

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КФ ПОКРЫТИЙ,  
СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЧМР В АТМОСФЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

Р.Б. Турсунханова, А.Ю. Федоткин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., н.с. А.И. Козельская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [iriska\\_23.97@mail.ru](mailto:iriska_23.97@mail.ru)

**INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF CaP COATINGS  
FORMED BY THE RFMS METHOD IN THE ATMOSPHERE OF VARIOUS INERT GASES**

R.B. Tursunhanova, A.F. Fedotkin

Scientific Supervisor: PhD, Research Fellow, A.I. Kozelskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [iriska\\_23.97@mail.ru](mailto:iriska_23.97@mail.ru)

***Abstract.** The paper presents the results of studies of the physicochemical and biological properties of calcium phosphate coatings formed by the RF magnetron sputtering of a target from hydroxyapatite in an atmosphere of various inert gases: Ne, Ar, Kr, and Xe. It is shown that the working gas affects the elemental composition of the coatings and their structure. The most appropriate concerning biological properties are samples with thin amorphous coatings formed by Xe.*

**Введение.** С целью повышения биосовместимости металлических имплантатов на их поверхность наносят различные кальций-фосфатные (КФ) покрытия. В литературе большое количество статей посвящено изучению состава и свойств таких покрытий, однако, отсутствуют данные о распылении КФ материалов в атмосфере различных инертных газов. Целью данной работы является исследование физико-химических и биологических свойств КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР в атмосфере различных инертных газов.

**Экспериментальная часть.** Покрытия осаждались на полированные титановые подложки при помощи установки «Катод-1М» методом ВЧ-магнетронного распыления прессованной мишени из гидроксипатита (ГАП) в атмосфере различных инертных газов: Ne, Ar, Kr и Xe. Параметры распыления: предварительное давление в камере –  $5 \times 10^{-3}$  Па; рабочее давление для Ar, Kr и Xe – 0,3 Па, для Ne – 0,1 Па; расстояние между распыляемой мишенью и подложками – 38 мм; удельная мощность разряда ~ 5,2 Вт/см<sup>2</sup>; время формирования покрытий – 7 часов. Разница в рабочем давлении при напылении покрытий в Ne с другими газами обусловлена техническими особенностями вакуумной системы.

**Результаты.** Исследования толщины покрытий с помощью контактной профилометрии выявили, что толщина КФ покрытий, сформированных в атмосфере Xe, составляет  $1180 \pm 130$  нм. Толщины покрытий, сформированных в Ar и Kr примерно сопоставимы и составляют  $2010 \pm 80$  нм и  $1920 \pm 30$  нм, соответственно. В свою очередь, толщина покрытий, полученных в Ne, составляет  $1420 \pm 150$  нм, что больше, чем для покрытий, сформированных в Xe, несмотря на более низкое рабочее давление, но меньше по сравнению с покрытиями, сформированными в Ar и Kr. Отсутствие однозначной зависимости скорости осаждения покрытий объясняется тем, что распыление и осаждение КФ материалов являются сложными процессами, и на скорость осаждения

покрытий оказывают влияние множество факторов, такие как параметры распыления, теплопроводность рабочего газа, сечение ионизации атомов рабочего газа, состав и структура распыляемой мишени и т.д. [1].

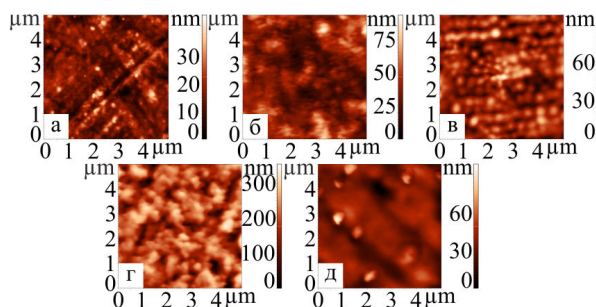


Рис. 1. АСМ-изображения титановой подложки (а) и КФ-покрытий, сформированных распылением ГАП-мишени в атмосфере Ne (б), Ar (в), Kr (г) и Xe (д)

На поверхности исходной титановой подложки наблюдаются следы от шлифовки и полировки (рис. 1а). Морфология покрытий, сформированных распылением мишени ГАП в Ne, Ag и Kг характеризуется квазиравновесными зёрнами со средней площадью 0,02 мкм<sup>2</sup>, которые образуют агломераты площадью 0,19 мкм<sup>2</sup>, 0,09 мкм<sup>2</sup> и 0,43 мкм<sup>2</sup>, соответственно (рис 1б-г). Однородный гладкий рельеф без каких-либо зёрен характерен для покрытий, сформированных при распылении ГАП-мишени (рис. 1д), что может свидетельствовать об их полностью аморфном состоянии. Последнее было подтверждено рентгенофазовым анализом – на рентгенограммах данных образцов отсутствовали пики кристаллической фазы. В свою очередь, на рентгенограммах покрытий, сформированных в Ne, Ag и Kг наблюдались несколько пиков соответствующих пикам кристаллической фазы ГАП. При этом следует отметить, что преимущественной ориентацией кристаллитов, по данным рентгенофазового анализа, являлась ориентация кристаллитов с плоскостью (002), параллельной поверхности подложки. В случае покрытий, сформированных в Ag, также наблюдались кристаллиты с плоскостью ориентации (102), что указывает на смешанную структуру данных покрытий. Присутствие кристаллической фазы в покрытиях, сформированных в Ne, Ag и Kг объясняется более высокой температурой в камере в процессе распыления вследствие различной теплопроводности газов.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что при увеличении атомной массы рабочего газа наблюдается увеличение содержания кальция и снижение содержания кислорода в исследуемых покрытиях (табл. 1). Наличие различий между группами обусловлено разницей в массе между распыляемой и распыляющей частицей [2]. Следует также отметить, что покрытия, сформированные в Ag и Kг имеют наиболее близкое к стехиометрическому ГАП соотношение Са/Р.

Таблица 1

Элементный состав исследуемых покрытий (ат.%)

Покрытие	Са	Р	О	Тi	Са/Р
ГАП(Ne)	41.42±0.24*	21.95±0.16*	35.45±0.3*	1.19±0.20*	1.89±0.02*
ГАП(Ar)	41.09±0.22	23.18±0.16	34.95±0.34	0.77±0.22	1.77±0.01
ГАП(Kr)	42.56±0.32*	23.95±0.25*	32.55±0.50*	0.93±0.14	1.78±0.01
ГАП(Xe)	44.70±1.41*	23.17±0.34	30.09±1.13*	2.13±0.68*	1.93±0.05*

\* – p<0,05 относительно образцов с КФ-покрытиями, сформированными в Ag.

Исследования выживаемости мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток (ММСК) при культивировании их с образцами с КФ-покрытиями, выявили, что наибольший процент живых клеток сохранялся на образцах с КФ-покрытиями, сформированными в Ar и Xe (табл. 2). Во всех исследуемых группах образцов, кроме КФ-покрытий, сформированных в Ne, наблюдается увеличение клеточности по сравнению с культурой до эксперимента. При этом, в случае культивирования ММСК с образцами с КФ-покрытиями, сформированными в Xe наблюдается двукратное увеличение клеточности по сравнению с культурой до эксперимента. Наибольший процент живых клеток и двукратное увеличение клеточности при культивировании с образцами с КФ покрытиями, сформированными в Xe, по-видимому, связано с аморфной структурой покрытия и его наименьшей толщиной, что обуславливает наиболее приемлемую скорость растворения покрытий (выход питательных элементов в среду) при контакте с клетками.

Таблица 2

## Результаты исследования жизнеспособности ММС клеток, Me(Q1-Q3)

Варианты культивирования	Процентное соотношение клеток, %			Общее содержание клеток ×10 <sup>6</sup> кл/мл
	Живые, %	Апоптотические, %	Мертвые, %	
ММСК (культура до эксперимента)	95,15(94,765-95,81)	0,84(0,8-0,88)	4,01(3,77-4,815)	0,2(0,2-0,2)
контроль ММСК	92,71(92,158-93,18)*	4,025(3,325-4,965)*	2,71(2,355-3,343)*	0,34(0,333-0,348)*
Ti-контроль	55,74(53,978-58,118)* <sup>+</sup>	7,21(6,475-8,26)* <sup>+</sup>	36,125(34,873-37,723)* <sup>+</sup>	0,38(0,373-0,388)* <sup>+</sup>
ГАП(Ne)	58,15(56,683-59,355)* <sup>+</sup>	6,565(5,973-6,76)* <sup>+</sup>	35,42(33,863-37,833)* <sup>+</sup>	0,2(0,193-0,208)* <sup>+</sup>
ГАП(Ar)	71,255(69,488-73,128)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	4,985(3,823-5,368)* <sup>°</sup>	23,32(22,758-24,865)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	0,3(0,3-0,308)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>
ГАП(Kr)	64,485(64,3-65,18)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	5,815(4,608-6,355)*	29,36(28,835-30,898)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	0,325(0,313-0,33)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>
ГАП(Xe)	71,69(70,48-72,99)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	7,57(5,928-9,063)* <sup>+</sup>	21,375(18,175-22,228)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>	0,415(0,41-0,428)* <sup>+</sup> <sup>°</sup>

\* – достоверные отличия от культуры ММСК (p<0,05); <sup>+</sup> – достоверные отличия от контроля ММСК (p<0,05); <sup>°</sup> – достоверные отличия от Ti-контроля (p<0,05).

**Заключение.** В работе исследованы физико-химические и биологические свойства КФ-покрытий, сформированных ВЧ-магнетронным распылением ГАП мишени в различных инертных газах. Наилучшие показатели из исследуемых групп образцов, по жизнеспособности ММСК, показали образцы с тонкими аморфными покрытиями, сформированными Xe.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrov I. и др. Comparison of magnetron sputter deposition conditions in neon, argon, krypton, and xenon discharges // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. – 1993. – V. 11., № 5. – P. 2733-41.
2. Fedotkin A.Y. и др. Calcium phosphate coating deposition by radio frequency magnetron sputtering in the various inert gases: The pilot study // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 235. – P. 121735.