

ISSN 1561-2430 (Print)  
ISSN 2524-2415 (Online)  
УДК 539.216.2  
<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-3-369-378>

Поступила в редакцию 26.06.2018  
Received 26.06.2018

И. М. Климович<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>1,2</sup>, М. В. Шолух<sup>1</sup>, В. А. Зайков<sup>1</sup>, Л. В. Баран<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
<sup>2</sup>Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-C-N НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ КЛЕТОК НА ТАКИХ ПОКРЫТИЯХ

**Аннотация.** Наноструктурные покрытия Ti-Al-C-N формировались методом реактивного магнетронного осаждения из мозаичных мишеней с различным соотношением Al/Ti при температурах подложки 220, 340 и 440 °С. Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии обнаружено, что варьирование элементного состава приводит к изменению морфологии покрытий Ti-Al-C-N: при соотношении Al/Ti ~ 0,39 пленки имеют столбчатую-зернистую структуру без видимых дефектов и низкую шероховатость  $S_q$  (3,30–5,86 нм); при Al/Ti ~ 0,96 пленки показали столбчатую пористую структуру и более высокую шероховатость  $S_q$  (8,83–11,07 нм); при Al/Ti ~ 1,71 имели мелкозернистую структуру и наименьшие значения шероховатости  $S_q$  (0,48–1,74 нм). Нагрев подложки от 220 до 440 °С не оказывал значительного влияния на элементный состав Ti-Al-C-N пленок, однако воздействовал на скорость осаждения, шероховатость поверхности и микроструктуру покрытий. По результатам МТТ-теста прямой зависимости между жизнеспособностью фибробластов, шероховатостью покрытий и их элементным составом не обнаружено, однако жизнеспособность клеток и их способность к пролиферации при контакте с поверхностью покрытий Ti-Al-C-N сохранялась.

**Ключевые слова:** наноструктурные покрытия, Ti-Al-C-N, морфология, МТТ-тест

**Для цитирования.** Влияние элементного состава и температуры осаждения покрытий Ti-Al-C-N на их морфологию и жизнеспособность клеток на таких покрытиях / И. М. Климович [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 369–378. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-3-369-378>

I. M. Klimovich<sup>1</sup>, F. F. Komarov<sup>1,2</sup>, M. V. Sholukh<sup>1</sup>, V. A. Zaikov<sup>1</sup>, L. V. Baran<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus  
<sup>2</sup>A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

## EFFECT OF THE ELEMENTAL COMPOSITION AND THE DEPOSITION TEMPERATURE OF Ti-Al-C-N COATINGS ON THE MORPHOLOGY AND VIABILITY OF CELLS ON SUCH COATINGS

**Abstract.** Nanostructural Ti-Al-C-N coatings were produced by reactive magnetron sputtering at substrate temperatures of 220, 340 and 440 °C using mosaic targets with different Al/Ti ratios. Using atomic-force and scanning electron microscopy, it was found that the variation of the elemental composition leads to a change in the morphology of Ti-Al-C-N coatings: at an Al/Ti ratio of 0.39, the films have a mixed columnar-granular structure with no visible defects and a low roughness (3.30–5.86 nm); at an Al/Ti ratio of ~ 0.96, the films show a porous columnar structure with a higher roughness (8.83–11.07 nm) and for an Al/Ti ratio of ~ 1.71, the films have a fine-grained structure and the smallest roughness values (0.48–1.74 nm). Substrate heating from 220 to 440 °C did not significantly affect the elemental composition of Ti-Al-C-N films, but it affected the deposition rate, surface roughness, and the microstructure of the coatings. MTT-test results showed no relationship between the fibroblasts viability, the coating roughness and the coating elemental composition. However, the cells viability and their ability to proliferate on the Ti-Al-C-N coatings surface were preserved.

**Keywords:** nanostructural coatings, Ti-Al-C-N, morphology, MTT-test

**For citation.** Klimovich I. M., Komarov F. F., Sholukh M. V., Zaikov V. A., Baran L. V. Effect of the elemental composition and the deposition temperature of Ti-Al-C-N coatings on the morphology and viability of cells on such coatings. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 369–378. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-3-369-378>

**Введение.** Нанесение покрытий считается одним из наиболее эффективных способов улучшения поверхностных свойств материалов [1]. Области практического применения наноструктурных покрытий весьма разнообразны – они используются как антифрикционные, коррозионно-

стойкие, термостойкие, сверхтвердые, селективно поглощающие или отражающие, декоративные и другие покрытия. В области медицины наноструктурные пленки находят применение в качестве покрытий для имплантатов [2, 3].

К медицинским материалам предъявляют особые требования. Они должны сохранять свои функциональные свойства в течение всего периода эксплуатации и не должны быть канцерогенными или провоцировать развитие инфекций, вызывать воспалительные реакции и оказывать токсическое и аллергическое действие на организм. Материал для имплантатов необходимо выбирать, принимая во внимание длительность пребывания инородного тела в организме, а также окружающую среду (кожа, слизистая оболочка, кровь и т. д.). Обязательные и рекомендуемые испытания материалов на биосовместимость проводят с учетом условий эксплуатации имплантатов в соответствии с международным сертификатом ISO 10993 [4].

Нанесение на поверхность имплантатов наноструктурных покрытий на основе титана – один из перспективных вариантов улучшения их биосовместимости и функциональности [2, 5, 6]. Преимуществами пленок на основе титана перед стандартными материалами для имплантатов являются повышенные механические характеристики, длительная стабильность свойств в условиях коррозионной среды, а также хорошая биологическая совместимость с клетками соединительной ткани.

**Материалы и методы исследований. Подготовка подложек и осаждение покрытий.** Перед напылением покрытий производилась ионная очистка поверхности подложек с помощью ионного источника «Радикал». Ионная очистка позволяет удалить с поверхности адсорбированный слой и частично распылить подложку, что существенно улучшает адгезию осаждаемого покрытия к материалу подложки. Режим работы ионного источника задавался следующими параметрами: давление аргона  $P = 6,0 \cdot 10^{-2}$  Па; ток разряда  $I = 20$  мА; напряжение разряда  $U = 2,4$  кВ; время очистки  $t = 5$  мин. Выбор параметров разряда и времени очистки обусловлен стабильным горением разряда и высокой скоростью очистки.

При осаждении покрытий применялись газы: аргон Ar, азот  $N_2$  и ацетилен  $C_2H_2$ . Для контроля за расходом азота использовалась зависимость характеристик спектра оптического излучения разряда от содержания азота в вакуумной камере. Количество углерода в составе покрытий контролировалось соотношением парциальных давлений реактивных газов  $N_2/C_2H_2$ , которое задавалось в пропорции 1/1.

В настоящей работе применялся одноканальный алгоритм контроля расхода газов, который сводится к регистрации и поддержанию на заданном уровне интенсивности одного спектрального элемента. В качестве параметра контроля была выбрана линия титана Ti I 506,5 нм.

Используемая система управления расходами газов позволяет поддерживать постоянное соотношение потоков распыленных атомов металла мишени и потока реактивного газа на подложку при постоянных рабочем давлении и параметрах на источнике питания. Такой способ управления и контроля процессом реактивного магнетронного осаждения дает возможность стационарно поддерживать его неравновесное состояние, обеспечить равномерность распределения элементов по глубине и повысить воспроизводимость формирования покрытий по составу и толщине [7, 8].

Распыление проводили с использованием мозаичных мишеней, показанных на рис. 1. Основами мишеней являлся титан марки VT1-00 (ГОСТ 19807-91) диаметром 110 мм. Цилиндрические вставки были сделаны из алюминиевого сплава АК1.0, изготовленного в соответствии с ТУ ВУ 100185302.098-2015, и расположены по среднему диаметру зоны эрозии (66 мм). Алюминиевый сплав АК1.0 содержит примеси Si ( $1,0 \pm 0,1$  %), Cu (<0,005 %), Ti (<0,005 %), Mg (<0,005 %), Mn (<0,005 %), Fe (<0,005 %) и Na (<0,005 %).

Для осаждения покрытий Ti-Al-C-N были выбраны следующие режимы реактивного магнетронного нанесения: давление  $P = 7,0 \cdot 10^{-2}$  Па; горение магнетронного разряда в режиме DC (Direct Current); напряжение на источнике питания  $U = 370-470$  В (в зависимости от состава мишени); ток разряда  $I = 1,5$  А; потенциал смещения на подложке  $U_{см} = -90$  В. Для определения влияния температуры подложки  $T$  на структуру и свойства покрытий выбиралось три значения  $T$ :

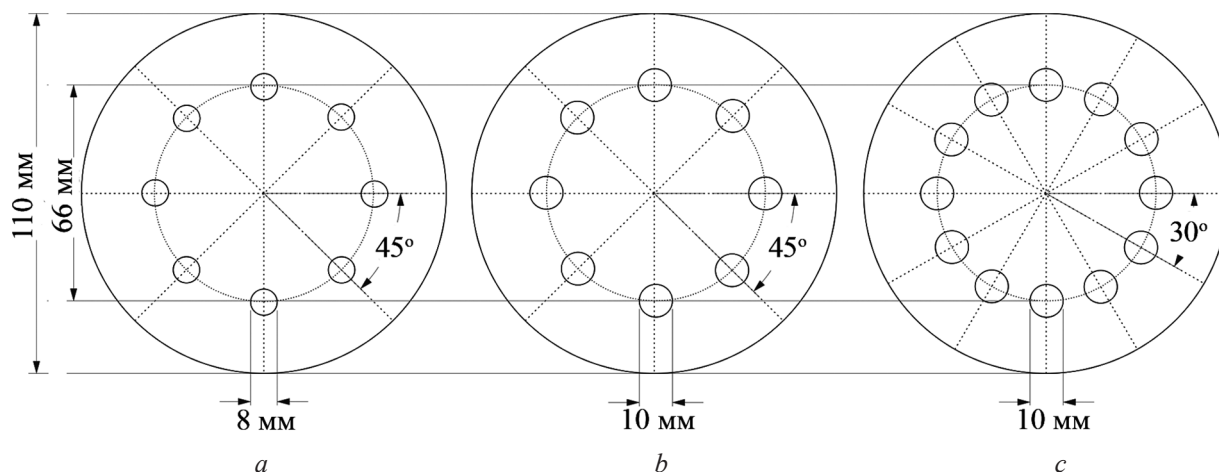


Рис. 1. Мозаичные мишени, используемые при осаждении покрытий Ti-Al-C-N: мишень № 1 с низким содержанием Al (a), мишень № 2 (b) и мишень № 3 с высоким содержанием Al (c)

Fig. 1. Mosaic targets used in deposition of Ti-Al-C-N films: target No. 1 with a low aluminum content (a), target No. 2 (b) and target No. 3 with a high aluminum content (c)

220, 340 и 440 °С. Время напыления Ti-Al-C-N покрытий равнялось 20 мин. Подслои TiAl и TiAlN осаждали для улучшения адгезии пленок к подложке в течение 1 мин каждый.

**Исследование структуры и морфологии покрытий.** Морфологию и микроструктуру исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 (Япония). Микроскоп оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), который позволяет определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Толщину покрытий измеряли с помощью РЭМ на сколах образцов.

Морфологию поверхности пленок Ti-Al-C-N на кремниевых подложках исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью микроскопа Solver P47 Pro (Россия) в полуконтактном режиме. Перед проведением исследований АСМ проводили очистку поверхности покрытий от масел и органических загрязнений путем их кипячения в диметилформамиде в течение 5 мин. Рельеф поверхности характеризовали величинами среднеарифметического отклонения  $S_a$  и среднеквадратичным параметром шероховатости  $S_q$ , которые рассчитывали из площади  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  на каждом образце.

**Исследование приживаемости фибробластов.** Адгезия фибробластов к поверхности имплантата на ранних стадиях роста и размножения является решающим фактором для выживания клеток *in vitro* [9]. Для определения эффективности протекания процессов биосовместимости клеток с поверхностью имплантатов, как правило, используют МТТ-тест, позволяющий оценить пролиферацию клеток (распространение и размножение) и уровень их метаболической активности [10].

В связи с этим жизнеспособность клеток на покрытиях Ti-Al-C-N оценивали *in vitro* с помощью МТТ-теста. Стандартный МТТ-тест основан на цветной реакции, происходящей только в живых метаболически активных клетках, митохондрии которых восстанавливают тетразолиновую соль МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид) желтого цвета в темно-синий формазан, нерастворимый в воде, но растворимый в диметилсульфоксиде и других органических растворителях [10].

Расщепление МТТ в метаболически активных клетках подчиняется закону Михаэлиса по кинетике первого порядка – светопоглощение прямо пропорционально зависит от количества метаболизирующих клеток в пробе.

Для проведения теста подготавливали подложки из пластин титана и покрытий Ti-Al-C-N на кремнии в виде плоских квадратов размерами  $4,5 \times 4,5 \text{ мм}^2$ . Для набора статистических данных в эксперименте использовалось 4 образца каждого покрытия Ti-Al-C-N.

Пленки на подложках из монокристаллического кремния выбирали с целью избежать влияния шероховатости подложки на прикрепляемость клеток. Титановые подложки использовали для сравнения покрытий со стандартным материалом имплантатов.

Каждый образец помещали в лунку стерильного 24-луночного планшета, после чего туда высевалось по 0,5 мл клеточной суспензии с концентрацией 40 000 клеток/мл. В эксперименте были использованы клетки фибробластов. Их инкубировали в течение 20 ч в стандартных условиях культивирования: температура 37 °С, атмосфера с содержанием 5 % CO<sub>2</sub>, питательная среда DMEM (Dulbeccos Modified Eagle Medium) с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки.

Затем образцы с прикрепленными на них клетками переносили в лунки 96-луночного стерильного планшета, в которые предварительно было внесено по 120 мкл питательной среды с добавлением раствора соли МТТ до конечной концентрации 0,5 мкг/мл. Планшет помещался в инкубатор для дальнейшего культивирования еще на 4 ч, в течение которых осуществлялось поглощение живыми клетками соли МТТ и ее превращение в формазан.

Далее из каждой лунки полностью отбирали культуральную среду, а в лунки с образцами вносили диметилсульфоксид, растворяющий клеточные мембраны и кристаллы формазана. Планшет выдерживали в темноте 15 мин до полного растворения формазана.

Оптическую плотность раствора для каждого образца покрытий Ti-Al-C-N измеряли при длине волны 492 нм на планшетном фотометре Multiscan Ascent фирмы Thermo Lab Systems (Финляндия).

Жизнеспособность клеток на покрытиях  $J_k$  оценивали относительно титановой подложки без покрытия по формуле

$$J_k = (OP_э - OP_{ок}) / (OP_T - OP_{ок}), \quad (1)$$

где  $OP_э$  – оптическая плотность в пробах с экспериментальными образцами,  $OP_{ок}$  – оптическая плотность раствора в лунках без клеток (отрицательный контроль),  $OP_T$  – оптическая плотность в контрольных пробах с титаном.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице представлены толщины, параметры шероховатости поверхностей ( $S_a$  и  $S_q$ ), элементные составы и соотношения между элементами Al/Ti и (Al+Ti)/(C+N) для покрытий Ti-Al-C-N, сформированных при различных температурах подложки с использованием мишеней № 1, № 2 и № 3 (см. рис. 1). При этом следует учитывать, что точность определения атомной концентрации методом ЭДРС выше для более тяжелых элементов с большим атомным номером, поэтому концентрация металлов Al и Ti была определена с большей точностью, чем концентрация C и N [11].

**Толщина  $h$ , средняя  $S_a$  и среднеквадратичная  $S_q$  шероховатости поверхностей, элементный состав и соотношение между атомными концентрациями элементов Al/Ti и (Al + Ti)/(C + N) покрытий Ti-Al-C-N**

**The thickness  $h$ , the average  $S_a$  and the root-mean-square surface roughness  $S_q$ , the elemental composition and the ratio of the atomic concentrations Al/Ti and (Al + Ti)/(C + N) of Ti-Al-C-N coatings**

№ образца	$T, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мкм}$	$S_a, \text{нм}$	$S_q, \text{нм}$	Элементный состав, ат.%						Al/Ti	(Al+Ti)/(C+N)
					Ti	Al	C	N	O	Ar, Si, Cu и др.		
<i>Мишень № 1</i>												
1.1	220	1,87	1,04	3,30	47,39	17,94	10,42	18,56	4,02	1,67	0,38	2,25
1.2	340	1,25	2,40	5,86	44,43	16,55	7,31	22,62	4,38	4,71	0,37	2,04
1.3	440	1,11	2,15	4,35	34,33	14,84	14,67	27,11	2,85	6,20	0,43	1,18
<i>Мишень № 2</i>												
2.1	220	1,16	8,88	11,07	19,72	19,10	18,28	30,25	6,41	6,24	0,97	0,80
2.2	340	1,00	7,01	8,83	20,00	19,30	17,39	30,30	6,07	6,94	0,97	0,82
2.3	440	1,00	8,55	10,67	20,20	18,78	20,95	26,13	6,68	7,26	0,93	0,83
<i>Мишень № 3</i>												
3.1	220	1,42	1,38	1,74	19,40	32,23	12,78	26,62	2,62	6,35	1,66	1,31
3.2	340	1,53	0,31	0,55	20,54	35,76	10,31	27,58	2,48	3,33	1,74	1,49
3.3	440	1,59	0,22	0,48	18,82	32,80	12,64	29,24	2,38	4,12	1,74	1,23

В составе пленок Ti-Al-C-N присутствуют Mg, Si, Cu, Mn и Fe – примесные элементы алюминиевого сплава АК1.0, который использовался в качестве алюминиевых вставок в мишенях. В состав всех сформированных покрытий входит кислород, который может негативно влиять на микроструктуру и механические характеристики покрытий [12]. Также во всех исследуемых образцах пленок зафиксировано наличие Ag, что может быть связано с имплантацией ионов аргона в растущую пленку [13].

Соотношение между концентрациями элементов Al/Ti для пленок, сформированных с использованием разных мишеней, отличается и составляет в среднем ~0,39 для покрытий, изготовленных из мишени № 1, ~0,96 для покрытий, полученных из мишени № 2, и ~1,71 для пленок, сформированных из мишени № 3. Соотношение между металлическими и неметаллическими компонентами в покрытиях (Al+Ti)/(C+N) также изменялось в зависимости от используемой мишени.

Заметного влияния нагрева подложки во время осаждения от  $T = 220$  °C до  $T = 440$  °C на элементный состав пленок Ti-Al-C-N не обнаружено. Следует отметить, что в литературе вопрос о влиянии температуры подложки на элементный состав покрытий Ti-Al-C-N, формируемых методом магнетронного осаждения, не рассматривался. На более простых системах Ti-Al-N зависимости состава от температуры подложки при магнетронном распылении не наблюдалось [14].

Толщина, а следовательно, и скорость осаждения покрытий отличалась при использовании разных мишеней и с повышением температуры нагрева подложек. С ростом  $T$  от 220 до 440 °C при формировании пленок из мишеней № 1 и № 2 наблюдается уменьшение скорости роста пленки от 85 до 51 нм/мин и от 53 до 46 нм/мин соответственно. При использовании мишени № 3 с наибольшим содержанием Al с увеличением нагрева подложки от 220 до 440 °C происходит повышение скорости осаждения с 64 до 72 нм/мин. Изменение скорости роста пленки при реактивном магнетронном распылении часто связывают с «отравлением» мишени либо с изменением парциального давления реактивного газа [15].

На рис. 2, *a* изображены результаты АСМ-исследований для пленок Ti-Al-C-N, сформированных из различных мишеней при варьировании температуры нагрева подложки. Результаты РЭМ сколов покрытий Ti-Al-C-N представлены на рис. 2, *b*.

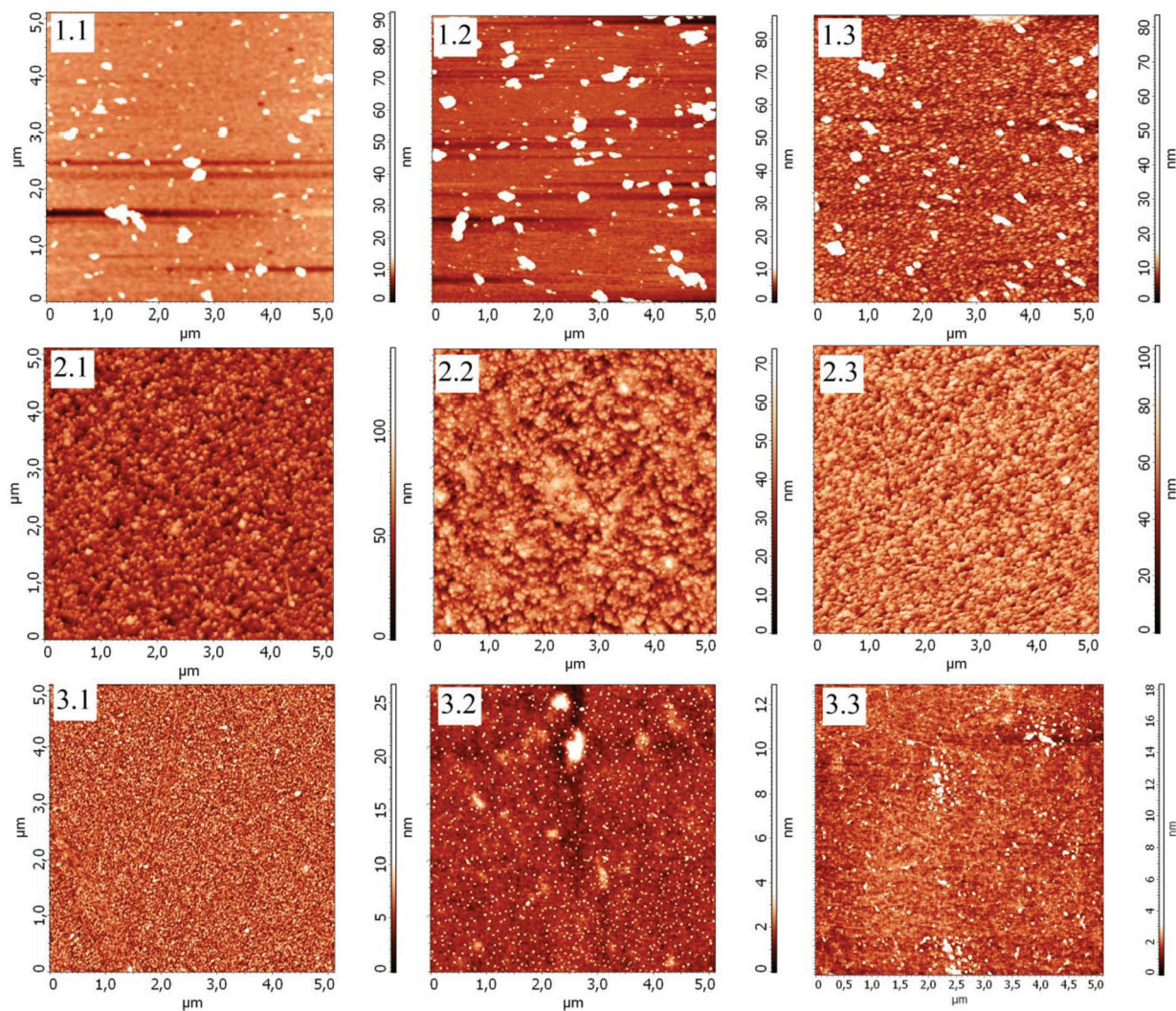
Изучение топографии поверхности образцов покрытий (см. рис. 2, *a*, таблицу), сформированных из мишеней с разным соотношением Al/Ti, показало, что наименьшие значения шероховатостей  $S_a$  (0,22–1,38 нм) и  $S_q$  (0,48–1,74 нм) соответствуют пленкам, изготовленным из мишени № 3 с наибольшей концентрацией алюминия в составе. Наибольшие значения  $S_a$  (7,01–8,88 нм) и  $S_q$  (8,83–11,07 нм) относились к пленкам, сформированным из мишени № 2. Заметной корреляции между температурой нагрева подложек во время осаждения и шероховатостью образцов покрытий 1.1–1.3 и 2.1–2.3 не наблюдалось. Для образцов 3.1–3.3 можно отметить снижение шероховатости  $S_a$  от 1,38 до 0,22 нм и  $S_q$  от 1,74 до 0,48 нм при повышении температуры нагрева подложки от 220 до 440 °C.

На сколах образцов 1.1, 1.2, 3.1 и 3.2 (рис. 2, *b*) видны следы излома покрытий. Тип структуры для покрытий Ti-Al-C-N различного элементного состава отличается: для образцов 1.1–1.3 с наименьшей концентрацией алюминия в составе характерен смешанный зернисто-столбчатый тип микроструктуры, для образцов 2.1–2.3 – столбчатый и для 3.1–3.3 с наибольшей концентрацией алюминия – мелкозернистый.

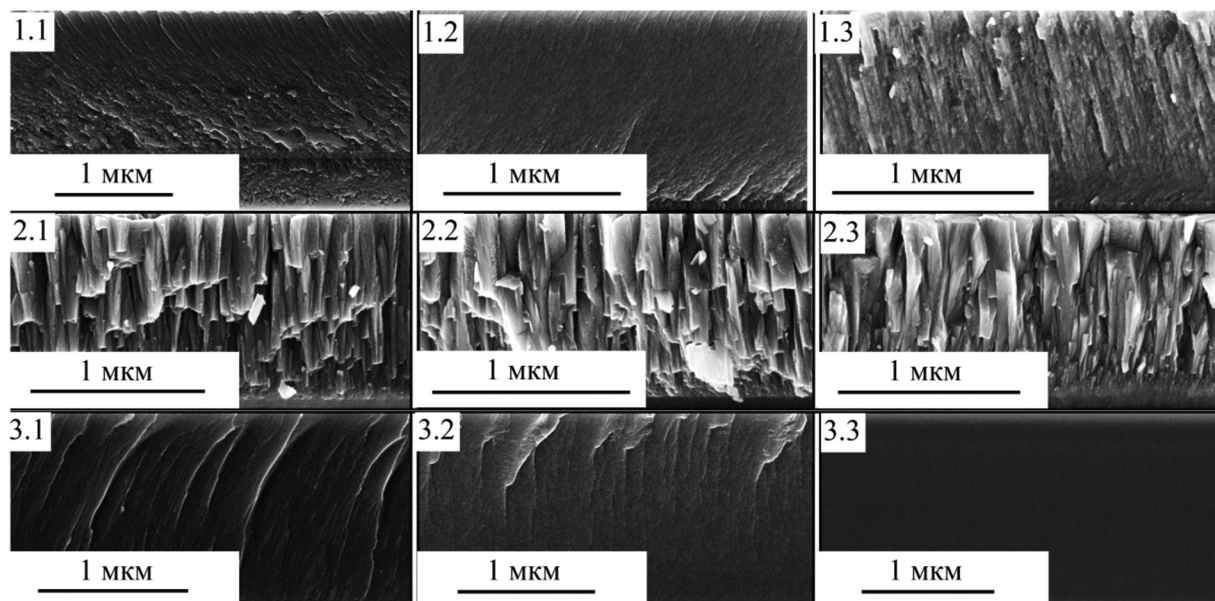
Пленки 1.1–1.3 и 3.1–3.3 являются сплошными, без видимых трещин и пустот между элементами структуры. На образцах покрытий 2.1–2.3 между столбцами можно наблюдать пустоты – это означает низкую плотность и плохое качество сформированных покрытий.

Температура подложки, как и элементный состав, оказывает существенное влияние на развитие микроструктуры Ti-Al-C-N покрытий. Известно, например, что рост  $T$  способствует повышению уровня напряжений в пленках [16], тем самым улучшая их механические характеристики.

Результаты МТТ-теста на покрытиях Ti-Al-C-N приведены на рис. 3. В качестве контроля за 100 % принималась жизнеспособность фибробластов на подложках из титана – материала, наиболее часто используемого в качестве имплантатов в медицинской практике [17].



*a*



*b*

Рис. 2. Морфология поверхности (*a*) и микроструктура (*b*) покрытий Ti-Al-C-N  
 Fig. 2. Surface morphology (*a*) and microstructure (*b*) of Ti-Al-C-N coatings

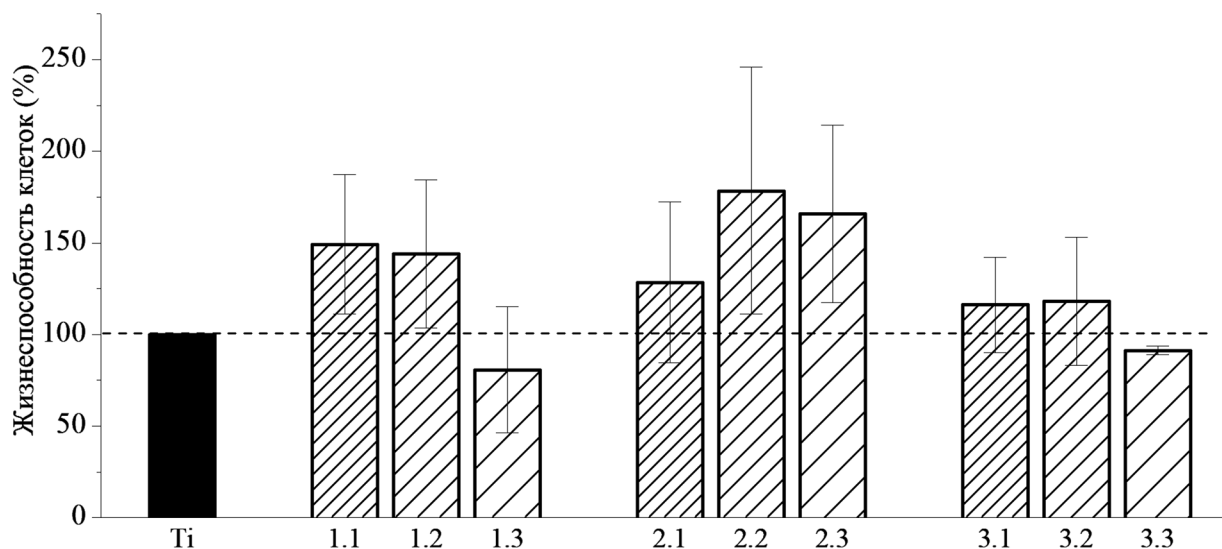


Рис. 3. Жизнеспособность клеток, определенная МТТ-тестом на титановых подложках и покрытиях Ti-Al-C-N  
 Fig. 3. Cell viability determined by MTT-test on titanium substrates and Ti-Al-C-N coatings

Анализ результатов проводился в соответствии с общепринятыми методами статистической обработки [18]. Уровень достоверности составляет  $\geq 95\%$ . Значения стандартного отклонения для каждого набора образцов указаны на гистограммах.

Жизнеспособность фибробластов на всех исследуемых образцах покрытий Ti-Al-C-N находилась в диапазоне 81–178 % относительно Ti. Для всех образцов покрытий, за исключением 1.3 и 3.3, следует отметить тенденцию к улучшению прикрепляемости и выживаемости клеток. По способности покрываться клетками (фибробластами) образцы покрытий можно расположить в следующем порядке: 2.2 > 2.3 > 1.1 > 1.2 > 2.1 > 3.2 > 3.1 > 3.3 > 1.3.

Считается, что клеточная адгезия и пролиферация существенно зависят от особенностей поверхности имплантата [19]. Так, в статье [20] обсуждается влияние топографии поверхности никель-титановых подложек на распространение и размножение клеток. Показано, что скорость пролиферации и плотность клеток достигает больших значений на более гладких поверхностях, при этом значения шероховатости исследуемых подложек находились в диапазоне 0,5–7,5 мкм.

В работе [21] подтверждается предположение о негативном влиянии увеличения среднеквадратичной шероховатости на жизнеспособность фибробластов, но уже в более мелких масштабах – 2–30 нм. Однако стоит учитывать, что эти исследования проводились на подложках различного химического состава, и на результаты МТТ-теста оказывала влияние не только шероховатость поверхности, но и ее физико-химические свойства – смачиваемость и свободная поверхностная энергия.

Физиологические реакции напрямую зависят от морфологии поверхности имплантата и ее химического состава. В частности сообщается [22], что для хорошей остеоинтеграции поверхность имплантата должна обладать высокой смачиваемостью, а для улучшения гемосовместимости рельеф поверхности должен быть структурирован.

В нашем случае не удалось выявить взаимосвязи между шероховатостью покрытий Ti-Al-C-N (см. таблицу) и жизнеспособностью фибробластов. Данный факт может быть связан с небольшой разницей в средних значениях шероховатости (0,48–11,07 нм), а также с небольшим инкубационным периодом клеток (20 ч). Прямой зависимости между жизнеспособностью фибробластов и элементным составом покрытий также не обнаружено. Однако полученные результаты свидетельствуют как минимум о сохранении жизнеспособности (отсутствии гибели) клеток и их способности к дальнейшему распространению и размножению при контакте с поверхностью покрытий Ti-Al-C-N, при этом образцы 2.2 и 2.3 показали рост жизнеспособности клеток более чем на 65 % относительно титана.

**Заклучение.** По результатам проведенных исследований можно заключить, что нагрев подложки от 220 до 440 °С при осаждении покрытий Ti-Al-C-N методом реактивного магнетронного осаждения не оказывает значительного влияния на их элементный состав, но влияет на скорость осаждения, шероховатость поверхности и микроструктуру покрытий.

Варьирование элементного состава с помощью использования мишеней с различным соотношением Al/Ti приводит к изменению структуры покрытий Ti-Al-C-N: пленки с низким содержанием Al и соотношением концентрации элементов в составе Al/Ti ~ 0,39 (образцы 1.1–1.3) имеют столбчато-зернистую структуру без пор и видимых дефектов и низкую среднеквадратичную шероховатость  $S_q$  (3,30–5,86 нм); образцы покрытий 2.1–2.3 с соотношением Al/Ti ~ 0,96 обладают ярко выраженной столбчатой пористой структурой и наиболее высокой шероховатостью  $S_q$  (8,83–11,07 нм); пленки с повышенным содержанием Al и соотношением Al/Ti ~ 1,71 (образцы 3.1–3.3) характеризуются мелкозернистой (близкой к рентгеноаморфной) структурой и наименьшими значениями шероховатости  $S_q$  (0,48–1,74 нм).

По результатам проведенного МТТ-теста можно заключить, что пленки Ti-Al-C-N являются перспективными для использования в качестве покрытий для медицинских инструментов, имплантатов и других изделий, контактирующих с биологическими тканями. Прямой зависимости между жизнеспособностью фибробластов, шероховатостью поверхности покрытий и их элементным составом не обнаружено.

#### Список использованных источников

1. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Н. А. Азаренков [и др.]. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.
2. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants / B. Subramanian [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 205, № 21/22. – P. 5014–5020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>
3. Yi, P. Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process / P. Yi, L. Peng, J. Huang // Mater. Sci. Eng. C. – 2016. – Vol. 59. – P. 669–676. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.071>
4. Use of International Standard ISO 10993-1, Biological Evaluation of Medical Devices. Part 1: Evaluation and Testing within a Risk Management Process / Administration Food and Drug. – 2016. – 65 p.
5. Evaluation of Plasma Ion Beam Sputtered TiN/TiAlN Multilayers on Steel for Bio Implant Applications / S. Balasubramanian [et al.] // Trans. JWRI. – 2011. – Vol. 40, № 2. – P. 55–58.
6. Subramanian, B. Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium – aluminum – nitride films for bio-implants / B. Subramanian, R. Ananthakumar, M. Jayachandran // Vacuum. – 2010. – Vol. 85, № 5. – P. 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.08.019>
7. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И. М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 139–147.
8. Бурмаков, А. П. Система управления газовым напуском для магнетронных технологий нанесения пленочных покрытий / А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов, А. В. Столярков // Информационные системы и технологии: материалы Междунар. конгресса по информатике. – Минск: БГУ, 2016. – С. 771–776.
9. The effect of surface chemistry and nanotopography of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal neurones / L. A. Cyster [et al.] // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25, № 1. – P. 97–107. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00480-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00480-0)
10. Nikš, M. Towards an optimized MTT assay / M. Nikš, M. Otto // J. Immunol. Methods. – 1990. – Vol. 130, № 1. – P. 149–151. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(90\)90309-j](https://doi.org/10.1016/0022-1759(90)90309-j)
11. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage / D. M. Devia [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257, № 14. – P. 6181–6185. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.027>
12. Influence of oxygen impurities on growth morphology, structure and mechanical properties of Ti–Al–N thin films / H. Riedl [et al.] // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 603. – P. 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.039>
13. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. – 2003. – Vol. 21, № 5. – P. S117–S128. <https://doi.org/10.1116/1.1601610>
14. Wuhner, R. A study on the microstructure and property development of dc magnetron cosputtered ternary titanium aluminium nitride coatings Part III effect of substrate bias voltage and temperature / R. Wuhner, W. Y. Yeung // J. Mater. Sci. – 2002. – Vol. 37, № 10. – P. 1993–2004. <https://doi.org/10.1023/A:1015299115086>
15. Effect of ion bombardment on properties of hard reactively sputtered Ti(Fe)N<sub>x</sub> films / J. Musil [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177/178. – P. 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.007>
16. Musil, J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering / J. Musil // Nanostructured Coatings. – Springer, 2006. – P. 407–463. [https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5\\_10](https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5_10)



17. Сурменова, М. А. Закономерности формирования, структурные особенности и свойства покрытий на основе фосфатов кальция, полученных ВЧ-магнетронным осаждением: дис. ... канд. физ.-мат. наук / М. А. Сурменова. – Томск, 2012. – 158 с.
18. Ашмарин, И. П. Быстрые методы статистической обработки и планирование экспериментов / И. П. Ашмарин, Н. Н. Васильев, В. А. Амвросов; ред. В. М. Николаева. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. – 76 с.
19. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour / L. Ponsonnet [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2003. – Vol. 23, № 4. – P. 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X)
20. Effect of surface topography and chemistry on adhesion, orientation and growth of fibroblasts on nickel – titanium substrates / L. Ponsonnet [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2002. – Vol. 21, № 1/2. – P. 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00097-8](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00097-8)
21. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque / C. N. Elias [et al.] // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2008. – Vol. 1, № 3. – P. 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.12.002>
22. Синтез биосовместимых поверхностей методами нанотехнологии / А. П. Алехин [и др.] // *Рос. нанотехнологии*. – 2010. – Т. 9, № 10. – С. 128–136.

## References

1. Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Malikov L. V., Turbin P. V. *Nanomaterials, nanocoatings, nanotechnologies*. Kharkov, V. N. Karazin Kharkiv National University, 2009. 209 p. (in Russian).
2. Subramanian B., Muraleedharan C. V., Ananthakumar R., Jayachandran M. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, no. 21–22, pp. 5014–5020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>
3. Yi P., Peng L., Huang J. Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process. *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 59, pp. 669–676. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.071>
4. Administration Food and Drug. *Use of International Standard ISO 10993-1, Biological Evaluation of Medical Devices. Part 1: Evaluation and Testing within a Risk Management Process*. 2016. 65 p.
5. Balasubramanian S., Guruswamy B., Takahashi M., Nishikawa H., Kobayashi A. Evaluation of Plasma Ion Beam Sputtered TiN/TiAlN Multilayers on Steel for Bio Implant Applications. *Transactions JWRI*, 2011, vol. 40, no. 2, pp. 55–58.
6. Subramanian B., Ananthakumar R., Jayachandran M. Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium – aluminum – nitride films for bio-implants. *Vacuum*, 2010, vol. 85, no. 5, pp. 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.08.019>
7. Klimovich I. M., Kuleshov V. N., Zaikov V. A., Burmakov A. P., Komarov F. F., Ludchik O. R. Gas flow control system in reactive magnetron sputtering technology. *Pribory i metody izmerenii = Devices and methods of measurements*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 139–147 (in Russian).
8. Burmakov A. P., Kuleshov V. N., Stoliarov A. V. Gas puffing control system for magnetron technologies of film coatings deposition. *Mezhdunarodnyi kongress po informatike: informatsionnye sistemy i tekhnologii = International Congress on Computer Science: Information Systems and Technologies*. Minsk, Belarusian State University, 2016, pp. 771–776 (in Russian).
9. Cyster L. A., Parker K. G., Parker T. L., Grant D. M. The effect of surface chemistry and nanotopography of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal neurones. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, no. 1, pp. 97–107. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00480-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00480-0)
10. Nikš M., Otto M. Towards an optimized MTT assay. *Journal of Immunological Methods*, 1990, vol. 130, no. 1, pp. 149–151. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(90\)90309-j](https://doi.org/10.1016/0022-1759(90)90309-j)
11. Devia D. M., Restrepo-Parra E., Arango P. J., Tschiptschin A. P., Velez J. M. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 14, pp. 6181–6185. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.027>
12. Riedl H., Koller C. M., Munnik F., Hutter H., Mendez Martin F., Rachbauer R., Kolozsvári S., Bartosik M., Mayrhofer P. H. Influence of oxygen impurities on growth morphology, structure and mechanical properties of Ti–Al–N thin films. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 603, pp. 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.039>
13. Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128. <https://doi.org/10.1116/1.1601610>
14. Wuhler R., Yeung W. Y. A study on the microstructure and property development of dc magnetron cosputtered ternary titanium aluminium nitride coatings Part III effect of substrate bias voltage and temperature. *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, no. 10, pp. 1993–2004. <https://doi.org/10.1023/A:1015299115086>
15. Musil J., Poláková H., Šuna J., Vlček J. Effect of ion bombardment on properties of hard reactively sputtered Ti(Fe)N<sub>x</sub> films. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 177–178, pp. 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.007>
16. Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering. *Nanostructured Coatings*. Springer, 2006, pp. 407–463. [https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5\\_10](https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5_10)
17. Surmeneva M. A. *Regularities of formation, structural features and properties of coatings based on calcium phosphates obtained by HF magnetron deposition*. Tomsk, 2012. 158 p. (in Russian).

18. Ashmarin I. P., Vasil'ev N. N., Amyrosov V. A. *Fast methods of statistical processing and experiment planning*. Leningrad, Publishing House of the Leningrad State University, 1975. 76 p. (in Russian).

19. Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science and Engineering C*, 2003, vol. 23, no. 4, pp. 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X)

20. Ponsonnet L., Comte V., Othmane A., Lagneau C., Charbonnier M., Lissac M., Jaffrezic N. Effect of surface topography and chemistry on adhesion, orientation and growth of fibroblasts on nickel – titanium substrates. *Materials Science and Engineering C*, 2002, vol. 21, no. 1–2, pp. 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00097-8](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00097-8)

21. Elias C. N., Oshida Y., Lima J. H. C., Muller C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, vol. 1, no. 3, pp. 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.12.002>

22. Alekhin A. P., Boleiko G. M., Gudkova S. A., Markeev A. M., Sigarev A. A., Toknova V. F., Kirilenko A. G., Lapshin R. V., Kozlov E. N., Tetukhin D. V. Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods. *Rossiiskie nanotekhnologii = Russian nanotechnologies*, 2010, vol. 9, no. 10, pp. 128–136 (in Russian).

### Информация об авторах

**Климович Ирина Михайловна** – аспирант, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: imklimovich@gmail.com

**Комаров Фадей Фадеевич** – член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета (ул. Курчатова 7, 220045, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by

**Шолух Михаил Васильевич** – кандидат биологических наук, заведующий лабораторией, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: msholukh@mail.ru

**Зайков Валерий Александрович** – старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: valery48@tut.by

**Баран Людмила Владимировна** – кандидат физико-математических наук, заведующий сектором обслуживания научных исследований, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: brlv@mail.ru

### Information about the authors

**Iryna M. Klimovich** – Postgraduate Student, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: imklimovich@gmail.com

**Fadei F. Komarov** – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory, A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by

**Mikhail V. Sholukh** – Ph. D. (Biology), Head of the Laboratory, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: msholukh@mail.ru

**Valery A. Zaikov** – Senior Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valery48@tut.by

**Ludmila V. Baran** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Research Services Sector, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: brlv@mail.ru