

УДК 533.9.07

DOI: 10.17223/00213411/63/11/50

*К.А. ПРОСОЛОВ¹, О.А. БЕЛЯВСКАЯ¹, В.В. ЛАСТОВКА¹, М.В. ЧАЙКИНА², Ю.П. ШАРКЕЕВ¹***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 выгодную 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 остеокондукции 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 биопокрытия, что, в свою очередь, будет оказывать определенный эффект на адгезию биообъектов и остеоинтеграционные процессы.

Интересной особенностью ГА является способность к замещению катионов 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 Zn^{+2} и 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 Zn^{+2} и 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° 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 α , заданным между нормалью к поверхности образца и направлением потока частиц. Схема расположения образцов представлена на рис. 1. Подложкодержатель, закрепленный на столике, позволял наносить покрытия на оба типа образцов одновременно для всех исследуемых вариантов процесса – как с наклонным осаждением при углах $\alpha = 80, 60$ и 40° , 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 пресования проводили в камерной электропечи с программным управлением ИТМ 12.1200 в воздушной атмосфере. Максимальная температура обжига составляла 1100°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 эллисометрии 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.

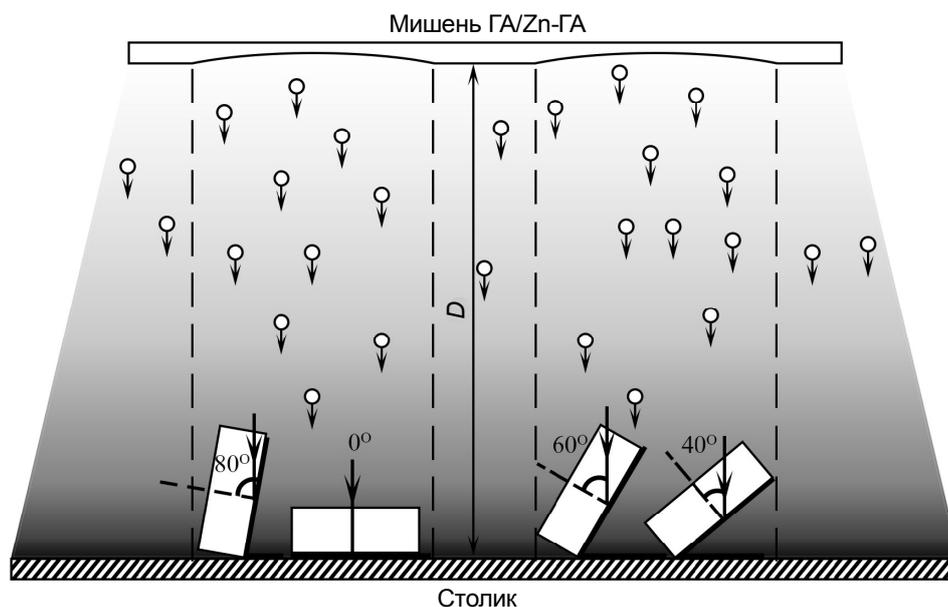


Рис. 1. Схематическое изображение процесса осаждения CaP-покрытий

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости толщины CaP-покрытий от угла осаждения α , полученные распылением мишеней GA и Zn-GA 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 α к потоку частиц. Стоит также отметить, что скорость роста CaP-покрытий в случаях распыления мишеней из GA и Zn-GA значительно не меняется и попадает в доверительный интервал, представленный на рис. 2, а. Это, прежде всего, связано с малой концентрацией иона-заместителя Zn^{+2} в составе кристаллической структуры GA. 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_α/d_0 , где d_α – среднее значение толщины покрытия для соответствующего угла наклона, а d_0 – среднее

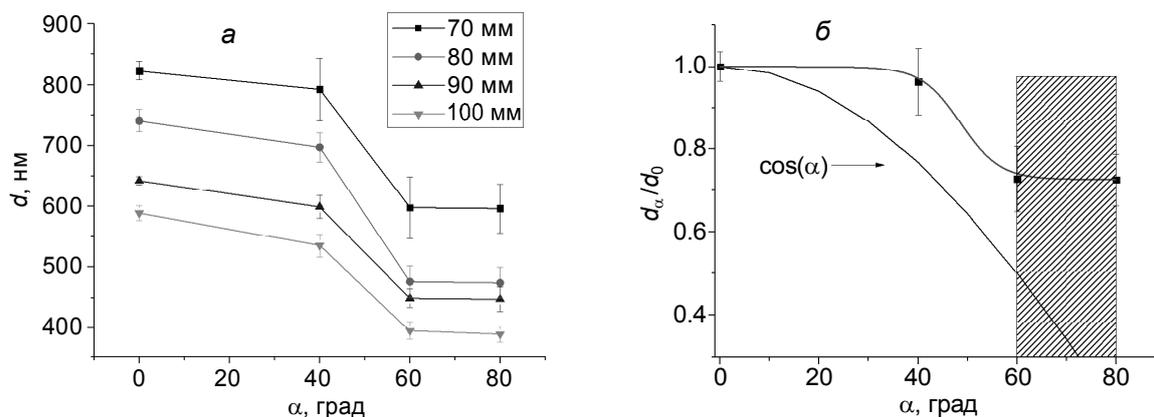


Рис. 2. Зависимости толщин CaP-покрытий от угла наклона α при различных расстояниях D (а) и зависимость нормализованной толщины покрытия d_α/d_0 от угла α (б)

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° про-

слеживается сходство между кривой, соответствующей распределению нормализованной толщины СаР-покрытий в зависимости от угла α , 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 α [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 α ; $S(0)$ – коэффициент распыления при перпендикулярном падении ионов ($\alpha = 0^\circ$); c – безразмерная константа; σ_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

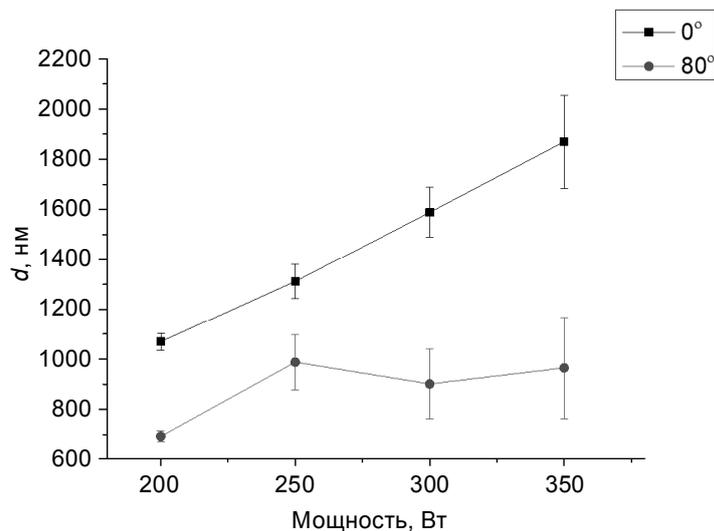


Рис. 3. Зависимость толщины СаР-покрытия от ВЧ-мощности в условиях нормального падения частиц ($\alpha = 0^\circ$) и в условиях падения частиц под углом $\alpha = 80^\circ$

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 CaP-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).

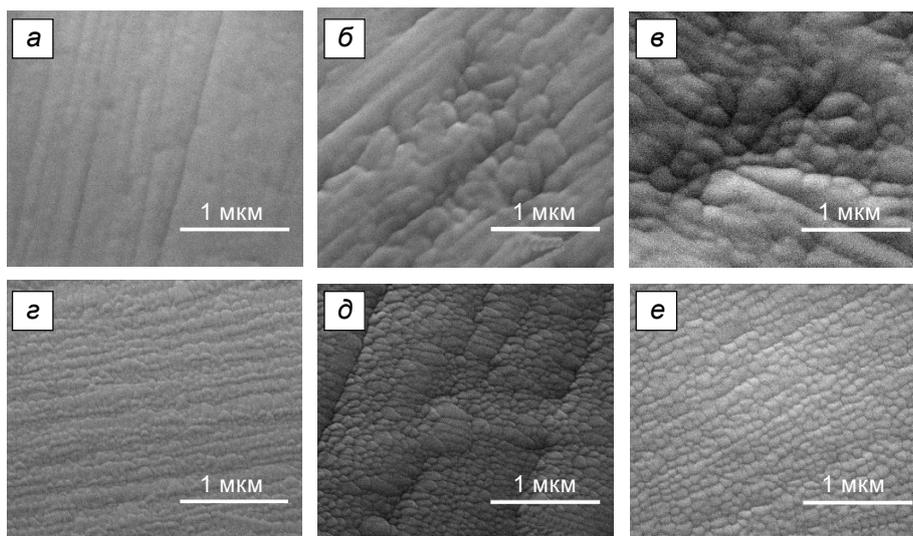


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности CaP-покрытий, полученных распылением мишени Zn-ГА в условиях нормального падения частиц (а–в) и в условиях падения частиц под углом $\alpha = 80^\circ$ (з–е) при мощности ВЧ-разряда, Вт: 200 (а, з), 250 (б, д) и 300 (в, е); $D = 50$ мм

Морфология CaP-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, з) 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 эллипсоидных 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 CaP-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 CaP-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 теньвым эффектом и поверхностной диффузией. Измеренный угол наклона столбчатых элементов β [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 β 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.

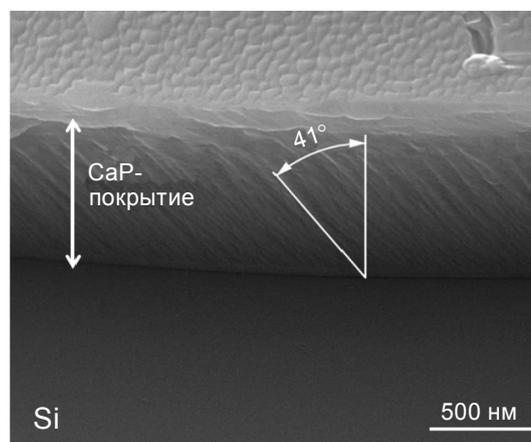


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного скола CaP-покрытия на Si, полученного распылением мишени Zn-ГА при ВЧ-мощности 250 Вт, $D = 50$ мм, в условиях падения частиц под углом $\alpha = 80^\circ$

Заключение

В работе представлены результаты по наклонному осаждению CaP-покрытий из мишеней ГА и Zn-ГА под углами $\alpha = 80, 60$ и 40° 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 β , 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., Ginpalli 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., Bolat-ool 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., Nyarshaev 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.

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

² 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.