

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 163 – «Біомедична інженерія»

на тему:

«ТЕМ–HRTEM дослідження структури наноламінатних $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$
покриттів та перспективи застосування у біомедичній галузі»

Істратов Макар Євгенович

Завідувач кафедру

Керівник

_____ проф. О. Д. Погребняк

_____ Я.О. Кравченко

« ____ » _____ 2020 р.

« ____ » _____ 2020 р.

Суми 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження є процеси формування складу і структури серії наноламінатних покриттів $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$.

Мета роботи – дослідження структурно-фазового стану наноламінатних $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ покриттів з використанням сучасних програмних продуктів та оцінка біосумісності їх поверхні. Робота складається з вступу та трьох основних розділів.

У першому розділі розглянуто одношарові та багатшарові нітридні покриття, а також методи їх отримання. Розглянуто існуючі методи покращення біосумісності покриттів та надання антисептичних властивостей покриттям за рахунок їх легування металами або створенню бактеріальної плівки. У другому розділі розглянуто особливості синтезу наноламінатних покриттів, принципи роботи трансмісійної електронної мікроскопії та особливості використаних клітинних структур. Третій розділ присвячено дослідженню TEM–HRTEM зображень наноламінатного бішарового покриття, окремо кожного з його шарів та результати оцінки біосумісності. Робота викладена на 51 сторінці, у тому числі містить 39 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури з 46 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: МІКРОСТРУКТУРА, НАНОЛАМІНАТИ, БІОСУМІСНІСТЬ, НІТРИДИ, ТРАНСМІСІЙНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ФУНКЦІОНАЛЬНІ НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ	6
1.1 Моношарові нітридні покриття	6
1.2 Багатошарові нітридні покриття	9
1.3 Методи отримання функціональних покриттів	12
1.3.1 Метод хімічного осадження з парогазової фази	13
1.3.2 Метод фізичного осадження.....	16
1.4 Антибактеріальні властивості та біосумісність функціональних покриттів.....	21
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕРІЇ НАНОЛАМІНАНТНИХ ($Al_{0.5}Ti_{0.5}$)N/ZRN ПОКРИТТІВ	26
2.1 Матеріали та особливості синтезу нітридних наноламінатних покриттів.....	26
2.2 Дослідження мікроструктури покриттів методом трансмісійної електронної мікроскопії.....	27
2.3 Особливості клітинних структур та вивчення проліферації клітин	33
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОКРИТТІВ В ПРОГРАМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ GATAN	35
3.1 Аналіз мікроструктури та дефектного стану наноламінатних AlTiN шарів	37
3.2 Аналіз мікроструктури та дефектного стану наноламінатних ZrN шарів	40
3.3 Результати біосумісності	42
ВИСНОВКИ	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	47

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

PVD – Метод Фізичного Осадження

CVD – Метод Хімічного Осадження

PCVD – Метод Плазмо–Хімічного Осадження

MRSA – Метицилін-резистивний золотистий стафілокок

DMEM – Dulbecco's Modified Eagle Medium

EDS – Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

AB – Alamar Blue

TEM – Трансмісійна Електронна Мікроскопія

FIB – Фокусований іонний пучок

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку матеріалознавства та фізики твердого тіла важливим напрямком дослідницької діяльності є вдосконалення медичного інструментарію та медичних імплантатів шляхом модифікації їх поверхні. Синтез на поверхні нано- та мікроструктурних покриттів дають змогу суттєво покращити експлуатаційні характеристики без зміни елементного складу матеріалу. Нанесення таких покриттів на поверхню виробів методом вакуумно-дугового осадження може вирішити завдання щодо підвищення механічної міцності навантажених частин інструменту, зниження коефіцієнтів тертя, покращення зносостійкості. Сфера застосування нітрідних покриттів є досить широкою і не обмежується тільки медичною галуззю. Особлива цінність вбачається у можливості використання покриттів, як виробів подвійного призначення.

Поступово збільшується кількість комбінацій металів для легування та домішок до них, що зумовлено розвитком технологій нанесення покриттів та якістю дослідження отриманої структури. Крім того, перспективним шляхом розвитку даної технології є застосування багатошарової архітектури у вигляді наноламінату, яка дозволяє контролювати не тільки структурний стан кожного з шарів окремо, але і створювати штучні структури з унікальними властивостями шляхом варіювання періоду модуляції Λ та кількості шарів.

Особливо цікавим та перспективним напрямом застосування покриттів є створення біосумісних імплантатів. Завдяки створенню багатошарового нітрідного покриття можна досягти підвищення окислювальної витривалості матеріалу та підвищення біосумісності вкупі з біоінертністю, яка проявляється у здатності клітин до остеосинтезу при остеointegraції. Також можна суттєво покращити антисептичні властивості імплантату шляхом додавання металів, таких як: Zn, Ag, або Cu, чи нанесення шару бактактеріальної плівки.

РОЗДІЛ 1 ФУНКЦІОНАЛЬНІ НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

Для покращення характеристик матеріалу застосовується модифікація його поверхні шляхом нанесення покриття. Це дозволяє суттєво підвищити його ресурс та фізико-механічні властивості. Розробка та синтез функціональних нано- та субструктурних матеріалів з прогнозованими фізико-механічними властивостями, є одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки в області нанотехнологій та модифікації матеріалів. Широкого розповсюдження набули покриття, типу TiN, які значно підвищують міцність, абразивно-корозійну стійкість та трибологічні характеристики механізмів, що працюють в умовах підвищених контактних навантажень [1]. Вибір нітридів обумовлений міцністю їх хімічного зв'язку, як правило металевого чи змішаного іонно-ковалентно-металевого. Вони можуть утворювати даний тип зв'язку з перехідними та тугоплавкими металами, атоми яких мають незавершені d- або f- оболонки.

1.1 Моношарові нітридні покриття

Одношарові покриття були розроблені найпершими для модифікування поверхні, через що мають значне поширення в промисловості. В медичній галузі вони застосовуються як для покращення властивостей медичних інструментів так й для зубних імплантів, ендопротезів, кісткового остеосинтезу. Для покращення властивостей медичного інструменту компанія ionbond пропонує нітридні покриття TiN, AlTiN, TiAlN, CrN, CrCN та ZrN (таб. 1.1).

Таблиця 1.1 – Покриття для медичного інструменту [2]

Coating	Colour	Thickness(μm)	Hardness(HV0.05)
TiN	Golden	1.5 - 4	2900 +/- 200
AlTiN	Ash black	2 - 6	3200 +/- 400
TiAlN	Bronze	1 - 4	2600 +/- 400
CrN	Gray-black	2 - 4	2500 +/- 500
CrCN	Dark gray	1 - 4	1400 +/- 200
ZrN	Light-Gold	1 - 4	2500 +/- 300

В роботі [3] було проведено дослідження ефективності покриття для ножиць. Для модифікування поверхні було обрано бінарне покриття TiN, котре має твердість в межах 22–27 ГПа. Нанесення даного покриття на ножиці зі сталі серії 420 дало значне підвищення ресурсу інструменту. Ножиць без покриття вистачало приблизно на 12000 разів, перш ніж леза потребували заточування, а ножиць з покриттям вистачало приблизно на 100000 разів, перш ніж леза потребували заточування, що дає підвищення ресурсу на 800% [2].

Однак TiN має великий коефіцієнт тертя та нестійкий до хімічної корозії при циклічному очищенні та дезінфекції. Додавання Al може підвищити корозійну стійкість та додатково підвищити зносостійкість, а додавання C може зменшити коефіцієнт тертя. Широкого застосування для покриття хірургічного інструменту набув AlTiN завдяки низькому віддзеркаленню, гарній адгезії, низького зносу та високої хімічної стійкості.

Нітрид цирконію (ZrN) має змішані металаво-іоно-ковалентні характеристики зв'язку [4], а також кристалічну структуру NaCl – типу (B1). Кристалічна структура та механічні властивості ZrN дуже схожі на TiN, однак має більші параметри ґратки (ZrN, $a = 4,58 \text{ \AA}$, TiN, $a = 4,24 \text{ \AA}$). Виміряно твердість та контактний модуль пружності покриття ZrN, котрий знаходиться в межах 25 та 420 ГПа відповідно [5]. В кристалічній ґратці кожен атом Zr координує шість атомів N і навпаки (рис. 1.1).

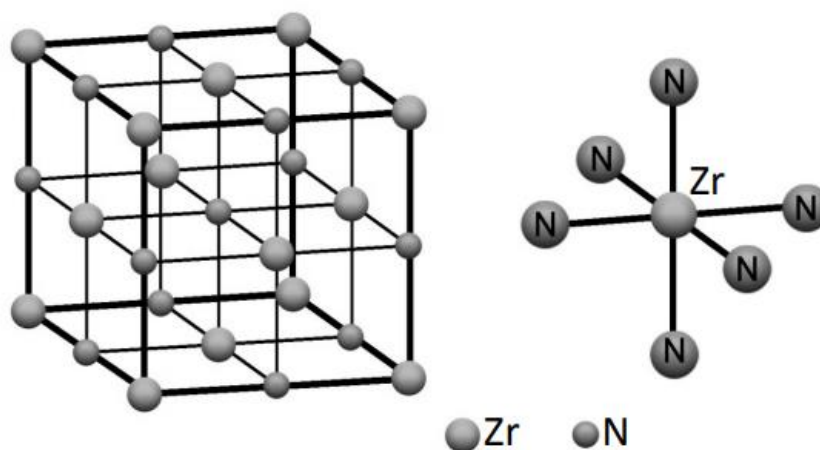


Рис. 1.1 – Кристалічна структура ZrN [5]

Нітрид алюмінію (AlN), з переважно ковалентним зв'язком між Al і N, має багато вражаючих властивостей і є одним з основних легуючих нітридів у сучасних потрійних покриттях. Термодинамічно стабільною кристалічною структурою AlN є вюрцит (рис. 1.2) з параметрами ґратки a , $b = 3,78 \text{ \AA}$ і $c = 4,98 \text{ \AA}$ [5]. Структура складається з атома алюмінію, котрий оточений 4 атомами азоту (або навпаки).

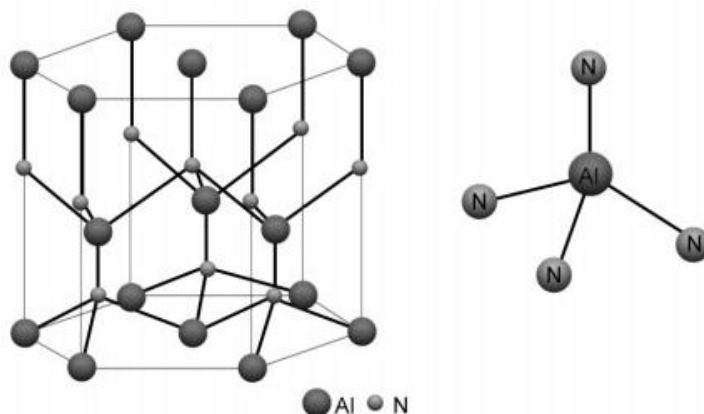


Рис. 1.2 – Кристалічна структура вюрциту – AlN [5]

Модуль твердості та модуль пружності покриттів w-AlN, нанесених напиленням, становить 17 ГПа та 190 ГПа відповідно [6]. Менша твердість AlN обмежує його застосування як бінарної сполуки, але висока стійкість до окислення вище $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [7] робить її технічно дуже важливим легуючим нітридом для потрійних покриттів, таких як Al-Ti-N та Al-Cr-N. Метастабільну кубічну (с)-AlN фазу можна вирощувати епітаксіально до товщини шару до 2 нм за допомогою наноламінатних покриттів, таких як AlN/(CrN або TiN) [8], що призводить до збільшення твердості та стійкості до утворення тріщини [9]. Метастабільна фаза с-AlN також розвивається під час ізоструктурного розкладання метастабільного кубічного Ti-Al-N, що відповідає за спостережуване вікове загартування покриттів Ti-Al-N.

ZrN та AlN – це речовини, що не змішуються, з ентальпією змішування навіть вищою, ніж TiN і AlN [10]. Rogstrom та співавтори [11] повідомили про псевдо бінарну фазову діаграму в умовах метастабільного зростання процесу

реактивного дугового осадження. Результати показують, що метастабільний твердий розчин кубічного Zr–Al–N можна вирощувати до 36 ат. % Al, змішана кубічна структура і структура вюрциту від 36 до 70 ат. % Al та (w) Al–Zr–N вище 70 ат. % Al. Нещодавно було показано, що покриття Zr–Al–N з 36 ат. % Al може утворювати самоорганізовані напівкогерентні наноструктури з епітаксіальним відношенням $(10\bar{1}0)_{AlN}/(100)_{ZrN}$ при температурі зросту 900 °C [12].

1.2 Багатошарові нітридні покриття

Більш значним покращенням характеристик матеріалу є нанесення багатошарового покриття, комбінація шарів якого дозволяє усунути недоліки певного шару. Покриття TiN має чудові механічні характеристики, однак чутливий до окислення при високій температурі під час роботи. Було досліджено, що нан шарові та багатошарові покриття мають більшу стійкість до окислення в порівнянні з одношаровими покриттями. Покриття TiN або CrN володіють стабільністю до 500 та 600 °C, а покриття з TiAlN або TiCrN демонструють стабільність до 750 °C. Однак досить цікавим є покриття на основі ZrN, котре володіє чудовою корозійною стійкістю, зносостійке, а також має гарну твердість та низький коефіцієнт тертя [13].

Yin–Yu та Chen–Jui Wu в своїй роботі [14] дослідити багатошарове покриття TiAlN/ZrN (рис. 1.3). Вони наносили багатошарове покриття на інструментальну сталь SKH51 з використанням системи вакуумно–дугового осадження. Результати XRD дослідження показали наявність кубічної структури B1–NaCl, а також наявність орторомбічного прошарку α –Zr₂N. Покриття TiAlN/ZrN–1,33 з найбільшим відношенням товщин TiAlN/ZrN(0,92) та найменшим періодом модуляції (25 нм) мав найбільшу твердість (38 ГПа). Покриття демонструвало здатність витримувати більш ніж 50000 ударів без будь-якого когезійного руйнування або скупчення матеріалу. Після 100000 ударів покриття демонструвало лише невеликий когезійний розрив та володіло кращою ударною в'язкістю, ніж покриття ZrN, TiAlN або

варіацій багат шарового покриття TiAlN/ZrN, які досліджувалися у даній роботі та мали менший показник твердості.

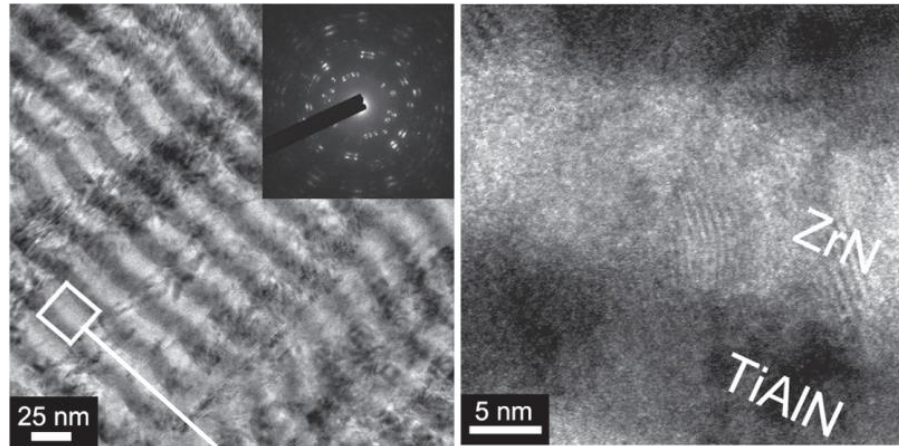


Рис. 1.3 – TEM – мікрофотографії поперечного перерізу багат шарового покриття TiAlN/ZrN–1,33 за різного наближення (а, б), електронна дифракція виділеної області (а) [14]

В роботі [14] Bo Gao, Xiaoye Du та співавтори дослідити наноламінатне покриття CrN/AlTiN, яке наносилося на швидкорізальну сталь M2 (W6Mo5Cr4V2) та кремнієву пластину (111) за допомогою системи вакуумно–дугового осадження з шістьма катодами при трьох різних температурах: 280, 450 та 550 °C. Залежно від обраної температури напилення змінювалися й характеристики отриманих плівок. Твердість плівок CrN/AlTiN отриманих за різних температур, а також еталонних монолітних плівок AlTiN та CrN показана на рис. 1.4.

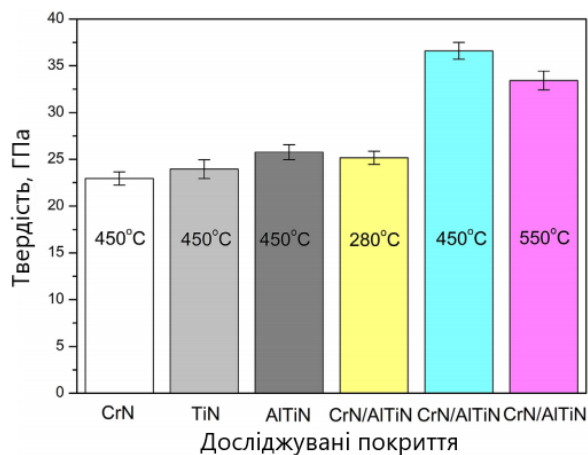


Рис. 1.4 – Твердість CrN, TiN та AlTiN та різноманітних CrN/AlTiN [15]

Твердість монолітних плівок CrN, TiN та AlTiN складала 22,9 ГПа, 23,9 ГПа та 25,7 ГПа відповідно. Плівка CrN/AlTiN осаджена при температурі 280 °С демонструвала значення 25,1 ГПа, а інші плівки демонстрували більш високі значення твердості 36,6 ГПа та 33,4 ГПа. Через більшу кількість металевої фази Cr в плівці CrN/AlTiN, осадженого при 280 °С, значення твердості було нижче, ніж в інших покриттях CrN/AlTiN. Більш високе значення твердості плівок CrN/AlTiN в порівнянні з монолітними плівками може бути пов'язане з міжфазним зміцненням епітаксіально зрощених багатошарових плівок, які поєднують відмінні механізми зміцнення, такі як ефект поля змінного напруження та теорія різності модулів Келлера [16–19].

Механізми зміцнення були викликані утворенням перешкод для руху дислокацій, що також підходило для твердих плівок. Висока щільність дефектів та границь, таких як численні стовбчасті границі, перешкоджали руху дислокації. Границі розподілу між шарами діяли як місця закріплення дислокацій, і утворення дислокацій не може відбуватися всередині шарів. Також коефіцієнт твердості корелював з коефіцієнтом тертя (рис. 1.5). Чим вище твердість покриття – тим нижчий коефіцієнт тертя, що свідчить про більшу зносостійкість покриття.

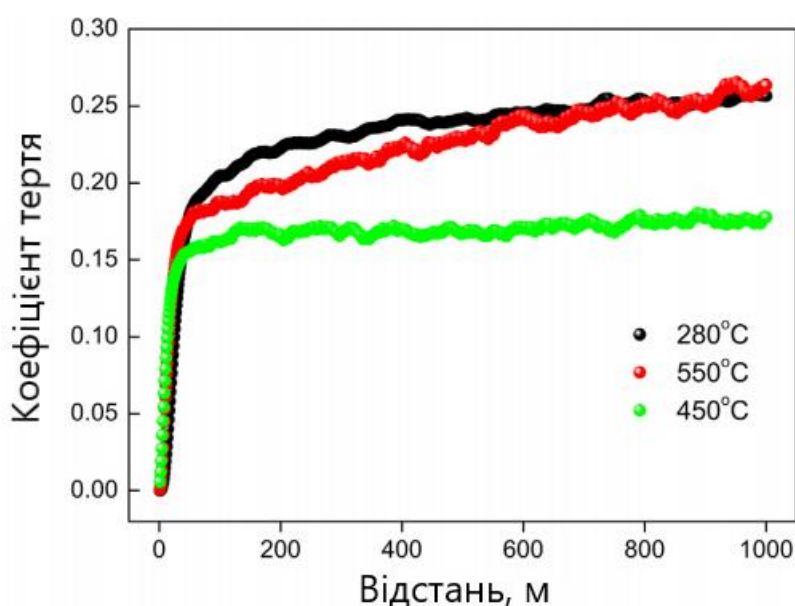


Рис. 1.5 – Коефіцієнт тертя за умови сухого ковзання плівок CrN/AlTiN осаджених при різних температурах [15]

Виявлено, що при збільшенні температури осадження якість поверхні, а також період модуляції наноламінатних плівок CrN/AlTiN збільшується. Крім цього, було знайдено цікаве явище, яке полягало у тому, що поверхневе змочування нанорозмірних плівок CrN/AlTiN було гідрофобним, і плівки можуть бути супергідрофобними після хімічної модифікації.

1.3 Методи отримання функціональних покриттів

Для отримання зносостійких покриттів зазвичай використовується декілька методів: Physical Vapor Deposition (PVD) та Chemical Vapor Deposition (CVD). Кожний з цих методів має свої переваги та недоліки, якими і зумовлений вибір того чи іншого методу, який частіше зумовлений температурою нанесення покриття (рис. 1.6).

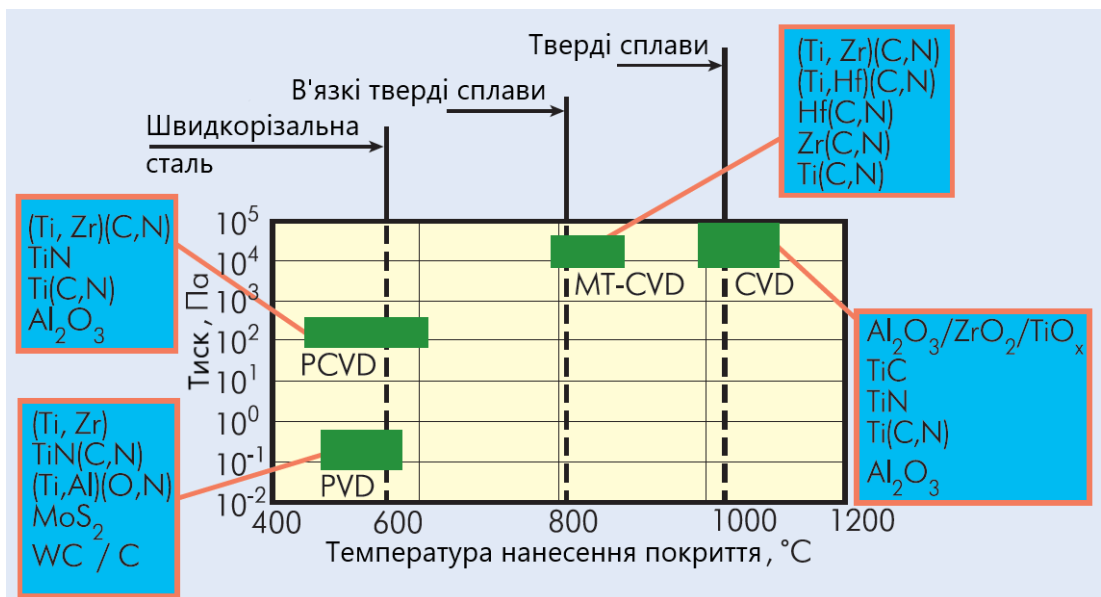


Рис. 1.6 – Температурні режими нанесення покриттів різними методами

[20]

На разі найбільш застосованим є метод хімічного осадження, проте з кожним роком все більшого застосування набуває метод вакуумного осадження [20].

1.3.1 Метод хімічного осадження з парогазової фази

Даний метод майже не має обмежень за хімічним складом покриттів. Всі елементи, які присутні у газі можуть бути осаджені на оброблювальний матеріал. Покриття, яке має утворитися регулюється комбінацією елементів та параметрами процесу. Якщо необхідне утворення оксидних, карбідних, чи нітридних покриттів, реакція нанесення покриття проходить з заповненням простору відповідним газом (киснем, вуглецем чи азотом) (рис. 1.7). Метали застосовуються у вигляді легко випаровуваних хлоридів, наприклад хлориду титану ($TiCl_4$) або алюмінію ($AlCl_3$). Необхідний для утворення карбиду вуглець отримується з метану (CH_4), азот для нітридів – з аміаку (NH_3) або молекул азоту (N_2), кисень для оксидів – з вуглецевої кислоти (CO_2). Склад покриття залежить від парціального тиску газу та швидкості осадження покриття.

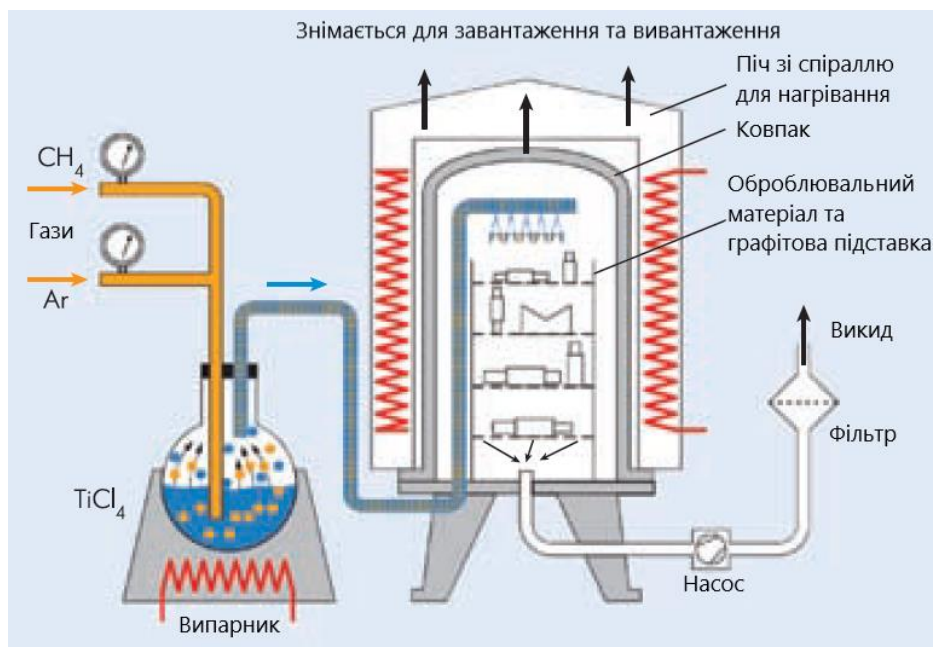


Рис. 1.7 – Схема установки для нанесення покриттів методом CVD [20]

При використанні даного методу хімічні реакції відбуваються в безпосередній близькості або на поверхні оброблювального матеріалу. Для нанесення покриття в камеру подається суміш газів, однак для протікання необхідних реакцій необхідна висока температура, до $1200\text{ }^{\circ}C$. Дана

особливість методу є найбільшим його недоліком, так як суттєво обмежує кількість матеріалів на які можна нанести покриття. Він підходить для твердих сплавів, однак термооброблена швидкоріжуча сталь втрачає свої властивості під час відпуску (сильного нагрівання). Однак завдяки використанню високих температур нанесення покриттів, яка забезпечує часткову дифузію нанесеного матеріалу на основу, покриття характеризується гарною адгезією. Ще однією особливістю, яке покращує адгезію покриття на поверхню – утворення напружень розтягу.

Суттєвою перевагою методу є те, що покриття одночасно наноситься на всю поверхню матеріалу, відпадає необхідність до обертання виробу в процесі його обробки. Також перевагою є те, що методи CVD менш чутливі для до якості підготовки матеріалу перед нанесенням на нього покриття. Процеси відбуваються при тисках від 100 до 1000 Па. Для отримання рівномірного покриття в об'ємі робочої камери необхідно забезпечити оптимальні потоки газу. Для цього застосовують спеціальні системи подачу газу, які називаються «газовий душ». Установки CVD, як правило, мають суттєві розміри (рис. 1.8). Також вони потребують додаткових елементів обладнання (фільтрів та систем фільтрації) для запобігання викиду небезпечних газів до атмосфери чи робочого приміщення.



Рис. 1.8 – Установа для нанесення покриттів методом CVD [21]

Проте необхідність використання високих температур може стати причиною відмови використання методу навіть для твердих сплавів, так як такі температури призводять до негативних наслідків – в поверхневому шарі спостерігається зниження в'язкості сплаву з покриттям в порівнянні зі сплавом без покриття. Це пояснюється наслідком зменшення кількості вуглецю в граничній зоні та утворенням так званої фази твердого сплаву – крихкої поверхневої зони з товщиною 3–5 мкм. Для зниження негативного впливу температури на властивості твердого сплаву використовується спосіб нанесення покриття CVD при температурах близьких до 800 °С, який має назву середньотемпературного CVD (MT-CVD). Він дозволяє зменшити зниження в'язкості, однак не вирішує проблему повністю. Утворення градієнтних твердих сплавів з змінюваним за глибиною складом, а також використання багатшарових покриттів дозволяють компенсувати зниження в'язкості сплаву під впливом температури.

Для вирішення проблем з температурою був розроблений метод Plasma Chemical Vapor Deposition (PCVD) (рис. 1.9), який є підвидом CVD, однак являється синтезом технологій PVD та CVD.

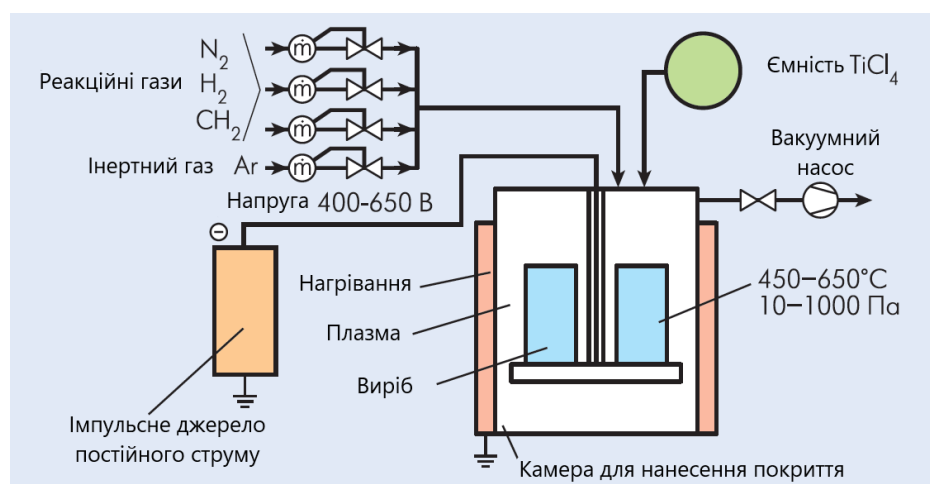


Рис. 1.9 – Схема установки для нанесення покриття методом PCVD

[20]

Суть методу полягає в заміні високих температур на плазму в робочій камері. Плазма надає каталітичного впливу та концентрує енергію, завдяки

цим ефектам вдається суттєво зменшити температуру. За допомогою цього методу можна наносити карбідні, нітридні та карбонітридні покриття при температурах 400–500 °С. При цьому вдається практично повністю позбутися ефекту зменшення в'язкості в граничному шарі між сплавом та покриттям. В порівнянні покриттями отриманими методом PVD, вони мають кращу адгезію та менше внутрішнє напруження.

1.3.2 Метод фізичного осадження

При використанні даного методу для утворення покриття на поверхні оброблювального матеріалу, матеріал для покриття переходить з твердої фази в газову за рахунок різноманітних фізичних процесів. Їх можна поділити на дві великі групи – процесу випаровування та розпорошення. Випаровування здійснюється за рахунок резистивного опору, індукційного нагрівання, електронно-променевих пучків, низьковольтної дуги, полого катоду, катодної або анодної дуги, лазерного променя. Процеси можуть проходити з додатковою іонізацією або без нього, в середовищі реакційного газу чи без нього, з напругою зміщення чи без нього.

Розпорошення буває діодне або магнетронне, при постійному струмі чи струмі високої частоти, в середовищі реакційного газу чи без нього, з напругою зміщення чи без нього, з додатковою модифікацією магнітного поля (незбалансоване або з замкнутим полем) чи без неї.

Енергія, розподілення та щільність потоку частинок визначається методом нанесення, параметрами процесу та формою джерела частинок. Нанесення покриття відбувається при температурах близьких до 450 °С, що практично не обмежує матеріал на який буде нанесено покриття. Дана особливість важлива при нанесенні покриття на швидкоріжучу сталь, так як температура процесу не перевищує температуру відпуску загартованої сталі (близько 550 °С). Утворене покриття характеризується стискаючими напруженнями. Процес нанесення покриття проходить в вакуумі або атмосфері робочого газу при достатньо низькому тиску (близько 10^{-2} мбар). Це необхідно для полегшення переносу частинок від джерела (мішені) до

виробу (підкладка) при мінімальній кількості зштовхувань з атомами чи молекулами газу. Ця ж сама умова визначає зобов'язання прямого потоку частинок. В результаті покриття наноситься тільки на ту частину виробу, котра орієнтована до джерела частинок.

Для рівномірного нанесення покриття необхідний систематизований рух матеріалу або застосування декількох, певним чином розташованих джерел. В той же час, завдяки тому, що покриття наноситься тільки на поверхні, яка розташована напроти джерела, метод дозволяє селективно наносити покриття на певні частини поверхні, залишаючи інші без покриття. Дане явище абсолютно неможливе при використанні CVD методу. Основними факторами, котрі визначають якість утвореного покриття є чистота використовуваних матеріалів та реакційного газу, а також необхідний рівень вакууму. Однак даний метод чутливий до чистоти оброблювальної поверхні, тому необхідні додаткові операції багатоступеневого очищення матеріалу, інакше неможливо гарантувати властивості покриття.

Для нанесення покриттів на інструмент переважно використовується застосовується один з трьох методів іонного осадження. До них відносяться:

1. Випаровування електронним пучком;
2. Випаровування електричною дугою;
3. Розпорошення (магнетронне) іонним бомбардуванням.

Процеси протікають в середовищі інертного газу в присутності реакційного газу (наприклад, азоту або ацетилену) при від'ємній напрузі зміщення на оброблювальному матеріалі. Для покращення переносу частинок в камері підтримується знижений тиск (близько 1 Па) або високий вакуум (10^{-3} Па).

Оскільки покриття наноситься лише на поверхню, яка обернена до джерела частинок, оброблювальний матеріал має здійснювати складний обертальний рух. Для виконання такого руху матеріал розміщують на спеціальних підставках (рис. 1.10).

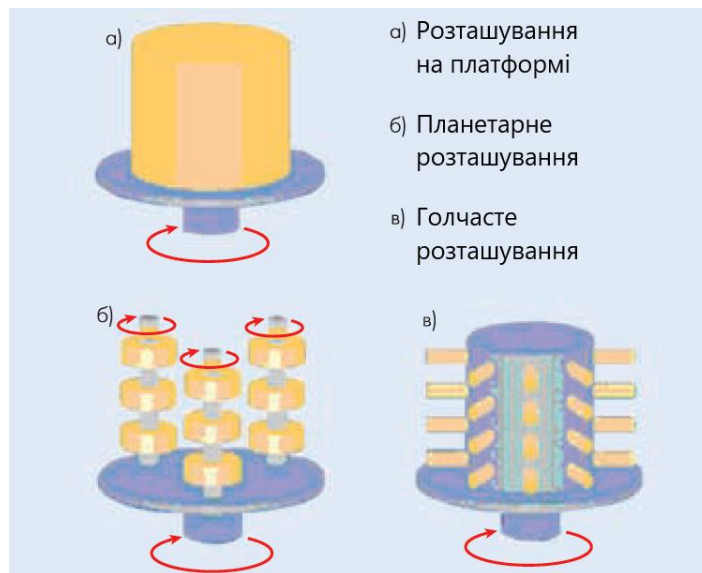


Рис. 1.10 – Розташування підкладок/зразків в установках PVD [20]

Практично всі сучасні установки працюють по закритому циклу, який включає:

- завантаження в очищену камеру підставки з детально очищеним матеріалом (інструментом), на який буде наноситися покриття;
- відкачування повітря з камери;
- нагрівання камери та матеріалу зовнішнім джерелом та іонним бомбардуванням (при позитивній напрузі зміщення на матеріалі);
- очищення матеріалу іонним травленням (аргоно-іонним або метало-іонним) з подальшим відкачуванням забруднень (рис. 1.11);
- випаровування або розпорошення та іонізацію матеріалу “мішені” (наприклад, титану) з одночасною подачею енергії, робочого газу (наприклад, аргону) та реакційного газу (наприклад, азоту для утворення нітридів); перенесення частинок (іонів, атомів, молекул, електронів, радикалів) в середовищі іонізованого газу (плазмі); зштовхування частинок з матеріалом та конденсацію (для покращення процесу застосовується негативна напруга зміщення на матеріалі);
- охолодження камери та матеріалу;
- розвантаження камери після вирівнювання тиску.

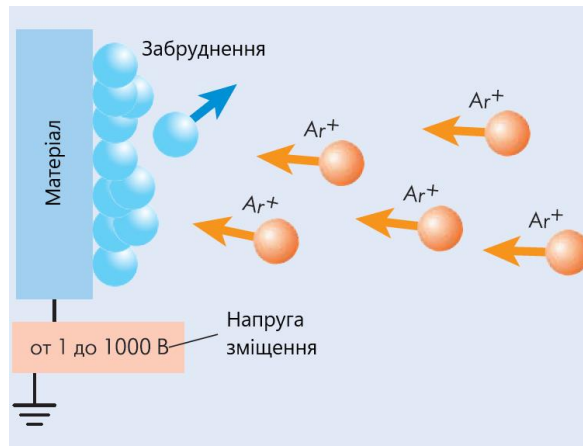


Рис. 1.11 – Іонне очищення матеріалу [20]

Установки, які використовують випаровування електронним пучком, до катоду з тліючою дугою підводиться висока напруга (1–10 кВ). В результаті утворюється сфокусований та прискорений пучок електронів (близько 200 А), котрий направляється на мішень з металічним матеріалом (рис. 1.12).

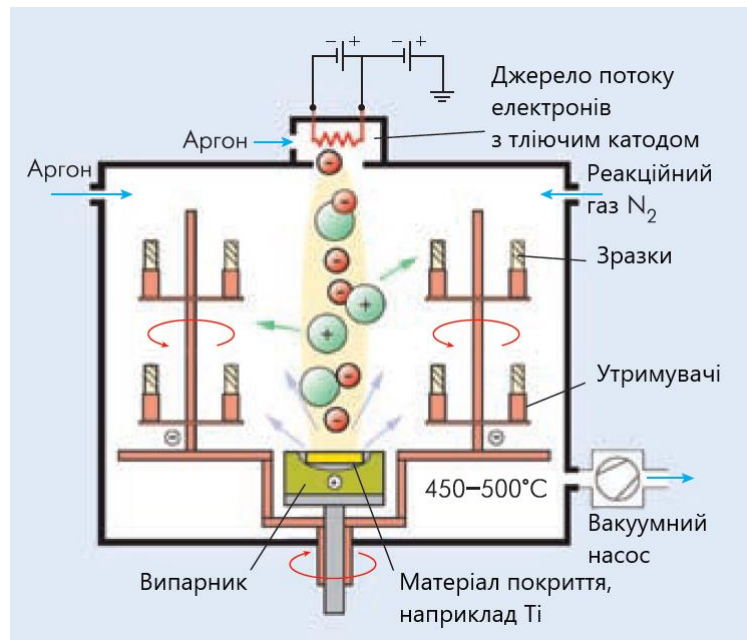


Рис. 1.12 Метод випаровування електронним пучком [20]

Мішень установлена в центрі горизонтально розташованого котла з графіту, кераміки або міді. До котла підведено позитивну напругу. До протилежної підставки з оброблювальним матеріалом підведено від’ємну напругу, яка називається напругою зміщення. Позитивні іони випареної

речовини (наприклад, титану) вступають в реакцію з реакційним газом (наприклад, азотом) і утворюють матеріал покриття (нітрид титану), котрий осаджується на оброблювальний матеріал.

Також існує метод покращення характеристик покриття, який був розглянутий в роботі [22] на прикладі покриття TiAlN, яке наносилося на сталь марки 12X18H9T з попереднім бомбардуванням зразку іонами титану. Результати показали, що іонне бомбардування сталюї підкладки призводить до формування на її поверхні тонкого шару Ti. Після бомбардування та нанесення покриття утворюється переважно TiAlN(200), а без бомбардування TiAlN(111), окрім цього, збільшення часу іонного бомбардування підкладки призводить до зсуву піків TiAlN в напрямку менших кутів дифракції 2θ (до зросту параметрів кристалічної ґратки покриття).

Важливим результатом бомбардування сталюї підкладки є змінення структури її поверхневого шару, котре найбільш виражене після обробки напротязі 12 хвилин. В шарі товщиною ~ 400 нм формуються феритові зерна з розміром 300–400 нм (рис. 1.13).

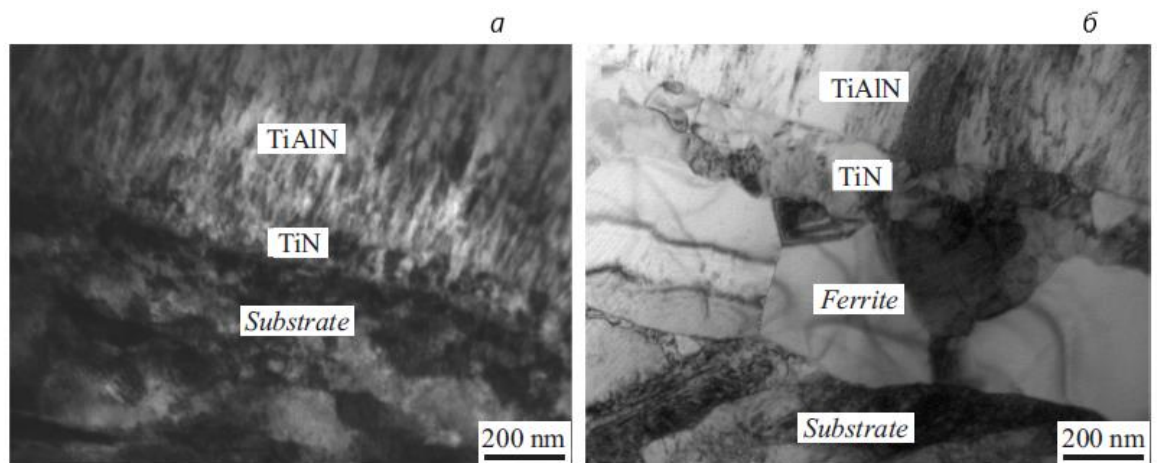


Рис. 1.13 ТЕМ–зображення області, яка прилягає до границі розділу між покриттям TiAlN та сталюю підкладкою, яка оброблена іонним бомбардуванням на протязі 1 (а) та 12 (б) хвилин [22]

Дане явище пояснюється тим, що в процесі іонного бомбардування відбувається суттєве нагрівання підкладки, інтенсивність якого вища зі

збільшенням часу обробки (6 та 12 хвилин), а температура досягає максимуму поблизу поверхні підкладки. Згідно зонної структурної моделі формування плівок та покриттів Торнтон, котра є розвитком Мовчана–Демчишина, температура підкладки надає визначний вплив на структуру формування вакуумних конденсатів. При підвищенні температури підкладки забезпечується збільшення дифузійної рухливості атомів та зменшення кількості зародків. В таких умовах зростаючі зерна можуть наслідувати орієнтацію підкладки та формуватися за допомогою епітаксiального зросту. В результаті структура покриттів характеризується наявністю стовбчастих зерен, які розділені щільними вертикальними границями. Зміна характеру зросту призводить не тільки до зміни структури покриття, а й до релаксації внутрішніх навантажень. Це зумовлює підвищення твердості покриття TiAlN в 1,3 рази в порівнянні з покриттям, яке нанесене на необроблену підкладку.

1.4 Антибактеріальні властивості та біосумісність функціональних покриттів

Ключовою властивістю медичного імпланту є його біологічна сумісність. Метали, які застосовуються для виготовлення імплантів являються біотолерантними (нержавіюча сталь, кобальтхромові сплави) або біосумісними (титан, цирконій), щоб нівелювати відторгнення імпланту та його вплив на організм в цілому. Однак в таких імплантів є суттєвий недолік в порівнянні з біоактивними матеріалами (гідроксиапатит, біоскло), при контакті з біологічним середовищем на поверхні імпланту утворюється тонкий шар фіброзної тканини, який обмежує трофіку прилеглої кістки та процеси остеогенезу. Даний чинник є перешкодою для утворення щільних кісткових структур та osteointegraції імпланту, яка стабілізує його положення та функціонування.

Також суттєвою проблемою постає забезпечення антибактеріальних властивостей імпланту для запобігання запалень після його інтеграції до організму. Запалення виникає через активність мікроорганізмів на поверхні

імпланту, через що збільшується час одужання пацієнта або може спричинити відторгнення імпланту. Для вирішення цієї проблеми були розроблені методи нанесення плівки у складі яких були наночастинки металів, які володіють антибактеріальними властивостями, наприклад: Zn, Ag чи Cu.

Chang та співавтори [23] наносили покриття ZrN, ZrO₂-Ag та ZrNO-Ag (рис. 1.14) з відмінним вмістом срібла методом реактивного магнетронного розпорошення.

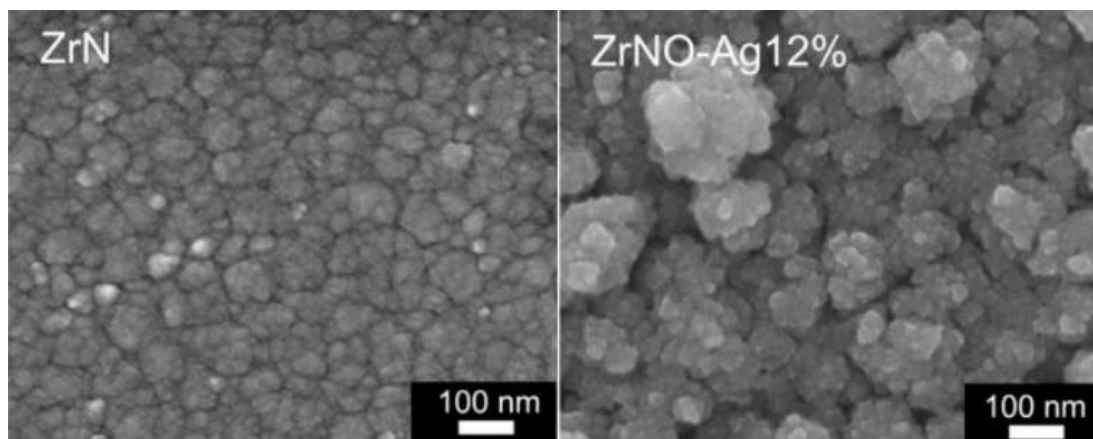


Рис. 1.14 – SEM мікрофотографії морфології поверхні ZrN та ZrN та ZrNO-Ag12% покриттів [23]

Антибактеріальні властивості перевірялися проти *Actinobacillus actinomycetemcomitans* (*A. actinomycetemcomitans*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Всі досліджувані покриття ZrN, ZrO₂-Ag5%, ZrNO-Ag2%, ZrNO-Ag12% володіли кращими антибактеріальними властивостями, ніж зразок Ti без покриття. Пористе покриття ZrNO-Ag12% з найбільшим вмістом Ag (11,8 ат. %) демонструвало найбільш значний короткостроковий антибактеріальний ефект (рис. 1.15).

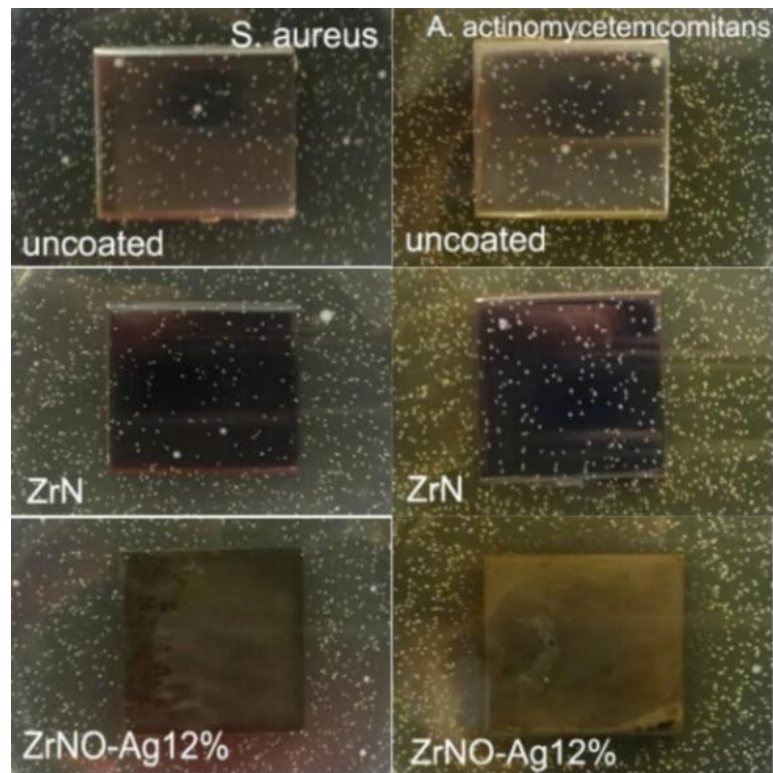


Рис. 1.15 – Результат тесту життєздатності бактерій на пластинах Ті без покриття та з покриттям ZrN або ZrNO–Ag12%

В роботі [24] група дослідників проаналізувала вплив наночастинок Ag–Cu на антибактеріальні властивості у складі плівки TiAlN(Ag,Cu) для медичних імплантатів. Дослідження проводилося для п'яти зразків: плівки без додавання наночастинок та плівки з різною концентрацією наночастинок (таб. 1.2).

Таблиця 1.2 – Параметри зразків плівок, які бралися для досліджень [24]

Покриття	Показник осадження (мкм/Г)	Товщина (мкм)
TiAlN	0,25 +/- 0,02	1,50 +/- 0,10
TiAlN(Ag,Cu) 11 at.%	0,40 +/- 0,02	1,86 +/- 0,09
TiAlN(Ag,Cu) 16 at.%	0,43 +/- 0,02	1,93 +/- 0,10
TiAlN(Ag,Cu) 17 at.%	0,44 +/- 0,02	1,92 +/- 0,08
TiAlN(Ag,Cu) 20 at.%	0,46 +/- 0,02	1,93 +/- 0,09

Кожний зразок мав відмінне співвідношення хімічних елементів у своєму складі (таб. 1.3).

Таблиця 1.3 – Хімічний склад та співвідношення елементів досліджуваних зразків [24]

Хімічний склад (ат.%)						
Ti	Al	N	O	Ag	Cu	Ag-Cu
25	30	38	7	-	-	-
18	23	44	4	4	7	11
17	19	43	5	6	10	16
17	18	42	6	6	11	17
15	17	41	7	7	13	20

Поєднання наночастинок срібла та міді пояснюється їх відмінними антибактеріальними властивостями, срібло більш ефективно проти грам-негативних бактерій, таких як: *Legionella pneumophila*, *Pseudomonas aeruginosa* або *Escherichia coli*, а мідь проти грам-позитивних бактерій, наприклад *Staphylococcus Aureus*. Найбільш ефективними виявилися зразки з найбільшою часткою наночастинок, а саме 17% та 20% складом. Покриття має достатній баланс між механічними та бактеріальними властивостями.

Однак в роботі [25] дослідники запропонували вирішити не тільки проблему антибактеріальних властивостей, а й процесу остеогенезу. Вчені виявили, що біоплівка бактерії *Lactobacillus casei* нанесена на імпланти з титану стимулює ріст кістки на границі з біоматеріалом, а також вбиває Метицилін-резистивний золотистий стафілокок (MRSA). Регенерація кістки пояснюється за рахунок активації макрофагів біоплівкою: вони починають процес секреції остеогенних цитокінів, які запускають процес диференціації мезенхімальних стовбурових клітин в бік остеобластів (рис. 1.16). Крім цього, завдяки створенню бактерицидних речовин (молочна кислота, пероксид водню), біоплівка з високою вірогідністю знищує MRSA.

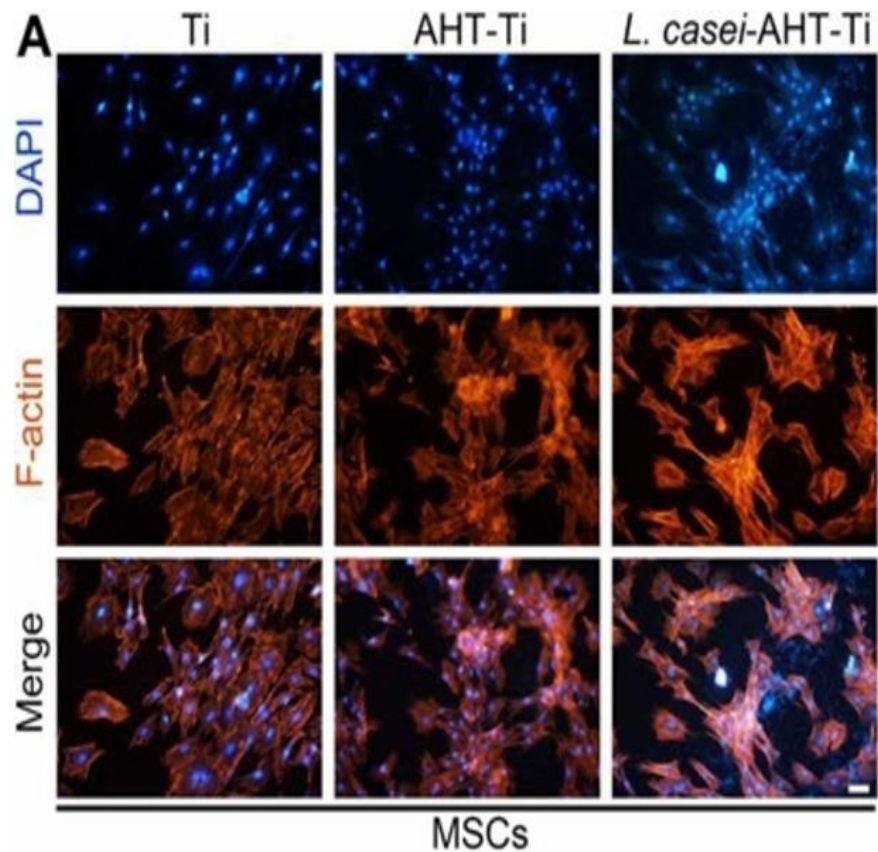


Рис. 1.16 – Морфологія мезенхімальних клітин на поверхні пластини з титану (Ti), пластині з титану термообробленою лугом (АHT– Ti) та пластині з титану термообробленою лугом та біоплівкою *L.casei*. На останньому зразку мезенхімальні клітини розпочали процес диференціації в остеобласти [25]

Вчені перевірили ефекти біоплівки на пацюках, яким встановлювали імпланти. Результати показали, що кількість кісткової тканини на границі кістка–імплант в досліджуваній групі була значно вища, ніж в контрольних групах ($p < 0,01$). Через 4 тижні в досліджуваній групі спостерігалася найбільша регенерація кісткової тканини та найнижчий відгук запалення.

Також були перевірені антибактеріальні властивості шляхом імплантації заражених MRSA імплантів кістки. Через 2 тижні в тканинах пацюків з контрольної групи навколо імплантів спостерігалася скупчення нейтрофілів, лімфоцитів та моноцитів, що свідчило про запалення. Напроти, у пацюків з досліджуваної групи вчені знайшли менше запалених клітин, що свідчить про низький процес запалення.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕРІЇ НАНОЛАМІНАНТНИХ $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ ПОКРИТТІВ

2.1 Матеріали та особливості синтезу нітридних наноламінантних покриттів

Багатоелементні $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N$ та багатошарові $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ покриття, були отримані методом вакуумно–дугового осадження на модернізованій установці «Булат – 6» (рис. 2.1) [26]. В якості матеріалу підкладки використовувалася сталь 12X18H9T (аналог сталей SUS321 и 321S51) з розмірами зразків $18 \times 20 \times 2$ мм³. Покриття наносилося з двох металевих джерел складового катоду з відношенням речовин: Ti – 50 ат. %; Al – 50 ат. %; та катоду Zr (з чистотою матеріалу 99,8%). Складний складовий катод спікався на установці іскрового плазмового спікання SPS 25-10.

Основні параметри осадження для багатоелементних і багатошарових покриттів $Al_{0.5}Ti_{0.5}$ – серії наведені в табл. 1. Багатошарові конденсати були отримані при безперервному обертанні тримача підкладки та фіксованою відстанню від випарника – 250 мм.

Перед нанесенням підкладки були відполіровані 1 мм алмазною пастою, а потім очищені за допомоги ультразвукового очищення в етанолі та ацетоні від органічних забруднень. Перед початком розпорошення матеріалу катоду був проведений прогрів підкладки до 450 °С, за рахунок іонного бомбардування на протязі 3 – 6 хв. Після температура U_b поступово знижувалася до 250 °С.

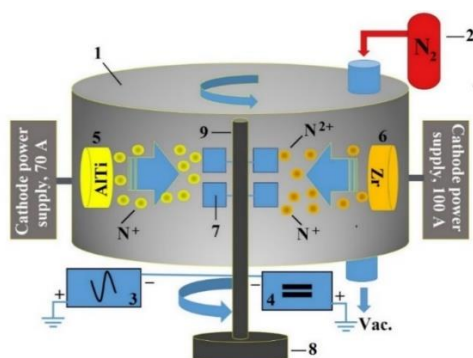


Рис. 2.1 – Схематичне зображення установки «Булат – 6» для вакуумно–дугового осадження багатошарових наноламінітів: 1 – вакуумна камера, 2 –

система автоматичного управління подачею азоту, 3 – високовольтний генератор імпульсів, 4 – джерело постійного струму, 5 – катод AlTi, 6 – катод Zr, 7 – підкладка, 8 – система автоматичного обертання тримача зразків, 9 – тримач підкладки.

Таблиця 2.1 - Параметри осадження нітридних покриттів Al_{0.5}Ti_{0.5}– серії

Зразок	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N (1)	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N/ ZrN (2)	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N/ ZrN (3)	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N/ ZrN (4)
Струм дуги, А	70	70/100	70/100	70/100
Фокус катушки, А	1,0	1,0/1,0	1,0/0,8	0,5/0,5
Потенціал підкладки, В	-110	-110	-110	- 200
Час осадження, ч	1	1	2	2
Особливості			К.К-3е становище, інтервал 10сек, 710 шарів	К.К-3е становище, інтервал 20сек, 358 шарів
Матеріал підкладки	сталь 12X18H9Т (аналог сталей SUS321 и 321S51)			
Тиск робочої атмосфери, Па	0,53	0,6	0,53	

2.2 Дослідження мікроструктури покриттів методом трансмісійної електронної мікроскопії

Дослідження мікроструктури методом високороздільної просвічуючої мікроскопії були проведені на базі Нанобіомедичного центру при університеті ім. Адама Міцкевича у місті Познань (Польща).

Аналіз морфології, елементного складу та періодичної структури проводився за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу JEM–7001TTLS (JEOL) (рис. 2.2).



Рис. 2.2 – Скануючий електронний мікроскоп JEM–7001TTLs фірми JEOL [27]

Дослідження структури наноламінантного покриття та електронної дифракції проводилося за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (TEM) ARM–200F (JEOL) (рис. 2.3)



Рис. 2.3 – Трансмісійний електронний мікроскоп ARM–200F фірми JEOL

TEM складається з електронної гармати та системи магнітних лінз, частина яких слугує для створення освітлюючого пучка з невеликим розходженням, а інша частина для створення збільшеного зображення. Даний мікроскоп просвічує зразок наскрізь, тому потребує зразки з певними параметрами, вони мають бути достатньо тонкими, щоб електрони могли

пройти наскрізь. Довжина хвилі електронів з енергією 100 кеВ приблизно рівна 0,004 нм, а роздільна здатність середньостатистичного 100 кВ трансмісійного електронного мікроскопу складає ~0,15 нм [28].

Для отримання електронного пучка використовується явище термоелектронної емісії. Джерелом електронів слугує катод, тонка вольфрамова нитка з діаметром 0,1 мм V-образного вигину, аноду у вигляді диску та електроду циліндричної форми для фокусування. При нагріванні катода до температури ~ 2700 К за рахунок явища термоелектронної емісії створюється потік електронів, котрий прискорюється потужним електричним полем (напруга між катодом та анодом, яка створюється за допомогою спеціального високовольтного блоку, складає від 50 кВ до 5 МВ).

За допомогою блоку конденсорних електромагнітних лінз потік електронів фокусується на об'єкті в пляму з діаметром від 1 до 20 мкм. Частина електронів, яка пройшла крізь об'єкт, фокусується за допомогою електромагнітних лінз – об'єктної, проміжної та проєкційної на флуоресцентний екран, котрий починає світитися при взаємодії з електронами. Кінцеве зображення створює проєкційна лінза.

Загальне збільшення електронного мікроскопу формується об'єктною, проміжною та проєкційною лінзами (рис. 2.4). Магнітне поле котушки діє як збиральна або розсіювальна лінза. Для концентрації магнітного поля котушки закривають магнітною “бронєю” з спеціального нікель–кобальтового сплаву, залишаючи лише вузький проміжок у внутрішній частині.

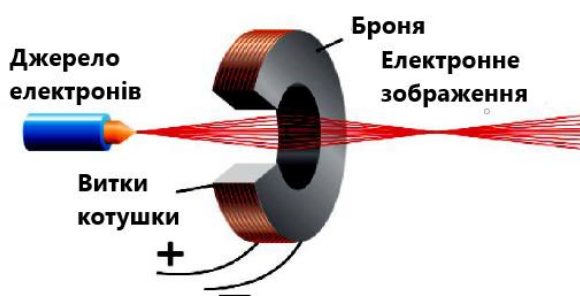


Рис. 2.4 – Електромагнітна лінза: витки провідників котушки, по яким протікає струм, фокусують пучок аналогічно скляним лінзам

Товщина зразка, яку здатний просвітити електронний мікроскоп визначається прискорювальною напругою U та змінюється від $10 \dots 10000 \text{ \AA}$ ($U = 50 \dots 150 \text{ кВ}$) до 10 мкм ($U = 0,3 \dots 5 \text{ МВ}$).

Даний мікроскоп має подвійний Wien-фільтр (“Система Spot-In та Spot-Out”) (рис. 2.5). Перший Wien-фільтр та електростатична лінза створюють фокус з дисперсією енергії $12,3 \text{ мкм/еВ}$ в площині щілини. У цій площині електронний пучок монохромуюється шляхом вставки щілини різної ширини – від декількох мікрон до субмікрон. Другий Wien-фільтр скасовує розсіювання енергії та створює ахроматичний і стигматичний фокус в площині виходу, внаслідок чого на площині зразка виходить круглий зонд.

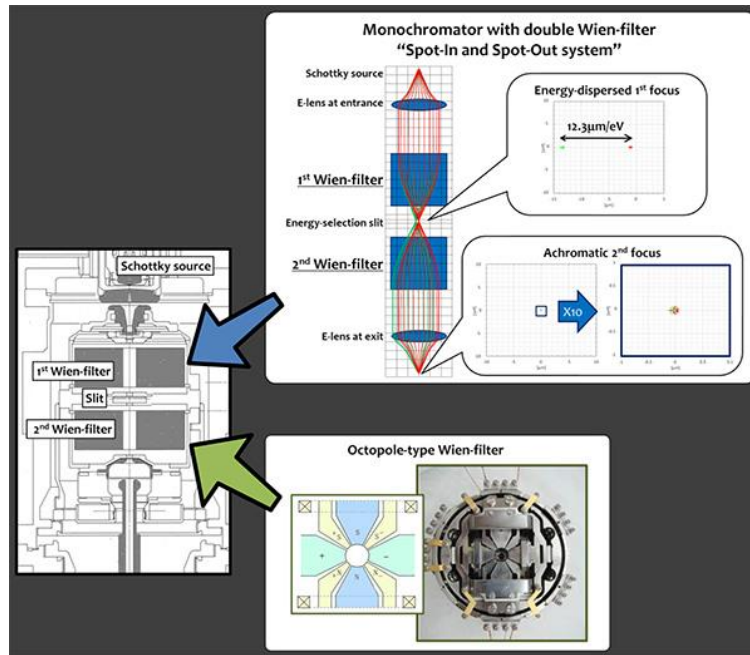


Рис. 2.5 – Зображення та конструкція подвійного Wien-фільтру [27]

Найбільш складним процесом є підготовка зразків з тонким поперечним перерізом для HR-TEM та SEM з EDS, яка була виконана з використанням сфокусованої іонно-променевої (FIB) системи JIB-4000 (JEOL) з джерелом на основі рідкого металу, в даному варіанті – Ga (рис. 2.6). В галієвій іонній гарматі метал знаходиться у контакті з вольфрамовою голкою та підігрівається [29–31]. Розігрітий галій змочує голку та створює на її кінці краплю

параболічної форми (конус Тейлора), за рахунок сил поверхневого натягу та електричного поля [32]. Радіус закруглення краплини складає ~ 2 нм. Електричне поле високого напруження (~ 108 В/см), яке створюється в області наконечника визиває іонізацію та подальше випромінення галію. Іонний пучок прискорюється до енергії 1–50 кеВ та фокусується за рахунок електростатичних лінз на зразку.



Рис. 2.6 – Сфокусована іонно–променева система JIB–4000 фірми JEOL [25]

Гармати, виконані по технології з джерелом на основі рідкого металу, здатні створювати високоенергетичні пучки іонів з дуже малим розкидом по енергії. Це дає змогу отримувати струми пучка в десятки наноампер з розміром плями в декілька нанометрів [33].

Зразок створюється шляхом вирізання тонких (< 100 нм) пластинок зі зразка, які ще називаються ламелями. Найбільш універсальною є методика виготовлення ламелей поперечного перерізу з подальшою фіксацією на сітці для TEM та вирізанням тонкого вікна (crosssection lift-out TEM lamella) (рис. 2.7).

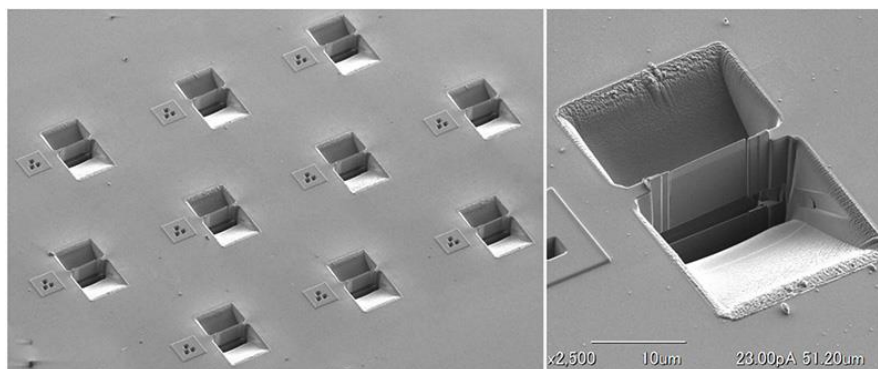


Рис. 2.7 – Підготовка ламелей для дослідження зразків методом TEM [25]

Дана методика включає в себе наступні етапи (рис. 2.8):

1. Вибір місця виготовлення ламелі та її орієнтації.
2. Нанесення захисного валика методом хімічного осадження з парової фази, індукованого електронним пучком.
3. Формування двох трапецієвидних поглиблень з обох боків від захисного валика.
4. Підрізання ламелі по периметру.
5. Витягнення ламелі зі зразку та її перенесення на сітку для TEM за допомогою маніпулятора.
6. Виготовлення тонкого вікна в ламелі.
7. Фінальна поліровка поверхні ламелі пучком іонів низьких енергій.

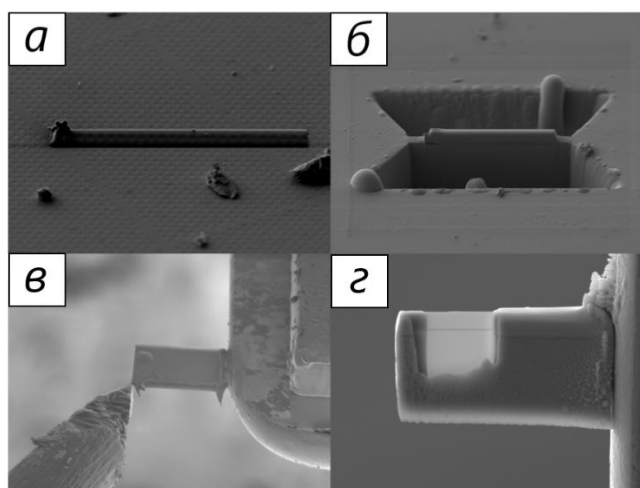


Рис. 2.8 – Етапи виготовлення ламелі для TEM дослідження методом FIB: а – захисний валик на поверхні зразка, б – травлення трапецієподібних траншей.

в – фіксація ламелі на тримачі для TEM, г – фінальне стоншування ламелі
[34]

Отримання прийнятної поверхні поперечних зрізів потребувало поступового зменшення струму та напруги іонного пучка з 10×10^3 пА та 30 кВ до 23 пА та 3 кВ.

2.3 Особливості клітинних структур та вивчення проліферації клітин

Використовувалися клітини (тип клітин U2OS) для оцінки біосумісності з покриттям наноламінату $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$. Клітини вирощувалися в стандартних умовах культивування з використанням зволоженого повітря, що містив 5% CO_2 , при температурі 37 °С з оновленням середовища кожні 2–3 дні. Використовували модифіковану за способом Дульбекко суміш середовища/поживні речовини Eagle F-12 (DMEM/F-12) з L-глутаміном, що містить 100 одиниць мл – 1 пеніциліну, 100 мкг мл – 1 стрептоміцину, 2,5 мкг мл – 1 амфотерицину В та 10% фетальної бичачої сироватки. Металева підкладка з наноламінантним $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ покриттям стерилізували в автоклаві, і кожен зразок поміщали в окрему лунку 6-лункової пластинки для культивування культури клітин і занурювали до DMEM на одну ніч. На наступний день, середовище видаляли та висівали клітини U2OS на кожен зразок та в лунки без зразків (як позитивний контроль) при щільності клітин 5×10^4 на лунку. Через 24 години оцінювалася адгезія клітин, а проліферацію клітин на 3 та 7 день оцінювали за допомоги колориметричного аналізу Alamar Blue (AB). AB (Invitrogen) додавали до кожної лунки в кількості, що рівна 10% від обсягу середовища. В якості негативного контролю, розчин з AB додавали до лунок, що містили лише поживне середовище без клітин. В якості позитивного контролю, розчин AB додавали до лунок, які містили лише клітини без зразків (TCR контроль). Пластинки інкубували протягом 8 годин при температурі 37 °С без доступу світла (у темряві). Потім середовище переносили до іншої

96-лункової пластини, і вимірювали оптичну щільність за допомогою фотометру мікропланшетного формату Multiscan FC (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) при довжині хвилі 570 та 595 нм. Кількість клітин визначали через різні проміжки часу: 1, 3 та 7 днів. Всі експерименти повторювалися 3 рази.

Флуоресцентна мікроскопія металевої підкладки з покриттям $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ після експерименту з культурою клітин була проведена в Українсько-Шведському науково-дослідному центрі "SUMEYA" (Суми, Сумський державний університет, Україна). Зразки промивали 1х PBS (137 мМ NaCl, 2.7 мМ KCl, 10 мМ Na_2HPO_4 , 1.8 мМ KH_2PO_4) протягом 1 хвилини без струшування. Після цього зразки інкубували з 1:35.000 4',6-діамідину-2'-феніліндолу дигідрохлориду (DAPI, Roche) у PBS протягом 2-х хвилин у темряві з наступним промиванням у 1х PBS протягом 1 хвилини без струшування. Після цих кроків зразки поміщали на предметне скло та аналізували за допомогою флуоресцентного мікроскопу (Axio Imager A1 microscope (Carl Zeiss)) з каналом DAPI. В експерименті забезпечується візуалізація клітин на 3 та 7 день після висіву клітин.

РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОКРИТТІВ В ПРОГРАМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ GATAN

Був проведений аналіз зображень отриманих при дослідженні зразків за допомогою TEM в програмному забезпеченні компанії Ametek – Gatan Microscopy Suite [35]. Електроннограма (SAED) показана на рис.3.1 має чіткий набір дифракційних плям, які відповідають відповідній фазі розчину fcc–(Al, Ti)N отриманого шляхом ізоморфного заміщення атомами Al в кристалічній ґратці TiN (ICCD: 04-001-9125) та фази кубічного ZrN (ICCD: 04-002-5607). Висока дискретність дифракційних плям свідчить про наявність великої кількості малих нанокристалітів з суперпозицією їх кристалографічних напрямлень.

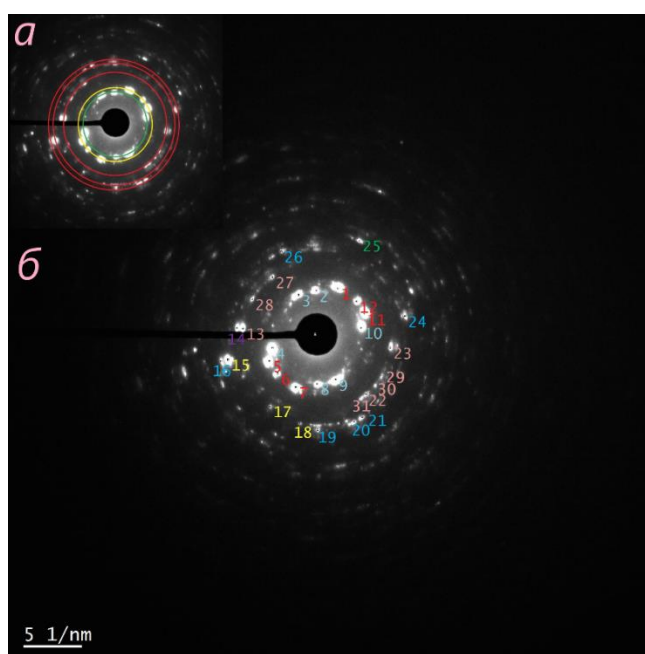


Рис. 3.1 – Електронна дифракція (SAED) $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ зразка (а, б), колами позначено плями, що відносяться до однієї площини (б)

Рисунок SAED (рис. 3.1) демонструє набір декількох орієнтацій площини нанокристалітів, які відносяться до обох шарів бішару в зразку: (111), (200), (220), (222), (311) та інших. Були розраховані міжплощинні відстані для наступних площин: ZrN (111) 2,63 Å, ZrN (111) 2,73 Å, ZrN (220) 1,58 Å, AlTiN (111) 2,37 Å та AlTiN (111) 2,49 Å. Однак через більш коротку

довжину хвилі кути дифракції для SAED складають всього декілька градусів, що призводить до значного зниження кутової роздільної здатності.

Висока дискретність дифракційних плям свідчить про наявність великої кількості дрібних нанокристалітів з суперпозицією їх кристалографічних напрямлень.

В таб. 3.1 наведено аналіз 31 дифракційної плями з електронограми, який містить діаметр та площину виділених елементів, підтверджує елементний склад бішару та домінування в елементному складі ZrN.

Таблиця 3.1 – Аналіз відмічених дифракційних плям

№	d, нм	d, Å	Матеріал та площина
1	0,2311	2,311	ZrN (2 0 0)
2	0,2739	2,739	ZrN (1 1 1)
3	0,2782	2,782	ZrN (1 1 1)
4	0,2627	2,627	ZrN (1 1 1)
5	0,2229	2,229	ZrN (2 0 0)
6	0,2164	2,164	ZrN (2 0 0)
7	0,2077	2,077	ZrN (2 0 0)
8	0,2354	2,354	ZrN (1 1 1)
9	0,2348	2,348	ZrN (1 1 1)
10	0,2541	2,541	ZrN (1 1 1)
11	0,2231	2,231	ZrN (2 0 0)
12	0,225	2,25	ZrN (2 0 0)
13	0,1624	1,624	ZrN (2 2 0)
14	0,15	1,5	ZrN (2 2 0)
15	0,1296	1,296	AlTiN (3 1 1)
16	0,1201	1,201	AlTiN (2 2 2)
17	0,1381	1,381	AlTiN (3 1 1)
18	0,1296	1,296	AlTiN (3 1 1)
19	0,1222	1,222	AlTiN (2 2 2)
20	0,1223	1,223	AlTiN (2 2 2)
21	0,1228	1,228	AlTiN (2 2 2)
22	0,1491	1,491	ZrN (2 2 0)
23	0,1536	1,536	ZrN (2 2 0)
24	0,128	1,28	AlTiN (2 2 2)
25	0,1137	1,137	AlTiN (2 2 2)
26	0,1321	1,321	AlTiN (2 2 2)
27	0,1658	1,658	ZrN (2 2 0)
28	0,1635	1,635	ZrN (2 2 0)
29	0,1499	1,499	ZrN (2 2 0)
30	0,149	1,49	ZrN (2 2 0)
31	0,148	1,48	ZrN (2 2 0)

На рис. 3.3 приведена оглядова мікрофотографія поперечного перерізу зразків 2 та 3, проглядається виражена шарувата структура наноламінату, приведена товщина зразків виміряна на потовщенні шарів. Було виміряно товщину шарів в бішарі $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ (рис. 3), яка складає 11 нм для ZrN та 4 нм для AlTiN. Для більшої коректності дослідження вимірювання були проведені для декількох зразків з різним збільшенням, для 10 нм (рис. 3а) та 5 нм (рис. 3б). Дане вимірювання показало, що товщина шарів в бішарі була однаковою та складала ~11 нм для ZrN та ~4–6 нм для AlTiN.

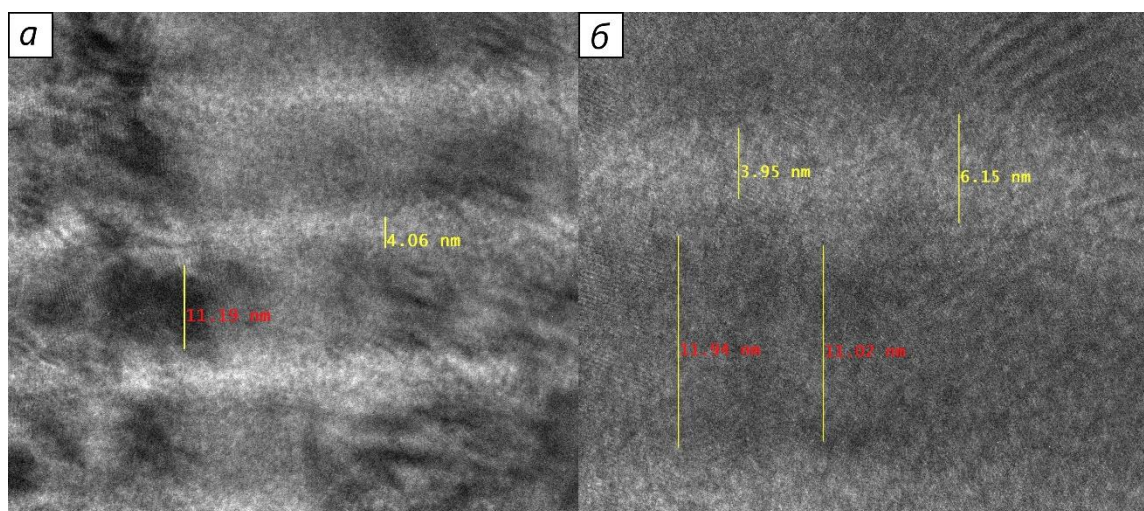


Рис. 3.3 – Товщина шарів покриття в бішарі $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$

3.1 Аналіз мікроструктури та дефектного стану наноламінатних AlTiN шарів

Спочатку був досліджений шар AlTiN, який має більш світлий колір в порівнянні з ZrN. На рис. 3.4 показана виділена область шару, яка досліджувалася більш ретельно.

Після виділення області, яка буде надалі досліджуватися – проводиться Фур'є перетворення (рис. 3.5) за допомогою якого підсвічуються зерна нанокристалітів з найбільш вираженою площиною орієнтації в даному шарі.

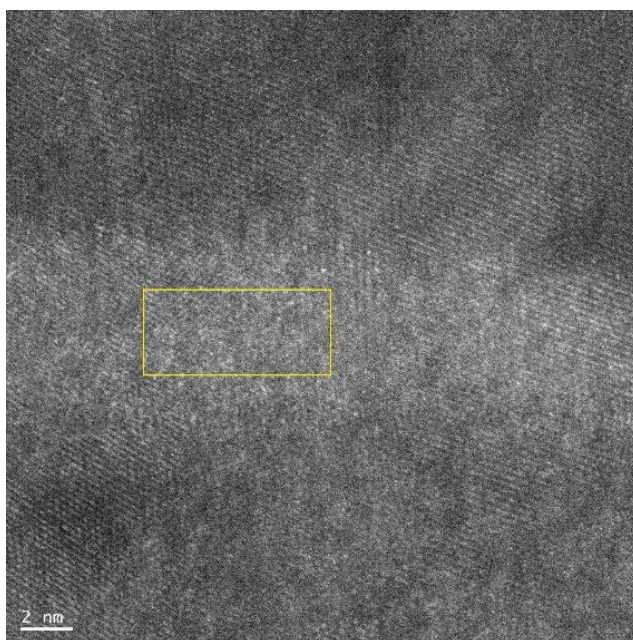


Рис. 3.4 – Виділена досліджувана область в шарі AlTiN

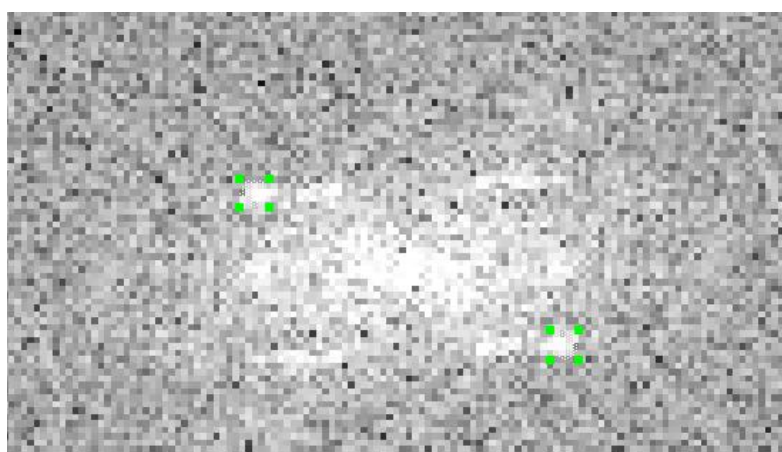


Рис. 3.5 – Фур'є перетворення виділеної зони

В деяких зразках міститься декілька яскравих плям, що свідчить про декілька орієнтацій нанокристаліта. Можна дослідити їх всі, щоб отримати інформацію про орієнтацію кожного з них, однак досліджувалося по 1 плямі для кожного зразку. Після виділення необхідної зони – створюється маска (рис. 3.6).

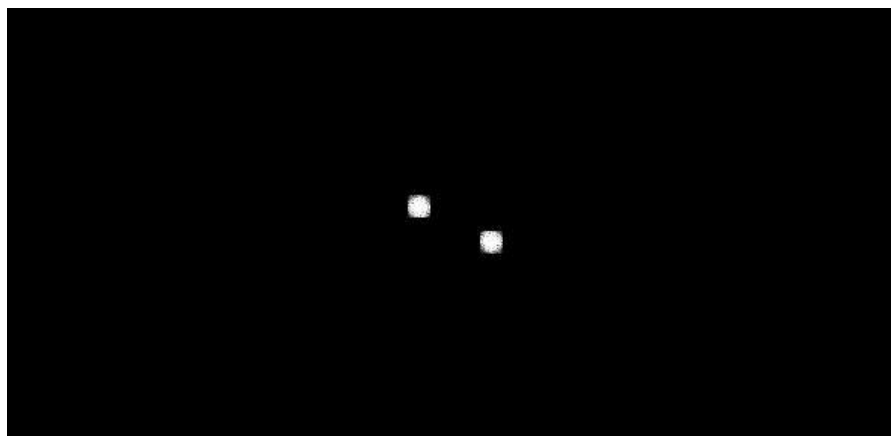


Рис. 3.6 – Накладання маски на певну кристалографічну площину

За допомогою отриманої маски можна виконати зворотне Фур'є перетворення (рис. 7), де необхідно виділити найбільш виражені зони з мінімумом дефектів та затемнень для запобігання зростань похибки.

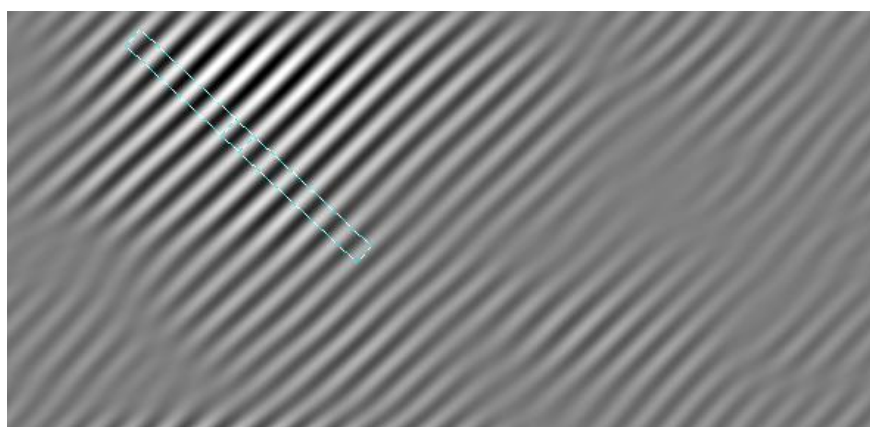


Рис. 3.7 – Виділена зона з найбільш вдалим відображенням площин

На рис. 3.8 приведений графік з розмірами площин виділеної в попередньому кроці зони. Беремо вилку по двох верхніх піках, так, щоб початок та кінець вимірювання починався та закінчувався з центрів цих піків. В результаті ми отримаємо розмір площини нанокристаліту, для досліджуваного нанокристаліту AlTiN вона складає 2,02 Å, що свідчить про орієнтацію площин нанокристаліту (200).

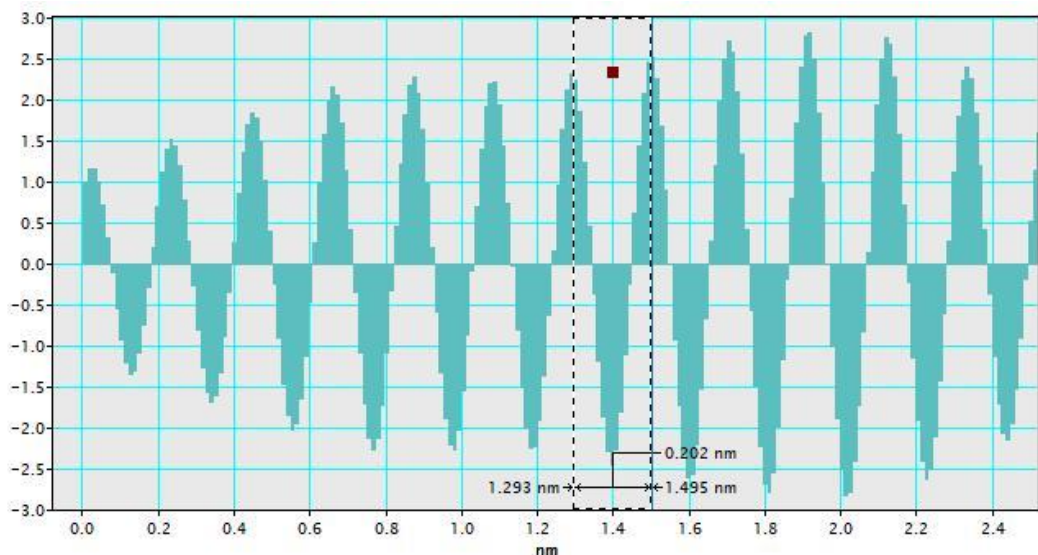


Рис. 3.8 – Графік, що відображує міжплощинну відстань в досліджуваній області AlTiN

3.2 Аналіз мікроструктури та дефектного стану наноламінатних ZrN шарів

Повторюємо попередні кроки для дослідження шару ZrN, якому характерний темний колір на фоні шарів AlTiN. На рис. 3.9 представлена виділена зона шару ZrN, яка буде надалі досліджуватися. Так як шар ZrN має більшу в декілька разів товщину, ніж AlTiN, працювати з ним зручніше, бо можна виділити більшу область або область з більш вираженою текстурою.

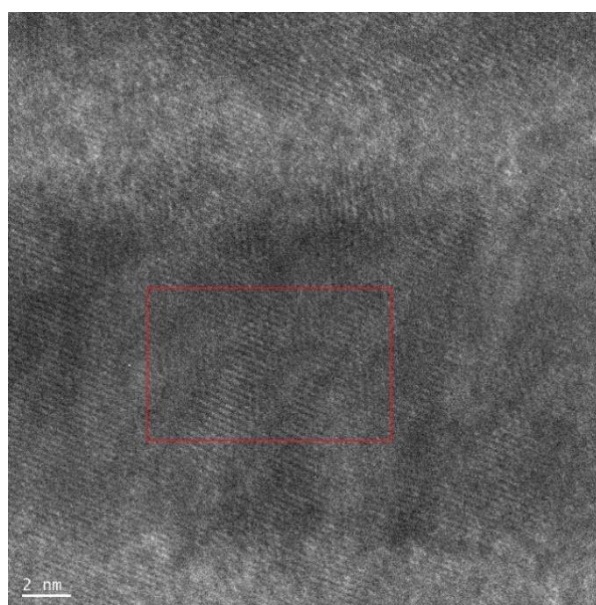


Рис. 3.9 – Виділена досліджувана область в шарі ZrN

Виконуємо Фур'є перетворення виділеної зони (рис. 3.10), яке має добре виражену текстуру (яскрава пляма).

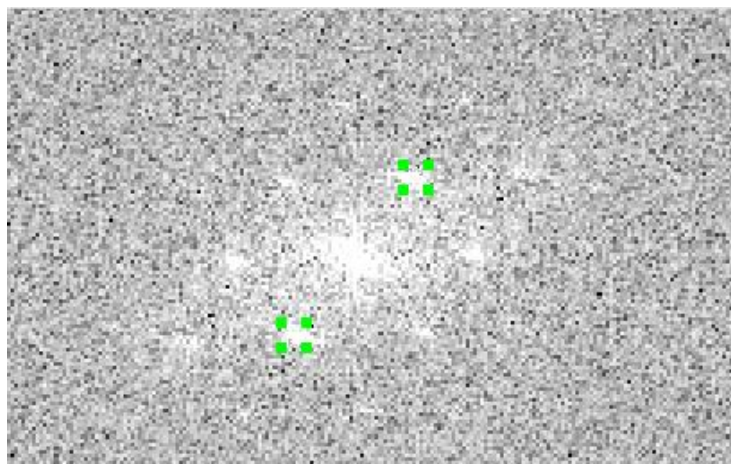


Рис. 3.10 – Фур'є перетворення виділеної зони

Створюємо маску з виділених зон нанокристаліу (рис. 3.11) в попередньому кроці.

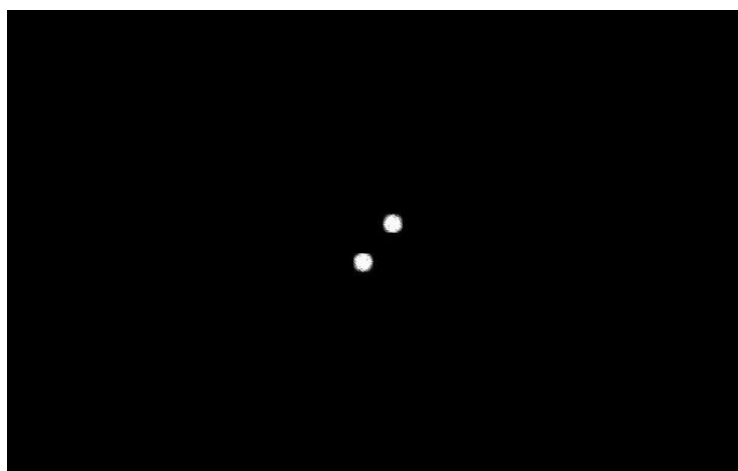


Рис. 3.11 – Накладання маски на певну кристалографічну площину

Виконуємо зворотнє Фур'є перетворення маски та отримуємо набір площин (рис. 3.12). Як можна помітити, для виділеної області даного шар характерна більш однорідна та виражена структура з меншою кількістю дефектів.

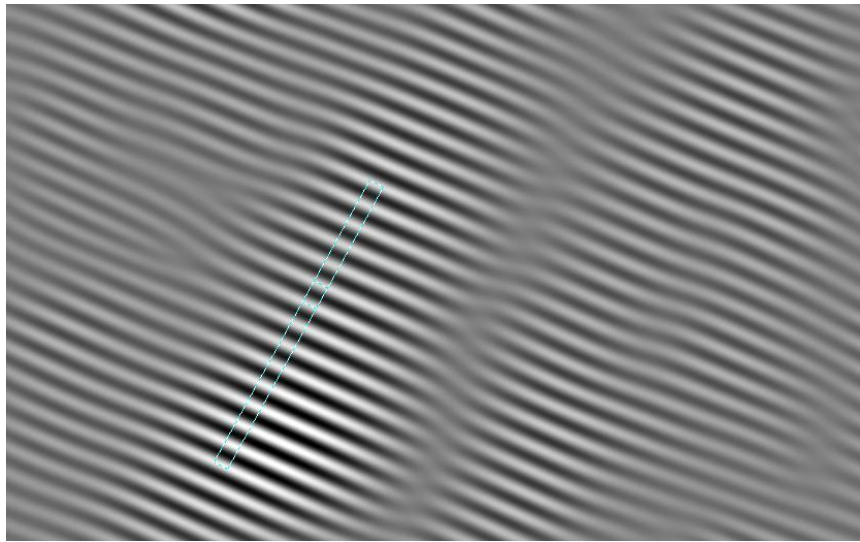


Рис. 3.12 – Виділена зона з найбільш вдалим відображенням площин

Виділяємо найбільш чисту від дефектів зону (рис. 3.13). В порівнянні з шаром AlTiN шар має більш рівномірні піки, обираємо по двом верхнім пікам діапазон, та вимірюємо довжину площини ZrN, для обраного нанокристаліту вона складає 2,73 А, що відповідає орієнтації площин (111).

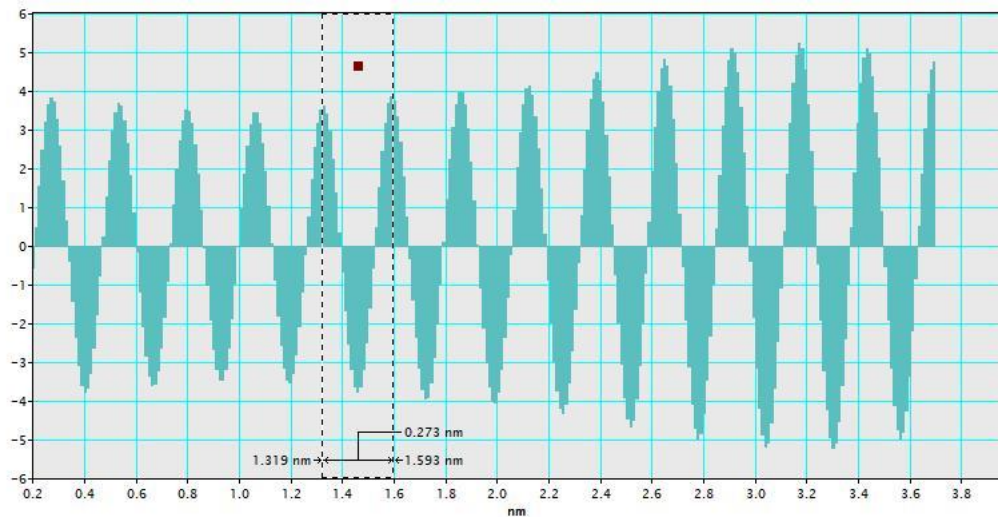


Рис. 3.13 – Графік, що відображує міжплощинну відстань в досліджуваній області ZrN

3.3 Результати біосумісності

Основними вимогами до металевої підкладки та покриттів для біомедичного застосування являється чудова корозійна стійкість, висока біосумісність та здатність до остеointegraції [36]. Експеримент по адгезії та

проліферації остеобластних клітин може продемонструвати профіль біосумісності нового покриття та широко застосовувався для скринінгу нових матеріалів [37]. Рис. 3.14а демонструє, що остеобластичні клітини успішно налипали на $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ покриття протязі 24 годин після посіву. Слід відмітити, що швидкість зниження складу резазурину була значно більшою при контролі ТСП, вірогідно, в зв'язку з гідрофобними властивостями нового покриття. Літературні дані показали, що гідрофільна поверхня демонструє більш швидку адсорбцію білка та більш ранню адгезію клітин, однак не впливає на проліферативну активність остеобластів [38]. Поточний експеримент показав, що клітини інтенсивно розмножуються як в контрольному зразку ТСП, так й на поверхні $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ та з високим (до 80%) відновленням резазурину. Флуоресцентна мікроскопія демонструє значну проліферацію клітин з 3-ї по 7-у добу (рис. 3.14б та 3.14с). На останніх тимчасових точках клітини зробили рівномірний шар над $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ покриттях, котрі доказують їх біосумісність та здатність підтримувати зріст клітин.

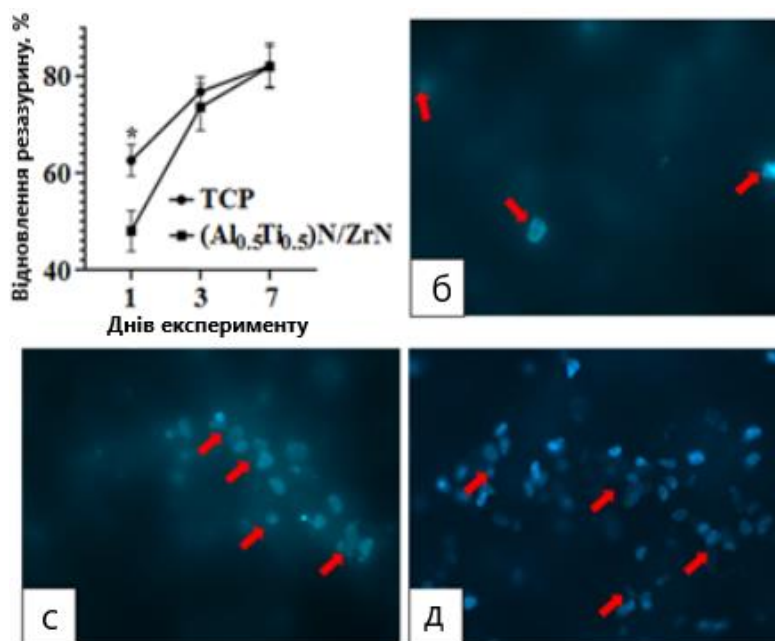


Рис. 3.14 – Тест відновлення резазурину для U2OS клітин. Адгезія на перший день та проліферація клітин на 3 та 7 день (а), флуоресцентне забарвлення DAPI на 3 (а) та 7 день (с, д). Червоні стрілки вказують на

клітини, які прикріпилися до (Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN покриття. * – суттєва різниця з контрольним зразком TCP ($p \leq 0.05$)

Незважаючи на низьку первинну адгезію, SEM зображення демонструє відповідне прикріплення клітин до (Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN підкладки з утворенням короткого відростку, який щільно контактує з поверхнею (Рис. 3.15а). Серія покриттів (Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN демонструє типову для вакуумно–дугових покриттів неоднорідність поверхні у вигляді кратерів (рис. 3.15б) та макрокрапельної фракції (не представлена в роботі). Спостереження за процесом прикріплення остеобластів до поверхні зразків показали, що остеобласти охочіше прикріплялися до зразків з розвинутою поверхнею у вигляді суміші макрокрапельної фракції та кратерів (пустот) на поверхні, ніж до найбільш гладкої поверхні. Однак, слід відмітити, що морфологія поверхні може не тільки напряду давати вплив на швидкість остеоінтеграції, а й через збільшення кута змочування (θ). Змочування залежить від двох параметрів: шорсткості та долі поверхні. Цирконій зі стабільними оксидними шарами, які складаються переважно з ZrO₂ та ZrNO, призводить до покращення змочування наноламінату при контакті з фізіологічною рідиною. Рівноважний крайовий кут змочування (θ_0) розраховується за законом Юнга. Прийнято вважати, що планарна поверхня сприяє збільшенню крайового кута змочування, тоді введемо коефіцієнт шорсткості поверхні $K_r = s_{re}/s_{se}$, де s_{re} – істинна площа поверхні, а s_{se} – тренд лінії змочування. Тоді згідно рівняння для крайового кута на шорсткій поверхні θ_r :

$$\cos \theta_r = K_r \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} = K_r \cos \theta_0 \quad (1),$$

де σ_{sv} , σ_{sl} , σ_{lv} – відповідно поверхневі енергії на границі поділу двох фаз, а саме: твердої та газу, рідкої та твердою, та рідкою та газовою фазою.

Рівняння (1) показує, що якщо крайовий кут змочування менше 90°, то шорсткість зменшує θ , а якщо більше 90°, то, відповідно, збільшує його.

Автори роботи [39] змогли досягти супергідрофобних властивостей матеріалу методом плазмового розпорошення рідкоземельних металевих варіюючи шорсткість поверхні в нанометровому масштабі. Створення багаторівневої ультрадисперсної поверхні буде сприяти високим значенням θ . Так в роботі [40] були отримані значення $\theta_{\text{в}}$ для води на поверхні імпланту з покриттям на основі оксиду (TiO_2) та оксинітриду (TiON). Покриття TiO_2 демонструє $\theta_{\text{в}} = 90.0^\circ$ при шорсткості $R_a = 40$ нм. Покриття TiON при шорсткості $R_a = 40$ та 35 нм демонструє $\theta_{\text{в}} = 106.4^\circ$ та 105.7° відповідно. Планарні з'єднання TiO_2 , TiO та Ti_4O_7 відрізняються більш високими показниками змочування поверхні $\theta \sim 45^\circ$. Кисельов М. та ін. в роботі [41] повідомили, що величина $\theta_{\text{пл}}^\circ$ плазми людини для титанового зразку зменшується пропорційно зменшенню R_a . Так для планарного титанового зразку при $R_a = 1.28$ мкм величина $\theta = 57.8^\circ$. Після електроерозійної обробки при $R_a = 6$ мкм величина різко знижується до $\theta = 17.9^\circ$. Максимальне значення $\theta = 7.1^\circ$ були досягнуті при високій шорсткості титанового зразку $R_a = 11$ мкм. Можна зробити висновок, що макропориста поверхня призводить до зменшення крайового кута змочування за допомогою збільшення долі контакту поверхні та сприяє більш активному прикріпленню клітин до поверхні $(\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{N}/\text{ZrN}$ наноламінату.

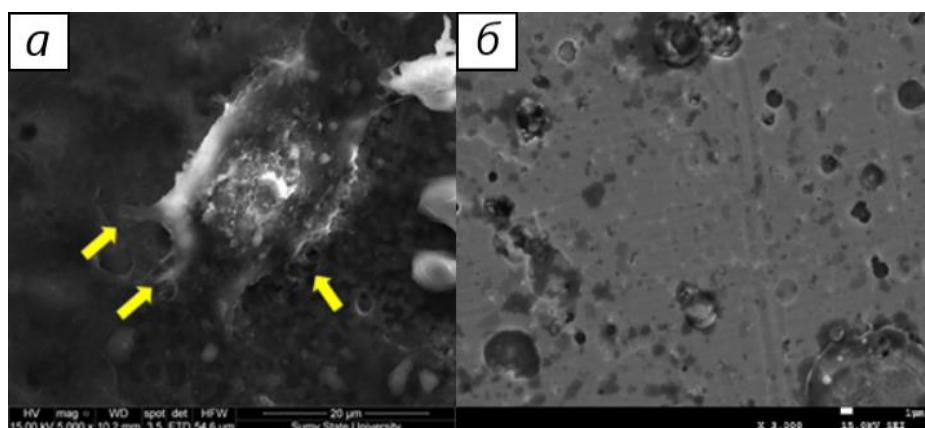


Рис. 3.15 – SEM зображення прикріплення клітин до поверхні (а), SEM зображення наноламінатного покриття $(\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{N}/\text{ZrN}$ без прикріплених клітин (б). Жовтими стрілками указані клітинні процеси, які контактують з поверхнею.

ВИСНОВКИ

Досліджене наноламінатне покриття бішару $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ має покращені механічні властивості за рахунок об'єднання декількох шарів різного елементного складу, а також має властивості біосумісного покриття, який здатен до остеосинтезу.

Спостереження за допомогою HRTEM показали локальне епітаксіальне зростання зерен шарів не тільки в межах одного бішару, а й більш ніж в двох бішарах підряд. Виражені полоси текстури помітні, навіть якщо не досягнуті максимальні значення збільшення зображення. Вторинна електроннограма поперечного перерізу покриття $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ вказує на формування двухфазної структури на основі твердого розчину ГЦК- $(Ti, Al)N$ та кубічної фази ZrN , яка відповідає двошаровим компонентам. Було помічено, що нанозерна в наноламінатному покритті мають дві переважні орієнтації $(111) - ZrN$ та $(200) - (Ti, Al)N$. Процес епітаксіального зросту найбільш виражений для зерен ГЦК- $(Ti, Al)N (111) \parallel$ ГЦК- $(ZrN) (111)$ та ГЦК- $(Ti, Al)N (200) \parallel$ ГЦК- $(ZrN) (200)$. Вирішальними факторами для синтезу епітаксіальних багатошарових матеріалів є поєднання короткого періоду модуляції шарів (λ) та низького значення неузгодженості кристалічної ґратки. Спостерігається певна закономірність: для досягнення епітаксіального зросту наноламінатів період модуляції (λ) повинен нелінійно зменшуватися зі збільшенням неузгодженості кристалічної ґратки в бішарі.

Експеримент з клітинними культурами демонструє гарні показники біосумісності покриття $(Al_{0.5}Ti_{0.5})N/ZrN$ та здатність до проліферації клітин, що відкриває чудові перспективи до застосування даного бішару в біомедичній галузі, наприклад, при виготовленні імплантів кістки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кравченко Я.О. Структура та властивості багатошарових та багатоелементних покриттів нанометрового масштабу на основі $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$), Сумський державний університет, 2020
2. Lan Geyao, Deng Yang, Chen Wanglin, Wang Chengyong, Development and application of physical vapor deposited coating for medical devices, *Procedia CIRP* 89 (2020) 250-262
3. Physical V. Deposition coating for medical devices. *Surface Finishing Journal* 2001; 16-21.
4. P.L. Brown, E. Curti, B. Grambow. *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Elsevier (2005)
5. Phani Kumar Yalamanchili, *ZrN based Nanostructured Hard Coatings, Structure-Property Relationship*, Linkoping Studies in Science and Technology, Licentiate Thesis No.1664, Sweden, 2014
6. F. Jose, R. Ramaseshan, S. Tripura Sundari, S. Dash, A.K. Tyagi, M.S.R.N. Kiran, Nanomechanical and optical properties of highly a-axis oriented AlN films, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 254102
7. V.A. Lavrenko, Oxidation of Sintered Aluminium Nitride, *Ceram. Intern.* 9 (1800) 80–82, 1986, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(83\)90036-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(83)90036-6)
8. A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN TiN Superlattices, (1997) 1743–1746
9. M. Schlo, C. Kirchlechner, J. Paulitsch, J. Keckes, P.H. Mayrhofer, Effects of structure and interfaces on fracture toughness of CrN / AlN multilayer coatings, 68 (2013) 917–920
10. D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, P.H. Mayrhofer, Phase stability and alloy-related trends in Ti – Al – N , Zr – Al – N and Hf – Al – N systems from first principles, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1698–1704
11. L. Rogström, M.P. Johansson, N. Ghafoor, L. Hultman, M. Odén, Influence of chemical composition and deposition conditions on microstructure evolution

- during annealing of arc evaporated ZrAlN thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30 (2012) 031504
12. N. Ghafoor, L.J.S. Johnson, D.O. Klenov, J. Demeulemeester, P. Desjardins, I. Petrov, et al., Nanolabyrinthine ZrAlN thin films by self-organization of interwoven single-crystal cubic and hexagonal phases, *APL Mater.* 1 (2013) 022105
 13. Jong-Kook Lee, Gwong-Seung Yang, Preparation of TiAlN/ZrN and TiCrN/ZrN multilayers by RF magnetron sputtering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 795–799
 14. Yin-Yu Chang, Chen-Jui Wu, Mechanical properties and impact resistance of multilayered TiAlN/ZrN coatings, *Surface & Coatings Technology* 231 (2013) 62–66, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.013>
 15. Bo Gao , Xiaoye Du, Yanhuai Li, Shuheng Wei, Xiaodong Zhu, Zhongxiao Song, Effect of deposition temperature on hydrophobic CrN/AlTiN nanolaminate composites deposited by Multi-Arc-Ion Plating, *Journal of Alloys and Compounds* 797 (2019) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.069>
 16. X. Gu, Z. Zhang, M. Bartosik, P.H. Mayrhofer, H. Duan, Dislocation densities and alternating strain fields in CrN/AlN nanolayers, *Thin Solid Films* 638 (2017) 189e200.
 17. J.A. Araujo, R.A.R. Giorj~ao, J. Bettini, R.M. Souza, A.P. Tschiptschin, Modeling intrinsic residual stresses built-up during growth of nanostructured multilayer NbN/CrN coatings, *Surf. Coating. Technol.* 308 (2016) 264–272.
 18. N. Verma, V. Jayaram The influence of Zr layer thickness on contact deformation and fracture in a ZrN–Zr multilayer coating, *Journal of Materials Science*, 2012.
 19. E. Honein, H. Rai, M.I. Najjar, The material force acting on a screw dislocation in the presence of a multi-layered circular inclusion, *Int. J. Solids Struct.* 43 (2006) 2422–2440, <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2005.05.054>

20. Локтев Д., Ямашкин Е. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий, Промышленные нанотехнологии, Наноиндустрия, с. 18–24, 2007
21. CVD (Chemical Vapor Deposition) Vacuum System Platforms // <https://www.lesker.com/>
URL: https://www.lesker.com/newweb/vacuum_systems/deposition_systems_cvd.cfm (дата звернения 20.11.2020)
22. Шуругов А.Р., Акулинкин А.А., Панин А.В., Перевалова О.Б., Сергеев В.П. Модификация структуры покрытий TiAlN путем предварительной бомбардировки стальной подложки ионами Ti, Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 3
23. Chang Y Y, Huang H L, Chen Y C, et al. Characterization and antibacterial performance of ZrNO–Ag coatings. Surface and Coatings Technology 2013; 231:224-228
24. Hernan D. Mejia, Aida M. Echavarria, Gilberto Bejarano G. Influence of Ag-Cu nanoparticles on the microstructural and bactericidal properties of TiAlN(Ag,Cu) coatings for medical applications deposited by Direct Current (DC) magnetron sputtering, Thin Solid Films 687 (2019) 137460, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137460>
25. L. Tan, J. Fu, F. Feng, X. Liu, Z. Cui, B. Li, Y. Han, Y. Zheng, K. W. K. Yeung, Z. Li, S. Zhu, Y. Liang, X. Feng, X. Wang, S. Wu, Engineered probiotics biofilm enhances osseointegration via immunoregulation and anti-infection. Sci. Adv. 6, eaba5723 (2020).
26. Soignard E. Compressibility measurements and phonon spectra of hexagonal transition-metal nitrides at high pressure: ϵ - TaN, δ - MoN, and Cr₂N / E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75. — P.014104.
27. <https://www.jeol.co.jp/en/> (дата звернения 23.11.2020)
28. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва. Техносфера. 2006. С. 256

29. Orloff J. Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams. *Journal of Vacuum Science and Technology B*. Vol. 14 (6). 1996. P. 3759
30. Reyntjens S., Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *J. Micromech Microeng.* Vol. 11 (4). 2001. PP. 287–300
31. Orloff J., Utlaut M., Swanson L. *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications*. Springer Press. 2003. 303 P.
32. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Springer Press. 2005. 357 P.
33. Koch J., Grun K., Ruff M., Wernhardt R., Wieck A.D. Creation of nanoelectronic devices by focussed ion beam implantation. *Industrial Electronics Society. IECON '99 Proceedings. The 25th Annual Conference of the IEEE*. Vol. 1. 1999 PP. 35 – 39
34. <https://researchpark.spbu.ru/methods-nanoc-rus/2495-meth-nanoc-rus-05> (дата звернення 24.11.2020)
35. GMS // <https://www.gatan.com/> URL: <https://www.gatan.com/resources/software> (дата звернення 26.11.2020)
36. Insua, A. Monje, H.L. Wang, R.J. Miron, Basis of bone metabolism around dental implants during osseointegration and peri-implant bone loss, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*. (2017). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36060>.
37. Maksym Pogorielov and M.P. O. Mishchenko, O. Ovchynnykov, O. Kapustian, New Zr-Ti-Nb alloy for medical application: Development, chemical and mechanical properties, and biocompatibility, *Materials (Basel)*. 13 (2020).
38. V. Korniienko, O. Oleshko, Y. Husak, V. Deineka, V. Holubnycha, O. Mishchenko, A. Kazek-Kęsik, A. JakóbiK-Kolon, R. Pshenychnyi, K. Leśniak-Ziółkowska, O. Kalinkevich, A. Kalinkevich, M. Pisarek, W. Simka, M. Pogorielov, Formation of a Bacteriostatic Surface on ZrNb Alloy via Anodization in a Solution Containing Cu Nanoparticles, *Materials*. (2020).

39. Y. Cai, T.W. Coyle, G. Azimi, J. Mostaghimi, Superhydrophobic Ceramic Coatings by Solution Precursor Plasma Spray, *Scientific Reports*. (2016). <https://doi.org/10.1038/srep24670>.
40. V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, M.E. Konishchev, I.A. Khlusov, N.M. Ivanova, S. Zhilei, S.S. Gutor, In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titanium-oxynitride coatings formed via reactive magnetron sputtering, *Journal of Surface Investigation*. (2016). <https://doi.org/10.1134/S1027451016020166>.
41. M.S.G. Kiselev M.G., Drozdov A.V., The effect of roughness parameters of the surface of titanium implant samples modified by electroerosive treatment on wettability by human blood plasma, in: 9th International Practical Conference “Instrument Engineering - 2016,” Minsk, 2016: pp. 328–330.
42. Табаков В.П., Сагитов Д.И. Технологические методы нанесения износостойких покрытий режущего инструмента : учебное пособие, Ульяновск : УлГТУ, 2014. – 90 с.
43. Григорьев С.Н. Методы повышения стойкости режущего инструмента. – М.:Машиностроение, 2011. – 368 с.
44. Справочник конструктора-инструментальщика / Под общ. ред. В.А. Гречишников и С.В. Кирсанова. – М.:Машиностроение, 2006. – 512 с
45. Тополянский П.А., Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский А.П. Сравнительный анализ износостойких покрытий для повышения стойкости сверл, *Электрофизические и электрохимические методы обработки* №4(76), 2013
46. Yaroslav O. Kravchenko, Emerson Coy, Barbara Peplińska, Igor Iatsunskyi, Karol Załęski, Mateusz Kempniński, Vyacheslav M. Beresnev, Aleksandr V. Pshyk, Alexander D. Pogrebnyak Micro-mechanical investigation of (Al₅₀Ti₅₀)N coatings enhanced by ZrN layers in the nanolaminate architecture, *Applied Surface Science* 534 (2020) 147573, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147573>