

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫХ БИОПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО НАНЕСЕНИЯ НА ТИТАНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

^{1,2}Ю.П. Шаркеев, ^{1,2}К.А. Просолов, ¹К.С. Попова

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Национальный исследовательский томский политехнический университет
г. Томск, Российская Федерация

Исследованы структурно-фазовые превращения и изменения морфологии цинк-замещенного гидроксиапатита (ГА), осажденного на титановые подложки методом высокочастотного магнетронного распыления. Показано влияние потенциала смещения, добавления реактивного газа и принудительного нагрева на особенности роста кальцийфосфатных покрытий. Добавление кислорода в качестве реакционного газа приводит в процессе распыления к образованию аморфной структуры покрытия, содержащего в составе фосфат-дефицитный апатит. При помощи манипулирования потенциалом смещения удается управлять концентрацией фосфатных групп в покрытии, что подтверждается результатами Рамановской спектроскопии. Увеличение же температуры подложки до 300–400 °С при распылении мишени на основе цинк-замещенного ГА приводит к формированию покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГА (002).

Ключевые слова: антибактериальные покрытия, замещенный гидроксиапатит, ВЧ магнетронное распыление, биоактивные покрытия

STRUCTURAL CHANGE OF ANTIBACTERIAL ZINC SUBSTITUTED BIOCOATINGS ON TITANIUM SUBSTRATES DURING THE PROCESS OF RF MAGNETRON DEPOSITION

^{1,2}Yu.P. Sharkeev, ^{1,2}K.A. Prosolov, ¹K.S. Popova

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

²National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation

Structural-phase transformations and changes in the morphology of zinc-substituted hydroxyapatite (HA) deposited on titanium substrates by radio-frequency magnetron sputtering were studied. The effect of the change in substrate bias, the addition of a reactive gas and forced heating in relation to the growth of the coatings was shown. The addition of oxygen as the reaction gas resulted in a formation of phosphate-deficient apatite in the

composition. By manipulating the substrate bias, the concentration of phosphate groups in the coating is controlled, which is confirmed by the results of Raman spectroscopy. Raising the substrate temperature to 300–400 °C while sputtering a zinc-substituted HA-based target results in the formation of a coating with the formation of a texture with a predominant orientation of HA crystals in (002) plane.

Keywords: antibacterial coatings, substituted hydroxyapatites, radio-frequency magnetron sputtering, bioactive coatings

E-mail: konstprosolv@gmail.com

Для успешной работы металлических имплантатов и улучшения их биосовместимости существует необходимость создания промежуточного слоя между костью и имплантатом, имеющего оптимальную структуру, физические, механические и биологические свойства. Покрытия на основе фосфатов кальция широко используются в медицинской практике из-за высокой биосовместимости и повышенного osteoconductive потенциала. Наиболее подходящим материалом для формирования таких покрытий является гидроксиапатит (ГА) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$. ГА является минеральной составляющей костной ткани, среди прочих фосфатов кальция он имеет достаточно низкую растворимость. Это свойство позволяет использовать ГА для получения покрытий с низкой скоростью биодеградации [1, 2]. ГА характеризуется osteoconductive поведением и наименьшей среди ортофосфатов кальция растворимостью в водных средах. В 70-х годах прошлого века началось систематическое исследование возможности применения синтетических кальций-фосфатных фаз в медицине [2].

При разработке новых видов композиционных материалов, представляющих собой покрытие на поверхности биоинертного сплава, важно иметь возможность управлять структурой, а, следовательно, и служебными свойствами биокомпозиата. Известны работы различных научных групп, имеющих дело с формированием покрытий, полученных при ВЧ-магнетронном распылении мишеней на основе различных фосфатов кальция, таких как ГА [3–5], трикальцийфосфат (ТСР) [6–8], тетракальцийфосфат [6, 8], а также пирофосфат кальция [9, 10] и метафосфат кальция [8]. Однако до 80 % работ посвящено использованию мишеней на основе ГА. На сегодняшний день одним из актуальных направлений регенеративной медицины является создание антибактериальных покрытий с помощью введения в структуру ГА ионов металлов, обладающих бактерицидным действием. Растет количество опубликованных работ, связанных с формированием бактерицидных покрытий на имплантатах при ВЧ-магнетронном распылении замещенных гидроксиапатитов ионами меди и цинка. В этой связи необходимо исследовать механизмы формирования и способы управления биорезорбцией покрытий.

Как правило, основными критериями для определения возможности использования того или иного биопокрытия служит морфология поверхности покрытия, его структура, фазовый состав и кристалличность, поскольку эти параметры и отвечают за один из важных показателей – интенсивность биорезорбции покрытия.

В нашей работе проведены исследования возможности управления структурой цинк-замещенных ГА покрытий, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления покрытий посредством изменения параметров процесса напыления, в том числе при подаче положительного или отрицательного напряжения смещения на подложку, с использованием реакционного газа (O_2) и принудительным нагревом в диапазоне от 100 до 400 °C держателя подложки в процессе осаждения.

Материалы и методы

Образцы титана марки ВТ1-0 в форме квадратных пластинок с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³ были использованы в качестве подложек. Перед нанесением покрытий производилась процедура механической шлифовки и полировки, после чего проводили очистку поверхности подложек от загрязнений путем обезжиривания поверхности образцов в ультразвуковой ванне с использованием омыляющих составов и органических растворителей с последующей сушкой на воздухе.

Для решения поставленной цели использовалась вакуумная установка с установленными на неё ВЧ-магнетроном и источником замкнутого дрейфа электронов (НИЯФИ, ТПУ, Томск). При этом источник ионный источник использовался для активации поверхности подложек при энергии 1,5–2,9 эВ, токе 10–30 мА и при давлении в камере 0,1–0,2 Па. Активация поверхности производится с целью очистки подложек и усиления адгезии осаждаемой пленки к материалу подложки. Время ионной активации составляло 15 минут во всех случаях напыления. Электропитание магнетрона осуществлялось через волновое согласующее устройство от источника питания частотой 13,56 МГц (2,5 кВт). Давление в вакуумной камере во время процесса регулировалось с помощью натекателя, рабочим газом являлся аргон. Расстояние от торца мишени-катода до поверхности конденсации покрытия на титановой подложке составляло 60 мм.

Мишень для распыления была изготовлена из цинк-замещенного ГА (0,4 моль Zn), полученного методом механохимической активации. Формирование мишеней в форме дисков диаметром 120–150 мм и толщиной 3–6 мм производили одноосным прессованием порошков в стальной пресс-форме при комнатной температуре на гидравлическом прессе МИС-6000.4К (г. Армавир, Россия). Обжиг заготовок мишеней после прессования проводили в камерной электропечи с программным управлением ИТМ 12.1200 в воздушной атмосфере. Выбор режимов спекания производился на основании анализа результатов синхронного исследования (Simultaneous Thermal Analysis) порошков ГА-Zn на приборе STA 409 PC Luxx (“NETZSCH-Geratebau GmbH”, Германия), сочетающего одновременное применение дифференциального термического анализа и термогравиметрии. Максимальная температура обжига составляла 1000 °С, временной цикл нагрева до максимальной температуры составил 4 часа, а охлаждения – более 30 часов.

Для определения возможности управления структурой покрытий на основе ГА были выбраны следующие режимы ВЧ-магнетронного процесса. Мощность вч-магнетронного источника ~250 Вт, давление в вакуумной камере – 0,1 Па, время напыления – 3 ч, рабочий газ – Ar, далее по тексту этот режим обозначен стандартным. Также был использован режим, аналогичный стандартному, но в атмосферу рабочего газа было добавлено 18 об. % кислорода (O₂) для увеличения концентрации Ca и тем самым увеличения соотношения Ca/P. В качестве третьего режима был использован режим с основными параметрами, как и для стандартного, но с подачей на подложку отрицательного смещения величиной –50 В. Известно, что подача отрицательного смещения на подложку при напылении покрытия приводит к увеличению содержания Ca в составе покрытия. В четвертом режиме были также использованы основные параметры стандартного режима, но с подачей положительного смещения +50 В на подложку.

Толщина полученных кальцийфосфатных покрытий не превышала 200 нм, измерения толщины были выполнены на установке Calotest CSEM Instruments. Для исследования полученных соединений в покрытиях была использована Раман-спектроскопия, т.к. она позволяет идентифицировать спектры молекулярных структур с высоким разрешением. Однако поскольку исследования были прове-

дены на тонких покрытиях, а не на объёмных образцах, наблюдается уширение основных спектральных линий апатита, что значительно усложняет их идентификацию. Рамановская спектроскопия была выполнена на приборе Renishaw inVia Raman microscope Renishaw plc, UK. Длина волны излучения лазера составляла 633 нм. Исследование фазового состава выполнили по дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в $\text{Co K}\alpha$ -излучении (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Съёмка велась в геометрии Брегга-Брентано для углов $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Морфологию поверхности покрытий изучали при комнатной температуре с использованием атомно-силового микроскопа Solver HV atomic force microscope NT-MDT, Россия.

Результаты и обсуждения

Результаты Раман-спектроскопии образцов титанового сплава VT1-0 с ГА покрытиями, полученными при различных режимах, изображены на рис. 1. Наибольшая интенсивность линий наблюдается при значении Раман сдвига 964 см^{-1} , что соответствует линии колебания $\nu_1\text{PO}_4$ в спектре апатита. Идентификацию диапазона спектра от 900 до 400 см^{-1} невозможно провести из-за присутствия основных линий рутила, располагающихся в области 600 см^{-1} , интенсивность которых значительно выше. Идентификация рутила в спектре была проведена по идентификационной карте № R040049 «Rutile (TiO₂)» БД «RRUFF». Рассмотрим подробнее область Раман сдвига от 1200 до 1000 см^{-1} (рис. 1, правый график). В этом диапазоне Раман сдвига присутствуют линии колебания, соответствующие апатиту, но интенсивность их мала по сравнению с линиями колебания $\nu_1\text{PO}_4$, и поэтому требует более детально анализа. Так на Раман-спектрах в данном диапазоне различимы линии при $1034, 1041, 1048$ и 1077 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям $\nu_3\text{PO}_4$ групп в спектре апатита.

Для стандартного режима (рис. 1, а) характерна структура покрытия, наиболее приближенная к структуре апатита. Так в диапазоне Раман-сдвига от 1200 до 1000 см^{-1} наблюдаются основные линии колебаний, характерные для ГА. Режимы с различными модификациями структуры покрытия оказывают влияние на вид Раман-спектра покрытия. Добавление O_2 в смесь рабочего газа при напылении покрытий (рис. 1, б) привело к аморфизации покрытия, поскольку на спектре наблюдаются широкие неявные линии, соответствующие колебаниям $\nu_3\text{PO}_4$ в спектре ГА. Аморфизация покрытия происходит из-за увеличения содержания Са в составе покрытия, и, следовательно, из-за нарушения структуры ГА.

Подача отрицательного смещения -50 В на подложку при напылении покрытий (рис. 1, в) оказывает значительное влияние на структуру покрытия. При данном режиме также наблюдается аморфная структура покрытия, связанная со значительными нарушениями структуры ГА в покрытии. В результате подачи отрицательно потенциала происходит активное притяжение положительно заряженных ионов Ca^{2+} , вследствие чего имеет место также увеличение соотношения Са/Р в составе покрытия. Отметим, что отрицательное смещение на образец оказывает большее влияние на структурные особенности покрытий, чем добавление реакционного газа кислорода в атмосферу рабочей камеры. При подаче положительного смещения на подложку $+50\text{ В}$ в процессе напыления покрытий (рис. 1, г) на Раман-спектре наблюдается сужение линий колебания. Данное явление может быть связано с увеличением концентрации групп PO_4^{3-} в составе покрытия в результате более интенсивного притяжения отрицательных ионов на поверхность подложки при напылении покрытия или с частичной кристаллизацией покрытия.

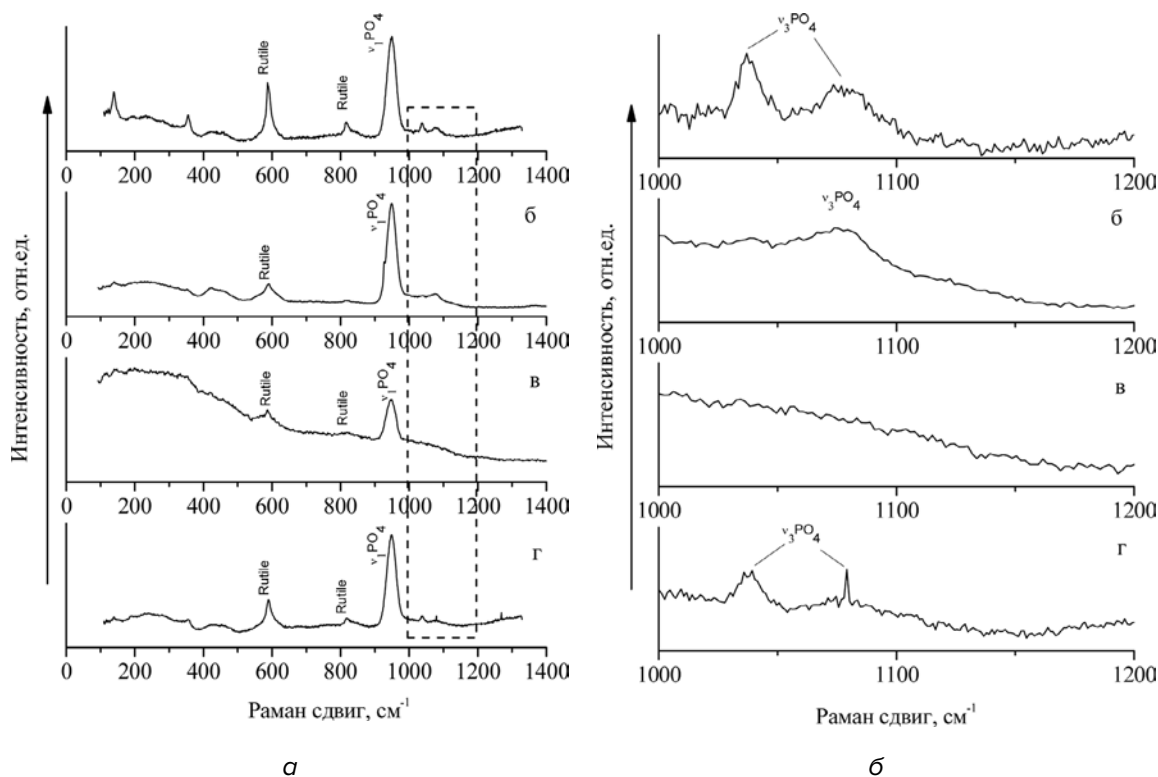


Рис. 1. Раман-спектры образцов титана с ГА покрытиями в стандартном режиме (а), с добавлением 18 об. % O_2 (б), со смещением на подложке -50 В (в) и $+50$ В (г) (левый график), выделенная пунктиром и увеличенная область Раман-сдвига $1000-1200$ cm^{-1} (правый график)

Таким образом, наибольшая аморфизация покрытия наблюдалась при подаче на подложку отрицательного смещения -50 В. В стандартном режиме сохраняется структура покрытия, наиболее приближенная к структуре ГА.

Далее рассмотрим влияние температуры подложки на структуру и фазовый состав покрытий. Как известно [12], повышение температуры подложки приводит к усилению подвижности осаждающихся атомов и способствует интенсификации процесса роста покрытий. Кроме того, в соответствии со структурной зонной теорией [13] повышение температуры приводит к увеличению энергетического потока, подводимого к поверхности подложки. Тем самым увеличивается мобильность атомов, определяющих формирование характерной микроструктуры покрытия. В этом случае происходит его частичная кристаллизация покрытия.

В случае использования стандартного режима при распылении ГА мишени этот процесс начинается при температуре подложки 200 $^{\circ}C$ (рис. 2). При более высоких температурах происходит трансформация структуры покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГА в направлении (002). Это и наблюдается уже при температуре подложки 300 $^{\circ}C$. Повышение температуры до 400 $^{\circ}C$ ведёт к росту интенсивности пиков, характеризующих фазу ГА.

Таким образом, используя нагрев подложки в интервале $300-400$ $^{\circ}C$ при распылении мишени на основе ГА, можно добиться формирования структуры покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГА в направлении (002).

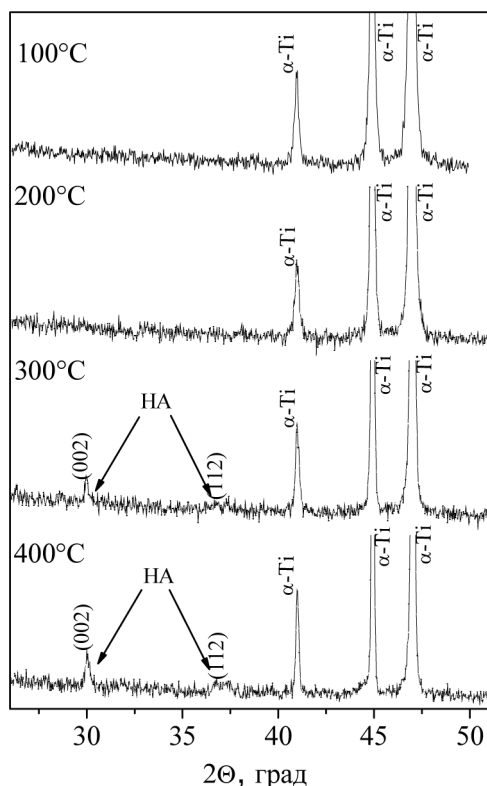


Рис. 2. Рентгенограммы образцов титана с ВЧ-магнетронным покрытием, сформированным при нагреве подложки в процессе осаждения до 100, 200, 300, 400 °С

После процесса напыления покрытия, топография поверхности представляет собой определенную зеренную структуру. На рис. 3 представлены изображения поверхности, полученные с помощью АСМ, размер зоны – 2×2 мкм. После процесса напыления происходит формирование отдельных упорядоченных структурных элементов или зёрен покрытия. При увеличении температуры подложки в ходе напыления происходит изменение формы зерен и морфологии покрытия. Данный факт подтверждает изображение покрытия, полученного при температуре подложки 400 °С (рис. 3, б).

На изображении видно, что при увеличении температуры до 400 °С, из куполообразных зерен (рис. 3, а), структурные элементы приобретают направление роста перпендикулярное к подложке и удается идентифицировать боковые грани зерен. Средний размер поперечного сечения столбчатых зерен варьируется в пределах 10–30 нм. Средний уровень шероховатости (Ra) также меняется от 8,9 нм при температуре подложки 200 °С до 14,22 нм в случае 400 °С. Значение шероховатости подложки без покрытия, как было установлено, равно 6,8 нм.

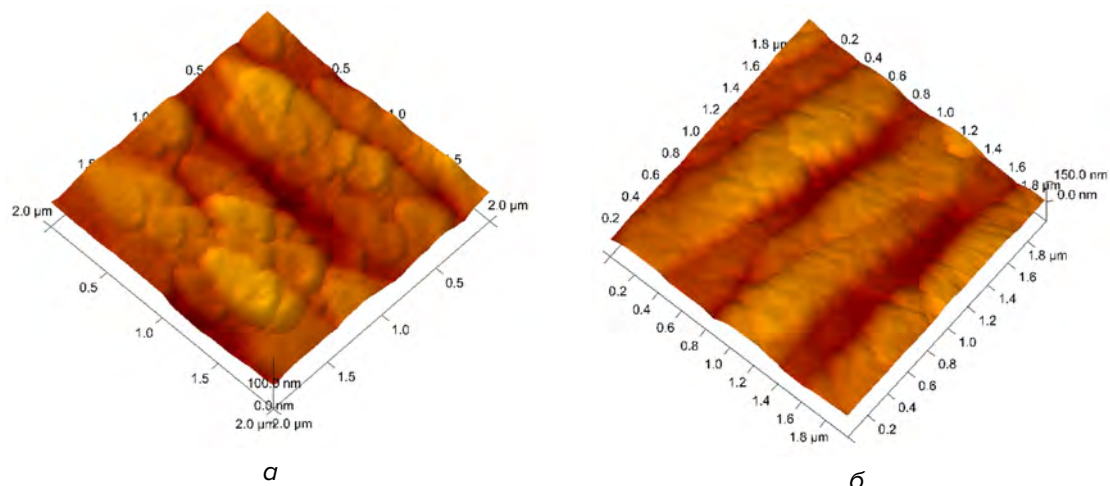


Рис. 3. АСМ изображения образцов титана с вч-магнетронным покрытием, сформированным при нагреве подложки в процессе осаждения до 200 (а) и 400 °С (б)

Заключение

В работе исследована возможность управления структурой ВЧ-магнетронных покрытий за счёт изменения параметров процесса напыления, температуры подложки и состава плазмы. Определено, что напыление покрытия в стандартном режиме (250 Вт, 3 часа, давление рабочего газа Ar 0,1 Па) приводит к формированию покры-

тия со структурой, наиболее приближенной к структуре ГА. Использование отрицательного смещения (-50 V) и добавление кислорода в качестве реакционного газа приводит в процессе распыления к образованию аморфной структуры покрытия, содержащего в составе фосфат-дефицитный апатит, о чём свидетельствует отсутствие линий $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ в Раман-спектре покрытий. При подаче положительного смещения на подложку $+50\text{ V}$ в процессе напыления покрытий имеет место увеличение концентрации групп PO_4^{3-} в составе покрытия в результате более интенсивного притяжения отрицательных ионов на поверхность подложки при напылении покрытия. Увеличение температуры подложки до $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ при распылении мишени на основе ГА приводит к формированию покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГА (002).

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук РФ на 2013–2020 годы, направление III.23. Авторы признательны Белявской О.А. за подготовку мишеней из цинк-замещенного ГА и плодотворные помощь и обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ratner B. D., Hoffmam A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. – Elsevier, 2004.
2. Heimann R.B: 'Calcium-phosphate structure, synthesis, properties and applications', 1st edn, – New York, Nova Science Publisher, 2012.
3. Stan G. E. et al. Bioactive glass thin films deposited by magnetron sputtering technique: The role of working pressure /Applied Surface Science, 2010., V. 256., iss. 23., pp. 7102–7110.
4. Surmenev R. A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // Surface and Coatings Technology, 2012., V. 206., iss. 8–9., pp. 2035–2056.
5. Boyd A. R., Meenan B. J., Leyland N. S. Surface characterisation of the evolving nature of radio frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution /Surface and Coatings Technology, 2006, V. 200, iss. 20–21, pp. 6002–6013.
6. Ooms, E. M., Wolke, J. G. C., Van Der Waerden, J. P. C. M., & Jansen, J. A. Trabecular bone response to injectable calcium phosphate (Ca-P) cement /Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2002, V. 61, iss. 1, pp. 9–18.
7. Boyd, A. R., O'Kane, C., O'Hare, P., Burke, G. A., & Meenan, B. J. The influence of target stoichiometry on early cell adhesion of co-sputtered calcium–phosphate surfaces /Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, V. 24, iss. 12, pp. 2845–2861.
8. Ozeki K., Fukui Y., Aoki H. Influence of the calcium phosphate content of the target on the phase composition and deposition rate of sputtered films /Applied surface science, 2007, V. 253, iss. 11, pp. 5040–5044.
9. Takahashi, K. V., Van Den Beucken, J. J. J. P., Wolke, J. G. C., Hayakawa, T., Nishiyama, N., & Jansen, J. A. Characterization and in vitro evaluation of biphasic calcium pyrophosphate–tricalciumphosphate radio frequency magnetron sputter coatings /Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2008, V. 84, iss. 3, pp. 682–690.
10. Yonggang, Y., Wolke, J. G. C., Yubao, L., & Jansen, J. A. The influence of discharge power and heat treatment on calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering deposition /Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007, V. 18, iss. 6, pp. 1061–1069.
11. Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A., Evdokimov, K. E., Pichugin, V. F., Peitsch, T., & Epple, M. The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetron-deposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible growth mechanism //Surface and coatings technology, 2011, V. 205, iss. 12, pp. 3600–3606.
12. Hocking M. G., Vasantasree V., Sidky P. S. Metallic and Ceramic Coatings: Production, High-Temperature Properties, and Applications. – 1988.
13. Thornton J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings /Journal of Vacuum Science and Technology, 1974, V. 11, iss. 4, pp. 666–670.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 08.06.18