

УДК 533.9; 538.9

Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления

© 2010 Р.А.Сурменев, М.А.Сурменева, К.Е.Евдокимов, В.Ф.Пичугин, М.Эппле*

Томский политехнический университет

E-mail: surmenev@tpu.ru; feja-mari@yandex.ru; pichugin@tpu.ru; evdokimov@tpu.ru

** Институт неорганической химии, Университет Дуйсбург-Эссен, Германия*

E-mail: matthias.epple@uni-due.de

Поступила в редакцию 28 апреля 2009 г., окончательный вариант — 10 апреля 2010 г.

Методом высокочастотного магнетронного распыления при различной мощности разряда на материалах медицинских имплантатов получены Са-Р покрытия с аморфной и кристаллической структурой. Определены условия получения покрытий с заданной структурой и отношением Са/Р. Кристаллические покрытия с отношением Са/Р=1,67 близком к стехиометрическому гидроксиапатиту, образуются при высокой (290 Вт) мощности ВЧ-разряда в областях подложки, подвергающихся наиболее интенсивной ионной бомбардировке в процессе напыления. Предложен механизм формирования Са-Р покрытия за счет преимущественного распыления атомов Са или Р из покрытия в зависимости от условий напыления (мощность ВЧ-разряда, время напыления, величина отрицательного напряжения смещения на подложке).

Ключевые слова: ВЧ-магнетронное распыление, гидроксиапатит, имплантат, биосовместимое покрытие.

By RF magnetron sputtering at different discharge power, Ca-P coatings with amorphous and crystalline structure have been deposited on the materials of medical implants. Conditions for the coatings with a given structure and Ca/P ratio are determined. The crystalline coatings with Ca/P=1,67 ratio close to that for stoichiometric hydroxyapatite is found to be formed at high (290 W) power RF-discharge in the areas of the substrate exposed to the most intense ion bombardment during the deposition process. Mechanism of Ca-P coating formation due to Ca or P preferential resputtering from the coating depending on the deposition conditions (RF-discharge power, sputtering time, the magnitude of negative bias voltage on the substrate) is offered.

Keywords: RF-magnetron sputtering, hydroxyapatite, implant, biocompatible coating.

Введение

В современной имплантологии для исправления дефектов костной основы или замены поврежденных участков ткани применяются имплантаты, которые в процессе своего использования подвергаются коррозии и разрушению [1], что препятствует взаимодействию искусственных поверхностей с костной тканью и повышает риск возможных

осложнений. Одним из способов решения данной проблемы является нанесение на поверхность имплантата биосовместимых покрытий, свойства которых максимально приближены к свойствам костной ткани, что повышает способность имплантата интегрироваться с организмом.

Основными методами формирования биосовместимых покрытий являются плазменное напыление, лазерная абляция, микродуговое окисление,

электрофорез, золь-гель метод и т.д. [2], однако все они имеют определенные ограничения, связанные, например, с несбалансированностью элементного состава, сложностью контроля фазового состава или низкой адгезионной прочностью формирующихся покрытий. Многих из этих недостатков лишен метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления, с помощью которого можно получать покрытия различного состава, обладающие высокой адгезионной прочностью к подложкам из различных материалов [3,4]. Однако механизмы роста покрытий из плазмы ВЧ-разряда до сих пор изучены недостаточно, что затрудняет выбор оптимальных условий получения покрытий и прогнозирование поведения системы “имплантат – покрытие” в биологическом организме. Не существует и однозначных представлений о механизмах формирования покрытий с заданными свойствами, в частности, с требуемым соотношением содержания в них кальция и фосфора (Ca/P), определяющим цитотоксический эффект покрытия.

В данной работе изучены условия роста и свойства кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления при варьировании мощности ВЧ-разряда, величины отрицательного электрического смещения на подложке и времени напыления.

Материалы и методика эксперимента

Для напыления Ca-P покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с плоским магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора составляла 5,28 МГц. В качестве подложек использовались монокристаллы бромида калия KBr, титан ВТ1-0, никелид титана NiTi и кремний Si.

Мишень для распыления готовили путем пресования и последующего спекания порошка синтетического стехиометрического гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 ч. Согласно данным химического и фазового анализа, отношение Ca/P в кристаллическом ГА составляло $1,67 \pm 0,02$. Напыление покрытий на подложку производилось в вакуумной камере при давлении рабочего газа (Ar) 0,1 Па в ВЧ-разряде мощностью 30 или 290 Вт в течение 15, 30, 120 и 180 мин. Подложка была заземлена или же на нее подавалось отрицательное напряжение смещения V величиной 50 или 100 В. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 40 мм. Схема расположения образцов на подложке представлена на рис. 1.

Как известно [5], конфигурация магнитного поля определяет характеристики планарного магнетрона.

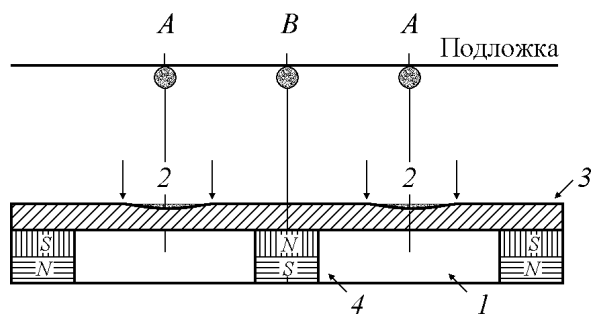


Рис. 1. Схема процесса напыления покрытий. А, В — области расположения образцов покрытия на подложке. 1 — система охлаждения магнетрона; 2 — зона распыления мишени; 3 — мишень для распыления; 4 — магнитная система.

Неоднородность поля вызывает неравномерную эрозию поверхности катода и, как следствие, формирование неоднородной по плотности плазмы. По этой причине свойства конкретного локального участка формирующегося Ca-P покрытия зависят от расположения этого участка относительно зоны эрозии мишени. В наших экспериментах исследовались образцы покрытия из участков, расположенных в области эрозии мишени (А) и вне этой области (В) (рис.1). Оценка средней плотности мощности ω , поглощенной подложкой в каждой из этих областей, производилась в предположении однородного распределения потока энергии вдоль плазменного тороида перпендикулярного к его поверхности. При выбранной геометрии эксперимента и мощности ВЧ-разряда 290 Вт средняя плотность мощности составляет $\omega = 0,49 \pm 0,03$ Вт/см² для области А и $0,38 \pm 0,02$ Вт/см² — для области В. При мощности разряда 30 Вт $\omega = 0,05 \pm 0,01$ и $0,04 \pm 0,01$ Вт/см² для областей А и В соответственно. Следует отметить, что в области А интенсивность ионной бомбардировки покрытия в процессе напыления выше, чем в области В.

Химический состав плазмы исследовался методом оптической эмиссионной спектроскопии (спектрофотометр AvaSpec 3648) в спектральном диапазоне 200-1000 нм. Расшифровка спектров проводилась с использованием баз данных [6,7].

Морфология поверхности Ca-P покрытий исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), элементный состав покрытия определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с использованием электронного микроскопа ESEM Quanta 400 со встроенным EDX-анализатором. Анализ молекулярных связей в покрытиях осуществлялся с использованием ИК фурье-спектроскопии (Bruker Vertex 70).

Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа в геометрии Брэгг-Брентано (дифрактометр Siemens D 500). Размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскостям дифракции, рассчитывался по формуле Шеррера [8]

$$R_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (1)$$

где R_{hkl} — размер кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскостям дифракции hkl ; $k=1$ — константа; λ — длина волны анализирующего рентгеновского пучка; $\beta=B_{1/2}-b_{1/2}$ — истинная ширина линии; $B_{1/2}$ и $b_{1/2}$ — экспериментальная ширина и инструментальное уширение на полувысоте дифракционного пика.

Толщина покрытий измерялась по электронно-микроскопическим снимкам поперечных шлифов.

Результаты и обсуждение

Состав и структура мишени для распыления

Анализ энергодисперсионных рентгеновских спектров показал, что в состав мишени для распыления входят кальций, фосфор и кислород. В ИК-спектрах поглощения материала мишени присутствуют линии колебаний фосфат-ионов PO_4^{3-} при 1031 см^{-1} (ν_3), 1088 см^{-1} (ν_3), 962 см^{-1} (ν_1), 601 см^{-1} (ν_4), 570 см^{-1} (ν_4) и гидроксильной группы O—H (3571 и 631 см^{-1}), характерные для кристаллического ГА [9]. Из данных рентгенофазового анализа следует, что материал мишени представляет собой кристаллический ГА, никаких рефлексов, относящихся к другим кальций-фосфатным соединениям или к оксиду кальция, не обнаружено. Таким образом, материал мишени для распыления является кристаллическим ГА со стехиометрическим отношением $Ca/P=1,67\pm 0,02$.

Исследование температурных режимов напыления

При всех режимах напыления подложка нагревалась под действием излучения плазмы. Температура подложки измерялась двумя хромель-копелевыми термопарами, закрепленными в непосредственной близости от исследуемых образцов в области А и В. Зависимости температуры подложки от времени напыления и мощности ВЧ-разряда приведены на рис.2. Было установлено, что температура подложки не зависит от величины приложенного напряжения смещения, однако в области А

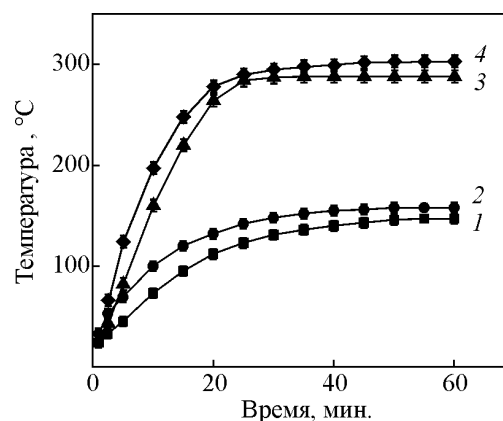


Рис.2. Зависимость температуры образцов в области А (1, 3) и В (2, 4) от времени напыления при мощности ВЧ-разряда 30 Вт (1, 2) и 290 Вт (3, 4).

она всегда выше, чем в области В, так как область А находится в непосредственном контакте с плазменным тороидом. Время достижения максимальной температуры подложки составляет 50 мин при мощности 30 Вт и 30 мин — при 290 Вт. Максимальная температура подложки при мощности 30 Вт составляет $152\pm 5^\circ\text{C}$, а при мощности 290 Вт — $307\pm 6^\circ\text{C}$.

Морфология покрытий

РЭМ-микрофотографии показывают, что поверхность ВЧ-магнетронных Ca-P пленок является однородной, плотной и не содержит видимых дефектов, трещин и сколов по всей площади (рис.3а, в). Основными элементами рельефа являются островки в виде “куполообразных” зерен. Исследования динамики роста покрытия показывают, что уже на начальных этапах роста (15 мин напыления) покрытие полностью закрывает поверхность подложки. На рис.3б, г представлены гистограммы распределения зерен по размерам, рассчитанные методом секущих. Средний размер зерна в области В после 15 мин напыления при мощности ВЧ-разряда 290 Вт равен 65 нм (рис.3а) и увеличивается до 105 нм при увеличении времени напыления до 180 мин (рис.3в). При мощности 30 Вт существенных отличий в морфологии поверхности в областях А и В не обнаружено, средний размер зерна после 15 мин напыления составляет 10 нм и возрастает до 30-40 нм при увеличении времени напыления, а сами зерна состоят из более мелких субзерен (рис.3а, в).

Состав образующейся при распылении плазмы

Характерные эмиссионные спектры плазмы ВЧ-магнетронного разряда, полученные *in situ* при

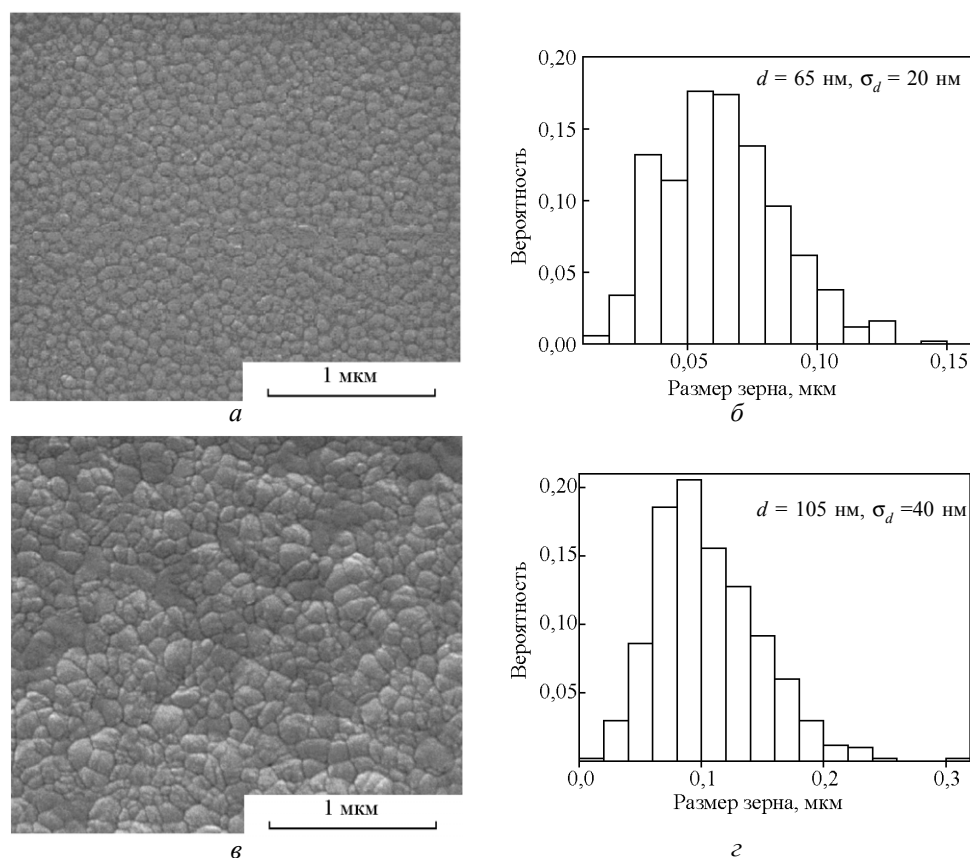


Рис.3. РЭМ-микрофотографии (а, в) и гистограммы распределения зерен по размерам (б, з) в покрытиях, напыленных в течение 15 мин (а, б) и 180 мин (в, з) на заземленную Si подложку. Средний размер зерна $\sigma_d=65\pm 20$ нм (б) и 105 ± 40 нм (з).

распылении ГА мишени, приведены на рис.4. Доминирующими линиями излучения плазмы (кроме линий рабочего газа) являются линии компонентов распыляемой мишени CaO^+ , PO_4^{3-} , Ca^+ , O^+ и т.д. Очевидно, что содержание Ca и P в покрытии зависит от наличия в плазме ионов CaO^+ , Ca^+ и PO_4^{3-} . Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными [10,11].

Увеличение напряжения отрицательного смещения на подложке приводит к росту интенсивности линий излучения плазмы, что косвенно свидетельствует о повышении температуры электронов в плазме и об увеличении плотности потока ионов из плазмы на подложку [12]. Подобный эффект повышения интенсивности линий излучения плазмы при увеличении напряжения смещения также наблюдался в [13] при распылении ГА мишени.

Состав и структура Ca-P покрытий

Анализ элементного состава показал, что покрытия состоят из кальция, фосфора и кислорода,

то есть элементный состав покрытий соответствует составу исходной мишени для распыления и не зависит от режима напыления. Однако соотношение элементов в покрытиях, в частности Ca/P, зависит от параметров напыления — мощности ВЧ-разряда, напряжения отрицательного смещения на подложке, плотности мощности в области напыления и времени напыления. Отношения Ca/P в покрытиях, сформированных при различных значениях указанных параметров, приведены в табл.1. Как видно, подача на подложку отрицательного напряжения смещения $V=-100$ В при мощности ВЧ-разряда 30 Вт приводит к практически двукратному увеличению отношения Ca/P, тогда как при мощности 290 Вт величина Ca/P при подаче напряжения смещения меняется незначительно. При мощности ВЧ-разряда 290 Вт отношение Ca/P в покрытиях, напыленных в области В, выше, чем напыленных в области А.

Рост толщины покрытия сопровождается уменьшением отношения Ca/P, что может быть связано с распылением фосфора из формирующегося покрытия налетающими ионами кислорода, образующими-

Таблица 1

Отношение Ca/P в покрытиях, сформированных при различных значениях параметров напыления. Изменение $\Delta[\text{Ca/P}]$ при подаче на подложку отрицательного напряжения смещения V рассчитывалось относительно случая заземленной подложки ($V=0$), точность определения отношения Ca/P составляла $\pm(0,02-0,05)$.

Мощность ВЧ-разряда, Вт	Время напыления, мин	Напряжение смещения V , В	Область А			Область В		
			Толщина покрытий, нм	Ca/P	$\Delta[\text{Ca/P}]$	Толщина покрытий, нм	Ca/P	$\Delta[\text{Ca/P}]$
290	30	0	120±20	2,15	—	140±20	2,41	—
		-50	105±20	2,19	+0,04	130±20	2,5	+0,09
		-100	100±20	2,4	+0,25	120±20	2,79	+0,38
	120	0	520±30	1,67	—	650±30	1,87	—
		-50	560±30	1,76	+0,09	670±30	1,96	+0,09
		-100	650±30	1,86	+0,19	690±30	1,98	+0,11
	180	0	820±30	1,58	—	980±30	1,9	—
		-50	880±30	1,53	-0,05	1030±30	1,89	-0,01
		-100	990±30	1,57	-0,01	1060±30	1,92	+0,02
30	30	0	20±15	2,01	—	25±15	2,02	—
		-50	20±15	2,50	+0,49	25±15	2,45	+0,43
		-100	20±15	3,88	+1,87	25±15	3,05	+1,03
	120	0	100±20	1,86	—	115±20	2,03	—
		-50	75±20	2,25	+0,39	105±20	2,48	+0,45
		-100	70±20	3,62	+1,76	95±20	3,0	+0,97
	180	0	145±20	1,84	—	160±20	1,72	—
		-50	135±20	2,12	+0,28	150±20	2,2	+0,48
		-100	95±20	3,41	+1,57	140±20	2,44	+0,72

ся при распылении мишени [14]. Максимальная энергия этих ионов определяется падением потенциала в катодном промежутке, которое можно измерить с помощью вольтметра, включенного в цепь обратной связи ВЧ-генератора. Оценки показывают, что максимальная энергия однозарядных отрицательных ионов кислорода O^- , ускоряемых в катодном промежутке, при мощности разряда 30 Вт составляет 170 эВ, а 290 Вт — 315 эВ. Возможность распыления формирующихся покрытий ионами

кислорода с такой энергией при использовании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Ta}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и YBaCuO мишеней исследовалось в [15-18].

Покрытия, напыленные при мощности ВЧ-разряда 30 Вт являются рентgenoаморфными, и лишь после 180 мин напыления на дифрактограмме появляются слабые рефлексы, характерные для кристаллического ГА. При мощности разряда 290 Вт можно получать покрытия ГА как с аморфной (при времени напыления менее 30 мин), так и кристаллической структурой с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении [002] [19], что согласуется с данными [13].

С увеличением времени напыления от 30 до 180 мин степень кристалличности покрытий увеличивается (рис.5), и на дифрактограмме появляются рефлексы ГА при $25,8^\circ$ (002), $53,1^\circ$ (004), $31,8^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112) и $32,9^\circ$ (300), причем последние три рефлекса перекрываются. Никаких рефлексов, относящиеся к другим Ca-P соединениям (трикальций-фосфат, тетракальций-фосфат и т.д.) или кристаллическому CaO, не обнаружено. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что структура напыленных Ca-P покрытий определяется мощностью ВЧ-разряда и временем напыления и не зависит от величины приложенного к подложке напряжения смещения.

Температурный градиент на поверхности подложки и наличие вызванных неоднородностью

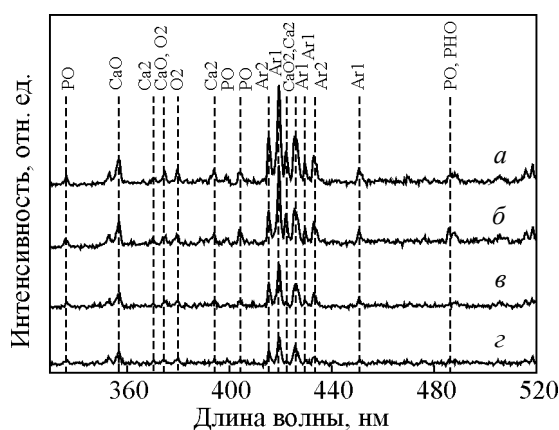


Рис.4. Спектры оптической эмиссии плазмы ВЧ-разряда. Распыление мишени ГА при давлении 0,1 Па в атмосфере аргона, мощность ВЧ-разряда 30 Вт (а, б) и 290 Вт (в, г). Напряжение смещения на подложке 0 (а, в) и -50 В (б, г).

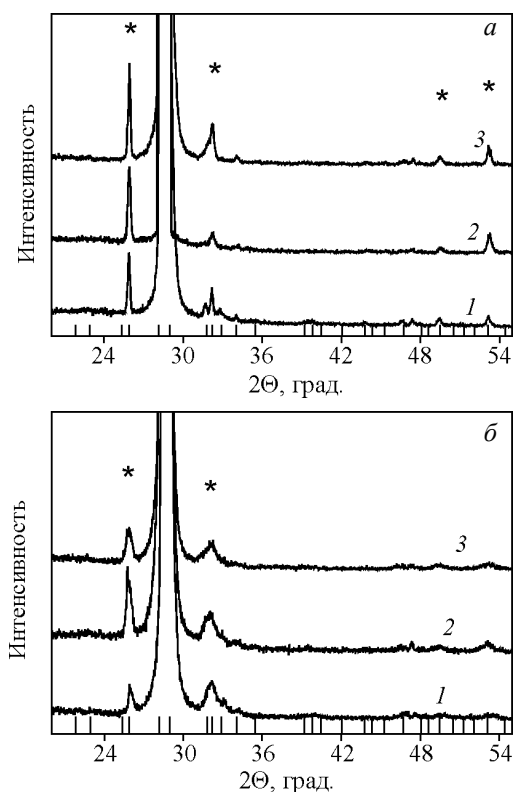


Рис. 5. Дифрактограммы покрытия, осажденного на Si подложку при мощности ВЧ-разряда 290 Вт в течение 180 мин при различном напряжении смещения на подложку: *a* — область А; *б* — область В. Напряжение смещения на подложке 0 (1), -50 (2) и -100 В (3). Звездочкой обозначены рефлексы ГА в материале покрытия, вертикальными линиями — рефлексы ГА мишени.

плазменного потока областей преимущественной эрозии мишени приводят к формированию кристаллитов разного размера. Согласно расчетам, проведенным по методике [20] с использованием формулы (1), в покрытиях, напыляемых в течение 180 мин, средний размер кристаллитов (002) в области А составляет 48 нм, а в области В — 20 нм, тогда как в ГА мишени размер кристаллитов в направлении [002] равен 70 ± 3 нм. В то же время, на РЭМ-микрофотографиях поверхности покрытий (рис.3а, в) наблюдались более крупные зерна, размер которых превышал расчетные значения, что, однако, представляется естественным, так как эти зерна имеют более тонкую субструктуру [21].

По ИК-спектрам поглощения можно сделать вывод, что в напыленных покрытиях существуют молекулярные связи, типичные ГА (рис.6). В то же время параметры спектральных линий (амплитуда, ширина на полувысоте) в покрытии отличаются от соответствующих параметров ГА, что связано с

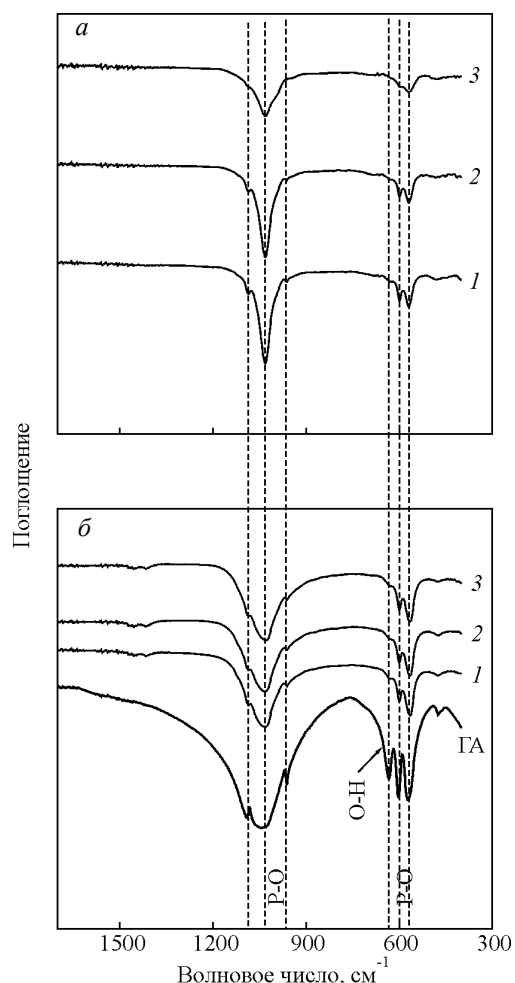


Рис. 6. ИК-спектры покрытия в области А, осажденного на KBr подложку в течение 180 мин при мощности ВЧ-разряда 30 Вт (*a*) и 290 Вт (*б*). Напряжение смещения на подложке 0 (1), -50 (2) и -100 В (3). ГА — спектр распыляемой мишени.

изменением окружения ионов PO_4^{3-} в элементарной ячейке и ориентации кристаллитов в покрытии [22]. Типичные линии в спектрах поглощения соответствуют деформационным и валентным колебаниям ионов PO_4^{3-} (570 см^{-1} (ν_4), 601 см^{-1} (ν_4) и 1031 см^{-1} (ν_3) [23]). В процессе напыления происходит частичная дегидроксиляция (потеря части групп O-H) покрытий, что проявляется в снижении разрешения полос колебаний ионов O-H при 631 и 3571 см^{-1} . Структура покрытия соответствует частично дегидроксилованному ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$, где V — вакансия ($0 < x < 1$).

Из полученных данных следует, что покрытия, наиболее близкие по структуре к стехиометрическому кристаллическому ГА (Ca/P=1,67), формируются при мощности ВЧ-разряда 290 Вт в области А. Избыток кальция в этих покрытиях (Ca/P=1,67-3,88)

можно объяснить присутствием аморфного CaO, что ранее наблюдалось в [13]. Однако из-за интенсивной ионной бомбардировки в процессе напыления, содержание кальция в покрытиях, формирующихся вблизи этой области, снижается (Ca/P=1,53-1,58), и их структура становится близкой к кальций-дефицитному ГА $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$) [24]. Связано это, вероятнее всего, с распылением аморфного CaO с поверхности покрытия. В области В, где интенсивность ионной бомбардировки меньше, распыление CaO происходит менее эффективно, поэтому даже после 180 мин напыления при мощности ВЧ-разряда 290 Вт содержание кальция в таких покрытиях гораздо выше (Ca/P=1,89-1,92).

Механизм роста Ca-P покрытий из плазмы ВЧ-разряда

На основании полученных экспериментальных результатов можно предложить следующую схему формирования Ca-P покрытия из плазмы, образующейся при распылении гидроксиапатитовой мишени в ВЧ-разряде. Процесс конденсации компонентов распыляемой мишени сопровождается бомбардировкой поверхности растущего покрытия потоками ионов, нейтральных атомов и их кластеров. Таким образом, плазменное осаждение покрытия происходит в результате конкуренции процессов конденсации слоя атомов на поверхности подложки и их распыления бомбардирующими ионами. На начальной стадии осаждения покрытие является аморфным, и вследствие преимущественного распыления атомов фосфора происходит формирование покрытий с более высоким (1,76-3,88), чем стехиометрическое (1,67), отношением Ca/P. Последующая кристаллизация покрытия снижает вероятность распыления атомов фосфора и приводит, наоборот, к преимущественному распылению атомов кальция, что вызывает уменьшение отношения Ca/P в покрытии.

При подаче на подложку отрицательного напряжения смещения в анодном промежутке возникает электрическое поле, ускоряющее положительно заряженные ионы Ca^+ , CaO^+ , HPO^+ , и чем больше это напряжение, тем выше энергия ионов, бомбардирующих подложку. Напряженность электрического поля в анодном темном пространстве во время осаждения покрытия меняется незначительно, так что и распределение бомбардирующих поверхность положительных ионов по энергиям практически не зависит от времени.

Носители заряда из плазмы и нескомпенсированный заряд на поверхности покрытия создают свое

электрическое поле в области анодного темного пространства, однако, оценки показывают, что напряженность этого поля невелика по сравнению с полем, создаваемым при подаче на подложку отрицательного напряжения смещения. Поэтому при расчете электрического поля в анодном темном промежутке можно считать, что объемная плотность заряда равна нулю, плазма является идеальным проводником, а диэлектрик однороден и изотропен. Ширина анодного темного пространства намного меньше других характерных размеров экспериментальной системы, таких как радиус плазменного тороида и размер образца, вследствие чего задача определения поля в анодном промежутке эквивалентна задаче вычисления поля в плоском конденсаторе с вакуумным промежутком, частично заполненным плоским диэлектриком.

В одномерном случае распределение электрического потенциала описывается известным уравнением Пуассона $\Delta U_{1,2}=0$, где U_1 и U_2 — электрические потенциалы в анодном темном пространстве и объеме диэлектрического покрытия соответственно. Граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} U_1(-\lambda_{sh}) &= V_1, \\ U_2(d_2) &= V_2, \\ U_1(0) &= U_2(0), \\ U_1'(0) &= \epsilon U_2'(0), \end{aligned}$$

где λ_{sh} — ширина анодного темного пространства; d_2 — толщина диэлектрического покрытия; ϵ — диэлектрическая проницаемость материала покрытия; V_1 , V_2 — потенциал плазмы и подложки соответственно. Нулевое значение пространственной переменной соответствует границе раздела вакуум-диэлектрик. Решение уравнения Пуассона позволяет получить зависимость напряженности электрического поля E_1 от падения потенциала в анодном темном пространстве в виде

$$E_1 = U_1' = \frac{\Delta V}{\frac{d_2}{\epsilon} + \lambda_{sh}}, \quad (2)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ — падение потенциала в анодном промежутке.

Одним из параметров в уравнении (2) является ширина анодного темного пространства λ_{sh} , которую, согласно [12,25], для заземленной подложки можно оценить как

$$\lambda_{sh} = \gamma \lambda_D = \gamma \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{en_p}}, \quad (3)$$

а в случае высокого ($V_s \gg T_e$) напряжения смещения — как

$$\lambda_{sh} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2V_s}{T_e} \right)^{3/4}, \quad (4)$$

где V_s — напряжение смещения; n_p — плотность плазмы; T_e — температура электронов в плазме; λ_D — длина Дебая; $\gamma=1-5$. В случае $n_p=10^{14}-10^{18} \text{ м}^{-3}$ и $T_e=1-10 \text{ эВ}$ формула (4) применима при $\Delta V \geq 50 \text{ В}$ [26].

Сделанные в рамках молекулярно-кинетической теории оценки плотности плазмы показывают, что при заданных параметрах напыления ($p=0,1 \text{ Па}$, $T_{\text{ионов}}=293 \text{ К}$) концентрация атомов рабочего газа $n=10^{19} \text{ м}^{-3}$. С учетом низкой степени ионизации плазмы (0,0001-0,001) концентрация ионов в плазме составляет $n_p=10^{15}-10^{16} \text{ м}^{-3}$, что согласуется с литературными данными [25], а типичная температура электронов в плазме $T_e=1-10 \text{ эВ}$ [12]. Рассчитанные для таких условий значения минимальной ширины анодного промежутка представлены в табл.2.

Таблица 2

Минимальная ширина анодного промежутка	
Напряжение смещения на подложке, В	Ширина анодного промежутка λ_{sh} , мкм
0	>74
-50	>620
-100	>1050

Покрытие будет оказывать заметное влияние на напряженность поля в анодном промежутке при условии $d_2/\epsilon \approx \lambda_{sh}$. При максимальной толщине покрытия (2,7 мкм) и величине $\epsilon_{\text{CaO}}=11,38$ [6] отношение $d_2/\epsilon=0,247 \text{ мкм}$, то есть $d_2/\epsilon \ll \lambda_{sh}$. Таким образом, образующееся при существующих параметрах плазмы непроводящее покрытие не влияет на распределение электрического поля в анодном промежутке, поэтому поток ионов из плазмы на поверхность конденсации не меняется в течение всего процесса напыления.

Для того, чтобы отрицательные ионы, входящие в состав плазмы, могли достигать поверхности подложки и, тем самым, оказывать влияние на процесс роста покрытий, их энергия должны превышать энергетические потери в анодном промежутке

$$kT_e \geq 2q\Delta V, \quad (5)$$

где q — заряд иона; k — постоянная Больцмана. В нашем случае эта энергия должны быть больше 200 эВ, что существенно превышает тепловую энергию отрицательных ионов в плазме и делает невозможным их попадание на подложку [12]. Таким

образом, основными компонентами, обеспечивающими рост Ca-P покрытий являются положительные ионы, нейтральные атомы и кластеры атомов.

При высокой мощности покрытие аморфно только на начальном этапе роста (15, 30 мин). При этом увеличение напряжения смещения приводит к росту отношения Ca/P, так как из растущего покрытия происходит преимущественное распыление фосфора. Увеличение времени напыления приводит к кристаллизации покрытия, в результате которой происходит преимущественное распыление из покрытия соединений, несвязанных с основной фазой. На этих этапах роста это кальция и отношение Ca/P уменьшается со временем.

Выводы

Методом ВЧ-магнетронного распыления мишени стехиометрического гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ на различных подложках получены сплошные беспористые Ca-P покрытия без внешних дефектов и трещин. Путем варьирования параметров напыления (мощность ВЧ-разряда, время напыления, напряжение смещения на подложке) можно получать покрытия различного состава (отношением Ca/P= $=1,53-3,88$) с аморфной или кристаллической структурой.

Аморфные покрытия образуются при небольшой (30 Вт) мощности ВЧ-разряда, при мощности 290 Вт происходит кристаллизация осаждаемого покрытия.

Бомбардировка положительными ионами, образующимися в распыленной плазме, а также высокоэнергетическими отрицательными ионами, образующимися в темном катодном промежутке, приводит к преимущественному распылению фосфора на начальной стадии напыления и кальция — на более поздних стадиях, что влияет на соотношение Ca/P в покрытии. Влияние параметров напыления на состав покрытия определяется изменением эффективности распыления атомов фосфора и кальция.

Sa-P покрытия с соотношением Ca/P и структурой, близкими к кристаллическому гидроксиапатиту, получены при максимальной мощности ВЧ-разряда (290 Вт) на областях подложки, подвергавшихся наиболее интенсивной ионной бомбардировке (плотность мощности $0,49 \text{ Вт/см}^2$), при времени напыления 180 мин.

Работа поддержана РФФИ, грант №08-02-12133-офи, и государственным контрактом ФЦП №02.512.11.2285.

Литература

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск: СГТУ, 2001, 480 с.
2. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J.Biomed.Mater.Res.*, 2001, v.58, No.5, p.570-592.
3. Jansen J.A., Wolke J.G.C., Swann S., van der Waerden J.P.C.M., de Groot K. Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials. *Clin.Oral Impl.Res.*, 1993, v.4, No.1, p.28-34.
4. Yonggang Y., Wolke J.G.C., Yubao L., Jansen J.A. In vitro evaluation of different heat-treated radio frequency magnetron sputtered calcium phosphate coatings. *Clin.Oral Impl.Res.*, 2007, v.18, No.3, p.345-353.
5. Ido S., Nakamura K., Computational studies on plasma generation and erosion in a rectangular magnetron sputtering system. *Jap.J.Appl.Phys.*, 1996, v.35, p.2302-2305.
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed. D.R.Lide. Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. <http://www.hbcpnetbase.com>.
7. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. NY: John Wiley&Sons, 1976, 407 p.
8. Zyman Z., Cao Y., Zhang X. Periodic crystallization effect in the surface layers of coatings during plasma spraying of hydroxyapatite. *Biomaterials*, 1993, v.14, No.15, p.1140-1144.
9. González-Díaz P.F., Santos M. On the hydroxyl ions in apatites. *J.Solid State Chemistry*, 1977, v.22, No.2, p.193-199.
10. Xu G., Aksay I.A., Groves J.T. Continuous crystalline carbonate apatite thin films. A biomimetic approach. *J.Amer.Chem.Soc.*, 2001, v.123, No.10, p.2196-2203.
11. Klein C.P.A.T., Wolke J.G.C., De Blieck-Hogervorst J.M.A., de Groot K. Calcium phosphate plasma-sprayed coatings and their stability: An *in vivo* study. *J.Biomed. Mater.Res.*, 1994, v.28, No.8, p.909-917.
12. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. NY: Wiley&Sons, 1994, 565 p.
13. Long J., Sim L., Xu S., Ostrikov K., Reactive plasma-aided RF sputtering deposition of hydroxyapatite bio-implant coatings. *Chem.Vap.Deposition*, 2007, v.13, No.6-7, p.299-306.
14. Feddes B., Wolke J.G.C., Jansen J., Vredenberg A.M. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: The effect of resputtering on the coating composition. *J.Appl.Phys.*, 2003, v.93, No.12, p.9503-9508.
15. Andersson J.M., Wallin E., Mьnger E.P., Helmersson U. Energy distributions of positive and negative ions during magnetron magnetron sputtering of an Al target in Ar/O₂ mixtures. *J.Appl.Phys.*, 2006, v.100, No.3, article 033305, 5 p.
16. Selinder T.I., Larsson G., Helmersson U., Rudner S., Resputtering effects on the stoichiometry of YBa₂Cu₃O_x thin films. *J.Appl.Phys.*, 1991, v.69, No.1, p.390-395.
17. Rack P.D., Potte M.D., Woodard A., Kurinec S. Negative ion resputtering in Ta₂Zn₃O₈ thin films. *J.Vac.Sci.Technol.*, 1999, v.17, No.5, p.2805-2810.
18. Arora S.M., Desai V.H., Sundaram K.B., Chow L., Chen J. Effect of varying sputtering power levels on YBaCuO film composition. *Phys.Stat.Sol.(a)*, 1991, v.126, No.2, p.377-381.
19. Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties. *Surf.Coat.Technol.*, 2008, v.202, No.16, p.3913-3920.
20. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург: Уральский государственный технический университет – УПИ, 2005, 23 с.
21. Иевлев В.М., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М., Вахтель В.М., Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И., Баринов С.М., Смирнов В.В., Белоногов Е.К., Костюченко А.В. Синтез нанокристаллических пленок гидроксиапатита. Конденсированные среды и межфазные границы, 2007, т.9, №3, с.209-215.
22. Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В., Потапенко И.П., Батраков Н.Ф., Бобровский В.В., Шашков С.Н. Нанесение покрытий на титан методом распыления таблетированного карбонат-гидроксиапатита в плазме ВЧ-разряда. *ФХОМ*, 1998, №1, с.55-59.
23. van Dijk K., Schaeken H.G., Wolfke J.G.C., Jansen J.A.: Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium-phosphate-coatings. *Biomaterials*, 1996, v.17, p.405-410.
24. Dorozhkin S., Epple M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten. *J.Angew.Chem.*, 2002, v.114, No.17, p.3260-3277.
25. Levchenko I., Ostrikov K. Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes. *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 2007, v.40, p.2308-2319.
26. Levchenko I., Ostrikov K., Keidar M., Xu S. Microscopic ion fluxes in plasma-aided nanofabrication of ordered carbon nanotip structures. *J.Appl.Phys.*, 2005, v.98, No.6, article 064304, 10 p.