

УДК 533.9.07

DOI: 10.17223/00213411/63/11/50

*К.А. ПРОСОЛОВ<sup>1</sup>, О.А. БЕЛЯВСКАЯ<sup>1</sup>, В.В. ЛАСТОВКА<sup>1</sup>, М.В. ЧАЙКИНА<sup>2</sup>, Ю.П. ШАРКЕЕВ<sup>1</sup>*

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАКЛОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПЛАЗМЫ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА \***

Установлена принципиальная возможность функционализации поверхности титана путем наклонного напыления наноструктурированных биоактивных кальций-фосфатных покрытий. Покрытия получены путем ВЧ-магнетронного распыления мишеней на основе гидроксиапатита и антибактериального цинкзамещенного гидроксиапатита. Исследованы морфология и особенности роста покрытий в зависимости от параметров процесса, таких, как угол наклона образцов относительно потока частиц из источника, подаваемая ВЧ-мощность и расстояние от плоскости мишени до поверхности образцов. При увеличении угла наклона морфология поверхности покрытий значительно меняется, представляя собой наноразмерные структурные элементы, обращенные в сторону источника материала и упорядоченные в соответствии с морфологией поверхности подложки до напыления. Внутренняя структура покрытий представлена столбчатыми элементами, наклоненными относительно плоскости подложки.

**Ключевые слова:** высокочастотное магнетронное распыление, кальций-фосфатные покрытия, косое напыление.

### **Введение**

В настоящее время интенсивно развиваются новые методы управления физико-химическими свойствами поверхности имплантатов для медицины. Показано, что для эффективной остеоинтеграции необходимо создавать имплантаты с шероховатой или пористой поверхностью [1, 2]. Поверхность таких имплантатов представляет собой «ниши» для клеток [3, 4], обеспечивая благоприятную микросреду для их развития и последующих процессов костеобразования. Показано, что костная ткань может прорасти в поровые пространства, обеспечивая надежную механическую фиксацию, тем самым гарантируется долговечная механическая стабильность имплантата [5]. С другой стороны, помимо пористой структуры на микроуровне одним из важнейших параметров для закрепления клеток остеобластов, которые в дальнейшем и формируют костную ткань, является микрошероховатость и наношероховатость поверхности имплантата. В работе [3] показан диапазон шероховатости Ra, в рамках которого жизнеспособность и активность остеобластов наиболее высока. Однако новые исследования показывают, что наношероховатость, размеры и профиль наноструктур поверхности играют не меньшую роль в успешной работе имплантата [6, 7]. Влияние наношероховатости таково, что может стимулировать желаемый клеточный ответ в зависимости от формы профиля и размера структурных элементов поверхности имплантата [6]. Таким образом, в области биомедицинской инженерии формирование наноструктур на поверхности имплантатов является новым подходом, имеющим большие перспективы для значительного улучшения остеоинтеграции и остеоиндукции поверхности, а также возможности придать имплантатам другие привлекательные биологические свойства. Создание периодических структур на поверхности биоматериалов и определение их роли в стимулировании требуемого клеточного ответа является важной задачей медицинского материаловедения. Функционализация поверхности на наномасштабном уровне позволяет не только получить желаемый клеточный ответ, но и придать поверхности антибактериальные свойства [8].

Вакуумное наклонное напыление позволяет получать наноструктурированные покрытия с упорядоченным расположением структурных элементов по поверхности подложки [9, 10]. В основе этого подхода лежит теневой эффект (эффект самозатенения), при котором сформированные на поверхности подложки зародыши покрытия в процессе осаждения образуют за собой теневую область, где адсорбция атомов распыляемого вещества минимальна, а рост покрытия происходит преимущественно путем конденсации налетающих атомов на этих зародышах [10]. Авторами был предложен метод формирования кальций-фосфатных покрытий (CaP) на титановой подложке (Ti)

\* Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.5.

путем ВЧ-магнетронного распыления мишеней на основе гидроксиапатита (ГА) при наклонном осаждении [11, 12]. Это позволяет управлять нанотопографией биопокровтия, что, в свою очередь, будет оказывать определенный эффект на адгезию биообъектов и остеointеграционные процессы.

Интересной особенностью ГА является способность к замещению катионов  $\text{Ca}^{+2}$  в своей кристаллической решетке на катионы других металлов. Замещения в структуре ГА существенно изменяют его физико-химические и биологические свойства, в том числе приводят к улучшению биосовместимости. Существуют различные ионы металлов, которые можно использовать для синтеза замещенных гидроксиапатитов, особый интерес среди них представляют  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{+2}$ . Так, Zn-замещенные ГА (Zn-ГА) и Cu-замещенные ГА (Cu-ГА) являются перспективными материалами для решения проблем, связанных с постоперационными инфекциями вследствие того, что ионы  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{+2}$  проявляют антибактериальный эффект. Ранее авторами [13] была показана возможность формирования биоактивных антибактериальных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней Zn-ГА и Cu-ГА.

В данной работе представлены результаты исследований наклонного осаждения СаР-покрытий из мишеней ГА и Zn-ГА под углами  $\alpha = 80, 60$  и  $40^\circ$  на подложки из «чистого» титана. Определены морфология поверхности покрытий и особенности осаждения в зависимости от параметров процесса, таких, как подаваемая ВЧ-мощность и расстояние от плоскости мишени до образцов. Рассмотрены физические особенности наклонного осаждения СаР-покрытий.

### Материалы и методы

Образцы титана марки ВТ1-0 в форме пластин с размерами  $10 \times 10 \times 2$  мм были использованы в качестве подложек. Обработка поверхности Ti-пластин производилась ручной шлифовкой на шлифовальных бумагах с последовательным переходом от одной к другой с уменьшением зернистости от Р400 к Р600 и далее к Р1000. Подготовка поверхности пластин завершалась шлифованием на бумаге Р2000. После шлифовки подложки подверглись полировке алмазной пастой АСМ 1/0. Для определения толщины покрытий использовались образцы-спутники из монокристаллического Si (100) с размерами  $10 \times 10 \times 0.5$  мм. После механической обработки поверхность подложек очищалась от загрязнений путем обезжиривания поверхности образцов в ультразвуковой ванне с использованием органических растворителей и последующей сушкой на воздухе. Образцы Ti и Si размещались в вакуумной камере как нормально к направлению потока частиц из мишени ( $\alpha = 0^\circ$ ), так и под углом  $\alpha$ , заданным между нормалью к поверхности образца и направлением потока частиц. Схема расположения образцов представлена на рис. 1. Подложкодержатель, закрепленный на столе, позволял наносить покрытия на оба типа образцов одновременно для всех исследуемых вариантов процесса – как с наклонным осаждением при углах  $\alpha = 80, 60$  и  $40^\circ$ , так и без наклона ( $\alpha = 0^\circ$ ). Подложкодержатели с образцами располагались в зоне эрозии мишени (на рис. 1 эта область выделена пунктирными линиями). При этом расстояние от мишени до подложек ( $D$ ) определялось как расстояние между поверхностью мишени и плоскостью подложкодержателя.

Нанесение кальций-фосфатных покрытий проводилось методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней, изготовленных из порошков ГА и Zn-ГА, на установке «Яхонт-2М» с частотой источника 13.56 МГц [14]. Порошки ГА ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) и Zn-ГА ( $\text{Ca}_{9.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) были получены путем низкотемпературного твердофазного механохимического синтеза. Формирование мишеней в виде дисков диаметром 110 мм и толщиной 3.5–4.0 мм производили одноосным пресованием пресс-порошков при комнатной температуре в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе МИС-6000.4К. Пресс-порошки готовились с использованием водного раствора поливинилового спирта марки ПВС-16/1 высшего сорта производства ООО «Хелат». Обжиг заготовок после прессования проводили в камерной электропечи с программным управлением ИТМ 12.1200 в воздушной атмосфере. Максимальная температура обжига составляла  $1100^\circ\text{C}$ .

Напыление СаР-покрытий из мишеней ГА и Zn-ГА проводилось по следующему режиму: рабочий газ – аргон, давление рабочего газа в вакуумной камере – 0.1 Па, длительность процесса напыления – 2 ч, мощность ВЧ-разряда варьировалась от 200 до 350 Вт, а расстояние  $D$  – от 50 до 100 мм.

Толщина покрытий измерялась на образцах-свидетелях из полированного монокристаллического кремния (Si) методом спектральной эллипсометрии с использованием комплекса ЭЛЛИПС-1891 САГ. Для получения изображений поверхности образцов Ti после нанесения покрытий при-

менялся растровый электронный микроскоп ESEM Quanta 400 FEG, съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ.

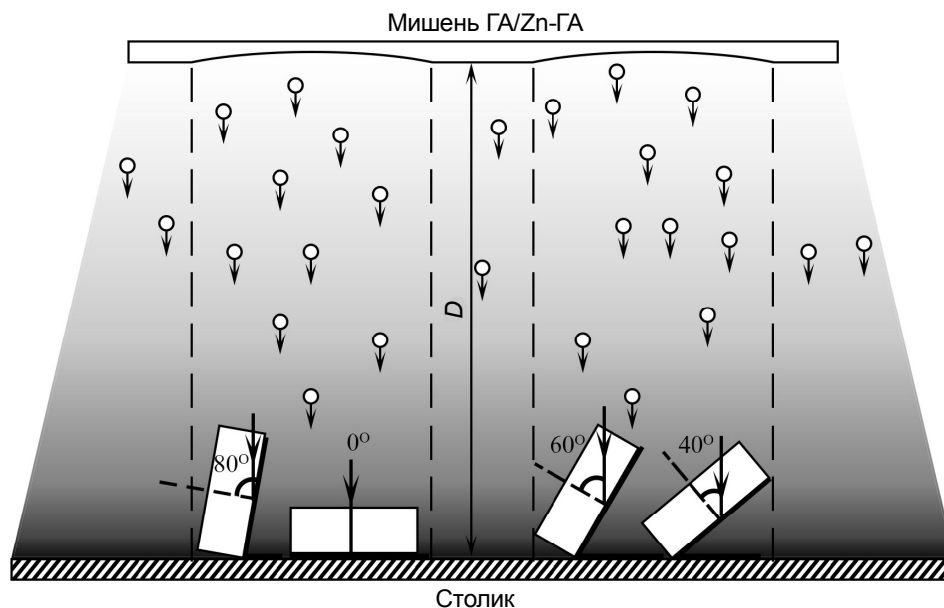


Рис. 1. Схематическое изображение процесса осаждения CaP-покрытий

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости толщины CaP-покрытий от угла осаждения  $\alpha$ , полученные распылением мишеней ГА и Zn-ГА при ВЧ-мощности 250 Вт и варьировании расстояния  $D$ . Экспериментально установлено, что с увеличением расстояния  $D$  толщина покрытий линейно убывает (рис. 2, а). Это справедливо для образцов, расположенных как нормально ( $\alpha = 0^\circ$ ), так и под углами  $\alpha$  к потоку частиц. Стоит также отметить, что скорость роста CaP-покрытий в случаях распыления мишеней из ГА и Zn-ГА значительно не меняется и попадает в доверительный интервал, представленный на рис. 2, а. Это, прежде всего, связано с малой концентрацией иона-заместителя  $\text{Zn}^{+2}$  в составе кристаллической структуры ГА. По-видимому, замещение при малой концентрации не ведет к значительным изменениям электрофизических свойств исходного состава материала. На рис 2, б представлена зависимость нормализованной толщины покрытия  $d_\alpha/d_0$ , где  $d_\alpha$  – среднее значение толщины покрытия для соответствующего угла наклона, а  $d_0$  – среднее

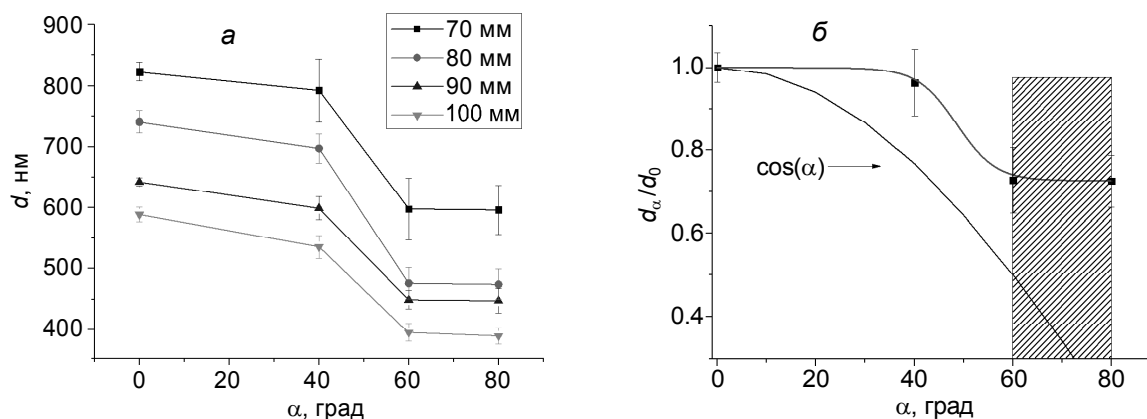


Рис. 2. Зависимости толщин CaP-покрытий от угла наклона  $\alpha$  при различных расстояниях  $D$  (а) и зависимости нормализованной толщины покрытия  $d_\alpha/d_0$  от угла  $\alpha$  (б)

значение толщины покрытия, полученное на подложке, расположенной нормально к потоку распыляемых частиц. Согласно закону Ламберта – Кнудсена [15], распределение в пространстве потока вещества, распыленного с поверхности мишени, пропорционально функции  $\cos(\alpha)$ . На рис. 2, б нанесена кривая, соответствующая функции  $\cos(\alpha)$ . В диапазоне углов от 0 до  $60^\circ$  про-

слеживается сходство между кривой, соответствующей распределению нормализованной толщины СаР-покрытий в зависимости от угла  $\alpha$ , и функцией  $\cos(\alpha)$ . Однако при дальнейшем увеличении угла наклона функция распределения толщины покрытия выходит на насыщение.

Известно, что рост магнетронных покрытий происходит в конкурентных условиях конденсации и десорбции адатомов с поверхности подложки [16, 17]. Одной из причин десорбции адатомов является ионная бомбардировка поверхности подложки из плазмы ВЧ-магнетронного разряда [16]. Также известно, что коэффициент распыления материала под действием ионной бомбардировки растет с увеличением угла  $\alpha$  [18]. При энергиях ионов, близких к 30 кэВ, нормализованное соотношение коэффициентов распыления растет, согласно простой функции вида  $1/\cos(\alpha)$ , однако при меньших энергиях функция принимает более сложный вид:

$$\Delta S(\alpha) = S(\alpha) - S(0) = c \frac{\sigma_1 T_1}{d^2 U_0} F(\alpha'), \quad (1)$$

где  $S(\alpha)$  – коэффициент распыления при угле падения ионов  $\alpha$ ;  $S(0)$  – коэффициент распыления при перпендикулярном падении ионов ( $\alpha = 0^\circ$ );  $c$  – безразмерная константа;  $\sigma_1$  – эффективное сечение взаимодействия между падающим ионом и мишенью;  $d$  – среднее межатомное расстояние в структуре материала мишени;  $T_1$  – сообщенная энергия;  $U_0$  – поверхностная энергия связи;  $F(\alpha')$  – функция, где  $\alpha' = \alpha/\alpha_{\text{опт}}$ . Угол  $\alpha_{\text{опт}}$  соответствует углу, при котором коэффициент распыления максимален. Согласно этой функции, большинство материалов имеют наибольший коэффициент распыления при  $\alpha = 50\text{--}65^\circ$ . При больших углах эффективный коэффициент распыления снижается. Таким образом, толщина СаР-покрытия при осаждении на подложку, расположенную под углом  $\alpha = 60^\circ$  к потоку частиц, оказывается минимальной. При увеличении угла наклона до  $\alpha = 80^\circ$  существенного роста толщины покрытия не происходит за счет вклада эффекта, описанного в законе Ламберта – Кнудсена (рис. 2, б). В связи с этим можно отметить, что для наклонного осаждения покрытий целесообразно использовать углы наклона от  $\alpha = 80^\circ$  и более. В этих условиях теневой эффект максимален, а снижение скорости роста покрытия незначительно.

На рис. 3 представлена зависимость толщины СаР-покрытий от подаваемой на распыляемую мишень ВЧ-мощности для подложек, расположенных без наклона и под углом  $\alpha = 80^\circ$ . Расстояние от мишени до подложки без наклона составляло 50 мм. С ростом ВЧ-мощности толщина СаР-покрытия на подложке, расположенной без наклона, линейно возрастает. Однако в случае подложек, расположенных под углом  $\alpha = 80^\circ$ , при увеличении ВЧ-мощности до величины более 250 Вт

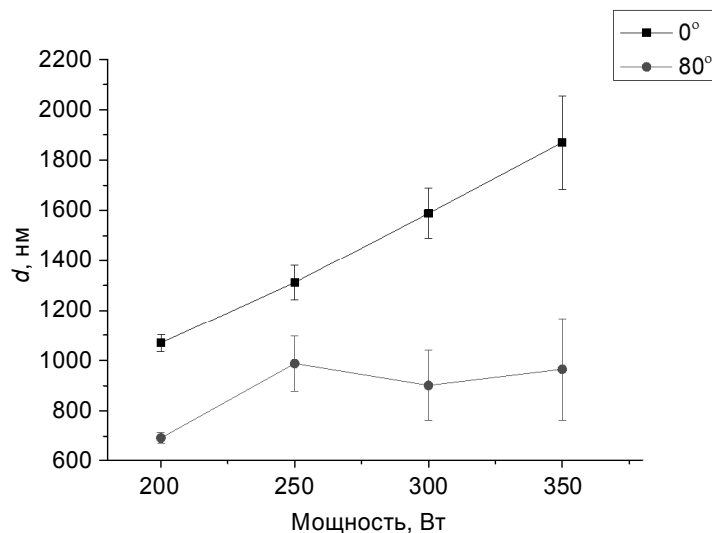


Рис. 3. Зависимость толщины СаР-покрытия от ВЧ-мощности в условиях нормального падения частиц ( $\alpha = 0^\circ$ ) и в условиях падения частиц под углом  $\alpha = 80^\circ$

рост толщины явно не прослеживается. При этом возрастает неоднородность сформированных покрытий, что отражается увеличением доверительного интервала в точках со значениями мощности выше 250 Вт. Как было отмечено ранее, рост покрытий в условиях процесса ВЧ-магнетронного распыления сопровождается частичным их распылением. Энергия бомбардирующих подложку ионов линейно растет с ростом подаваемой ВЧ-мощности. Отсюда можно заключить, что

при ВЧ-мощности более 250 Вт и на расстоянии  $D = 50$  мм, а также при условии использования разбалансированного магнетрона растущее на подложке покрытие подвергается интенсивной ионной бомбардировке, что ведет к значительной десорбции адатомов и снижению эффективности напыления.

Морфология поверхности сформированных СаР-покрытий из Zn-ГА-мишени представлена на рис. 4. При увеличении ВЧ-мощности покрытия, сформированные на подложках Ti, расположенных без наклона, характеризуются плотной, беспористой структурой. Поверхность покрытий в большей степени повторяет рельеф подложки. Дефекты поверхности Ti являются центрами притяжения адатомов, где впоследствии формируются структурные элементы глобулярной формы, размеры которых увеличиваются с ростом подаваемой ВЧ-мощности (рис. 4, а–в).

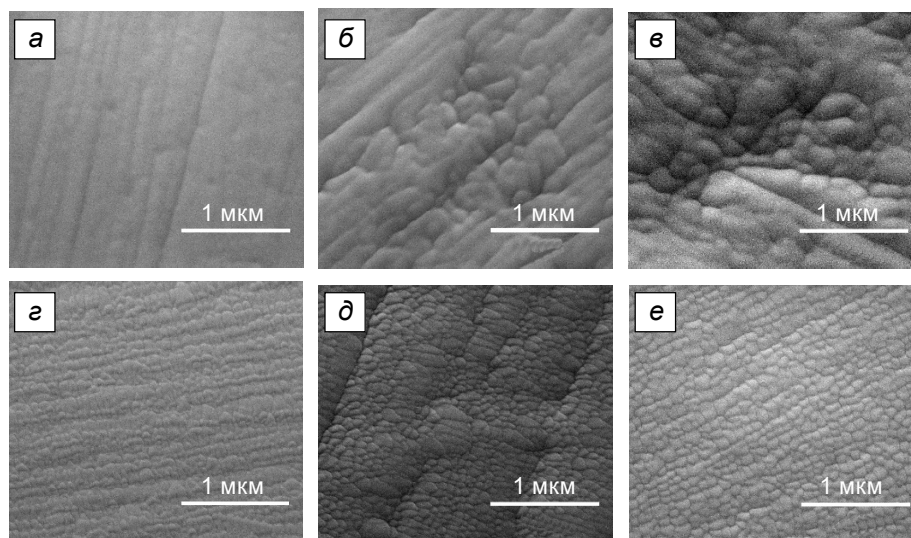


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности СаР-покрытий, полученных распылением мишени Zn-ГА в условиях нормального падения частиц (а–в) и в условиях падения частиц под углом  $\alpha = 80^\circ$  (г–е) при мощности ВЧ-разряда, Вт: 200 (а, г), 250 (б, д) и 300 (в, е);  $D = 50$  мм

Морфология СаР-покрытий, полученных на поверхности Ti, расположенных под углом  $\alpha = 80^\circ$ , значительно отличается от морфологии покрытий, осажденных на Ti без наклона. При ВЧ-мощности 200 Вт (рис. 4, г) морфология поверхности представлена наноразмерными структурными элементами, упорядоченными в соответствии с морфологией поверхности Ti до напыления. С увеличением мощности до 250 Вт (рис. 4, д) структурные элементы покрытия увеличиваются в размерах, при этом появляется преимущественная ориентация эллипсовидных структурных элементов в направлении к потоку налетающих частиц. При дальнейшем увеличении мощности до 300 Вт (рис. 4, е) вследствие интенсивной ионной бомбардировки происходит «огранка» структурных элементов, что приводит к потере эллипсности. Средняя толщина покрытия и размер структурных элементов покрытия при этом значительно не меняются. Таким образом, ВЧ-мощность является одним из наиболее важных управляющих параметров при наклонном осаждении СаР-покрытий. Оптимальной ВЧ-мощностью в условиях используемой магнетронной распылительной системы является мощность 250 Вт, при которой сохраняется наибольшая скорость роста и направленность образования структурных элементов поверхности покрытия.

На рис. 5 представлено РЭМ-изображение поперечного скола СаР-покрытия, полученного распылением мишени Zn-ГА на подложку из Si (100). Обнаружено, что покрытие представляет собой столбчатую структуру с ориентацией в направлении к распыляемой мишени. Угол наклона столбчатых элементов структуры был определен между нормалью к поверхности подложки и осью элементов структуры.

Формирование столбчатой структуры покрытий, осажденных из плазмы ВЧ-магнетронного разряда, может быть связано с влиянием нестабильной локальной скорости роста покрытия под влиянием конкурирующих процессов, обусловленных теневым эффектом и поверхностной диффузией. Измеренный угол наклона столбчатых элементов  $\beta$  [19] при  $\alpha = 80^\circ$  составляет  $(41 \pm 2)^\circ$ , что ниже теоретического значения  $\beta = 56^\circ$ , вычисленного нами по формуле

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos \alpha}{2}\right). \quad (2)$$

Отклонение измеренного угла наклона  $\beta$  от значения, рассчитанного теоретически, нередко встречается в литературе [10] и может быть связано с физико-химическими свойствами материала, параметрами осаждения (рабочее давление газа и температура подложки) и углового распределения потока распыляемых частиц.

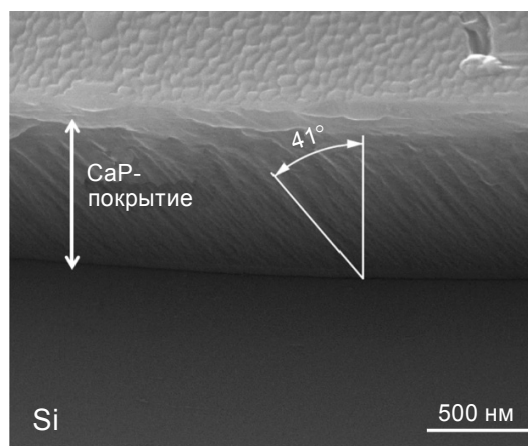


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного скола CaP-покрытия на Si, полученного распылением мишени Zn-ГА при ВЧ-мощности 250 Вт,  $D = 50$  мм, в условиях падения частиц под углом  $\alpha = 80^\circ$

### Заключение

В работе представлены результаты по наклонному осаждению CaP-покрытий из мишеней ГА и Zn-ГА под углами  $\alpha = 80, 60$  и  $40^\circ$  на Ti и Si при варьировании расстояния (50–100 мм) от мишени до подложки и подаваемой ВЧ-мощности (200–350 Вт). Экспериментально установлено, что с увеличением расстояния  $D$  толщина покрытий линейно убывает. Различие в скорости осаждения CaP-покрытий для разных случаев (распыление мишени из ГА или Zn-ГА) составляет менее 10 %. Толщина CaP-покрытия при осаждении на подложку, расположенную под углом  $\alpha = 60^\circ$ , оказалась минимальной за счет увеличения коэффициента распыления растущего покрытия бомбардирующими ионами под данным углом. При увеличении угла наклона до  $\alpha = 80^\circ$  эффективность ионного травления покрытия снижается, но существенного роста толщины покрытия не происходит за счет вклада эффекта, описанного в законе Ламберта – Кнудсена.

Установлено, что с ростом ВЧ-мощности толщина CaP-покрытия на подложке, расположенной без наклона, линейно возрастает. Влияние роста ВЧ-мощности на увеличение толщины покрытия, осажденного на подложки, расположенные под углом  $\alpha = 80^\circ$ , явно не прослеживается, но при этом возрастает неоднородность сформированных покрытий по толщине за счет ионного травления. Внутренняя структура CaP-покрытий, полученных под углом  $\alpha = 80^\circ$ , представлена столбчатыми элементами, ориентированными в сторону источника частиц. Угол наклона  $\beta$ , определенный между нормалью к поверхности подложки и осью наклона столбчатой структуры, составляет  $(41 \pm 2)^\circ$ .

Метод наклонного напыления CaP-покрытий является перспективным при формировании наноструктур для нужд биомедицины.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krishna Alla R., Gijupalli K., Upadhy N., et al. // Trends Biomater. Artif. Organs. – 2011. – V. 25. – No. 3. – P. 112–118.
2. Shahali H., Jaggesar A., and Yarlagadda P.K.D.V. // Procedia Eng. – 2017. – V. 174. – P. 1067–1076.
3. Хлусов И.А., Шевцова Н.М., Хлусова М.Ю. и др. // Гены и клетки. – 2011. – Т. 6. – С. 55–64.
4. Хлусов И.А., Хлусова М.Ю., Пичугин В.Ф. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 92–97.

5. Tikhilov R.M., Shubnyakov I.I., Denisov A.O., et al. // Traumatol. Orthop. Rus. – 2018. – V. 24. – P. 95–107.
6. Anderson H., Llopis-Hernandez V., Sweeten P., et al. // Compr. Biomat. II. – 2011. – V. 4. – P. 115–126.
7. Зекий А.О. // Институт стоматологии. – 2017. – Т. 75. – С. 46–49.
8. Jaggessar A., Shahali H., Mathew A., et al. // J. Nanobiotechnology. – 2017. – V. 15. – P. 1–20.
9. Lintymer J., Martin N., Chappe J.M., et al. // Wear. – 2008. – V. 264. – P. 444–449.
10. Barranco A., Borrás A., Gonzalez-Elipe A.R., et al. // Prog. Mater. Sci. – 2016. – V. 76. – P. 59–153.
11. Prosolov K.A., Khimich M.A., Rau J.V., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 394. – P. 1–10.
12. Prosolov K., Belyavskaya O., Linders J., et al. // Coatings. – 2019. – V. 9. – No. 4. – P. 1–17.
13. Prosolov K.A., Belyavskaya O.A., Bolatool A.A., et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2019. – V. 1393. – P. 1–8.
14. Шаркеев Ю.П., Глушко Ю.А., Куляшова К.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3/3. – С. 268–271.
15. Starkov I.A., Nyapshaev I.A., Starkov A.S., et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. Vacuum, Surfaces, Film. – 2017. – V. 35. – No. 6. – P. 1–5.
16. Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Пичугин В.Ф. и др. // Известия ТПУ. – 2009. – Т. 315. – С. 138–141.
17. Хасс Г., Тун Р.Э., Сандомирский В.Б. Физика тонких пленок. – М.: Мир, 1972. – 396 с.
18. Oechsner H. // Appl. Phys. – 1975. – V. 8. – P. 185–198.
19. Амосова Л.П., Парфенов П.С., Исаев М.В. // Оптический журнал. – 2014. – Т. 81. – С. 88–95.

Поступила в редакцию 12.02.2020.

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

---

**Просолов** Константин Александрович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: konstprosolov@gmail.com;

**Белявская** Ольга Андреевна, гл. специалист ИФПМ СО РАН, e-mail: obel@ispms.tsc.ru;

**Ластовка** Владимир Владимирович, к.ф.-м.н., ведущ. инженер ИФПМ СО РАН, e-mail: vladimirlastovka1948@gmail.com;

**Чайкина** Марина Васильевна, д.х.н., ведущ. науч. сотр. ИХТМ СО РАН, e-mail: chaikinam@solid.nsc.ru;

**Шаркеев** Юрий Петрович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru.