

На правах рукописи



БОГДАНОВ Евгений Анатольевич

**ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Специальность: 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук

Толочко Олег Викторович, профессор кафедры технологии и исследования материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Смирнов Владимир Михайлович**, профессор кафедры химии твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, доцент **Фармаковский Борис Владимирович**, ученый секретарь ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «23» ноября 2017г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан " " _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
кандидат технических наук



Климова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ускорителем современного научно-технического прогресса обоснованно принято считать приборостроение, биохимическую промышленность, медицину, оптику, микроэлектронику, вычислительную технику и всю индустрию информатики. Они оказывают решающее влияние на эффективность технологических систем, средств труда, производительность во всех отраслях. Развитие вышеперечисленных катализаторов научно-технического прогресса, в свою очередь, в значительной степени определяется созданием и эффективным применением новых материалов и способов модификации поверхности. Это направление исследований в настоящее время является приоритетным согласно Указу Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 года «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», поскольку может позволить получить научные и научно-технические результаты, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг.

Тонкопленочные оксидные покрытия на основе переходных металлов IV, V групп широко используются в производстве микроэлектронных и оптических компонент, защитных и биологически совместимых покрытий. На основе оксидных покрытий титана, тантала, кремния, алюминия разработаны многослойные диэлектрические зеркала с высоким коэффициентом отражения ($> 99,99\%$) и устойчивостью к лазерному излучению. Покрытия на основе оксидов титана и тантала являются основой биосовместимых покрытий при эндопротезировании; покрытия на основе диоксида кремния, начиная с 90-х годов, используются для сорбции высокомолекулярных соединений различного происхождения в биохимической промышленности.

Развитие новой техники и новых технологий определяет новые повышенные требования к используемым материалам и изделиям. Например, в настоящее время высококачественные лазерные зеркала с общими потерями на зеркале ≤ 300 мд и оптической чистотой поверхности I-II класса (ГОСТ 11141-84) получают методами вакуумного напыления оксидов на подложки ситалла (ОСТ 3-104-77) или кварцевого стекла (ГОСТ 15130-86). Для создания отвечающих этим требованиям многослойных покрытий требуется многостадийная и трудоемкая работа, связанная с подготовкой поверхности, равномерностью процесса напыления, контролем качества покрытий на каждом последующем слое и т.д. Тем не менее, даже выполнение этих технологических операций не гарантирует повышение оптических свойств и устойчивость покрытий к лазерному излучению, а также стабильность процесса их получения.

В связи с этим разработка новых материалов и эффективных методов модификации поверхности тонкопленочными оксидными покрытиями, обеспечивающими повышение функциональных свойств без потери качества изделий, а также поиск новых областей их применения, являются актуальной задачей современного материаловедения.

Целью работы является отработка технологий получения оксидных тонких пленок различного функционального назначения, исследование их свойств и определение эффективности применения.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Выбор методов синтеза оксидных покрытий для придания функциональных свойств подложкам со сложной геометрией и разным химическим составом на основе обзора современного состояния вопроса получения однородных тонких пленок.

2. Экспериментальное апробирование различных методов получения тонких пленок, исследование закономерности фазообразования оксидов титана в процессе термической обработки металлической пленки в атмосфере кислорода на подложках Si/SiO₂ в зависимости от условий и метода осаждения тонкой пленки Ti в вакууме.

3. Разработка технологии получения многослойных и многокомпонентных металлических и оксидных тонких пленок, исследование их структуры и физико-химических свойств.

4. Исследование возможности применения разработанной технологии для создания металлических и оксидных тонких пленок на подложках с разной геометрией и разным химическим составом, включая полимерные.

5. Разработка технологии по созданию покрытий оксидов переходных металлов на поверхности магнитных порошков. Исследование структурных, физико-химических и магнитных свойств модифицированного порошка.

6. Получение многослойных оксидных покрытий на основе (Ta₂O₅, TiO₂, TiZrO)/SiO₂, изучение влияния технологических особенностей процесса синтеза в широком диапазоне варьирования экспериментальных параметров.

7. Разработка высокопроизводительной технологии ионно-лучевого напыления для получения многослойных оксидных покрытий с коэффициентом отражения >99,999 % за счет использования дополнительного источника травления подложки на каждом последующем слое.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено влияние технологических параметров ионно-лучевого напыления (давление инертного и реакционного газа в вакуумной камере, энергия ионного пучка, ионный ток) на скорость напыления, структуру и оптические свойства пленок на основе титана, тантала и циркония. Определены параметры процесса, позволяющие получать оксидные пленки заданной стехиометрии с контролируруемыми оптическими свойствами.

2. Показана возможность получения тонких пленок Ti-Zr-O для многослойных зеркал путем поочередного распыления металлических мишеней Ti, Zr в атмосфере O₂. Получены многослойные отражающие покрытия на основе SiO₂/TiZrO/SiO₂ с увеличенной устойчивостью к лазерному излучению до 2 ГВт/см² в импульсе.

3. Получены покрытия на основе переходных металлов V группы на поверхности магнитного порошка. Исследованы структурные, химические и магнитные свойства модифицированного порошка. Показана высокая эффективность полученного материала для избирательной сорбции высокомолекулярных соединений.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

Определены технологические параметры метода ионно-лучевого напыления, позволяющие получать многослойные отражающие покрытия для диэлектрических зеркал с коэффициентом отражения не менее 99,9995 %.

Разработана технология химического синтеза на поверхности магнитных наночастиц функциональных покрытий оксидов металлов (V), превосходящих диоксид кремния в избирательной сорбции нуклеиновых кислот.

Модернизирована установка ионно-лучевого напыления, позволяющая получать проводящие и диэлектрические покрытия с контролируемой толщиной и шероховатостью. Результаты использованы при производстве технологического оборудования в ОКБМ-ТО (г. Калининград).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты разработки технологий получения многослойных и многокомпонентных оксидных тонких пленок в вакууме с повышенными функциональными свойствами различного назначения.

2. Результаты изучения влияния технологических параметров ионно-лучевого напыления, влияющих на закономерности роста и изменение свойств многослойных тонких пленок оксидов металлов.

3. Технология получения покрытий оксидов металлов на магнитном порошке; возможность использования порошка, модифицированного оксидами переходных металлов V группы, для более эффективного выделения нуклеиновых кислот.

Апробация работы. Основные результаты работ докладывались на российских и международных конференциях: международной конференции III Евразийского конгресса по медицинской физике и инженерии «Медицинская физика – 2010» (Москва, 2010); международной конференции EMRS Fall Meeting 2010 (Варшава, Польша, 2010); международной конференции V Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2011 (Гданьск, Польша, 2011); международной конференции 2012 MRS Fall Meeting and Exhibit (Бостон, США, 2012); региональной конференции «Дни науки – 2013», БФУ им. И. Канта (Калининград, 2013).

Публикации. Основные положения работ опубликованы самостоятельно и в соавторстве; по теме диссертации опубликованы 8 печатных работ, 5 из которых – в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Получены 5 патентов РФ, из них 2 – изобретения, 3 – полезные модели.

Личный вклад автора состоит в постановке задач диссертации; исследовании закономерностей влияния особенностей технологических процессов роста тонких

пленок на их свойства; выполнении всех расчётно-экспериментальных исследований; модернизации технологического оборудования; изучении закономерностей, влияющих на изменение свойств; анализе и изложении результатов исследований; подготовке материала к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 176 машинописных листов, включая 90 рисунков, 15 таблиц, 197 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая ценность, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе на основании литературных данных проведен анализ текущего состояния областей применения оксидных тонких пленок. Рассмотрены методы их получения: вакуумные и безвакуумные. Проанализированы технологические особенности методов, влияющие на свойства и структуру тонких пленок. Рассмотрены многослойные оксидные покрытия в качестве распределенных брэгговских отражателей.

В главе рассмотрены в качестве тонкопленочных четвертьволновых слоев такие материалы, как галогениды (Na_3AlF_6 , MgF_2 , ThF_4), сульфиды и селениды (ZnS , Sb_2S_3 и др.), оксиды кремния, алюминия, магния, циркония, селена, титана, полупроводниковые материалы (Te , Ge , Si). Каждый из перечисленных материалов обладает характерными недостатками, среди которых – слабая устойчивость к мощному лазерному воздействию, неоднородный показатель преломления, температурная нестабильность, неоднородная толщина, высокий коэффициент поглощения и т.д. В силу большой разницы коэффициентов преломления, простоты получения, возможности использования на разных длинах волн наиболее популярными в последнее время являются материалы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ для многослойных отражающих структур. Однако данные зеркала недостаточно устойчивы к мощному лазерному излучению, поэтому во многих случаях целесообразно применять пленки ZrO_2 , имеющие большую пороговую мощность, но обладающие меньшей разностью коэффициентов преломления. Как следствие, для достижения высокого показателя коэффициента отражения требуется больше слоев, что может вызвать внутреннее напряжение в системе и спровоцировать ее нестабильность. Путем последовательного напыления нанослоев (от 0,1 до 10 нм) каждого из оксидов можно достичь объединения полезных свойств каждого из материалов.

На основании проведенного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание используемых в работе материалов и методов для роста тонких пленок, в том числе на магнитных частицах. Материалы и

метод получения магнитных частиц. Рассмотрено исследовательское и технологическое оборудование, а также методики исследования.

Для получения наночастиц на основе железа методом аэрозольного синтеза в качестве исходного металлосодержащего вещества использовались пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и установка аэрозольного синтеза с вертикальным реактором. Синтезированы тонкие пленки на основе переходных металлов (V) на поверхности магнитных частиц. Магнитные частицы предварительно покрывали оксидом кремния золь-гель синтезом для улучшения адгезии.

Методы исследования структуры, химического и фазового состава тонких оксидных пленок, используемые в диссертации, : сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), комбинационное рассеяние света (КРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), резерфордское обратное рассеяние (РОР), Ожэ-электронная спектроскопия со встроенным ионным профилированием, спектрофотометрия, эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Исследование влияния прекурсоров на магнитные свойства частиц проверяли с помощью магнитных измерений. Оптические свойства многослойных отражающих покрытий проверяли на установке для измерения потерь зеркал. Функциональные свойства тонких оксидных пленок на поверхности магнитных частиц определяли путем полимеразной цепной реакции в реальном времени, спектрофотометрии, флуориметрии и электрофореза.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований закономерностей изменения структуры и свойств металлических покрытий, полученных при варьировании технологических параметров вакуумного роста и режимов термической обработки тонких металлических пленок Ti.

На первом этапе работы рассматривали тонкие пленки Ti, сформированные методами импульсно-лазерного осаждения, магнетронного распыления и ионно-лучевого напыления, до и после термической обработки при одних и тех же условиях.

С целью получения оптически прозрачной пленки диоксида титана (TiO_2) проводили отжиг пленки Ti в атмосфере кислорода при $t = 650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. Изучали скорость роста, структуры и толщины тонких пленок Ti, полученных методом импульсного лазерного осаждения на разных гармониках лазера.

В результате эксперимента установлено, что среди четырех гармоник лазера Nd:Yag, используемого в процессе импульсно-лазерной абляции, 3-я гармоника с длиной волны 355 нм является максимально эффективной в части скорости испарения титана из мишени. Также было показано, что кристалличность и шероховатость образцов тонкой пленки Ti после отжига при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере не зависят от длины волны лазера. Шероховатость пленки Ti после термической обработки зависит от толщины и от метода вакуумного роста в диапазоне толщин образцов $0,5 \cdot 10^{17}$ - $6 \cdot 10^{17}$ атомов/см² (~ 10-40 нм).

Анализ отожженных титановых тонких пленок методом КРС свидетельствует о том, что формирование диоксида титана после термической обработки зависит от базового давления в вакуумной камере. При увеличении давления наблюдается рост кристалличности после термической обработки. Также при увеличении остаточного давления в вакуумной камере уменьшаются размеры зерен пленки TiO_2 после отжига (метод ионного напыления).

По результатам исследования структуры тонкой пленки Ti после термической обработки $650\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода, сформированной методом магнетронного распыления, получен результат, свидетельствующий о формировании тонкой пленки TiO_2 с кристаллической структурой рутила.

Тонкая пленка Ti после термической обработки $650\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода, сформированная методом импульсно-лазерного осаждения, имеет кристаллическую структуру, близкую к структуре анатаза, однако тонкая пленка Ti после термической обработки $650\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода, сформированная методом ионно-лучевого напыления, имеет признаки наличия в кристаллической структуре фаз рутила и анатаза.

Таким образом, поскольку при получении оксидной тонкой пленки с максимальным коэффициентом пропускания путем термического окисления образуется зеренная кристаллическая структура, влияющая на увеличение оптических потерь вследствие повышения шероховатости, то получение оксидных пленок путем отжига в кислородсодержащей атмосфере нежелательно при создании многослойных зеркал с высокими оптическими свойствами.

По результатам анализа методов роста тонких металлических пленок в вакууме и получения оксидов на их основе путем термической обработки можно заключить, что для этих целей может быть использован метод реактивного ионно-лучевого напыления с ассистирующим источником травления, поскольку для повышения оптических свойств многослойных диэлектрических зеркал важна сплошность и максимальная гладкость поверхности каждого слоя структуры.

В четвертой главе рассматривается технологическое оборудование метода ионно-лучевого напыления, закономерности процесса получения тонких металлических пленок и оксидов на их основе с контролируемыми свойствами. На примере процесса роста тонких пленок оксидов титана, тантала и циркония рассмотрены основные параметры метода ионно-лучевого напыления, такие, как давление остаточной атмосферы в вакуумной камере, ее влияние на скорость роста покрытий, влияние тока ионного пучка и его плотности на скорость роста тонких пленок, энергии атомов рабочего газа Ar . Рассмотрены различные технологические параметры ионных источников как для испарения материала мишени, так и для подготовки поверхности подложек, которые необходимы для получения многослойных отражающих систем с выверенной внутренней и поверхностной структурой и минимальным значением шероховатости. Показаны возможности получения многослойных покрытий с высоким коэффициентом отражения.

Для выполнения экспериментов первого этапа исследования была проведена модернизация установки ионно-лучевого напыления для получения тонких пленок с контролируемой толщиной. Добавлены система нейтрализации ионов для распыления непроводящих материалов (рис. 1(а)), дополнительный источник ионов для предварительного травления подложек, а также модернизирована система оптического контроля толщины осаждаемых слоев, которая обеспечивает в автоматическом режиме точность фиксации экстремальных значений сигнала пропускания в процессе осаждения не ниже 0,1 %, что составляет 0,16 нм оптической толщины слоев при осаждении многослойных отражающих покрытий, в том числе для ультрафиолетового диапазона спектра (рис. 1(б)).

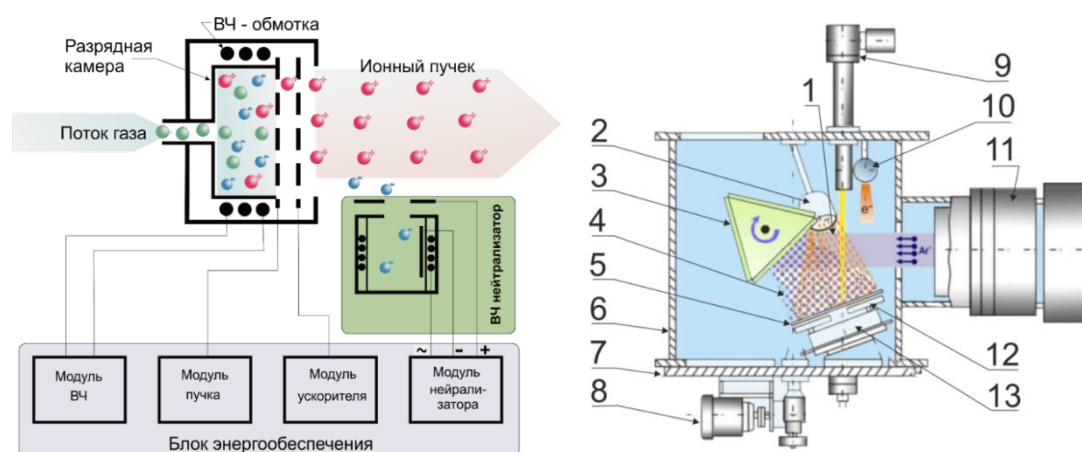


Рис. 1. Схема реализации источника ионов и ВЧ нейтрализатора и конструктивная схема установки ионно-лучевого напыления: 1 – пучок ионов СС-105; 2 – источник ионов СС-105; 3 – держатель мишеней; 4 – поток распыленных атомов; 5 – заслонка; 6 – камера; 7 – крышка; 8 – привод карусели; 9 – фотометр; 10 – нейтрализатор RFN; 11 – источник ионов 12RF-RPG; 12 – подложкодержатель; 13 – карусель

На модернизированной установке экспериментально получены зависимости по влиянию энергии ионного пучка, ионного тока и давления аргона в вакуумной камере на скорость роста тонкопленочных покрытий.

Показано, что скорость роста покрытий увеличивается при увеличении энергии ионного пучка и ионного тока, а также при уменьшении давления буферного газа в вакуумной камере. Определены интервалы параметров, обеспечивающие наиболее стабильную скорость роста пленок. В диапазоне давления $1,9(\pm 1) \cdot 10^{-2}$ Па в вакуумной камере скорость напыления носит линейный характер.

После получения покрытий контролировали отсутствие атомов в металлическом состоянии, стехиометрию тонкопленочных слоев, качество поверхности и границы раздела пленка/подложка. В результате, достигнуто осаждение пленок Ta_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 с равномерностью показателя преломления лучшей, чем $\pm 0,1$ %, при диаметре пятна 250 мм. Анализ пленок Ta_2O_5 и TiO_2 показал, что оценочные значения критического

оптического параметра – показателя преломления – удовлетворяют требованиям, предъявляемым к этим материалам.

Для получения многослойных отражающих покрытий, устойчивых к лазерному излучению, с высоким коэффициентом отражения, дополнительно проведены исследования, направленные на получение покрытия TiO_2 легированного Zr. Процесс проводили в кислородсодержащей атмосфере, распыление мишени Ti и мишени Zr проводили поочередно в течение 5 с с использованием дополнительного источника СС-105, работающего при энергии 150 эВ в течение 3 с. Исследован процесс роста структур TiZrO и SiO_2 для дальнейшего получения многослойных покрытий на основе $\text{SiO}_2/\text{Ti-ZrO}/\text{SiO}_2$.

На втором этапе исследования разработаны основы технологии осаждения многослойных зеркальных покрытий в производстве лазерных гироскопов методом ионно-лучевого напыления. Получены многослойные оксидные покрытия на основе TiO_2 , Ta_2O_5 и $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$ для брэгговских отражателей (рис. 2).

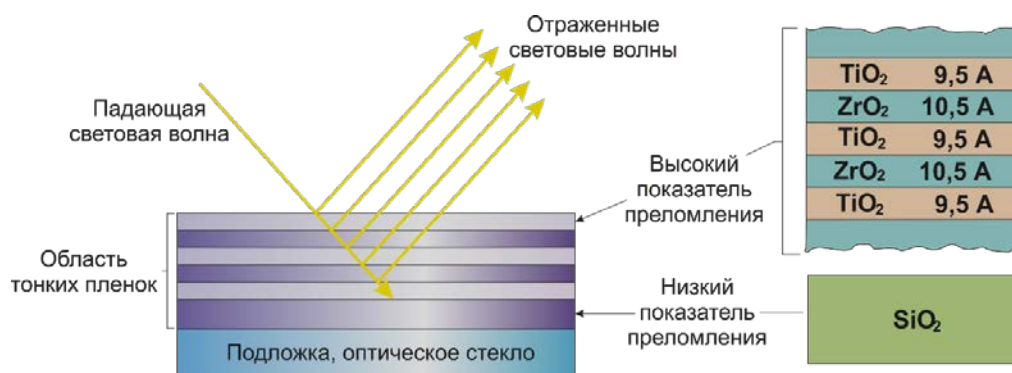


Рис. 2. Основной принцип и схема получения многослойногоотражающего покрытия

По результатам проведенных экспериментов эмпирически определены параметры, обуславливающие максимальный ресурс непрерывной работы источника и необходимые величины скорости осаждения при реактивном (с напуском кислорода) процессе осаждения, а также параметры получения многослойных отражающих покрытий, при которых коэффициент отражения является максимальным.

Для увеличения коэффициента отражения разработана методика подготовки поверхности подложек для нанесения многослойных покрытий с применением дополнительного источника ионов, используемого для предварительного травления с целью снижения шероховатости. Изучено влияние экспериментальных параметров предварительного травления подложки на шероховатость однослойных оксидных покрытий после напыления. Оптимизировано соотношение энергии ионов Ar^+ и времени травления. Показано, что после нанесения многослойных оксидных покрытий в 26 слоев шероховатость может не превышать десятых долей нанометра.

После синтеза 26-слойных покрытий с использованием оптического спектрофотометра исследованы свойства пропускания и отражения структур на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\dots\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiZrO}/\dots\text{SiO}_2/\text{TiZrO}$, $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\dots\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ для оценки возможности применения этих материалов в качестве зеркал брэгговских отражателей, применяемых в лазерных гироскопах. Получены коэффициенты пропускания в зависимости от длины волны многослойных зеркал $\text{SiO}_2/\text{TiZrO}/\dots\text{SiO}_2/\text{TiZrO}$, $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\dots\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\dots\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (рис. 3).

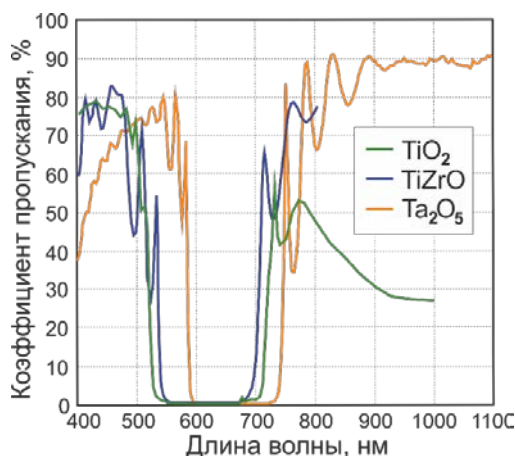


Рис. 3. Спектры пропускания 26-слойных зеркал

Методом Оже-спектроскопии в сочетании с ионным профилированием проведено ионное травление многослойной тонкопленочной структуры $\text{SiO}_2/\text{TiZrO}/\dots\text{SiO}_2/\text{TiZrO}$, результаты которого представлены на рис. 4.

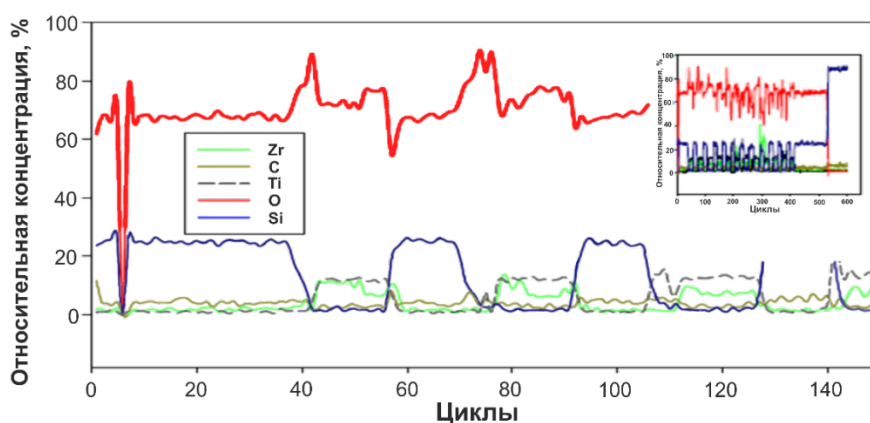


Рис. 4. Ионное травление многослойной тонкопленочной структуры $\text{SiO}_2/\text{TiZrO}/\dots\text{SiO}_2/\text{TiZrO}$

Суммарные оптические потери одного зеркала достигли 5 мд. Средний стабильный уровень лазерной стойкости зеркал на основе $(\text{TiZr})\text{O}_2$ и SiO_2 на длине волны 1064 нм для длительности импульса 10 нс более, чем в полтора раза превышает значение этого

параметра для 26-слойных зеркал на основе $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. В целом показано, что полученное покрытие $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_2$ для в многослойных зеркал обладает улучшенными оптическими свойствами и увеличенной устойчивостью к лазерному излучению. Уменьшена величина коэффициента обратного рассеяния многослойных зеркальных покрытий до 0,001% с устойчивостью к лазерному излучению до 2 ГВт/см^2 , что является лучшим результатом в России.

В пятой главе рассмотрен синтез и исследование материалов Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 на магнитных наночастицах с последующим выделением нуклеиновых кислот в сравнении с существующим аналогом на основе SiO_2 . В настоящее время выделение ДНК проводится с использованием сорбентов. Одним из наиболее распространенных вариантов в клинических и научных исследованиях, используемых в настоящее время в России, является сорбент – коммерческий продукт производства фирмы «Syntol» ($\text{SiO}_2(\text{S})$), который представляет собой агломерированные наночастицы магнетита, покрытого слоем аморфного оксида кремния.

С учетом разработанного подхода и невозможности получения равномерных тонких пленок методом ионно-лучевого напыления на всей поверхности магнитных частиц был выбран метод золь-гель синтеза.

На первом этапе методом газофазного синтеза получены наночастицы на основе железа. Частицы имеют форму, близкую к сферической; структура наночастиц представляет собой металлический сердечник в оболочке из магнетита (Fe_3O_4) толщиной до 2 нм. Проведено изучение магнитных свойств (максимальной намагниченности и коэрцитивной силы) в зависимости от размеров. Максимальное значение намагниченности – до $215 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ – имеют частицы среднего размера $>75 \text{ нм}$, что практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК железа ($\sim 225 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). При уменьшении размеров частиц индукция насыщения уменьшается, однако уменьшение хорошо соответствует значениям индукции, рассчитанным из предположения, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и магнетита ($\sim 90 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

Для исследований выбраны наночастицы на основе железа среднего размера 12-15 нм. Размер выбран исходя из предположения, что частицы меньшего размера будут показывать максимальную активность из-за высокой площади поверхности и что такие частицы имеют относительно высокие магнитные свойства.

Далее на полученные ферромагнитные частицы было нанесено покрытие диоксида кремния. Полученные частицы с покрытием оксида кремния использовали для нанесения тонких пленок оксидов пятивалентных металлов методом золь-гель синтеза. Полученные магнитные частицы с функциональными покрытиями исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование наночастиц методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало отсутствие в составе пленок дополнительных примесей; чистота полученных

структур ~99,9%. Микрофотографии и результаты исследования магнитных свойств исходных наночастиц и наночастиц с покрытием представлены на рис. 5-6 и в табл. 1.

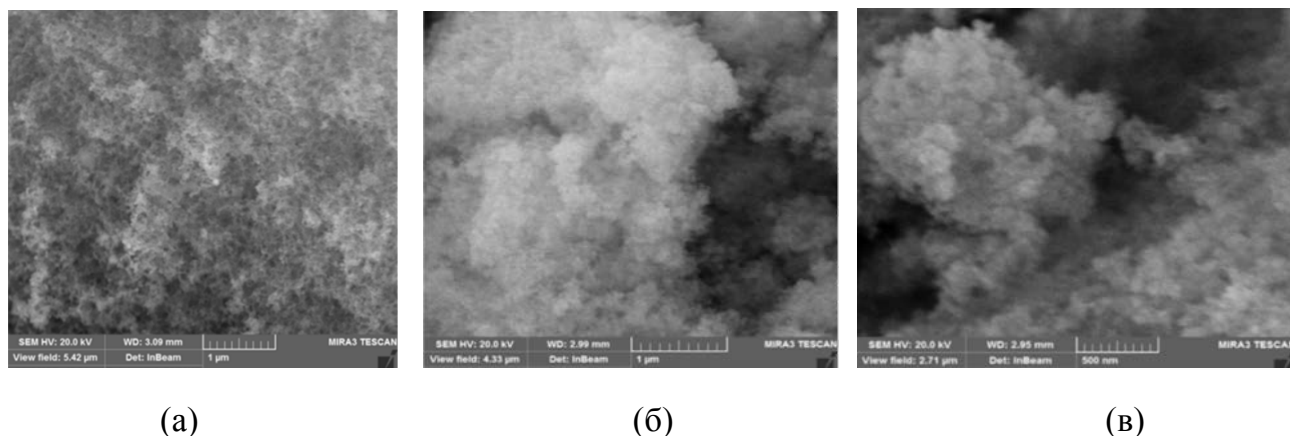


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц после синтеза (а); покрытых пентоксидом ниобия (б) и тантала (в)

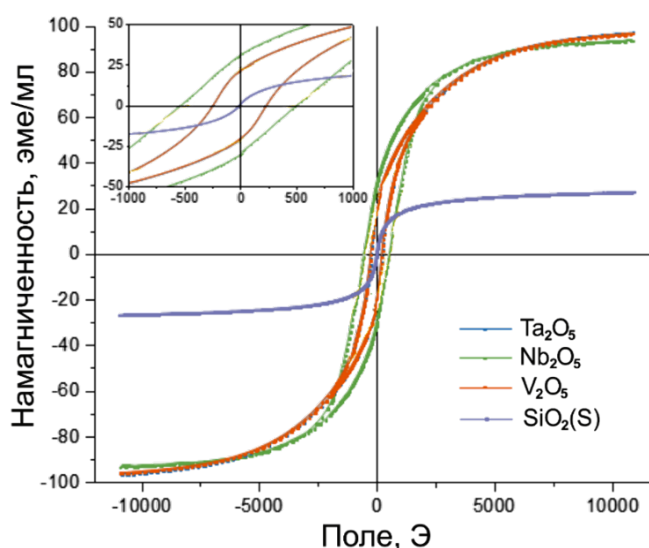


Рис. 6. Петли гистерезиса порошка магнитных наночастиц с покрытиями при комнатной температуре

Таблица 1 - Численные значения коэрцитивной силы и намагниченности в зависимости от типа тонкой пленки

Образец тонкой пленки на поверхности магнитной частицы	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность, эме/г
SiO ₂ (S)	2,6	27
SiO ₂ /Ta ₂ O ₅ (золь-гель)	237,7	96

$\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ (золь-гель)	238,6	97
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (золь-гель)	499,9	92

По результатам исследований можно сделать вывод, что нанесенные покрытия тонких пленок оксидов металлов (V) практически не вносят вклад в магнитные свойства нанопорошка оксида железа, полученного газозольным методом.

Далее было проведено выделение ДНК с последующей качественной и количественной характеристикой методом ПЦР в реальном времени. Полученные амплификационные кривые ПЦР в реальном времени показаны на рис. 7. Амплификационные кривые, полученные после проведения ПЦР в реальном времени для ДНК, выделенной с помощью пентаоксидов металлов, представлены более плотным пучком, чем кривые диоксида кремния. Это свидетельствует, что выделение ДНК с помощью пентаоксидов металлов более стабильно.

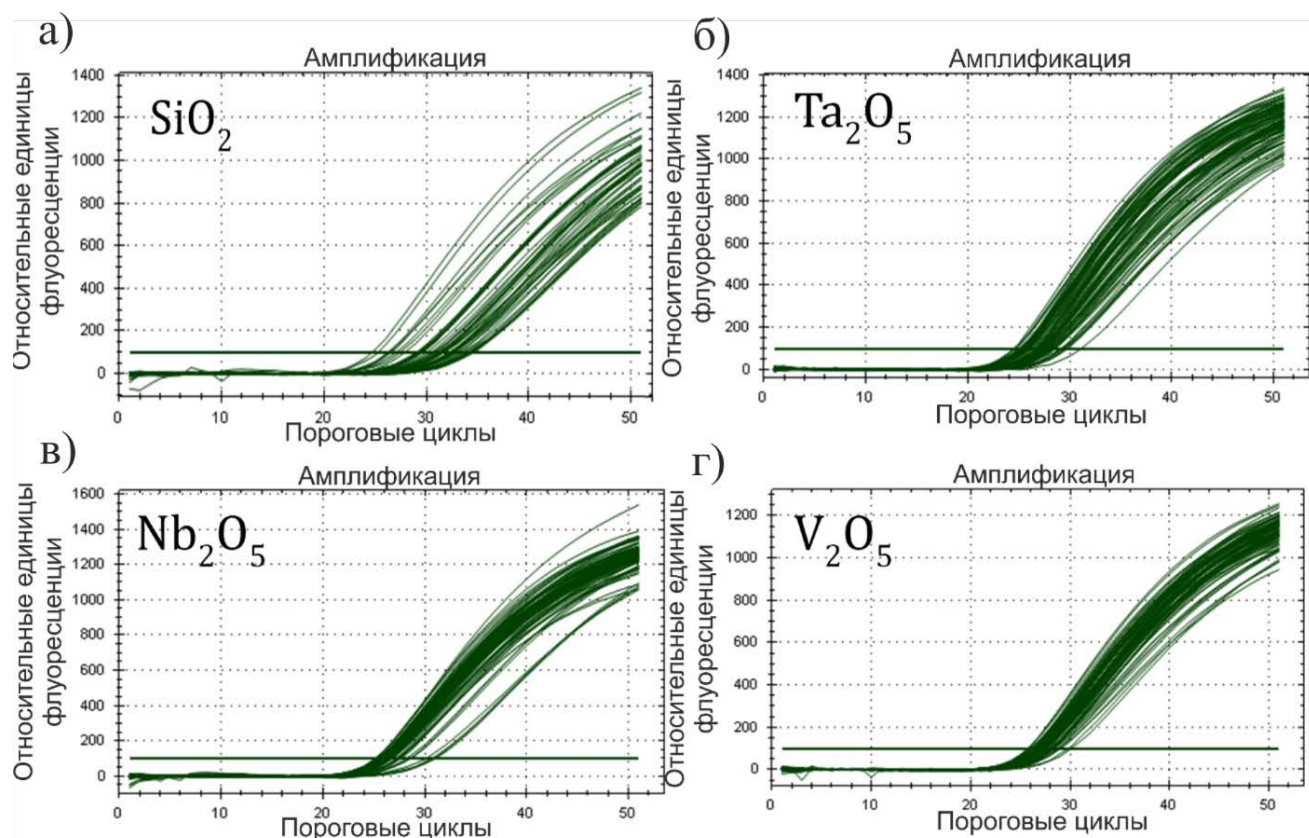


Рис. 7. Амплификационные кривые, полученные после проведения ПЦР в реальном времени для ДНК, выделенной при помощи стандартного протокола с использованием следующих сорбционных материалов: а – диоксида кремния (SiO_2); б – пентаоксида тантала (Ta_2O_5); в – пентаоксида ниобия (Nb_2O_5); г – пентаоксида ванадия (V_2O_5)

На рис. 8 видно, что наибольшими сорбционными свойствами обладают магнитные частицы с пентаоксидом ниобия в качестве сорбента, за ним следует пентаоксид

тантала, затем – пентаоксид ванадия и диоксид кремния, причем магнитные частицы коммерческого производства фирмы «Syntol» и диоксид кремния, полученный в данной работе, не имеют достоверных отличий.

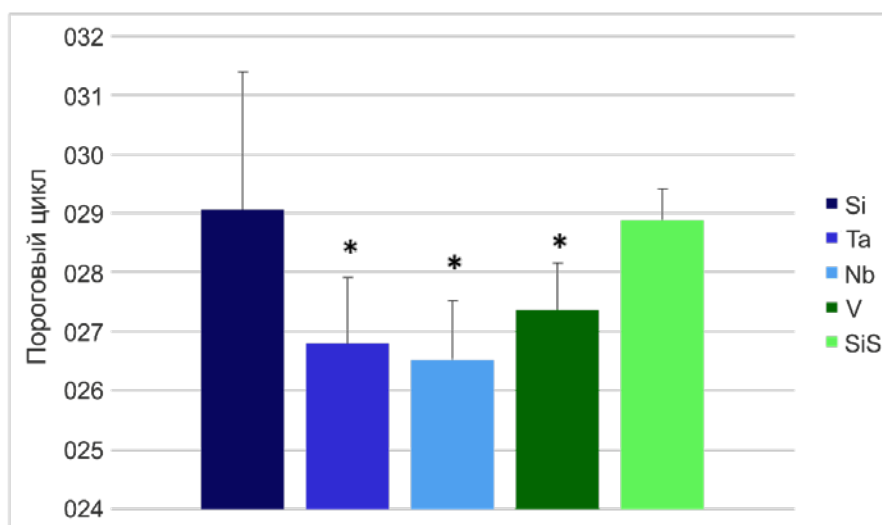


Рис. 8. Гистограмма статистики пороговых циклов при проведении ПЦР в реальном времени для ДНК, выделенной при помощи стандартного протокола с использованием следующих сорбционных материалов: Si – диоксида кремния; Ta – пентаоксида тантала; Nb – пентаоксида ниобия; V – пентаоксида ванадия, SiS – диоксида кремния фирмы «Syntol»; *– $p \leq 0,001$ относительно SiO_2

Методом спектрофотометрии исследована чистота ДНК, выделенной с помощью магнитных частиц с функциональными покрытиями. Измерения проводили с образцами выделенной ДНК (по 23 шт. для каждого материала). Для достоверности данных использовали образцы выделения с отрицательным контролем, который не показал наличие ДНК. Измерения проводили для каждого материала на 260 и 280 нм длинах волн. При проведении эксперимента соотношение 260(ДНК)/280(белок) являлось показателем чистоты ДНК (чем выше значение, тем меньше загрязнённость белком). Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты измерений чистоты и количества выделенной ДНК

Материал	260/280 нм	Количество, нг/мкл
SiO_2	1,25	41,3
Ta_2O_5	1,30	17,8
Nb_2O_5	1,32	23,3
V_2O_5	1,28	17,6
$\text{SiO}_2(\text{S})$	1,23	12,9

По результатам измерений видно, что наибольшей чистотой обладают образцы, полученные с использованием магнитных частиц, покрытых функциональными оксидными покрытиями Nb_2O_5 , затем Ta_2O_5 , V_2O_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_2(\text{S})$ (в порядке убывания). Результат свидетельствует, что сорбенты на основе функциональных оксидов металлов Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 способствуют лучшему очищению ДНК от белков.

Для определения количества ДНК образцы исследовали методом проточной флуориметрии (Qubit 2.0). После проведения измерений количества выделенной ДНК методом флуориметрии (табл. 2) наибольший показатель обнаружен у образцов, полученных с использованием магнитных частиц, покрытых SiO_2 , затем Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , $\text{SiO}_2(\text{S})$ (в порядке убывания). Полученные результаты свидетельствуют, что сорбент на основе SiO_2 выделяет большее количество ДНК по сравнению с сорбентами на основе Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 . Однако, исходя из анализа данных, качество указанного выделения ниже из-за присутствия белка, о чем свидетельствуют данные спектрофотометрии и ПЦР.

В ходе эксперимента проведены исследования длины фрагментов ДНК методом электрофореза на трёх случайных образцах для каждого типа сорбента (рис. 9). Электрофоретическое разделение происходило в 1 % агарозном геле.

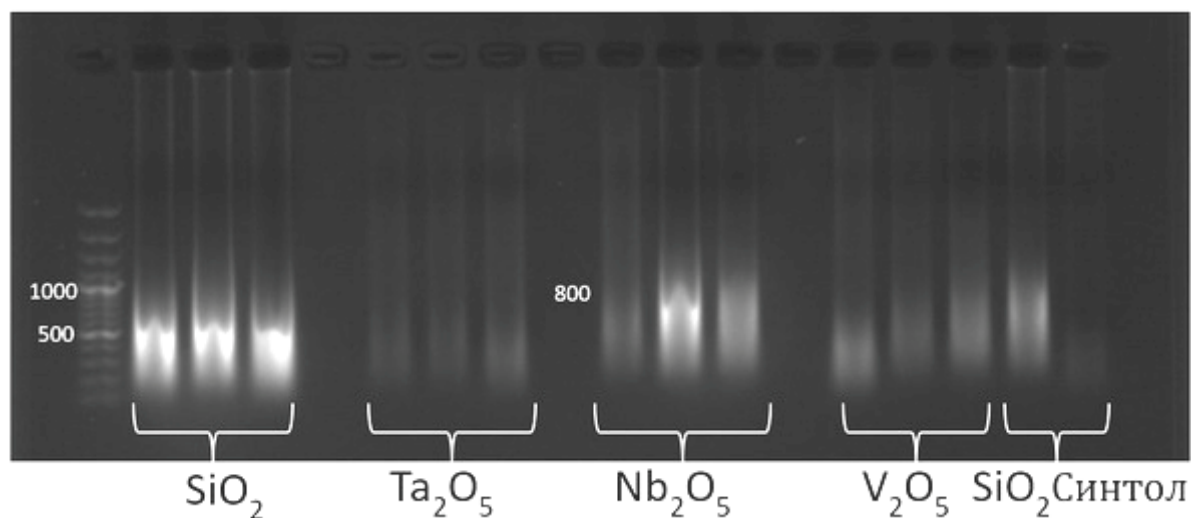


Рис. 9. Результаты исследования длины фрагментов ДНК методом электрофореза

Результаты, представленные на рисунке, схожи с результатами, полученными методом флуориметрии, что вероятно связано с идентичной методикой окрашивания. Выявлено, что магнитные частицы, покрытые SiO_2 , выделяют фрагменты ДНК с примерной длиной 500 п.н., а магнитные частицы, покрытые Nb_2O_5 , – фрагменты с длиной 900 п.н. Это указывает на высокую степень эффективности использования сорбентов на основе оксидов Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 .

В результате представленных в пятой главе экспериментальных исследований показано, что выделение ДНК происходит более эффективно, если оно реализовано с использованием сорбентов на основе пентавалентных оксидов металлов. Для выделения ДНК синтезированы сорбенты на основе магнитных наночастиц с функциональными тонкопленочными покрытиями из оксидов тантала, ниобия, ванадия. Экспериментально исследованы химический состав, структура покрытий, их сорбционные, десорбционные свойства. Показано, что магнитные свойства наночастиц фактически не изменяются в процессе синтеза покрытий.

Проанализирована эффективность предлагаемых покрытий с использованием стандартного протокола для выделения ДНК, проведено сравнение с коммерчески доступными аналогами. Методами ПЦР в реальном времени, спектрофотометрии, флуориметрии и электрофореза выполнен анализ следующих параметров, выделяемых ДНК: чистота, фрагментированность, количество и стабильность выхода. Определены характеристики сорбции/десорбции ДНК на магнитных частицах с тонкопленочными покрытиями пентаоксидов металлов и диоксида кремния. Полученные результаты могут быть использованы в генетическом анализе, в эффективных и высокоспецифичных методах профилактики, диагностики и терапии социально значимых заболеваний, повлиять на улучшение качества жизни людей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментального анализа и обобщения результатов исследования, а также путем ранжирования различных технологий под определенную задачу для обеспечения получаемых материалов требуемыми функциональными свойствами определены технические параметры процессов получения оксидных тонкопленочных покрытий различного назначения, изучены их строение и свойства и определены области эффективного использования.
2. Модернизирована установка ионно-лучевого напыления для получения многослойных покрытий с четвертьволновым контролем толщины и системой нейтрализации ионов для распыления непроводящих мишеней (SiO_2). Система оптического контроля обеспечивает в автоматическом режиме точность фиксации значений сигнала пропускания в процессе осаждения не ниже 0,1 % оптической толщины слоев при осаждении многослойных диэлектрических отражающих покрытий.
3. Исследовано влияние технологических параметров процесса ионно-лучевого напыления на закономерности роста тонких пленок оксидов переходных металлов. Показано, что наиболее стабильный рост пленок наблюдается в диапазонах энергий 1200-1500 эВ и ионного тока 150-350 мА. Кислород в составе остаточной атмосферы метода ионно-лучевого напыления вносит вклад в формирование тонких

металлических пленок. Добавление реактивного газа позволяет получать оксидные пленки на основе Ti, Ta, Zr в аморфном состоянии.

4. Показана возможность контроля шероховатости подложки при использовании дополнительного (ассистирующего) источника ионов. Увеличение энергии ионов Ag⁺ ассистирующего источника травления от 100 до 200 эВ в процессе роста диэлектрических многослойных отражательных систем при фиксированном времени влияет на уменьшение шероховатости подложки до $1,1 \pm 0,1$ нм.
5. Определены технологические режимы процесса роста многослойных диэлектрических отражательных систем, позволяющие уменьшить суммарные оптические потери и получить новый многослойный композитный материал с улучшенными оптическими свойствами и увеличенной устойчивостью к лазерному излучению (коэффициент обратного рассеяния – до 0,0005%).
6. Показано, что для получения многослойных зеркал с высокими оптическими свойствами отжиг металлических пленок в окислительной атмосфере не эффективен, поскольку при получении тонкой пленки с максимальным коэффициентом пропускания путем термического окисления образуется зеренная кристаллическая структура, увеличивающая оптические потери. Показана возможность получения покрытий с заданным химическим и фазовым составом при термической обработке тонких пленок титана в окислительной атмосфере с контролируемым содержанием кислорода путем варьирования технологических режимов. Экспериментально установлены критические значения давления в вакуумной камере, при которых рост оксидной фазы не наблюдается.
7. Разработана технология нанесения оксидов металлов (V) на поверхность магнитного порошка, исследованы его свойства, а также эффективность в качестве сорбента нуклеиновых кислот в сравнении с существующими аналогами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Богданов Е.А., Чупахин Е.Г., Сотников Е.Б., Васильева Е.С., Буланов С.С., Патрушев М.В., Шушарина Н.Н., Гойхман А.Ю. Новые материалы для выделения ДНК // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. – 2016. – № 3 (249). – С. 97-104.
2. Bogdanov E., Dominova I., Shusharina N., Botman S., Kasymov V. Silicon Dioxide Thin Film Mediated Single Cell Nucleic Acid Isolation // *PLoS ONE*. – 2013. – 8 (7): e68280. – doi: 10.1371/journal.pone.0068280
3. Bogdanov E., Vavilina Y., Shusharina N., Goykhman A., Patrushev M. The particles precipitation and osseointegration of a TiO₂ thin-film coating by ion beam deposition - An in vivo study // *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*. – 2013. – 5 (1) . – art. no. 189. – doi: 10.4172/2157-7439.1000189

4. Goikhman, A.Y., Sheludyakov, S.A., Bogdanov, E.A. Ion Beam Deposition for novel thin film materials and coatings // *Materials Science Forum*. – 2011. – 674, pp. 195-200. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.674.195
5. Формирование и исследование тонкопленочных слоев TiO_2 на поверхности титана методом ионно-плазменного напыления для приложений имплантологии // *Научные Ведомости БелГУ*. – 2009. – Вып. 17. – № 13 (68). – С. 148-150.
6. Богданов Е., Гойхман А., Шушарина Н., Литвинова Л., Новиков М. Первый опыт применения перевязочного материала с наноструктурированным покрытием серебра в лечении раневого процесса // *Вестник экспериментальной и клинической хирургии*. – 2011. – Том IV, №3. – С. 561-564.
7. Шестаков А., Литвинова Л., Богданов Е., Шушарина Н., Шуплецова В., Гончаров А. Применение серебросодержащих повязок при лечении неосложненных послеоперационных ран у собак и кошек // *Актуальные вопросы ветеринарной биологии*. – 2013. – № 3 (19). – С. 29-35.
8. Новиков М., Богданов Е., Шушарина Н., Гончаров А., Шуплецова В., Литвинова Л. Сравнительная оценка эффективности использования перевязочного материала с содержанием серебра разных производителей для лечения инфицированных ран // *Ветеринарная патология*. – 2014. – № 1. – С. 76-79.
9. Богданов Е.А., Гойхман А.Ю., Шушарина Н.Н., Литвинова Л.С., Неволин В.Н. Формирование и исследование свойств наноструктурированных слоев серебра на марлевых повязках // *Медицинская физика – 2010: материалы III Евразийского конгресса по медицинской физике и инженерии*, г. Москва, 21–25 июня 2010 г. – 2010. – Том 3. – С. 300-301.
10. Богданов Е.А., Гойхман А.Ю., Патрушев М.В., Вавилина Я.С., Неволин В.Н. Тонкопленочные слои TiO_2 на поверхности титана для приложений имплантологии// *Медицинская физика – 2010: Материалы III Евразийского конгресса по медицинской физике и инженерии*, г. Москва, 21–25 июня 2010 г. – 2010. – Том 3. – С. 248-250.
11. Богданов Е.А., Гойхман А.Ю., Патрушев М.В., Литвинова Л.С., Шушарина Н.Н. Формирование и исследование свойств наноструктурированных слоёв серебра и титана для приложений медицины // *Дни науки – 2010: Физико-математические науки: Материалы научно – практической конференции студентов и аспирантов*. РГУ им. И. Канта. Калининград. – 2010. – Вып. 4. – С. 52-60.
12. Bogdanov E., Goikhman A., Shusharina N., Maksimova K., Vavilina Y. Nano modified bioactive and biocompatible structures and surfaces formatted by thin film deposition techniques // *Nano 2011: V National Conference on Nanotechnology*, Gdansk, 3-7 july 2011. Gdansk. – 2011. – P. 103.
13. Grunin A.A., Bogdanov E.A., Rodionova V.V., Goikhman A.Yu, Chenvertukhin A.V., Dolgova T.V. and Fedyanin A.A. Moke enhancement in iron- based magnetoplasmonic nanostructures // *Book of abstracts: International Baltic School on solid state and magnetism phenomena*, 2012. – P. 15-16.

14. Богданов Е.А., Гойхман А.Ю., Патрушев М.В. Способ выделения и очистки нуклеиновых кислот из жидкой среды (варианты) и сосуд из пластика для сорбирования нуклеиновых кислот из жидкой среды // пат. 2495925 Рос. Федерация. Заявл. 30.09.10; опубл. 20.10.13, Бюл. № 29.
15. Богданов Е.А., Патрушев М.В. Устройство для выделения нуклеиновых кислот из жидкой фазы // пат. 136742 Рос. Федерация. Заявл. 10.07.13; опубл. 20.01.14.
16. Богданов Е.А., Патрушев М.В. Устройство для выделения нуклеиновых кислот из жидкой фазы // пат. 138320 Рос. Федерация. Заявл. 24.07.13; опубл. 10.02.14.
17. Богданов Е.А., Касымов В.А., Доминова И.Н., Патрушев М.В., Шушарина Н.Н. Покрытие для выделения нуклеиновых кислот из жидкой фазы // пат. 2586166 Рос. Федерация. Заявл. 10.07.13; опубл. 10.06.16, Бюл. № 16.
18. Богданов Е.А., Касымов В.А. Патрушев М.В., Шушарина Н.Н. Устройство для выделения нуклеиновых кислот из жидкой фазы // пат. 169080 Рос. Федерация. Заявл. 11.07.16; опубл. 02.03.17, Бюл. № 7.