

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2007 В. М. Иевлев¹, Э. П. Домашевская¹, В. А. Терехов¹, В. М. Кашкаров¹,
В. М. Вахтель¹, Ю. Д. Третьяков², В. И. Путляев², С. М. Баринов³,
В. В. Смирнов³, Е. К. Белоногов⁴, А. В. Костюченко⁴

¹ Воронежский государственный университет,

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

³ Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН,

⁴ Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 12.11.2007

Методами ПЭМ, ДБЭ, РД, ИК-спектроскопии, ОЭС, УМРЭС, обратного резерфордовского рассеяния, РЭМ и АСМ исследован фазовый состав, субструктура и морфология поверхности, а методом наноиндентирования — нанотвердость пленок толщиной от 0,1 до 5,0 мкм, выращенных на различных подложках методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени гидроксиапатита (ГА). Установлена зависимость структуры пленок от пространственной неоднородности плазменного разряда. Установлено, что однофазные плотные нанокристаллические пленки ГА формируются при расположении подложки над зоной эрозии. По данным РД, ДБЭ и ИК-спектроскопии структура пленок соответствует гидроксиапатиту. По результатам ОЭС, УМРЭС и обратного резерфордовского рассеяния состав получаемых пленок соответствует стехиометрическому ГА с незначительным дефицитом кислорода. По данным РЭМ, АСМ и механических испытаний пленки имеют компактную структуру и нанотвердость до 12 ГПа.

ВВЕДЕНИЕ

Пленочные покрытия на основе фосфатов кальция и, в частности, гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) в ортопедическом и зубном протезировании наносят на биологически инертные материалы, обеспечивающие необходимую механическую прочность имплантата [1—3]. Достаточно широкий перечень способов нанесения покрытий ГА обсуждается в этих монографиях.

Для получения прочных компактных покрытий ГА перспективен метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР), широко используемый в вакуумной технологии нанесения пленок сложных оксидов как наиболее полно обеспечивающий сохранение в пленке состава распыляемой мишени. Что касается ГА, то имеются противоречивые данные о структуре пленок, полученных методом ВЧМР. Уже первые исследования, например [4], пленок толщиной от 0,1 до 4,0 мкм на Ti показали, что исходные (нетермообработанные) пленки имели аморфную структуру; отжиг при 500 °С пленки толщиной 0,1 мкм приводил к полной кристаллизации, 1,0 и 4,0 мкм — к частичной.

Имеются данные о том, что стехиометрия пленки может отличаться от стехиометрии материала мишени вследствие различия скоростей осаждения ионов кальция и фосфат-групп на подложку [5], что ее структура может быть в некоторой степени аморфизована [6]. В [7] показано, что метод позволяет получать плотные, нанокристаллические пленки, структура которых в значительной степени аморфизована, а термическая обработка существенно изменяет их структуру и свойства, в том числе приводит к образованию сопутствующих фаз (β-трикальцийфосфат, β-пирофосфат кальция, CaO).

Цель настоящего исследования — установить основные факторы, определяющие структуру пленок ГА, сконденсированных на неподогреваемые подложки, определить условия синтеза однофазного кристаллического ГА, оценить нарушение стехиометрического состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень диаметром 60 мм была изготовлена одноосным прессованием под давлением 150 МПа порошка ГА, синтезированного осаждением из

водных растворов соответствующих солей с введением пластификатора и добавки, интенсифицирующей процесс уплотнения. Отжиг проводили в 2 стадии: предварительный нагрев для удаления пластификатора и спекание при 900 °С в течение 2 часов. Плотность керамической мишени была выше 95% от теоретической. На рентгеновской дифрактограмме (ДРОН-4, излучение Co) мишени имеются все основные отражения ГА. ВЧМР проводили в среде Ag ($1 \cdot 10^{-1}$ Па) при удельной мощности магнетрона 40—70 Вт·см⁻² (скорость роста пленки 0,2—0,7 нм·с⁻¹). Толщина исследованных пленок от 0,1 до 5,0 мкм. Расстояние от мишени до подложки составляло 35 мм. Для выявления зависимости структуры пленок от пространственной неоднородности плазменного разряда подложки (окисленный кремний, NaCl) размещали в одной плоскости как над центром зоны эрозии мишени, так и вне ее. В качестве подложек использовали полированную фольгу Ti, пластины лейкосапфира и Si (111), кристаллы CaF₂. Для просвечивающей электронной микроскопии и электронографии тонкие (0,1 мкм) пленки выращивали на сколе кристалла NaCl или на подготовленных ионным распылением фольгах Ti, содержащих участки, прозрачные для электронного пучка. Препарирование образцов из толстых (5,0 мкм) пленок для исследования методами ПЭМ проводили микрофрированием до получения прозрачных для электронного пучка фрагментов. Исследования фазового состава, структуры и морфологии поверхности пленок проводили соответственно методами ПЭМ (ЭМ125), ДБЭ (ЭГ-100М), РД (Shimadzu 6000), ИК-спектроскопии (AVATAR), оже-электронной спектроскопии (PHI-660), ультрамягкой рентгено-электронной спектроскопии (PCM-500), обратного резерфордского рассеяния и ядер отдачи (аналитический комплекс электростатического генератора ЭГ-5 с пучком ионов ⁴He⁺ энергией 2,3 МэВ), РЭМ (LEOSUPRA 50 VP), АСМ (Solver 47). Измерение нанотвердости проводили на нанотвердометре Nano Hardness Tester (CSM Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ПЭМ изображения и электронограммы пленок толщиной около 0,1 мкм, выращенных на поверхности кристаллов NaCl, расположенных над зоной эрозии мишени (*a*—*e*) и смещенных на 30 мм в сторону (*z*—*e*). Электронограмма (*a*) содержит практически весь набор дифракционных колец, отвечающих ГА (*a* = 0,942 нм, *c* = 0,688 нм [8]). Из темнопольного изображения (*b*) полу-

ченного в совокупности микропучков 211, 112, 300, захватываемых апертурной диафрагмой, следует, что пленка имеет нанокристаллическую структуру с размером зерен до 15 нм. Пленка на подложке, смещенной относительно зоны эрозии, имеет аморфно-кристаллическую структуру (электронограмма (*z*)): в аморфной матрице содержатся с высокой плотностью нанокристаллические фазы с размером нанокристаллов до 10 нм (*e*). Интенсивные дифракционные кольца соответствуют ГА. Таким образом, бомбардировка растущей пленки компонентами плазмы активирует ее кристаллизацию в процессе роста, причем с образованием конечной фазы, соответствующей составу конденсата. Этот вывод согласуется с наблюдаемым эффектом электронного облучения: тонкая аморфно-кристаллическая пленка полностью кристаллизуется с образованием однофазной нанокристаллической структуры ГА при облучении в течение 15 мин электронным пучком в колонне электронографа [9].

Исследование методом АСМ показало, что различие структуры пленок проявляется и в рельефе поверхности: на рис. 2 приведены АСМ сканы и распределения высоты рельефа в пределах участков 12×12 мкм² пленок толщиной 1,0 мкм на поверхности гетероструктуры SiO₂/Si. Общая закономерность, характерная и для меньших толщин — большая ширина распределения для пленок над зоной эрозии, что коррелирует с данными ПЭМ по структуре, поскольку аморфным пленкам свойственны более гладкие поверхности.

Структура пленок на непогреваемых подложках существенно не зависит от типа последних. На рис. 3 приведено ПЭМ изображение образца Ga/Ti, приготовленного напылением пленки ГА толщиной около 0,1 мкм на предварительно утоненную фольгу Ti. Анализ картин дифракции таких образцов показал отсутствие каких-либо кристаллических продуктов взаимодействия на межфазной границе ГА-Ti в условиях роста пленки. Как видно из фрагмента темнопольного изображения в микропучках 211, 112, 300 от ГА, размер зерен пленки находится в пределах 5—30 нм.

На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма пленки толщиной 1,0 мкм, выращенной на поверхности Ti. Выявляются основные отражения нанокристаллического ГА. Исследование поверхностей разрушения пленки методом РЭМ показало, что пленки имеют компактную структуру (рис. 5). Исследование морфологии поверхности разрушения методом АСМ не выявляет никаких изменений структуры по толщине пленки.

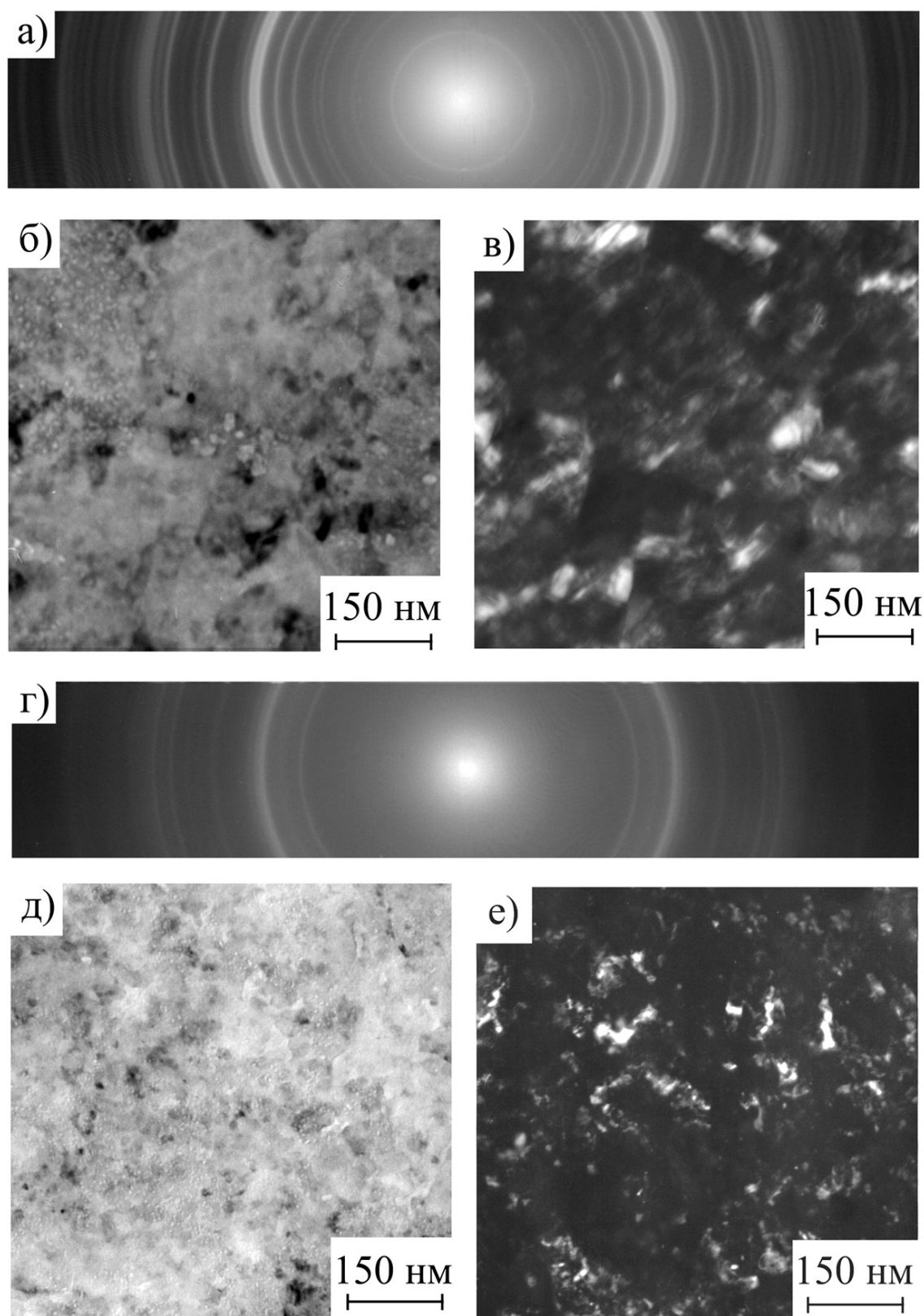


Рис. 1. Общая дифракция (а) и электронномикроскопические светлопольное (б) и темнопольное (в) изображения тонкой пленки, выращенной на подложке, расположенной над зоной эрозии мишени; общая дифракция (г) и электронномикроскопические светлопольное (д) и темнопольное (е) изображения тонкой пленки, выращенной на подложке, расположенной вне зоны эрозии.

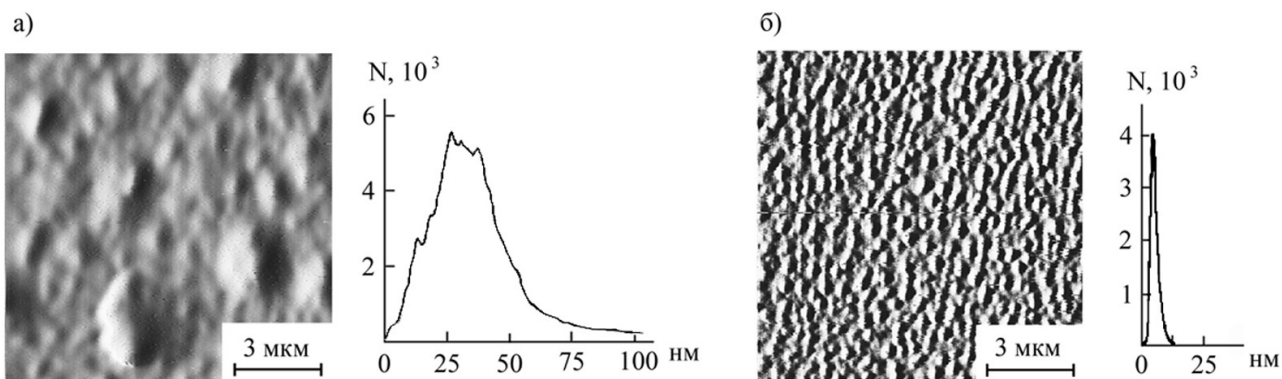


Рис. 2. АСМ-сканы поверхности и распределение высот пленок ГА толщиной 1,0 мкм, выращенных на неподогреваемой подложке SiO_2/Si : *a* — над зоной эрозии мишени; *б* — вне зоны эрозии.

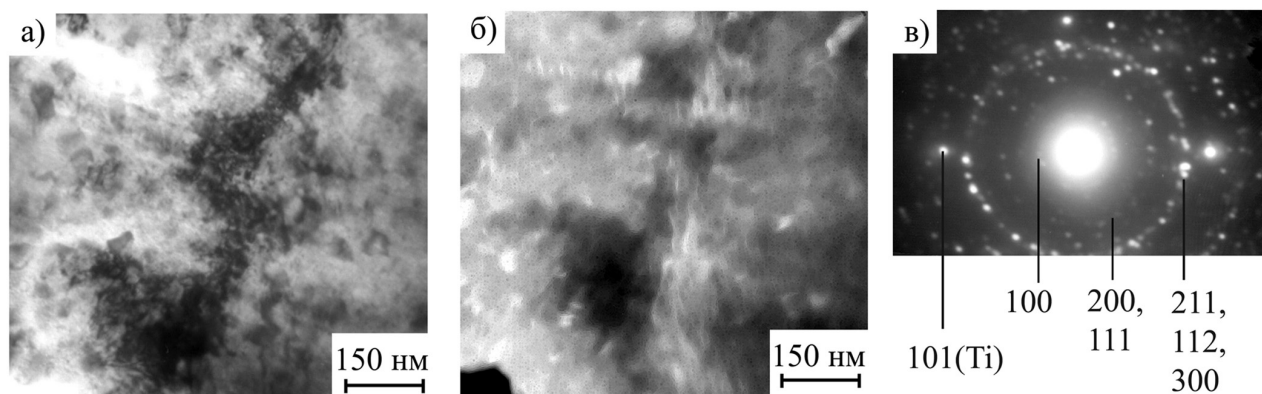


Рис. 3. Электронномикроскопические светлопольное (*a*) и темнопольное (*б*) изображения и микродифракция (*в*) тонкой пленки ГА на Ti подложке.

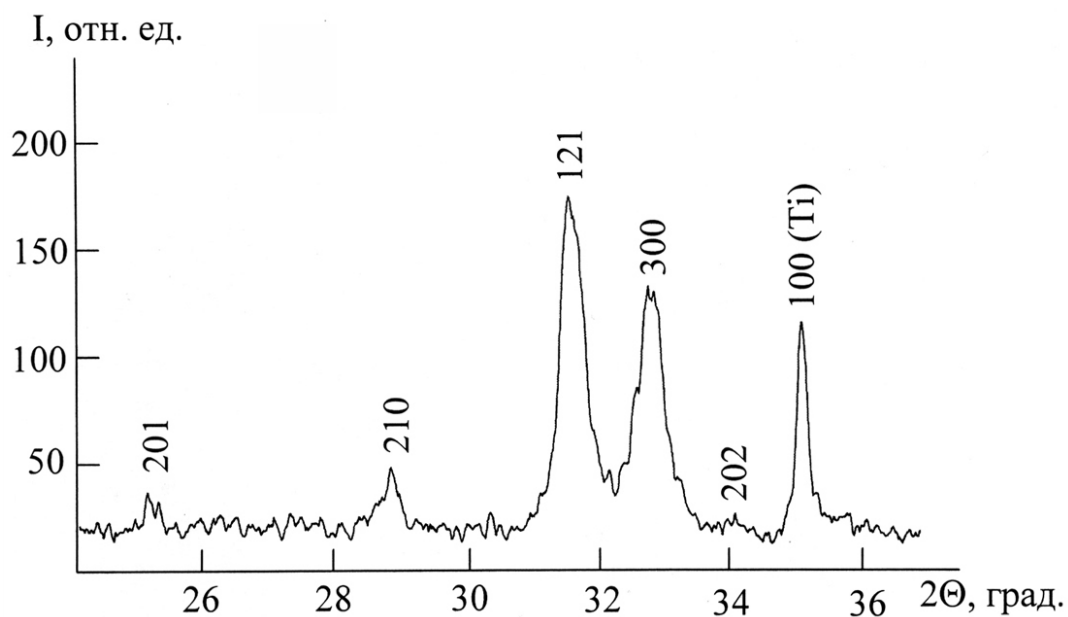


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма пленки ГА толщиной 1,0 мкм на Ti.

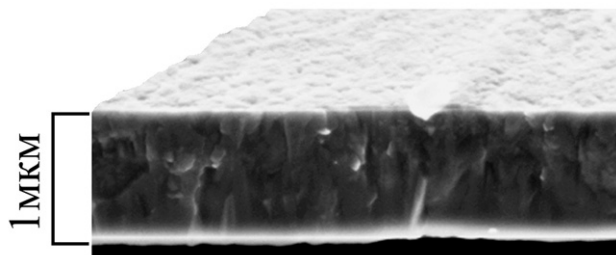


Рис. 5. РЭМ изображение поперечного скола пленки ГА толщиной 1,0 мкм.

Соответствие получаемых пленок стехиометрическому ГА оценивали по результатам исследования методами ОЭС, УМРЭС и обратного резерфордского рассеяния. На рис. 6 приведены профили концентрации основных элементов пленок толщиной 0,1 (а) и 1,0 мкм (б). В толстой пленке (примерно 1/3 толщины до приповерхностных слоев) соотношение Са/Р близко к стехиометрическому, при подходе к межфазной границе оно увеличивается, что коррелирует с относительным распределением Са и Р в объеме тонкой пленки. Доля кислорода (~0,6) занижена по сравнению со стехиометрической, составляющей около 0,62, что вполне объяснимо для вакуумных процессов, если в рабочий газ (Ar) специально не добавляется кислород.

На рис. 7 приведен спектр $L_{2,3}$ фосфора для пленки ГА толщиной 0,1 мкм, нанесенной на титан (а). Для сравнения здесь же приведен спектр порошка ГА стехиометрического состава (б). Интерпретация полученных Р $L_{2,3}$ спектров проводится в дипольном приближении с использованием теоретических расчетов полной и парциальных плотностей состояний ГА в зонной и кластерной моделях [10, 11]. В этом приближении особенности спектров А' и А отражают состояния субвалентной зоны О 2s и гибридные с ними 3s,р состояния фосфора. Особенности В' и В отражают главный максимум плотности 3s состояний фосфора, а особенности С, С', С'' соответствуют парциальному вкладу Р 3s,р состояний в валентную подзону О 2р. Благодаря последнему обстоятельству, максимумы С, С', С'' Р $L_{2,3}$ спектра будут преобладающими, равными или существенно меньшими по сравнению с главным максимумом Р 3s состояний в зависимости от степени стехиометрии соединений. "Хвосты" спектров в области 130—132 эВ связаны с s-состояниями водорода группы ОН. Для стехиометрического ГА отношение В/С равно 1. Для спектра пленочного образца отношение В/С со-

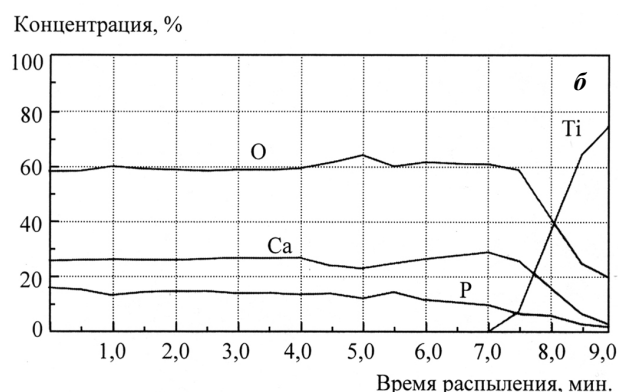
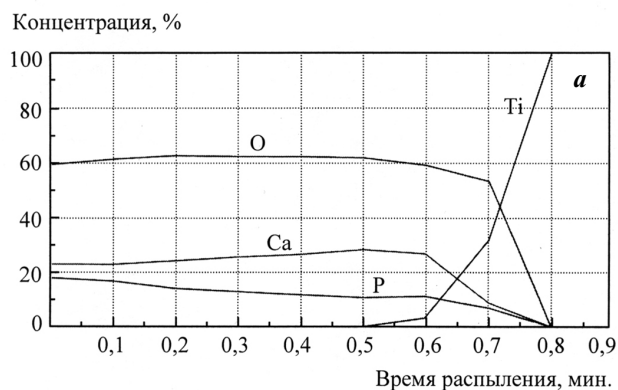


Рис. 6. Профили концентрации основных элементов пленок толщиной 0,1 (а) и 1,0 мкм (б).

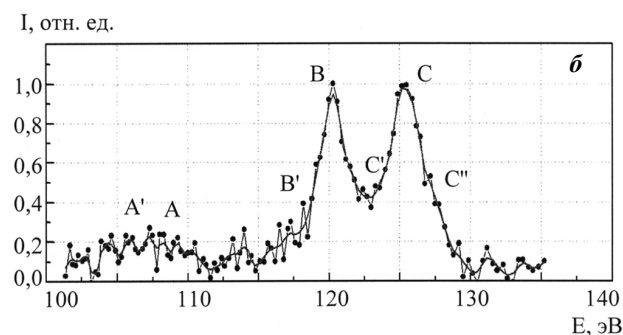
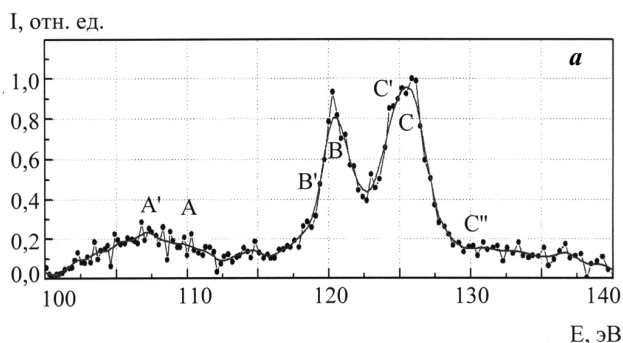


Рис. 7. Рентгеновские эмиссионные спектры $L_{2,3}$ фосфора для: а — пленки ГА толщиной 0,1 мкм, нанесенной на Ti; б — микрокристаллического порошка ГА стехиометрического состава.

ставляет 0,97, что может свидетельствовать о небольшом нарушении стехиометрии в пленке ГА. Следует отметить, что в спектрах неотожженных пленок ГА и на Ti, и на Si в той или иной степени проявляются “хвосты” плотности состояний в области 130—132 эВ, свидетельствующие о наличии группы OH.

В таблице 1 приведены результаты анализа элементного состава по глубине пленки ГА на Si¹, выполненного методом обратного резерфордовского рассеяния ионов ⁴He⁺. Погрешность определения концентраций для Ca, P, O не превышает 5 относительных процентов. Для водорода в слое, где концентрация более 10%, погрешность также около 5 относительных процентов, для слоев с концентрацией менее 5% погрешность составляет около 20%. Данные таблицы хорошо коррелируют с данными ОЭС по содержанию Ca, P и O, а также показывают, что в объеме пленки содержание водорода соответствует молекулярному составу ГА.

Соответствие пленок ГА толщиной 1,0 мкм на Ti, Si, CaF₂ и лейкосапфире нанокристаллическому ГА подтверждают данные ИК-спектроскопии в диапазоне 400 — 4000 см⁻¹. На рис. 8 приведен спектр пленки, выращенной на поверхности поверхности (111) Si. Хорошо проявляются полосы, относящиеся к группам PO₄ (2076, 2002, 1093, 1041, 963, 634, 603 и 571 см⁻¹), а также имеется полоса, соответствующая OH (3570 см⁻¹), что подтвержда-

Таблица 1

Распределение элементов по толщине пленки ГА по результатам исследования методом обратного резерфордовского рассеяния

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	Ca	P	O	H
149,1	23,00	11,00	52,00	14,00
258,4	24,00	12,00	57,00	7,00
395,6	24,00	14,00	58,00	4,00
2233,4	24,00	14,00	60,00	2,00

ет данные УМРЭС и обратного резерфордовского рассеяния. Экспертная оценка дает соответствие нанокристаллическому ГА для пленок на Si — 99,03, CaF₂ — 99,32, лейкосапфире — 88,00 %.

Образующаяся плотная нанокристаллическая структура позволяет ожидать высокие механические свойства пленок. Измерения нанотвердости² пленок толщиной 1,0 мкм, нанесенных на полированные поверхности Ti и на пластины кремния, показали величину 10—12 ГПа. Эти результаты более чем в 2 раза превышают нанотвердость пленок ГА, полученных методом лазерной абляции [12].

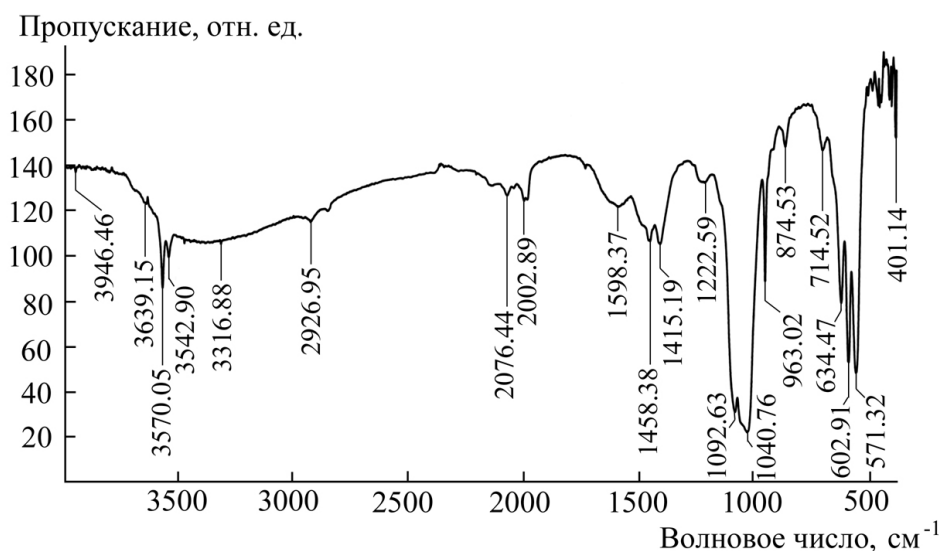


Рис. 8. ИК-спектр пленки ГА толщиной 1,0 мкм, сконденсированной на поверхности (111) Si.

¹ Исследование пленок методом обратного резерфордовского рассеяния выполнены в ОИЯИ г. Дубна.

² Измерения нанотвердости выполнены на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий Московского государственного технологического университета (МИСИС).

ВЫВОДЫ

1. Методом ВЧМР получены плотные нанокристаллические пленки ГА состава, близкого к стехиометрическому.

2. Установлен эффект магнетронного разряда в формировании структуры пленок. Показано, что однофазные пленки ГА вырастают на подложках, помещенных над зоной эрозии мишени.

3. Нанотвердость нанокристаллических пленок ГА толщиной около 1 мкм более чем в 2 раза превышает нанотвердость пленок, полученных методом лазерной абляции.

Авторы благодарят А. П. Кобзева (ОИЯИ) и Е. А. Левашова (МИСИС) за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» контракт №02.513.11.3159, тематического плана НИР ВГТУ и поддержана грантом РФФИ 06-08-01112-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев, Наукова думка. 1998. 297 с.
2. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. Киев, Академперіодика. 2002. 414 с.
3. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов калиция. М.: Наука. 2005. 204 с.
4. Wolke J.G.C., DeGroot K., Jansen J.A. // Journal of Materials Science. 1998. V. 33. № 13. P. 3371—3376.
5. Van Dijk K., Schaeken H.G., Wolke J.G.C., Jansen J. A. // J. Biomaterials. 1996. V. 17. № 4. P. 405—410.
6. Yang, Y., Kim, K.-H., Agrawal, C.M., Ong, J.L. // J. Biomaterials. 2003. V. 24. № 28. P. 5131—5137.
7. Nelea V., Morosanu C., Ilescu M., Mihailescu I.N. // J. Surface & coatings technology. 2003. V. 173. P. 315—322.
8. JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Compounds, Publication SMA-27, Published by the JCPDS International Center for Diffraction Data, Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania (1997).
9. Баринов С. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Костюченко А. В., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д., Смирнов В. В., Фадеева И. В. // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 412 № 3 С. 347—350.
10. Шпак А. П., Карбовский В. Л. // ДАН Украины. Математика, естествознание, технические науки. 1994. № 4. С. 88—91.
11. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Вахней А. Г., Хижун О. Ю. // ДАН Украины. 2001. № 2. С. 99—108.
12. Narayan R. J., Snyder R. L., Carter W. B. // A Thesis Presented to The Academic Faculty by Shevon Johnson In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science in Bioengineering Georgia Institute of Technology. 2005.