

УДК 533.9: 538.9

Тонкопленочные кальций-фосфатные покрытия на керамике и титане, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления*

А.Б. БЕРКИН, В.В. ДЕРЯБИНА, Е.А. МАКСИМОВСКИЙ, М.Р. ШАРАФУТДИНОВ

Исследована структура, состав и морфология тонких кальций-фосфатных пленок на оксидированном титане и пористой алюмо-циркониевой керамике, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления. Использованы методы дифракции синхротронного излучения длиной волны 1.516 нм, электронной микроскопии высокого разрешения, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). При нанесении пленки на стационарную подложку, расположенную напротив зоны эрозии мишени, состав кальция лишь незначительно превышает стехиометрический ($\text{Ca}/\text{P} = 1.7$ вместо 1.67). При использовании вращающегося подложкодержателя в пленке наблюдается избыток кальция ($\text{Ca}/\text{P} = 2 \dots 2.1$), по сравнению со стехиометрическим гидроксиапатитом мишени. Установлено, что кристаллическая структура пленки, толщиной 0.5–1 мкм начинает формироваться в процессе напыления при температуре 250–300 °C как на подложке из титана, так и из керамики. При последующем термическом отжиге на воздухе формирование поликристаллической структуры, соответствующей гидроксиапатиту, происходит при температуре 700–750 °C. Объем пленки в этом случае представляет собой большие агломераты диаметром 500…1000 нм, которые в свою очередь состоят из мелких нанокристаллитов диаметром 40…100 нм. Выявлены отличия в механизме формирования пленки на различных гранях микрочастиц алюмооксидной керамики. На вершинах микрочастиц пленка плохо структурирована, в отличии от боковых граней. Показано, что в процессе работы состав поверхности мишени изменяется – возникает избыток кальция ($\text{Ca}/\text{P} = 1.73$). Объемная структура мишени по данным рентгеноструктурного анализа сохраняет структуру поликристаллического гидроксиапатита.

Ключевые слова: кальций-фосфатные пленки, ВЧ-магнетронное распыление, состав, структура, морфология поверхности, дифракция синхротронного излучения, электронная микроскопия, EDX-анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий наблюдается интенсивное развитие технологии изготавления имплантатов для ортопедии и стоматологии. Основным материалом для имплантатов в настоящее время является титан-ванадиевый сплав $\text{Ti}_6\text{Al}_{14}\text{V}$, имеющий высокие механические характеристики, близкие к параметрам естественной кости [1]. Однако плохая биосовместимость металла и костной ткани приводит к таким отрицательным эффектам, как короткий срок эксплуатации и частые отторжения имплантатов (5–7 лет), длительное восстановление в послеоперационный период. В качестве альтернативы металлу для имплантатов предлагается алюмооксидная керамика, которая входит в реестр материалов, регламентируемых стандартом ISO (ISO 6474-2, ISO 6474-1:2010) [2] в качестве материалов для эндопротезирования костной ткани. Наряду с высокими механическими характеристиками керамика обеспечивает хорошую медико-биологическую совместимость искусственного имплантата с организмом, что выражается в отсутствии иммунологических, бактериологических эффектов, аллергических и воспалительных реакций со стороны организма [3].

Для улучшения биосовместимости искусственного биоинертного материала имплантата с организмом используются биоактивные резорбируемые покрытия из гидроксиапатита (ГА), (стандарт ISO 13779-2:2008 [4]). Этот материал является основным минеральным компонентом костной ткани живого организма и играет определяющую роль в формировании костного

* Статья получена 10 января 2013 г.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

матрикса [5, 6]. Присутствие покрытия из ГА на поверхности имплантата активирует процессы остеосинтеза и приводит к интенсивному образованию костной ткани. Разработан ряд методов нанесения покрытий, среди которых можно выделить плазменное (термическое) напыление (plasma (thermal) spraying), магнетронное распыление, электрохимическое осаждение, золь-гель метод, импульсное лазерное испарение, изостатическое прессование [7]. Практическое применение нашли первые два метода. Метод плазменного напыления более распространен из-за более высокой экономической эффективности. Метод заключается в нанесении оплавленных в потоке плазмы электрической дуги частиц ГА на поверхность имплантата. Принципиальные недостатки данного метода: невозможность получения тонких (~ 1 мкм) покрытий; высокая неоднородность состава и структуры покрытия из-за плохо контролируемых процессов плазменного разогрева частиц порошка; пористость и механические дефекты (трещины), возникающие вследствие высоких термических напряжений в слое и на границе с подложкой. Метод ВЧ-магнетронного распыления более технологичен, так как формирование пленки происходит из молекулярного потока наносимого материала. Он обеспечивает получение плотных пленок с контролируемым элементным составом, высокой адгезией и медико-биологическими характеристиками [8, 9].

Физико-химические и биологические свойства покрытий определяются химическим составом и структурой пленки, которые в свою очередь зависят от технологических параметров процесса ее формирования: давления и состава рабочего газа, мощности разряда, температуры поверхности пленки в процессе напыления и/или последующего отжига, подготовки поверхности имплантата, напряжения смещения на подложке [10–12].

Основная задача, которая стоит перед исследователями в последнее десятилетие, заключается в определении требований к характеристикам кальций-фосфатного покрытия, обеспечивающего максимальный медико-биологический эффект. В связи с разработкой новых методов модификации поверхности имплантатов, в частности, создание губчатой поверхности титана, использование пористой алюмооксидной и алюмо-циркониевой керамики, формирование на поверхности титана пористого оксидного слоя, возникает дополнительная проблема с определением влияния состава и микрорельефа поверхности на свойства создаваемых биоактивных покрытий.

Целью настоящей работы является исследование структуры и элементного состава тонких кальций-фосфатных покрытий на титане и керамике, полученных ВЧ-магнетронным распылением.

1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В работе для нанесения кальций-фосфатных пленок использован метод ВЧ-магнетронного распыления. Процесс проводился при давлении аргона 0.1...0.3 Па. Частота ВЧ-генератора 13.56 МГц, мощность в разряде – до 1 кВт. Скорость нанесения пленки – 5...6 нм/мин.

Мишенью служил керамический диск из прессованного при температуре 1000 °С порошка стехиометрического гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

В качестве подложек для исследования состава и структуры покрытий использовались пористая алюмо-циркониевая керамика разработки ХК «НЭВЗ – Союз» и оксидированный титан марки $\text{Ti}_6\text{Al}_{14}\text{V}$, предоставленный ИНХ СО РАН. Отработка методики исследований и тестовые анализы проводились на полированых пластинах монокристаллического кремния.

Особенностью метода ВЧ-магнетронного распыления является сильная зависимость толщины, состава и структуры кальций-фосфатной пленки от расположения подложки относительно мишени [8, 10, 11, 13]. Поэтому для напыления использовался врачающийся подложкодержатель. Разброс по толщине пленок составлял менее 5 %.

Структурные исследования кальций-фосфатных пленок выполнены в центре синхротронного излучения (СИ) ИЯФ СО РАН на станции «Дифракционное кино» [14]. Для регистрации дифрактограмм использовался однокоординатный детектор ОДЗМ [15]. Длина волны излучения составляла 1.516 нм. Толщина пленок ~ 1 мкм. Для идентификации спектров использовались данные JCPDS [16].

Морфология поверхности пленок контролировалась методом растровой электронной микроскопии на микроскопе высокого разрешения Mira 3 (Tescan) и Hitachi S-3400N с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX-spectroscopy)-INCAx-Sight модель 7940 (Oxford). Для определения элементного состава покрытий выбрана энергия анализирующего электронного пучка 10 кэВ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Свойства формируемого покрытия определяются материалом мишени и режимом напыления. Структура и состав материала мишени (рис. 1) соответствовали составу и структуре порошка гидроксиапатита, использованного для прессования.

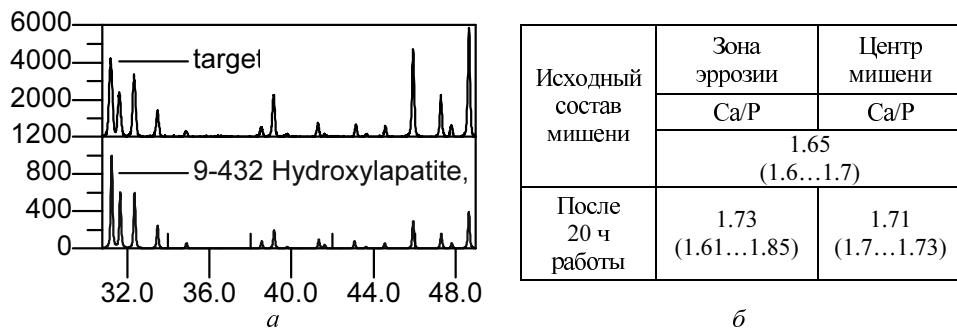


Рис. 1 Структура и состав материала мишени

a – спектры дифракции СИ. 1 – мишень; 2 – ГА (JCPDS – 09-0432); *б* – состав мишени по данным EDX (в скобках указан разброс измерений)

В процессе работы состав мишени изменяется. Возникает избыток кальция ($\text{Ca}/\text{P} = 1.73$) уже после 20 часов распыления. В тоже время данные рентгеноструктурного анализа показывают отсутствие структурных изменений в объеме мишени. Можно таким образом предположить, что в процессе распыления происходит частичное изменение состава поверхностного слоя мишени ($\sim 1 \dots 2 \text{ мкм}$) из-за разрушения молекулы ГА под действием ионной бомбардировки и различной скорости распыления продуктов диссоциации. Косвенно это подтверждается спектральными исследованиями плазмы [10, 13]. В составе плазмы обнаружены ионы CaO , Ca , PO , RHO и другие продукты разложения молекулы ГА. В результате ионной бомбардировки также происходит значительный разогрев поверхности мишени, что должно стимулировать процессы, связанные с термическим отжигом. В первую очередь это приводит к обезвоживанию мишени. Как известно, в составе гидроксиапатита имеется два типа воды: адсорбированная и вода кристаллической решетки. Адсорбированная вода при температурах $25 \dots 200^\circ\text{C}$ испаряется без каких-либо побочных эффектов для структуры гидроксиапатита. При более высокой температуре $200 \dots 400^\circ\text{C}$ уходит вода кристаллической решетки, гидроксиапатит постепенно обезвоживается, теряет OH^- группы структуры молекулы и переходит в оксигидроксиапатит. [17, 18]. Температурная обработка выше 1500°C приводит к разрушению кристаллической решетки.

Потеря кислорода мишенью, особенно при большом сроке эксплуатации, ведет к дефициту кислорода в пленке. Для компенсации дефицита кислорода можно использовать отжиг пленки на воздухе либо реализовать реактивное распыление мишени с добавлением кислорода к плазмообразующему газу.

Явление изменения состава мишени для сложных материалов (сплавов металлов, оксидов) хорошо известно в теории катодного распыления, поэтому влияние этого эффекта на состав наносимых кальций-фосфатных пленок требует дополнительного исследования при длительной эксплуатации керамической мишени ГА.

Распределение элементов, входящих в состав пленки, на микроуровне однородно для всех исследуемых материалов подложки (рис. 2). Это доказывает однородность химического состава пленки по поверхности и отсутствие областей с локализацией отдельных элементов (или их окислов).

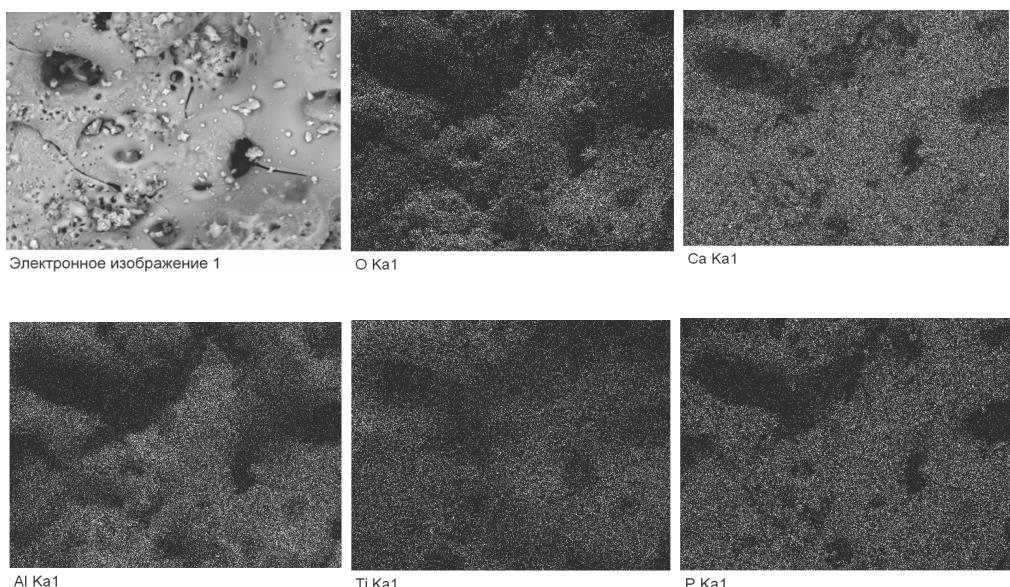


Рис. 2. Карттирование поверхности титана с покрытием

В таблице приведены результаты исследования состава пленок, полученных на различных подложках и в различных режимах напыления. При нанесении пленки на подложку, расположенную напротив зоны эрозии мишени, состав кальция лишь незначительно превышает стехиометрический ($\text{Ca}/\text{P} \sim 1.7$), а при использовании вращения отношение Ca/P увеличивается до $\sim 2 \dots 2.1$.

Кристаллическая структура пленок – важный фактор определяющий природу поведения клеток на поверхности имплантата, в частности, образование и закрепление клетки на поверхности пленки, пролиферацию и дифференциацию клеток на ней. Показано, что на аморфном ГА и аморфном пирокальцийфосфате ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) пролиферация и дифференциация клеток не наблюдается. Хороший биологический эффект при испытаниях *in vitro* и *in vivo* наблюдался для поликристаллических кальций-фосфатных пленок [19].

На рис. 3 приведены рентгеновские спектры дифракции СИ для пленки на титане и керамике сразу после напыления и после отжига на воздухе (700°C , 1 час).

Как видно из графиков, кристаллическая структура пленки, толщиной 1 мкм, начинает формироваться уже в процессе напыления как на титане, так и на керамике, что соответствует данным работы [10]. Температура подложки в процессе напыления составляла ($200 \dots 260$) $^\circ\text{C}$. На дифрактограммах наблюдаются слабые пики, соответствующие отражению от кристаллографических плоскостей (211), (112), (002). После отжига при 700°C интенсивность этих пиков увеличивается, а также проявляются практически все пики, соответствующие структуре гидроксиапатита (JCPDS-09-432), что указывает на высокий уровень развития поликристаллической структуры. Наиболее ярко это проявляется на подложках из оксидированного титана.

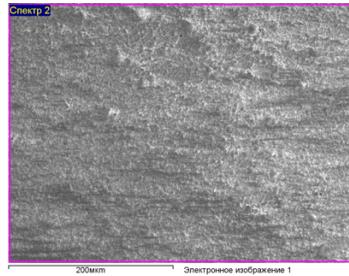
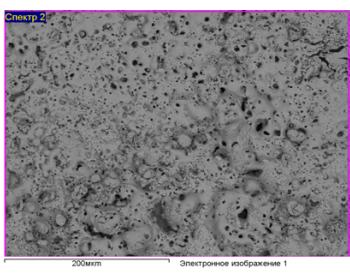
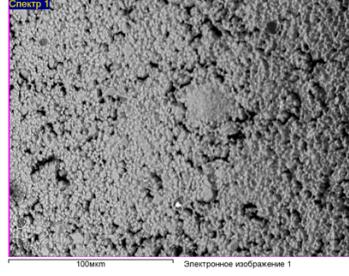
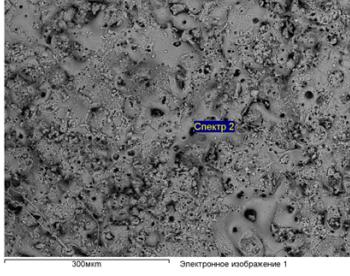
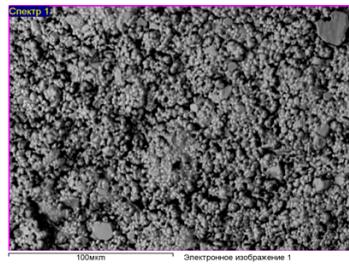
Тонкая структура поверхность пленки исследовалась с помощью РЭМ высокого разрешения. На рис. 4 показана морфология поверхности алюмо-циркониевой керамики и кальций-фосфатной пленки. Однородная, плотная (беспористая) пленка наблюдается на всей поверхности частиц керамики. Однако морфология поверхности на боковых гранях алюмооксидных частиц и на их плоских вершинах существенно отличается. На боковых гранях алюмооксид-

ных частиц структура зерна сложная: большие агломераты диаметром 500...1000 нм состоят из мелких кристаллитов диаметром 40...100 нм. Исследование процессов кристаллизации напорошков гидроксиапатита методом просвечивающей электронной микроскопии [20] показали аналогичный механизм кристаллизации:

– образующиеся на начальном этапе кристаллизации из аморфной фазы микрочастицы ГА имеют размеры 20 нм в ширину и 60 нм в длину и состоят из более мелких частиц размером 10...20 нм;

– при последующем отжиге происходит рост и коалесценция частиц с образованием разветвленных агломератов с размером 200 × 1000 нм, состоящих из наночастиц размером 10...100 нм.

Таблица

Материал подложки	Вид поверхности	Материал подложки	Вид поверхности																	
Керамика плотная № 1		Титан оксидированный № 2																		
Пористая керамика № 3		Титан оксидированый № 4																		
Пористая керамика № 5		<table border="1"> <thead> <tr> <th>№ п/п</th> <th>Ca/P</th> <th>Состояние подложки</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>№ 1</td> <td>2,10</td> <td>вращение</td> </tr> <tr> <td>№ 2</td> <td>2,09</td> <td>вращение</td> </tr> <tr> <td>№ 3</td> <td>1,71</td> <td>без вращения</td> </tr> <tr> <td>№ 4</td> <td>1.73</td> <td>без вращения</td> </tr> <tr> <td>№ 5</td> <td>2,01</td> <td>вращение</td> </tr> </tbody> </table>	№ п/п	Ca/P	Состояние подложки	№ 1	2,10	вращение	№ 2	2,09	вращение	№ 3	1,71	без вращения	№ 4	1.73	без вращения	№ 5	2,01	вращение
№ п/п	Ca/P	Состояние подложки																		
№ 1	2,10	вращение																		
№ 2	2,09	вращение																		
№ 3	1,71	без вращения																		
№ 4	1.73	без вращения																		
№ 5	2,01	вращение																		

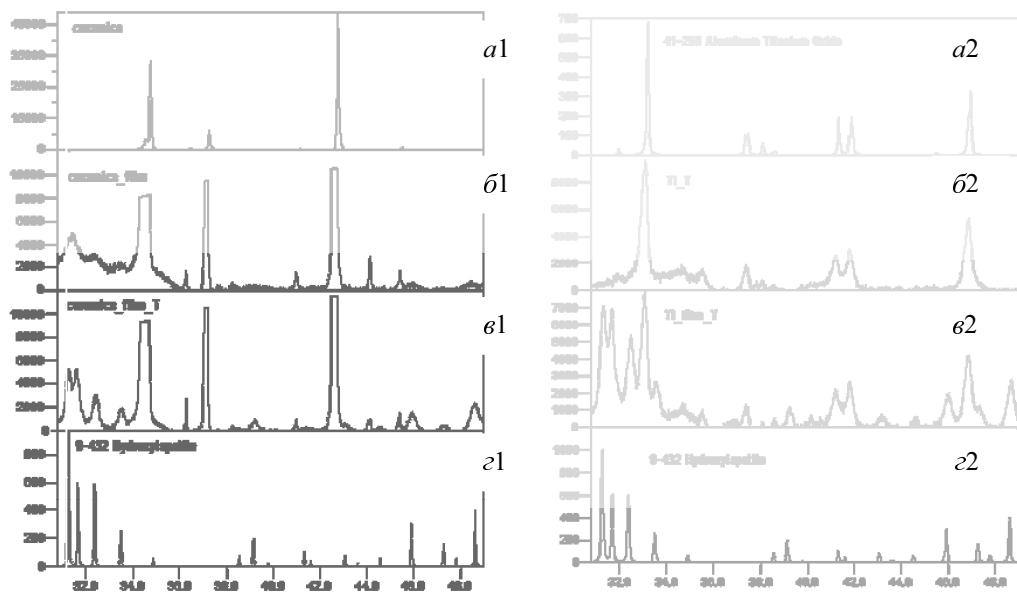


Рис. 3. Спектры дифракции для плёнок на алюмоциркониевой керамике (1) и оксидированном титане (2)

a – спектры подложек; *б* – спектры пленки после напыления; *в* – спектры пленок после отжига;
г – спектр ГА JCPDS-09-432;

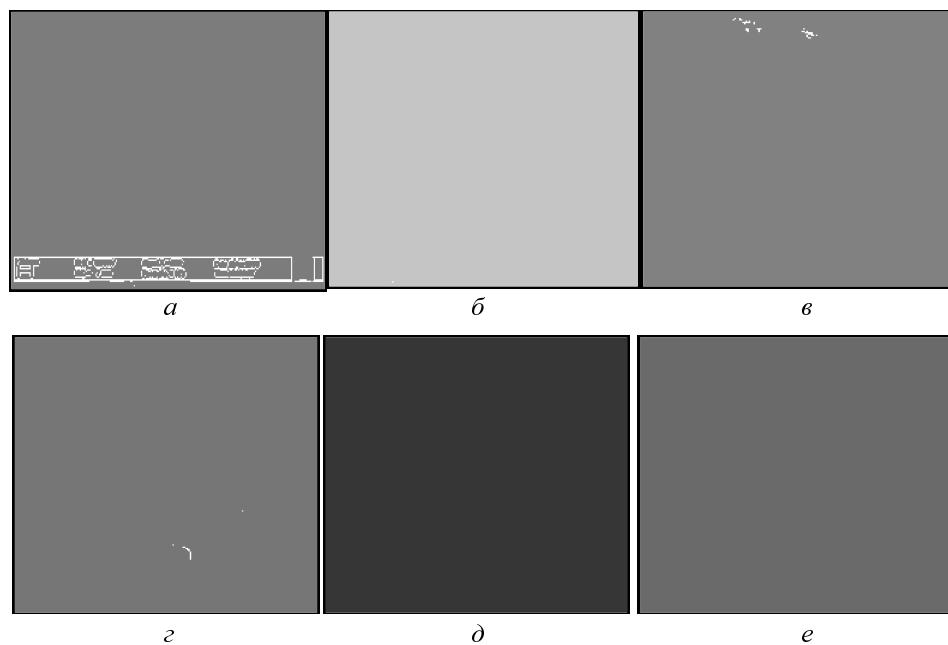


Рис. 4. Морфология поверхности пленки на керамике после отжига 700 °С.

a – поверхность керамики с аморфной пленкой; *б, в* – поверхность керамики с поликристаллической пленкой; *г, д, е* – тонкая структура поликристаллической кальций-фосфатной пленки на керамике

На плоских вершинах алюмооксидных частиц керамики структуры пленки не видно, либо очень слабо заметны зерна диаметром 15...25 нм. Вероятно, это связано с изменением условий роста пленки и уменьшением толщины пленки на вершинах.

На гладкой поверхности титана и кремния пленка более однородная. На ней также наблюдаются агломераты размерами 500...1000 нм, состоящие из наночастиц размером от 20 до 100 нм (рис. 5).

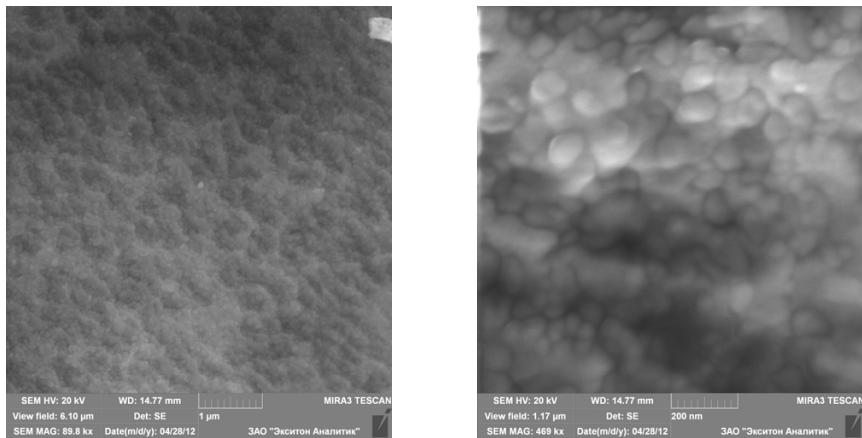


Рис. 5. Морфология поверхности пленки на кремнии после отжига 700 °С

Пленки толщиной более 2 мкм имеют более рыхлую структуру и большое количество сквозных пор диаметром до 0.5 мкм. Они термодинамически не стабильны и склонны к разрушению при термическом отжиге и в процессе хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита получены пленки на пористой алюмо-циркониевой керамике и титане с пористым алюмооксидным покрытием.

Полученные в процессе напыления однородные, плотные пленки на керамике и титане имеют при температуре напыления 200...250 °С практически аморфную структуру.

В процессе термического отжига на воздухе при температуре 700 °С формируется развитая поликристаллическая структура пленки, содержащая большие агломераты диаметром 500...1000 нм, которые в свою очередь состоят из мелких кристаллитов диаметром 40...100 нм.

Выявлены отличия в механизме формирования пленки на различных гранях алюмооксидных микрочастиц керамики. На вершинах микрочастиц пленка толщиной 1 мкм плохо структурирована, в отличие от боковых граней.

Показано, что в процессе эксплуатации происходят изменения химического состава поверхности мишени, что ведет к изменению состава получаемой пленки.

Авторы выражают благодарность Чайкиной М.В. за предоставление порошка ГА, Шемякиной И.В. за помощь в изготовлении мишени и керамических образцов, а также Кириненко И.Б. – за подготовку образцов из титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Dee K.C. An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions, John Wiley & Sons Inc. / K.C. Dee, D.A. Puleo. – New York, 2002.
- [2] ISO 6474-2 Implants for surgery Ceramic materials Part 2: Composite materials based on a highpurity alumina matrix with zirconia reinforcement http://www.iso.org/iso/ru/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=50699
- ISO 6474-1:2010 Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 1. Керамические материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты – http://www.iso.org/iso/ru/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=45577
- [3] Гайдаш А.А. и др. Структурные и физико-химические механизмы консолидации костной ткани с Al₂O₃-ZrO₂ керамикой, покрытой методом магнетронного распыления механосинтезированным гидроксиапатитом /

- А.А. Гайдаш и др. // Труды III международной научно-практической конференции «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011)», 14–16 сентября 2011, Новосибирск, Нонпарель, 2011. – С. 11–19.
- [4] ISO 13779-2:2008 Имплантаты для хирургии. Гидроксиапатит. Часть 2. Покрытия из гидроксиапатита www.iso.org/iso/ru/iso.../catalogue_tc_browse.htm?
- [5] Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава; пер. с англ., под ред. акад. А.П. Шпака и В.Л. Карбовского. – Киев: Наукова думка, 1998. – 297 с.
- [6] Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
- [7] Yang Y. A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process – an alternative to plasma spraying / Y. Yang, K.-H. Kim, J.L. Ong // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 327–337.
- [8] Dijk K. van Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering / K. van Dijk, H.G. Schaeken, J.C.G. Wolke // J. of Biomedical Materials Research. – 1995. – Vol. 29. – P. 269–276.
- [9] Shi J.Z. Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coating on implant materials / J.Z. Shi, C.Z. Chen, H.J. Yu // Bull. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 3. – № 6. – P. 877–884.
- [10] Shuyan Xu, Jidong Long, Lina Sim, RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, Performance, and Biocompatibility / Plasma Process. Polym. – 2005. – № 2. – P. 373–390.
- [11] Беркин А.Б. Проблемные вопросы технологии ВЧ магнетронного нанесения кальцийфосфатных покрытий / А.Б. Беркин, В.В. Дерябина, И.А. Батаев // Труды III международной научно-практической конференции «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011)», 14–16 сентября 2011, Новосибирск, Нонпарель, 2011, стр. 67.
- [12] Dee K.C. An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions / K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2002.
- [13] Сурменев Р.А. ВЧ-магнетронные кальций-фосфатные покрытия на материалах медицинских имплантатов / Р.А. Сурменев, В.Ф. Сурменева, В.Ф. Пичугин // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 2. – С. 138–141.
- [14] Evdokov O.V. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC / O.V. Evdokov, V.M. Titov, M.R. Sharafutdinov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009.
- [15] Aulchenko V.M. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V.M. Aulchenko, O.V. Evdokov, V.D. Kutovenko, B.Ya. Pirogov, M.R. Sharafutdinov, V.M. 39 Titov, B.P. Tolochko, A.V. Vasiljev, I.A. Zhogin, V.V. Zhulanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 603 – 2009. – P. 76–79.
- [16] The International Centre for Diffraction Data (ICDD) Diffraction Data (ICDD), (Database Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)). <http://rapidog.com/jcpds-database-rapidshare.html>
- [17] Gross K.A. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production / K.A. Gross, C.C. Berndt // Journal Biomed Materials Res. – 1998. – Vol. 39. – № 4. – P. 580–587.
- [18] Chun-Jen Liao Thermal decomposition and reconstruction of hydroxyapatite in air atmosphere / Chun-Jen Liao, Feng-Huei Lin, Ko-Shao Chen // Biomaterials. – 1999. – № 20.
- [19] Y. Yan, J.C.C. Wolke, A.De Ruijter, Li Yubao, J.A. Jansen Growth behavior of rat bone marrow cells on RF magnetron sputtered hydroxyapatite and dicalcium pyrofosphate coatings J. of Biomedical Materials Research, part A DOI 10,1002/jbm.a – www.interscience.wiley.com. DOI: 10,1002/jbm.a.30665
- [20] Баринов С.М. и др. Морфологические изменения при термическом отжиге нанопорошков гидроксиапатита / С.М. Баринов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 12. – № 1. – С. 22–27.

REFERENCES

- [1] Dee K.C., Puleo D.A. An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions, John Wiley & Sons Inc., New York 2002.
- [2] ISO 6474-2 Implants for surgery Ceramic materials Part 2: Composite materials based on a highpurity alumina matrix with zirconia reinforcement http://www.iso.org/iso/ru/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=50699
ISO 6474-1:2010 Implantaty dlja hirurgii. Keramicheskie materialy. Chast' 1. Keramicheskie materialy na osnove oksida aluminija vysokoj chistoty - http://www.iso.org/iso/ru/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=45577
- [3] Gajdash A.A. i dr. Strukturnye i fiziko-himicheskie mehanizmy konsolidacii kostnoj tkani s Al2O3-ZrO2 keramikoj, pokrytoj metodom magnetronnogo raspylenija mehanosintezirovannym gidroksiapatitom. Trudy Trudy III mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennye keramicheskie materialy. Svojstva. Tehnologii. Primenenie (KeramSib-2011)», 14-16 sentjabrja 2011, Novosibirsk, Nonparel', 2011, str.11-19.
- [4] ISO 13779-2:2008 Implantaty dlja hirurgii. Gidroksiapatit. Chast' 2. Pokrytiya iz hidroksiapatita www.iso.org/iso/ru/iso.../catalogue_tc_browse.htm?
- [5] Kanazava T. Neorganicheskie fosfatnye materialy / Per. s angl. Pod red. Akad. A.P.Shpaka i V.L.Karbovskogo. – K.: Naukova dumka, 1998.- 297s.
- [6] Barinov S.M., Komlev V.S. Biokeramiika na osnove fosfatov kal'cija. M.: Nauka, 2005, 204 s.
- [7] Yang Y., Kim K.-H., Ong J.L A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process – an alternative to plasma spraying.. 2005, Biomaterials, Vol. 26, pp. 327–337.
- [8] K. van Dijk, H.G. Schaeken, J.C.G. Wolke, Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering, J. of Biomedical Materials Research, v. 29, 269–276, 1995.

- [9] J.Z. Shi, C.Z. Chen, H.J. Yu Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coating on implant materials, Bull. Mater. Sci. v.3, №6, 2008, r. 877–884.
- [10] Shuyan Xu, Jidong Long, Lina Sim, RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, Performance, and Biocompatibility Plasma Process. Polym. 2005, 2, 373–390.
- [11] Berkin A.B., Derjabina V.V., Bataev I.A. Problemye voprosy tehnologii VCh magnetronnogo nanesenija kal'cij-fosfatnyh pokrytij ... Trudy Trudy III mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennye keramicheskie materialy. Svojstva. Tehnologii. Primenenie (KeramSib-2011)», 14-16 sentjabrja 2011, Novosibirsk, Nonparel', 2011, str. 67.
- [12] K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios, “An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions”, John Wiley & Sons Inc., New York 2002.
- [13] Surmenev R.A., Surmeneva V.F., Pichugin V.F. VCh-magnetronnye kal'cij-fosfatnye pokrytija na materialah medcisckih implantatov Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2009. t.315. №2, str. 138–141
- [14] Evdokov O.V., Titov V.M., Sharafutdinov M.R. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009.
- [15] Aulchenko V.M., Bukin M.A., Sharafutdinov M.R. Fast, Parallax-Free, One-Coordinate X-Ray Detector OD3 // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1998. T. 405. № 2-3. – S. 269–273.
- [16] The International Centre for Diffraction Data (ICDD) Diffraction Data (ICDD), (Database Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)). <http://rapidog.com/jcpds-database-rapidshare.html>
- [17] Gross K.A., Berndt C.C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production // Journal Biomed Materials Res. – 1998. – V. 39. – № 4. – P. 580–587.
- [18] Chun-Jen Liao, Feng-Huei Lin, Ko-Shao Chen. Thermal decomposition and reconstruction of hydroxyapatite in air atmosphere // Biomaterials. – № 20. – 1999.
- [19] Y. Yan, J.C.C. Wolke, A.De Ruijter, Li Yubao, J.A. Jansen Growth behavior of rat bone marrow cells on RF magnetron sputtered hydroxyapatite and dicalcium pyrofosphate coatings J.of Biomedical Materials Research, part A DOI 10,1002/jbm.a - www.interscience.wiley.com. DOI: 10,1002/jbm.a.30665
- [20] Barinov S.M. i dr. Morfologicheskie izmenenija pri termicheskem otzhige nanoporoshkov gidroksiapatita – Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2007, t.12, № 1, s. 22–27/

Беркин Александр Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры электронных приборов Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – вакуумная и плазменная электроника. Имеет более 90 научных публикаций. E-mail: berkin@eru.ref.nstu.ru

Дерябина Вера Валерьевна, магистрант кафедры электронных приборов Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – технология тонких пленок, применение кальций-фосфатных покрытий в имплантологии. Имеет 2 научные публикации. E-mail: vera_dvv@mail.ru

Максимовский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института неорганической химии СО РАН. Основное направление научных исследований – аналитическая электронная микроскопия и спектральный анализ. Имеет более 40 научных публикаций.

Шарафутдинов Марат Рашидович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и материаловедения СО РАН. Основное направление научных исследований – твердофазные реакции *in situ* с использованием синхротронного излучения. Имеет более 50 научных публикаций. E-mail: sharafutdinovmr@gmail.com

A.B. Berkin, V.V. Deryabina, E.A. Maximovski, M.R. Sharafutdinov
Calcium-phosphate thin-film coatings on on titanium and ceramics, deposited by RF-magnetron sputtering

The structure, composition and morphology of thin calcium phosphate films on oxidized porous titanium and aluminum-zirconium ceramics obtained by RF magnetron sputtering are investigated. The methods of synchrotron radiation diffraction wavelength of 1,516 nm, high resolution electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) are used. Chemical composition of the film is strongly dependent on the location of the substrate relative to the target during sputtering. When applying the film on a fixed substrate disposed opposite the erosion zone of the target, the composition of calcium is only slightly greater than the stoichiometric ratio (Ca/P = 1.7 instead of 1.67). When using the rotating substrate holder in the film there is an excess of calcium (Ca/P = 2...2.1) compared with the stoichiometric hydroxyapatite target. Found that the crystal structure of the film, of a thickness of 0.5...1 microns begins to form during the deposition process at a temperature of 250...300 °C as a substrate of titanium and ceramic. Subsequent thermal annealing in air forming a polycrystalline structure for the hydroxyapatite is at 700...750 °C. Volume of the film in this case is larger agglomerates diameter of 500...1000 nm, which consists of small diameter nanocrystals 40...100 nm. The differences in the mechanism of forming a film on the various facets of particulate aluminum oxide ceramic identified. On the tops of the microparticulates the film are poorly structured, as opposed to the side faces. It is shown that during the operation the composition of the target surface changes – the calcium concentration are increased (Ca/P = 1.73). Three-dimensional structure of the target by X-ray analysis preserves the structure of polycrystalline hydroxyapatite.

Key words: calcium phosphate film, RF magnetron sputtering, the composition, structure, surface morphology, synchrotron radiation diffraction, electron microscopy, EDX analysis.