

Міністерство освіти та науки України
Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

**на тему: «БІОСУМІСНИЙ КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ
МУЛЬТИКРИСТАЛІТНОГО КРЕМНІЮ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО
СИЛКАТОМ КАЛЬЦІЮ»**

Виконав студент 4 року навчання
спеціальності

104 Фізика та астрономія

Лембик Олександр Олегович

Керівник Савкіна Рада Костянтинівна
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник, доцент

Рецензент _____
(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою _____

Секретар ЕК _____

« ____ » _____ 20 ____ р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	4
1.1 Біосумісність матеріалів.....	4
1.2 Силікат кальцію.....	7
1.3 Гідроксилапатит.....	11
1.4 Оксид титану.....	12
1.5 Синтез нових функціональних матеріалів (нанокомпозитних та гібридних структур) методом кавітаційного впливу.....	13
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ..	19
2.1 Підготовка експериментальних зразків.....	19
2.2 Методика кавітаційної обробки напівпровідникової підкладки.....	20
2.3. Методика атомної силової мікроскопії.....	22
2.4 Рентгеноструктурний аналіз та комбінаційне розсіювання світла.....	23
РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ БІОСУМІСНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ МУЛЬТИКРИСТАЛІТНОГО КРЕМНІЮ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО СИЛІКАТОМ КАЛЬЦІЮ.....	25
3.1 Вивчення морфології та хімічного складу поверхні досліджуваних зразків.....	25
3.2 Вивчення отриманих композитів методом рентгеноструктурного аналізу.....	27
3.3 Перевірка отриманої композитної структури Si/CaSiO ₃ на біосумісність.	30
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	33

ВСТУП

Успіхи у створенні та дослідженні нових матеріалів, а також загальний рівень досягнень сучасної фізики дозволяють застосовувати нові ефективні підходи до вирішення завдань в таких областях практичної діяльності людини, як збереження навколишнього середовища, безпека, енергетика та медицина. Видатним досягненням фізики останніх десятиріч є можливість маніпуляції властивостями матеріалів та архітектурою електронних приладів на нанометровому рівні, що привело до розвитку такого напрямку в науці як нанофізика та нанoeлектроніка, які в свою чергу здійснили величезний вплив на людське суспільство і широко використовується майже в усіх областях діяльності, включаючи охорону здоров'я та медицину.

Так, унікальні квантово-механічні властивості нанорозмірних неорганічних матеріалів, винятково висока площа їх поверхні та легкість модифікації для поєднання з біологічними лігандами вже використовуються в медицині для візуалізації, аналізу ДНК, лікування раку та доставки ліків. Гібридні матеріали, які поєднують в собі органічні та неорганічні компоненти, застосовують при створенні біосенсорів на основі білково-функціоналізованих напівпровідникових приладів, в яких напівпровідникова частина відповідає за швидкий і надійний збір даних, забезпечує їх обробку і трансфер. При створенні таких структур напівпровідникові матеріали мають суттєву перевагу над металами та ізоляторами, оскільки такі параметри як робота виходу та електронна спорідненість, а також оптичні властивості, можна змінювати в широких межах методом зонної інженерії, легування та твердого змішування [1]. Нарешті, напівпровідникові наноматеріали (у тому числі нанокомпозити) завдяки унікальним оптичним, електричним та структурним властивостям дозволяють створювати інтерфейси між нейронами та середовищем для відновлення або доповнення функцій нервової системи, втрачених при травмах або захворюваннях. Це відкриває

нові можливості для імплантованих зондів та нейропротезів, які потенційно можуть бути включені в технології інтерфейсу "мозок-комп'ютер".

Подальший розвиток даної області спрямований на молекулярну функціоналізацію поверхні напівпровідників, необхідну для досягнення прогресу у роботі біосенсорів, а також на розробку функціональних інструментів біоелектроніки, таких як імпланти, імплантовані зонди та нейропротези, важливою характеристикою яких є біосумісність неорганічної компоненти з органічним оточенням. Майбутнє належить поверхні імплантатів і настає час «розумних» або «інтелектуальних» матеріалів, здатних "адаптуватися" до запитів організму, що і визначає актуальність досліджень в цьому напрямку та обумовлює мету роботи. А саме, метою роботи є виявлення особливостей створення та структури композитних матеріалів на основі мультикристалітного кремнію, функціоналізованого силікатом кальцію та оцінка їх функціональних (біосумісність) властивостей.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Біосумісність матеріалів

Сучасний розвиток медицини висуває високі вимоги до матеріалів, які можуть бути використані для виготовлення ортопедичних, судинних та стоматологічних імплантатів. Ці матеріали за своїми характеристиками повинні максимально наближатись до фізико-механічних властивостей біологічних тканин людини і, в той же час, бути сумісними з цими тканинами у біохімічному сенсі.

Біосумісність це здатність матеріалів, виробів і пристроїв виконувати свої функції і не викликати істотних негативних реакцій в живому організмі. Біосумісні матеріали і пристрої - це матеріали або пристрої, які діють або функціонують гармонійно і узгоджено при знаходженні в контакті або

всередині живого тіла, не викликаючи серйозних захворювань або ускладнень.

Традиційно термін біосумісність використовувався в контексті імплантації пристроїв з метою тривалого клінічного застосування. Токсичні та тромбогенні матеріали, а також канцерогени та алергени є небезпечними для живого організму і фактично не є сумісними з живою тканиною. Тобто, біосумісність означає в першу чергу хімічну і біологічну інертність. До матеріалів такого типу відносять сплави металів на основі титану і платини, полімери на основі поліетилену і силікону. Для ряду задач, особливо в ортопедії та стоматології, необхідно, щоб матеріал був біоактивним, вступавав з організмом в специфічну взаємодію та викликав потрібну відповідь тканини, що забезпечує його ефективне приживлення. Прикладом є керамічні покриття кісткозамінних імплантатів, здатні індукувати кісткоутворення. Нарешті, важливою властивістю є безпечна резорбція матеріалу і заміщення його природною тканиною, класичним прикладом чого є поліестерний шовний матеріал і ортопедичні імпланти.

Отже, в залежності від реакції тканини на імплантат можна виділити такі категорії матеріалів, як

- біоінертні, навколо яких в організмі утворюється волокниста неприлегла тканина;
- біоактивні, які утворюють зв'язок матеріалу і тканини, інкапсуляція мінімальна;
- біорозчинні (матеріал у міру розчинення заміщається тканиною організму хазяїна, продукти розчинення повинні бути нетоксичними).

До біоактивних матеріалів відносять кальцій-фосфатні сполуки, сульфат кальцію, біоскло і матеріали на основі деяких високомолекулярних полімерів [Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology, Third Edition.]. Кальцій-фосфатні матеріали (трикальційфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і гідроксиапатит

Ca

5 P₀ 4

хімічного осадження, синтезу або спікання.

Гідроксиапатит є аналогом головного компонента мінеральної основи кістки, має виражені остеокондуктивні властивості, забезпечує адгезію білків і клітин кісткової тканини, активно включається в іонний обмін і метаболізм кісткового матриксу, підтримує іонні і ковалентні зв'язки з мінералами кістки. Створюючи оптимальні умови для остеокондукції, Ca

5B P₀ 4)₃

той же час піддається остеокластичній розорбції¹, розчиняється в рідкому середовищі і розсмоктується протягом 6-10 місяців. Трикальційфосфат не є аналогом аморфних кальцій-фосфатних сполук мінеральної частини кісткового матриксу. Разом з тим цей матеріал метаболічно досить активний. *In vivo* велика його частина трансформується в гідроксиапатит, а частина, що залишилася - розчиняється. Сульфат кальцію, CaSO₄, або «паризький пластр», - один з перших біосумісних остеопластичних матеріалів. Вперше був використаний в 1892 р для заповнення кісткових дефектів. Цей матеріал володіє остеокондуктивними властивостями, добре переноситься тканинами, резорбується протягом місяця, при цьому відбувається його заміщення кістковою тканиною.

Скло - неорганічний твердий матеріал, що складається з трьох основних хімічних сполук: SiO₂, CaCO₃ і Na₂CO₃. Біосумісним є скло, до складу якого входять: SiO₂ або SiO₃ (30-45%), P₂O₅ або P₂O₂ (6%), CaO (15-25%) і Na₂O (близько 25%). Різновидом біосумісного скла є деякі види ситалів, які мають схожий хімічний склад зі склом, але крім SiO₃, P₂O₅, CaO і Na₂O можуть містити ще ряд з'єднань: MgO, Al₂O₃, Ta₂O₅ і ін. Біологічна активність біосумісного скла і ситалів проявляється за рахунок хімічної деградації (розчинності) в рідких біологічних середовищах поверхні цих матеріалів. В результаті на поверхню виходять іони кальцію і сполуки фосфору, що сприяє утворенню на поверхні кристалів апатитів, які формують центри

¹ Остеокласти — великі багатоядерні клітини, які руйнують кістку [https://uk.wikipedia.org/wiki/Остеокласт].

мініралізації остеοїда і забезпечують фізико-хімічний зв'язок матриксу кістки з поверхнею матеріалу.

1.2. Силікат кальцію

Силікат кальцію – природний мінерал з молекулярною формулою CaSiO_3 . Вважається, що CaSiO_3 складає від 6 до 12 мас.% нижньої половини перехідної зони Землі та нижньої мантиї [2]. В 1822 році він був названий волластонітом на честь англійського хіміка і філософа Вільяма Хайда Волластона (1766–1828). Рисунок 1 показує, що структура волластоніта характеризується повторюваними, переплетеними потрійними тетраедрами кварцу SiO_4 . Ланцюжки цих тетраедрів з'єднані по сторонам через кальцій, утворюючи восьмигранники. Завдяки такій структурі, волластоніт росте як голчастий кристал (див. рис. 2) і зберігає цю гольчатую структуру при розщепленні. Висока щільність кварцевих ланцюжків забезпечує твердість цього мінералу (4,5-5 по Моосу).

Незважаючи на хімічну схожість із композиційним спектром піроксенової групи мінералів - де заміна магнію та заліза на кальцій закінчується діопсидом та геденбергітом відповідно - вона структурно сильно відрізняється, третім тетраедром SiO_4 у зв'язаному ланцюгу (на противагу до двох у піроксенах).

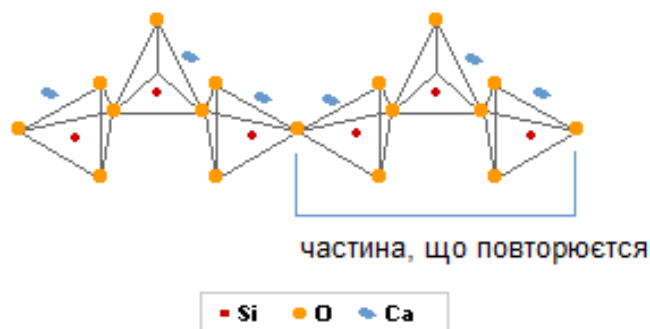


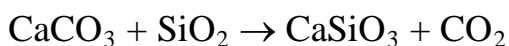
Рисунок 1. Елементарна будова волластоніту



Рисунок 2. Електронне зображення мікроголок волластоніту, x1700.

(<http://geokom.com/ru/analytics/article4.php>)

Силікат кальцію зазвичай має білий колір. У чистому CaSiO_3 кожен компонент утворює майже половину мінеральної маси: 48,3% CaO та 51,7% SiO_2 . В природній формі може містити невелику кількість заліза, магнію та марганцю, що заміщають кальцій. Відомо, що CaSiO_3 існує в двох модифікаціях. Одна - низькотемпературна фаза $\beta\text{-CaSiO}_3$, яка відноситься до триклінної сингонії, інша – високотемпературна фаза $\alpha\text{-CaSiO}_3$, яка також відноситься до триклінної сингонії з псевдогексагональною структурою [3]. Природна форма силікату кальцію утворюється шляхом контактного метаморфізму кварцу і вапняку при високій температурі і тиску (забезпечується вулканічною магмою) у відповідності з наступною формулою:



За підрахунками, світий видобуток сирової волластонітової руди в 2016 році був на рівні 700 000 до 720 000 тонн. Світові запаси волластоніту

перевищували 100 мільйонів тонн. Однак багато великих родовищ ще не обстежені. Великі родовища волластоніту були виявлені в Китаї, Фінляндії, Індії, Мексиці та США. Менші, але значні родовища були визначені в Канаді, Чилі, Кенії, Намібії, Південній Африці, Іспанії, Судані, Таджикистані, Туреччині та Узбекистані. У 2016 році основними виробниками були Китай (425 000 тонн), Індія (185 000 т), США (Інформація закрита з комерційних причин, але заявлено, що вона знаходиться на третьому місці), Мексика (67 000 т) та Фінляндія (16 000). Ціна волластоніту-сирцю варіювалася в 2008 р. від 80 до 500 дол. США за тонну залежно від країни, розміру та форми порошкових частинок.

Волластонит є промисловим мінералом завдяки поєднанню білого кольору, голчастої форми кристалів і лужному рН. Використовується в першу чергу в кераміці, виробках тертя (гальма і муфти), металообробці, як наповнювач фарб та пластмас. Слід відзначити, що важливими з точки зору практичного застосування є також пружні та діелектричні властивості, і, звичайно, біосумісність, про яку йшлося в попередньому пункті роботи. Кераміка CaSiO_3 має чудові діелектричні властивості: $\epsilon_r = 5$, $\text{tg}\delta = (1,0-3,0) \times 10^{-4}$ з низькими діелектричними втратами і відмінним температурним коефіцієнтом резонансної частоти. Однак діапазон температур спікання чистого CaSiO_3 дуже вузький і важко отримати щільний матеріал (теоретична густина становить $2,91 \text{ г/см}^3$). Об'ємна кераміка CaSiO_3 пориста, що впливає на його мікрохвильові діелектричні властивості.

Характеристика спікання, мікроструктура і діелектричні властивості кераміки CaSiO_3 можна покращити за рахунок наноефекту [4]. Наприклад, при температурі спікання 1320°C , наночастинки CaSiO_3 розміром 50-60 нм, виготовлені золь-гель методом (див. рис.3), показали діелектричні властивості на рівні: $\epsilon_r = 6,69$, $Qf = 25398 \text{ GHz}$.

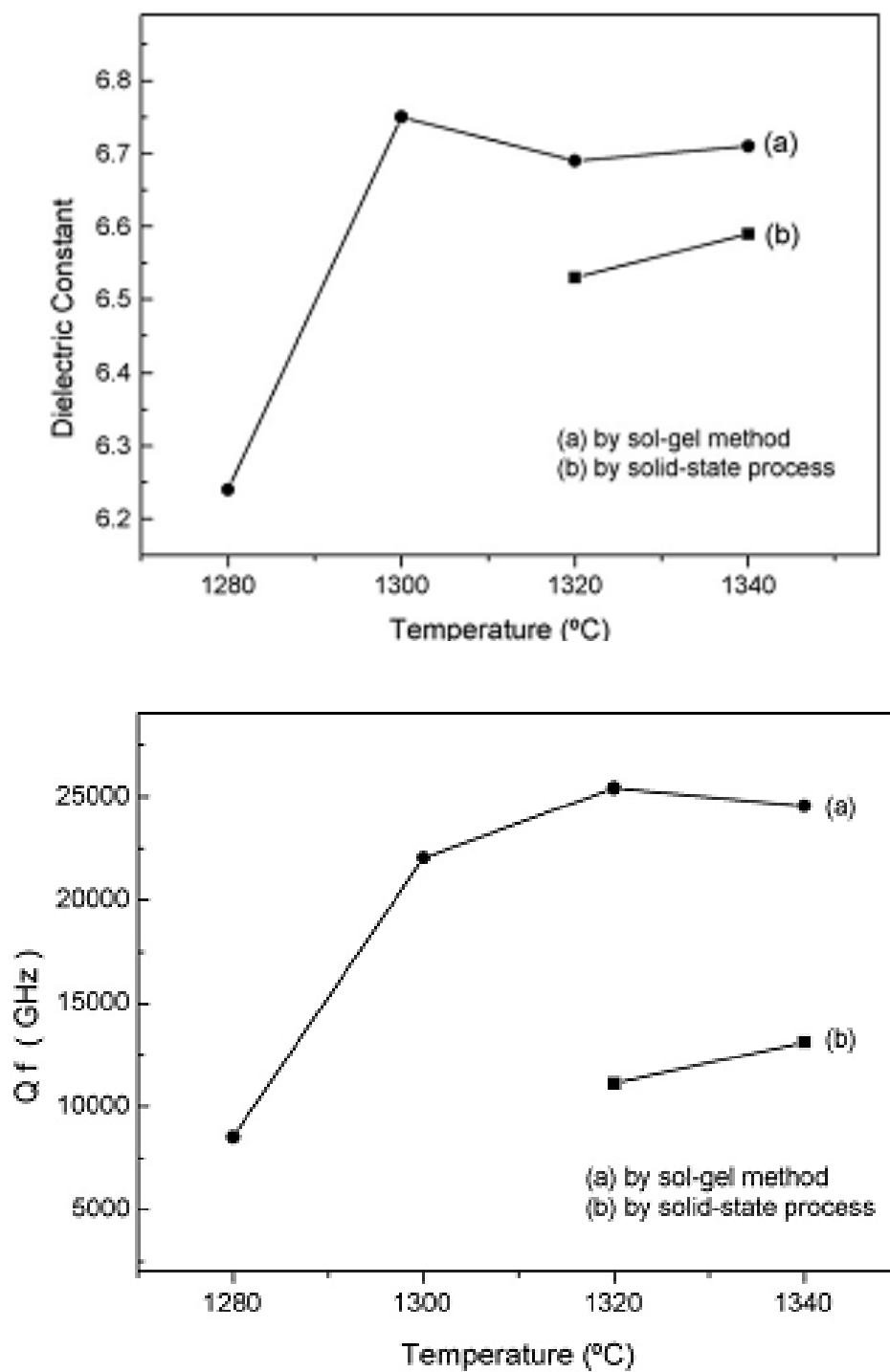


Рисунок 3. Діелектрична константа та величина Qf силікату кальцію, отриманного різними методами [5].

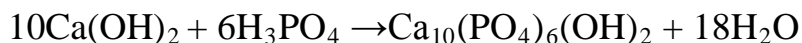
Силікати кальцію відомі як достатньо стабільні та прості для створення люмінофори для білих світлодіодів теплого спектру. Активовані іонами Mn^{4+} , вони розглядаються як перспективна альтернатива червоним фосфорам, легованим рідкісноземельними елементами [6]. Силікати кальцію проявляють також іонну селективність по відношенню до двозарядних катіонів важких металів таких як Ni, Hg, Cu, Cd та виконують функцію твердотілого сорбенту CO_2 . Часткове заміщення кальція на натрій надає йому селективність по відношенню до іонів цезія.

1.3. Гідроксилапатит

Гідроксилапатит (*hydroxylapatite*, HA), являє собою природну мінеральну форму апатиту кальцію з формулою $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Склад: CaO - 44,14%; P_2O_5 - 40,26%; H_2O - 2,87%. Домішки: SrO, Na_2O , FeO, MnO. Кристалізується в гексагональній кристалічній системі. Чистий гідроксилпатитовий порошок має білий колір. Однак апатити, що зустрічаються в природі, можуть також мати коричневе, жовте або зелене забарвлення.

До 50% об'єму і до 70% ваги людської кістки - це модифікована форма гідроксилапатиту, відома як кістковий мінерал. Гідроксилапатит є основним мінералом, з якого складаються зубна емаль і дентин. Кристали гідроксилапатиту також виявлені в невеликих кальцифікаціях, в шишкоподібній залозі та інших структурах, відомих як тілесні оболонки або «мозковий пісок».

Гідроксилапатит може бути синтезований за допомогою декількох методів, таких як мокре хімічне осадження, біоміметичне осадження, золь-гель метод (волого-хімічне осадження) або електроосадження. Ягай та Аокі запропонували, що гідроксилапатитову нанокристалічну суспензію можна приготувати за допомогою вологої реакції хімічного осадження за рівнянням реакції нижче:



Кілька досліджень показали, що синтез гідроксилапатиту мокро-хімічним шляхом можна покращити за допомогою ультразвуку високої потужності. Соносинтез гідроксилапатиту - це успішна методика отримання наноструктурованого матеріалу з високими стандартами якості. Ультразвуковий шлях дозволяє отримувати нанокристалічний гідроксилапатит, а також модифіковані частинки, наприклад, наносфери серцевина-оболонка та композити.

Гідроксилапатит застосовують для виготовлення кісткових матеріалів, а також для протезування зубів. Оскільки нативна швидкість розчинення гідроксилапатиту *in vivo*, приблизно 10 мас.% на рік, що значно нижче за швидкість росту новоутвореної кісткової тканини, при його використанні в якості замітника кісткової тканини шукаються шляхи підвищення коефіцієнту розчинності, що сприяє кращій біоактивності.

1.4. Оксид титану

Оксид титану TiO_2 - амфотерний оксид чотирьохвалентного титану. Є основним продуктом титанової індустрії (на виробництво чистого титану йде лише близько 5% титанової руди). У чистому вигляді в природі зустрічається у вигляді мінералів рутилу, анатазу і брукіта (за будовою перші два мають тетрагональну, а останній - ромбічну сингонію), причому основну частину складає рутил. Чистий діоксид титану - безбарвні кристали, які жовтіють при нагріванні. Для технічних цілей застосовується в роздробленому стані, представляючи собою білий порошок.

Діоксид титану не розчиняється у воді і розбавлених мінеральних кислотах (за винятком плавикової), несумісний із сильними відновниками та сильними кислотами. Бурхливі або розжарені реакції відбуваються з розплавленими металами, які є електропозитивними, наприклад алюміній, кальцій, магній, калій, натрій, цинк та літій.

У косметичних засобах і засобах по догляду за шкірою діоксид титану використовується як пігмент, сонцезахисний крем і загусник. Багато сонцезахисних кремів використовують наночастинки діоксиду титану (разом з оксидом цинку), який, незважаючи на повідомлення про потенційні ризики для здоров'я, насправді не поглинається через шкіру. Інші ефекти наночастинок діоксиду титану на здоров'я людини недостатньо вивчені. Застосовується як пігмент для татуювання і в кровоспинних олівцях. Відомо також, що наявність на поверхні титанових сплавів, які застосовуються в стоматології, шару оксиду титану (TiO_2) забезпечує біосумісність і сприяє формуванню на поверхні імпланта гідроксилапатиту.

1.5. Синтез нових функціональних матеріалів (нанокомпозитних та гібридних структур) методом сонохімічного синтезу

В роботі для створення біосумісної композитної структури буде застосований метод сонохімічного синтезу, тому далі ми розглянемо його особливості. Метод сонохімічного синтезу (СХС) базується на застосуванні явища акустичної кавітації - руйнуванні суцільності рідкого середовища та утворенні порожнини в результаті локального зниження тиску в рідині до величини тиску її насиченої пари. Досягнення в області сонохімічного синтезу розповсюджуються як на створення наноструктурованих\нанорозмірних неорганічних сполук, так і на область синтезу складних систем, якими є нанокомпозитні та гібридні структури.

Розрізняють гідродинамічну кавітацію, що відбувається при обтіканні твердого тіла швидкісним потоком рідини, та акустичну - під час поширення акустичної хвилі за півперіод розрідження, коли акустичної потужності стає достатньо для подолання сил молекулярного з'єднання в рідині. Акустична кавітація має пороговий характер і, як показано на рисунку 4а, фактично складається з послідовності утворення, зростання та імпульсивного колапсу кавітаційної порожнини (або бульбашки).

Завершальний етап кавітації - імплзивний колапс, дуже локалізований. Під час колапсу всередині колапсуючої бульбашки утворюється так званий «hot spot» з температурою і тиском, що перевищують 5000 K та 1000 атмосфер відповідно (див. рис. 4в). Швидкість нагріву та охолодження складає величину понад 10^{10} Kc^{-1} .

Підхід "гарячої точки" найбільш широко застосовується для пояснення хімічної дії ультразвуку. Проте, існують і інші теорії для обґрунтування сонохімічних процесів у кавітуючій рідині – а саме, теорія існування надкритичної фази в розчині опромінену ультразвуком, а також електрична теорія і теорія плазмового розряду. У будь-якому випадку, не викликає заперечення твердження, що хімічні та фізичні наслідки ультразвукової дії пов'язані з надзвичайно швидким схлопуванням кавітаційних бульбашок.

Сонохімічний синтез відбувається під час руйнування кавітаційних бульбашок за рахунок утворення мікрострумів (jets) і ударних хвиль (shock waves) та обумовлений хімічним ефектом ультразвуку. Хімічна дія ультразвуку є непрямою і базується на утворенні вільних радикалів під час сонолізу води: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$, які можуть рекомбінувати за схемами $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$, $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$. При схлопуванні кавітаційної бульбашки у робочому розчині з'являються окисники та відновники, які активно реагують з його компонентами, і таким чином реалізують хімічну дію ультразвуку. Хімічні реакції можуть проходити як в самій бульбашці, так і зовні (див.рис.4б).

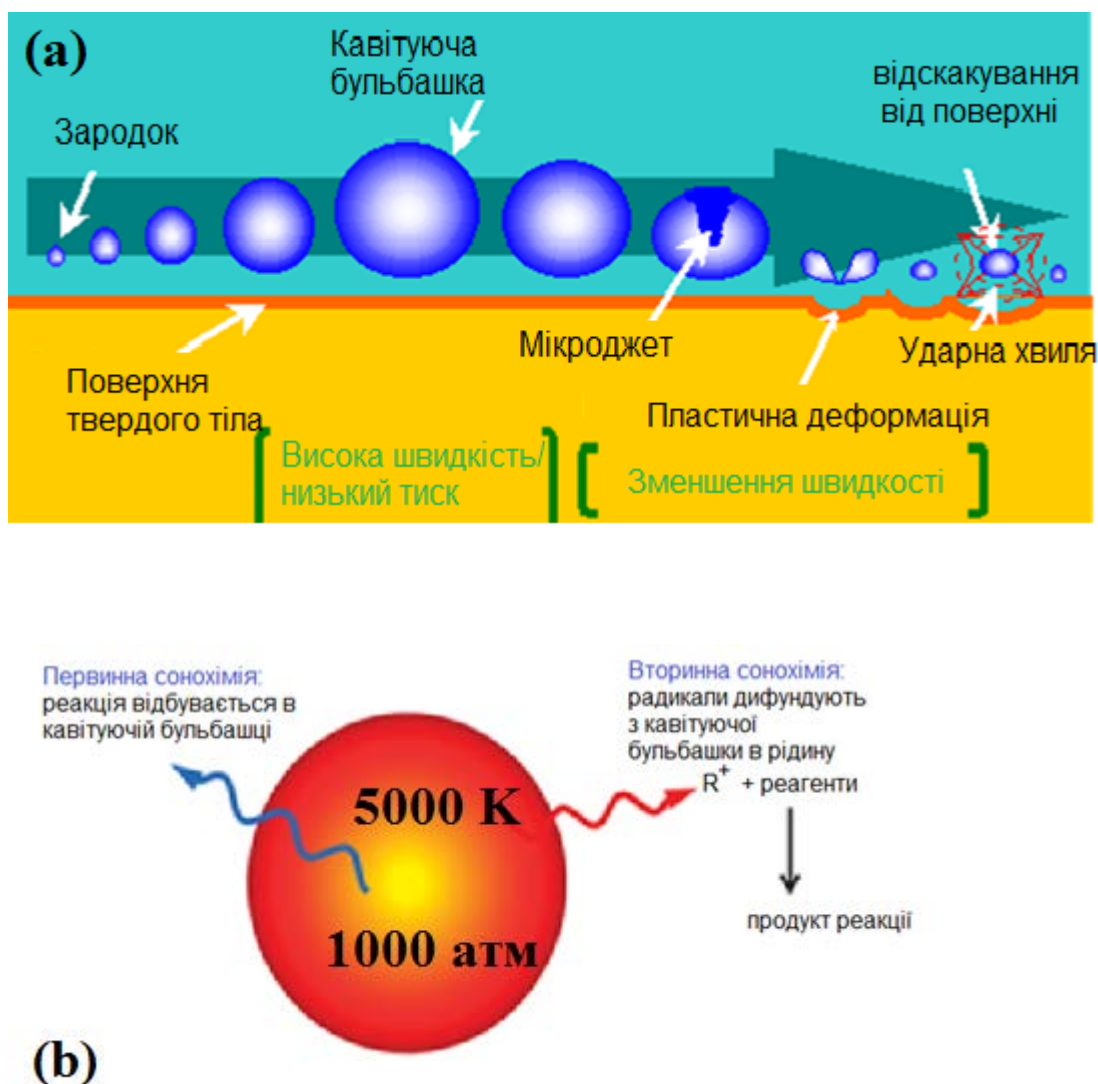


Рисунок 4. (а) Схематична ілюстрація процесу акустичної кавітації: утворення, зростання та імпульсивний колапс бульбашок у рідині, опроміненій інтенсивним ультразвуком; (б) – “hot spot” під час колапсу кавітаційної бульбашки.

На сьогодні успішно синтезовано халькогеніди групи II-VI (CdS, ZnS, PbS, CdSe, ZnSe, PbSe) та оксиди металів з напівпровідниковими властивостями (TiO₂, NiO, CuO, Mn₃O₄). Встановлено, що форма наноструктур залежить від тривалості УЗ навантаження та відновлювального агента, варіювання якого впливає на морфологію продуктів сонохімічної реакції. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, дозволяє її застосовувати для

структурування поверхні та навіть утворення нової фази. Зокрема, виявлено ефективне гідратування/дейтерування, а також імплантація іонами N^+ і Ar^+ металевих порошків (Pd, Ag, Ta, Pt, Au) розчинених у H_2O або D_2O . Комбінація УЗ кавітації з НВЧ опроміненням (2,45 ГГц) ініціює процес осадження алмазоподібної плівки вуглецю на підкладку Si, занурену до n-додекан ($C_{12}H_{26}$). Відомі також результати успішного СХС мікрокристалів алмазу з суспензії порошкового графіту у $CnHmOx$ та СХС графену.

Наступні огляди [7] описують кілька напрямків, пов'язаних з виготовленням складних структур. Тенденції наступні:

- осадження наночастинок на різну поверхню, включаючи мезопористий матеріал та створення металоорганічних каркасів (МОК) – структур, що складаються з металооксидних кластерів, з'єднаних органічними лінкерами за допомогою сильних ковалентних зв'язків. Ці матеріали мають високий вміст пор, високоорганізовану порувату структуру, високу щільність активних ділянок і високу питому поверхню, що надає багато переваг їх застосуванням у технологіях очищення води .
- виготовлення конструкцій ядро/оболонка (core/shell). Наприклад, метод СХС дозволяє отримання різних форм мезоструктурованих куль оксиду кремнію, наприклад структур ядро/оболонка типу SiO_2/MoS_2 , SiO_2/TiO_2 . Після травлення, внутрішнє силікатне ядро зникає і залишається лише пористий сферичний корпус TiO_2 . Такі мікросфери завантажують ліками проти хвороби Альцгеймера і вводять в організм, де вони селективно доставляють препарат до цитозолі (рідкого вмісту клітини), а не до клітинного ядра.
- формування гібридних нанокомпозитів особливо на основі полімерів. Основними факторами, що регулюють покращення фізичних властивостей полімерних матричних нанокомпозитів, є ступінь інкапсуляції та характер дисперсії нанонаповнювачів в полімерній матриці. Мікроконвекція та мікротурбулентність, спричинені фізичним впливом ультразвуку при СХС

полімерних нанокомпозитів, призводить до дуже рівномірного змішування та значного поліпшення дисперсії нанонаповнювача у полімерній матриці, а також запобігає агломерації полімерних частинок.

Очевидні переваги методу СХС над традиційними процедурами обумовлені можливістю прискорення або ініціювання альтернативного ходу хімічних реакцій в присутності ультразвуку, застосуванням менш агресивних умов та зменшенням кількості стадій хімічного синтезу, що дозволяє створювати матеріали різних форм і морфології, наноструктур з більш рівномірним розподілом за розміром, більшою поверхнею, поліпшеною фазовою чистотою. Загалом, технологія, яка базується на методі сонохімічного синтезу, успішно справляється з виготовленням ефективних екологічно чистих адсорбентів для видалення органічних барвників та важких металів з води, біо- та електрохімічних датчиків, матеріалів для зберігання енергії, а також полімерних покриттів, посилених нанонаповнювачем для автомобільної та авіаційної промисловості, тощо.

* * *

Таким чином, ми розглянули поняття біосумісності в медицині, спеціальні матеріали, які застосовують в імплантації, стоматології, а також інших областях, які торкаються питання сумісності органічної і неорганічної матерії. Також були розглянуті особливості сучасного методу створення нових матеріалів та структур, в тому числі біосумісних покриттів, - сонохімічного синтезу. Повертаючись до теми роботи, яка присвячена створенню біосумісного композитного матеріалу на основі мультикристалітного кремнію, функціоналізованого CaSiO_3 , необхідно сказати наступне.

В даний час науково-дослідні роботи проводяться по отриманню CaSiO_3 за допомогою хімічного методу осадження. Механохімічний процес являє собою альтернативний спосіб отримання CaSiO_3 . Цей процес має ряд переваг, таких як більш низька температура спікання, однорідний розмір

часток з вузьким розподілом частинок за розмірами і утворення CaSiO_3 при температурі навколишнього середовища з використанням оксидних матеріалів, які є інертними. Спосіб сонохімічного синтезу CaSiO_3 на поверхні Si не тільки набагато дешевший і екологічно чистий у порівнянні з хімічним осадженням або механохімічним процесом. Використання УЗ кавітації для маніпулювання поверхнею напівпровідника у малому масштабі дозволить в такий спосіб отримати Si з унікальним поєднанням фотовольтаїчних властивостей і біосумісності. Як результат, відкриваються нові можливості інтеграції ключового елемента напівпровідникової електроніки до біологічних систем.

Кристалічний та мультикристалічний кремній, на основі якого буде виконана поставлена задача, є головним матеріалом мікро- та наноелектроніки і, в той же час, важливим мікроелементом в організмі людини. Кремній знайдено в тканинах органів людини таких як легені, трахея, кістки, зв'язки, надниркові залози. Оптичні та електричні властивості Si дозволяють використовувати його в якості сенсора для діагностики та лікування захворювань, а також для біомолекулярного скринінгу. Міцність та біосумісність сприяють застосуванню кремнію в ортопедії та тканинній інженерії. На фізіологічному рівні кремній відіграє позитивну роль в кальцифікації кісток та обміні речовин, на чому базується застосування силікатів кальцію (наприклад, волластоніту CaSiO_3) при створенні штучних кісток і коренів зубів. Одночасно, поєднання кремнію з таким важливим для кісткової трансплантації матеріалом як гідроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ бути важливим в плані підвищення біоактивності та біосумісності імплантів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ

2.1. Підготовка зразків

Експериментальні зразки кремнію - 5 мм × 10 мм прямокутники *p*-Si(100), легованого бором, були вирізані з пластини діаметром 76,2 мм вирощених методом Чохральського. Перед обробкою зразки очищали в ультразвуковій ванні протягом 10 хв послідовно в етанолі і в бідистильованій воді (вода для аналітичного лабораторного використання, ISO 3696: 1987). Поверхня зразків в початковому стані мала шорсткість ~ 1 нм. Шорсткість визначалася методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на декількох випадково вибраних ділянках 40 × 40 мкм². Дослідження зразків методом рентгенівської дифракції показали, що на поверхні існує невелика кількість аморфної фази окислу.

Зразки Si обробляли шляхом кавітаційного впливу в кріореакторі (робоча речовина - нітроген, LN₂). з додаванням в кріореактор значної кількості кальцію. Контрольна група зразків була піддана кавітаційній обробці без додавання в реактор кальцію. Після ультразвукової обробки зразки були розділені на дві ідентичні групи і відпалені в парах азоту при 1100 °С протягом 2 годин та на повітрі при 980 °С.

Процедура перевірки біосумісності була наступною. Досліджувані зразки поміщалися в термостат і витримувалися 30 днів при температурі 36,7° С в розчині, який за вмістом подібний до людської плазми (simulated body fluid - SBF). Про біосумісність зразків свідчить утворення на їх поверхні гідроксилапатиту. Склад рідини SBF: KCl, NaCl, NaHCO₃, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂ і NaSO₄. Процес розчинення хімічних речовин для її створення проводили за методом, описаним в роботі [8] Буферний розчин готували, використовуючи трис(гідроксиметил) амінометан. Кислотність

розчину, що симулює людську плазму (SBF) підтримували на рівні 7.4, використовуючи 1 М розчин HCl. Кожні 7 днів розчин SBF оновлювали. Перед подальшою характеристикою зразки видаляли з розчину SBF, промивали дистильованою водою та сушили при кімнатній температурі.

В процесі і після обробок зразки були досліджені методами атомної силової мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та інфрачервоного пропускання.

2.2. Методика кавітаційної обробки напівпровідникової підкладки.

Методика ультразвукової обробки досліджуваних зразків була взята з роботи [9]. Ультразвукова обробка зразків кремнію проводилася у спеціальному низькотемпературному реакторі (див. рис. 5), конструкція якого забезпечувала введення ультразвуку в кріогенну рідину (LN₂). Вихідна УЗ інтенсивність не перевищувала 1 Вт/см², що недостатньо для збудження кавітації в рідкому азоті. Для підвищення УЗ потужності була застосована система фокусування з коефіцієнтом підсилення ~ 60 . Узгодження акустичної системи (перетворювач-лінза) складало 98%, проте при переході до рідкого середовища відбувалася часткова втрата потужності. З урахуванням акустичних втрат максимальна УЗ інтенсивність у фокусі складала величину ~ 15 Вт/см².

Зразки розміщалися в фокусі акустичної системи. Також в реактор завантажувалося 500мг кальцієвої солі глюконової кислоти C₁₂H₂₂CaO₁₄, яка під дією факторів, що супроводжують процес кавітації, розкладалася на CaO, C, CO₂ та H₂O. Схеми реакцій, в результаті яких на поверхні кремнію утворюються силікати кальцію, показані на рисунку 6.

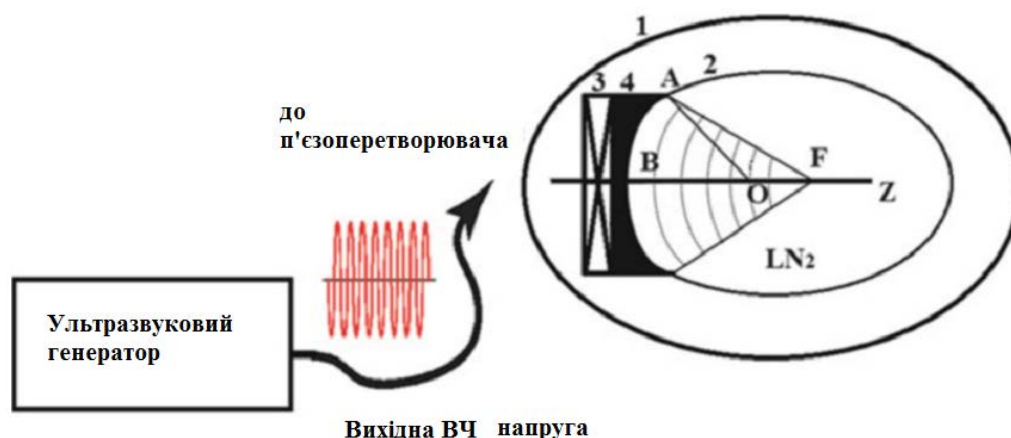


Рисунок 5. Схематичний вигляд низькотемпературного реактора (вигляд зверху) разом із схемою підключення ультразвука: зовнішня сталева ємність (1) та внутрішня мідна ємність (2) з налаштованою акустичною системою – п'єзоперетворювач (3) та мідна лінза (4); $AO = R_{cu}$ – радіус кривизни внутрішньої ємності, $AF = F$ – фокальна відстань, $\angle AOB = \beta$, $\angle AFB = \gamma$.

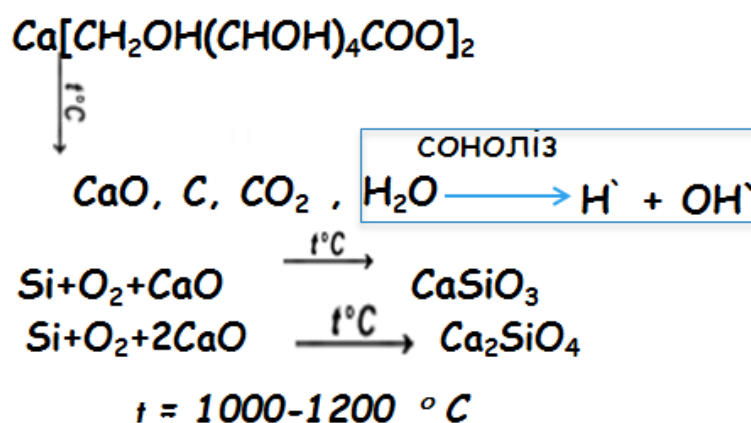


Рисунок 6. Схема хімічних реакцій, які відбуваються в кріореакторі.

2.3. Методика атомної силової мікроскопії

Стан поверхні досліджуваних зразків контролювався методом АСМ за допомогою спеціального приладу Digital Instruments Nano Scope IIIa в напівконтактному режимі (tapping mode).

Атомна силова мікроскопія (АСМ) - це високороздільний тип скануючої зондової мікроскопії. Цей метод створює зображення за допомогою консолі, що сканує поверхню зразка. Гострий наконечник на кінці консолі контактує з поверхнею, згинаючи консоль і змінюючи кількість лазерного світла, що відбивається у фотодіод. Потім висоту консолі регулюють для відновлення сигналу відгуку, в результаті чого вимірювана висота консолі простежує поверхню. Можливості методу дозволяють вимірювати сили взаємодії на поверхні, досліджувати топографію та маніпулювання. Вимірювання зусиль між зондом і зразком може бути застосовано для дослідження механічних властивостей зразка, таких як модуль Юнга, міра жорсткості, та ін.

Реакцію зонда на сили, які накладає на нього зразок, можна використовувати для формування зображення тривимірної форми (топографії) поверхні зразка з високою роздільною здатністю. Це досягається за допомогою растрового сканування положення зразка відносно зонда та запису висоти зонда, що відповідає постійній взаємодії зонд-зразок. Топографія поверхні зазвичай відображається у вигляді псевдокольорової ділянки. Маніпуляцію силою між зондом і зразком можна також використовувати для зміни властивостей зразка контрольованим способом. Приклади цього включають атомну маніпуляцію, скануючу зондову літографію та місцеву стимуляцію клітин.

2.4. Рентгеноструктурний аналіз.

Рентгеноструктурні дослідження в роботі проводилися на дифрактометрі PANalytical Xpert-pro з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ характеристичним випромінюванням з довжиною хвилі 0.15418 nm. Монохроматизація рентгенівських променів здійснювалася за допомогою 4^*Ge (220) монохроматора і 2^*Ge (220) аналізатора, що істотно збільшує роздільну здатність приладу і дозволяє фіксувати відносну зміну параметра кристалічної ґратки з точністю до $\Delta a/a = 10^{-5}$.

Рентгенівська дифракція (XRD) - потужна неруйнівна методика характеристики кристалічних матеріалів. Вона надає інформацію про структуру кристала, кристалічну фазу (поліморфи), орієнтацію кристала (текстуру) та інші структурні параметри, такі як середній розмір зерна, кристалічність, деформація та дефекти кристалів. Пікові рентгенівські випромінювання отримують за рахунок конструктивних перешкод монохроматичного променя рентгенівських променів, розсіяних під певними кутами від кожного набору площин ґратки у зразку. Пікові інтенсивності визначаються розподілом атомів всередині ґратки. Отже, рентгенівська дифракційна картина - це відбиток часу періодичних атомних композицій у даному матеріалі. Пошук у базі даних ICDD (Міжнародний центр дифракційних даних) рентгенівських дифракційних моделей дає змогу встановити фазову ідентифікацію великої кількості кристалічних зразків.

Приклад застосування методу XRD для характеристики плівки показаний на рис.7 [10]. Вплив відпалу на структуру тонкої плівки HfO_2 , вирощеної на підкладці Si, можна прослідити за змінами на спектрах рентгенівської дифракції (див. Рис.7а). А саме, перехід від аморфної до тетрагональної кристалічної фази, який відбувається при температурі, що перевищує 800 °C.

Ще одна методика, що стосується рентгенівського випромінювання, - це рентгенівська рефлектометрія (XRR). Аналіз методом рентгенівської рефлектометрії тонких плівок може бути виконаний як для кристалічних,

так і аморфних матеріалів. Метод рентгенівської рефлектометрії заснований на вимірюванні відбивної здатності рентгенівських променів поверхнею матеріалу поблизу кута повного зовнішнього відбивання. За допомогою моделювання відбивної здатності можна отримати високоточне вимірювання товщини, шорсткості поверхні та щільності шару для кристалічних та аморфних тонких плівок та багат шарових шарів. Крім того, цей метод дозволяє контролювати якість багат шарових структур з точки зору втрати періодичності. Ніяких попередніх знань чи припущень щодо оптичних властивостей плівок не потрібно, на відміну від оптичної еліпсометрії.

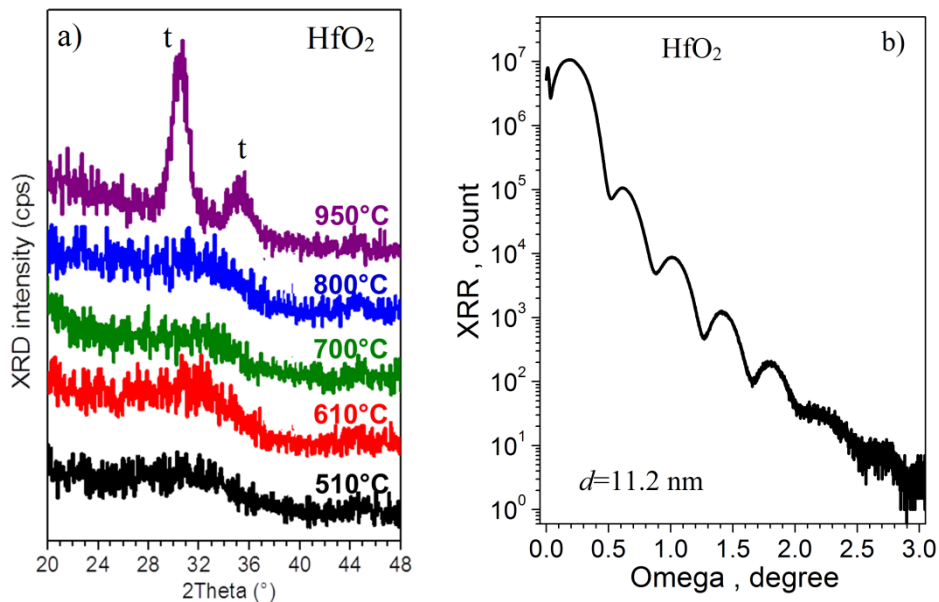


Рисунок 7. (а) Еволюція рентгенівських спектрів зразків тонкої плівки HfO₂, вирощеної на підкладці Si методом магнетронного розпилення з відпалом при різних температурах. Перехід від аморфної до тетрагональної кристалічної фази відбувається при температурі, що перевищує 800 °С. (б) Рентгенівська рефлектометрія плівки HfO₂. Товщина плівки оцінювалася приблизно в 11,2±0,1 нм. [10]

ОТРИМАННЯ БІОСУМІСНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ МУЛЬТИКРИСТАЛІТНОГО КРЕМНІЮ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО СИЛІКАТОМ КАЛЬЦІЮ

3.1. Вивчення морфології та хімічного складу поверхні досліджуваних зразків

Було встановлено, що ультразвукова обробка зразків кремнію в LN_2 призвела до суттєвої зміни фізичних та структурних властивостей напівпровідникової поверхні. Зміни, спричинені кавітацією, залежали як від тривалості обробки, так і від потужності та частоти ультразвуку. На відміну від кілогерцового режиму обробки, обробка ультразвуком мегагерцової частоти не призводить до деградації напівпровідникової поверхні, утворення тріщин та руйнування.

На рисунках 8 (a) - 8 (d) показані типові оптичні та електронні зображення зразків кремнію після обробки ультразвуком з частотою 6 МГц. Усі зразки виявляли мізерну модифікацію поверхні як мінімум перших 5 хв. Оптична мікроскопія виявляє невеликі ями на поверхні. Приблизно через 10–15 хв часу тестування спостерігалися формування комплексних структур. Їх характерний розмір зменшувався із збільшенням частоти, що можна пояснити зменшенням середнього розміру кавітаційної бульбашки при підвищенні частоти. Після 15 ÷ 30 хв кавітаційної обробки, характер модифікації поверхні стає складнішим. Разом з малими ямами утворюються кільця діаметром від 5 до 30 мкм (рис. 8 с, 8 d). Мікроскопічні дослідження показали зростання дендритових об'єктів усередині структурованих областей зразків Si під час обробки ультразвуком.

Рисунок 9 демонструє типові результати AFM дослідження еволюції поверхні під час кавітаційної обробки з додаванням кальцію в реактор та

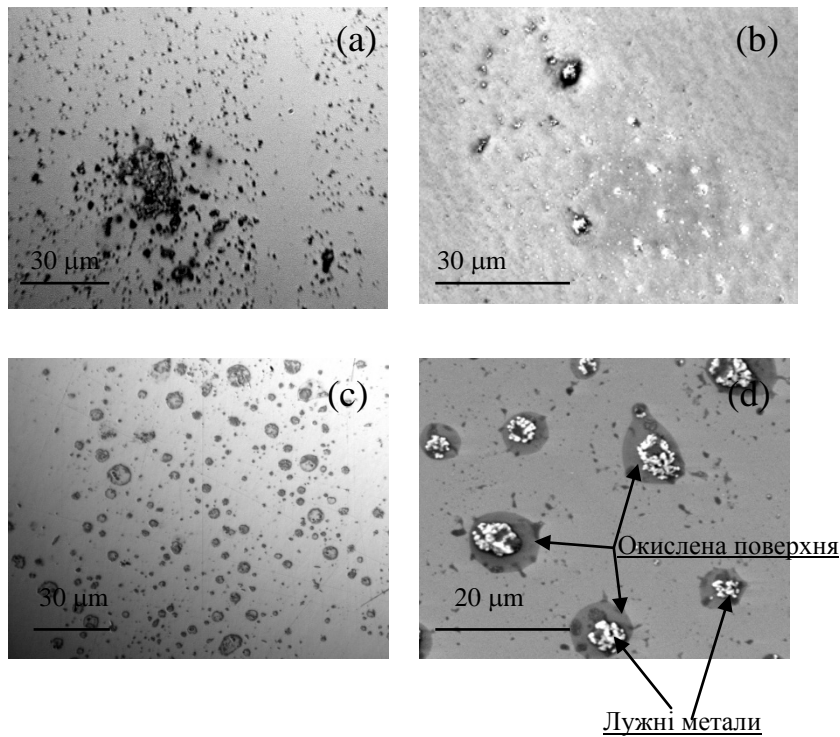


Рисунок 8. Оптичні та електронні (7kV, x2000) зображення поверхні кремнію після обробки в кавітуючій рідині при 6 МГц. Ваговий відсоток елементів, знайдених на поверхні методом EDAX складають відповідно 0.6-1.37 % для Na, 0.16-2.5% для К and 0.19-2.07 % для Са. Ваговий відсоток кисню на деяких ділянках досягає 12 %.

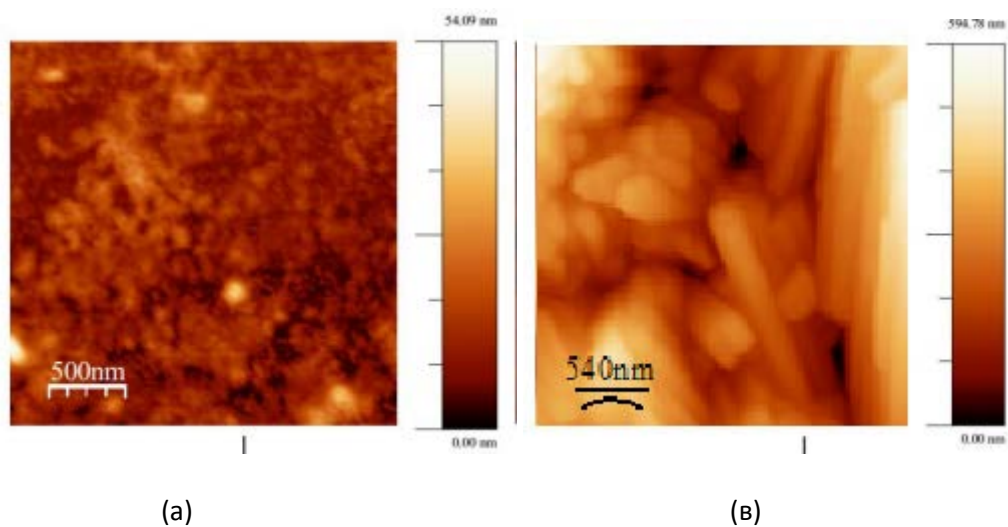


Рисунок 9. Типові результати AFM дослідження еволюції поверхні кремнію після кавітаційної обробки (6 МГц, 15 W/cm²): (a) - 10 хв, (b) –35 хв.

формування нанометрових об'єктів (з характерним розміром близько ~ 200 нм). Слід зазначити, що результати реконструкції поверхні AFM показали, що структурована поверхня стає значно нижчою початкового рівня.

3.2. Вивчення отриманих композитів методом рентгеноструктурного аналізу

Результати РД в області когерентного розсіювання вказують на стиснення структурованого шару. Початкова картина РД виявляє пік дифракції Si (400) при $2\theta = 69.05^\circ$, що вказує на (100) орієнтацію кремнієвої пластини. Рентгенограми вихідних зразків, окрім піку дифракції Si (400), виявляють фон більш високої інтенсивності в діапазоні $2\theta=20-30^\circ$, що позначає наявність на поверхні підкладки Si аморфних тонких плівок, очевидно, з аморфних природних оксидів кремнію, які були видалені під час кавітаційної обробки.

Після озвучування було виявлено істотне збільшення пікової інтенсивності дифракції Si (400), а також розщеплення цієї лінії (див. Рис. 10 а). У правій частині інтенсивного піку при $2\theta = 69,27^\circ$, що відповідає відбиттю від (400) площини кремнію, спостерігали інтенсивний пік $2\theta=69,74^\circ$ та пік інтенсивності $0,5I_{400}$, виявлений між згаданими піками (див. вставку на рис. 10). Це розщеплення, ймовірно, пов'язане з відбиттям від приповерхневого шару, утвореного під час ультразвукової обробки пластини кремнію без різкої інтерфейсу. Використовуючи інтенсивний (400) пік при $69,27^\circ$, можна порахувати параметр кристалічної ґратки обробленого кремнію - $a = 5,4248$ Å. Це значення приблизно на 0,2% нижчі, ніж результати для зразка у початковому стані ($a_0=5.4344$ Å, $2\theta = 69.05^\circ$).

Добре відомо, що така зміна в рентгенограммах, як лінії, що розщеплюються, а також лінії, що розширюються і зміщуються, може бути

пов'язана з деформацією ґратки. У нашому випадку зсув піку кремнію (400) в сторону більших кутів, порівняно з початковим положенням першого, вказує на деформацію стиску через дефект та хімічну неоднорідність кремнію після кавітаційної обробки. Зокрема, це може бути пов'язано з формуванням багатошарової структури. Оцінка дає локалізовану залишкову напругу 1,55 ГПа, що відповідає напрузі близько 1,19%.

Після відпалу пікове розщеплення Si (400) залишилося, але стало меншим, що може бути пов'язано з частковою релаксацією напруження в структурованій області. Фазовий склад приповерхневого шару вихідного та відпаленого зразків Si вивчався за допомогою рентгенівської дифракції в режимі ковзання. Кут падіння рентгенівського променя було обрано 5° . Для типового зразка, відпаленого в атмосферному середовищі, спостерігалася серія піків, що відповідають ґратковому відбиттю SiO_2 . Зокрема, було виявлено такі поліморфи SiO_2 , як кварц та кристобаліт. Крім того, були визначені піки при $2\theta=29.9^\circ$ та $2\theta=45.2^\circ$, що відповідають фазі CaSiO_3 .

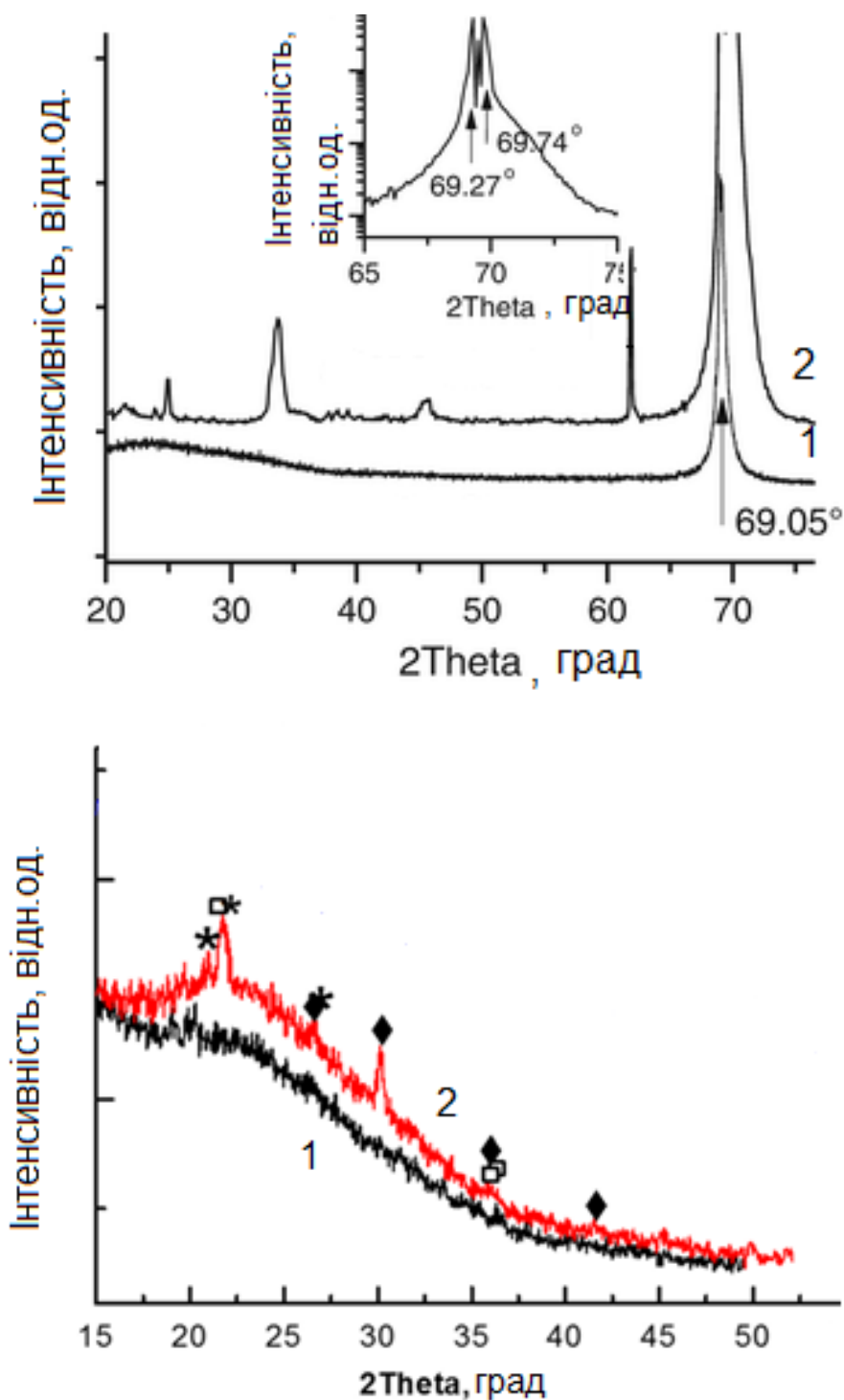


Рисунок 10. (а) Рентгенограма типового зразка Si до та після обробки при 6 МГц ($15 \text{ Вт} / \text{см}^2$, 30 хв). Вставка: Пік дифракції Si (400) для зразка після кавітаційної обробки. (б) Рентгенограма типового зразка Si до (І) та після (ІІ) обробки з додаванням кальцію в реактор. * - кварц, ◆ - силікат кальцію, □ - кристобаліт.

3.3. Перевірка отриманої композитної структури Si/CaSiO₃ на біосумісність

Біосумісність отриманої композитної структури оцінювалась шляхом вивчення здатності утворення апатиту при вимочуванні в розчині що симулює плазму крові (SBF-simulated body fluid). Були досліджені спектри інфрачервоного пропускання за методом FTIR (Infracum FT-801 Fourier IR spectrometer) кремнієвих підкладок до та після обробки ультразвуком та після зберігання в SBF. ІЧ-спектри досліджуваних зразків кремнію, нормалізовані на спектральний розподіл пропускання зразка в початковому стані для спектральної області від 400 до 1400 cm^{-1} , представлені на рисунку 11. Такий підхід дозволяє усунути внесок підкладинки.

ІЧ - спектри зразків кремнію, що зберігалися в розчині SBF на протязі місяця демонструють появу двох оптичних смуг, пов'язаних з утворенням гідроксіапатиту на поверхні кавітаційно обробленого матеріалу. Смуга поблизу 550 cm^{-1} відповідає коливанням гідрофосфатної групи, а характерні піки поблизу 960 cm^{-1} та 1030 cm^{-1} відповідають фононним частотам асиметричних валентних коливань (див. рисунок 11). Необхідно відзначити, що контрольний зразок кремнію, який не був підданий обробці кавітацією, не утворював гідроксиапатиту при замочуванні в розчині SBF.

Таким чином, кавітаційна обробка зразків Si, окрім структуризації напівпровідникової поверхні призводить до утворення функціональних оксидних шарів, що складаються з таких матеріалів, як SiO₂ та CaSiO₃. Отримана композитна структура Si/SiO₂/(CaO-SiO₂) демонструє властивість біосумісності, яка підтверджена утворенням гідроксиапатиту на поверхні Si після зберігання в розчині, що імітує плазму крові людини.

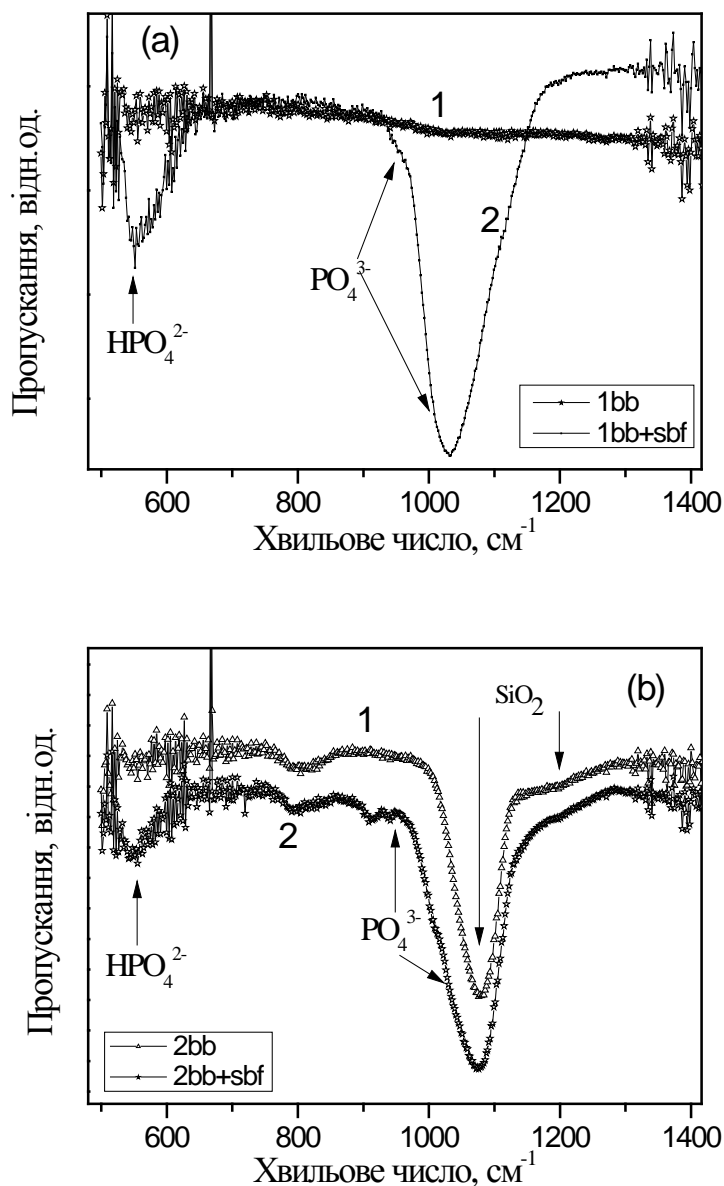


Рисунок 11. Спектри інфрачервоного пропускання кремнієвих підкладок (а) після кавітаційної обробки (крива 1) та зберігання в SBF (крива 2, той же зразок); (б) - після кавітаційної обробки і відпалу при 1100° С на протязі 2 годин (крива 1) та зберігання в SBF (крива 2, той же зразок). Оптичні зони пов'язані з НА позначені як Δ .

ВИСНОВКИ

1. В роботі розглянуто поняття біосумісності органічних і неорганічних речовин та найбільш широкоживані матеріали, які застосовують для реалізації цього поняття на практиці при розв'язанні задач сучасної біомедицини, стоматології, протезування, тощо. Окремий пункт роботи присвячений методу створення сучасних біоактивних і біосумісних матеріалів, в тому числі композитних і гібридних, - сонохімічному синтезу.
2. Методом сонохімічного синтезу створено композитну структуру $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$ та перевірено її функціональні можливості, а саме, - біосумісність. Таким чином, була зроблена спроба керувати хімічними та структурними перетвореннями на напівпровідниковій поверхні за допомогою такого явища, як ультразвукова кавітація.
3. Встановлено, що вплив кавітації, ініційований фокусуванням високочастотної акустичної хвилі в рідкому азоті на частоті від 3 до 6 МГц, призвів до структуризації та деформації поверхні Si на нанометровому рівні. Цей результат підтверджується дослідженням топографії поверхні та рентгеноструктурним аналізом.
4. Відпрацьована послідовність отримання силікатів кальцію на поверхні Si методом сонохімічного синтезу в УЗ реакторі. На основі комплексних досліджень визначені фізичні властивості вихідних та структурованих шарів Si та композитних структур $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$. Отримана композитна структура $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$ демонструє властивість біосумісності, яка підтверджена утворенням гідроксилапатиту на поверхні Si після зберігання в розчині, що імітує плазму крові людини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Stutzmann M, Garrido JA, Eickhoff M, Brandt MS (2006). *Physica status solidi (a)*, 203(14), 3424-3437
2. Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology, Third Edition
3. FiquetG2001 Z.Kristallogr. 216-248
4. Bang, J. H. and K. Suslick. 2010. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv Mater* 22:1039-59.
5. N. Tangboriboon, T. Khongnakhon, S. Kittikul, R. Kunanuruksapong, A. Sirivat, J. Sol-Gel Sci. Technol. 58, 33 (2011)
6. Wang, H., Zhang, Q., Yang, H., & Sun, H. (2008). Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO₃ nanopowder by the sol–gel process. *Ceramics International*, 34(6), 1405-1408
7. Gedanken 2004; Suslick and Bang 2010; Skorb and Möhwald 2016
8. S.B.Cho, et al., Dependence of Apatite Formation on Silica Gel on Its Structure: Effect of Heat Treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1769–1774
9. Savkina, R. K., Smirnov, A. B., Gudymenko, A. I., Morozhenko, V. A., Nikolenko, A. S., Smoliy, M. I., & Kryshtab, T. G. (2018). Silicon surface functionalization based on cavitation processing. *Surface and Coatings Technology*, 343, 17-23
10. Savkina, R., & Khomenkova, L. (Eds.). (2018). *Solid State Composites and Hybrid Systems: Fundamentals and Applications*. Boca Raton: CRC Press

11. Kulkarni, S., Nagabhushana, B. M., Shivakumara, C., Chakradhar, R. P. S., & Damle, R. (2013). Synthesis, luminescence and EPR studies on CaSiO₃: Pb, Mn-nano phosphors synthesized by the solution combustion method. *Ceramics International*, 39(2), 1917-1922