кездегі I шың хемосорбирленген азоттың молекуласына сәйкес келеді. 402,0 және 406,2 эВ энергиясы бар II және III компоненттер NO мен NO_2 болатын түзілулерге сай келеді [140, 141].

Негізгі дублеттері 458,6 эВ ($Ti\ 2p_{3/2}$) және 464,2 эВ ($Ti\ 2p_{1/2}$) болатын Титанның $2p$ -деңгейдегі спектрлері (32 с, d-сурет) 471,5 эВ болғандағы Ti^{4+} титанның тотығу деңгейлерімен сәйкес келеді. Бұл деңгейдегі спектрлерді салыстыру айтарлықтай айырмашылық бермейді.

Оттегінің $1s$ деңгейінің деконволюциясы кезінде 3 компонент (I-III) анықталды (32 е, f-сурет). Байланыс энергиясы 530,0 эВ болатын (I) негізгі шың TiO_2 торларындағы O_2 иондарына сәйкес келеді және $Ti-O$ мен $Ti-O-Ti$ бірігуінің химиялық байланысына қатысты болады.

531,8 және 532,8 эВ аралығында орналасқан сигналдар үлгінің беткі қабатындағы адсорбирленген OH^- гидроксильдік тобы мен оттегі молекулаларының бар екенін анықтайды. $2\text{N}_2/\text{O}_2$ қатынасында II және III компоненттер 0,5эВ тан кіші болатын энергия аймағына қарай ығысады. [142, 143] әдебиеттік шолуларға сәйкес, байланыс энергиясы 531,2эВ болатын шыңдардың болуы, Ti-ON байланысының түзілуі бар екендігін айқындайды (32 f-сурет).



a, c, e) $1\text{N}_2/\text{O}_2$; b, d, f) $2\text{N}_2/\text{O}_2$

Сурет 32 – Болатқа тұндырылған жабындардың ажыратқыштық қасиеті жоғары болып келетін РФЭС спектрлері

N 1s деңгейімен жоғары ажыратқыштық қасиеті жоғары болып келетін спектрлердің салыстырмалы талдауы түзілген жабындарда азоттың тотыққан күйінің үшінші компонентінің болуын анықтады, бұл оның жабындардағы интерстициалды орнын немесе кристаларалық шекарада шоғырлануын болжайды.

Осылайша, РФЭС алынған нәтижелер азотты енгізу, титанның тотығу дәрежесіне және жабындардың химиялық құрамына әсер етпейтінін көрсетеді. Фильмдерде титан нитрид күйінің түзілуі анықталмады.

Сонымен қатар жұмыс газында азоттың болуына байланысты жабында монооксид пен нитрит (NO және NO_2) түріндегі азот оксиді қосылыстары түзіледі.

Үшінші бөлім бойынша қорытынды

Реактивті магнетрондық шашырату әдісімен тот баспайтын болат N_2/O_2 қатынасы әртүрлі болатын мөлшерде кристаллды оксинитридті жабынмен қапталды. Төсенішке мәні теріс болатын -100В ығысу потенциалын бергенде беткі қабатқа титан оксидін тұндыру тиімді болып табылады және бұл кезде иондалу тығыздығы және беткі қабатқа қонатын бөлшектердің энергиясы артады, бұл жағдай өз кезегінде жабынның беткі қабатының тегістігінің артуына себебін тигізеді. Газ атмосферасындағы азоттың мөлшерін арттырғанда әлсіз байқалатын блоктық құрылымы бар квазибіртекті бет қалыптасады. Рентгендік дифракцияның нәтижелерін талдау, жабындағы кездесетін негізгі фазалар анатаз бен рутил екенін көрсетеді.

4 ЖАБЫНДАРДЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

4.1 Наноқаттылық, серпімділік модулі

Зерттелетін үлгінің негізінде механикалық қасиеттерді анықтау үшін наноиндентирлеу сынағы жүргізілді. Наноиндентирлеу – субмикро- және нанокөлемдерде, жұқа беттік қабаттар мен қабыршақтардағы материалдардың механикалық әрекетінің үлгілерін анықтауға арналған әмбебап тәсіл [144].

Қарастырылып отырған жабынның механикалық сипаттамаларын зерттеу үшін Оливер-Фарр әдісі қолданылды. Зерттеу нәтижелері 5-кесте және 33-суретте көрсетілген.

Ауысу қисықтары шындық тереңдіктегі елеулі айырмашылықты көрсетеді, нәтижесінде қаттылық/серпімділік модулінің әртүрлі мәндері алынды (5-кесте). Жабынмен қапталған үлгілер субстратқа қарағанда жақсы механикалық қасиеттерге ие.

Кесте 5 – Зерттелетін үлгілерді нанодентация әдісі арқылы алынған механикалық қасиеттері

түрі	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	W , %
Төсеніш (болат)	$2,1 \pm 0,2$	220 ± 11	0,01	0,0001	-
1-үлгі	$3,5 \pm 0,27$	229 ± 16	0,015	0,0008	82
2-үлгі	$4,5 \pm 0,38$	298 ± 18	0,015	0,001	84
3-үлгі	$4,8 \pm 0,46$	227 ± 23	0,021	0,0021	88

Жүктемелердің өзгеруіне байланысты алынған динамикалық диаграмма 33а-суретте көрсетілген.

Жүктемелерді өзгерте отырып алынған қисықты талдай отырып байқайтынымыз, деформацияның сипаттамасы серіппелі пластикалық, жүктемені алған соң іздердің қайтадан қалпына келуі байқалады.

33б-суреттен байқайтынымыз, 12Х18Н10Т (3,2ГПа) маркалы тот баспайтын болатпен салыстырғанда, бетін жабынмен қаптағандағы қаттылықтың артуы [143, б.439] әдебиеттегі нәтижелермен сәйкес келеді.

Азот мөлшерін арттырған кездегі жабынның механикалық сипаттамаларының мәндерінің төмендеуі үлгі бетіндегі квазибіртеккі микроқұрылымның түзілуімен байланысты болуы мүмкін.

Ығысу қисықтары шың тереңдіктерінде айтарлықтай айырмашылықтарға ие болады, яғни серпімділік модулі мен қаттылықтың әртүрлі мәндеріне ие болады. Жабынмен қапталған үлгілердің төсенішке қарағандағы механикалық қасиеттері айтарлықтай жақсы.

Басқа жүйелерден айырмашылығы, фазалық құрамы бойынша араласқан, бағытталмаған $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ (2,95 ГПа) фазаларына қарағанда қаттылығы жоғары

[145] және плазмалық бүрку арқылы алынған тозуға тұрақты Al-SiC отырғызылған (110) TiO_2 (5,58 ГПа) [146] мәндеріне жақын келеді, бірақ қалың (110) рутилдік қабыршақтың алынған мәндерінен төмен болып келеді [147].

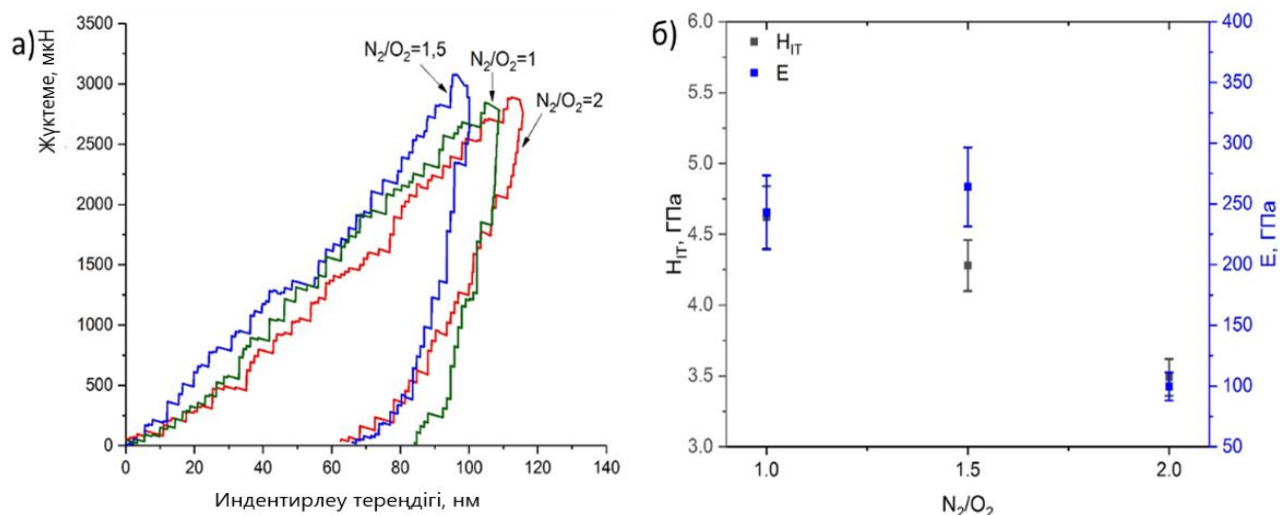
Наноқаттылықтың мәндерінің үлкен болып келуі, стенттердің беріктілігі, эластикалық қасиеттері жоғары, яғни импланттарға қойылатын негізгі талаптарға сай болып келеді. Сонымен қатар бұл қасиет стенттердің жұмыс істеу жарамдылық уақытытының жоғары болуын қамтамасыз етеді, себебі, жабын бетінде сызылу, сынулардың болмауын қамтамасыз етеді.

N_2 мөлшерін арттырғанда, қаттылықтың мәні 3,5 ГПа (1-үлгі) мәнінен 4,5-4,8 ГПа мәніне (2,3-үлгілер) дейін артады [148, 149].

Сонымен қатар, эластикалық қасиеті де 82-ден 88%-ға дейін артады. Бұл нәтижелерді келесі түрде түсіндіруге болады.

Жабынның қаттылығы көптеген параметрлерден, атап айтқанда түйіршіктің өлшемі бағытынан, тор тұрақтысынан және элементтік құрамынан тәуелді болады [46, б.83].

Осылайша, азотпен байытылған жұмыс атмосферасында өсірілген жабындардың қаттылығының байқалатын жоғарылауы олардың дәндік құрылымының нақтылануымен байланысты.



Сурет 33 – N_2/O_2 массалық үлесіне байланысты жүктеменің өзгеруіне қатысты қисықтар және қаттылық пен Юнг модулінің тәуелділігі

N_2 мөлшерін арттырғанда O_2 тығыздығы мен қозғалғыштығы төмендейді. Осылайша біз түйіршіктердің өлшемінің азайғанын және анатаз фазасының рутил фазасымен жабылуын байқаймыз және [133, б.857] әдебиет бойынша қаттылықтың мәні 8-10%-ға жоғары болады. Бұл мәндер реактивті магнетронды шашырату әдісімен тұндырылған жабынның қаттылығы азот ағыны артқан сайын артатынын білдіреді, яғни [150] әдебиетіндегі мәліметтермен сәйкес келеді.

2 және 3 үлгілердің қаттылықтары арасында айтарлықтай айырмашылық жоқ, себебі қалыңдықтарының мәнінде көп айырмашылық жоқ. H/E және H^3/E^2

параметрлерін ескергенде, 2-үлгінің пластикалық деформацияға тұрақтылығы артады және ішкі кернеу мәнінің жұмсарту қабілеті артады.

1,5N₂/O₂ үлгінің рутил шыңы I(110)/I(111) бірінші үлгіге қарағанда жоғары қарқындылыққа ие болды. Бұл қатынас көлемдік рутилге сай келеді және бағыты (110) болатын титан оксидінің механикалық қасиеті артатын басқа да жарияланған материалдармен сәйкес келеді [144-146].

Механикалық қасиеттердің жақсы болуы медициналық стенттер үшін, әсіресе, жүрек қантамыр стенттері үшін ең негізгі шарттардың бірі болып табылады.

Қаттылықтың жоғары болуы, стенттердің бүтіндігін сақтау үшін міндетті шарт болып табылады, себебі, ультрадыбыспен өңдеген кезде бүлінуге ұшырауы мүмкін. Ең күрделі мәселе ол – стент өлшемінің қантамырдың бүлінген аумағына сай келмеуі, сол себепті, ол үлкейіп, стент ішінде рестеноздың пайда болуына әкеледі [151].

Тұндырылған жабындардың наноқаттылығы тот баспайтын болаттан жасалған қаттылыққа қарағанда жоғары мәндерді көрсетеді. Дегенмен, наноиндентирлеу нәтижелеріне сүйене отырып, жұмыс газының құрамындағы азот мөлшерінің жоғарылауымен квазигомогенді текстураның пайда болуы жабындардың физикалық және механикалық параметрлерінің төмендеуіне әкелуі мүмкін деп болжауға болады.

Жабынмен қаптау, стенттің радиалды қаттылығын арттырады. Бірақ, қаттылықтың мәнінің өте жоғары болуы, жабын мен төсенішті бұзуы мүмкін. Сондықтан да, қаттылықты арттыру үнемі жақсылыққа апара бермейді.

Осылайша, зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жабындардағы азот мөлшерінің жоғарылауы дифракциялық шағылысу қарқындылығының өзгеруіне әкеледі, бұл жабындардың фазалық құрамының өзгеруіне байланысты.

Газ атмосферасындағы азот мөлшерінің жоғарылауымен басым рутилдік фазалардың дифракциялық шыңдарының қарқындылығы артады. Анатаздың үлесі жабындардағы азот мөлшерінің жоғарылауымен төмендейді және дифракциялық шыңдардың қарқындылығының әлсіреуіне әкеледі.

Алынған наноиндентирлеу нәтижелері наноқаттылықтың жоғары мәндерін және жабындардың Юнг модулін көрсетеді, бұл олардың жоғары беріктігін көрсетеді.

Жабындардың наноқаттылығы тұндыру режиміне байланысты. Ығыстыру режимінде тұндырылған жабындардың наноқаттылығы қапталған төсеніш режимінде тұндырылған жабындардың наноқаттылығынан 7-20% жоғары. Бұл ығысу режимінде олардың өсуі кезінде жабын дәндерінің кристалдануымен байланысты.

Наноқаттылықтың жоғары мәндеріне ие бола отырып, жабындар жоғары механикалық беріктікке және жақсы серпімді қасиеттерге ие, яғни бұл сонымен қатар жабынның бетінде жарықтар пайда болу ықтималдығы азаяды дегенді білдіреді.

4.2 Оксинитридті жабындардың трибологиялық сипаттамаларын зерттеу

Трибологиялық зерттеулердің негізгі міндеттері болып екі материалдың жанасуынан пайда болған өзгерістерді қарастыру болып табылады. Бұл әдіспен зерттеудің бірнеше жолдары бар.

Заманауи материалдардың трибологиясы эксплуатациялық қасиеттерінің негізгісі болып табылады. Сонымен осы қасиетін арттырудың тиімді әдістерінің бірі, материалды жабынмен қаптау немесе беткі қабатын модификациялау болып табылады. Механикалық сынақ жасаудың ең негізгі әдістеріне тікелей әсер ету немесе материалды индентор арқылы басу, материалдың бетін сызу, бетті көп циклді сызу, кесу әдістері жатады [152-154].

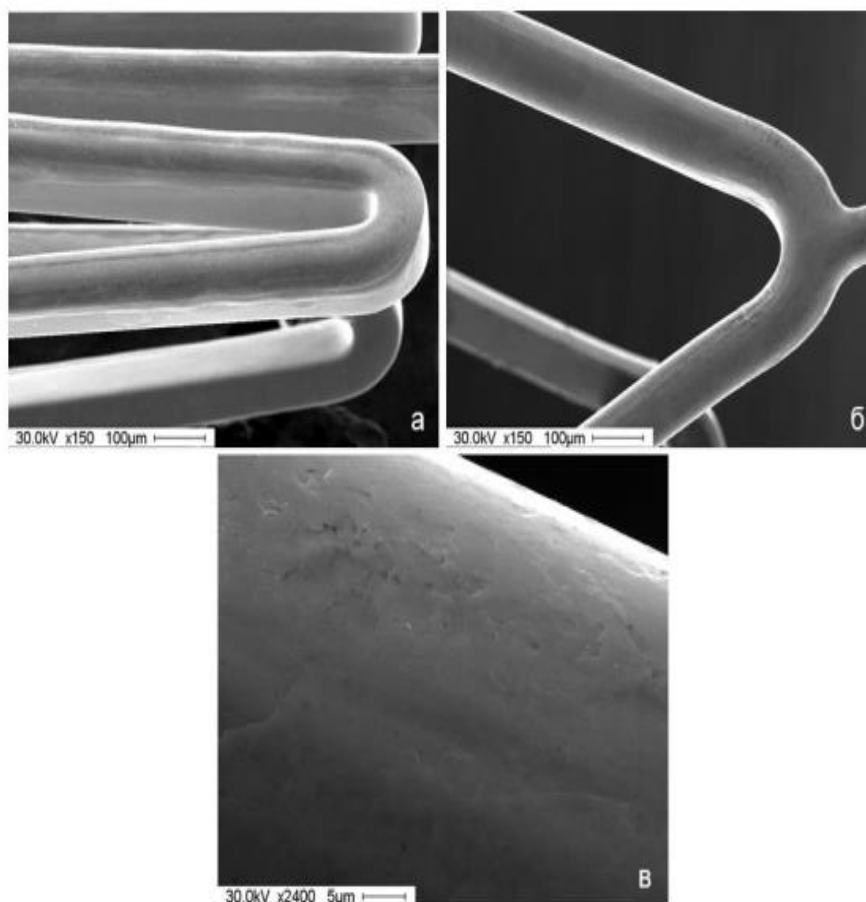
[155, 156] әдебиеттерінде биожабындардың эксплуатациялық қасиеттерін анықтайтын адгезиялық беріктілігі жоғары болатыны көрсетілген. Коронарлық стенттің жалпы сыртқы көрінісі 34-суретте келтірілген.



Сурет 34 – Болаттан жасалған коронарлық стенттің сыртқы көрінісі мен конфигурациясы

Стенттеу кезінде жүрек-қантармыр импланты атеросклеротикалық орынға салынады және өткізгіште орналасқан баллонды үрлеген кезде қысымның әсерінен стент жайылады. Осы кезде стент өзгеріске ұшырайтын болғандықтан және жабынның имплант бетінен алынып қалмауы үшін жабын мен қабыршақтардың адгезиялық беріктілігі және серпімді қалпына келуі жоғары болуы керек.

35-суретте бұрыштық сегменттер аймағындағы болат коронарлық стенттердің типтік СЭМ кескіндері көрсетілген, оларда кеңейтілмеген қапталмаған стенттің (а) және титан оксинитридті жабынымен (b, c) қапталған кеңейтілген стенттің фрагменттері көрсетілген [157].



а) жабынмен қапталмаған импланттың созылмаған түрі; б, в) азот қосылған титан оксидімен қапталған және созылған коронарлық стент

Сурет 35 – Болаттан жасалған коронарлық стенттің СЭМ бейнелері [157, б.187]

Титан оксинитридi негiзiндегi жабындармен қапталған стенттер әр түрлi нүктеде талданды. Талдау нәтижелерi көрсеткендей, стенттi қысыммен (0,6–1,9 МПа) ашқан кезде жабындарда ешқандай жарықтар немесе қатпарлану болмайды. Осылайша, жабынмен қапталған стенттің адгезиялық берiктiлiгi жоғары және беттің серпiмдi қалпына келуi жоғары көрсеткіштерге ие.

4.3 Жабындардың биологиялық сұйықтарда сыналуы және жабындарда өскіннің өсуі

Титан оксинитридi жабындары әртүрлi биологиялық ерiтiндiлердегi күйi зерттелдi. Ерiтiндiлер ретiнде Рингер ерiтiндiсi, мочевина, тұз қышқылы, сiрке қышқылы, адам ағзасына сай келетiн концентрация мөлшерiндегi сүт қышқылы қолданылды.

Рингер ерiтiндiсiнде (6,5 г/л NaCl, 0,42 г/л KCl және 0,25 г/л CaCl₂) 300 күн сақталды.

Келесi 6-кестеде CHNS талдауының нәтижелерi көрсетiлген. Ол талдауда азоттың 8,731 салмағының 0,072%-ы ғана ерiтiндiде екенiн көрсетедi. Бұл жағдай

азот оксидінің сұйықтар құрамында бар екенін дәлелдейді. Сонымен қатар ерітінді құрамында сутегі де анықталды.

Кесте 6 – CHNS талдауының нәтижелері

Үлгі	Құраушылары	Шығу уақыты, мин	Аумақ шыңдары, еркін бірлік	Құрамы, %
Биологиялық ерітіндіге салғанға дейінгі жабын	N	0,983	26 015	8,731
Биологиялық ерітіндіден шыққан жабын	N	0,995	10 270	0,072
	H	4,758	6 373 734	10,320

Айта кету керек, бастапқы ерітіндінің химиялық құрамы (бақылау) бүкіл бақылау кезеңі ішінде статистикалық маңызды өзгерістерге ұшырамаған (6-кесте), бұл мәндер жабынның химиялық тұрақтылығын дәлелдейді. Жабынның ерітіндідегі аз мөлшердегі еруі, жабындағы азот оксидінің ерітіндіге босап шыққанын көрсетеді. Бұл жағдай патология маңайындағы биохимиялық үрдістердің белсендірілуіне әкеледі. Яғни, азоттың оксидтік формалары ерітіндіге салғанға дейінгі жабында және ерітіндіден шыққан жабынның құрамында болады.

Жасушалардың бір күндік өсуінің талдау нәтижелері, өңделмеген бетке карағанда жасушалардың әртүрлі қатынастағы үлгілерге адгезиясының жақсы екенін көрсетті. Ауадағы судың жанасу бұрышын өлшеу барлық алынған жабындардың гидрофобты қасиетке ие екендігін көрсетеді (36-сурет). Үлгілерді ерітіндіде ұстағаннан кейін олардың беті айтарлықтай гидрофильді болады. Сонымен қатар, $T_i - O - N$ жабыны $1N_2/O_2$ қатынасындағы контактілік бұрыштың мәні 24° жетсе, өңделмеген үлгіде 97° -қа тең.

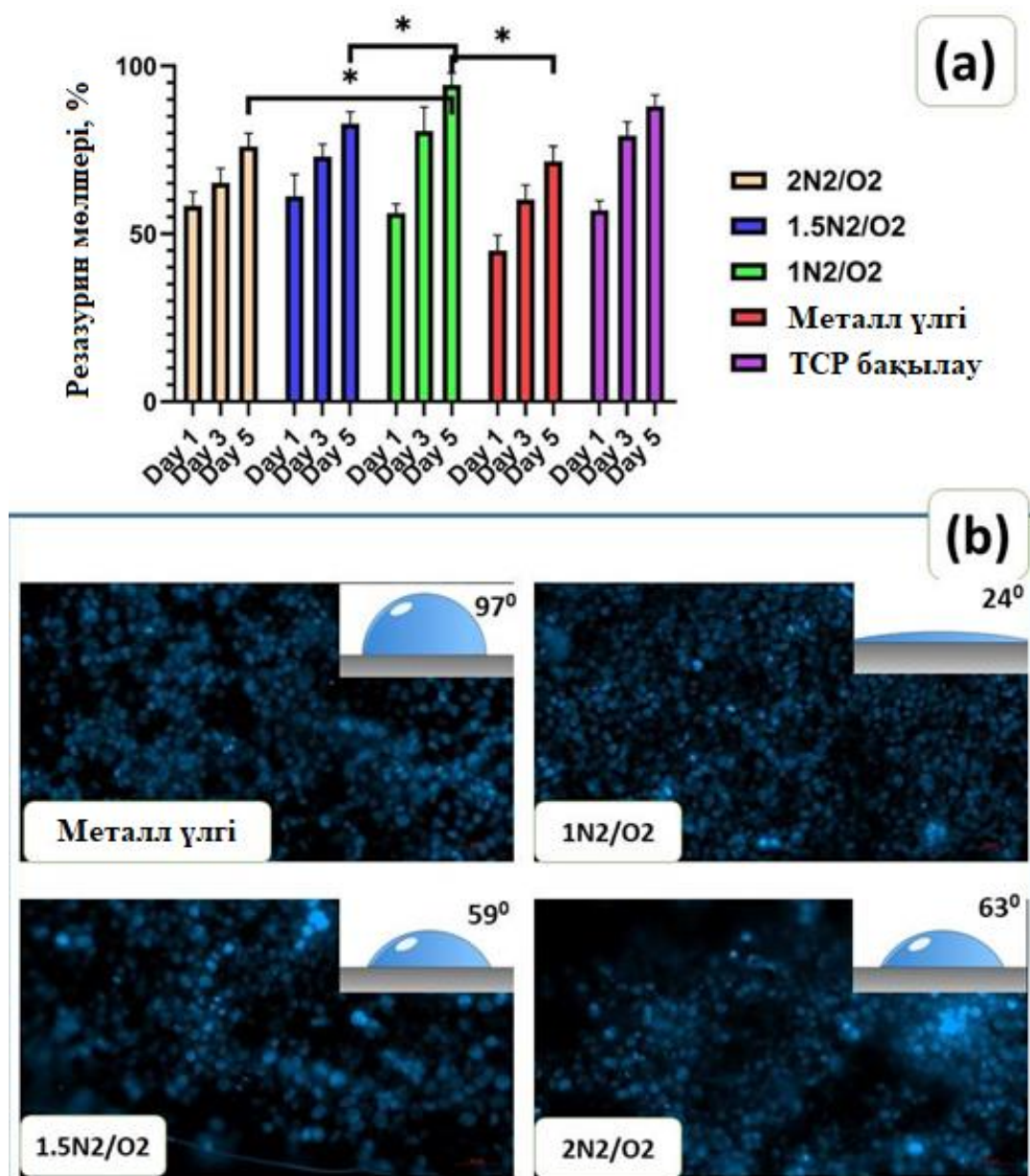
Контактілік бұрыштың аз болуы ақуыздардың адгезиясына, яғни жасушалардың үлгіге бекіп, көбеюіне қолайлы жағдай туғызады. Беттің супергидрофильді болуы, жасушалардың дифференциясына әкеледі.

Импланттардың жасушалық ағзаға қабілеттілігі бірнеше факторларға тәуелді болады; беттің морфологиясы, беттік энергияның мәні, химиялық құрам және ылғалдау бұрыштың мәні. Өңделген бетте -ОН және -О байланыстарының түзілуі, ылғалдану бұрышының мәнінің айтарлықтай азаюына әкеледі. Сонымен қатар, -ОН тобы плазмадағы ақуыздармен байланысып, жасушалық адгезияны күшейтеді.

3 және 5 күндегі жасушалардың пролиферациясы HUMSCs пролиферациясы үшін қолайлы жағдай туғызады және $2N_2/O_2$ және $1,5 N_2/O_2$ жабындары үшін айтарлықтай ерекшеленеді. Бұл зерттеулер, беттің химиялық

құрылымы мен морфологиясы жасушалар пролиферациясына біруақытта әсер етеді.

36b-суретте HUMSCs жасушалары $1N_2/O_2$ жабынның бетіндегі 5-ші күні $2N_2/O_2$ және $1,5 N_2/O_2$ (сонымен қатар металлдың бақылаулық үлгілеріне) қарағанда кей аумағында жасуша ядросы болмайтын бірқалыпты қабат түзеді. Қантамыр стенттерінің мұндай эпителизациясы тромб бен рестеноздың түзілуін тежейді [158].



а) N_2/O_2 әр түрлі қатынасындағы жабындардағы huMSC жасушаларының 5 күндік өсуі кезіндегі резазуриннің қалпына келу диаграммасы, б) 5-ші күні жасуша қондырған кездегі DAPI флуоросценттік бейнесі

Сурет 36 – Биологиялық сұйықтарда сыналу нәтижелері

Полимерлік жабындарға антипролифераттық және антитромбоциттік препараттарды қосқан кезде операциядан кейінгі аралықта рестеноздың ерте пайда болу қаупінің алдын алады, бірақ полимер деградациясынан кейін жай түзілген рестеноз пайда болуы мүмкін.

Беттің кедір-бұдырлығы, жасушадан тыс матрикстердің имитациясына байланысты жасушалық адгезия мен пролиферацияның маңызды параметрі болып табылады.

N_2/O_2 қатынасындағы жабынның тұндырылу режимінде адгезия мен пролиферациясы жақсы болатын және жасушаларды байланыстыратын бетті түзеді. Бұл режимдегі тұндырулар беттегі титан оксиді агломераттарының 120 нм шамасына ұлғаюына байланысты кедір-бұдырлықтың артуына әкеледі. Сонымен қатар осы режимде бұдырлықтың да артуына құрылымы және химиялық функционализациясы жақсы бет түзіледі және бірізділікке ықпалдау бұрышының кіші мәнінде жасушалардың пролиферациясы мен адгезиясы жақсы болатын платформа түзеді. Яғни, биоқабыршақтардың кеуекті геометриясына ұқсас болып келеді.

[159] әдебиетте көрсетілгендей, кедір-бұдырлығы аз болатын имплант беттері жасушалық адгезиясы өте жақсы болады және ақуыздардың адсорбциясына әсер ете отырып, жасушалардың өсуіне қолайлы жағдай туғызады.

Бұл мәліметтер [160] әдебиетте көрсетілген беті химиялық жолмен өңделген титанның мәліметтерімен, яғни кедір-бұдырлығы жоғары болатын беттің биоүйлесімділігі жоғары болады деген тұжырыммен сәйкес келеді. Бұл стратегия бойынша эндотелиалды қантамыр жасушаларының жақсы орналасып, ерте және кеш постимплантациялық кезеңдегі асқынулардың азаюына әкеледі.

$1N_2/O_2$ режимінде алынған жабындар беттің құрылымдық және химиялық функционализациясын түзді және контактілік бұрыштың мәні төмен болғанда жасушалық адгезиямен пролиферациясы жақсы болатын қолайлы платформа түзеді.

Осылайша, нәтижелер титан оксинитридті жабындарының беттік құрамындағы оттегі мен азот құрамын бақылау арқылы беттік электростатикалық потенциалдың мәнін өзгертуге болатынын көрсетеді. Әр түрлі ерітінділерде үлгілерді сақтау процесі кезінде олардың бетінде биологиялық сұйықтықпен жанасу жағдайында (периимплантациялық ісінуді модельдеу), жасанды бет пен еріткіш арасындағы иондардың алмасуын бақыланады.

Бұл жағдайда жабындардың коррозиясы және еруі болмайды деп тұжырымдауға болады.

Алынған мәліметтер физикалық-химиялық сипаттамалары және титан оксинитридті жабындарының бетінің қасиеттері бойынша олардың биоүйлесімді екенін растайды.

Осылайша, азот пен оттегінің бірдей таралған жағдайында пролиферация мен резазуриннің қалпына келуі бірқалыпты деңгейде өтті. Бұл үрдіс осы

жабындардың коронарлы стенттер мен жүрек-қантамыр құрылғыларында қолданылатын тиімді материал екендігін дәлелдейді.

Төртінші бөлім бойынша қорытынды

Бұл тарауда титан оксинитридi негiзiнде алынған жабындардың физика-механикалық және трибологиялық құрамы зерттелдi.

Реактивтi магнетронды шашырату нәтижесiнде түзiлген құрамында азот бар титан оксинитридi жабындары наноқаттылықтың, Юнг модулiнiң және серпiмдi қалпына келтiрудiң жоғары мәндерiне ие. Бұл олардың жақсы серпiмдi қасиеттерi мен жарықшақтарға төзiмдiлiгiн анықтайды.

Тұндыру кезiнде азоттың жоғарылауымен қаттылық пен серпiмдi қалпына келтiру жоғарылайды, бұл наноиндентирлеу зерттеулермен дәлелденедi. $1,5\text{N}_2/\text{O}_2$ кезiнде синтезделген үлгi ең жоғары жалпы механикалық қасиеттерге, қаттылық $4,5 \text{ ГПа}$ және пластикалық деформацияға төзiмдiлiгi $H/E = 0,001$ болды. Бұл басым бағытқа, атап айтқанда $(110) \text{TiO}_2$ рутил фазасына жатқызылды. Осыған қарамастан, азот/оттегi қатынасы тең болған жағдайда, яғни 1 және 2 қатынастағы үлгiлер бiркелкi жасуша пролиферациясын және ресазуриннiң азаюын көрсеттi. Бұл оны коронарлық стенттер мен жүрек-қан тамырлары құрылғылары үшiн күштi материал етедi.

Жұқа қабыршақты титан оксинитридi жабындары жоғары гемо- және биоүйлесiмдiлiкке ие, бетiнде тромбоциттердiң агрегациясын баяулатады және биологиялық тiндерде қабыну реакцияларын тудырмайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Осы диссертациялық жұмысты орындау барысында реактивті магнетронды шашырату әдісімен титанның оксинитридті қаптамасы негізіндегі биомедициналық жабындар дайындалды, олардың қасиеттері мен құрылымдық ерекшеліктері зерттелді.

Осы диссертацияда алынған ғылыми нәтижелердің жиынтығы мынадай қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

1. Титан оксинитридті негізіндегі биомедициналық жабындарды алу әдісі ретінде реактивті магнетронды шашырату әдісі таңдалды. Бұл әдісте алдымен 12X18H10T маркасындағы болаттың бетіне аргон атмосферасында титан қабаты тұндырылды. Ары қарай оттегіден және азоттан тұратын белсенді газда және жұмыстық газ Ar болатын атмосферада жабындар тұндырылды. Азот – оттегінің үш түрлі қатынасы таңдалды.

2. Реактивті магнетронды шашырату арқылы тұндырылған титан оксинитридті жабындарының құрылымында азоттың рөлі маңызды. Зерттеу нәтижелері бойынша мұндай ұсынылған үлгі азоттың тек аралық жағдайда ғана емес, сонымен қатар түйінаралық аймақта да орналасуы мүмкін екенін дәлелдейді. Кристаллит шекарасының құрылымының ұсынылған үлгілері азоттың қабықшаның түйіршік шекарасында оксидтер түрінде орналасуы мүмкін екенін көрсетеді. N_2/O_2 қатынасының жоғарылауымен жабынның құрылымының түйіршіктерінің төмендеуін анықтайды.

3. Тұндырылған жабындардың құрылымы және қасиеттерін зерттеу үшін заманауи физика-химиялық әдістері қолданылды. ТЭМ кескіні жабындардың кластер тәрізді дәндерден түзілетінін көрсетеді, түйір өлшемдері 4–20 нм аралығында анықталды. Азот-оттегі қатынасы артқан сайын бөлшектердің өлшемі төмен болатыны анықталды. Бұл жағдай беткі бөліктің біртекті құрылымды және тегіс екенін дәлелдейді.

4. ИҚ спектроскопиясы РФЭС талдауына қосымша қоспалармен қоршалған TiN және TiO құрылымдары бөлінген титан оксинитридті жабындарының кристалдық құрылымының түзілуін көрсетеді. Сонымен қатар, бұл талдау O және N 1s деңгейлерінде NO байланыстарының айқын өсуін көрсетті. Барлық үлгілерде O1s деңгейіндегі әлсіз TiON байланыстары табылды. Сондықтан болат бетінде қатты ерітінді немесе үштік фазаны құру үшін жағдайлар қолайсыз болды.

5. РФТ талдау нәтижелері жабынның құрамында азот мөлшерінің көбеюі, дифракциялық рефлекстердің қарқындылығының өзгерісіне әкеледі, яғни жабынның фазалық құрамының да өзгеруіне алып келетінін растайды.

6. Наноқаттылығын зерттеу нәтижесінде қапталған үлгілер төсенішке қарағанда жақсы механикалық қасиеттерге ие болатыны анықталды. Тұндыру кезінде азоттың жоғарылауымен қаттылық пен серпімді қалпына келтіру артатыны анықталды. $1,5N_2/O_2$ кезінде синтезделген үлгі ең жоғары жалпы механикалық қасиеттерге, қаттылық 4,5 ГПа және пластикалық деформацияға төзімділігі $H/E = 0,001$ болды. Осыған қарамастан, азот/оттегі қатынасы тең

болған жағдайда алынған үлгі біркелкі жасуша пролиферациясын және ресазуриннің азаюын көрсетті. Бұл оны коронарлық стенттер мен жүрек-қан тамырлары құрылғылары үшін күшті материал болатынын көрсетеді.

7. Титан оксинитридi жабындары әртүрлі биологиялық ерітінділердегі күйі зерттелді. Бұл мәндер жабынның химиялық тұрақтылығын дәлелдейді. Жабынның ерітіндідегі аз мөлшердегі еруі, жабындағы азот оксидінің ерітіндіге босап шыққанын көрсетеді. Титан оксинитридi жабындары жоғары гемо- және биоүйлесімділікке ие, бетінде тромбоциттердің агрегациясын баяулатады және биологиялық тіндерде қабыну реакцияларын тудырмайды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 2022 жылда Қазақстан Республикасы халқының денсаулығы және денсаулық сақтау ұйымдарының қызметі. – Астана, 2023. – 342б. <https://www.gov.kz/memleket/entities/dsm/documents/details/246287?lang=ru>
- 2 Touroo J. S., Dale J. R., Williams S. K. Bioengineering human blood vessel mimics for medical device testing using serum-free conditions and scaffold variations // Tissue Engineering Part C: Methods. – 2013. – Vol. 19, №4. – P. 307-315. <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2012.0311>
- 3 Shrestha S. et al. Coronary Artery Stents: From the Beginning to the Present // Consultant. – 2020. – Vol. 59, №6. – P. 1-13. <https://doi:10.25270/con.2020.03.00024>
- 4 Землянская Н.С. и др. Современное состояние проблемы рестеноза коронарных артерий после эндоваскулярного стентирования: обзор литературы // Наука и здравоохранение. – 2020. – №. 4. – С. 32-48. <https://doi:10.34689/SH.2020.22.4.004>
- 5 Тайманулы О. и др. Тромбоз стентов у пациентов с ишемической болезнью сердца: классификация, причины и методы лечения. Систематический обзор // Вестник Казахского Национального медицинского университета. – 2017. – №4. – С. 52-56.
- 6 Azarov A. A. et al. Predictors of early stent thrombosis after emergency percutaneous coronary intervention in patients with acute myocardial infarction in combination with type 2 diabetes // Диагностическая и интервенционная радиология. – 2012. – №4. – P. 43. <https://doi.org/10.25512/DIR.2012.06.4.05>
- 7 Ge L. et al. Clinical and angiographic outcome after implantation of drug-eluting stents in bifurcation lesions with the crush stent technique: importance of final kissing balloon post-dilation // Journal of the American College of Cardiology. – 2005. – Vol. 46, №. 4. – P. 613-620. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2005.05.032>
- 8 Проскуряков А.И., Мироненко С.П., Осиев А.Г. Клинико-иммунологические аспекты формирования рестеноза после коронарного стентирования при ИБС // Journal of Siberian Medical Sciences. – 2013. – №3. – С. 18.
- 9 Винтизенко С.И. и др. Роль генетических факторов в механизмах развития ремоделирования коронарных артерий после имплантации стентов // Бюллетень сибирской медицины. – 2015. – Т. 14, № 1. – С. 102-109.
- 10 Mathew M. T. et al. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: overview and current status // Advances in tribology. – 2009. – Vol. 2. – P. 1-13. <https://doi.org/10.1155/2009/250986>
- 11 Celis J.P., Ponthiaux P., Wenger F. Tribo-corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces // Wear. – 2006. – Vol. 261, № 9. – P. 939-946. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.027>
- 12 Xie D. et al. A brief review of bio-tribology in cardiovascular devices // Biosurface and Biotribology. – 2015. – Vol. 1, №4. – P. 249-262. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.11.002>

- 13 Skakov M., Bayandinova M., Ocheredko I., Nurizinova M., Gradoboev A. Influence of Diabase Filler on the Structure and Tribological Properties of Coatings Based on Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene // *Polymers*. – 2023. – № 15. – P. 3465-3469. <https://doi.org/10.3390/polym15163465>
- 14 Dongping L., Jianping T. A review of the tribological problems in artificial organs // *Mechanical Science and Technology*. – 2008. – Vol. 27, №2. – P. 198.
- 15 Pichugin V. F. et al. In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titanium-oxynitride coatings formed via reactive magnetron sputtering // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2016. – Vol. 10. – P. 282-291. <https://doi.org/10.1134/S1027451016020166>
- 16 Konischev M. E. et al. Structure and properties of Ti–O–N coatings produced by reactive magnetron sputtering // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol. 56. – P. 1144-1149. <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0154-5>
- 17 Yin Z. F. et al. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide // *Physical chemistry chemical physics*. – 2013. – Vol. 15, № 14. – P. 4844-4858. <https://doi.org/10.1039/C3CP43938K>
- 18 Rizzo A. et al. Graded selective coatings based on zirconium and titanium oxynitride // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42, № 11. – P. 115406. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/11/115406>
- 19 Huang N. et al. Surface modification of coronary artery stent by Ti–O/Ti–N complex film coating prepared with plasma immersion ion implantation and deposition // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 242, №1-2. – P. 18-21. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.080>
- 20 Mischler S., Pax G. Tribological behavior of titanium sliding against bone // *European Cells and Materials*. – 2002. – Vol. 3, №1. – P. 28-29.
- 21 Ehrlich H. *Biological materials of marine origin*. – Berlin, Germany: Springer, 2010. – 436p.
- 22 Parida P., Behera A., Mishra S.C. Classification of Biomaterials used in Medicine // *International Journal of Advances in Applied Sciences*. – 2012. - Vol.1, №3. - P. 31-35.
- 23 Skakov M.K., Baklanov V.V., Zhanbolatova G.K., Miniyazov A.Z., Kozhakhmetov Y.A., Gradoboev A.V. Research of the structural-phase state of tungsten surface layer cross-section after carbization in a beam-plasma discharge usage electron microscopy methods // *NNC RK Bulletin*. – 2023. – №2. – P. 89-96. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-89-96>
- 24 Wasly H. S. et al. Morphological, structural, and optical properties of flexible Tin Oxide (II) thin film via thermal evaporation technique // *The European Physical Journal Plus*. – 2022. – Vol. 137, №1. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02349-8>
- 25 Abuelwafa A.A. et al. Effect of transparent conducting substrates on the structure and optical properties of tin (II) oxide (SnO) thin films: Comparative study //

Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, №10. – P. 13510-13518.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.209>

26 Skakov M, Miniyazov A, Batyrbekov E, Baklanov V, Koyanbayev Y, Gradoboev A, Kozhakhmetov Y, Sokolov I, Tulenbergenov T, Zhanbolatova G. Influence of the Carbided Tungsten Surface on the Processes of Interaction with Helium Plasma // Materials (Basel). – 2022. – № 15 – P. 7821-7829.
<https://doi.org/10.3390/ma15217821>

27 Oshima T. et al. β -Al₂xGa_{2-2x}O₃ thin film growth by molecular beam epitaxy // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 48, № 7R. – P. 070202.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.48.070202>

28 He L., Kou X., Wang K. L. Review of 3D topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications // Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2013. – Vol. 7, №1-2. – P. 50-63.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201307003>

29 Zhilkashinova A., Skakov M., Prokhorenkova N., Agelmenev M., Ismailova A. Effect of Heat Treatment on the Structural-Phase State and Properties of a Multilayer Co-Cr-Al-Y Coating // Crystals. – 2022. – №12. – P. 1056-1063.
<https://doi.org/10.3390/cryst12081056>

30 Seshan K. Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications. – Boca Raton: CRC Press, 2002. – 72p.

31 Bordun O.M. et al. Photoluminescence properties of β -Ga₂O₃ thin films produced by ion-plasma sputtering // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – Vol. 84. – P. 46-51. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>

32 Novikov N. V. et al. Deposition by reactive ion-plasma sputtering and characterization of C, N thin films // Diamond and related materials. – 1995. – Vol. 4, № 4. – P. 390-393. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)05311-1](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)05311-1)

33 Khlebnikov N. et al. Composite materials obtained by the ion-plasma sputtering of metal compound coatings on polymer films // Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 55, №1S. – P. 01AG02.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AG02>

34 Skakov M., Ocheredko I., Tuyakbayev B., Bayandinova M., Nurizinova M. Development and Studying of the Technology for Thermal Spraying of Coatings Made from Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene // Coatings. – 2023. – № 13. – P. 698-703. <https://doi.org/10.3390/coatings13040698>

35 Ortner K., Birkholz M., Jung T. Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflusssputtern // Vakuum in Forschung und Praxis. – 2003. – Vol. 15, №5. – P. 236-239. <https://doi.org/10.1002/vipr.200300196>

36 Binder K. The Monte-Carlo method in condensed matter physics-introduction // Topics in applied physics. – 1992. – Vol. 71. – P. 1-22. <https://doi.org/10.1007/3-540-60174-0>

37 Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing // MRS Bulletin. – 1994. – Vol. 30, № 12. – P. 899-901.
<https://doi.org/10.1557/mrs2005.242>

38 Сериков Т.М. Электрохимическое анодирование пленок титана, полученных методом магнетронного распыления // Физика твердого тела: XIII международная научная конференция посвященная 20-летию Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева. – Астана, 2016. – С.220-222.

39 Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А., Аманжолова Г.С. Получение пленок титана методом магнетронного распыления для синтеза пористых пленок титана // Вестник Карагандинского университета. Серия физика. – 2015. – №4. – С.48-55

40 Kuzmichev A. I. Magnetron Sputtering Systems. Book 1. Introduction in Physics and Technique of Magnetron Sputtering (in Russian). - Kiev: Avers, 2008. – 125p.

41 Musil J., Baroch P. High-rate pulsed reactive magnetron sputtering of oxide nanocomposite coatings // Vacuum. – 2013. – Vol. 87. – P. 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.02.023>

42 Vlček J. et al. Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films // Vacuum. – 2015. – Vol. 114. – P. 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.004>

43 Zou Y., Ma H., Spolenak R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales // Nature communications. – 2015. – Vol. 6, №1. – P. 7748. <https://doi.org/10.1038/ncomms8748>

44 Mukametkalia T.M., Ilyassovb B.R, Aimukhanova A.K., Serikova T.M., Baltabekova A.S., Aldashev L.S., Zeinidenov A.K. Effect of the TiO₂ electron transport layer thickness on charge transfer processes in perovskite solar cells // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – Vol. 659. - P. 414-424. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414784>

45 Zhang K. et al. Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 376, № 1-2. – P. 255-263. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01418-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01418-8)

46 Musil J., Vlcek J., Baroch P. Magnetron discharges for thin films plasma processing // Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques. – 2006. – Vol. 1. – P. 67-110. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-008044496-3/50004-6>

47 Pichugin V. F. et al. Application of high-frequency magnetron sputtering to deposit thin calcium-phosphate biocompatible coatings on a titanium surface // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2007. – Vol. 1. – P. 679-682. <https://doi.org/10.1134/S1027451007060109>

48 Krylov P. N., Zakirova R. M., Fedotova I. V. Optical properties of ITO films obtained by high-frequency magnetron sputtering with accompanying ion treatment // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47. – P. 1412-1415. <https://doi.org/10.1134/S1063782613100175>

49 Musil J. et al. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // Thin solid films. – 2005. – Vol. 475, № 1-2. – P. 208-218. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041>

- 50 Angarita G. et al. Synthesis of alumina thin films using reactive magnetron sputtering method // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Vol. 850, №1. – P. 12-22. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/850/1/012022>
- 51 Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. – М.: Советское радио, 1977. – 662 с.
- 52 Berishvili Z. et al. Innovative Magnetron Sputtering For the Synthesis of Catalytic and Nanostructured Materials and Its Possible Using In Biomedicine and In the Fight against COVID-19 // International Journal of New Technology and Research (IJNTR). 2020. – Vol. 6, № 12. – P. 37-42. <https://doi.org/10.31871/IJNTR.6.12.14>
- 53 Pierson J. F., Wiederkehr D., Billard A. Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478, №1-2. – P. 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.043>
- 54 Serikov T.M., Kayumova A.S., Baltabekov A. S., Ilyina L. F., Zhanbirbayeva P. A. Photocatalytic activity of nanocomposites based on titania nanorods and nanotubes doped with Ag and reduced graphene oxide nanoparticles // Nanobiotechnology Reports. – 2023. – Vol.18 – P. 207–215. <https://doi.org/10.1134/S2635167623700040>
- 55 Стрельцов Е.А. Электрохимическое осаждение тонких пленок и наноструктур полупроводниковых халькогенидов металлов // Вестн. БГУ. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 15–19.
- 56 Mayrhofer P. H. et al. Microstructural design of hard coatings // Progress in materials science. – 2006. – Vol. 51, №8. – P. 1032-1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
- 57 Cahill D. G. et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 // Applied physics reviews. – 2014. – Vol. 1, №1. – P. 56-59. <https://doi.org/10.1063/1.4832615>
- 58 Adamovic D. et al. Low-energy ion irradiation during film growth: Kinetic pathways leading to enhanced adatom migration rates // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86, № 21. – P. 64-69. <https://doi.org/10.1063/1.1940122>
- 59 Durand H. A. et al. Effect of energy on direct ion beam deposition of carbon thin films: induced defects and graphitization // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125, № 1-3. – P. 57-60. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00547-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00547-2)
- 60 Thompson C. V. Solid-state dewetting of thin films // Annual Review of Materials Research. – 2012. – Vol. 42. – P. 399-434. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155048>
- 61 Sander D. et al. Stress, strain and magnetostriction in epitaxial films // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14, №16. – P. 4165. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/16/308>
- 62 Chason E. et al. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 88, №15. – P. 156-159. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.156103>
- 63 Yang Y. et al. Stress control in polycrystalline thin films—reduction in adatoms diffusion into grain boundaries via surfactants // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, №21. – P. 112-119. <https://doi.org/10.1063/1.3435473>

64 Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.

65 Barna P.B., Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models // Thin solid films. – 1998. – Vol. 317, №1-2. – P. 27-33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)

66 Rossnagel S.M., Vossen J.L., Kern W. Thin film processes II // Thin Film Processes II. – 1991. – Vol. 2. – P. 7-12.

67 Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art // Surface and coatings technology. – 2010. – Vol. 204, №11. – P. 1661-1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>

68 Seliverstova E., Ibrayev N.Kh., Serikov T., Zhusupov S., Dzhanabekova R. The effect of composition and conditions of preparation of graphene oxide Langmuir films on their electrophysical parameters // IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). – 2017. – P. 10-14. <http://dx.doi.org/10.1109/NAP.2017.8190222>

69 Koch R. Stress in evaporated and sputtered thin films—a comparison // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204, №12-13. – P. 1973-1982. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.047>

70 Adamović D. et al. Kinetic pathways leading to layer-by-layer growth from hyperthermal atoms: A multibillion time step molecular dynamics study // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, №11. – P. 115418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115418>

71 Lamanna A. et al. Carotid artery stenting: Current state of evidence and future directions // Acta Neurologica Scandinavica. – 2019. – Vol. 139, №4. – P. 318-333. <https://doi.org/10.1111/ane.13062>

72 Fine E. et al. Enhanced endothelial cell functions on rosette nanotube-coated titanium vascular stents // International Journal of Nanomedicine. – 2009. – Vol. 4. – P. 91-97. <https://doi.org/10.2147/ijn.s5589>

73 Karjalainen P. P., Ylitalo A., Airaksinen J. K. E. Titanium and nitride oxide-coated stents and paclitaxel-eluting stents for coronary revascularization in an unselected population // Journal of Invasive Cardiology. – 2006. – Vol. 18, №10. – P. 462.

74 Roguin A. Stent: the man and word behind the coronary metal prosthesis // Circulation: Cardiovascular Interventions. – 2011. – Vol. 4, №2. – P. 206-209. <https://doi.org/10.1161/CIRCINTERVENTIONS.110.960872>

75 Wang W., Savadogo O., Ma Z. F. Preparation of new titanium oxy nitride based electro catalysts using an anhydrous sol-gel method for water electrolysis in acid medium // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Vol. 37, № 9. – P. 7405-7417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.025>

76 Gebauer C. et al. Performance of titanium oxynitrides in the electrocatalytic oxygen evolution reaction // Nano Energy. – 2016. – Vol. 29. – P. 136-148. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.034>

77 Károly D., Asztalos L., Fazakas É. Corrosion behaviour of overlapping coronary artery stents. – EUT Edizioni Università di Trieste, 2017. – 123p.

78 Kesselheim A.S., Xu S., Avorn J. Clinicians' contributions to the development of coronary artery stents: a qualitative study of transformative device innovation // PLoS One. – 2014. – Vol. 9, №2. – P. e88664. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0088664>

79 Braic L. et al. Titanium oxynitride thin films with tunable double epsilon-near-zero behavior for nanophotonic applications // ACS applied materials & interfaces. – 2017. – Vol. 9, №35. – P. 29857-29862. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07660>

80 Dunnill C.W., Kafizas A., Parkin I. P. CVD production of doped titanium dioxide thin films // Chemical Vapor Deposition. – 2012. – Vol. 18, №4-6. – P. 89-101. <https://doi.org/10.1002/cvde.201200048>

81 Borrás A. et al. Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO₂ thin films with incorporated nitrogen // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, №4. – P. 1801-1808. <https://doi.org/10.1021/jp065392w>

82 Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects // Japanese journal of applied physics. – 2005. – Vol. 44, №12R. – P. 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

83 Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, № 48. – P. 24287–24293. <https://doi.org/10.1021/jp065659r>

84 Bagheri M. et al. Nanomaterial coatings applied on stent surfaces // Nanomedicine. – 2016. – Vol. 11, №10. – P. 1309-1326. <https://doi.org/10.2217/nnm-2015-0007>

85 Windecker S. et al. Randomized comparison of a Titanium-Nitride-Oxide-Coated stent with a stainless steel stent for coronary revascularization: The TiNOX trial // Circulation. – 2005. – Vol. 111, №20. – P. 2617-2622. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.104.486647>

86 Pilgrim T. et al. Comparison of Titanium-Nitride-Oxide-Coated stents with Zotarolimus-Eluting stents for coronary revascularization: a randomized controlled trial // JACC: Cardiovascular Interventions. – 2011. – Vol. 4, №6. – P. 672-682. <https://doi.org/10.1016/j.jcin.2011.02.017>

87 Leonova L. A., Boytsova E. L., Pustovalova A. A. The study of titanium oxynitride coatings solubility deposited by reactive magnetron sputtering // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 135, №1. – P. 12-26. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012026>

88 Lee S. et al. Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogendoped TiO₂ nanoparticles under visible light // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 2010. – Vol. 213, №2. – P. 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.011>

- 89 Duminica F.D., Maury F., Hausbrand R. Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, №22-23. – P. 9304-9308. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.011>
- 90 Page K. et al. Titania and silver–titania composite films on glass—potent antimicrobial coatings // Journal of materials chemistry. – 2007. – Vol. 17, №1. – P. 95-104. <https://doi.org/10.1039/B611740F>
- 91 Khuanbay Y. et al. Production of nanostructured TiO₂ films by pulsed laser deposition // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2015. – Vol. 81, №1. – P. 012044. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012044>
- 92 Frish S. E. Optical atom spectra. - St. Peterburg: Lan, 2010. – 96p.
- 93 Beshchasna N. et al. Surface evaluation of titanium oxynitride coatings used for developing layered cardiovascular stents // Materials Science and Engineering: C. – 2019. – Vol. 99. – P. 405-416. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.131>
- 94 Khwansungnoen P., Chaiyakun S., Rattana T. Room temperature sputtered titanium oxynitride thin films: The influence of oxygen addition // Thin Solid Films. – 2020. – Vol. 711. – P. 138269. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138269>
- 95 Saoula N. et al. Reactive Magnetron Sputter Deposition of Titanium Oxynitride TiN_xO_y Coatings: Influence of Substrate Bias Voltage on the Structure, Composition, and Properties // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019. – Vol. 55. – P. 743-747. <https://doi.org/10.1134/S207020511904018X>
- 96 Ajenifuja E., Popoola A. P. I., Popoola O. Structural and Ion Beam Analysis of Reactive Magnetron Sputtered Titanium Oxynitride Thin Films // Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management. - Washington DC USA, 2018. – Vol. 5. – P. 212-216.
- 97 Surovtseva M. A. et al. Titanium oxide–and oxynitride–coated nitinol: Effects of surface structure and composition on interactions with endothelial cells // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 578. – P. 152059. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152059>
- 98 Martin, N.; Cote, J.; Gavaille, J.; Rauch, J. Titanium Oxynitride Thin Films by Reactive Sputtering with an Independent Pulsing of O₂ and N₂ Gases // Preprints. – 2023. – Vol. 5. – P.231-236. <https://doi.org/10.20944/preprints202308.0057.v1>
- 99 Pustovalova A., Ivanova N. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 383-388. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.383>
- 100 Mohamed S. H. et al. Properties of TiO_x coatings prepared by dc magnetron sputtering // Physica status solidi (a). – 2003. – Vol. 198, №1. – P. 224-237. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306597>
- 101 Kądzioła K. et al. The photoactivity of titanium dioxide coatings with silver nanoparticles prepared by sol–gel and reactive magnetron sputtering methods–

comparative studies // Applied surface science. – 2014. – Vol. 288. – P. 503-512. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.061>

102 Yi X. et al. A comparison of oxidation behavior of Al coatings prepared by magnetron sputtering and arc ion plating on γ -TiAl // Rare Metal Materials and Engineering. – 2014. – Vol. 43, №11. – P. 2652-2656. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)60020-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)60020-0)

103 Karjalainen P. P., Nammas W. Titanium-nitride-oxide-coated coronary stents: insights from the available evidence // Annals of Medicine. – 2017. – Vol. 49, №4. – P. 299-309. <https://doi.org/10.1080/07853890.2016.1244353>

104 Chavarri M. V. et al. Titanium-nitride-oxide-coated stents multicenter registry in diabetic patients: the TIBET registry // Heart and vessels. – 2012. – Vol. 27. – P. 151-158. <https://doi.org/10.1007/s00380-011-0136-2>

105 Sant'Anna F. M. et al. Randomized comparison of percutaneous coronary intervention with titanium-nitride-oxide-coated stents versus stainless steel stents in patients with coronary artery disease: RIO Trial // Revista Brasileira de Cardiologia Invasiva. – 2009. – Vol. 17. – P. 69-75. <https://doi.org/10.1590/S2179-83972009000100013>

106 Evans I. S. The selection of class intervals // Transactions of the Institute of British Geographers. – 1977. – Vol. 36. – P. 98-124. <https://doi.org/10.2307/622195>

107 Табиева Е. Е. и др. Влияние поверхностной закалки на изменение структурно-фазового состояния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17, №2. – С. 169-175.

108 Yu J., Zhao X., Zhao Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method // Thin solid films. – 2000. – Vol. 379, №1-2. – P. 7-14. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01542-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01542-X)

109 Лисичникова И.В. Атомно-силовая микроскопия–перспективный метод исследования в становлении нанобиотехнологии и наномедицины // Культура. Наука. Образование. – 2010. – №3. – С. 140-145.

110 Rao M.C., Ravindranadh K., Shekhawat M. S. Structural and electrical properties of TiO₂ thin films // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Vol. 1728, №1. – P. 306-308. <https://doi.org/10.1063/1.4946128>

111 Медведева Н.В. Нанобиотехнологии и наномедицина // Биомедицинская химия. – 2006. – Т. 52, №6. – С. 529–546.

112 Seifried S., Winterer M., Hahn H. Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis // Chemical Vapor Deposition. – 2000. – Vol. 6, №5. – P. 239-244. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200010\)6:5%3C239::AID-CVDE239%3E3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200010)6:5%3C239::AID-CVDE239%3E3.0.CO;2-Q)

113 Ansari S.A. et al. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis // New Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 40, №4. – P. 3000-3009. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>

114 Ng L. M., Simmons R. Infrared spectroscopy // Analytical chemistry. – 1999. – Vol. 71, №12. – P. 343-350. <https://doi.org/10.1021/a1999908r>

- 115 Bobji M. S., Biswas S. K., Pethica J. B. Effect of roughness on the measurement of nanohardness – a computer simulation study // Applied physics letters. – 1997. – Vol. 71, №8. – P. 1059-1061. <https://doi.org/10.1063/1.119727>
- 116 Kracke B., Damaschke B. Measurement of nanohardness and nanoelasticity of thin gold films with scanning force microscope // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77, №3. – P. 361-363. <https://doi.org/10.1063/1.126976>
- 117 Kapuscinski J. DAPI: a DNA-specific fluorescent probe // Biotechnic & histochemistry. – 1995. – Vol. 70, №5. – P. 220-233. <https://doi.org/10.3109/10520299509108199>
- 118 Bendavid A., Martin P. J., Takikawa H. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition // Thin solid films. – 2000. – Vol. 360, №1-2. – P. 241-249. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00937-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00937-2)
- 119 Barnard A. S., Zapol P., Curtiss L. A. Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2005. – Vol. 1, №1. – P. 107-116. <https://doi.org/10.1021/ct0499635>
- 120 Xu M. et al. NO adsorption and reaction on single crystal rutile TiO₂ (110) surfaces studied using UHV-FTIRS // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16, №28. – P. 14682-14687. <https://doi.org/10.1039/C4CP01978D>
- 121 Sorescu D.C., Rusu C.N., Yates J.T. Adsorption of NO on the TiO₂ (110) surface: An experimental and theoretical study // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104, №18. – P. 4408-4417. <https://doi.org/10.1021/jp993694a>
- 122 Rodriguez J. A. et al. Chemistry of NO₂ on oxide surfaces: formation of NO₃ on TiO₂ (110) and NO₂ ↔ O vacancy interactions // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – Vol. 123, №39. – P. 9597-9605. <https://doi.org/10.1021/ja011131i>
- 123 Pustovalova A., Boytsova E., Aubakirova D., Bruns M., Tverdokhlebov S., Pichugin V. Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 534. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147572>
- 124 Lazzeri M., Vittadini A., Selloni A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, №15. – P. 155409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155409>
- 125 Arrouvel C. et al. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 222, №1. – P. 152-166. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.016>
- 126 Guo J., Janik M. J., Song C. Density Functional Theory Study on the Role of Ceria Addition in Ti_xCe_{1-x}O₂ Adsorbents for Thiophene Adsorption // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, №5. – P. 3457-3466. <https://doi.org/10.1021/jp2063996>
- 127 Chen Q. L., Tang C. Q. First-principles calculations on electronic structures of N/F-doped and NF-codoped TiO₂ anatase (101) surfaces // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2009. – Vol. 25, №5. – P. 915-920. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090521>

128 Aubakirova D.M., Pichugin V.F. Structural features of titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge // I International Science Conference on Multidisciplinary Research. – Germany, – 2021. – P. 894-899. DOI:10.46299/ISG.2021.I.I

129 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К., Сагдолдина Ж.Б. Исследование структурно-фазового состояния азотсодержащих покрытий диоксида титана, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник НЯЦ РК. – 2020. – №2. – P.75-78

130 Pustovalova A., Ivanova N. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 383–388. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.383>

131 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К. Исследование состава пленок оксидов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник КазНУ, Recent contributions to physics. – 2020. - №3. –С. 43-48 <https://doi.org/10.26577/RCPH.2020.v74.i3.06>

132 Abadias G. et al. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2018. – Vol. 36, № 2. – P. 56-61. <https://doi.org/10.1116/1.5011790>

133 Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation // Journal of Materials science. – 2011. – Vol. 46. – P. 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

134 Плотников С.В., Ердыбаева Н.К., Пичугин В.Ф., Аубакирова Д. М. Структура поверхности, фазовый и химический состав азотсодержащих пленок оксидов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник ВКГТУ. - 2019. – №4. - С.130-134.

135 Пичугин В.Ф., Пустовалова А.А., Аубакирова Д.М. Структурные особенности и физико-химические свойства азотсодержащих пленок диоксида титана, выращенных методом реактивного магнетронного распыления // 14-я Международная конференция «Пленки и покрытия-2019». – Санкт-Петербург, 2019. – P. 507-510.

136 Surmacki J. et al. Raman spectroscopy of visible-light photocatalyst–nitrogen-doped titanium dioxide generated by irradiation with electron beam // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 566. – P. 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.02.066>

137 Abd El-Rahman A. M., Mohamed S. H. Preparation and characterization of nanostructured titanium oxynitride films for the application in self-cleaning and photoelectrochemical water splitting // Thin Solid Films. – 2020. – Vol. 698. – P. 137864. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137864>

138 Bezrodna T. et al. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface // Journal of Molecular Structure. – 2004. – Vol. 700, №1-3. – P. 175-181. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.057>

139 Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Evdokimov K.E., Konishchev M.E., Kuzmin O.S., Boytsova E.L., Beshchasna N., Fikai A., Aubakirova D.M., Sun Z.

Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1281. – P.012062. doi:10.1088/1742-6596/1281/1/012062.

140 Matsuoka M. et al. X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy studies on thin carbon nitride films deposited by reactive RF magnetron sputtering // World Journal of Nano Science and Engineering. – 2012. – Vol. 2, №02. – P. 92. <http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.22012>

141 Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P., Seraphin S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants // Journal of hazardous materials. – 2009. – Vol. 168, №1. – P. 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.036>

142 Wang H. et al. Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 137. – P. 744-750. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.112>

143 Peng F. et al. Synthesis and characterization of novel N-doped TiO₂ photocatalyst with visible light active // Chinese Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 23, №4. – P. 437-441. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/04/437-441>

144 Аубакирова Д.М., Пичугин В.Ф., Ердыбаева Н.К., Плотников С.В. Технологии получения тонких пленок специального назначения. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2019. – 155с.

145 Ye Y. et al. Self-lubricated nanoporous TiO₂-TiN films fabricated on nanocrystalline layer of titanium with enhanced tribological properties // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 351. – P. 162-170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.089>

146 Babu P.D. et al. Microstructure, wear and mechanical properties of plasma sprayed TiO₂ coating on Al-SiC metal matrix composite // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2019. – Vol. 19. – P. 756-767. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2019.03.001>

147 Chuang L. C., Luo C. H., Yang S. The structure and mechanical properties of thick rutile-TiO₂ films using different coating treatments // Applied surface science. – 2011. – Vol. 258, №1. – P. 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.055>

148 Аубакирова Д.М., Ердыбаева Н.К., Сағдолдина Ж.Б., Пичугин В.Ф. Исследование фазового состава оксинитридных покрытий титана выращенных методом реактивного магнетронного распыления // Вестник ВКГТУ. - 2020. - №2. - С.73-76.

149 Аубакирова Д.М. Исследование фазового состава поверхности биосовместимых покрытий оксинитридов титана нанесенных с помощью магнетронной распылительной системы // VI Международная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых инновационному развитию Казахстана». - Усть-Каменогорск, 2020. – С. 213-215.

150 Luong V.D. et al. Influence of nitrogen gas flow on the hardness and the tribological properties of a TiAlBN coating deposited by using a magnetron sputtering

process // Journal of the Korean Physical Society. – 2017. – Vol. 70. – P. 929-933. <https://doi.org/10.3938/jkps.70.929>

151 Hu T. et al. Biodegradable stents for coronary artery disease treatment: Recent advances and future perspectives // Materials Science and Engineering: C. – 2018. – Vol. 91. – P. 163-178. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.100>

152 Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. Design and evaluation of tribological coatings // wear. – 2000. – Vol. 246, №1-2. – P. 20-33. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00505-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00505-6)

153 Öztürk A. et al. Comparative tribological behaviors of TiN, CrN and MoNCu nanocomposite coatings // Tribology International. – 2008. – Vol. 41, №1. – P. 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.04.008>

154 Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // Wear. – 2000. – Vol. 246, №1-2. – P. 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)

155 Hagemester J. et al. Compliance of a cobalt chromium coronary stent alloy—the COVIS trial // Current Controlled Trials in Cardiovascular Medicine. – 2005. – Vol. 6. – P. 1-4. <https://doi.org/10.1186/1468-6708-6-17>

156 Kereiakes D. J. et al. Clinical and angiographic outcomes after treatment of de novo coronary stenoses with a novel platinum chromium thin-strut stent: primary results of the PERSEUS (Prospective Evaluation in a Randomized Trial of the Safety and Efficacy of the Use of the TAXUS Element Paclitaxel-Eluting Coronary Stent System) trial // Journal of the American College of Cardiology. – 2010. – Vol. 56, №4. – P. 264-271.

157 Аубакирова Д.М. Изучение биосовместимых покрытий оксинитридов титана нанесенных с помощью магнетронной распылительной системы // Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі». – Алматы, 2020. – С. 187-188.

158 Buranych V.V., Pogrebnjak A.D., Pogorielov M., Diedkova K., Aubakirova D., Savitskaya I., Kupchishin A.I., Kulenova N. Characterization, mechanical and biomedical properties of titanium oxynitride coating // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, №17. – P. 28167-28174. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.070>

159 Majhy B., Priyadarshini P., Sen A. K. Effect of surface energy and roughness on cell adhesion and growth—facile surface modification for enhanced cell culture // RSC advances. – 2021. – Vol. 11, №25. – P. 15467-15476. <https://doi.org/10.1039/D1RA02402G>

160 Zareidoost A. et al. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2012. – Vol. 23. – P. 1479-1488. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4611-9>