

**ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА И МЕДИЦИНЫ****В.М. Хороших, В.А. Белоус***Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
ННЦ "ХФТИ" (Харьков)  
Украина*

Поступила в редакцию 03.09.2009

В обзоре рассмотрены основные методы получения диоксида титана в виде тонких пленок. Результаты анализа литературных данных позволяют сделать заключение о том, что наиболее предпочтительным методом получения фотокаталитических пленок диоксида титана является процесс осаждения потоков плазмы вакуумной дуги в присутствии кислорода. Наилучшими свойствами обладают пленки, получаемые с помощью плазменных фильтров (систем очистки потоков вакуумно-дуговой плазмы от микрокапель катодного материала). Однако, разработанные к настоящему времени плазменные фильтры отличаются малым коэффициентом использования рабочего материала, громоздкостью и высокой стоимостью. Альтернативой методу получения покрытий с помощью плазменных фильтров может послужить процесс получения покрытий при повышенных (более 1 Па) давлениях рабочего газа.

**Ключевые слова:** диоксид титана, тонкие пленки, микрокапли, рабочий газ, вакуумная дуга.

У огляді розглянуті основні методи отримання діоксиду титану у вигляді тонких плівок. Результати аналізу літературних даних дозволяють зробити висновок про те, що найбільш переважним методом отримання фотокаталітичних плівок діоксиду титану є процес осадження потоків плазми вакуумної дуги у присутності кисню. Якнайкращими властивостями володіють плівки, що отримуються за допомогою плазмових фільтрів (систем очищення потоків вакуумно-дугової плазми від мікрокапель катодного матеріалу). Проте, розроблені до теперішнього часу плазмові фільтри відрізняються малим коефіцієнтом використання робочого матеріалу, громіздкістю і високою вартістю. Альтернативною методом отримання покриттів за допомогою плазмових фільтрів може послужити процес отримання покриттів при підвищеному (більше 1 Па) тиску робочого газу.

**Ключеві слова:** діоксид титану, тонкі плівки, мікрокраплі, робочий газ, вакуумна дуга.

In this review the basic methods of titanium dioxide thin films obtaining are considered. The results of literary data analysis allows to do conclusion that the most preferable method of photocatalytic titanium dioxide thin films obtaining is a process of vacuum arc plasma streams deposition in presence oxygen. The best properties are possessed by films, got by plasma filters (systems for macroparticles evacuating). However, the plasma filters developed to the present time differ the small coefficient of the use of working material, bulkiness' and high cost. As an alternative of plasma filters coating deposition process can serve the coating deposition method at the heightened (more than 1 Pa) pressures of working gas.

**Keywords:** titanium dioxide, thin films, microdrops, working gas, vacuum arc

**ВВЕДЕНИЕ**

Большинство полупроводниковых материалов, используемых в качестве фотокаталитических веществ, являются окислами металлов ZnO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> [1]. Такие материалы используются во многих процессах, в том числе для очистки воды и воздуха от органических загрязнений [2], а также для уничтожения бактерий [3]. Диоксид титана отличается высокой фоточувствительностью и обладает приемлемой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 3,2$  eV). По-

скольку он также является химически и биологически инертным и имеет низкую стоимость, он принадлежит к числу наиболее часто используемых фотокатализаторов.

Диоксид титана используется в качестве материала для фотокаталитической стерилизации в медицинской и пищевой промышленности, а также для решения экологических проблем [4]. Сочетание обработки окисью титана с ультрафиолетовым облучением предлагается в качестве одной из лучших дезинфекционных технологий, поскольку

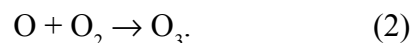
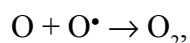
при этом, в отличие от других дезинфекционных технологий не образуется опасных (канцерогенных, мутагенных, плохо пахнущих) соединений.

TiO<sub>2</sub> обычно существует в виде трех кристаллических структур: рутил, брукит и анатаз. Наименее стабильной фазой является брукит, к тому же его очень трудно получить. Вероятно, по этой причине брукит редко используется в фотокаталитических исследованиях. Большинство фотокаталитических исследований проведено для чистого анатаза, чистого рутила или для смеси этих двух фаз [5]. Часто наиболее фотокаталитичной фазой считают анатаз [6 – 10]. Однако смесь анатаза с рутилом проявляет лучшие фотокаталитические свойства для большего числа органических соединений [11, 12].

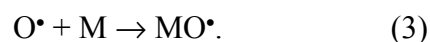
Процесс фотокаталитического окисления на поверхности TiO<sub>2</sub> происходит только, если пленка облучается светом (или другим источником облучения) с энергией выше ширины запрещенной зоны [13]. На первом этапе процесса под воздействием фотона, в зоне проводимости появляется электрон, оставляющий дырку в валентной зоне. На втором этапе дырки реагируют с адсорбированными частицами с образованием радикалов. Большинство радикалов являются нестабильными объектами, они исчезают, реагируя с другими, частицами или разлагаются. Обычно конечным продуктом являются простые молекулы. Если объектом фотоокисления являются органические соединения, конечными продуктами являются, в основном, CO<sub>2</sub>, вода и малые полярные молекулы. Возбужденные в зоне проводимости электроны создают анионы O<sub>2</sub><sup>-</sup>, обладающие высокой окислительной способностью. Под действием УФ излучения TiO<sub>2</sub> может окислить теоретически любое органическое соединение. Когда атмосферный кислород поглощает УФ излучение, он может подвергнуться диссоциации, если энергия света выше порога этого процесса:



Далее радикалы кислорода могут рекомбинировать или реагировать с другими частицами:



Реагируя с молекулярным кислородом, радикалы кислорода могут создавать озон, который является очень сильным окисляющим агентом:



Реагируя с молекулой *M*, радикалы кислорода могут образовывать молекулярные радикалы, которые также нестабильны и вступают в последующие реакции. В присутствии фоточувствительного агента (PS) может образовываться синглетный кислород:



Синглетный кислород является активной нестабильной молекулой, являющейся хорошим окислителем для многих органических молекул. Радикалы кислорода и озон могут реагировать с водой с образованием перекиси водорода, которая также является окисляющим агентом.

При наличии на поверхности диоксида титана микроорганизмов активные частицы кислорода, сформированные в выше указанных реакциях, взаимодействуют с клеточными мембранами, подавляют активность ферментов, и уничтожают генетические супрамолекулы. Бактерицидное воздействие УФ/TiO<sub>2</sub> было исследовано на многих опасных бактериях и вирусах, известных в медицинской практике [14]. В случае *Escherichia coli*, обработка разрушает как живые ячейки, так и эндотоксин, возникающий при их гибели [15]. Последний эффект особенно важен так, как эндотоксин неблагоприятно влияет на человека даже в сверхнизкой концентрации.

Пленки TiO<sub>2</sub> могут быть синтезированы с помощью большого количества методов осаждения. В настоящем обзоре рассмотрены две основные группы методов: химические (в том числе и плазмохимические) методы и методы физического осаждения покрытий.

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

В работе [16] для получения TiO<sub>2</sub> пленок с бактерицидными свойствами использовали радиочастотный процесс плазмо-стимулиро-

ванного химического осаждения из паровой фазы. Процесс осаждения реализовывался в пластинчатом ВЧ реакторе. В качестве источника титана использовался жидкий  $TiCl_4$ . Его пары поставлялись в реактор с помощью потока аргона. Скорость потока  $TiCl_4$  была функцией температуры жидкости и скорости потока аргона. Пары  $TiCl_4$ , приносимые аргонном, поступали в активную зону реактора и смешивались с кислородом. Подводимая ВЧ мощность изменялась в пределах  $20 \div 300$  Вт. В результате был получен высококачественный  $TiO_2$ , о чем свидетельствуют результаты измерений оптических свойств пленок. Индекс преломления  $n$  и коэффициент поглощения  $k$  для 550 нм составляет 2,239 и  $6,99 \cdot 10^{-5}$  соответственно (рис. 1), что близко к литературным данным для  $TiO_2$ , полученного методом плазмостимулированного химического парового осаждения [17, 18].

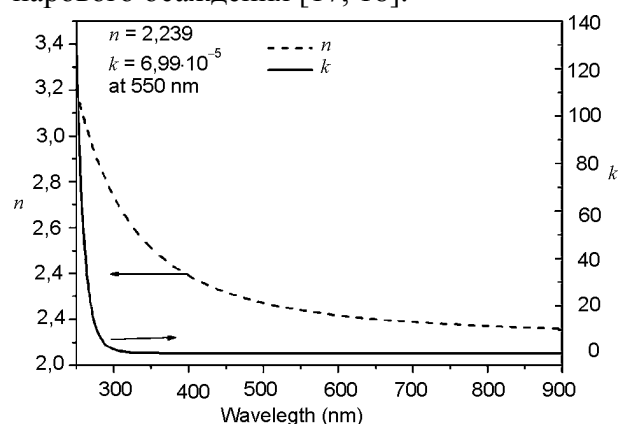


Рис. 1. [16]. Спектральная зависимость индекса преломления  $n$  и коэффициента пропускания  $k$  для диоксида титана, нанесенного на стекло при ВЧ мощности 300 Вт.

Далее, для использования в качестве исходных бактерицидному тестированию подвергались непокрытые стеклянные образцы. Экспоненциальный рост фазы *E. coli*, strain K12 использовался в качестве модельного микроорганизма для дезинфекционных исследований. Облучающий ультрафиолетовый источник света располагался на расстоянии 200 мм над поверхностью образца. Интенсивность света составляла  $16 \text{ мВт/см}^2$ , время облучения 2 мин.

Рис. 2 иллюстрирует бактерицидные свойства покрытий диоксида титана на образцах, полученных при различной ВЧ мощности. Видно, что УФ облучение бактерий,

помещенных на непокрытую стеклянную поверхность, ведет к гибели 21% их популяции. Такое же облучение образцов с покрытиями окиси титана ведет к гибели до 90% всех бактерий. Следует отметить, что в данной работе обнаружена корреляция между оптическими качествами пленок и их биологической активностью.

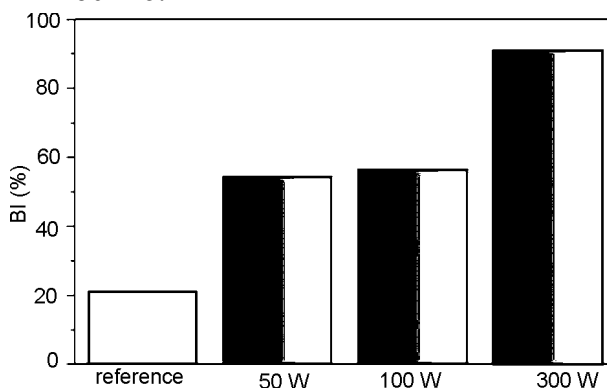


Рис. 2. [6]. Бактерицидный эффект В1 окиси титана, нанесенной на стекло при различной ВЧ мощности.

На рис. 3 представлена зависимость процента подавления бактерий пленками от их индекса преломления при 550 нм. С ростом  $n$  наблюдается увеличение бактерицидной активности покрытий.

Таким образом, результаты работы [16] показывают, что методом радиочастотного

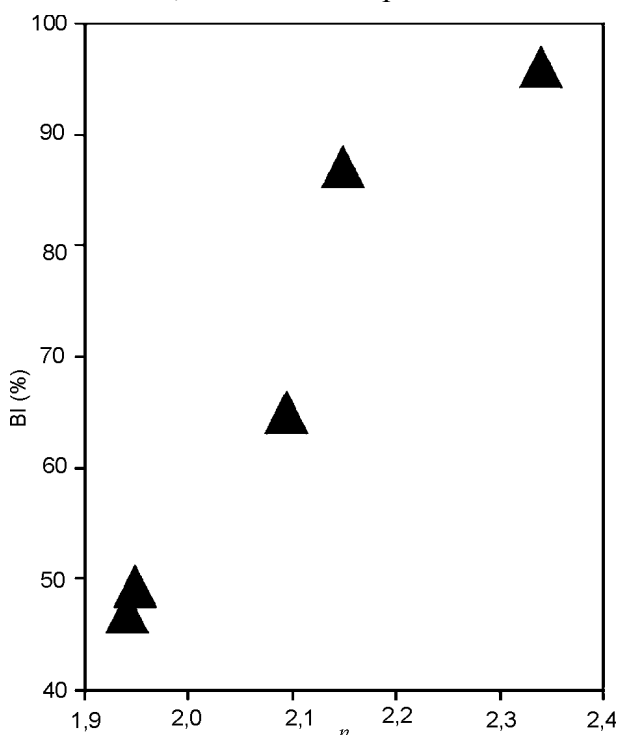


Рис. 3. [16]. Корреляция между бактерицидным эффектом и величиной индекса преломления окиси титана при 550 нм.

плазмо-стимулированного химического осаждения из паровой фазы можно получать покрытия с высокими фотокаталитическими свойствами, обуславливающими их повышенную бактерицидную активность. Бактерицидность покрытий увеличивается с ростом индекса преломления, и лучшие результаты были получены для пленок, оптические параметры которых приближаются к параметрам  $\text{TiO}_2$  стехиометрического состава.

Электрохимические исследования фотокаталитических свойств пленок диоксида титана, полученных золь-гель методом проведены в работах [19, 20]. Измерения вели при комнатной температуре в трехэлектродной электрохимической ячейке с кварцевым окном для облучения. Напряжения и токи с потенциостата поступали на компьютер. Облучение проводили 150 Вт ксеноновой дуговой лампой с системой фокусирующих линз. Для исключения перегрева образцов инфракрасным светом, световой луч перед облучением образцов пропускали через УФ фильтр. Установлено, что смесь анатаза с рутилом проявляет лучшие фотокаталитические свойства, чем чистый анатаз.

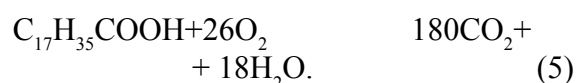
Электрохимические свойства пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных методом химического осаждения из жидкой фазы исследовали также в работе [21]. Электрохимические свойства пленок улучшались с повышением содержания в них диоксида титана в фазе анатаза, которое увеличивалось с ростом температуры их отжига. Пленки толщиной 0,3 мкм обладали лучшими, чем пленки толщиной 0,1 мкм электрохимическими свойствами.

В работе [22] исследуется влияние пленки окиси титана на характеристики сплава NiTi. Этот сплав является металлическим биоматериалом, отличающимся рядом уникальных свойств, таких как, например, эффект памяти формы, суперэластичность и стойкость против коррозии. Это перспективный материал для хирургических имплантатов в ортопедии [23, 24]. Однако, высокое содержание никеля в сплаве NiTi ведет к появлению ряда проблем. При длительном нахождении имплантата в организме ионы никеля могут выщелачиваться из сплава и вызывать реакцию гиперчувствительности и некроз ткани [25]. По-

скольку выщелачивание ионов никеля может вызывать токсические реакции между имплантатом и тканями внутри человеческого тела, целесообразным представляется создание барьерного слоя, препятствующего выщелачиванию ионов никеля. В качестве таких слоев на сплаве NiTi могут быть использованы покрытия на основе окислов титана [26 – 29]. В данной работе пленку  $\text{TiO}_2$  на сплаве NiTi получали путем окисления его поверхности в перекиси водорода. Исследования показали, что окисленные поверхности обладают лучшей смачиваемостью, определяемой по контактному углу между каплей воды и поверхностью образца. Совместимость крови со сплавом при наличии окисной пленки также улучшается.

Изучение фотокаталитической активности пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель методом, проведенные в работе [30], показали, что данное свойство зависит от их пористости. Повышение пористости с 12 до 46% ведет к заметному повышению фотокаталитической активности пленок для голубого метилена.

Низкие температуры процессов химического парового осаждения и пониженное давление [31] позволяют регулировать содержание метастабильных модификаций  $\text{TiO}_2$ , как, например анатаз. Фазовое превращение анатаза в рутил происходит при 800 °С и может быть предотвращено при получении пленок  $\text{TiO}_2$  при пониженной температуре. Действительно, процесс химического парового осаждения  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ , проводимый при 550 °С обеспечивает получение монофазных пленок со структурой анатаз, что подтверждается результатами металлографических и рентгеновских измерений. Для изучения фотокаталитических свойств пленок  $\text{TiO}_2$ , на них наносился тонкий слой стеариновой кислоты с последующим облучением УФ лампой (365 нм, 10 мВт). После облучения ультрафиолетом стеариновая кислота на поверхности  $\text{TiO}_2$  разлагалась на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [32].



Для изучения процесса распада исследовали инфракрасные спектры пленок (рис. 4), из которых следует, из анализа которых сле-

дует, что стеариновая кислота начинает разлагаться через 30 мин после УФ облучения и полностью распадается через 240 мин.

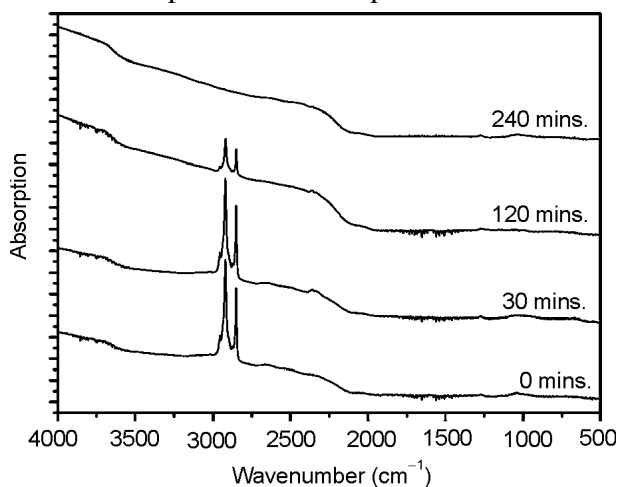


Рис. 4. [31]. Инфракрасные спектры стеариновой кислоты на пленке  $\text{TiO}_2$  после УФ облучения в течение различных промежутков времени.

В работе [33] пленки  $\text{TiO}_2$  получали осаждением в растворе пероксотитана. Для получения структуры анатаза требовался последующий отжиг пленок на воздухе в течение 1 часа при  $500^\circ\text{C}$ . Ширина запрещенной зоны для этих пленок составляла 3,2 эВ, размер кристаллитов –  $16 \div 23$  мкм.

При практическом использовании фотокаталитических пленок  $\text{TiO}_2$  в ряде случаев представляется целесообразным повысить их чувствительность в видимом диапазоне спектра. В работе [34] для этой цели применяли процесс имплантации металлических ионов. Исходные пленки получали золь-гель методом. Использовали ионы различных переходных металлов – Ni, Cu, V, Fe, ускоренные до энергии 20 кэВ при дозе облучения  $5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Среди всех исследованных имплантированных металлов, ширина запрещенной зоны для  $\text{TiO}_2$  существенно уменьшалась для Cu и Fe до  $0,9 \div 1,0$  эВ, что позволяло возбуждать валентные электроны из запрещенной зоны в видимом свете. Эффект подтверждался появлением супергидрофильности покрытий (по измерениям контактных углов).

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Среди большого числа публикаций по физическим методам получения пленок  $\text{TiO}_2$ , ос-

новная часть работ посвящена процессам, использующим магнетроны различной конструкции и различные разновидности электрического дугового разряда.

**Магнетронные методы.** Интерес к магнетронным методам получения покрытий обусловлен высокой скоростью осаждения (до нескольких мкм/мин), высокой чистотой и хорошей адгезией получаемых покрытий за счет бомбардировки пленки ионами плазмы, возможностью управления свойствами покрытий, низким тепловым и радиационным воздействием на обрабатываемую поверхность.

В работе [35] пленки получали методом ВЧ магнетронного распыления. Проведено сравнение бактерицидных свойств пленок окиси титана со структурой анатаза или рутила. Для бактерицидных экспериментов использовали четыре типа образцов: поликристаллические и эпитаксиальные тонкие (150 нм) пленки  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза и рутила. Бактерицидность изучали воздействием УФ излучения на бактерии *E. Coli.*, находящиеся на поверхности исследуемых пленок. Удельная мощность облучения составляла 400 (время облучения 2 часа) или 800 мкВт/см<sup>2</sup> (1 час). Бактерицидная способность пленок иллюстрируется результатами, приведенными на рис. 5. Из анализа приведенных данных можно сделать заключение о том, что в отличие от анатаза рутил не обладает бактерицидными свойствами. Отличий в бактерицидных свойствах для монокристаллических или поликристаллических пленок не обнаружено.

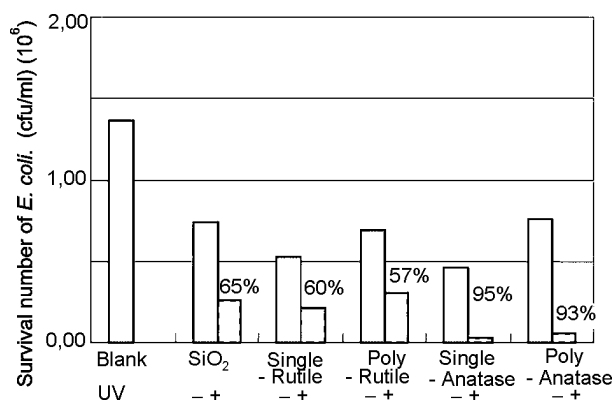


Рис. 5. [35]. Число живых *E. Coli* при УФ облучении (+) или без (-) для непокрытого  $\text{SiO}_2$  и четырех видов пленок  $\text{TiO}_2$ , при облучении в  $400 \text{ мкВт/см}^2$ , 2 часа, blank – исходное количество *E. Coli*.

Метод ВЧ магнетронного распыления использовался для получения  $\text{TiO}_2$  пленок также и в работе [36]. Особенностью этой работы является строгий контроль параметров процесса осаждения и высокая чистота используемых реагентов  $\text{Ar}$  (99.9995%) и  $\text{O}_2$  (99.9995%) при исходном остаточном давлении  $2 \cdot 10^{-6}$  Па.

Были изучены условия для образования однофазных пленок со структурой рутила и анатаза при различных параметрах процесса осаждения – температура подложки, полное давление  $\text{Ar}$  и парциальное давление добавок кислорода. В начале температура подложки изменялась от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  при фиксированном давлении  $\text{Ar}$  0,1 Па. Однофазный рутил появлялся при  $600^\circ\text{C}$ . Далее, давление  $\text{Ar}$  изменяли с 0,1 до 1 Па при фиксированной температуре подложки  $325^\circ\text{C}$ . При этом анатаз был доминирующей фазой в смеси анатаз-рутил при 1 Па. Наконец, в поток аргона вводили добавки кислорода при фиксированной температуре подложки  $325^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{Ar}$  0,25 Па. При этом получали однофазный анатаз. Измеренные в работе значения ширины запрещенной зоны для пленок рутила и анатаза выше, чем для массивных материалов. По мнению авторов, данное обстоятельство связано с наличием искажений кристаллической решетки, связанных с наличием внутренних напряжений в пленках.

Пленки диоксида титана, полученные методом магнетронного распыления изучали также в работе [37]. Пленки со структурой анатаза получали без последующего отжига при давлении аргонокислородной смеси более 4 мТорр. Установлено, что лучшей фотокаталитической активностью обладают пленки, содержащие максимальное количество структурных дефектов.

В работе [38] пленки диоксида титана, полученные магнетронным распылением, подвергали последующему отжигу. Установлено, что пленки, подвергнутые отжигу при температуре  $300 \div 500^\circ\text{C}$ , обладают лучшими, по сравнению с непосредственно полученными пленками, фотокаталитическими свойствами.

Авторы работы [39] использовали ВЧ магнетрон. Для получения структуры анатаза температуру подложки в процессе осаждения

поддерживали на уровне  $500^\circ\text{C}$ . Исследовано влияние давления аргона (распылителя) на фотокаталитические свойства пленок. Установлено, что его оптимальное давление (наилучшие фотокаталитические свойства) составляет 2 Па.

Значение оптимального давления аргона зависит от конкретных условий эксперимента. Так, при использовании магнетрона постоянного тока [40] при распылении полупроводящей мишени  $\text{TiO}_{2-x}$  оптимальным было давление 0,6 Па.

Влияние температуры отжига на свойства пленок, получаемых с помощью ВЧ магнетрона, исследовали в работе [41]. Исследования показали, что пленки, полученные при комнатной температуре, имеют аморфную структуру. После отжига при температуре  $700^\circ\text{C}$  появляется структура анатаза. При более высокой температуре ( $900^\circ\text{C}$ ) имеем структуру рутила. С ростом температуры отжига коэффициент преломления увеличивается. Отжиг при пониженных температурах слегка уменьшает коэффициент поглощения. Наилучшими оптическими свойствами обладали пленки, отожженные при  $500^\circ\text{C}$ .

Увеличение чувствительности  $\text{TiO}_2$  пленок в видимой области спектра авторы работы [42] достигли путем обработки в ВЧ разряде с последующим отжигом в атмосфере азота. Пленки толщиной 1200 ангстрем получали методом магнетронного распыления, ВЧ разряд зажигали в смеси азота и водорода (1:3), время отжига – 2 часа при  $400^\circ\text{C}$ . Наличие отжига позволило сдвинуть порог поглощения с 354 нм (3,5 эВ) для образцов, исследованных после обработки в ВЧ разряде, до 428 нм (2,9 эВ).

Фотокаталитические свойства пленок  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза, получаемых методом реактивного магнетронного распыления, используются также при создании искусственного легкого [43]. При этом под действием УФ излучения вода, присутствующая в составе крови, частично распадалась и насыщалась растворенным кислородом с пропорциональным сокращением содержания в ней углекислоты. В данной работе для предварительной оценки свойств пленок измеряли их фотопроводимость при воздействии УФ излучения.

Работа [44] посвящена исследованию тонких (600 нм) пленок окиси титана, полученных с помощью ряда химических, физико-химических и физических методов, включая, в частности, золь-гель процесс, магнетронное распыление и распыление с помощью плазменного потока, генерируемого разрядом с полым катодом. Получаемые слои исследовали методом атомной силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ультрафиолетовой, оптической и инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии, эллипсометрии, профилометрии и путем измерения угла смачиваемости поверхности. Далее пленки использовались в качестве фотокатализаторов для каталитического окисления метилового эфира стеариновой кислоты. При этом пленки облучали с помощью ультрафиолетовой лампы с электрической мощностью 18 Вт, располагаемой на расстоянии 75 мм от поверхности образца. Максимум излучения лампы соответствовал длине волны 375 нм. Интенсивность светового потока составляла 1,6 мВт/см<sup>2</sup>. Из рассмотренных в данной работе методов только с помощью магнетронного распыления пленки со структурой анатаза и размером кристаллитов 30 нм получали непосредственно во время осаждения. В остальных методах для получения заметного содержания данной фазы TiO<sub>2</sub> с размером кристаллитов 7 ÷ 40 нм требовался отжиг пленок при температуре 700 ÷ 800 К в течение нескольких часов. Результаты изучения фотокаталитических свойств указывают на то, что пленки TiO<sub>2</sub>, полученные разными методами, но обладающие близкими физическими свойствами (толщина, фазовый состав, ширина запрещенной зоны, прозрачность, гидроксильность поверхности) при фотохимических испытаниях ведут себя примерно одинаково.

*Электродуговые методы.* Среди различных методов получения покрытий на основе химических соединений металлов с неметаллами особый интерес представляет конденсация потоков плазмы, генерируемой вакуумным дуговым разрядом, в присутствии химически активных газов. Данный метод был разработан в ННЦ ХФТИ и в дальнейшем получил широкое мировое признание. Таким ме-

тодом, в частности, получают нитриды карбиды и окислы переходных металлов, применяемые для упрочнения деталей различного назначения. К преимуществам этого метода следует отнести высокую скорость осаждения покрытий и возможность управления свойствами конденсатов в широких пределах. Метод и его разновидности широко применяется при получении пленок диоксида титана.

В работе [45] пленки окиси титана получали методом плазменной иммерсионной ионной имплантации (ПИИ). В этом методе ионы имплантируются в материал посредством высоковольтных импульсов, что позволяет достигать высокой скорости имплантации и позволяет обрабатывать изделия произвольной геометрии за экономически допустимые промежутки времени. Основным ограничением метода является довольно низкие значения толщины слоя, ниже 200 нм, которые можно достичь за приемлемые промежутки времени при низких температурах. В связи с этим предпочтительно проводить одновременную имплантацию ионов титана и азота. В качестве источника ионов титана в данной работе использовали стационарную вакуумную дугу. Кремниевые образцы обрабатывали в цилиндрической вакуумной камере диаметром 700 мм и высотой 650 мм. Катод был изготовлен из чистого (99,99%) титана. Образцы располагали на расстоянии 39 и 63 см от катода. Давление кислорода составляло 0,36 Па. Подогрев или охлаждение образцов не применялись. Ток дуги был равен 100 А. К образцам прикладывали импульсы высокого напряжения 1 ÷ 5 кВ. Длительность импульсов составляла 15 ÷ 60 мкс, частота следования 3 кГц, что соответствовало рабочему циклу 4,5 ÷ 18%. По данным зондовых измерений (рис. 6) плавающий и потенциал плазмы составляли 6 и 2 В соответственно.

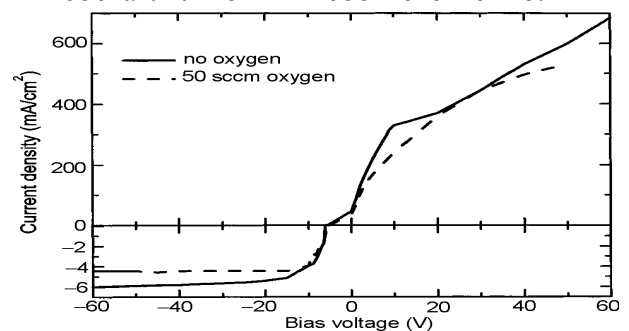


Рис. 6. [45]. Зондовые кривые для титановой плазмы без и в присутствии кислорода.

Температура электронов – 1,5 эВ. Концентрация плазмы без кислорода –  $1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , с кислородом –  $0,96 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Рентгеноструктурный анализ не выявил присутствия в обработанных слоях фаза анатаза. На поверхности присутствует некоторое количество капель размером  $0,3 \div 5 \text{ мкм}$  (рис. 7). После обработки в течение 60 сек, концентрация капель была менее  $10^4$  частиц на  $\text{мм}^2$ .

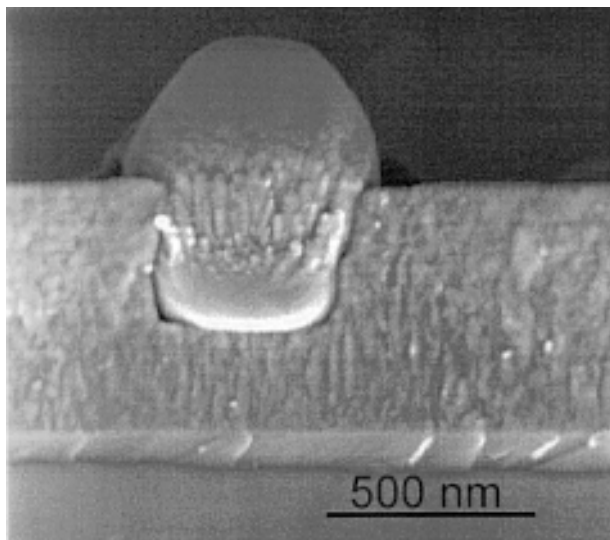


Рис. 7. [45]. Электронно-микроспический снимок поперечного сечения обработанного слоя.

Для получения вакуумно-дуговых покрытий, не содержащих в своем составе макрочастиц, используют различного рода электромагнитные фильтры [46, 47]. В таких устройствах производят поворот плазменной струи с помощью электрических и магнитных полей. При этом конструкция системы выбирается таким образом, чтобы обеспечить оптическую непрозрачность подложкодержателя относительно поверхности катода. В этом случае макрочастицы, движущиеся по прямолинейным траекториям, не проходят на выход устройства.

В работе [48] использовали криволинейный магнитоэлектрический плазменный фильтр. Пленки  $\text{TiO}_2$  получали на проводящих кремниевых и стеклянных подложках. Стеклянные (изоляционные) подложки применяли для выяснения влияния потенциала на свойства пленок. Остаточное давление в системе составляло  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ . Условия осаждения: ток дуги 120 А; поток  $\text{O}_2$  – 30 мл/мин; давление – 0,35 Па; ионный ток на коллектор диаметром 100 мм (смещение – 100 В) в месте расположения подложки – 200 мА. Потен-

циал подложки изменяли в диапазоне  $0 \div -400 \text{ В}$ . Толщина пленок – около 500 нм.

На рис. 8 представлены рентгенограммы  $\text{TiO}_2$  пленок толщиной 500 нм на кремниевых подложках, полученные при комнатной температуре при потенциале подложки  $0 \div -400 \text{ В}$ .

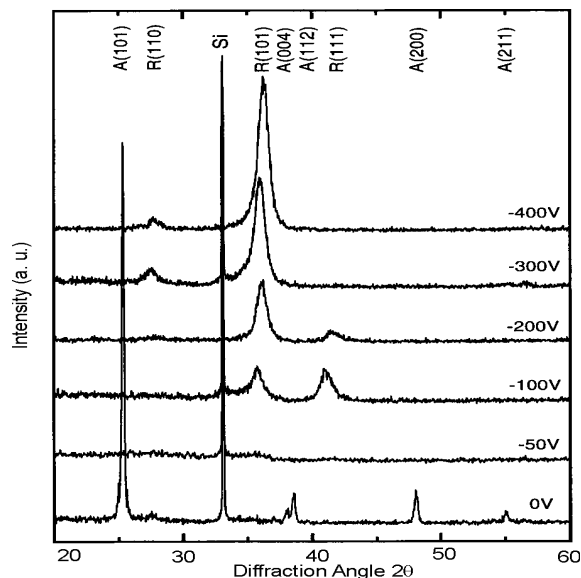


Рис. 8. [48]. Рентгенограммы, иллюстрирующие изменение структуры  $\text{TiO}_2$  пленок на кремниевых подложках при комнатной температуре с изменением потенциала подложки.

При нулевом смещении пленки имеют структуру анатаза с преимущественной ориентацией (101). В отличие от других работ [49 – 51] структура анатаза получена без вспомогательного нагрева пленок. При –50 В дифракционных пиков не наблюдается, что говорит об аморфности пленок. При потенциале –100 В регистрируются только пики рутила (101) и (111). С ростом потенциала подложки до –400 В, ориентация (101) становится доминирующей. Что касается ширины различных пиков, то для анатаза она меньше, чем для рутила, что говорит о большем размере зерна для этой фазы. Повышение температуры подложки до 300 °С не изменяет характер влияния потенциала подложки на структурные особенности получаемых пленок. Для стеклянных подложек кристаллическая структура в пленках не выявлена. По данным измерения состава пленок (обратное Резерфордское рассеяние), пленки различной структуры (анатаз, аморфные и рутил), полученные при потенциалах (0, –50 и –150 В) не отличались по составу. Ве-



личина  $x$  для  $TiO_x$  во всех случаях была близка к 2, т.е. соответствовала стехиометрическому составу  $TiO_2$ . По данным оптических измерений индекс преломления для пленок, полученных при  $-400$  В (рутил) составляет 2,72 для волны 550 нм, для потенциала подложки 0 В (анатаз)  $-2,62$  для той же длины волны. Напряжения в пленках определяли по изгибу кремниевых подложек [52]. Измерения показали, что в условиях проведенных экспериментов, напряжения имеют сжимающий характер. Зависимость величины напряжений от потенциала подложки представлена на рис. 9.

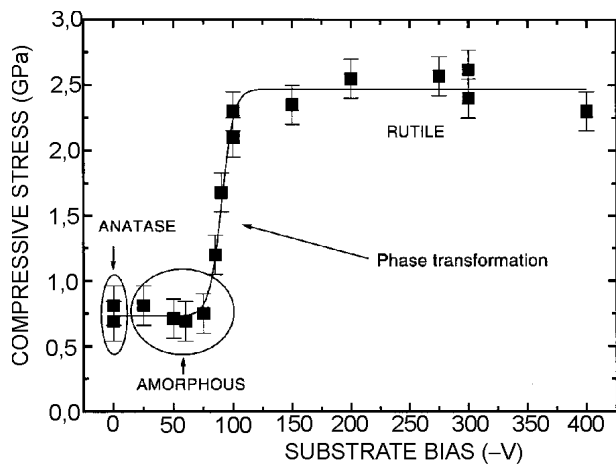


Рис. 9. [48]. Остаточные напряжения в  $TiO_2$  пленках на кремнии в функции потенциала подложки. Резкое увеличение напряжений при напряжении  $-100$  В связано с фазовым переходом в рутил.

По мнению авторов данной работы, изменение величины напряжений связано с фазовыми переходами в пленках, наблюдаемыми при изменении потенциала подложки. Характер зависимости твердости от потенциала подложки аналогичен характеру зависимости величины сжимающих напряжений от данного параметра (рис. 10).

Анализ результатов измерений твердости, модуля упругости, сжимающих напряжений, индекса преломления указывают на строгую зависимость данных параметров от плотности получаемых пленок.

В работе [53] пленки на основе окиси титана наносили на кремниевые подложки, используя имплантацию и осаждение металлических ионов из плазмы импульсной (импульс  $-1$  мс, частота следования 60 Гц, ток в максимуме  $-180$  А) вакуумной дуги, очи-

щенной от капель с помощью криволинейного фильтра. Исследовали влияние давления кислорода на характеристики пленок. Также изучалась взаимосвязь между свойствами пленок и их совместностью с кровью. Установлено, что, применяя отжиг пленок после их осаждения, можно существенно улучшить совместность покрытий с кровью.

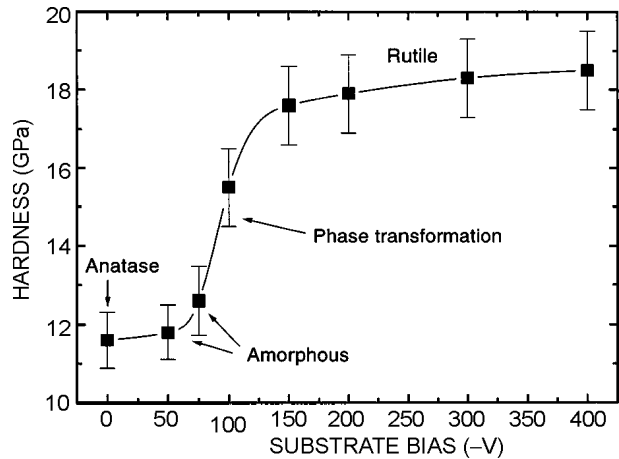


Рис. 10. [48]. Микротвердость  $TiO_2$  пленок на кремнии в функции потенциала подложки. Резкое увеличение напряжений при напряжении  $-100$  В связано с фазовым переходом в рутил.

В другой работе данных авторов [54], применявших ту же методику осаждения пленок, показано, что полностью окисленные пленки получают при давлении кислорода более  $0,93 \cdot 10^{-2}$  Па. Дальнейшее повышение давления не приводит к изменению состава пленок. Микротвердость пленок достигает 19 ГПа.

Для медицинских материалов, контактирующих с кровью, в целях уменьшения опасности тромбоза важно минимизировать тенденцию их поверхности, к адсорбции протеинов крови и к повышению ее свертываемости. Окислы титана известны, как хорошо совместимые с кровью материалы, поэтому они часто предлагаются в качестве покрытий для контактирующих с кровью имплантатами. Изучение взаимодействия протеинов плазмы крови с окислами титана, проведенное, в частности, работе [55] позволит лучше понять характер взаимодействия посторонних поверхностей с кровью, а также их интеграцию в ткани, начиная с первого столкновения с кровью в течение хирургической операции, и далее в последующем процессе заживления раны. Слои с различной микроструктурой и фазовым составом получали, используя им-

плантацию и осаждение металлических ионов из плазмы (MePIID). MePIID является комбинацией процесса осаждения металла и плазменной иммерсионной имплантации с использованием металлической плазмы, создаваемой вакуумной дугой. В качестве подложек использовали термически окисленный монокристаллический (100) кремний. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 11.

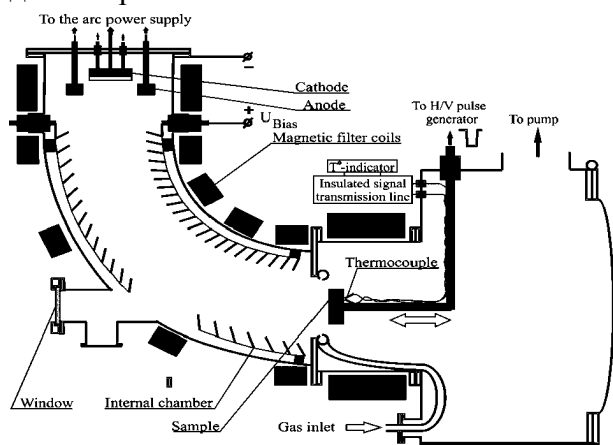


Рис. 11. Схема экспериментальной установки [55].

Титановая плазма создавалась стационарной вакуумной дугой, и пропускалась через криволинейный магнитный фильтр. Ионы плазмы ускорялись отрицательным напряжением, приложенным к подложке. Таким образом, процесс осаждения совмещался с имплантацией. Температура подложки возрастала с ростом напряжения и времени осаждения. Окись титана формировалась при подаче кислорода в область подложки. После осаждения отдельные образцы с помощью ионного имплантера облучали ионами  $P^+$  ( $30 \text{ кэВ}$ ,  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) или  $Cr^+$  ( $30 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). Табл. 1 иллюстрирует влияние параметров процесса осаждения на структуру пленок.

Максимальное время свертываемости, т.е. наилучшая совместимость с кровью в этом смысле, обнаружена для рутила, облученного ионами фосфора и аморфного слоя окиси титана, облученного ионами хрома. Крупнокристаллические образцы со структурой рутила выявляют наименьшее время свертывания. Промежуточные времена свертывания обнаружены для аморфных и нанокристаллических структур.

В следующей работе данных авторов [56] тем же методом получали покрытия в смеси

Таблица 1

Зависимость структуры окиси титана от параметров осаждения [55]

Структура	Температура образца, (°C)	Скорость потока кислорода $F$ (sccm)	Потенциал подложки $U$ (кВ)	Наличие имплантации	Отжиг (°C)
Рутил	~450	180	-2,5	$P^+$ ( $30 \text{ кэВ}$ , $10^{15} \text{ см}^{-2}$ )	900
Анализ + брукит	~350	60	-2,5	$Cr^+$ ( $30 \text{ кэВ}$ , $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ )	-
Аморфный $TiO_2$	~80	180	0	-	-
Нанокристаллический анализ + брукит	~60	60	0	-	-

кислорода с азотом. Обнаружено, что фазовый состав и структура слоев сильно зависят от состава газовой смеси. Для изучения корреляции между совместимостью крови и физическими свойствами покрытия, исследовано прилипание тромбоцитов и адсорбция фибриногена на поверхности пленок, а также смачиваемость и внешняя энергия. Прилипание тромбоцитов и адсорбция фибриногена ниже для  $TiN_xO_y$ , чем для  $TiO_2$ . Это коррелирует с низшей гидрофобностью и более высоким значением поляризационного компонента поверхностной энергии для  $TiN_xO_y$ .

К недостаткам плазменных фильтров, разработанных к настоящему времени, относится довольно высокий уровень потерь частиц при их транспортировке вдоль плазмовода от катода до подложки, а также сложность и высокая стоимость таких систем. В связи с этим возникает интерес к использованию альтернативных методов уменьшения содержания капель в потоке вакуумно-дуговой плазмы. Одним из таких методов является получение покрытий в области повышенных давлений рабочего газа. Метод основан на эффекте уменьшения содержания капель в потоке плазмы вакуумной дуги при образовании на поверхности катода тугоплавких соединений материала катода с рабочим газом (окислов, нитридов и т. п.) [57 – 59].

Так, для уменьшения содержания капель в покрытиях, получаемых вакуумно-дуговым

методом в работе [60] процесс осаждения покрытий проводили при давлениях кислорода ( $1 \div 3$  Па). Покрытия осаждали на стеклянные подложки, температура которых изменялась в процессе осаждения от комнатной до  $400^\circ\text{C}$ . Покрытия получали на установке, используемой ранее в работе [61]. Диаметр вакуумной камеры, находящейся под потенциалом анода, составлял 250 мм, длина – 500 мм. Диаметр титанового катода – 55 мм. Ток дуги – 120 А. Остаточный вакуум –  $10^{-2}$  Па. Расстояние от катода до подложки – 30 см. Рентгеновские исследования показали, что пленки, получаемые при комнатной температуре и при  $200^\circ\text{C}$ , являются аморфными. После отжига (после осаждения) при температуре  $400^\circ\text{C}$  пленки кристаллизовались в фазе анатаз, а после отжига при  $500^\circ\text{C}$  также появлялась фаза рутил. С другой стороны, покрытия, осаждаемые на подложку, находящуюся при температуре  $400^\circ\text{C}$  всегда имели структуру анатаза. Некоторая доля вещества в покрытии, получаемом при  $300^\circ\text{C}$ , имела структуру анатаза, а другая была аморфной. Типичные рентгенограммы для образцов, полученных при различных температурах, приведены на рис. 12.

В спектрах, полученных для пленок, получаемых при комнатной температуре (рис. 12а) без последующего отжига, дифракционных максимумов не наблюдается.

Однако, для образцов, отожженных при  $400^\circ\text{C}$  появляются пики, соответствующие  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза. Дифрактограммы для пленок, полученных при температуре подложки  $400^\circ\text{C}$  не изменяются после отжига (рис. 12б). С другой стороны, при сравнении дифрактограмм (рис. 12а и б) обнаруживается отличие в относительных размерах дифракционных максимумов. Это отличие может быть связано в отличии конденсируемой массы покрытий. Взвешивание образцов до и после осаждения показывает, что привес для кристаллических пленок приблизительно в 2 раза меньше, чем для пленок, кристаллизованных в результате отжига.

Таким образом, рентгеновские исследования показывают, что пленки анатаза на стекле могут быть получены из не сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги на нагревае-

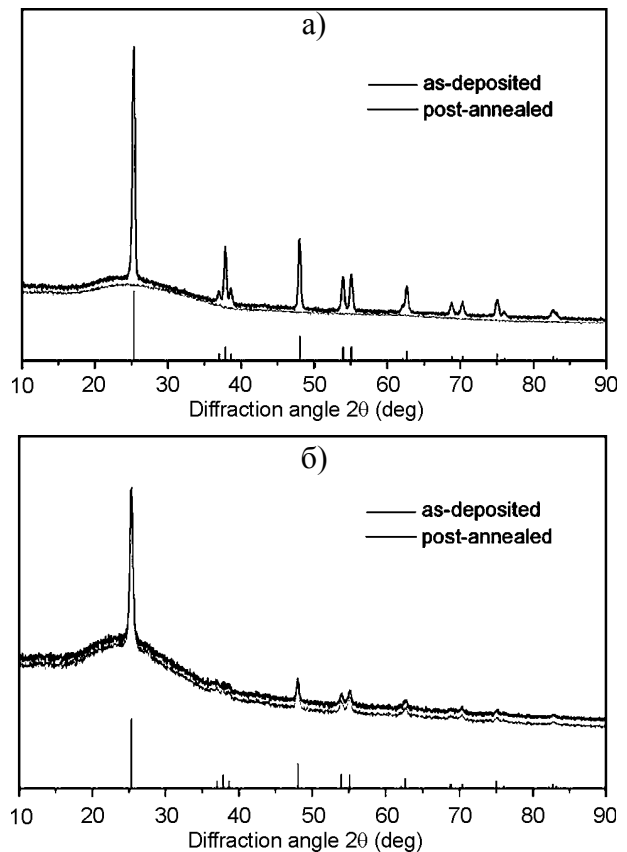


Рис. 12. [60]. Рентгеновские дифрактограммы полученные перед и после отжига при  $400^\circ\text{C}$  для пленок, осаждаемых при комнатной – а) и  $400^\circ\text{C}$  – б). Регистрируются пики, соответствующие анатазу.

мых подложках. При этом пороговая температура для получения кристаллических пленок равна примерно  $300^\circ\text{C}$ . С другой стороны, энергия ионов, достигающих подложки, существенно меньше энергий, характерных для вакуумных дуг. При используемых рабочих давлениях уменьшение энергии металлических ионов за счет упругих столкновений весьма существенно, после прохождения 10 см в газе их скорость близка к дрейфовой скорости ( $S_d$ ), оцениваемой как  $S_d = (2kT_e/M)^{1/2}$ , где  $T_e$  – электронная температура, а  $M$  – масса иона [62]. По данным предыдущих измерений, для рабочего давления  $\sim 1$  Па на 30 см от катода (соответствует положению подложки) регистрируемая электронная температура была  $\sim 0,5$  эВ, что соответствовало энергии ионов 0,5 эВ [63]. Эта энергия и пороговая температура находится в соответствии с предложенными в работе [64] экспериментальными условиями для синтеза аморфного или в структуре анатаза диоксида титана. Изучение оптических свойств пленок указывает на

то, что присутствие макрочастиц на поверхности пленок не влияет на их оптические свойства.

Отдельные работы посвящены увеличению чувствительности электродуговых  $\text{TiO}_2$  покрытий в видимой области спектра. Так, в работе [65]  $\text{TiO}_2$  пленки получали методом вакуумно-дугового осаждения с дополнительной ионно-лучевой обработкой. Катод дуги изготавливали из титана чистотой 99,9%. Подложки изготавливали из стекла и кремния. Ток дуги составлял 75 А. В плазменный поток подавали смесь аргона и кислорода. Ток ионного луча составлял 80, 120 и 160 мА. Пленки  $\text{TiO}_2$  отжигали на атмосфере при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

На рис. 13 приведены рентгенограммы, полученные для пленок, осаждаемых при различных токах ионного луча. Из приведенных рентгенограмм видно, что получаемые пленки имеют аморфную структуру. Однако после отжига пленки имеют поликристаллическую структуру (анатаз). Размер кристаллитов –  $50 \div 80$  нм. Исследования фотокаталитической активности пленок при облучении видимым светом показали что, она уменьшается с уменьшением тока ионного луча. Фотокаталитическая активность пленок, полученных с ионным облучением выше, чем для пленок, полученных без ионного облучения для случая облучения видимым светом.

Кроме вакуумных дуг для получения пленок диоксида титана используют дуги, горящие при атмосферном давлении (плазмотроны) [66] и несамостоятельный дуговой разряд [67].

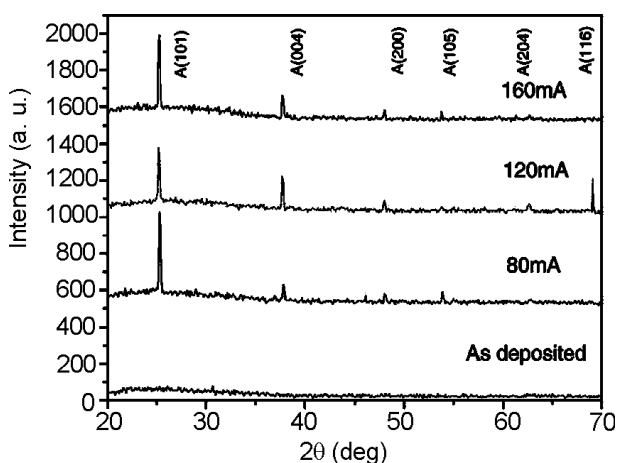


Рис. 13. [71]. Рентгенограммы  $\text{TiO}_2$  пленок (2 мкм) на стеклянной подложке полученных из вакуумной дуги при различных токах луча.

При использовании плазмотронных технологий получения покрытий диоксида титана, следует отдавать предпочтение методам, обеспечивающим минимальную температуру частиц, подаваемых на подложку с помощью плазменного факела [66]. Так, при подаче твердых частиц в плазменную струю, получаемые покрытия не обладают фотокаталитическими свойствами (исследовали разложение окиси азота). В то время как при подаче частиц в плазму в виде жидкой суспензии, покрытия обладали хорошей фотокаталитической активностью. Данное обстоятельство связано с высокой температурой сухого порошка в пламенном факеле, что приводит к переходу значительной доли частиц  $\text{TiO}_2$  из фазы анатаз в рутил. В работе, однако, не определено оптимальное соотношение двух данных фаз, обеспечивающее наилучшие фотокаталитические свойства.

В работе [67] высококачественные пленки диоксида титана (плотность – до  $4,2 \text{ г/см}^3$ , микротвердость – до 12 ГПа, индекс преломления до 2,6) со структурой анатаза получали при электронно-лучевом испарении титана в присутствии кислорода. Испаряемый титан и кислород активировался с помощью диффузного (без катодного пятна) дугового разряда. Мощность используемой электронной пушки составляла  $25 \div 30$  кВт, давление кислорода 0,1 Па. Отличие используемой формы дугового разряда от вакуумной дуги заключается в отсутствии катодного пятна на поверхности катода (титан). Это обстоятельство исключало появление микрокапель в потоке конденсируемого вещества. При этом скорость осаждения покрытий была достаточно высокой и достигала  $40 \div 70$  нм/с. Фотокаталитические свойства полученных пленок не исследовались. Однако низкие значения контактных углов на поверхности пленок для воды позволяют ожидать, что получаемые пленки обладают хорошими фотокаталитическими характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа литературных данных позволяет сделать заключение о том, что наиболее предпочтительным методом получения фотокаталитических пленок диоксида

титана является процесс осаждения потоков плазмы вакуумной дуги в присутствии кислорода. Преимущества метода связаны с тем, что вакуумная дуга генерирует интенсивные плазменные потоки катодного материала с высокой энергией и с высокой степенью ионизации. Данное обстоятельство позволяет получать плотные пленки  $\text{TiO}_2$  с регулируемой (за счет изменения давления кислорода и энергии ионов) структурой и составом. По имеющимся данным получаемые пленки обладают выраженными фотокаталитическими свойствами при воздействии УФ облучения. Наилучшими свойствами обладают пленки, получаемые с помощью плазменных фильтров (систем очистки потоков вакуумно-дуговой плазмы от микрокапель катодного материала) Однако, разработанные к настоящему времени плазменные фильтры отличаются малым коэффициентом использования рабочего материала, громоздкостью и высокой стоимостью. Альтернативой методу получения покрытий с помощью плазменных фильтров может послужить процесс получения покрытий при повышенных (более 1 Па) давлениях рабочего газа. При этом за счет образования на катоде тугоплавких соединений, значительно снижается содержание капель в конденсируемом плазменном потоке. Кроме того, вследствие рассеяния плазменного потока на молекулах газа, следует ожидать повышения скорости осаждения частиц в областях разряда, находящихся вне прямой видимости со стороны рабочей поверхности катода (например, за экранирующей заслонкой). Это позволит получать бескапельные покрытия без применения магнитоэлектрических фильтров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hangfeldt A., Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems//*Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 49-68.
2. Ollis D.F., Al-Ekabi H. (Eds.). *Photocatalytic Purification of Water and Air.* – Amsterdam: Elsevier, 1993. –432 p.
3. Xu M., Huang N., Xiao Z., Lu Z., Photoexcited  $\text{TiO}_2$  nanoparticles through \*OH-radicals induced malignant cells to necrosis//*Supramol. Sci.* – 1998. – Vol. 5. – P. 449-451.
4. Kim B., Kim D., Cho D., Cho S., Bactericidal effect of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria//*Chemosphere.* – 2003. – Vol. 52. – P. 277-281.
5. Kominami H., Kato J.-I., Murakami S., Ishii Y., Kohno M., Yabutani K., Yamamoto T., Kera Y., Inoue M., Inui T., Ohtani B., Solvothermal Syntheses of Semiconductor Photocatalysts of Ultra-high Activities//*Catalysis Today* – 2003. – Vol. 84. – P. 181-189.
6. Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M. Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the  $\text{TiO}_2$  nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation//*J. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 105. – P. 2417- 2425.
7. Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of  $\text{TiO}_2$  on its photocatalytic action//*Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 29. – P. 73-78.
8. Sclafani A., Herrmann J. M., Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions//*J. Phys. Chem.* –1996. – Vol. 100. – P. 13655-13661.
9. Rao M.V., Rajeshwar K., Verneker V.R. Photosynthetic production of  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on semiconducting oxide grains in aqueous solutions// *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84. – P. 1987-1991.
10. Nishimoto S., Ohtani B., Kaijiwara H., Kagiya T. Correlation of the Crystal Structure of Titanium Dioxide Prepared from Titanium Tetra-2-propoxide with the Photocatalytic Activity for Redox Reactions in Aqueous Propan-2-ol and Silver Salt Solutions//*J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1985. – Vol. 81. – P. 61-68.
11. Guillard C., Disdier J., Herrmann J.-M., Lechat C., Chopin T., Malato S., Blanco J. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol//*Catalysis Today.* – 1999. – Vol. 54. – P. 217-228.
12. Heintz O., Robert D., Weber J.V. Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on different  $\text{TiO}_2$  photocatalysts//*J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2000. – Vol. 135. – P. 77-80.
13. Sucheа M., Christoulakis S., Tudose I.V., Vernardou D., Lygeraki M.I., Anastasiadis S.H., Kitsopoulos T., Kiriakidis G. Pure and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{TiO}_2$  amorphous thin films grown by dc magnetron sputtering at room temperature: Surface and photo-induced hydrophilic conversion

- studies//Materials Science and Engineering B. 2007. – Vol. 144. – P. 54-59.
14. Ibanez J.A., Litter M.I., Pizarro R.A.. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on Enterobacter cloacae: Comparative study with other Gram (–) bacteria//J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2003. – Vol. 157. – P. 81-85.
  15. Bekbillet M., Araz C.V., Inactivation of Escherichia coli by photocatalytic oxidation//Chemosphere. – 1996. – Vol. 32. – P. 959-965.
  16. Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L. Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications//Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1036-1040
  17. Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L. Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications//Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1036-1040.
  18. Martinu L., Latrèche M., Hajek W., Sapieha J.E., Argoitia A. Beauchamp W.T., SVC 43rd Annual Technical Conference Proceedings//Society of Vacuum Coaters, Denver. – 2000. – P. 177-180.
  19. Zhao H., Jiang D., Zhang S., Catterall K., John R. Development of a direct photo electrochemical method for rapid determination of chemical oxygen demand//Analytical Chemistry. – 2003. – Vol. 76. – P. 155-160.
  20. Zhao H., Zhang S., John R. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes – Photocatalytic oxidation of glucose//J. Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – P. 12774-12780.
  21. Chih-Ming Wang, Shih-Yuan Lin, Ying-Chung Chen Electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by chemical solution deposition method//Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69. – P. 451-455.
  22. Hu Tao, Chu Cheng-lin, Yin Li-hong, Pu Yaopu, Dong Yin-sheng, Guo Chao, Sheng Xiao-bo, Chung Jonatan-Cy, Chu Paul-K In vitro biocompatibility of titanium-nickel alloy with titanium oxide film by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation//Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. – 2007. – Vol. 17. – P. 553-557.
  23. Yeung K.W., Poon R.W., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Ciuu P.K., Lu W.W., Chan D., Ciiung K.M.C.//Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation//J. Biomed Mater Res. – 2005. – Vol. A72 (3). – P. 238-245.
  24. Siiaualovskaya S.A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of nitinol as an implant material//J. Biomed Mater. and Eng. – 2002. – Vol. 12 (1). – P. 69-109.
  25. Shevchenko N., Pham M.T., Maitz M.F. Studies of surface modified NiTi alloy//J. App Surf. Sci. – 2004. Vol. 235 (1/2). – P. 126-131.
  26. Chu P.K. Bioactivity of plasma implanted biomaterials//J. Nuclear Instruments and Methods in Phys Res. – 2006. – Vol. 8242 (112). – P. 1-7.
  27. Liu J.X. Yang D.Z., Siii F., Cai Y.J. Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility//J. Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 429 (1/2). – P. 225-230.
  28. Firstov G., Vitchev R., Kijmar H., Blanpain B., Humreeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy//J. Biomaterials.– 2002. – Vol. 23 (24). – P. 4863-4871.
  29. Cheng F.T., Siii P., Man I.C. Nature of oxide layer formed on NiTi by anodic oxidation in methanol//J. Mater. Lett. – 2005. – Vol. 59(12). – P. 1516-1520.
  30. Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 510. – P. 107-114.
  31. Mathur S., Sivakov V., Shen H., Barth S., Cavellius C., Nilsson A., Kuhn P. Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 502. – P. 88-93.
  32. Minabe T., Tryk D., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. TiO<sub>2</sub>-mediated photo-degradation of liquid and solid organic compounds//Photochem. Photobiol., A Chem. – 2000. – Vol. 137. – P. 53-62.
  33. Sankapal B.R., Lux-Steiner M.Ch., Ennaoui A. Synthesis and characterization of anatase-TiO<sub>2</sub> thin films//Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 239 – P. 165-170.
  34. Da-Yung Wang, Hsiao-Cheng Lin, Chung-Chih Yen Influence of metal plasma ion implantation on photo-sensitivity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 1047-1052.
  35. Lei Miaoa, Sakae Tanemuraa, Yoichi Kondob, Misao Iwatab, Shoichi Tohc, Kenji Kaneko Microstructure and bactericidal ability of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by rf helicon magnetron sputtering//Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 238. – P. 125-131.

36. Miaoa L., Jinb P., Kanekoc K., Teraid A., Nabatova-Gabaind N., Tanemuraa S. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering//Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 212-213. – P. 255-263.
37. Dwight R. Acosta, Arturo Martl'rnez, Carlos R. Magana, Jesurs M. Ortega Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 490. – P. 112-117.
38. Zheng S.K., Wang T.M., Xiang G., Wang C. Photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films prepared by dc magnetron sputtering method//Vacuum. – 2001. – Vol. 62. – P. 361-366.
39. Wang T.M., Zheng S.K., Hao W.C., Wang C. Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> films prepared by r.f. magnetron sputtering method//Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 155. – P. 141-145.
40. Eufinger K., Janssen E., Poelman H., Poelman D., De Gryse R., Marin G.B. The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by d.c. magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 425-429.
41. Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film//Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 218. – P. 97-105.
42. Lei Miao, Sakae Tanemura, Hiroshige Watanabe, Yukimasa Mori, Kenji Kaneko, Shoichi Toh The improvement of optical reactivity for TiO<sub>2</sub> thin films by N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasma surface-treatment//J. Crystal Growth. – 2004. – Vol. 200. – P. 61-69.
43. Martin P., Monzyk B., Burckle E., Busch J., Gilbert R., Dasse K. Progress towards development of a photolytic artificial lung//Materials Science and Engineering B.–2005.–Vol. 119.–P. 246-251.
44. Kment S., Kluson P., Bartkova H. Krysa J., Churpita O., Cada M., Virostko P., Kohout M., Hubicka Z. Advanced methods for titanium (IV) oxide thin functional coatings//Surface & Coatings Technology.–2008.–Vol. 202.–P. 2379-2383.
45. Thorwarth G., Mandl S., Rauschenbach B. Plasma immersion ion implantation using titanium and oxygen ions//Surface and Coating Technology. – 2000. – Vol. 128-129. – P. 116-120.
46. Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition//Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 394. – P. 1-15.
47. Taya B.K., Zhao Z.W., Chua D.H.C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique//Materials Science and Engineering. – 2006. – Vol. R 52. – P. 1-48.
48. Bendavid A., Martin P.J., Takikawa H. Deposition and modification of titanium dioxide films by filtered arc deposition//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 360. – P. 241-249.
49. Lobel P., Huppertz M., Mergel D., Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 251. – P. 72-79.
50. Martin N., Rousselot C., Rondot D., Palmino F., Mercier R. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment//Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 300. – P. 113-121.
51. Okimura K., Maeda N., Shibata A. Characteristics of rutile TiO<sub>2</sub> films prepared by r.f. magnetron sputtering at a low temperature//Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 281-282. – P. 427-430.
52. Bendavid A., Martin P., Netterfield R., Kinder T. The properties of TiN films deposited by filtered arc evaporation//Surf. Coat. Technol. – 1994. – Vol. 70. – P. 97-106.
53. Leng Y.X., Huang N., Yang P., Chen J.Y.Chu., Sun H., Wang J., Wan G.J., Leng Y., P.K. Influence of oxygen pressure on the properties and biocompatibility of titanium oxide fabricated by metal plasma ion implantation and deposition//Thin Solid Films.–2002. – Vol. 420-421. – P. 408-413.
54. Leng Y., Huang N., Yang P., Chena J.Y., Sun H., Wang J., Wana G.J., Tiana X.B., Fu R. K.Y., Wang L.P., Chu P. K. Structure and properties of biomedical TiO<sub>2</sub> films synthesized by dual plasma deposition//Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 156. – P. 295-300.
55. Tsyganov I., Maitz M.F., Wiesera E., Prokert F., Richter E., Rogozin A. Structure and properties of titanium oxide layers prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 591-596.
56. Tsyganov I., Maitz M.F., Wieser E., Richter E., Reuther H. Correlation between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings//Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1041-1044.
57. Хороших В.М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления//Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 184-199.
58. Хороших В.М. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги//Физическая

- инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 200-213.
59. Harris J., Doyle E.D., Wonga Y., Munraoe P.R., Cairney J.M., Long J.M. Reducing the macro-particle content of cathodic arc evaporated TiN coatings//Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 183. – P. 283-294.
60. Kleiman A., Mórquez A., Lamas D.G. Anatase TiO<sub>2</sub> films obtained by cathodic arc deposition//Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 86-91.
61. Marquez A., Blanco G., Fernandez de Rapp M.E., Lamas D.G., Tarulla R. Properties of cupric oxide coatings prepared by cathodic arc deposition//Surf. Coat. Techn. – 2004. – Vol. 187. – P. 154 – 160.
62. Lepone A., Kelly H., Marrquez A. Role of metallic neutrals and gaseous molecular ions in a copper cathodic arc operated with oxygen gas//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 3174-3181.
63. Grondona D., Marquez A., Minotti F., Kelly H., Differences in the metallic plasma-neutral gas structure in a vacuum arc operated with nitrogen and argon//J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 3077-3083.
64. Lцbl P., Huppertz M. Mergel D. Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 251 – P. 72-79.
65. Cheng X., Hu S., Zeng P., Kuang T., Xie G., Gao F. Structure and properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by ion beam assisted deposition//Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 5552-5555.
66. Toma F., Bertrand G., Chwa S., Meunier C., Klein D., Coddet C. Comparative study on the photocatalytic decomposition of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> coatings prepared by conventional plasma spraying and suspension plasma spraying//Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5855-5862.
67. Modesa T., Scheffela B., Metznera Chr., Zy-witzkia O., Reinholdb T, E. Structure and properties of titanium oxide layers deposited by reactive plasma activated electron beam evaporation//Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 306-309.

© В.М. Хороших, В.А. Белоус, 2009.