

## Выводы

Исследованы время-разрешенные спектры импульсной катодолюминесценции эпитаксиальных слоев GaN, выращенных на сапфировых подложках. Установлено, что в момент импульса возбуждения в спектре КЛ наблюдается интенсивная экситонная полоса люминесценции с максимумом при 368 нм и длительностью  $\tau \leq 15$  нс. Обнаружено, что в спектре КЛ исследованных образцов формируются две слабоинтенсивные, длинновременные полосы люминесценции: «желтая» с максимумом при  $\lambda_{\max} = 560$  нм связана с дефектами, образующимися в GaN при выращивании; дублетная «красная» полоса, с максимумами при  $\lambda_{\max1} = 692,9$  нм и  $\lambda_{\max2} = 694,3$  нм, возникает в результате неконтролируемого вхождения примеси хрома в подложку  $Al_2O_3$ .

### Список литературы

1. Олешко В.И., Горина С.Г., Корепанов В.И. и др. Люминесценция тонкопленочных светодиодных структур при возбуждении сильноточным электронным пучком // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56 – № 1. – С. 55-58.
2. Олешко В.И., Горина С.Г., Корепанов В.И. и др. Время-разрешенная люминесцентная спектроскопия гетероструктур на основе InGaN/GaN-квантовых ям // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56 – № 8/3. – С. 111-115.
3. Юнович А.Э. Дивакансии азота – возможная причина желтой полосы в спектрах люминесценции нитрида галлия // ФТП. – 1998. – Т. 32 – № 10. – С. 1181-1183.
4. Кудряшов В.Е., Мамакин С.С., Юнович А.Э. Влияние сапфировой подложки на спектры излучения светодиодов из нитрида галлия // ПЖТФ. – 1999. – Т. 25 – № 13. – С. 68-72.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ

Чебодаева В.В.<sup>1</sup>, Комарова Е.Г.<sup>2</sup>  
vtina5@mail.ru

*Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю. П. Шаркеев<sup>1,2</sup>,*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*

### Введение

Важнейшим вопросом медицинского материаловедения является разработка методов и способов модификации поверхности металлических имплантатов с целью улучшения их биологических свойств. Проблема отторжения медицинских имплантатов является актуальной, т. к. при изготовлении и обработке медицинских изделий часто не достигается требуемое взаимодействие искусственных поверхностей с костной тканью. Хорошо зарекомендовал себя такой метод обработки поверхности, как нанесение биоактивных кальцийфосфатных (СаР) покрытий, приближающих создаваемые имплантаты к классу биомиметических материалов для костной ткани [1]. Для имплантатов со сложной геометрической формой наиболее перспективен метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов. Известно, что технологические параметры процесса МДО, в частности напряжение, влияют на свойства покрытий: морфологию (пористость), топографию (шероховатость), химический состав, смачиваемость (гидрофильность/гидрофобность) и т. д. Важными факторами, определяющими остеоинтеграцию костной ткани в имплантат, является шероховатость и смачиваемость поверхности. В работе были получены СаР покрытия с различной шероховатостью при варьировании напряжения процесса МДО, и исследовано влияние напряжения МДО и шероховатости на смачиваемость покрытий.

### Объекты и методы исследования

Покрытия наносились на материалы, используемые в медицинской практике, а именно технически чистый титан ВТ1-0. В эксперименте использовались образцы, нарезанные в виде пластин размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Для формирования покрытий применялась установка MicroArc-3.0. Микродуговое СаР покрытие наносилось на поверхность образцов в электролите на основе водного

раствора ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция с добавлением биологического гидроксиапатита [2-3]. Параметры нанесения Ca-P покрытий: длительность импульса – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения – 5 ÷ 10 мин, напряжение варьировались в следующих пределах – 150 ÷ 400 В.

Шероховатость измеряли на профилометре Hommel-etamic T1000 по параметру Ra. Морфологию поверхности CaP покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM 515 (Phillips). Для оценки смачиваемости CaP покрытий проводили измерение краевых углов с водой и глицерином методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе Easy Drop (KRUSS). Вначале измеряли краевые углы согласно уравнению Юнга:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad (1)$$

где  $\theta$  – краевой угол,  $\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$  – коэффициенты поверхностного натяжения на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-газ, соответственно.

Затем проводился расчет поверхностной энергии согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\frac{\sigma_{Ж}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{Ж}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Т}^D} \sqrt{\sigma_{Ж}^D}}{\sqrt{\sigma_{Ж}^D}} + \sqrt{\sigma_{Т}^D}, \quad (2)$$

где  $\theta$  – краевой угол,  $\sigma_{Ж}^D$ ,  $\sigma_{Т}^D$ ,  $\sigma_{Ж}^D$ ,  $\sigma_{Т}^D$  – дисперсионная и полярная составляющие для жидкости и твердого тела,  $\sigma_{Ж}$  – полная поверхностная энергия для тестовой жидкости.

### Результаты и обсуждение

Исследование морфологии показало, что структура CaP представляет собой сфероидальные образования со сквозными порами [4]. Было выявлено, что покрытие начинает формироваться при начальном напряжении МДО 150 В в течение 5 мин, после этого ток падает до нуля. При таком напряжении формируется пористая структура – это соответствует начальной стадии формирования сферолитов (рис.1а). Шероховатость поверхности такого покрытия Ra = 1-1,5 мкм (рис. 2а, табл. 1). Повышение напряжения от 200 до 300 В приводит к увеличению плотности тока, а следовательно и времени нанесения до 10 мин. Структура таких покрытий представлена сформировавшимися сферолитами со сквозными порами, которые увеличиваются в размерах («набухают») с ростом напряжения от 15 до 40 мкм, а размер пор увеличивается от 5 до 15 мкм (рис. 1б,в). Шероховатость CaP покрытий с ростом напряжения от 200 до 300 В увеличивается от 2,5 до 5,5 мкм (рис. 2а, табл. 1). Дальнейшее повышение напряжения от 350 до 400 В сопровождается переходом микродугового разряда в дуговой, и приводит к разрушению «набухших» сферолитов и появлению осколочных элементов (рис.1г). При этом шероховатость CaP покрытий увеличивается от 6 до 8 мкм (рис. 2а, табл.1). Из рис. 2а видно, что с ростом напряжения процесса микродугового оксидирования 150 ÷ 400 В параметр шероховатости Ra увеличивается линейно.

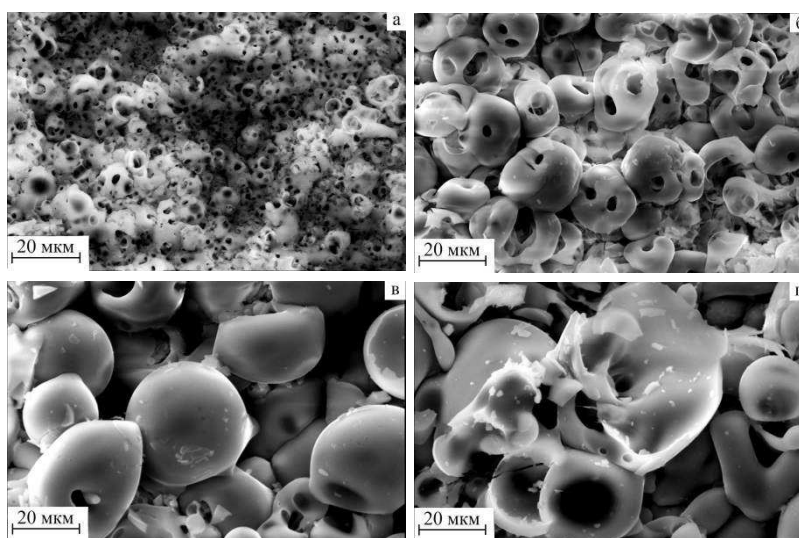


Рисунок 1. РЭМ-изображения CaP покрытий при различных напряжениях микродугового оксидирования, В: а) 150, б) 200, в) 300, г) 400

Таблица 1. Шероховатость, краевой угол и поверхностная энергия CaP покрытий при различных напряжениях микродугового оксидирования

U, В	Ra, мкм	Краевой угол, град		Поверхностная энергия, мН/м		
		Вода	Глицерин	Полная ( $\sigma$ )	Дисперсионная составляющая	Полярная Составляющая
150	1,16±0,20	30,80±1,08	68,40±4,50	119,50±3,23	3,82±0,69	115,68±2,54
200	2,99±0,16	23,90±0,42	46,10±1,43	80,99±0,82	1,70±0,15	79,29±0,67
250	4,25±0,17	17,70±1,45	36,40±2,93	73,81±3,04	7,86±1,03	66,95±2,01
300	5,28±0,10	12,50±1,63	25,70±2,29	74,28±1,75	9,73±0,60	64,55±1,15
350	5,91±0,18	7,40±1,65	15,30±1,21	73,44±1,24	13,81±0,44	59,63±0,81
400	7,38±0,26	-	-	-	-	-

Исследование смачиваемости CaP покрытий показало, что повышение напряжения от 150 до 350 В приводит к линейному уменьшению краевого угла  $\theta$  от 35 до 5° с водой и от 70 до 15° с глицерином, что указывает на их гидрофильные свойства  $\theta < 90^\circ$  (рис.2б). При напряжении 400 В происходит мгновенное впитывание капли в поверхность CaP покрытия, т. е. краевой угол  $\theta = 0^\circ$ , и смачивание в этом случае считается идеальным или абсолютным. С ростом напряжения поверхностная энергия убывает по гиперболе от 120 до 70 мН/м (рис.2в, табл.1). Это связано с увеличением шероховатости поверхности, которая прямо пропорционально растет от 1 до 8 мкм с повышением напряжения от 150 до 400 В (рис.2а).

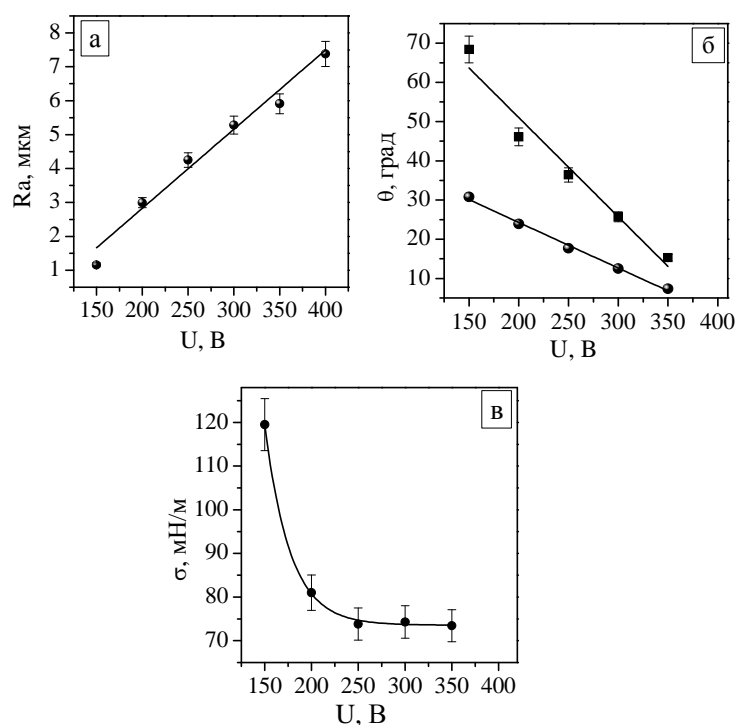


Рисунок 2. Графики зависимостей шероховатости Ra (а), краевых углов  $\theta$  (б) и поверхностной энергии  $\sigma$  (в) от напряжения МДО

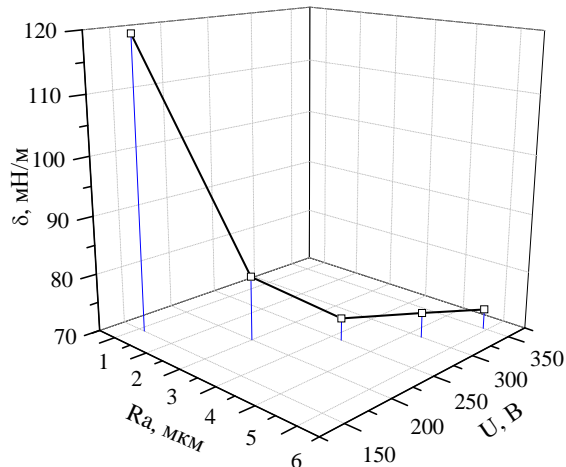


Рисунок 3. Зависимость поверхностной энергии от шероховатости и напряжения МДО

Поверхностная энергия содержит две составляющие: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные взаимодействия и водородные связи) [5]. Из таблицы 1 видно, что полярная составляющая преобладает над дисперсионной. Однако с повышением напряжения полярная компонента уменьшается вместе с полной энергией от 115 до 60 мН/м, при этом дисперсионная компонента наоборот увеличивается от 4 до 14 мН/м, что обусловлено увеличением шероховатости поверхности.

На рис 3 изображен график зависимости поверхностной энергии CaP покрытия от параметра шероховатости Ra и от напряжения, который имеет вид гиперболы. Из графика видно, что с повышением напряжения, и как следствие, увеличением шероховатости уменьшается поверхностная энергия от 120 до 70 мН/м.

#### Выводы

1. Получено, что с повышением напряжения МДО 150 ÷ 400 В шероховатость CaP покрытия увеличивается прямо пропорционально от 1 до 8 мкм.

2. Выявлено, что с увеличением напряжения 150 ÷ 350 В краевые углы с водой и глицерином уменьшаются от 35 до 5° и от 70 до 15°, соответственно. При этом поверхностная энергия убывает по гиперболы от 120 до 70 мН/м.

3. Установлено, что поверхностная энергия CaP покрытия уменьшается с увеличением параметра шероховатости Ra по гиперболы, также как и от напряжения.

4. Кальцийфосфатные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования, показали высокую гидрофильность, что связано с их развитым рельефом, следовательно, являются биосовместимыми и способствуют остеоинтеграции костной ткани.

#### Список литературы

1. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов и др. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

2. Патент 2385740 РФ. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения / Е.В. Легостаева, Ю.П. Шаркеев, Т.В. Толкачева, А.И. Толмачев, П.В. Уваркин. Заявлено 17.09.2008. Оpubл. 10.04.2010 г. Бюл. № 10. – 12 с.

3. Легостаева Е. В., Комарова Е. Г., Шаркеев Ю. П., Уваркин П. В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // Перспективные материалы. – 2011. – №13. – С. 456-464.

4. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. Гнеденков С.В., Комарова Е.Г., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Лямина Г.В., Хлусов И.А. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. – 2013. – №4. – С.48-56.

5. J. Bico, U. Thiele, D. Quere. Wetting of textured surfaces // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – Vol. 206. – P. 41-46.