

На правах рукописи



**СУРМЕНЕВА Мария Александровна**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ  
ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЧ-МАГНЕТРОННЫМ  
ОСАЖДЕНИЕМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор, Пичугин Владимир Федорович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
Градобоев Александр Васильевич

доктор физико-математических наук,  
Иванов Юрий Федорович

Ведущая организация: Институт физики прочности и  
материаловедения СО РАН

**Защита диссертации состоится** « 28 » марта 2012 г. в 14:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «27» февраля 2012 г.

Ученый секретарь совета по  
защите докторских и кандидатских  
диссертаций Д.212.269.02, доктор  
физико-математических наук



Коровкин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* На сегодняшний день одной из наиболее активно развивающихся областей биомедицинского материаловедения является создание структур нанометрового масштаба и формирование на их основе биосовместимых поверхностей имплантатов для медицинского применения. Наноматериал, выступающий в роли биопокрытий, «предопределяет» клеточную судьбу и является своеобразной детерминантой гистогенезиса. Изменяя размеры структурных элементов, их форму и состав с помощью контролируемых технологических параметров можно получать аналог костной ткани, создавать новый тип «интеллектуальных» биоактивных покрытий с широкими функциональными возможностями для медицины.

В настоящее время лидирующее место среди материалов для получения покрытий на поверхности имплантатов занимают изоморфные разновидности гидроксиапатита (ГА) [1]. В последние годы особый интерес вызывает ГА с частичным замещением  $\text{PO}_4^{3-}$ -групп анионами  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Si-ГА). На примере стеклокерамики, известно, что присутствие кремния в материале ускоряет процесс остеоинтеграции [2], эти данные позволяют прогнозировать перспективность использования Si-ГА в качестве покрытий для медицинских имплантатов.

Метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления является эффективным методом модифицирования металлической поверхности имплантатов [3]. Он позволяет формировать равномерное по толщине и составу покрытие с высокой адгезией к подложке [4]. В настоящем диссертационном исследовании реализован новый подход, заключающийся в синтезе порошка Si-ГА и использовании его в качестве мишени для распыления.

К моменту начала выполнения настоящего исследования имелись единичные работы, в которых изучалась возможность формирования покрытий на основе Si-ГА методом магнетронного распыления. Механизмы роста кальций-фосфатных (КФ) покрытий из плазмы ВЧ-магнетронного разряда не изучены. Поэтому исследование закономерностей формирования пленок на основе Si-ГА в различном структурном состоянии методом ВЧ-магнетронного осаждения является актуальной задачей физики тонких пленок.

Работа выполнялась при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы: ГК № П2081 от 03.11.2009 «Разработка физических основ и исследование механизмов формирования биосовместимых функционально-градиентных покрытий на основе фосфатов кальция методом магнетронного распыления» (2009-2010), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (2011 – 2012 гг.). Часть исследований выполнялась в Университете Дуйсбург-Эссен (г.

Эссен, Германия) при финансовой поддержке DAAD в 2009 г. и стипендии Президента РФ для обучения за рубежом в 2010 г.

**Цель диссертационной работы** состоит в изучении закономерностей формирования биосовместимых нанокompозитных покрытий на основе Si-ГА методом ВЧ-магнетронного осаждения.

Для достижения цели в диссертационном исследовании были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- исследовать фазовые, структурные превращения и изменение элементного состава в фосфатах кальция при синтезе порошка-прекурсора и приготовлении мишени для распыления;
- изучить закономерности формирования покрытия, разработать физическую модель его роста из плазмы ВЧ-магнетронного разряда и установить взаимосвязь микроструктуры, фазового и элементного состава полученных пленок с параметрами осаждения;
- исследовать влияние параметров покрытий на основе Si-ГА на их функциональные свойства: механические характеристики, поверхностную энергию и биологическую совместимость.

**Научной новизной** обладают следующие результаты диссертационной работы:

1. Впервые систематически исследована эволюция наноструктуры покрытий на основе Si-ГА в процессе осаждения из плазмы ВЧ-магнетронного разряда при изменении плотности потока и энергии положительных ионов, бомбардирующих поверхность конденсата, и установлена их градиентная нанокompозитная структура.

2. В покрытиях на основе Si-ГА экспериментально выявлена столбчатая структура с текстурой [001]. Увеличение толщины покрытия сопровождается увеличением латеральных размеров зерен и областей когерентного рассеяния (ОКР), а также совершенствованием текстуры.

3. Изучена кинетика роста покрытия на основе Si-ГА при изменении температуры поверхности конденсации. Установлено, что предварительный нагрев подложки до температуры 200 °С обеспечивает переход от послойного осаждения на начальной стадии получения пленки к островковому механизму, в результате чего образуется поликристаллическая структура, содержащая текстурированные конусоподобные блоки.

4. Впервые детально исследовано влияние расположения образцов относительно зоны эрозии мишени и отрицательного потенциала смещения (-50;-100 В, а также заземленный подложкодержатель) на скорость роста покрытий на основе фосфатов кальция. Уменьшение скорости роста кремнийсодержащего кальций-фосфатного (Si-КФ) слоя с ростом отрицательного потенциала смещения обусловлено конкурирующими процессами осаждения материала на подложку и распыления растущей пленки налетающими частицами из плазмы.

5. Впервые представлены результаты исследований показателя преломления, свободной поверхностной энергии и гистерезиса смачивания поверхности покрытия на основе ГА, модифицированного ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Наблюдаемая зависимость данных характеристик поверхности от приложенного в процессе формирования пленок отрицательного смещения обусловлена различиями в их структуре и морфологии.

***Научная и практическая значимость работы:***

1. Разработан способ формирования градиентных биосовместимых Si-КФ покрытий с отношением Ca/(P+Si) близким к стехиометрическому Si-ГА (1,67), включающий механохимический синтез порошка-прекурсора с химической формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x=0,5; 1,72$ ); приготовление мишени для распыления по керамической технологии; формирование покрытия методом ВЧ-магнетронного распыления.

2. Показано, что независимо от степени текстурированности и стехиометрии Si-КФ покрытия достигается нанотвердость в пределах (11 – 12) ГПа, термическая стабильность, равномерность химического состава и биоактивность, свидетельствующая о перспективе применения Si-КФ покрытия в медицинской практике.

3. Определенный в работе показатель преломления Si-КФ слоя, напыленного методом ВЧ-магнетронного распыления, помимо самостоятельной научной значимости, представляет интерес для анализа особенностей механизмов формирования структурных состояний градиентных нанокомпозитных покрытий на основе Si-ГА.

4. Разработан способ получения КФ нано/микроструктур на образце перспективных для детерминирования процесса гистогенезиса на границе раздела биологическая ткань – искусственная поверхность.

***Достоверность*** полученных результатов обеспечивается физической корректностью постановки задач диссертации, использованием современных экспериментальных методов исследования и теоретических представлений физики твердого тела, соответствием экспериментальных результатов с данными других авторов и с оценками, полученными на основе теоретических моделей.

***Научные положения диссертации, выносимые на защиту:***

1. Формирование в покрытии фазы кремнийзамещенного гидроксипатита с отношением Ca/(P+Si) близким к стехиометрическому (1,67) происходит в результате последовательности фазовых превращений в фосфатах кальция на всех этапах формирования биосовместимых покрытий: синтез порошка-прекурсора  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x=0,5; 1,72$ ), приготовление мишени для распыления, процесс осаждения покрытия методом ВЧ-магнетронного распыления.

2. Феноменологическая модель процесса формирования ВЧ-магнетронным осаждением кальций-фосфатного покрытия с градиентной структурой: формирование квазиаморфной фазы, последующее ее текстурирование с образованием

столбчатой структуры, рост латеральных размеров зерен, совершенствование [001] текстуры, образование нанокompозита из нанокристаллов с размерами (20-70) нм, разделенных областями аморфной матрицы.

3. Предварительный нагрев подложки до 200°C приводит к изменению механизма роста покрытия: послойный рост сменяется образованием конусообразных блоков с последующим увеличением их геометрических размеров, при этом структура блока представляет собой нанокompозит из столбчатых кристаллитов с размером (30 – 50) нм.

4. С увеличением плотности потока и энергии частиц при приложении отрицательного электрического смещения (до 100В) происходит измельчение зеренной структуры покрытия, уменьшение степени текстурованности и увеличение нестехиометрии его состава (Ca/(P+Si) в интервале 1,7 – 2,4).

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и школах семинарах: International Symposium “Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications“ (Germany, Essen, 2008, 2009), The 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th CMM) (Russia, Tomsk, 2008), The 8th World Biomaterials Congress (Holland, Amsterdam, 2008), Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Россия, Томск, 2008, 2009, 2010), Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2008, 2009, 2010), Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (Россия, Томск, 2010), The third international conference on plasma medicine (ICPM-3) (Germany, Greifswald, 2010), European Summer School “Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications” (Germany, Bad Honnef, 2010), Всероссийской научно-практической конференции “Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине” (Россия, Томск, 2010), Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Россия, Москва, 2011), The 24th European Conference on Biomaterials (Ireland, Dublin, 2011), The second International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasmaNano-II) (Australia, Sydney, 2010).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 30 работах: из них 3 статьи в журналах с высоким импакт-фактором (>1) и 13 статей в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК.

**Личный вклад** автора в диссертационную работу состоял в определении цели, постановке задач исследования, планировании экспериментов, непосредственном участии в их проведении, обработке и анализе полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Текст диссертации состоит из введения,

пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 64 рисунка, 23 таблицы. Библиографический список включает 207 наименований. Общий объем диссертации 158 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во Введении* показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость, описана структура диссертации.

*В первой главе* приведены основные понятия и термины, используемые в биоматериаловедении, представлен краткий обзор методов формирования биосовместимых покрытий на поверхности материалов медицинских имплантатов, свойств и условий их синтеза. Описаны физические принципы и закономерности формирования тонких покрытий. На основании выполненного обзора литературы сформулированы цель и задачи исследования.

*Вторая глава* содержит обоснование выбора исследуемого материала, метода и режимов нанесения покрытий, описание методик экспериментальных и теоретических исследований.

Для напыления покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц. Механохимическим методом синтезирован ГА с замещением  $x=0,5$  и 1,72 моля  $PO_4^{3-}$  на анион  $SiO_4^{4-}$  с химической формулой  $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ , что составило 1,22 и 4,9 масс. % Si. Мишень ( $\varnothing$  220 мм, толщина 10 мм) была приготовлена по керамической технологии: прессование Si-ГА порошка при давлении 70 МПа, затем отжиг полученной заготовки при температуре 1100 °С на воздухе. Режимы напыления покрытий приведены в таблице 1. Расстояние между подложкой и магнетронным источником – 40 мм, давление рабочего газа – 0,1 Па, рабочий газ – аргон. Варьируемыми параметрами в экспериментах были прикладываемое на подложкодержатель отрицательное смещение и температура подложки, учитывалось расположение образцов относительно зоны эрозии мишени (рис. 1).

Таблица 1 – Режимы напыления Si-ГА покрытий

Мощность, Вт	Смещение, В	Время напыления, мин	Расположение образцов относительно зоны эрозии мишени (рис. 1)
290	ЗП*, -50, -100	30, 60, 120, 180	в зоне эрозии А
			вне зоны эрозии В

\* – заземленный подложкодержатель

Зависимость температуры подложки от времени напыления для покрытий в случае ЗП представлена на рис. 2: кривая 1 показывает нагрев поверхности рас-

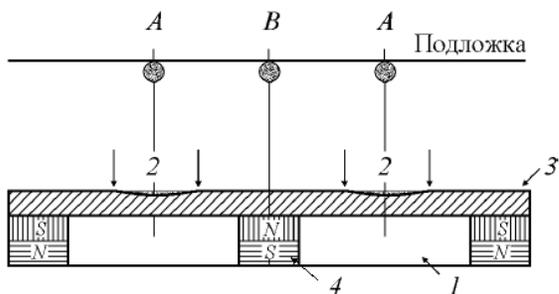


Рис. 1 – Схема процесса напыления покрытий. А, В – области расположения образцов на подложке. 1 – система охлаждения магнетрона; 2 – зона распыления мишени; 3 – мишень для распыления; 4 – магнитная система

товой спектроскопии (УФ, спектрометр Cary WinUV фирмы Varian), эмиссионной спектроскопии (спектрофотометр USB 2000). Исследования морфологических и структурных особенностей покрытий проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ESEM Quanta 400 FEG from FEI со встроенным EDX-анализатором (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li) detector) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, JEOL, JEM-2010). Для проявления структурных элементов пленки проводилось травление в растворе HCl и NaCl (pH=6). Нанотвердомер DUH-W211S Shimadzu и скрэтч-тестер CSEM Micro Scratch Tester (MST) использовались для исследования механических характеристик покрытия. Измерение краевого угла смачивания  $\theta$  образцов и расчет свободной энергии поверхности (СЭП) осуществлялись с помощью прибора EasyDrop (фирмы Kruss GmbH). Эллипсометрические измерения (толщина, показатель преломления) проводили на спектральном эллипсометре «Эллипс 1891-САГ». Оценка биосовместимости покрытий *in vitro* проводилась в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости человеческого организма (SBF – Simulated Body Fluid), и с использованием остеобласто-подобных клеток MG-

тущего покрытия со скоростью  $\sim 4$  °C/мин, кривая 2 – температуру предварительно нагретой подложки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) и ИК-спектроскопия проводились с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance и ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 5700. Элементный состав исследовался с помощью метода энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, АА спектрометр М-серии фирмы Thermo Electron Corporation), ультрафиоле-

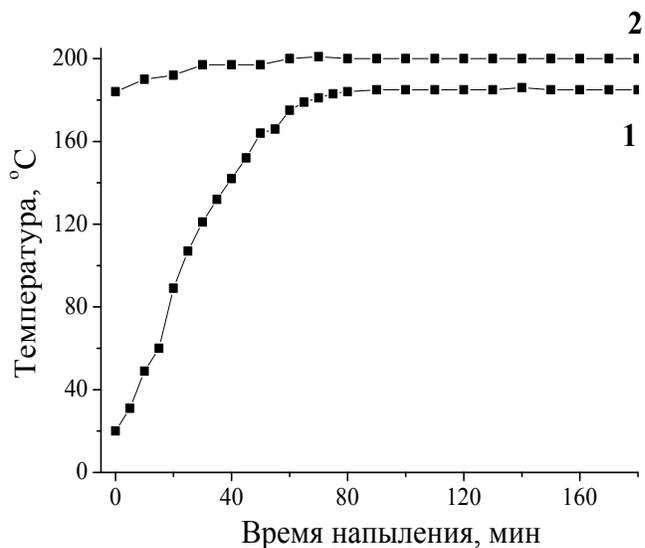


Рис. 2 – Изменение температуры подложки в процессе напыления

63 остеосаркомы человека. Жизнеспособность клеток определяли с помощью МТТ-теста (восстановление 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия бромида).

**В третьей главе** представлены результаты изучения структурно-фазового состояния порошка-прекурсора, материала мишени и покрытий. Согласно ИК-спектроскопии и РФА исходный механохимически синтезированный порошок-прекурсор представляет собой однофазный кристаллический Si-ГА. При изготовлении мишени происходит изменение фазового состава, материал мишени состоит из трех фаз: ГА,  $\alpha$ - и  $\beta$ -трикальций фосфат (ТКФ). Увеличение массовой доли Si приводит к увеличению доли ТКФ в материале мишени. Данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии показывают, что силикатные группы входят в структуру материала мишени. Покрытие, сформированное методом ВЧ-магнетронного распыления, содержит ГА, модифицированный ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Увеличение содержания Si приводит к уменьшению степени кристалличности пленок. Для дальнейших исследований выбрана мишень, обеспечивающая более высокую степень кристалличности покрытия с содержанием кремния 1,22 масс. % ( $x=0,5$ ).

**Четвертая глава** посвящена закономерностям формирования Si-КФ пленки из плазмы ВЧ-разряда, характерным особенностям их микроструктуры и фазового состава в зависимости от условий осаждения.

Проведено экспериментальное исследование скорости роста покрытия в зависимости от условий напыления. На рис. 3 приведен график распределения скорости роста КФ слоя в зависимости от расположения образцов относительно зоны эрозии. Толщина пленок в области В имеет максимальное значение (рис.

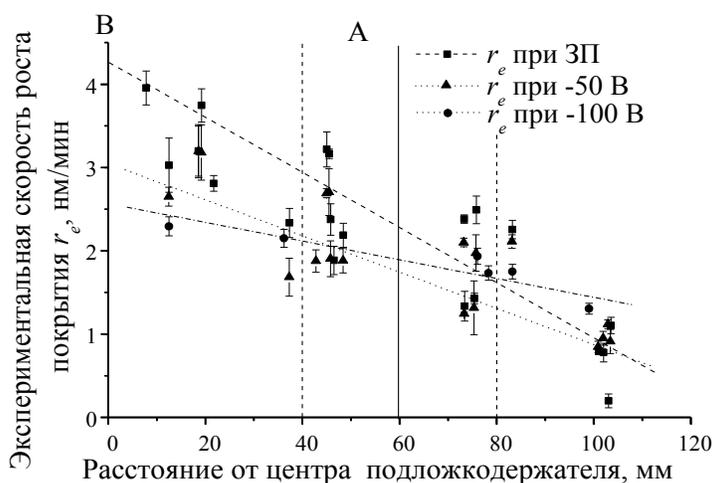


Рис. 3 – Зависимость экспериментальной скорости роста Si-КФ пленок от расположения образцов (А, В) относительно зоны эрозии мишени

3). Скорость формирования покрытия, расположенного в области В составляет (2,3 – 4) нм/мин, в области А – (1 – 2,7) нм/мин. Минимальное значение толщины в области В соответствует пленке, сформированной при смещении – 100 В. С увеличением смещения существенно уменьшается толщина Si-КФ слоя, формируемого «вне зоны эрозии» мишени. Дальнейшие исследования проводились для покрытия, расположенного в процессе формирования на позиции В.

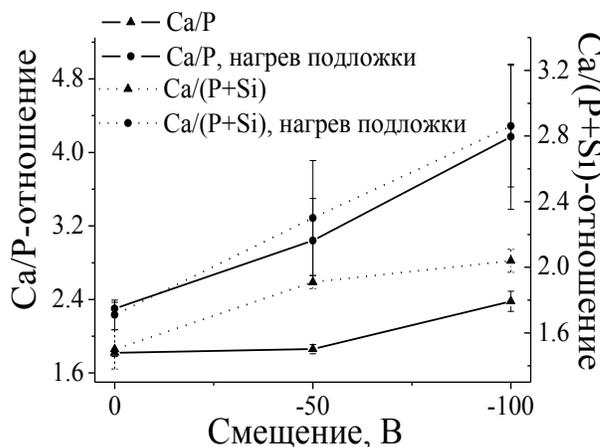


Рис. 4 – Ca/P и Ca/(P+Si) отношения, рассчитанные по данным ЭДРА, для покрытий, толщиной 400 – 750 нм, сформированных при разных условиях осаждения

Полученные с помощью ЭДРА карты распределения элементов (“mapping”) в Si-КФ пленках, показали, что в них содержатся только кальций, фосфор, кремний и кислород, причем все элементы равномерно распределены. Величины отношений Ca/P и Ca/(P+Si) для сформированного при ЗП покрытия толщиной (400 – 750) нм имеют значения  $(1,80 \pm 0,05)$  и  $(1,5 \pm 0,1)$  близкие к характерным для стехиометрического Si-ГА (1,82 и 1,67, соответственно) (рис. 4). Увеличение отрицательного смещения и температуры подложки на начальном этапе осаждения покрытия приводят к увеличению отношений Ca/P и Ca/(P+Si). Необходи-

можно отметить увеличение показателя преломления от 1,69 до 2,00 при приложении смещения и предварительном нагреве подложки, что качественно свидетельствует об изменении структуры покрытия.

На рентгенограммах сформированного при ЗП покрытия (рис. 5 а) присут-

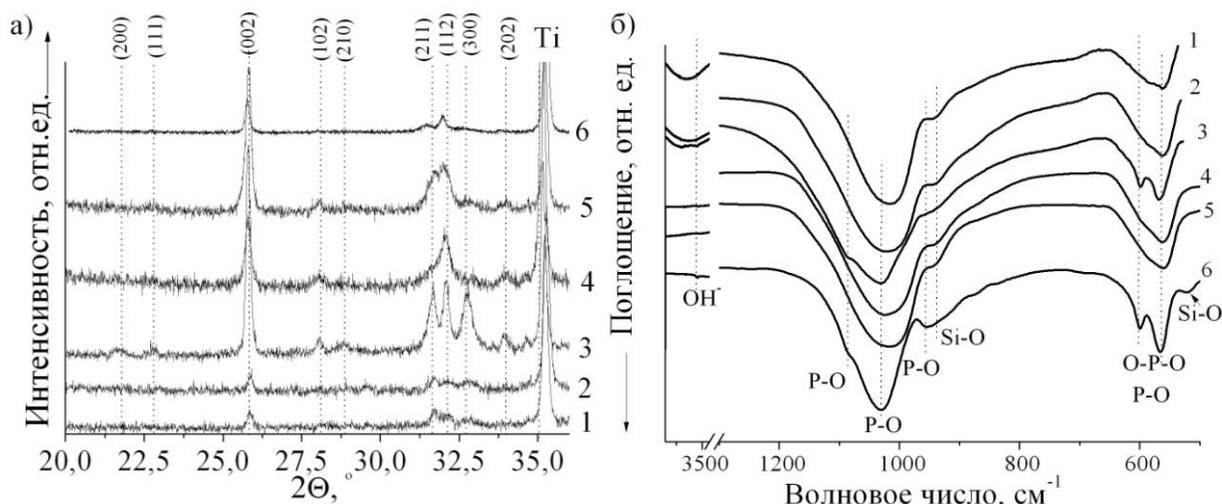


Рис. 5 – Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) Si-КФ покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления при изменении параметров напыления: 1 – ЗП, 60 мин; 2 – ЗП, 120 мин; 3 – ЗП, 180 мин; 4 – -50 В, 180 мин; 5 – -100 В, 180 мин; 6 – ЗП, 180 мин, предварительный нагрев подложки до 200 °С

ствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому ГА:  $25,8^\circ$  (002),  $31,7^\circ$  (211),  $32,2^\circ$  (112),  $32,9^\circ$  (300). Отношение интенсивностей дифрактометрических пиков ГА отличается от табличных и характеризует пленки как текстурированные. Фиксируемые на ИК-спектрах покрытий полосы поглощения в области (1100 – 960) и (602 – 560)  $\text{см}^{-1}$  характерны для валентных и деформационных колебаний Р–О-групп в структуре ГА (рис. 5 б). Обнаружено наличие полосы поглощения  $\text{SiO}_4^{4-}$ -групп при  $945 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное изоморфным замещением в анионной подрешетке. Расщепление полосы в области (602 – 560)  $\text{см}^{-1}$  на ИК-спектре покрытия, сформированного в течение 180 минут, связано с упорядочиванием  $\text{PO}_4$ -тетраэдров в элементарной ячейке ГА. Для сформированных покрытий характерно наличие полосы валентных колебаний групп  $\text{OH}^-$  при  $3575 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 6 представлена морфология пленки, нанесенной на Si-подложку при ЗП. В Si-КФ покрытиях обнаруживается двухуровневая зеренная структура с фрагментацией зерен размером порядка 0,2 мкм на субзерна со средним размером  $40 \pm 20 \text{ нм}$ . На СЭМ-изображении скола покрытия у межфазной границы с подложкой наблюдается поликристаллическая мелкозернистая или аморфная структура пленки (рис. 6 б). Толщина этого слоя при скорости формирования покрытия 4 нм/мин составляет (120 – 140) нм. На рентгенограмме покрытия, сформированного в течение 30 минут, отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллического ГА. При температуре подложки близкой к комнатной на начальном этапе роста пленки в результате низкой подвижности адатомов возникает большое число зародышей, и реализуется мелкозернистая квазиаморфная структура. На рентгенограммах покрытий, сформированных в течение 60 минут, присутствуют рефлексы апатита с (002) преимущественной ориентацией кристаллитов. Это означает, что основную фракцию объема пленки составляют блок-кристаллиты модифицированного ионами силиката ГА ориентации (002), средний размер которых составляет 34 нм (табл. 2).

Повышение температуры ростовой поверхности приводит к возникновению градиента температуры в направлении к поверхности подложки и создает в

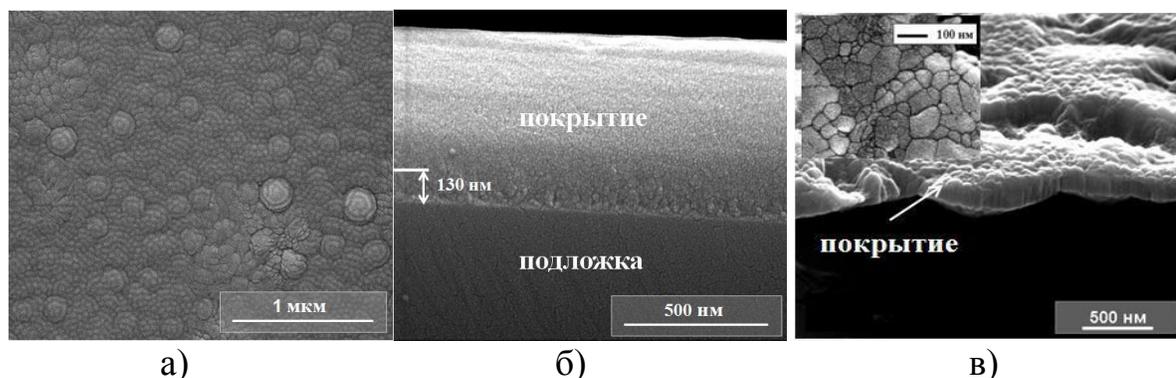


Рис. 6 – СЭМ-изображения поверхности (а), скола (б) и протравленной границы (в) покрытия, сформированного при ЗП на Si-подложке. Толщина 740 нм

этом направлении поток тепла и атомов. Данные условия приводят к нормальному механизму роста пленки и формированию столбчатой структуры (рис. 6 в). Субзерна покрытия – текстурированные столбцы, средний размер которых составляет  $(70 \pm 40)$  нм и коррелирует с размером ОКР (табл. 2).

Дальнейшее формирование пленки приводит к совершенствованию текстуры в направлении [001]. Таким образом, покрытие является градиентным, состоящим из нескольких слоев с различной структурой. Схема, иллюстрирующая кинетику роста пленок, представлена на рис. 7 а. У подложки зерна расположены произвольно, ближе к поверхности образуют столбчатую структуру.

Таблица 2 – Параметры решетки и размер ОКР Si-КФ покрытий

Параметры напыления	$a, \text{Å}$	$b=c, \text{Å}$	ОКР, нм
ЗП, 60 мин	9,4126	6,8799	34
ЗП, 120 мин	9,4226	6,8720	91
ЗП, 180 мин	9,4276	6,8837	96
- 50 В, 180 мин	9,4230	6,8879	79
- 100 В, 180 мин	9,4231	6,8828	90

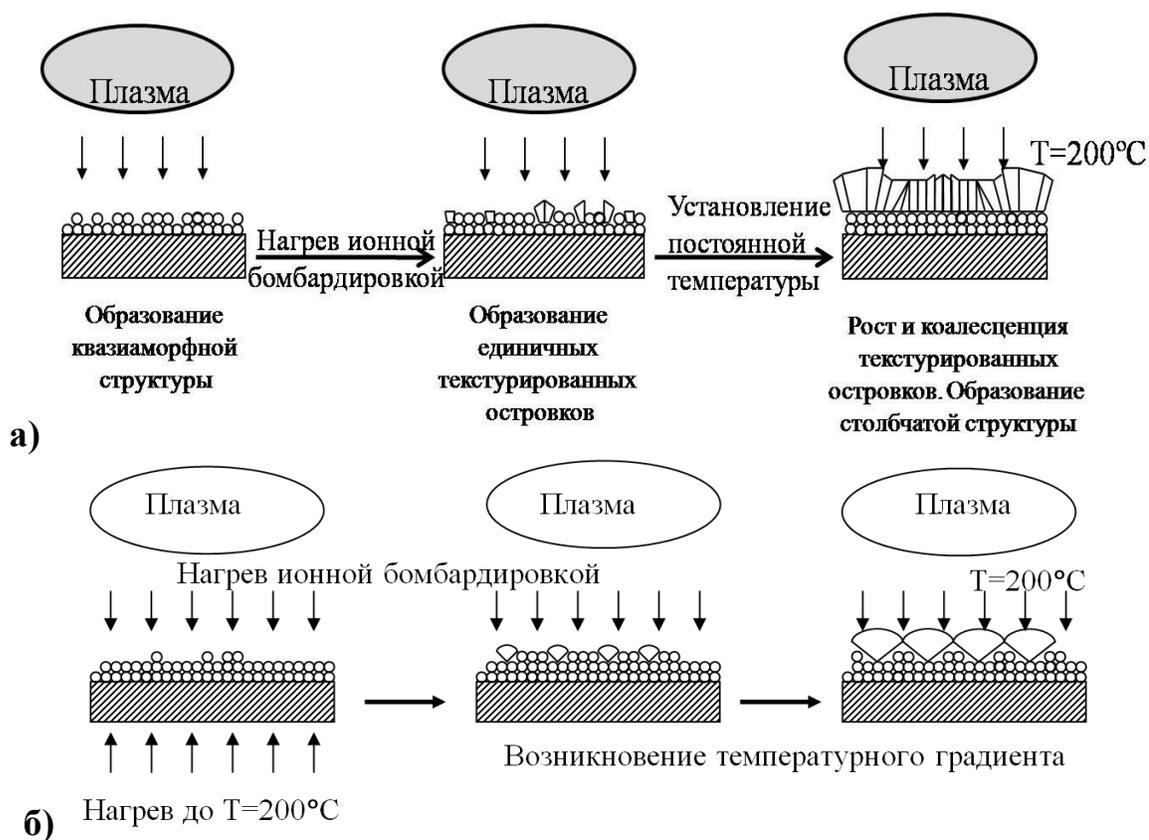


Рис. 7– Схемы, иллюстрирующие кинетику процесса роста покрытия при изменении температуры ростовой поверхности в процессе ВЧ-магнетронного осаждения

Анализ методом ПЭМ верхнего слоя покрытия показывает, что оно представляет собой нанокомпозит, состоящий из включений нанокристаллической фазы, разделенных прослойкой или отдельными областями аморфной матрицы (рис. 8). Размер нанокристаллитов составляет (20 – 80) нм. ТЭМ-изображение, снятое в режиме высокого разрешения представлено на рис. 9 а, на рис. 9 б – изображение с атомным разрешением после фильтрации, показывающее отдельный кристаллит ГА, ориентированный вдоль оси зоны [001]. Значения уг-

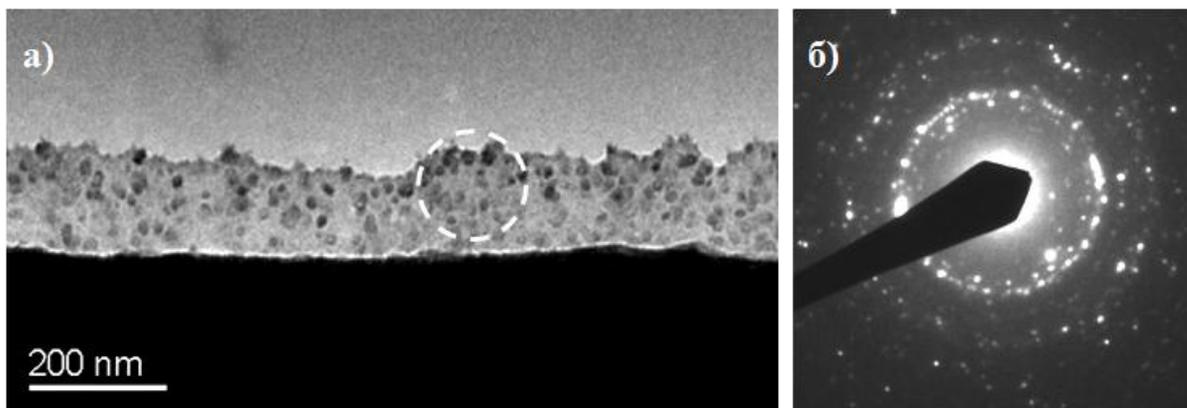


Рис. 8 – ПЭМ-изображение (а) Si-КФ покрытия, состоящего из нанокристаллитов Si-ГА; (б) электронограмма, полученная от участка отмеченной на (а) локальной области покрытия (межплоскостные расстояния: 8,20; 4,10; 3,43; 3,19; 2,82; 2,25; 2,12; 1,90 Å и т.д.)

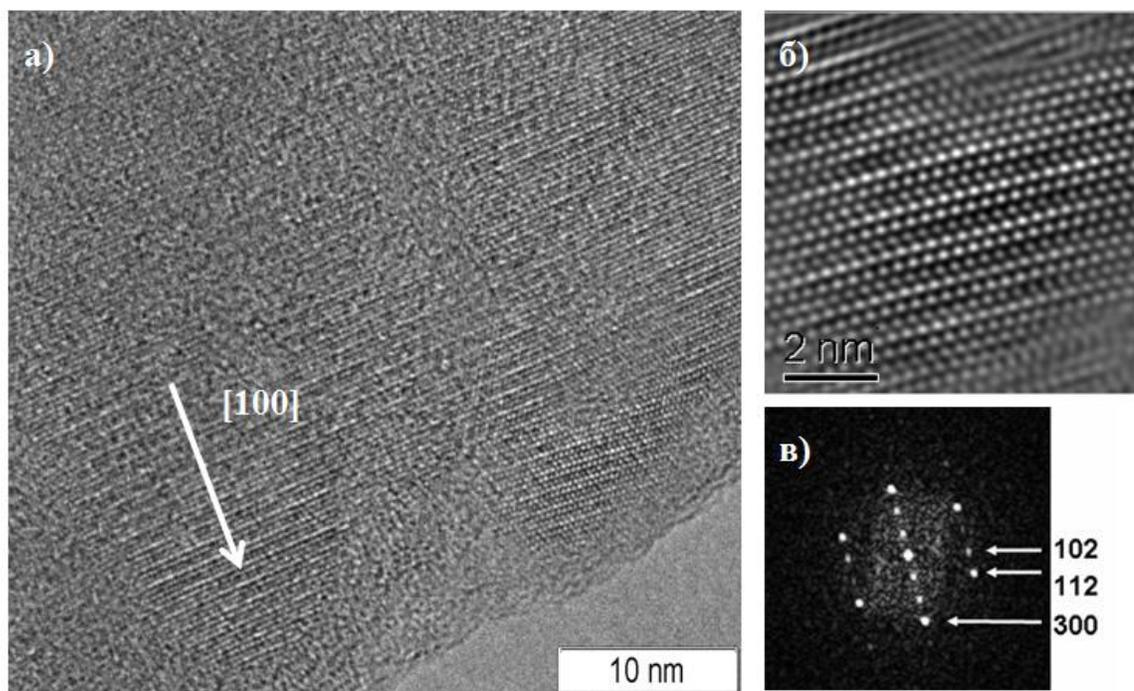


Рис. 9 – ВРПЭМ-изображение (а) кристаллитов Si-ГА в покрытии (стрелкой показано направление [100]); (б) изображение с атомным разрешением после фильтрации; (в) преобразование Фурье от изображения (б)



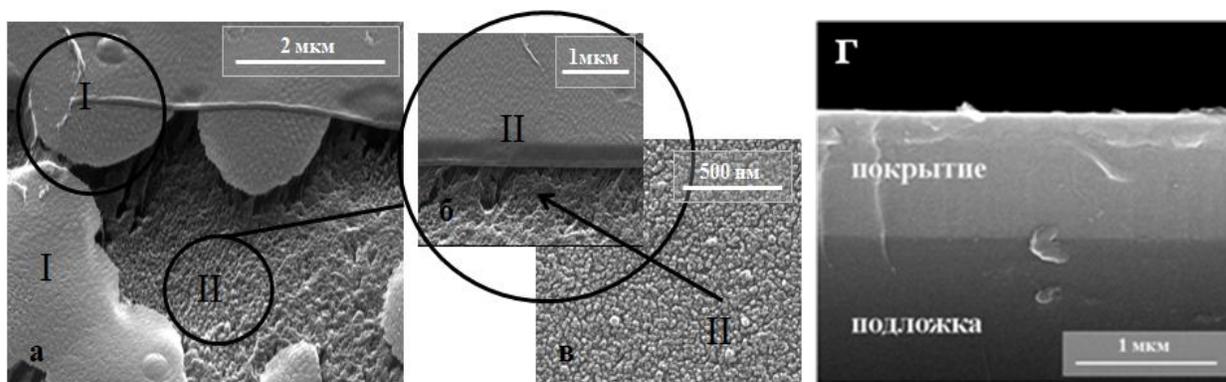


Рис. 11 –Морфология Si-KФ покрытия, выращенного на нагретой подложке Si до температуры 200°C после (а – в) травления в HCl и изображение (г) излома покрытия (толщина  $760 \pm 10$  нм). (а – в) – микрофотографии областей разной морфологии с разным увеличением

формирование структуры в виде нагромождения нанообразований (рис. 11 а – в). Общий вид пограничной зоны свидетельствует о плотном прилегании слоя к подложке (рис. 11 г). За счет усиления диффузных процессов в плоскости поверхности подложки возникают благоприятные условия для протекания преимущественно послойного механизма роста и создания слоистой структуры на начальном этапе формирования покрытия. Данный режим приводит к более равномерному нагреву вещества по всему объему, что ведет к отсутствию градиента температуры в направлении нормали к поверхности подложки. При отсутствии нагрева со стороны подложки в результате нагрева растущей поверхности покрытия в процессе его осаждения появляется градиент температуры в направлении роста пленки. При этом происходит образование конусоподобных блоков и дальнейшее увеличение их латеральных размеров с ростом времени напыления. В пределах блоков хорошо различимы столбчатые кристаллиты. Средний размер основания конуса и столбцов у поверхности составляет  $(2,1 \pm 0,5)$  и  $(0,05 \pm 0,02)$  мкм, соответственно. Межблочное пространство заполняет наноразмерная равноосная структура. Таким образом, с ростом толщины в покрытии формируется полидисперсная градиентная структура (рис. 7 б).

Согласно РФА текстура пленки не является ярко выраженной и рентгенограмма имеет форму пиков характерных для нанокристаллического состояния. После отжига покрытия при 700 °С на воздухе в течение 3 часов установлено, что ОКР составляет 63 нм. Наряду с уменьшением размера кристаллитов на начальных этапах роста пленки, происходят процессы атомного упорядочения. Так, согласно ИК-спектроскопии уже при 120 минутах напыления происходит упорядочение  $\text{PO}_4$ -тетраэдров в элементарной ячейке ГА (рис. 5 б).

**Пятая глава** посвящена исследованию механических и биологических свойств покрытий. Независимо от степени текстурированности и стехиометрии

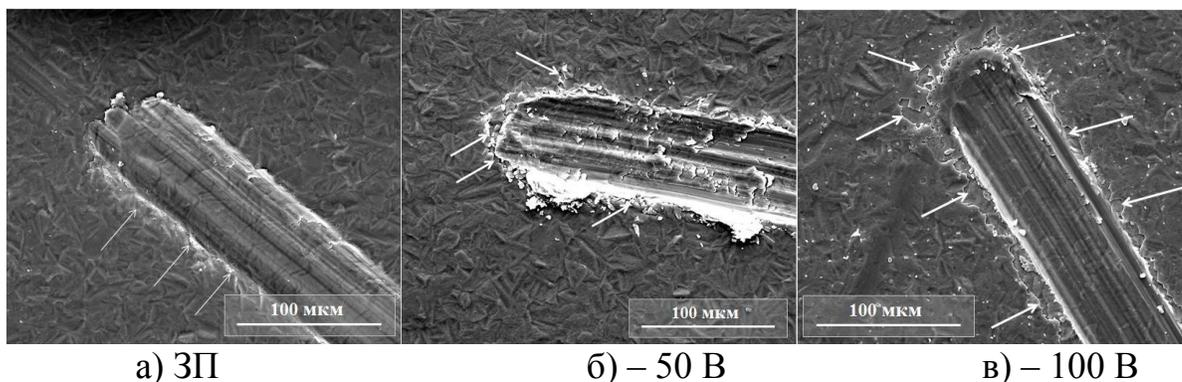


Рис. 12 – СЭМ-изображения поверхности после скретч-теста, проведенного для Si-KФ покрытия на Ti-подложке при нагрузке 3 Н. Толщина покрытия: 0,6 – 0,8 мкм

Si-ГА покрытия достигается нанотвердость в пределах (11 – 12) ГПа. Наблюдаемый рост твердости пленок, выращенных в условиях отрицательного потенциала смещения, может быть связан с измельчением их зеренной структуры (правило Холла-Петча) в процессе ионной бомбардировки. Величина упругого восстановления увеличивается с ростом отрицательного смещения до 100 В приблизительно на 10%.

Скретч-тест пленок, сформированных на предварительно нагретой подложке, свидетельствует, что они обладают высокой адгезией к подложке (рис. 12). В случае ЗП Si-KФ покрытие при царапании истирается, но не отслаивается, то есть разрушается по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией. На изображении поверхности Si-KФ слоя, сформированного при отрицательном смещении, наблюдается появление отдельных сколов покрытия по краям царапины.

Приложение отрицательного смещения к подложкодержателю в процессе формирования покрытия приводит к незначительному увеличению его СЭП с 28 до 31 мН/м. При этом наблюдается увеличение гистерезиса краевого угла смачивания в 1,3 – 2 раза, что подтверждает изменения в структуре и морфологии пленки.

Термостатирование образцов «металл+Si-KФ покрытие» в SBF показывает, что все полученные покрытия проявляют биоактивные свойства: в ходе минерализации на поверхности образуется КФ слой. Согласно проведенному МТТ-тесту, жизнеспособность клеток на 5 – 60 % во всех представленных случаях превышала значения, полученные для подложек без пленок, что свидетельствует об отсутствии цитотоксичности в отношении модельных клеточных культур. Клетки имели вытянутую форму и обладали множественными микроворсинками, проникающими в межкристаллитное пространство.

### Основные результаты и выводы

1. Установлена последовательность фазовых превращений в кремнийсодержащих фосфатах кальция на всех этапах формирования биосовместимых покры-

тий, включающих приготовление мишени на основе однофазного Si-ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x=0,5; 1,72$ ) и процесса осаждения пленки методом ВЧ-магнетронного распыления. Преобладающей фазой в мишени является ТКФ, в то время как кристаллическая фаза покрытия имеет структуру апатита с отношениями Ca/P и Ca/(P+Si) ( $1,80\pm 0,05$ ) и ( $1,5\pm 0,1$ ), соответственно.

2. Характер изменения скорости роста покрытия обусловлен двумя протекающими на поверхности конденсации конкурирующими процессами осаждения и распыления растущего покрытия налетающими частицами из плазмы. Так, скорость роста пленки на подложке «вне зоны эрозии» мишени имеет максимальное значение и составляет 2,3 – 4 нм/мин, в зависимости от величины отрицательного смещения, подаваемого на подложку. Нижняя граница соответствует толщине Si-КФ слоя, полученного при смещении – 100 В. Скорость роста покрытия «в зоне эрозии» мишени – 1,0 – 2,7 нм/мин.

3. Установлено, что пленка, сформированная методом ВЧ-магнетронного осаждения, представляет собой композит, состоящий из включений нанокристаллической фазы Si-ГА, разделенных прослойкой и отдельными областями аморфной матрицы.

4. Предложены схемы, иллюстрирующие кинетику формирования покрытия на основе Si-ГА при изменении температуры поверхности конденсации в процессе ВЧ-магнетронного осаждения: с ростом толщины покрытия происходит образование градиентной структуры.

– У межфазной границы с подложкой в условиях низкой диффузионной подвижности атомов синтезируемой пленки образуется аморфно-нанокристаллическая структура. В процессе роста Si-КФ слоя происходит формирование столбчатой текстурированной структуры.

– Рост покрытия на начальном этапе в условиях предварительного нагрева поверхности конденсации до 200 °С происходит в рамках послойного механизма, что приводит к формированию слоистой структуры и уплотнению. В дальнейшем в пленке образуются конусообразные блоки, латеральные размеры которых увеличиваются со временем напыления до 2 мкм. В пределах блоков реализуются столбчатые кристаллиты со средним размером ( $50\pm 30$ ) нм, межблочное пространство имеет квазиаморфную структуру.

5. Наличие отрицательного потенциала смещения в процессе ВЧ-магнетронного распыления существенно изменяет характер зеренной структуры, приводит к измельчению структурных элементов покрытия, что связано с увеличением плотности нуклеации, измельчением растущих зерен ионной бомбардировкой и, таким образом, препятствует терстурированию пленки. Увеличение отрицательного потенциала смещения до 100 В приводит к росту Ca/P и Ca/(P+Si) отношений до значений ( $2,4\pm 0,1$ ) и ( $2,0\pm 0,1$ ), соответственно.

6. Различие в структуре пленок обуславливает значительное отличие в механических свойствах (нанотвердости, адгезионной прочности), поверхностной

энергии и гистерезисе смачивания, биохимических свойствах. Si-КФ покрытия являются биосовместимыми и приводят к образованию карбонатного гидроксиапатитового слоя на их поверхности при термостатировании в SBF. Пленки не являются цитотоксичными и позитивно влияют на адгезию, распластывание, пролиферативную активность и жизнеспособность клеток.

#### **Основные результаты работы изложены в работах:**

1. Pichugin V.F., Tverdokhlebov S.I., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., **Ryabtseva M.A.**, Kozelskaya A.A., Shulepov I.A. Surface Morphology and Properties of Calcium Phosphate Thin Films Formed by Plasma of rf-Magnetron Discharge // Известия ВУЗов. Физика. – 2006. – I.10. Приложение. – С.320–323
2. Пичугин В. Ф., Ещенко Е. В., Сурменев Р.А., Шестериков Е. В., Твердохлебов С. И., **Рябцева М. А.**, Сохорева В. В., Хлусов И. А. Использование высокочастотного магнетронного распыления для формирования на поверхности титана тонких кальций-фосфатных биосовместимых покрытий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007– № 11. –С. 1–5
3. Pichugin V.F., Tverdokhlebov S.I., Surmenev R.A., **Ryabtseva M.A.**, Shesterikov E.V., Khlusov I.A., Sohoreva V.V., Shulepov I.A. A Biocompatible Calcium Phosphate Coating Prepared by rf-Magnetron-Sputtered Deposition // Известия ВУЗОВ, Физика.–2007. –№ 9. – С. 318–322
4. Аронов А.М., Пичугин В.Ф., Ещенко Е.В., **Рябцева М.А.**, Сурменев Р.А., Твердохлебов С.И. Тонкие кальций-фосфатные покрытия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления и перспективы их применения в медицинской технике // Медицинская техника. – №3. – 2008. – С. 18–22
5. Pichugin, V.F., Surmenev, R.A., Shesterikov, E.V., **Ryabtseva, M.A.**, Eshenko, E.V., Tverdokhlebov, S.I., Prymak, O., Epple, M., The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties // Surface and Coatings Technology.– 2008. – V. 202.–I.16. – P. 3913–3920
6. **М.А. Сурменова**, Р.А. Сурменев, В.Ф. Пичугин, Т. Пайтш, М. Эппле. Влияние ВЧ-магнетронного кальций-фосфатного покрытия на выход никеля из подложек NiTi // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – №2. – С. 142–146
7. М.В. Чайкина, В.Ф. Пичугин, **М.А. Сурменова**, Р.А. Сурменев. Механохимический синтез гидроксилapatита с замещениями для нанесения покрытий на медицинские имплантаты методом высокочастотного магнетронного распыления // Ж. Химия в интересах устойчивого развития. –2009.– №5 – С. 513–520
8. R.A. Surmenev, **M.A. Ryabtseva**, E.V. Shesterikov, V.F. Pichugin T. Peitsch, M. Epple. The release of nickel from nickel-titanium (NiTi) is strongly reduced by a sub-micrometer thin layer of calcium phosphate deposited by rf-magnetron sputtering // Journal of Materials Science: Materials in Medicine.– 2010.– V.21.–P.1233–1239

9. Сурменев Р.А., **Сурменева М.А.**, Евдокимов К.Е., Пичугин В.Ф., Эппле М. Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления // Физика и химия обработки материалов. – № 4. – 2010. – С. 57–65
10. **М.А. Сурменева**, Р.А. Сурменев, И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, М.Е. Конышев. Кальцийфосфатные покрытия, созданные методом вч-магнетронного распыления гидроксиапатита: остеогенный потенциал *in vitro* и *in vivo* // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – №2.– С. 101–106
11. R.A. Surmenev, **M.A. Surmeneva**, K.E. Evdokimov, V.F. Pichugin, T. Peitsch, M. Epple. The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetron-deposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible growth mechanism // Surface and Coatings Technology.– 2011.–V.205.–P. 3600 – 3606
12. В. Ф. Пичугин, **М. А. Сурменева**, Р. А. Сурменев, И. А. Хлусов, М. Эппле. Исследование физико-химических и биологических свойств кальцийфосфатных покрытий, созданных методом ВЧ-магнетронного распыления кремнийзамещенного гидроксиапатита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2011.– № 9.– С. 1–8
13. **М.А. Сурменева**, Р.А. Сурменев, В.Ф. Пичугин, С.С. Черноусова, М. Эппле. In-vitro исследование магнетронных покрытий на основе кремнийзамещенного гидроксиапатита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2011.– № 12.– С. 1–7
14. **M.A. Surmeneva**, R.A. Surmenev, V.F. Pichugin, S.S. Chernousova, M. Epple. In-Vitro Investigation of Magnetron-Sputtered Coatings Based on Silicon-Substituted Hydroxyapatite // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.– 2011.– V. 5,– I.6.– P. 1202–1207
15. Pichugin V.F., Surmenev R.A., **Surmeneva M.A.** Hydroxyapatite Thin Films Prepared by RF-Magnetron-Sputtered Deposition for Medical Application //Journal of Iron and Steel Research International.– 2010. – V.17, Suppl. 1. – С. 113–121
16. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Гостищев Э.А., Шаркеев Ю.П., Сурменев Р.А., **Сурменева М.А.**, Легостаева Е.В., Чайкина М.В., Дворниченко М.В., Морозова Н.С. Влияние физических, химических и биологических манипуляций на поверхностный потенциал кальций-фосфатных покрытий на металлических подложках // Бюллетень сибирской медицины. – № 3. – 2011. – С. 72–81
17. Сурменев Р.А., **Сурменева М.А.**, Пичугин В.Ф., Эппле М. Патент РФ на изобретение «Способ получения кальций-фосфатных микро/наноструктур на образце», № 2421245 от 20.06.2011
18. Сурменев Р.А., **Сурменева М.А.**, Пичугин В.Ф., Твердохлебов С.И., Шестериков Е.В., Эппле М. Патент РФ на изобретение «Способ получения кальций-фосфатного покрытия на образце», № 2400423 от 27.09.2010

### Список цитируемой литературы:

1. LeGeros R.Z., LeGeros J.P., Dense hydroxyapatite in: Hench L.L., Wilson J. (Eds.), An Introduction to Bioceramics, World Scientific, Singapore. –1993.– P. 139 – 180.
2. Best S.M., Porter A.E., Thian E.S., Huang J., Bioceramics: Past, present and for the future// Journal of the European Ceramic Society, –2008,–V. 28,– p. 1319–1327.
3. Wolke J.G.C., van Dijk K., Schaeken H.G., de Groot K., Jansen J.A. , Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings// J. Biomed. Mater. Res.– 1994.– V.28–I.12.– P. 1477–1484.
4. Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties// Surface and Coatings Technology.– 2008.– V.202,–I.16,– P. 3913–3920.