

На правах рукописи

СУРМЕНЕВ Роман Анатольевич

**ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ
КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО "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,
ведущий научный сотрудник,
Иванов Юрий Федорович

Ведущая организация: Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН

Защита состоится « 26 » декабря 2008 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан « 25 » ноября 2008 г.

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



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной имплантологии для исправления дефектов костной основы или замены поврежденных участков ткани применяются имплантаты, которые в процессе своего функционального использования неизбежно подвергаются коррозии и разрушению. В связи с этим при использовании медицинских изделий часто не развивается требуемое взаимодействие искусственных поверхностей с костной тканью, возникает риск осложнений. Поэтому задача модифицирования поверхности металлических имплантатов является актуальной.

Комбинация «имплантат+биосовместимое покрытие» позволяет объединить высокие механические свойства материала основы и биологические качества покрытия, которые придают поверхности имплантата свойства максимально приближенные к свойствам костной ткани, что улучшает способность имплантата интегрироваться с организмом.

Основными методами, используемыми для формирования биосовместимых покрытий, являются: плазменное напыление, лазерная абляция, микродуговое оксидирование, электрофорез, золь-гель метод и т.д. [1-3]. Все известные методы имеют определенные ограничения: несбалансированность по элементному составу, сложность контроля фазового состава, низкая величина адгезионной прочности покрытия к подложке, ограниченность в выборе материала основы и т.д.

В случаях, когда металлические имплантаты выполнены из нержавеющей стали, титановых сплавов или никелида титана (NiTi), возникает необходимость в покрытиях, способных блокировать диффузию атомов материала подложки в окружающие ткани. Поэтому пленки должны быть плотными, беспористыми и биоустойчивыми в сочетании с высокой адгезионной прочностью с металлической матрицей [4]. Перечисленным требованиям отвечают покрытия, сформированные методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-распыления) [5]. Однако на сегодняшний день практически не изучены механизмы роста покрытий из плазмы ВЧ-разряда, что не позволяет определить условия получения покрытий с необходимыми свойствами, а также затрудняет прогнозирование поведения композита имплантат-покрытие в биологическом организме. Это определяет актуальность исследований.

Целью работы является исследование условий формирования биосовместимых кальций-фосфатных покрытий с фазовым и элементным составом близким к стехиометрическому гидроксиапатиту на поверхности материалов медицинских имплантатов методом высокочастотного магнетронного распыления; комплексный анализ их физико-механических и медико-биологических свойств.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Исследование влияния основных параметров напыления (мощность ВЧ-разряда, отрицательное электрическое смещение, время напыления, расположение подложки относительно зоны эрозии мишени, атмосфера

рабочего газа) на морфологию, элементный и фазовый состав кальций-фосфатных покрытий при распылении мишени из синтетического гидроксиапатита (отношение $Ca/P=1,67\pm 0,02$).

2. Исследование физико-механических характеристик ВЧ-магнетронных кальций-фосфатных покрытий, напыленных на поверхность никелида титана (NiTi) и титана VT1-0.

3. Исследование способности кальций-фосфатного покрытия блокировать выход токсичных ионов никеля из приповерхностных слоев NiTi в окружающую среду. Медико-биологическое тестирование композита подложка-покрытие.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Проведен комплексный анализ свойств кальций-фосфатных покрытий, напыленных методом ВЧ-магнетронного распыления. Показано, что отношение кальция к фосфору в покрытии (Ca/P), а также структура покрытий определяется мощностью ВЧ-разряда, напряжением смещения на подложке, атмосферой рабочего газа и временем напыления.

2. Предложена модель, качественно описывающая изменение отношения Ca/P в покрытиях, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления.

3. Установлено, что увеличение напряжения смещения приводит к уменьшению скорости роста и увеличению отношения Ca/P , если покрытие имеет аморфную структуру. Процесс рекристаллизации приводит к увеличению скорости роста покрытий с увеличением напряжения смещения и уменьшению отношения Ca/P .

4. Установлена граничная толщина ($1,6\pm 0,4$) мкм, при которой происходит изменение характера механического разрушения покрытий (подложки: титан VT1-0 и NiTi).

5. Показано, что кристаллическое кальций-фосфатное покрытие на NiTi в $(7\div 10)$ раз снижает выход никеля из поверхностных слоев металла в окружающую среду (вода; 0,9% NaCl).

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ формирования аморфных кальций-фосфатных покрытий с заданным отношением Ca/P в интервале $(1,76\div 3,88)$ и покрытий со структурой кристаллического частично дегидроксилованного гидроксиапатита с отношением $Ca/P=(1,60\pm 0,07)$ ВЧ-магнетронным распылением мишени из синтетического стехиометрического гидроксиапатита путем оптимизации мощности разряда, напряжения смещения, атмосферы рабочего газа, расположения подложек относительно зоны эрозии мишени и выбора времени напыления для получения требуемой величины отношения Ca/P .

2. Модель роста кальций-фосфатных покрытий, формируемых из плазмы ВЧ-разряда, на основе зависимости электрического поля в анодном промежутке от толщины покрытия, а также влияния потока ионов из

плазмы к поверхности конденсации, качественно описывающая изменение отношения Ca/P.

3. Кальций-фосфатное кристаллическое ВЧ-магнетронное покрытие на NiTi в (7÷10) раз снижает экстракцию никеля, обладающего токсическим, аллергенным и канцерогенным потенциалом, в окружающую среду (вода; 0,9% NaCl).

4. Кальций-фосфатные ВЧ-магнетронные покрытия обладают высокой совместимостью с тканями организма, не вызывают активных местных (воспалительных и компенсаторных пролиферативных) и системных (иммунных и токсических) реакций.

Практическая значимость. В работе выявлены основные параметры напыления, позволяющие изменять отношение Ca/P и структуру покрытий от аморфных до кристаллических. Экспериментально установлено, что покрытие в (7÷10) раз уменьшает выход токсичного никеля из поверхностных слоев NiTi в окружающую среду.

Проведенные медико-биологические исследования показали, что покрытия, сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления, усиливают сцепление имплантатов с тканями, что связано с увеличением биосовместимости поверхности. Биокompозиты покрытие-имплантат отвечают токсикологическим и санитарно-химическим требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям. Клинические испытания дентальных имплантатов NiTi с кальций-фосфатным покрытием выявили положительный эффект применения ВЧ-магнетронного покрытия.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск, 2003); Всероссийской школе-семинаре «Новые материалы. «Создание, структура, свойства» (Томск, 2004, 2007); IV международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (Томск, 2007); XIII - XIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2007, 2008); Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», (Томск, 2004-2008); International Symposium «Biomaterials», Annual meeting of the German Society for Biomaterials (Эссен, Германия, 2004, 2006, 2008); 5th European Symposium on Biomedical Engineering (Патрас, Греция, 2006); 13th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials (Томск, 2006); 8th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, 2006); Annual Meeting of the German Society for Biomaterials - DGBM 2007 (Ганновер, Германия, 2007); 8th World Biomaterials Congress 2008 (Амстердам, Голландия, 2008);

9th International Conference on actual Problems of electronic Instrument Engineering (Новосибирск, 2008).

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 28 научных работах, из которых 7 в реферируемых журналах, 21 в материалах конференций.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 164 страницы, включая 58 рисунков, 21 таблицу, 2 приложения и список литературы из 258 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описано современное состояние проблемы, обоснована актуальность и представлено краткое содержание диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена основным понятиям и терминам, используемым в биоматериаловедении, а также обзору литературы по биоматериалам и методам формирования биосовместимых покрытий на поверхности материалов медицинских имплантатов. Основное внимание уделено имеющимся данным о кальций-фосфатных покрытиях, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления. На основании выполненного обзора литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описываются объекты и методы исследования.

Для напыления покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц. Мишень для распыления была приготовлена из синтетического гидроксиапатита (ГА) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Режимы напыления покрытий приведены в таблице 1: рабочее давление 0,1 Па (предельное давление в вакуумной камере 10^{-4} Па), расстояние между мишенью и подложками 40 мм, рабочий газ: аргон, кислород.

Таблица 1. Режимы напыления покрытий.

Мощность, Вт	Смещение, В	Время напыления, мин.	Расположение подложек относительно зоны эрозии мишени
30; 290	З.П. ¹ ; -50; -100	15; 30; 120; 180	в зоне эрозии (Поз. 1)
			вне зоны эрозии (Поз. 2)

¹ З.П. – заземленный подложкодержатель

Из-за ограниченной области эрозии мишени важное значение имеет геометрия расположения образцов в процессе напыления (рис. 1). В каждом из приведенных в таблице 1 режимов покрытия напылялись на позиции «в зоне эрозии» мишени (Поз. 1), а также «вне зоны эрозии» мишени (Поз. 2).

Изучение морфологии поверхности покрытий проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (подложки: Si, титан ВТ1-0, NiTi), а элементный анализ – методом энергорассеивающей спектро-

скопии (*EDX*-метод) с использованием электронного микроскопа *ESEM*

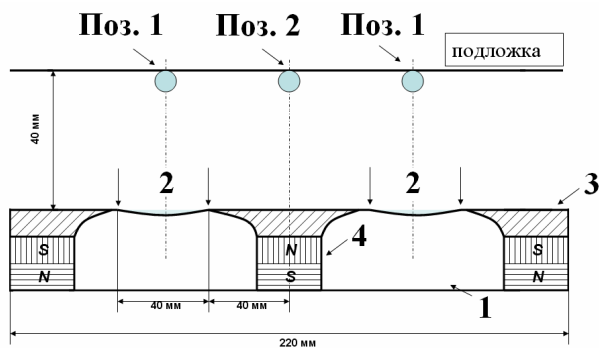


Рис. 1. Схема расположения образцов в процессе напыления покрытий (вид спереди). Поз.1 – соответствует позиции ”в зоне эрозии“ мишени; Поз.2 – ”вне зоны эрозии“ мишени. Цифрами обозначены: 1 – система охлаждения магнетрона; 2 – зона эрозии мишени; 3 – мишень для распыления; 4 – магнитная система (без масштабирования).

плазмы исследовался методом оптической эмиссионной спектроскопии (спектрофотометр *USB 2000*). Механические характеристики покрытий изучались методом динамического наноиндентирования и методом склерометрии (*CSEM Nano Hardness Tester* и *CSEM Micro Scratch Tester*, подложки: титан ВТ1-0, NiTi). Эксперименты по исследованию выхода никеля из подложек с кальций-фосфатным покрытием проводились в воде и изотоническом растворе NaCl с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (*AA Spectrometer M Series*, подложки – NiTi). Медико-биологическое тестирование композитов подложка-покрытие выполнялись согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10993-5 [6, 7] (подложки: сталь 12Х18Н10Т, титан ВТ1-0).

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и свойств покрытий, а также влияние условий напыления на отношение кальция к фосфору (Ca/P) в покрытиях.

В качестве мишени для распыления использовался кристаллический ГА с отношением Ca/P=(1,67±0,02).

Результаты анализа спектров излучения плазмы в диапазоне длин волн (200÷860) нм, полученных в атмосфере аргона и кислорода, показывают, что в плазме присутствуют элементы материала распыляемой мишени и рабочего газа (таблица 2). Набор линий излучения, связанных с элементами мишени, постоянен для всех режимов напыления. Увеличение электрического смещения приводит к увеличению интенсивности линий, что свидетельствует о разогреве плазмы. Следствием разогрева плазмы является увеличение плотности потока ионов в направлении подложки, а также увеличение интенсивности распыления мишени по сравнению со случаем З.П. [8].

Quanta 400 FEG from FEI со встроенным

EDX-анализатором (*EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-*

Si(Li) detector, подложки: Si, титан ВТ1-0, NiTi). Фазовый

состав покрытий исследовался методом рентгеноструктурного

анализа (дифрактометр *Siemens D 500*, подложки: Si,

титан ВТ1-0, NiTi), анализ молекулярных связей в покрытиях

осуществлялся с использованием метода Фурье ИК-спектроскопии

(*Bruker Vertex 70 FTIR Instrument*, подложки:

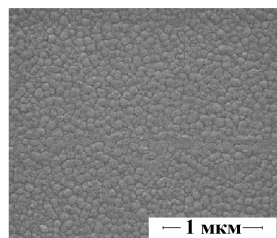
Si, KBr), химический состав

Таблица 2. Линии излучения плазмы.

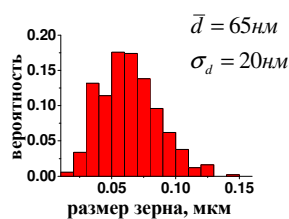
Линия излучения	PO_4^{3-}	PNO^+	CaO^+	Ca^+	Ar^+	O^+	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}^+$
Длина волны, нм	336,6 398,78 404,08 485,7	487,9	356,4 375,3 422,2	370,6 393,36 422,0	415,6 433,1 422,26	374,9 380,3 413,3* 433,7*	571,4÷780*

* линии, характерные только для атмосферы кислорода (100 %)

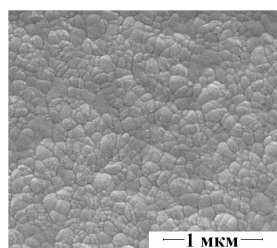
В процессе напыления подложка нагревается под воздействием потоков частиц (электроны, ионы и т.д.) и излучения плазмы. Измерение температуры осуществлялось с использованием хромель-копелевых термопар. Установлено, что во всех режимах напыления температура на Поз. 1 выше температуры на Поз. 2. Максимальная температура под-



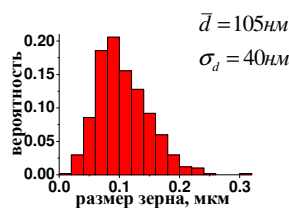
а) 290 Вт, Поз. 2



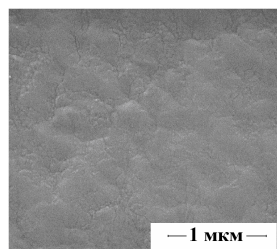
б)



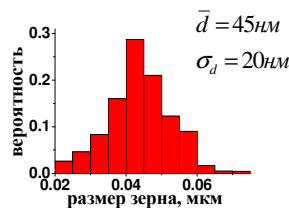
в) 290 Вт, Поз. 2



г)



д) 290 Вт, Поз. 1



е)

Рис. 2. РЭМ-фотографии покрытий. Рабочий газ – аргон. Время напыления: (а) – 15 мин., (в,д) – 180 мин., (д) – 120 мин; смещение: (а,в) – 3.П., (д) – (-100 В). Справа (б,г,е): гистограммы распределения зерен по размерам. \bar{d} – средний размер зерна, σ – среднее квадратичное отклонение. Подложка – Si.

ложки при мощности 290 Вт на Поз. 1 – (580 ± 6) К (Поз. 2 – (565 ± 6) К); при мощности 30 Вт на Поз. 1 – (431 ± 5) К (Поз. 2 – (420 ± 5) К). Поверхность пленок является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов по всей площади (рис. 2). Основными элементами рельефа являются островки в виде «куполообразных» зерен. Исследования динамики роста покрытия показывают, что на начальных этапах роста (15 минут напыления) покрытие полностью закрывает поверхность подложки. При этом средний размер зерна при мощности 290 Вт: Поз. 1 – 35 нм, Поз. 2 – 65 нм (рис. 2,а); при 30 Вт: Поз. 1 и Поз. 2 – ≈ 10 нм. С увеличением времени напыления до 180 минут происходит увеличение среднего размера зерна при мощности 290 Вт до 55 нм (Поз. 1) и 105 нм (Поз. 2) (рис. 2,в,д); при мощности 30 Вт средний размер зерна увеличивается до $(60 \div 70)$ нм (Поз. 1, Поз. 2). На рис. 2 (б,г,е) представлены гистограммы распределения зерен по размерам. Отрицательное смещение не приводит к изменению морфологии по-

верхности, кроме режимов напыления при мощности 30 Вт на Поз. 1 и смещении -100 В. В этом случае происходит образование конгломератов напыляемого материала, появление которых связано с флуктуациями поверхностного заряда, обусловленного потоком ионов Ca^+ , CaO^+ , HPO^+ из плазмы к подложке (рис. 3).

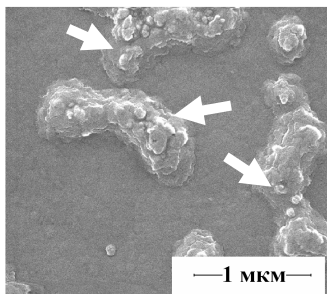


Рис. 3. РЭМ-фотография. Мощность – 30 Вт, смещение – (-100 В), 180 мин., Поз. 1. Конгломераты (показаны стрелками) с поверхностной плотностью $0,27 \text{ мкм}^{-2}$.

Анализ элементного состава показал, что покрытия состоят из кальция, фосфора, кислорода, с небольшой примесью углерода, т.е. состав покрытия соответствует составу исходной мишени для распыления. Соотношение элементов в

покрытиях зависит от мощности, напряжения смещения на подложке, расположения подложек относительно зоны эрозии мишени и времени напыления. В таблице 3 приведены химические формулы сформирован-

Таблица 3. Химические формулы сформированных структур. Принята концентрация групп PO_4^{3-} в элементарной ячейке ГА равной 6. Ошибка – ($\pm 0,2$).

Мощность, Вт	Время, мин	Смещение, В	Поз. 1	Поз. 2
Атмосфера аргона (100 %) в вакуумной камере				
290	30	3.П.	$\text{Ca}_{12,9}\text{P}_6\text{O}_{40,53}$	$\text{Ca}_{14,46}\text{P}_6\text{O}_{41,76}$
		-50	$\text{Ca}_{13,14}\text{P}_6\text{O}_{41}$	$\text{Ca}_{15,02}\text{P}_6\text{O}_{41,97}$
		-100	$\text{Ca}_{14,04}\text{P}_6\text{O}_{42,72}$	$\text{Ca}_{16,74}\text{P}_6\text{O}_{42,66}$
	120	3.П.	$\text{Ca}_{10,02}\text{P}_6\text{O}_{30,9}$	$\text{Ca}_{11,22}\text{P}_6\text{O}_{31,5}$
		-50	$\text{Ca}_{10,56}\text{P}_6\text{O}_{30,72}$	$\text{Ca}_{11,76}\text{P}_6\text{O}_{30,84}$
		-100	$\text{Ca}_{11,16}\text{P}_6\text{O}_{27,12}$	$\text{Ca}_{11,88}\text{P}_6\text{O}_{26,88}$
	180	3.П.	$\text{Ca}_{9,48}\text{P}_6\text{O}_{25,79}$	$\text{Ca}_{11,4}\text{P}_6\text{O}_{28,61}$
		-50	$\text{Ca}_{9,18}\text{P}_6\text{O}_{24,06}$	$\text{Ca}_{11,34}\text{P}_6\text{O}_{27,3}$
		-100	$\text{Ca}_{9,4}\text{P}_6\text{O}_{22,94}$	$\text{Ca}_{11,52}\text{P}_6\text{O}_{27,5}$
30	30	3.П.	$\text{Ca}_{12,06}\text{P}_6\text{O}_{50,7}$	$\text{Ca}_{12,13}\text{P}_6\text{O}_{52}$
		-50	$\text{Ca}_{15}\text{P}_6\text{O}_{52,3}$	$\text{Ca}_{14,7}\text{P}_6\text{O}_{54,9}$
		-100	$\text{Ca}_{23,28}\text{P}_6\text{O}_{64,2}$	$\text{Ca}_{18,3}\text{P}_6\text{O}_{56}$
	120	3.П.	$\text{Ca}_{11,16}\text{P}_6\text{O}_{41,18}$	$\text{Ca}_{12,19}\text{P}_6\text{O}_{41,81}$
		-50	$\text{Ca}_{13,5}\text{P}_6\text{O}_{42,26}$	$\text{Ca}_{14,9}\text{P}_6\text{O}_{43}$
		-100	$\text{Ca}_{21,72}\text{P}_6\text{O}_{58,6}$	$\text{Ca}_{18}\text{P}_6\text{O}_{43,4}$
	180	3.П.	$\text{Ca}_{11,04}\text{P}_6\text{O}_{35,66}$	$\text{Ca}_{10,32}\text{P}_6\text{O}_{35,6}$
		-50	$\text{Ca}_{12,72}\text{P}_6\text{O}_{40,2}$	$\text{Ca}_{13,2}\text{P}_6\text{O}_{37,6}$
		-100	$\text{Ca}_{20,46}\text{P}_6\text{O}_{53,4}$	$\text{Ca}_{14,64}\text{P}_6\text{O}_{37,6}$
Атмосфера кислорода (100 %) в вакуумной камере				
290	120	3.П.	$\text{Ca}_{10,14}\text{P}_6\text{O}_{30,9}$	$\text{Ca}_{10,68}\text{P}_6\text{O}_{31,4}$
		-50	$\text{Ca}_{10,5}\text{P}_6\text{O}_{30,3}$	$\text{Ca}_{12,24}\text{P}_6\text{O}_{31,32}$
		-100	$\text{Ca}_{11,88}\text{P}_6\text{O}_{27,78}$	$\text{Ca}_{12,3}\text{P}_6\text{O}_{28,6}$
3.П.		$\text{Ca}_{11,4}\text{P}_6\text{O}_{38,82}$	$\text{Ca}_{12}\text{P}_6\text{O}_{44,52}$	
-50		$\text{Ca}_{15,66}\text{P}_6\text{O}_{49,2}$	$\text{Ca}_{13,68}\text{P}_6\text{O}_{45,96}$	
-100		$\text{Ca}_{22,62}\text{P}_6\text{O}_{52,38}$	$\text{Ca}_{13,65}\text{P}_6\text{O}_{38,43}$	
30				

ных структур, полученные на основе отношений кальция к фосфору (Ca/P) и кислорода к фосфору (O/P). Концентрация кальция (отношение Ca/P) в покрытиях, напыляемых при мощности 290 Вт, выше на Поз. 2 по сравнению с Поз. 1. При мощности 30 Вт на Поз. 1 обнаружено максимальное увеличение отношения Ca/P при изменении смещения в интервале (З.П.÷-100) В. Избыточная концентрация кислорода в химических формулах относительно стехиометрического ГА связана с образованием на начальных этапах напыления на границе раздела с подложкой оксидной пленки, что подтверждают данные ИК-спектроскопии. Для подложек Si после напыления наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при 1100 см^{-1} и 610 см^{-1} (SiO и SiO₂, соответственно). Источник ионов кислорода – распыляемая мишень. Измерение потенциала вольтметром, встроенным в цепь обратной связи ВЧ-генератора, позволило оценить максимальную энергию отрицательных однозарядных ионов кислорода, ускоряемых в катодном промежутке, при мощности 30 Вт – 170 эВ; при 290 Вт – 315 эВ. Это приводит к бомбардировке покрытия кислородом, что влияет на рельеф поверхности пленок, напыляемых при мощности 290 Вт на Поз. 1 независимо от рабочего газа и величины смещения (рис. 2,д).

Рентгенофазовый анализ показывает, что структуру покрытий определяют мощность разряда и время напыления. Влияния смещения и атмосферы рабочего газа на структуру покрытий не выявлено.

Напыляемые при мощности 30 Вт покрытия рентгеноаморфны. Только после 180 минут напыления появляется рефлекс при $25,8^\circ$ характерный для кристаллического кальций-фосфата.

Мощность 290 Вт позволяет получать как аморфные (30 минут напыления), так и кристаллические покрытия со структурой ГА с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении (002). Это характерно для всех использованных в работе подложек и согласуется с данными [9]. С увеличением времени напыления в интервале (30÷180) минут степень кристалличности покрытий увеличивается (рис. 4), появ-

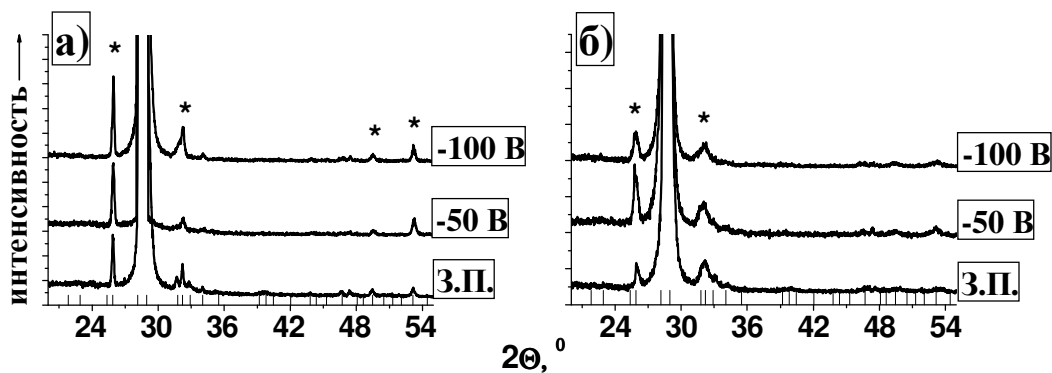


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий. Мощность – 290 Вт, время напыления: 180 мин., (а) – Поз. 1, (б) – Поз. 2. «*» - обозначение рефлексов ГА, обнаруженных в покрытиях. Вертикальными линиями обозначены рефлекссы для ГА-мишени. Подложка – Si.

ляются рефлексы ГА при $25,8^\circ$ (002), $53,1^\circ$ (004), $31,8^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), $32,9^\circ$ (300), причем последние три рефлекса перекрываются. Кроме рефлексов, соответствующих кристаллическому ГА, на дифрактограммах не обнаружены рефлексы, относящиеся к другим кальций-фосфатам (трикальций-фосфат, тетракальций-фосфат и т.д.) или кристаллическому СаО. Существование температурного градиента на поверхности подложки из-за ограниченной области эрозии мишени приводит к образованию разных по размерам кристаллитов. Согласно формуле Шеррера средний размер кристаллитов (002) в случае покрытий, напыляемых на Поз. 1, выше, чем на Поз. 2. Так, средний размер кристаллитов после 180 минут напыления для Поз. 1 – 48 нм, для Поз. 2 – 20 нм. Размер

кристаллитов в направлении (002) для ГА-мишени – (70 ± 3) нм.

ИК-спектры поглощения показывают присутствие в покрытиях молекулярных связей, типичных для ГА (рис. 5). Наряду с этим происходит изменение параметров линий (вид, амплитуда, полуширина), что вызвано изменением в окружении ионов PO_4^{3-} в составе элементарной ячейки и ориентации кристаллитов в составе покрытия. Это подтверждают результаты работы (рис. 4, 5), а также известные литературные данные [10]. В спектрах поглощения типичными являются линии, соответствующие деформационным и валентным колебаниям ионов PO_4^{3-} при 570 см^{-1} (ν_4), 601 см^{-1} (ν_4)

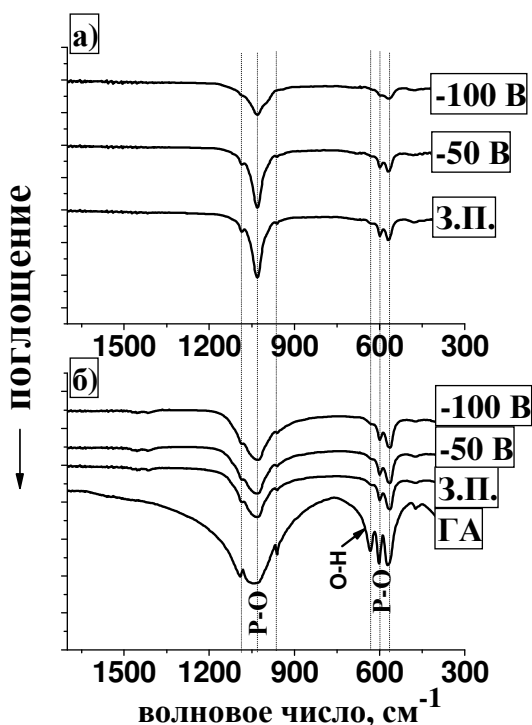


Рис. 5. ИК-спектры покрытий. Время напыления – 180 мин, Поз. 1, мощность: (а) – 30 Вт, (б) – 290 Вт. ГА – спектр мишени. Подложка – КВг.

и 1031 см^{-1} (ν_3). Процесс напыления приводит к частичной дегидроксиляции, т.е. потери части групп О-Н, что обнаружено для всех режимов напыления (слабо разрешаются полосы колебаний ионов О-Н при 631 и 3571 см^{-1}). Структура покрытия в данном случае соответствует частично дегидроксилованному ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$, где V – вакансия ($0 < x < 1$).

Толщина пленок измерялась по сделанным на электронном микроскопе снимкам поперечных шлифов покрытий. Сравнительный анализ скорости роста покрытий и отношения Са/Р, приведенный в таблице 4, показывает, что увеличение падения потенциала в анодном промежутке

приводит к уменьшению скорости роста покрытий и увеличению отношения Ca/P в покрытиях, напыляемых при мощности 30 Вт. Для мощности 290 Вт зависимость скорости роста покрытий от падения потенциала является более сложной. В случае аморфной структуры покрытия изменение скорости роста аналогично мощности 30 Вт, однако, если покрытие имеет кристаллическую структуру, то наблюдается постоянный рост скорости напыления с увеличением падения потенциала в анодном промежутке, т.е. процессы распыления покрытия потоками налетающих частиц из плазмы более эффективны в случае аморфной структуры покрытия.

Таблица 4. Зависимость скорости роста покрытий и отношения Ca/P от режимов напыления. Рабочий газ – аргон.

Мощность, Вт	Смещение, В	Время, мин.	Изменение скорости роста относительно З.П., нм/мин		Отношение Ca/P, отн.ед.		Изменение отношения Ca/P относительно З.П., отн. ед.	
			Поз. 1	Поз. 2	Поз. 1	Поз. 2	Поз. 1	Поз. 2
290	-50	30	-0,50±0,13	-0,33±0,13	2,19±0,03	2,50±0,03	+0,04±0,03	+0,09±0,03
		120	+0,37±0,20	+0,24±0,20	1,76±0,03	1,96±0,03	+0,09±0,03	+0,08±0,03
		180	+0,30±0,05	+0,20±0,05	1,53±0,03	1,89±0,03	-0,05	-0,01
	-100	30	-0,67±0,13	-0,50±0,13	2,34±0,04	2,79±0,04	+0,19±0,04	+0,38±0,04
		120	+1,11±0,20	+0,43±0,10	1,86±0,03	1,98±0,03	+0,19±0,03	+0,1±0,03
		180	+0,96±0,20	+0,40±0,20	1,57±0,03	1,92±0,03	-0,02	+0,02±0,03
30	-50	120	-0,20±0,03	-0,085±0,030	2,25±0,03	2,48±0,03	+0,39±0,03	+0,45±0,03
		180	-0,05±0,03	-0,07±0,03	2,12±0,03	2,17±0,03	+0,28±0,03	+0,39±0,03
	-100	120	-0,29±0,03	-0,17±0,03	3,62±0,04	3,01±0,04	+1,76±0,04	+0,98±0,04
		180	-0,27±0,03	-0,13±0,03	3,41±0,04	2,44±0,03	+1,57±0,04	+0,66±0,03

Установлено, что отношение Ca/P зависит от толщины покрытия (рис. 6, 7). Рост толщины покрытия сопровождается уменьшением отношения Ca/P. При температуре подложки недостаточной для начала процесса рекристаллизации покрытие аморфно, поэтому эффективно распыляется налетающими частицами из плазмы. Увеличение смещения в интервале (З.П.÷-100) В приводит к обогащению покрытий кальцием и увеличению скорости распыления (преимущественно фосфора), что снижает скорость роста покрытий при мощности 30 Вт на Поз. 1 в среднем с 0,85 до 0,55 нм/мин, при 290 Вт – с 4,0 до 3,4 нм/мин (табл. 4, рис. 6, 7). При температуре подложки (560÷590) К (мощность 290 Вт) происходит процесс рекристаллизации, который приводит к уменьшению эффективности распыления фосфора из формирующегося покрытия (после 180 минут напыления на Поз. 1 отношение Ca/P<1,67), при этом увеличение смещения в интервале (З.П.÷-100) В приводит к увеличению скорости роста с 4,4 до 5,5 нм/мин (табл. 4; рис. 6,а).

Избыток кальция в покрытиях (Ca/P>1,67) можно объяснить присутствием (кроме основной фазы ГА) аморфного CaO, что также наблюдалось в [11]. Режимы напыления, при которых Ca/P<1,67 (табл. 3) ведут к получению покрытий со структурой близкой к кальций-

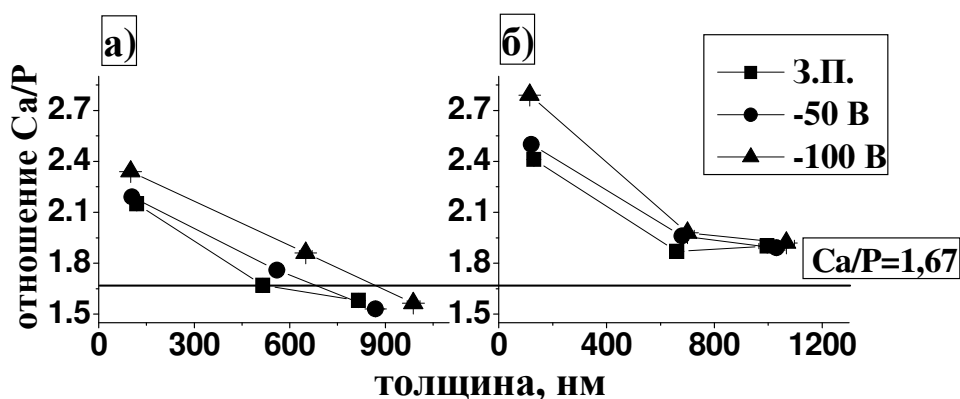


Рис. 6. Зависимость отношения Ca/P от толщины покрытий. Мощность – 290 Вт; (а) – Поз. 1, (б) – Поз. 2. Ошибка для Ca/P= $\pm(0,03\div 0,04)$.

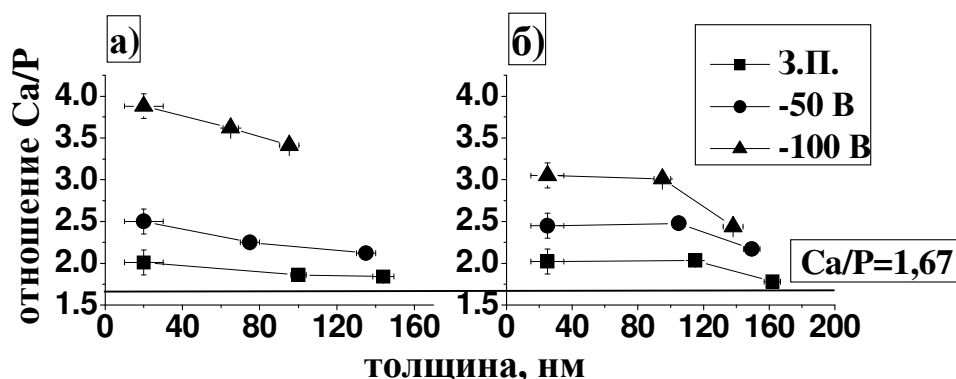


Рис. 7. Зависимость отношения Ca/P от толщины покрытий. Мощность – 30 Вт; (а) – Поз. 1, (б) – Поз. 2. Ошибка для Ca/P= $\pm(0,03\div 0,04)$.

дефицитному ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, где $0 < x < 1$ [12]. Получение покрытий с данной структурой зависит от положения подложки относительно области максимальной ионной бомбардировки (Поз. 1) и обусловлено распылением с поверхности несвязанного с основной фазой в покрытии аморфного CaO. Распыление CaO в случае покрытий, формируемых на Поз. 2, происходит менее эффективно. Поэтому после 180 минут напыления при мощности 290 Вт отношение Ca/P= $(1,89\div 1,92)$, в то время как для Поз. 1 – Ca/P= $(1,53\div 1,58)$ (рис. 6,а,б).

Из анализа данных элементного состава, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии следует, что наиболее близкие по структуре к стехиометрическому гидроксиапатиту (Ca/P=1,67) покрытия получаются при мощности 290 Вт на Поз. 1 (табл. 3, рис. 4).

Исследование ВЧ-магнетронных кальций-фосфатных покрытий методом динамического наноиндентирования выявило их упруго-пластические свойства. Нанотвердость (H) и модуль Юнга (E) покрытия (10 ± 2) ГПа и (110 ± 10) ГПа, соответственно. Области ползучести материала на кривых нагружение-разгружение отсутствуют. Это свидетельствует о том, что покрытия толщиной $(0,09\div 2,7)$ мкм плотные и беспористые.

После проведения склерометрических исследований (*scratch test*) установлена граничная толщина ($1,6 \pm 0,4$ мкм), при которой происходит изменение характера механического разрушения покрытия. На рис. 8 и 9 приведены типичные фотографии поверхности покрытий толщиной

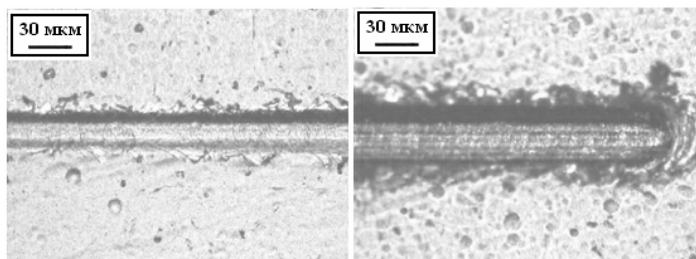


Рис. 8. Оптические фотографии поверхности К-Ф покрытия на титановой подложке (толщина 1,6 мкм). Изображения получены при нагрузках: (а) – 0,87 Н, (б) – 2 Н. Аналогичные результаты получены на никелиде титана.

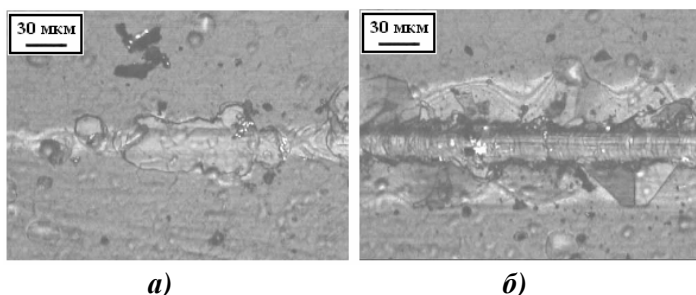


Рис. 9. Оптические фотографии поверхности К-Ф покрытия на титановой подложке (толщина 2,7 мкм). Изображения получены при нагрузках: (а) – 0,42 Н, (б) – 0,66 Н. Аналогичные результаты получены на никелиде титана.

адгезии связана с хемисорбцией атомов покрытия и оксида на поверхности подложки с энергией связи выше 0,5 эВ [13].

Эксперименты по растворению ВЧ-магнетронных покрытий и определению выхода никеля из подложек NiTi с покрытием показали (табл. 5), что кристаллическое ГА-покрытие толщиной (500 ± 20) нм в (7÷10) раз снижает выход токсичного никеля из поверхностных слоев

Таблица 5. Средняя скорость выхода никеля из NiTi в воду и раствор 0,9% NaCl. Выдержка в жидкости – 42 дня.

Режим напыления	Средняя скорость выхода ионов никеля, нг/(см ² ·день)	
	вода	0,9% NaCl
290 Вт (аргон или кислород)	0,4±0,1	0,5±0,1
30 Вт (аргон или кислород)	3,6±0,3	2,4±0,3
NiTi без покрытия	4,4±0,3	3,4±0,4

NiTi в окружающую среду (вода; 0,9% NaCl). Значительных отличий в скорости выхода никеля в дистиллированную воду и изотонический раствор хлорида натрия не обнаружено. Аморфное покрытие толщиной (100 ± 10) нм не приводит к значительному снижению скорости выхода никеля из подложек NiTi.

Медико-биологические исследования *in vivo* и *in vitro* композитов «подложка+ВЧ-магнетронное кальций-фосфатное покрытие» проводились согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10993-5. Токсикологическое тестирование показало, что биокомпозит подложка-покрытие удовлетворяет требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям [6, 7, 14]. Фенотипическое созревание фибробластоидных клеток активно протекает в области контакта покрытия с искусственной поверхностью и отсутствует без покрытия. В результате исследований по подкожной имплантации подложек (титан ВТ1-0, сталь 12Х18Н10Т) с покрытием мышам линии Valb/c установлено, что биокомпозиты обладают высокой совместимостью с тканями организма, не вызывают активных местных (воспалительных и компенсаторных пролиферативных) и системных (иммунных и токсических) реакций.

В четвертой главе приводится модель, основанная на проведении оценок факторов, оказывающих влияние на процесс формирования кальций-фосфатных покрытий из плазмы ВЧ-разряда.

Согласно данным таблицы 4 при неизменной ВЧ-мощности напряжение смещения оказывает значительное влияние на состав магнетронных кальций-фосфатных покрытий. Одним из факторов, определяющих процессы, происходящие на поверхности конденсации, является распределение электрического поля в анодном промежутке.

Влияние непроводящего покрытия на распределение поля в анодном промежутке может быть оценено, если предположить, что в промежутке и объеме диэлектрика отсутствует электрический заряд, при этом плазма является идеальным проводником, а диэлектрик однороден и изотропен. В общем виде уравнение Пуассона

$$\nabla(\epsilon \nabla U) = -\rho / \epsilon_0, \quad (1)$$

где U – потенциал электрического поля; ρ – объемная плотность электрического заряда; ϵ_0 – электрическая постоянная.

В случае одномерной задачи, принимая во внимание отсутствие электрического заряда и граничные условия для потенциала в области анодного промежутка (индекс 1) и покрытия (индекс 2) в виде

$$U_1(-\lambda_{sh}) = V_1 = -E_1 \lambda_{sh} + B_1; \quad (2)$$

$$U_2(d_2) = V_2 = E_2 d_2 + B_2; \quad (3)$$

$$U_2(0) = U_1(0), \quad (4)$$

а также приведенные ранее условия, получим зависимость напряженности поля от разности потенциалов в анодном промежутке в виде

$$E_1 = \Delta V / (d_2 / \epsilon + \lambda_{sh}), \quad (5)$$

где $\Delta V=(V_2-V_1)$ – падение потенциала в анодном промежутке; λ_{sh} – ширина анодного темного пространства; d_2 – толщина диэлектрического покрытия; ε – диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Одним из параметров в уравнении (5) является ширина анодного темного пространства λ_{sh} , оценка которой проводилась согласно уравнениям [8, 15]:

- для случая заземленного подложкодержателя

$$\lambda_{sh} = \gamma \cdot \lambda_d = \gamma \sqrt{\varepsilon_0 T_e / (en_p)} \quad (6)$$

- для случая высоких смещений ($V_s \gg T_e$)

$$\lambda_{sh} = (\sqrt{2}/3) \lambda_d (2V_s / T_e)^{\frac{3}{4}}, \quad (7)$$

где V_s – напряжение смещения; n_p – плотность плазмы; T_e – температура электронов в плазме; λ_d – длина Дебая; $\gamma = (1 \div 5)$. Областью применимости формулы (7) при $n_p = (10^{14} \div 10^{18}) \text{ м}^{-3}$ и $T_e = (1 \div 10) \text{ эВ}$ является условие, при котором $\Delta V \geq 50 \text{ В}$ [16].

Оценки плотности плазмы проводились согласно молекулярно-кинетической теории. При заданных параметрах напыления ($p=0,1 \text{ Па}$;

Таблица 6. Оценочные данные минимальной ширины анодного промежутка.

Смещение на подложке, В	Ширина анодного промежутка λ_{sh} , мкм
З.П.	>74
-50	>620
-100	>1050

$T_{ионов}=293 \text{ К}$) концентрация атомов рабочего газа $n = 10^{19} \text{ м}^{-3}$. С учетом низкой степени ионизации плазмы ($0,0001 \div 0,001$), концентрация ионов в плазме $n_p = (10^{15} \div 10^{16}) \text{ м}^{-3}$, что согласуется с данными, известными в литературе [15]. Типичные значения температуры электронов в плазме находятся в интервале $T_e = (1 \div 10) \text{ эВ}$ [16, 17]. В таблице 6 приведены рассчитанные значения минимальной ширины анодного промежутка.

Покрытие будет оказывать заметное влияние на напряженность поля в анодном промежутке, если выполняется условие $d_2 / \varepsilon \approx \lambda_{sh}$. Подстановка максимального значения толщины покрытия, напыленного в работе (2,7 мкм), и $\varepsilon_{CaO} = 11,38$ [18] позволяет получить верхнюю границу отношения $d_2 / \varepsilon = 0,247 \text{ мкм}$, т.е. $d_2 / \varepsilon \ll \lambda_{sh}$. Таким образом, формирующееся на поверхности подложки непроводящее покрытие при заданных параметрах плазмы не влияет на распределение поля в анодном промежутке. Поэтому поток материала из плазмы в направлении поверхности конденсации в течение процесса напыления не меняется. Образование нескомпенсированного положительного заряда на поверхности покрытия не происходит. Увеличение падения потенциала в анодном промежутке приводит к разогреву плазмы и увеличению потока материала из плазмы в направлении поверхности конденсации.

Рост отношения Ca/P с увеличением смещения можно объяснить уменьшением потока отрицательных фосфорсодержащих ионов в направлении подложки. Отрицательные ионы, входящие в состав плазмы (табл. 2), влияют на процесс роста покрытий, если их энергия на границе плазмы превышает потери энергии в анодном промежутке

$$kT_e \geq 2q\Delta V, \quad (8)$$

где ΔV – падение потенциала в анодном промежутке; q – заряд иона; k – постоянная Больцмана.

При дополнительном отрицательном смещении -50 или -100 В, с учетом (8), ионы PO_4^{3-} могут достичь подложку, когда температура электронов в плазме не ниже (300÷600) эВ, что невозможно в случае низкотемпературной слабоионизованной плазмы [8, 15]. Это справедливо и для других отрицательных фосфорсодержащих ионов.

Предложенная модель качественно описывает полученные экспериментальные данные: влияние напряжения смещения на величину отношения Ca/P (увеличение смещения приводит к росту отношения Ca/P); основой роста покрытий является поток положительных ионов (Ca^+ , CaO^+ , HPO^+), а также нейтральных атомов (кластеров атомов). Модель не учитывает влияние ВЧ-мощности на конечный состав покрытий, которая определяет также их структуру. Бомбардировка формирующихся покрытий налетающими частицами из плазмы в случае аморфных покрытий приводит к преимущественному распылению атомов фосфора, а в случае кристаллических покрытий – соединений CaO.

Основные результаты и выводы работы

1. Определены условия формирования биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления с отношением $\text{Ca/P}=(1,60\pm 0,07)$ со структурой кристаллического гидроксиапатита толщиной до 2,7 мкм и аморфных пленок с отношением $\text{Ca/P}=(1,76\div 3,88)$ толщиной до 0,2 мкм.
2. Установлено, что отрицательное смещение на подложке, время напыления и мощность ВЧ-разряда позволяют регулировать отношение $\text{Ca/P}=(1,53\div 3,88)$ и структуру покрытий (аморфное, кристаллическое). Наибольшее влияние электрическое смещение оказывает на свойства покрытий, напыляемых при мощности 30 Вт на позиции “в зоне эрозии” мишени. Увеличение смещения до -100 В по сравнению с заземленной подложкой приводит к увеличению отношения Ca/P в 2 раза.
3. Показано, что напыляемые покрытия сплошные, беспористые, без внешних дефектов и трещин. Определена граничная толщина ($1,6\pm 0,4$) мкм, при которой происходит изменение характера механического разрушения покрытия. Покрытия толщиной меньше 1,6 мкм обеспечивают наилучшее сочетание когезионной прочности и адгезии покрытий к подложкам титана VT1-0 и NiTi.

4. Выявлено, что вид рабочего газа (кислород, аргон) при использованных в работе параметрах напыления не оказывает влияния на структуру покрытий, но влияет на отношение Ca/P. Отклонение отношения Ca/P для покрытий, напыляемых в одинаковых экспериментальных режимах, не превышает 24 %.

5. Кальций-фосфатное кристаллическое ВЧ-магнетронное покрытие снижает экстракцию никеля из подложек NiTi, обладающего токсическим, аллергенным и канцерогенным потенциалом, в окружающую среду в (7÷10) раз по сравнению с поверхностью металла без покрытия. Аморфное покрытие не приводит к снижению скорости выхода никеля из поверхностных слоев NiTi.

6. Медико-биологические исследования показали, что кальций-фосфатные ВЧ-магнетронные пленки обладают высокой совместимостью с тканями организма, не вызывают активных местных (воспалительных и компенсаторных пролиферативных) и системных (иммунных и токсических) реакций. Имплантаты с покрытием по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечают требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Пичугин В.Ф., Никитенков Н.Н., Шулупов И.А., Киселева Е.С., **Сурменев Р.А.**, Шестериков Е.В., Твердохлебов С.И. Получение кальций-фосфатных биосовместимых покрытий методом магнетронного распыления и их свойства // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 7. – С. 72 - 77.

2. 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. – № 10. – С. 320 - 323.

3. Пичугин В.Ф., Ещенко Е.В., **Сурменев Р.А.**, Шестериков Е.В., Твердохлебов С.И., Рябцева М.А., Сохорева В.В., Хлусов И.А. Применение высокочастотного магнетронного распыления для формирования на поверхности титана тонких кальций-фосфатных биосовместимых покрытий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 11. – С. 67 - 72.

4. 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.

5. Pichugin V.F., Eshenko E.V., **Surmenev R.A.**, Shesterikov E.V., Tverdokhlebov S.I., Ryabtseva M.A., Sokhoreva V.V., Khlusov I.A. Application of High-Frequency Magnetron Sputtering to Deposit Thin Calcium-Phosphate Biocompatible Coatings on a Titanium Surface // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2007. – V. 1. – N. 6. – P. 679 - 682.

6. 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&Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 3913 - 3920.
7. Аронов А.М., Пичугин В.Ф., Ешенко 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*. – 2008. – № 3. – С. 18 - 22.

Список цитируемой литературы:

1. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-sprayed Hydroxyapatite coatings // *J. of Biomed. Mater. Res*. – 2001. – V. 58. – N. 5. – P. 570 - 592.
2. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: СТТ. – 2001. – С. 480.
3. Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане // *Перспективные материалы*. – 2005. – № 1. – С. 41 - 46.
4. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантатов // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1231 - 1238.
5. Jansen J.A., Wolke J.G.C., Swann S., van der Waerden J.P.C.M., de Groot K. Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials // *Clin. Oral Impl. Res*. – 1993. – V. 4. – N. 1. – P. 28 - 34.
6. "Оценка биологического действия медицинских изделий". – ГОСТ Р ИСО 10993-5:1992.
7. "Биотестирование продукции из полимерных и других материалов". – МУ 1.1.037-95 (утверждено ГСЭН 20.12.95).
8. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. New York: Wiley&Sons. – 1994. – P. 565.
9. Boyd A.R., Meenan B.J., Leyland N.S. Surface characterisation of the evolving nature of radio-frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution // *Surface&Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – N. 20-21. – P. 6002 - 6013.
10. Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В., Потапенко И.П., Батраков Н.Ф., Бобровский В.В., Шашков С.Н. Нанесение покрытий на титан методом распыления таблетированного карбонат-гидроксиапатита в плазме ВЧ-разряда // *Физика и химия обработки материалов*. – 1998. – № 1. – С. 55 - 59.

11. Long J., Sim L., Xu S., Ostrikov K. Reactive Plasma-Aided RF Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bio-implant Coatings // Chem. Vap. Deposition. – 2007. – V. 13. – N. 6-7. – P. 299 - 306.
12. Dorozhkin S., Epple M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten // J. Angew.Chem. – 2002. – V. 114. – N. 17. – P. 3260 - 3277.
13. von Keudell A.V. Surface processes during thin-film growth // J. Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – V. 9. – N. 4. – P. 445 - 467.
14. "Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, предоставляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность". – ГОСТ Р 51148-98.
15. Levchenko I., Ostrikov K. Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – P. 2308 - 2319.
16. Levchenko I., Ostrikov K., Keidar M., Xu S. Microscopic ion fluxes in plasma-aided nanofabrication of ordered carbon nanotip structures // J. of Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – N. 6. – P. 064304.
17. Levchenko I., Korobov M., Romanov M., Keidar M. Ion current distribution on a substrate during nanostructure formation // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V. 37. – P. 1690 - 1695.
18. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. – 2005. – Internet Version.