

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

MILDA MALAKAUSKAITĖ-PETRULEVIČIENĖ

KALCIO HIDROKSIAPATITO PLONŲ SLUOKSNIŲ ANT ĮVAIRIŲ PADĖKLŲ
SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU IR APIBŪDINIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2016

Disertacija parengta 2012-2016 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas – prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties gynimo taryboje:

Pirmininkas – prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

prof. habil. dr. Eimutis Juzeliūnas (Klaipėdos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Konstantinas Leinartas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Vladimir Sivakov (Leibnico fotoninių technologijų institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. dr. Vida Vičkačkaitė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties gynimo tarybos posėdyje 2016 m. rugsėjo mėn. 16 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. liepos mėn.....d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, FTMC Chemijos instituto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

MILDA MALAKAUSKAITĖ-PETRULEVIČIENĖ

SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM
HYDROXYAPATITE THIN FILMS ON DIFFERENT SUBSTRATES

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, chemistry (03 P)

Vilnius, 2016

The dissertation was carried out from 2012 to 2016 at Vilnius University.

Scientific supervisor: Prof. Dr. Habil. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Evaluation board:

Chairman:

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Habil. Dr. Eimutis Juzeliūnas (University of Klaipėda, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Dr. Konstantinas Leinartas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Dr. Vladimir Sivakov (Leibniz-Institute of Photonic Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Vida Vičkačkaitė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P);

The official discussion will be held on 2 p.m. 16th September 2016 at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania. Tel. 2193108. Fax: 2330987.

The summary of doctoral dissertation was mailed on the of July 2016.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University, at the Library of Institute of Chemistry CPST and at VU web page: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

1. Įvadas

Senstant populiacijai, besikeičiant gyvenimo stiliui ir siekiant geresnės gyvenimo kokybės atsiranda ir geresnės sveikatos priežiūros poreikis. Nemažai daliai žmonių gyvenimo eigoje iškyla poreikis kaulų implantams, kaulų implantų dalims ar dantų implantams. Dažniausiai šis poreikis atsiranda dėl ligų, pvz. kaulų cistų ar navikų, taip pat ortopediniai implantai reikalingi dėl stuburo ir kitų kūno dalių traumų, patirtų nelaimingų atsitikimų metu arba sąlygotų ankstyvo susidėvėjimo.

Kaulas yra nuolat atsinaujinantis, tirpstantis ir augantis audinys, kurį sudaro organiniai ir neorganiniai komponentai: 10-20 % kolageno fibrinai ir 60-70 % nanokristaliniai cilindro pavidalo neorganiniai junginiai, 25–50 nm ilgio ir savo sudėtyje turintys 9-20 % vandens molekulių (taip pat savo sudėtyje turintys mažą kiekį organinių medžiagų - polisacharidų, baltymų bei lipidų). Pagrindinis kaulą sudarantis mineralas yra kalcio hidroksiapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (CHAp).

Implantai turi turėti tam tikras savybes: jie turi būti mechaniškai patvarūs, besirezorbuojantys, siekiant išvengti implanto atmetimo ir lūžių ilgą laiką po implantacijos; taip pat turi skatinti natūralaus kaulo formavimąsi ir augimą aplink save. Metalų implantai turi turėti biologiškai aktyvų paviršių, kad galėtų sąveikauti su baltymais, ląstelėmis ir aplinkiniais organais. Implantų cheminė sudėtis ir nano dydžio dalelių paviršiaus šiurkštumas yra labai svarbios metalų implantų savybės, kurios įtakoja audinių atsinaujimo procesą aplink implantą ir audinių bei implantuotos biomedžiagos (implanto) paviršių sąveiką po implantacijos.

Pastaruosius metus 70-80 % naudojamų implantų buvo iš metalų, ypač didžiųjų kaulų pakeitimo operacijoms. Šie metalai ir jų lydiniai turi būti mechaniškai patvarūs, patikimi, kieti ir atsparūs smūgiams. Dantų implantai paprastai yra gaminami iš titano ir jo lydinių. Mokslininkai taip pat bando kitus padėklus, tokius kaip anglies (C/C), magnio lydinių, silicio, kvarco ir kitus, siekdami sukurti implantus su geresnėmis biosuderinamumo savybėmis. Didžiausia problema, kad titanas lengvai oksiduoja ir sudaro bioinertišką titano oksido plėvelę implanto paviršiuje, todėl titano sąveika su aplinkiniais audiniais nėra stipri. Dėl šios priežasties buvo pasirinkta titano paviršiaus modifikacija su kalcio fosfatu (CaP) ir kalcio hidroksiapatito (CHAp) junginiais, siekiant pagerinti implantų osteopralaidumo, osteointegracijos ir biosuderinamumo savybes.

Kalcio hidroksiapatitas dėl panašumo su pagrindiniu neorganiniu kaulo komponentu 1970 m. pradėtas naudoti odontologijoje, o 1980 m. ortopedijoje. Kaulų implantai, padengti kalcio hidroksiapatitu, pasižymi daug geresnėmis savybėmis, prigijimu, biosuderinamumu, palyginus su nepadengtais metalų implantais. Pagrindiniai privalumai yra tie, kad metalas, padengtas CHAp sluoksniu, pasižymi daug geresniu biosuderinamumu, osteopralaidumu, osteointegracija ir biologiniu suaugimu su aplinkiniais audiniais. Grynas kalcio hidroksiapatitas turi per mažą rezorbcijos greitį ir kartais gali sukelti komplikacijas dėl per mažo mechaninio patvarumo.

Šios daktaro disertacijos tikslas buvo vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito plonasluoksnes dangas ant titano, silicio ir kvarco padėklų. Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių sintezė ant skirtingų padėklų vandeniniu zolių-gelių metodu yra pakankamai nauja mokslinių tyrimų sritis, kadangi pagrindinis dėmesys iki šiol buvo kreipiamas į kalcio hidroksiapatito miltelių sintezę arba plonus sluoksnius ant nerūdyjančio plieno.

Disertacijos tikslui įgyvendinti iškelti pagrindiniai **uždaviniai**:

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito plonus sluoksnius ant titano padėklo pamerkimo ir sukimo padengimo technologijomis.
2. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito plonus sluoksnius ant silicio padėklo pamerkimo ir sukimo padengimo technologijomis.
3. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito plonus sluoksnius ant kvarco padėklo pamerkimo ir sukimo padengimo technologijomis.
4. Ištirti kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų formavimąsi ant silicio padėklo infraraudonosios spektroskopijos metodu.
5. Palyginti gautus CHAp dangų ant skirtingų padėklų rezultatus.

2. Eksperimento metodika

2.1. Medžiagos ir reagentai

Medžiagos, naudotos kalcio hidroksiapatito sintezei: kalcio acetatas monohidratas, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,9%; Fluka), 1,2- etandiolis, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99,0%; Alfa Aesar),

etilendiaminotetraacto rūgštis (EDTA), $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (99,0%; Alfa Aesar), trietanolaminas (TEA), $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (99,0%; Merck), fosforo rūgštis, H_3PO_4 (85,0%; Reachem) ir polivinilalkoholis (PVA7200), $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$ (99,5%; Aldrich).

2.2. Kalcio hidroksiapatito sintezės metodika

Kalcio hidroksiapatitas buvo susintetintas iš vandeninio zolių-gelių tirpalo ir padengtas ant titano, silicio ir kvarco padėklų, naudojant dvi skirtingas padengimo technikas: pamerkimo ir sukimo. Ca/P molinis santykis buvo išlaikytas 1.67. Zolių-gelių tirpalui paruošti 2.6425 g kalcio acetato monohidrato buvo ištirpinta 50 mL distiliuoto vandens, 30 min. maišant tirpalą ant magnetinės maišyklės 65 °C temperatūroje. Į tirpalą įpilta 1,2-etandiolio ir maišoma dar 15 min. Vėliau į šį tirpalą buvo įdėta 4,82185 g EDTA ir lašinamas trietanolaminas (apie 9 mL). Tirpalas buvo paliktas maišytis ant magnetinės maišyklės 65 °C temperatūroje ~10 val. Paskui į tirpalą įpilta 0,61 mL 85,0 % fosforo rūgšties ir tirpalas paliktas maišytis dar 5 val. Į šį pagamintą tirpalą įpilta 3 % PVA tirpalo. Pagamintas tirpalas buvo naudojamas plonasluoksnių dangų gamybai ant titano, silicio ir kvarco padėklų.

2.2.1. Padėklų paruošimas.

Prieš padengiant padėklus kalcio hidroksiapatitu, jie buvo kruopščiai paruošti skirtingais valymo būdais. *Titano padėklo paruošimas*: titano paviršius buvo šveičiamas tol, kol paviršius tapo šviesus. Tuomet padėklas nuplautas acetonu, etanolu ir distiliuotu vandeniu bei pamerktas į 5 M NaOH tirpalą ir paliktas mirkti 60 °C temperatūroje 24 val. Prieš padengimo procedūrą, padėklas vėl nuplautas distiliuotu vandeniu ir išdžiovintas. *Silicio ir kvarco padėklų paruošimas*: padėklai buvo nuosekliai plaunami piranijos tirpalu ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$), acetonu, etanolu ir distiliuotu vandeniu.

2.2.2. Pamerkimo metodas (angl. *dip-coating*).

Buvo naudojami skirtingų dydžių padėklai: Ti - 1×2 cm; Si – 1,5×1,5 cm ir SiO_2 - 1×1 cm. Visi mėginiai buvo pamerkiami ir mirkomi vienodomis sąlygomis (pamerkimo greitis: 85 mm/min; ištraukimo greitis: 40 mm/min). Pamerkimo procedūra su visais padėklais buvo kartojama 1, 5, 15 ir 30 kartų, atitinkamai padengiant 1, 5, 15 ir 30 kalcio hidroksiapatito sluoksnių. Po kiekvienos padengimo procedūros mėginiai džiovinami 10

min. 110 °C džiovimo krosnelėje ir vėliau kaitinami krosnyje 1000 °C temperatūroje 5 val. 1 °C/min greičiu.

2.2.3. Sukimo metodas (angl. *spin-coating*).

Naudojant sukimo padengimo metodą, padėklų dydžiai buvo šie: 2,2 cm – Ti ir Si; 2,5 cm - SiO₂. Ant padėklų buvo užlašintas zolių-gelių tirpalas ir sukama 2000 rpm greičiu 60 s. Po kiekvienos padengimo procedūros mėginiai kaitinami krosnyje 1000 °C temperatūroje 5 val. 1 °C/min greičiu. Šios procedūros (padengimo ir kaitinimo) buvo kartojamos 1, 5, 15 ir 30 kartų. Kita grupė mėginių buvo paruošta tokiomis pačiomis sąlygomis ant silicio padėklo, kuris padengtas 5, 8 ir 10 sluoksnių kalcio hidroksiapatito. Šie mėginiai vėliau panaudoti infraraudonosios spektroskopijos tyrimams. Mėginiai ant titano padėklo buvo paruošti, padengiant padėklą 5 sluoksniais kalcio hidroksiapatitu bei po kiekvieno padengimo džiovinant 10 min. 110 °C džiovimo spintoje. Po paskutiniosios padengimo procedūros mėginiai kaitinti krosnyje 850 °C temperatūroje 5 val. 1 °C/min greičiu. Kita grupė mėginių buvo paruošta su kalcio titanato (CaTiO₃) pasluoksniu. Tam 5 sluoksniai kalcio titanato buvo padengti ant titano padėklo tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir prieš tai aprašyti mėginiai. Ant kalcio titanato pasluoksniu buvo padengti 5 sluoksniai kalcio hidroksiapatito (po kiekvieno padengimo džiovinami 10 min. 110 °C džiovimo spintoje ir po paskutiniosios padengimo procedūros mėginiai buvo kaitinami krosnyje 850 °C temperatūroje 5 val. 1 °C/min greičiu).

2.3. Aparatūra ir tyrimo metodai.

Padėklus padengti buvo naudojami šie prietaisai: Dip coater D KSV ir Spin coater P6700. Visi mėginiai buvo apibūdinti analizės metodais, pateiktais 1 lentelėje.

1 lentelė. Naudoti analizės metodai ir aparatūra.

XRD	Rigaku miniFlex II difraktometras	Bruker AXE D8 Focus difraktometras	
SEM	Hitachi SU-70	JEOL JSM 8404	
AFM	Veeco Bioscope 2		
FTIR spektroskopija	Perkin-Elmer FTIR Spectrum BX II spektrometras	ALPHA FTIR spektrometras (Bruker)	

Ramano spektroskopija	Confocal Raman spektrometras/mikroskopas LabRam HR 800	inVia (Renishaw) spektrometras	
CAM	KVS aparatas CAM 100		
Dangų storis	VEECO Dektak 6M Stylus Profiler	Helios NanoLab 650	J.A. Woollam M2000X
UV atspindžio spektrometrija	Perkin-Elmer Lambda 35		

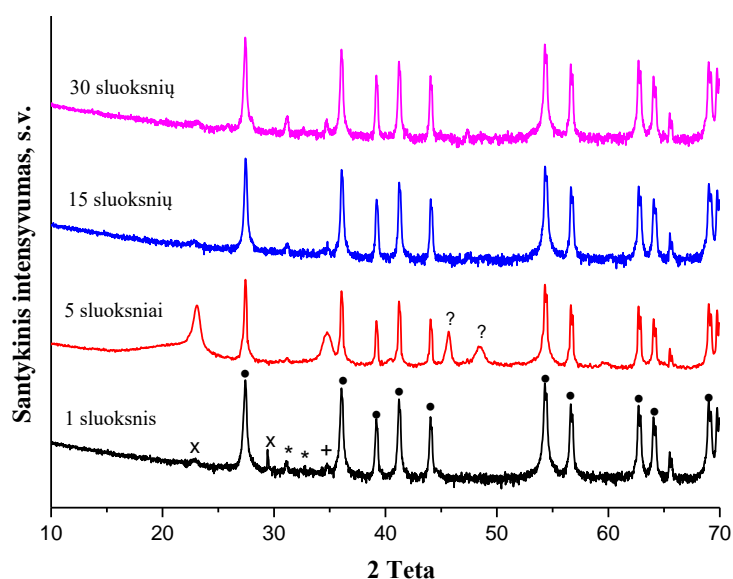
Rentgeno spindulių difraktometruose buvo naudojama Cu $K_{\alpha 1}$ spinduliuote. FTIR spektroskopų spektrinė skyra - 4 cm^{-1} . Spektras užrašytas po 100 skenavimų. Gauto spektro parametrai buvo nustatyti, atlikus eksperimentinio spektro bei Gaussian-Lorentzian formos komponentų palyginimą, naudojant GRAMS/A1 8,0 (Thermo Scientific) įrenginį. Ramano spektras užregistruotas, naudojant 632,8 nm bangų lazerį; ir spektrometrą su termoelektrine šaldymo ($-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) CCD kamera bei mikroskopu. Dangų storiui nustatyti panaudotas profilometras (VEECO Dektak 6M Stylus Profiler), elipsometras (J.A. Woollam M2000X) bei skenuojamasis elektroninis mikroskopas (Helios NanoLab 650).

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė ant titano padėklo ir jų apibūdinimas.

3.1.1. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė ant titano padėklo pamerkimo metodu ir jų apibūdinimas.

1 pav. pateiktos plonasluoksnių dangų, nusodintų iš Ca-P-O zolių-gelio tirpalo ant titano padėklo pamerkimo metodu, XRD difraktogramos.



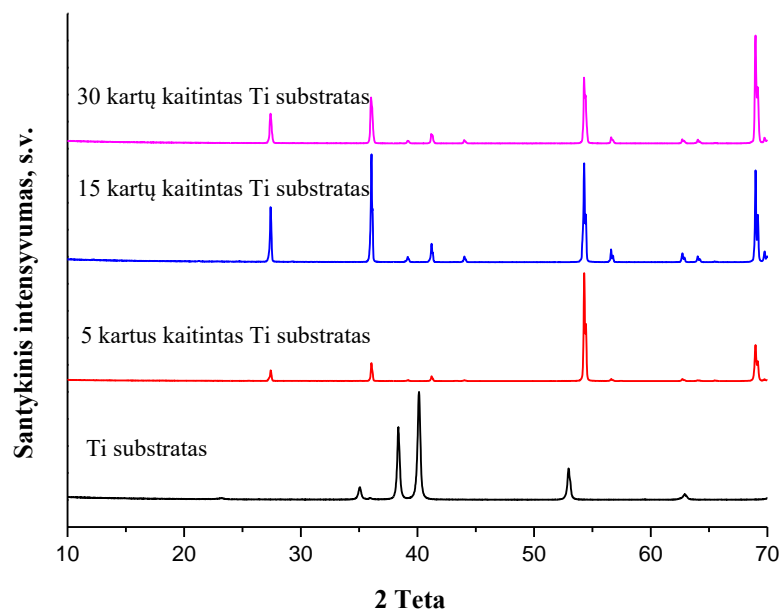
1 pav. Ca-P-O mėginių, kaitintų po kiekvienos pamerkimo procedūros 1000 °C temperatūroje 5 val., XRD difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: * - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [PDF: 74-0566], + - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065], • - TiO_2 [PDF: 21-1276], x – Ti_xO_y ir ? – nenustatyta.

Iš 1 pav. matoma, kad po pirmos pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūros yra stebimos smailės, kurios priskiriamos $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($2\theta \approx 31,8$ ir $32,2$) ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta \approx 35,0$) kristalinėms fazėms. Taip pat difraktogramoje matomos neintensyvios smailės, kurios priskiriamos Ti_xO_y , ir aiškios smailės, kurios priskiriamos TiO_2 (rutilo) kristalinei fazei, kurios formavimasis, kaitinant Ti tokiose temperatūrose, yra įprastas (2 pav.).

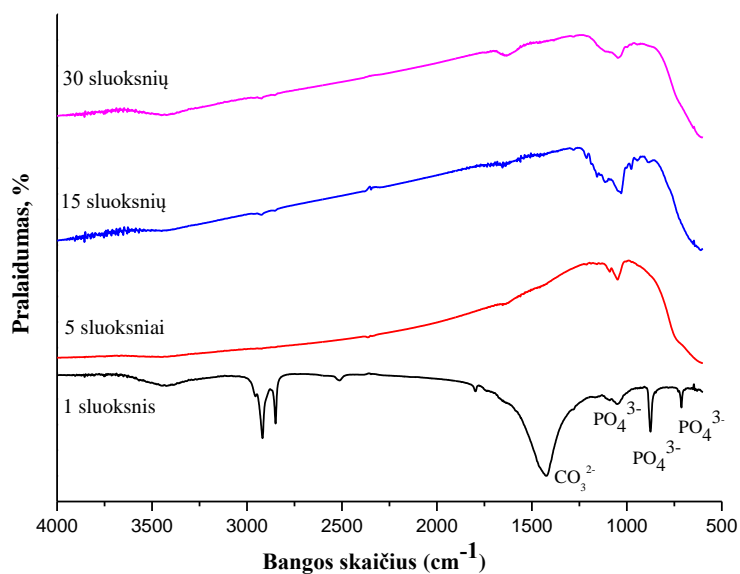
Įdomu tai, kad pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūrų kartojimas (5, 15 ir 30 kartų) labai neįtakoja dangų sudėties. Charakteringų smailių, priklausančių kitų fosfatų ar titanatų kristalinėms fazėms, nepastebima. Dangų skaičiaus augimas šiek tiek įtakoja tik kalcio fosfato smailės intensyvumo didėjimą. Tai įrodo, kad vandeninis zolių-gelių sintezės metodas yra tinkamas CHAp-TCP dangų sintezei ant titano padėklo.

Mėginių, kaitintų 1000 °C temperatūroje, FTIR spektruose pastebimos mažo intensyvumo smailės ties 3450 cm^{-1} ir 1610 cm^{-1} . Šių smailių intensyvumas yra nepakitęs visuose mėginiuose ir gali būti priskirtas absorbuotam vandeniui, džiovinant mėginius ore. Taip pat yra pastebimos smailės ties $1000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, kurios priskiriamos metalo oksido (Ti–O) virpesiams. FTIR spektrai yra pateikti 3 pav. Po pirmos pamerkimo,

mirkymo ir kaitinimo procedūros matomos smailės $1100\text{-}575\text{ cm}^{-1}$ intervale, priklausančios PO_4^{3-} grupės P-O virpesiams $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ junginiuose. Smailės, priklausančios CO_3^{2-} grupės virpesiams, yra matomos ties $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$.



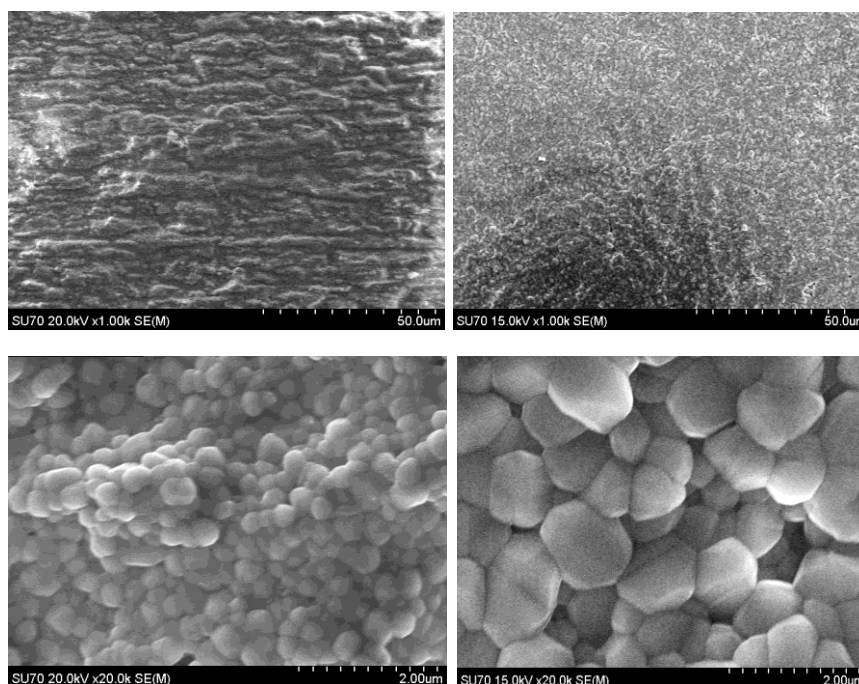
2 pav. Ti padėklo, kaitinto 5, 15 ir 30 kartų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje $5\text{ val. } 1\text{ }^\circ\text{C/min}$ temperatūros kėlimo greičiu, XRD difraktogramos.



3 pav. Ca-P-O mėginių, kaitintų po kiekvienos pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūros $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 5 val. , FTIR spektrai.

Taip pat šiuose spektruose yra pastebimos labai intensyvios smailės $3000\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ intervale, kurių kilmė nėra žinoma. Didinant kaitinimo procedūrų skaičių smailės ties $3000\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ ir 1450 cm^{-1} išnyksta.

Mėginių paviršiaus morfologija buvo iširta skenuojamąja elektronine mikroskopija (SEM). Titano padėklo, kaitinto $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, paviršiuje stebimi reguliarios formos $3\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ dydžio kristalai. Tai yra titano dioksido romboedriniai kristalai, susiformavę kaitinant titano padėklą oro atmosferoje. TiO_2 kristalų dydis didėja, didinant kaitinimo trukmę. Visiškai skirtinga paviršių morfologija yra stebima zolių-gelių metodu susintetintose ant titano padėklo kalcio fosfatų plonasluoksnėse dangose. Iš SEM nuotraukų matyti, kad jau 1 sluoksnio dangoje yra pastebimi CHAp-TCP sferinių dalelių agregatai, kurių dydis mažesnis negu 300 nm . Didinant padengimo ir kaitinimo procedūrų skaičių, stebimi ženklūs pakitimai mėginiuose. Susintetintų su 15 ir 30 sluoksnių CHAp-TCP mėginių SEM nuotraukos yra pateiktos 4 pav. Mėginyje, padengtame 15 sluoksnių CHAp, matomos homogeninės 200 nm dydžio sferinės dalelės. 30 kartų padengto paviršiaus morfologija labai panaši. Tik augant sluoksnių skaičiui ant titano padėklo sferinių dalelių dydis padidėja iki $0,6\text{-}0,8\text{ }\mu\text{m}$. Iš SEM nuotraukų matyti, kad paviršiuje nėra įtrūkimų ir akučių. Taigi, zolių-gelių metodas yra puikiai tinkamas CHAp-TCP dangų sintezei ant titano padėklo.



4 pav. Mėginių, padengtų 15 sluoksnių CHAp (kairėje) ir 30 sluoksnių CHAp (dešinėje), SEM nuotraukos.

Buvo atlikti mėginių kontaktinio kampo matavimai (CAM). Nustatyta, kad CHAp-TCP dangų hidrofobiškumas priklauso nuo sluoksnių skaičiaus. Kontaktinio kampo matavimo rezultatai yra pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. CHAp-TCP dangų ant Ti padėklo CAM rezultatai.

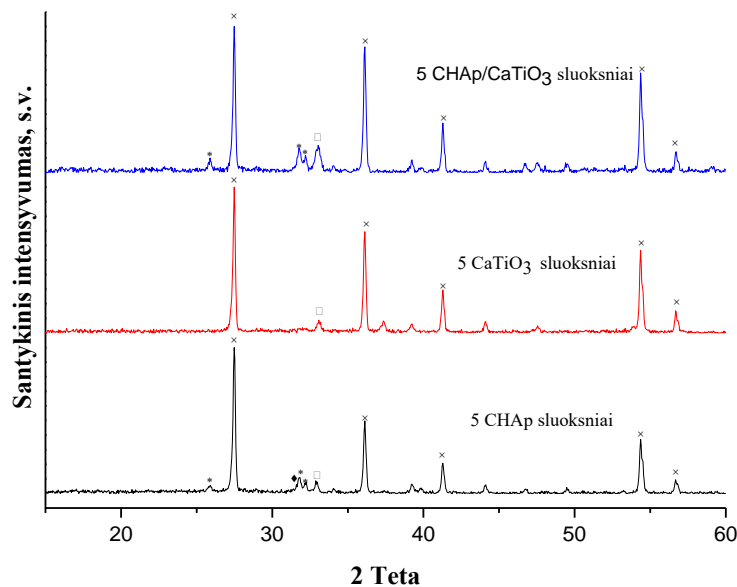
Sluoksnių skaičius	Kontaktinis kampas (laipsniais)
0	67,2 ± 0.2
1	13,7 ± 0.2
5	35,3 ± 0.2
15	30,0 ± 0.2
30	26,4 ± 0.2

Mėginio, padengto 5 CHAp sluoksniais, kontaktinis kampas yra didžiausias (~35°). Mėginių po 15 ir 30 pamerkimo bei kaitinimo procedūrų kontaktinio kampo vertės panašios (~26-29°). Kadangi visų mėginių kontaktinio kampo reikšmės yra panašios, todėl $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kiekiai mėginiuose skiriasi nedaug.

3.1.2. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė sukimo metodu ir apibūdinimas.

5 pav. pateiktos CHAp dangų, gautų sukimo metodu iš Ca-P-O gelio ant titano ir titano/kalcio titanato pasluoksnio, XRD difraktogramos.

Po kiekvienos padengimo procedūros mėginiai buvo kaitinti 850 °C temperatūroje 1 °C/min temperatūros kėlimo greičiu. Po 5 padengimo ir kaitinimo procedūrų yra pastebimos mažai intensyvios $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ smailės. Taip pat, yra stebimos aiškios rutilo fazės smailės. Galima teigti, kad kalcio titanato pasluoksnis nepadedą CHAp formavimuisi.

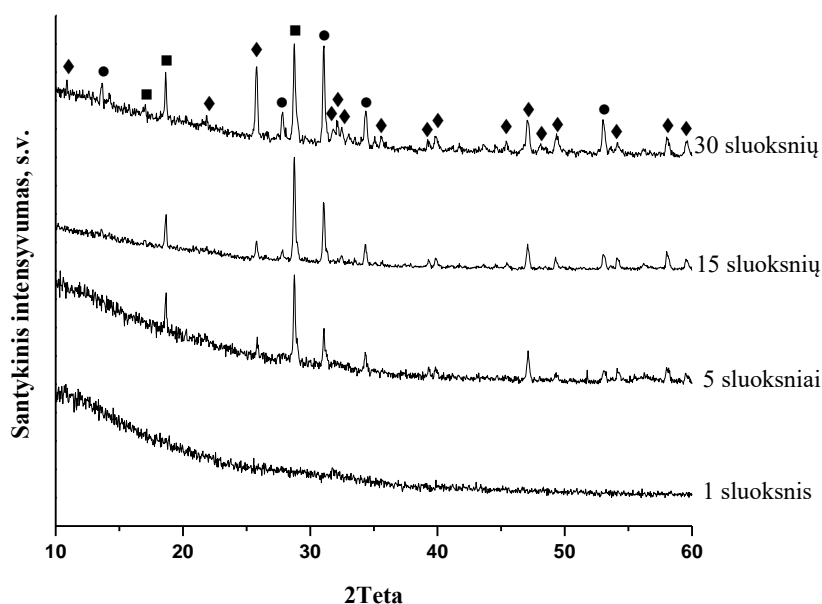


5 pav. CHAp dangų, gautų sukimo metodu iš Ca-P-O gelio ant titano padėklo (apačioje) ir kalcio titanato pasluoksniu (viršuje), XRD difraktogramos. CaTiO_3 pasluoksniu XRD difraktograma pateikta viduryje. Difrakcijos atspindžiai: * - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [PDF: 74-0566], ◆ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065], □ - CaTiO_3 [PDF: 78-1013] ir x – TiO_2 [PDF: 21-1276].

3.2. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė ant silicio padėklo ir jų apibūdinimas.

3.2.1. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė pamerkimo metodu ant silicio padėklo ir jų apibūdinimas.

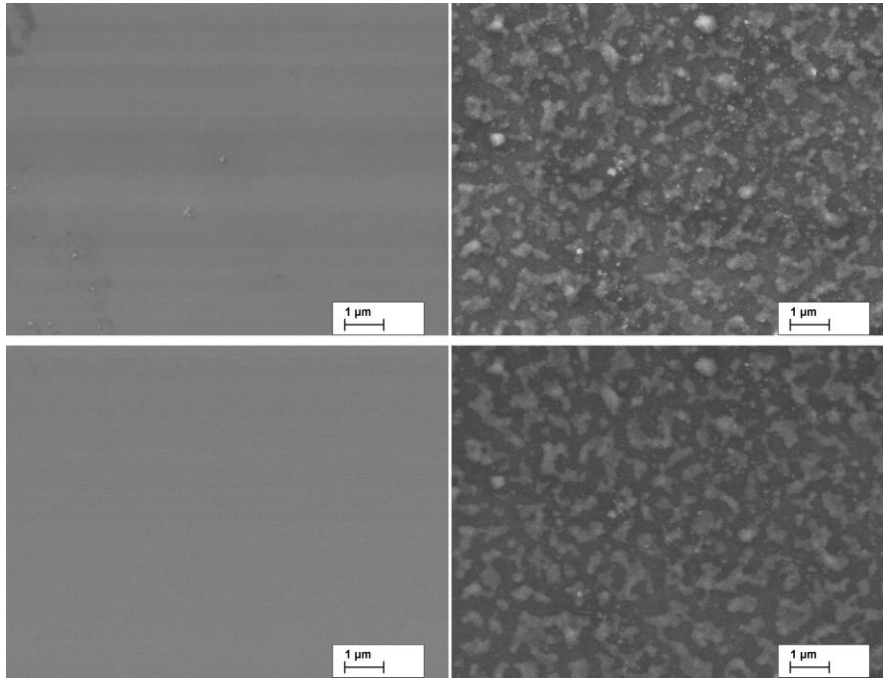
6 pav. pateiktos plonasluoksnių dangų, nusodintų ant silicio padėklo pamerkimo metodu iš Ca-P-O zolių-gelio tirpalo, XRD difraktogramos. Šie rezultatai parodo tiesioginę priklausomybę tarp dangų sluoksnių skaičiaus ir kalcio fosfato kristalizacijos. 6 pav. galima matyti, kad po pirmos pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūros smailės, priklausančios $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kristalinėms fazėms, nestebimos. Danga turi tik amorfinės fazes. Jau po 5 pamerkimo ir kaitinimo procedūrų yra stebimos smailės, priklausančios trikalčio fosfato $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir dikalcio difosfato $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (DCDP) kristalinėms fazėms.



6 pav. CHAp dangų, gautų pamerkimo metodu iš Ca-P-O gelio ant silicio padėklo, kaitintų po kiekvienos pamerkimo procedūros 1000 °C temperatūroje 5val., XRD difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: ◆ - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [PDF: 73-1731], ■ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065] ir ● - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [PDF: 71-2123].

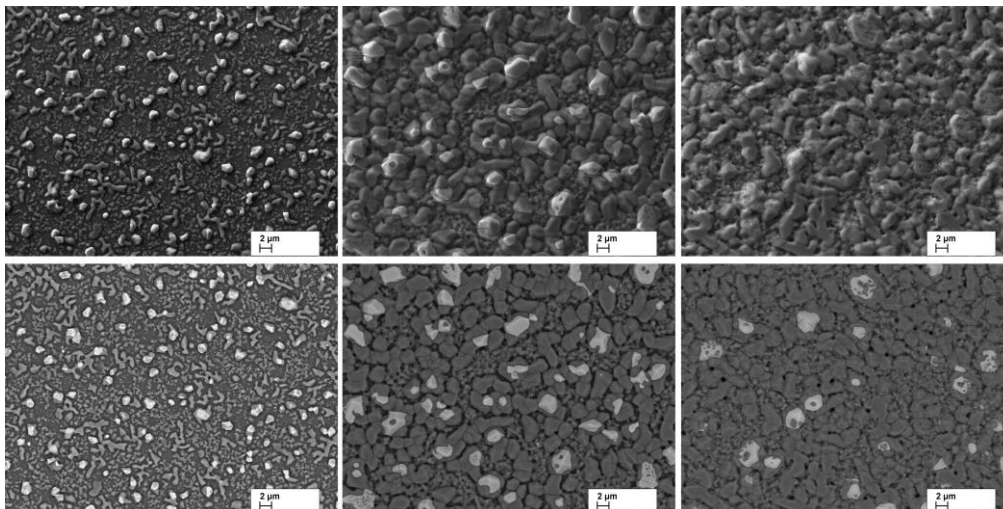
Procedūrų kartojimas 15 kartų dangos fazinės sudėties nepakeitė, tačiau yra stebimas charakteringosios fosfato smailės intensyvumo padidėjimas, o tai reiškia, kad padidėja fosfato kristališkumas. Dangos, turinčios 30 sluoksnių, XRD difraktogramoje yra smailės, priklausančios kalcio hidroksiapatitui. Taip pat šiame mėginyje yra stebimos smailės, priklausančios $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ fazėms. Šie rezultatai patvirtina, kad zolių-gelių metodas yra puikiai tinkamas CHAp-TCP dangų, savo sudėtyje turinčių dikalcio difosfato, sintezei ant silicio padėklo.

7 pav. yra pateiktos (antrinių elektronų (SE) ir atgalinės sklaidos elektronų (BSE)) silicio padėklo ir dangos po pirmos įmerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūros 1000 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Iš BSE nuotraukų matyti, kad silicio padėklo paviršius yra homogeniškas ir kad dangos sudėtyje po pirmos padengimo ir kaitinimo procedūros yra skirtingų formų amorfinių Ca-P-O dalelių.



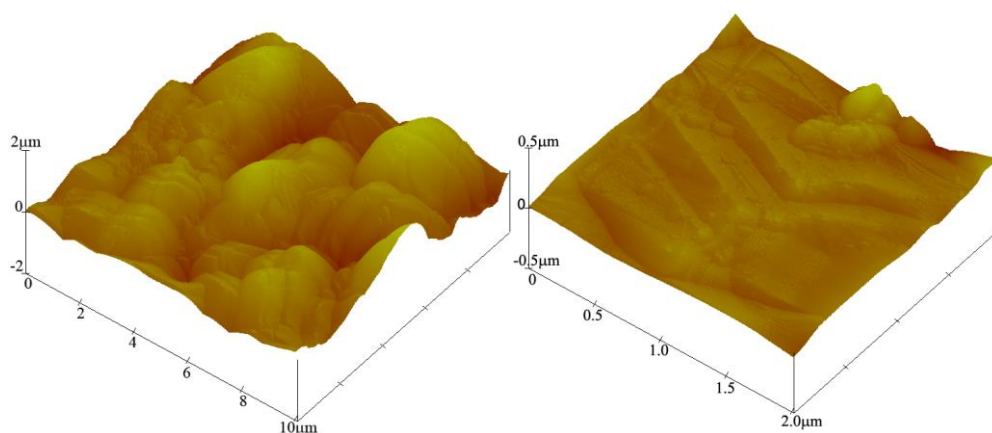
7 pav. Silicio padėklo (kairėje) ir 1 sluoksnio Ca-P-O dangos (dešinėje) SE (viršuje) ir BSE (apačioje) SEM nuotraukos.

Dangu, padengtų 5, 15 ir 30 Ca-P-O sluoksniais, SEM nuotraukos yra pateiktos 8 pav. Didėjant sluoksnių skaičiui stebimi dideli mėginių morfologijos pasikeitimai. Akivaizdžiai susidarė skirtingų formų (sferinės ir plokštelių pavidalo) nuo 1 iki 2 μm dydžio dalelės. Mėginių, turinčių 15 ir 30 sluoksnių, morfologija panaši. Sferinių dalelių skaičius nežymiai mažėja, didėjant ant padėklo sluoksnių skaičiui. Taigi, zolių-gelių metodas yra labai patrauklus sintetinti didelio tankio, homogeniškas CHAp-TCP keramines dangas.



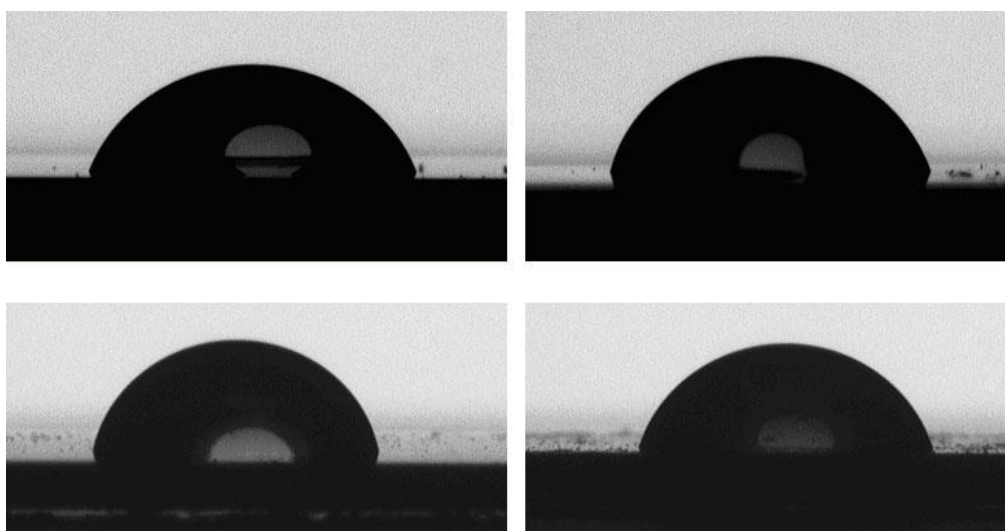
8 pav. Mėginių, turinčių 5 Ca-P-O sluoksnius (kairėje), 15 (viduryje) ir 30 (dešinėje) ant silicio padėklo, SEM nuotraukos. SE nuotraukos (viršuje) ir BSE nuotraukos (apačioje).

Mėginių, turinčių 5, 15 ir 30 sluoksnių Ramano spektruose yra užfiksuota $\nu_1(\text{PO}_4)$ smailė, priklausanti CHAp. AFM nuotraukos taip pat atskleidė pavyzdžių morfologijos skirtumus. Didėjant sluoksnių skaičiui iki 15 paviršiuose monotoniškai didėja iškilimų dydis ir intensyvumas. Įdomiausia, kad mėginio danga, padengta 30 sluoksnių CHAp, turi lygesnį ir mažiau defektuotą paviršių (9 pav.). Tai galima paaiškinti CHAp-TCP dangos fazės pasikeitimu.



9 pav. Mėginio, padengto 30 sluoksnių Ca-P-O, AFM nuotraukos.

CHAp-TCP dangų hidrofobiškumas nežymiai priklauso nuo sluoksnių skaičiaus. Lašo kontaktnio kampo and padėklų nuotraukos pateiktos atitinkamai 10 pav.



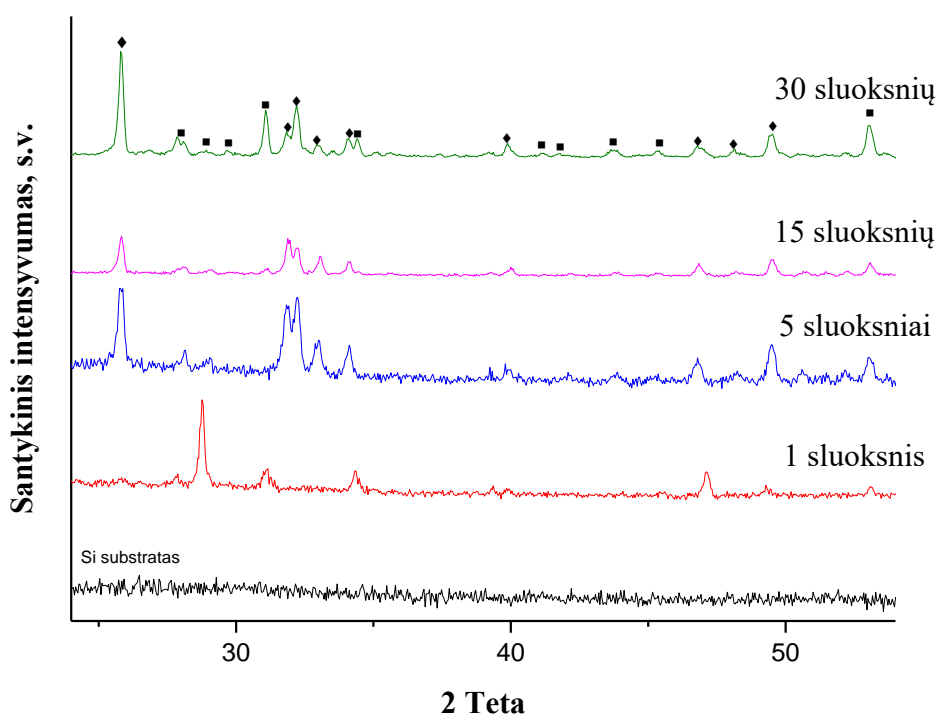
10 pav. Vandens lašų ant silicio padėklo (kairėje, viršuje), CHAp-TCP 1 sluoksniu dangos (dešinėje, viršuje), 15 sluoksnių (kairėje, apačioje) ir 30 sluoksnių (dešinėje, apačioje) nuotraukos.

Silicio padėklų kontaktinis kampas yra $\sim 67^\circ$. Padėklų, padengtų 1 ir 5 Ca-P-O sluoksniais - $\sim 77-79^\circ$. Mėginio, turinčio 15 Ca-P-O sluoksnių, kontaktinis kampas yra

didžiausias ($\sim 87^\circ$). Mėginio su 30 Ca-P-O sluoksnių kontaktinis kampas sumažėja iki 75° . Paskutinis mėginys turi didžiausią kiekį $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ fazės. Nenuostabu, kad mėginiai, turintys didesnius kiekius $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kristalinių fazių, yra labiau hidrofobiniai.

3.2.2. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė sukimo metodu ant silicio padėklo ir jų apibūdinimas.

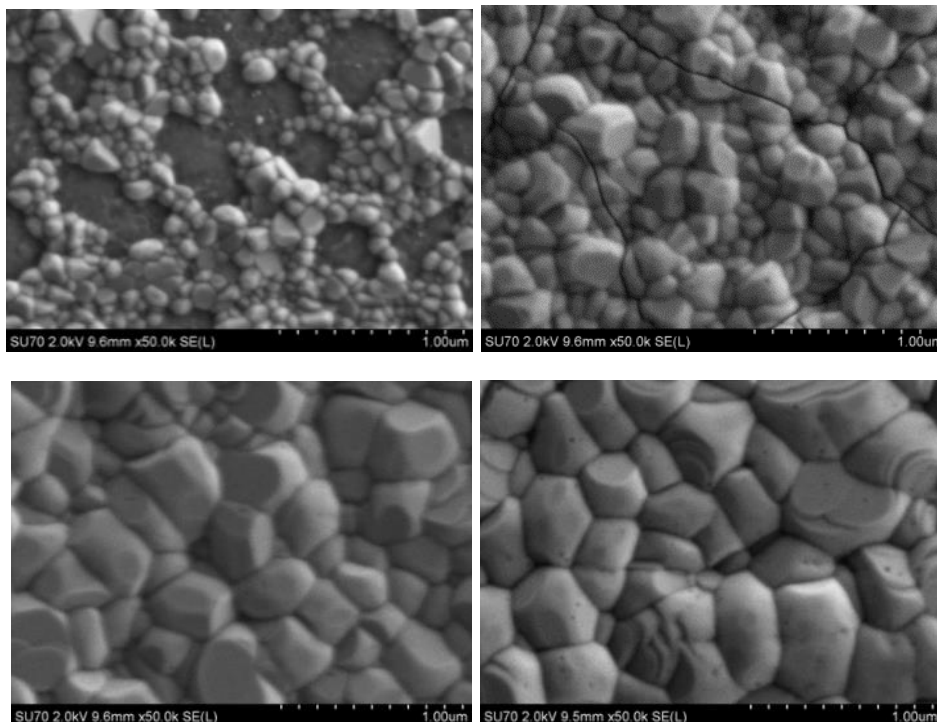
11 pav. pateiktos silicio padėklo ir plonasluoksnių dangų, gautų iš Ca-P-O zolių-gelio tirpalo, XRD difraktogramos.



11 pav. Si padėklo ir kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų ant Si padėklo, gautų sukimo metodu, XRD difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: \blacklozenge - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [PDF: 74-0566], \blacksquare - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065].

Po pirmosios padengimo ir kaitinimo procedūros yra pastebimos smailės, priklausančios tik trikalcio fosfatui. Kalcio hidroksiapatitas pradeda formotis dangoje po 5 padengimo ir kaitinimo procedūrų. Mėginiuose, padengtuose 15 ir 30 Ca-P-O zolių-gelių tirpalo sluoksnių kalcio hidroksiapatito kristalinė fazė jau yra dominuojanti. Šie XRD rezultatai parodo, kad kalcio hidroksiapatitui gauti ant silicio padėklo sukimo metodas yra net perspektyvesnis.

12 pav. pateiktos CHAp dangų, padengtų 1, 5, 15 ir 30 sluoksniais, SEM nuotraukos. Aiškiai yra matoma, kad paviršių morfologija priklauso nuo dangų sluoksnių skaičiaus.



12 pav. Mėginių, turinčių 1 sluoksnį (kairėje, viršuje), 5 sluoksnius (dešinėje, viršuje), 15 sluoksnių (kairėje, apačioje) bei 30 sluoksnių (dešinėje, apačioje) CHAp ir kaitintų 1000 °C temperatūroje po kiekvienos sukimo procedūros SEM nuotraukos.

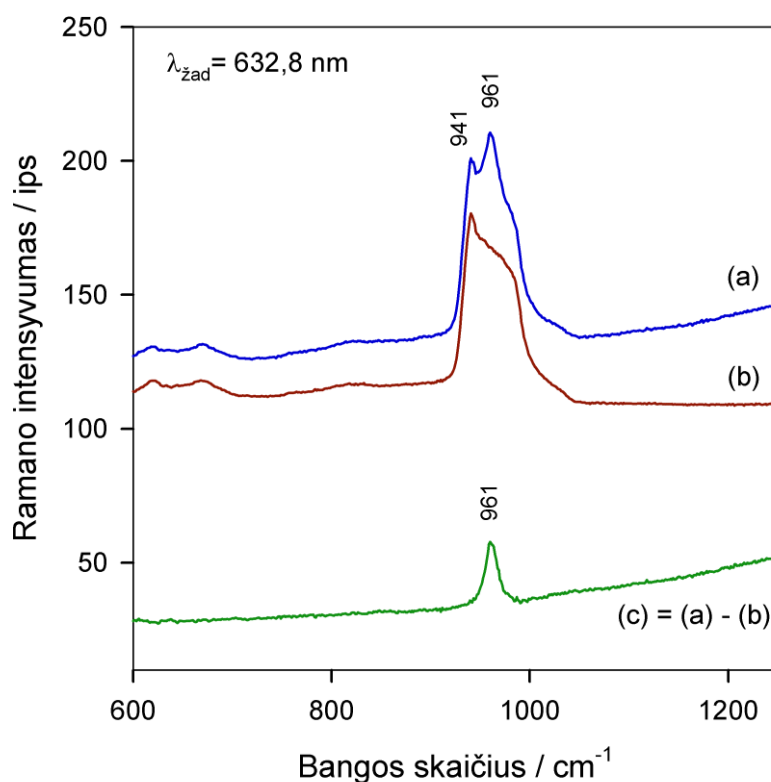
100 nm dydžio dalelės ant silicio padėklo formuojasi jau po pirmos padengimo ir kaitinimo procedūros. Tačiau paviršius yra netolygus ir nevisiškai padengtas kalcio fosfatu. Dangos, padengtos penkiais kalcio hidroksiapatito sluoksniais, paviršius skiriasi nuo pirmojo mėginio. Silicio padėklas yra pilnai padengtas sferoidų pavidalo apie 100–200 nm dydžio kalcio hidroksiapatito kristalais. Taip pat yra pastebimi maži paviršiaus įtrūkimai. Dar homogeniškesnis paviršius yra stebimas dangų, turinčių 15 ir 30 CHAp sluoksnių. Formuojasi reguliarios formos ir 300–400 nm dydžio dalelės. 20 pav. AFM rezultatai patvirtino, kad sluoksnių skaičius turi didelę įtaką dangų paviršių morfologijai. AFM matavimų rezultatai yra pateikti 3 lentelėje.

Tarp paviršių šiurkštumo verčių ir dangų sluoksnių skaičiaus stebima tiesinė priklausomybė. Didėjant CHAp sluoksnių skaičiui, šiurkštumo vertės didėja nuo 12,3 iki 18,6 paviršiaus plote 10/10 μm ir nuo 16,9 iki 44,2 paviršiaus plote 2/2 μm.

3 lentelė. AFM išmatuoti fosfatų/kalcio hidroksiapatito dangų paviršių šiurkštumai.

Sluoksnių skaičius	RMS (Rq, nm)	
	Paviršiaus 2/2 μm	Paviršiaus 10/10 μm
1	12,3	16,9
5	13,8	24,8
15	17,1	32,8
30	18,6	44,2

Nustatyta, kad dangų storiai didėja, didėjant sluoksnių skaičiui. Taip pat buvo atlikti mėginių FTIR spektroskopijos tyrimai ir nustatyta, kad visų mėginių spektrai yra labai panašūs. 13 pav. pateikti silicio padėklo ir dangos, padengtos 30 kalcio hidroksiapatito sluoksnių, Ramano spektrai bangos skaičių intervale nuo 600 iki 1250 cm^{-1} .



13 pav. Mėginio, turinčio 30 CHAp sluoksnių (a) ir Si padėklo (b) Ramano spektrai. Skirtumų spektras (c).

Stebima aiški smailė ties 941 cm^{-1} , kuri priklauso Si padėklui. Skirtumų spektre (c) aiškiai matyti smailė ties 961 cm^{-1} . Ši smailė priklauso simetriniams fosfato grupės virpesiams kalcio hidroksiapatite.

Kontaktinio kampo matavimo rezultatai yra pateikti 4 lentelėje. 1 sluoksnio dangos kontaktinio kampo vertė ($61,0^\circ$) yra mažesnė nei padėklo ($65,7^\circ$). Tai patvirtina, kad danga po pirmos padengimo ir kaitinimo procedūros nėra visiškai padengta kalcio fosfatu. Didėjant CHAp kristališkumui ant silicio padėklo dangų hidrofobiškumas didėja. Susintetintų CHAp dangų nustatytos kontaktinio kampo vertės ($79,3^\circ$ – $85,5^\circ$) liudija, kad jos gali paspartinti kaulo ir implanto paviršių suaugimą.

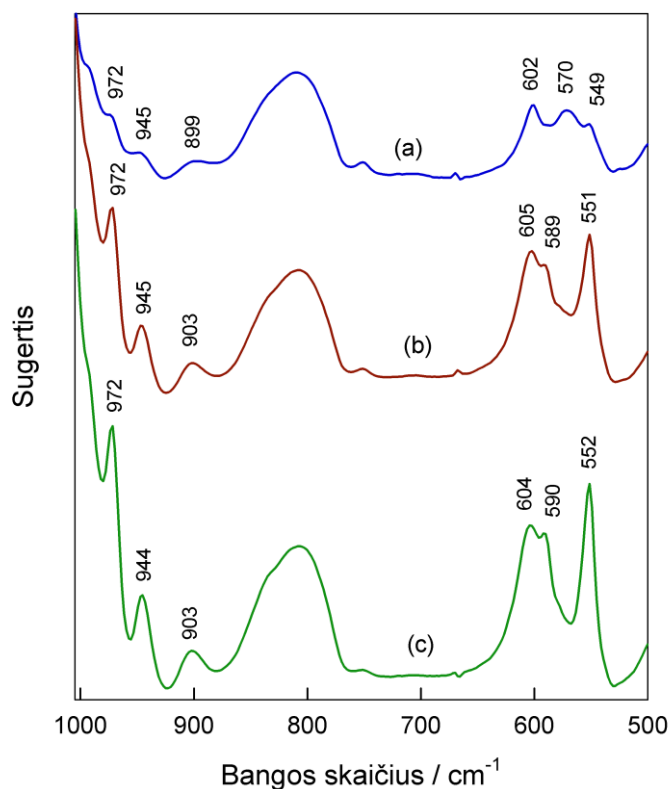
4 lentelė. CHAp dangų ant silicio padėklo CAM vertės.

Sluoksnių skaičius	Kontaktinis kampas (laipsniais)
0	$65,7 \pm 0.4$
1	$61,0 \pm 0.4$
5	$90,8 \pm 0.6$
15	$79,3 \pm 0.5$
30	$85,5 \pm 0.5$

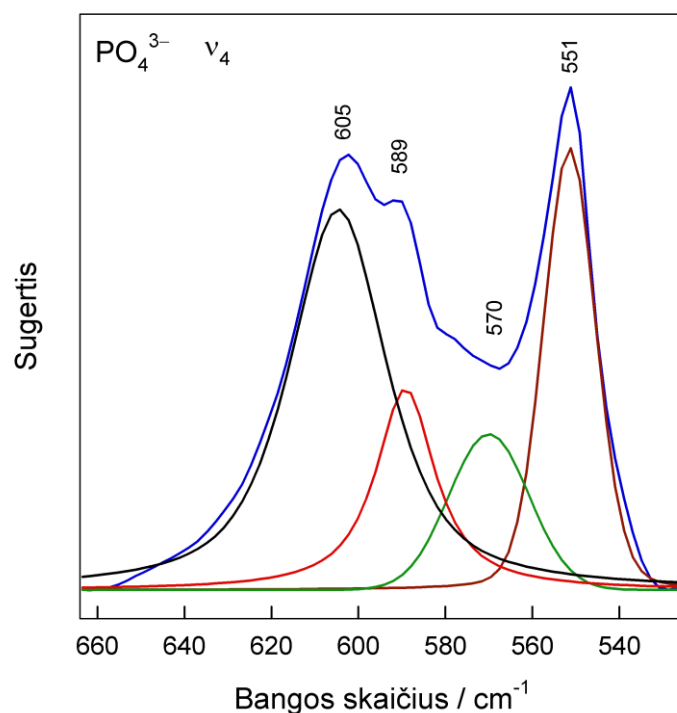
3.2.3. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų, nusodintų ant silicio padėklo sukimo metodu, FTIR spektroskopinis apibūdinimas.

Ant silicio padėklo sukimo metodu buvo nusodinta 5, 8 ir 10 kalcio hidroksiapatito sluoksnių. Susintetintos dangos buvo nuodugnai iširtos FTIR spektroskopinės analizės metodu. Laisvos fosfato grupės PO_4^{3-} turi tetraedrinę simetriją (T_d) ir virpesių spektras susideda iš keturių būsenų. Simetrinių linijinių ν_1 (A_1) ir dvigubų simetrinių deformacinių ν_2 (E) virpesių būsenos yra aktyvios tik Ramano spektre, o trigubų asimetrinių linijinių ν_3 (F_2) ir asimetrinių deformacinių ν_4 (F_2) virpesių būsenos yra aktyvios tiek infraraudonajame, tiek Ramano spektre. 14 pav. Yra pateiktas simetrinių linijinių ν_1 (975 – 940 cm^{-1}) ir asimetrinių deformacinių ν_4 (660 – 520 cm^{-1}) fosfato grupės virpesių FTIR spektrai. Charakteringosios smailės asimetrinių virpesių ν_3 spektro srityje (1190 – 1030 cm^{-1}) nebuvo tirtos, kadangi šioje srityje yra intensyvi Si-O absorbcijos juosta. Detalesnis mėginių, turinčių 8 ir 10 CHAp sluoksnių, tyrimas (15 pav.) leido teigti, kad tirti mėginiai yra dalinai dehidratuoti. Be to, ν_1 ir ν_4 spektrinių būsenų detalus tyrimas leidžia nustatyti susintetintų fosfatų prigimtį (5 lentelė). Gerai matomi ν_1 virpesiai ties 945 cm^{-1} priklauso oksihidroksiapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$ simetrinei virpesių būsenai. Kai $x = 1$, šis junginys virsta į oksiapatitą ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$).

Oksiapatitas vandens garų atmosferoje lengvai virsta į hidroksiapatitą. Taip pat reikia pabrėžti, kad oksihidroksiapatito, oksipatito ir hidroksiapatito XRD charakteringieji atspindžiai yra beveik identiški. Palyginus susintetintus 5 sluoksnių ir 8/10 sluoksnių dangų mėginius, matome, kad jų sudėtis yra šiek tiek skirtinga. Didėjant sluoksnių skaičiui smailių ties 509 ir 602 cm^{-1} intensyvumas didėja tiesiškai (16 pav.).



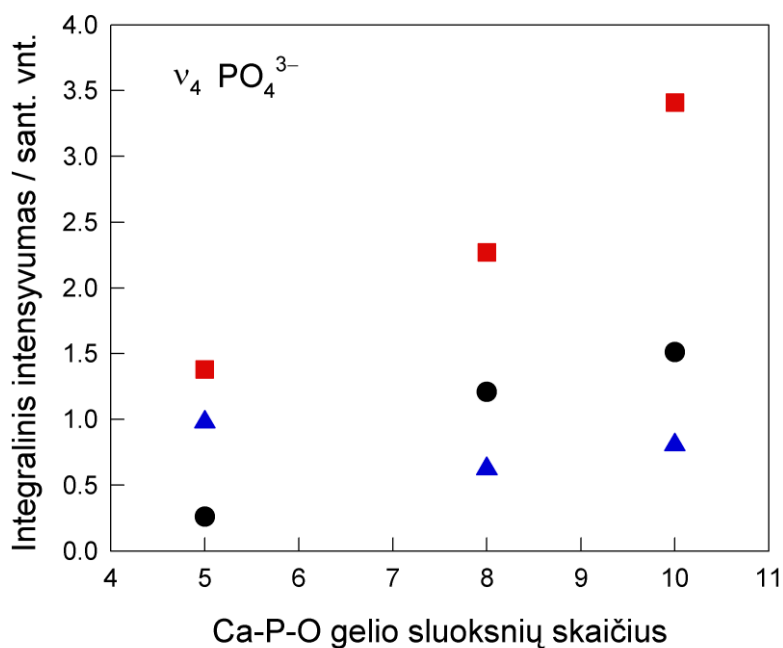
14 pav. CHAp mėginių fosfato grupės ν_1 ir ν_4 virpesių FTIR spektrai: (a) 5 sluoksniai, (b) 8 sluoksniai ir (c) 10 sluoksnių.



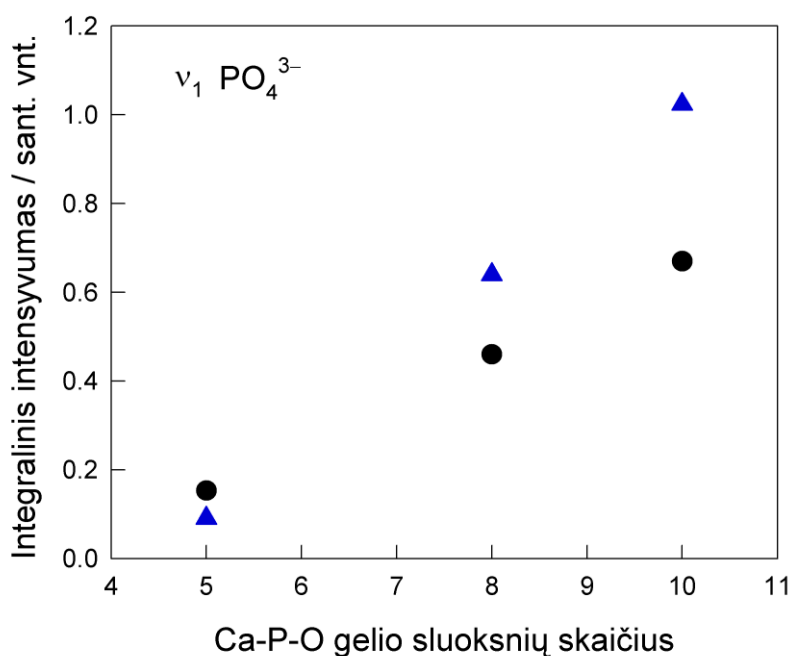
15 pav. CHAp mėginio su 8 sluoksniais fosfato grupės ν_4 virpesių FTIR spektro Gaussian-Lorentzian formų komponentai.

5 lentelė. FTIR spektrų smailių bangos ilgiai ir junginių išskirstymas visuose mėginiuose.

5 sluoksniai	8 sluoksniai	10 sluoksnių	Paskyrimas	Junginys
549	551	552	ν_4 asimetrinis PO_4^{3-} deformacinis	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
570	570	573	ν_4 asimetrinis PO_4^{3-} deformacinis	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}/\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
–	589	590	ν_4 asimetrinis PO_4^{3-} deformacinis	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
602	605	604	ν_4 asimetrinis PO_4^{3-} deformacinis	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
945	945	944	ν_1 simetrinis PO_4^{3-} linijinis	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-}2x\text{O}_x/\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}/\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
972	972	972	ν_1 simetrinis PO_4^{3-} linijinis	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



16 pav. Integruotų FTIR spektro ν_4 absorbcijos smailių ties 549 cm^{-1} (apskritimai), 570 cm^{-1} (trikampiai) ir 602 cm^{-1} (kvadratai) intensyvumo kitimas nuo sluoksnių skaičiaus.



17 pav. Integruotos FTIR spektro ν_1 absorbcijos smailių ties 945 cm^{-1} (apskritimai) ir 972 cm^{-1} (trikampiai) intensyvumo kitimas nuo sluoksnių skaičiaus.

Ties 570 cm^{-1} integruotos absorbcijos smailės intensyvumas yra labai panašus

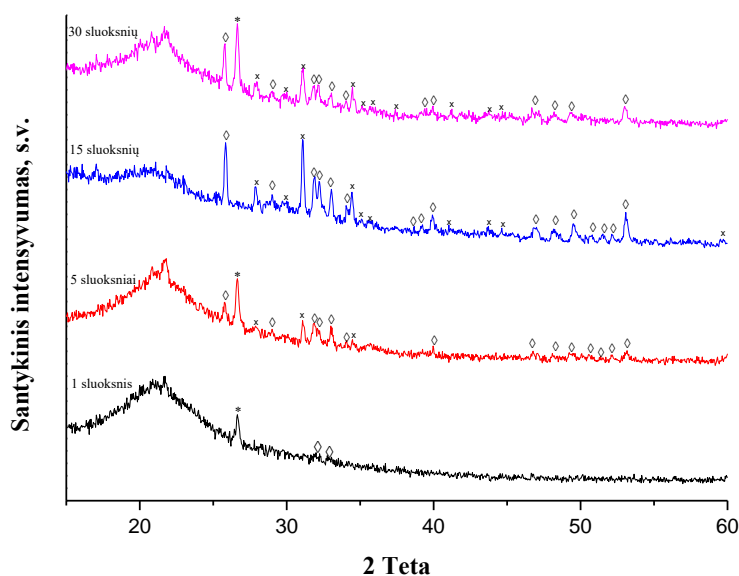
visuose mėginiuose. Integruotų v_1 smailių intensyvumas didėja taip pat tiesiškai, didėjant nusodintų sluoksnių skaičiui (17 pav.).

3.3. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė ant kvarco padėklo ir jų apibūdinimas.

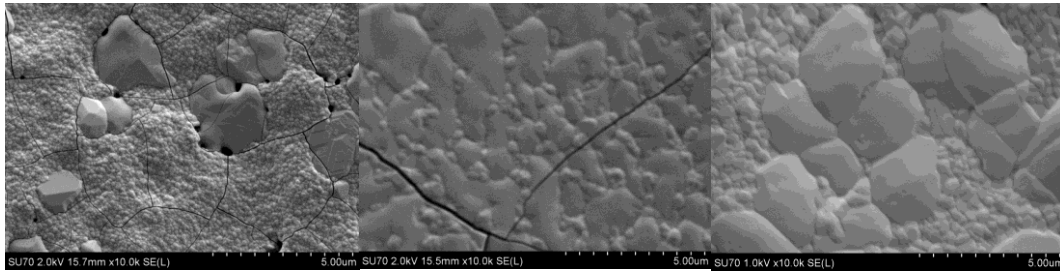
3.3.1. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų ant kvarco padėklo sintezė pamerkimo metodu ir apibūdinimas.

18 pav. pateiktos plonasluoksnių dangų, nusodintų pamerkimo metodu iš Ca-P-O zolių-gelių tirpalo, XRD difraktogramos. Po pirmosios pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūros yra matomos $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ir $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ junginių kristalinės fazės. Dar intensyvesnės CHAp smailės matomos mėginio, gauto po penkių padengimo ir kaitinimo procedūrų, difraktogramoje. Taip pat čia yra stebimos smailės, priklausančios trikalcio fosfatui. Didėjant sluoksnių skaičiui iki 15, yra matomos smailės, priklausančios tik kalcio hidroksiapatitui ir kalcio fosfatui. Mėginyje, kuris buvo padengtas 30 CHAp sluoksnių, aptiktas kalcio vandenilio fosfatas.

Kvarco padėklo paviršius yra labai lygus ir gerokai skiriasi nuo pirmojo mėginio paviršiaus, kurio SEM nuotraukoje buvo akivaizdžiai matomi įtrūkimai. Mėginių, padengtų 5, 15 ir 30 sluoksnių CHAp, SEM nuotraukos yra pateiktos 19 pav. Paviršiai yra tankūs, vienalyčiai, su keliais įtrūkimais.



18 pav. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų, nusodintų ant kvarco padėklo pamerkimo būdu, XRD difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: \diamond – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [PDF:73-1731], \times - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065] ir * - $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [PDF: 51-0200].

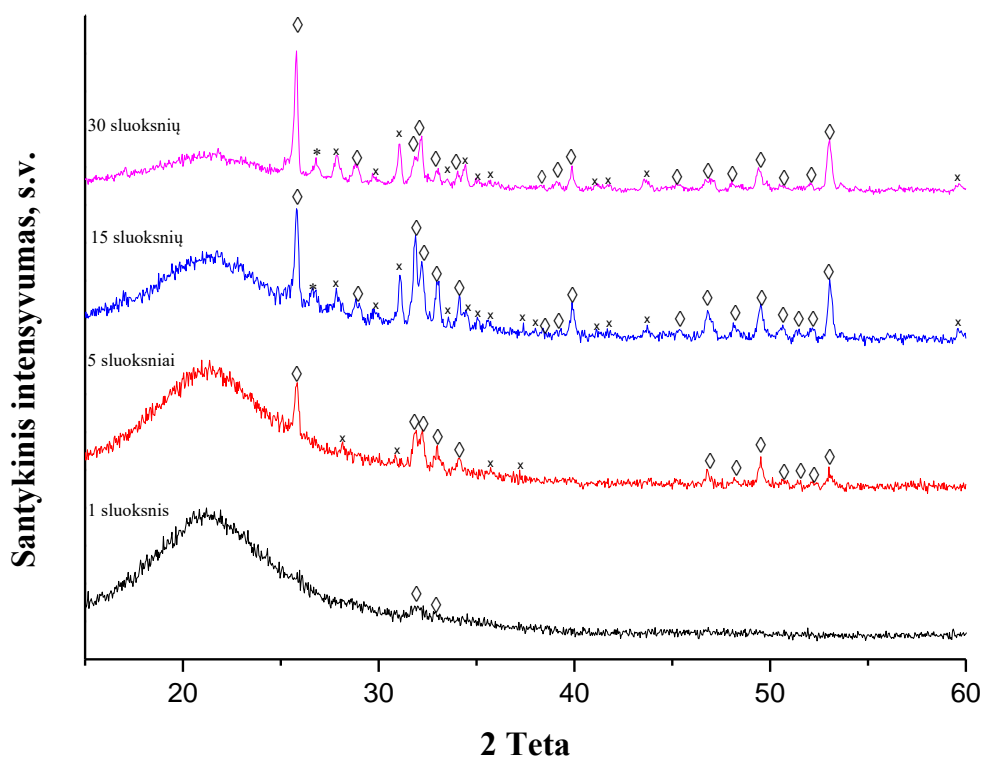


19 pav. Mėginių, turinčių 5 sluoksnius (kairėje), 15 sluoksnių (per vidurį) ir 30 sluoksnių (dešinėje) CHAp, SEM nuotraukos.

Hidrofobinės plėvelių savybės taip pat priklausė nuo pamerkimo ir kaitinimo procedūrų skaičiaus. Dangų kontaktinių kampų vertės tolygiai didėjo nuo $65,9^\circ$ iki $95,9^\circ$, didėjant dangų sluoksnių skaičiui. Didžiausias kontaktinio kampo vertės padidėjimas yra stebimas nuo 5 iki 15 sluoksnių skaičiaus. Ši tendencija yra susijusi su dangų sudėties pasikeitimu.

3.3.2. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezė ant kvarco padėklo sukimo metodu ir jų apibūdinimas.

20 pav. yra pateiktos CHAp plonasluoksnių dangų, nusodintų sukimo metodu, XRD difraktogramos. Matomos neintensyvios kalcio hidroksiapatito smailės po pirmosios padengimo ir kaitinimo procedūros. Smailių intensyvumas didėja, didėjant padengimo ir kaitinimo procedūrų skaičiui. CHAp dangos savo sudėtyje turi kalcio fosfato ir mažais kiekiais $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ fazės. Rezultatai, gauti XRD difrakcinės analizės metu, leidžia daryti išvadas, kad kalcio hidroksiapatito fazės susidarymas ant kvarco padėklo priklauso nuo padengimo procedūrų skaičiaus. Palyginus rezultatus, gautus naudojant sukimo padengimo ir pamerkimo padengimo metodus, galima teigti, kad grynesnis CHAp formuojasi sukimo metodu.



20 pav. Kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų, nusodintų ant kvarco padėklo sukimo būdu, XRD difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: \diamond - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [PDF: 74-0566], \times - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [PDF: 70-2065] ir * - $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [PDF: 51-0200].

Po pirmos padengimo ir kaitinimo procedūros CHAp dangos paviršius buvo labai lygus ir nežymiai skyrėsi nuo kvarco padėklo paviršiaus. Tolygiai pasiskirsčiusios mažos dalelės matomos dangoje, gautoje po penkių padengimo ir kaitinimo procedūrų. Didėjant sluoksnių skaičiui CHAp dangų paviršių morfologija kito.

Išmatuoti CHAp dangų storiai spektroskopiniu elipsometrijos metodu yra pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. CHAp dangų storiai.

Sluoksnių skaičius	Dangos storis (nm)
1	$20,13 \pm 0,10$
5	$168,11 \pm 0,32$
15	$994,55 \pm 0,38$
30	$2704,17 \pm 0,35$

Matyti, kad dangų storiai didėja tolygiai, didėjant sluoksnių skaičiui. Vėlgi,

hidrofobinės dangų savybės priklausė nuo padengimo ir kaitinimo procedūrų skaičiaus. Didžiausias kontaktinio kampo vertės pakitimas stebimas mėginiuose, turinčiuose nuo 5 iki 15 sluoksnių.

4. Išvados

1. Naujas zolių-gelių metodas buvo panaudotas kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHAp) plonasluoksnėms dangoms sintetinti ant titano padėklo pamerkimo ir sukimo būdais. Pirmą kartą vandeninis zolių-gelių metodas buvo panaudotas kalcio fosfato/kalcio hidroksiapatito dangų sintezei ant titano padėklo. XRD ir FTIR analizių rezultatai parodė, kad visų dangų sudėtyje yra TiO_2 (rutilo).
2. Įdomu pažymėti, kad pamerkimo, mirkymo ir kaitinimo procedūrų skaičius nepakeitė dangų, turinčių 5, 15 ir 30 sluoksnių, fazinės sudėties. SEM nuotraukos parodė, kad paviršiai yra lygūs su tolygiai pasiskirsčiusiomis kristalinėmis dalelėmis. Kontaktinio kampo matavimo rezultatai patvirtino dangų hidrofobinių savybių priklausomybę nuo CHAp-TCP dangų sudėties. Taip pat buvo nustatyta, kad ant kalcio titanato pasluoksnio grynesnis CHAp nesusidaro. Susintetintos CHAp-TCP dangos ant Ti padėklo tiek pamerkimo, tiek sukimo būdais yra tankios ir homogeniškos.
3. Vandeninis zolių-gelių metodas buvo panaudotas plonasluoksnėms kalcio hidroksiapatito dangoms sintetinti ant silicio padėklų. Jie buvo padengti 1, 5, 15 ir 30 kalcio hidroksiapatito sluoksnių taip pat pamerkimo ir sukimo būdais. Nustatyta, kad kalcio hidroksiapatito kristalizacija priklauso nuo dangų sluoksnių skaičiaus. Naudojant pamerkimo techniką, kalcio hidroksiapatitas susidarė tik mėginyje po 30 padengimo ir kaitinimo procedūrų. Taip pat šiuose mėginiuose susidarė $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kristalinės fazės. Naudojant sukimo padengimo metodą, kalcio hidroksiapatitas XRD difraktogramose jau buvo matomas mėginiuose, turinčiuose 5, 15 ir 30 sluoksnių.
4. SEM tyrimai parodė, jog CHAp dangų morfologija keičiasi didinant sluoksnių skaičių. Dangų paviršiuose, padengtuose 15 ir 30 sluoksnių sukimo būdu, yra matomos homogeniškai pasiskirsčiusios 300-400 nm dydžio dalelės. Bendru atveju, CHAp dangų paviršiai lygūs su tolygiai pasiskirsčiusiomis kristalinėmis dalelėmis.
5. AFM matavimų rezultatai sutampa su SEM rezultatais. Didžiausias paviršiaus šiurkštumas (44,2 paviršiaus plote $2/2\mu\text{m}$) yra mėginio, turinčio 30 CHAp sluoksnių. Dangų storiai tolygiai didėja didėjant padengimo ir kaitinimo procedūrų skaičiui.

Ramano spektruose matoma smailė ties 961 cm^{-1} , priklausanti kalcio hidroksiapatito fosfato grupės simetriniams linijiniams virpesiams. Tai patvirtina, kad, zolių-gelių metodu ant silicio padėklo susidaro kokybiškos $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ plonasluoksnės dangos.

6. FTIR spektroskopija pirmą kartą nustatyta, kad absorbcijos smailių ν_4 ties 549 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 602 cm^{-1} ir ν_1 945 cm^{-1} , 972 cm^{-1} intensyvumas monotoniškai didėja didėjant sluoksnių skaičiui. Specifinių smailių, priklausančių OH^- grupei ties $635\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ ir 3571 cm^{-1} , FTIR spektre nepastebėta. Padaryta išvada, jog ν_1 smailė ties 945 cm^{-1} priklauso oksihidroksiapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$ simetriniams virpesiams. Smailės, matomos ν_1 ir ν_4 virpesių srityse, liudija $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ buvimą.

7. Vandeninis zolių-gelių metodas buvo panaudotas plonasluoksnėms kalcio hidroksiapatito dangoms sintetinti pamerkimo ir sukimo būdais ant kvarco padėklų. XRD rezultatai leido teigti, kad tiek pamerkimo, tiek sukimo atvejais kalcio hidroksiapatito kristalizacija priklauso nuo padengimo procedūrų skaičiaus. Fazių kristališkumas ir grynumas taip pat priklauso nuo sluoksnių skaičiaus. Nustatyta, kad, naudojant sukimo padengimo metodą, buvo gautas grynesnis ir kristališkesnis CHAp.

8. Naudojant abu padengimo metodus susidarė labai panašios morfologijos dangos. Dangos, turinčios 30 sluoksnių pamerkimo metodu, paviršius yra šiurkštesnis su labiau išreikšta mažų dalelių kristalizacija. CHAp dangų storiai didėjant sluoksnių skaičiui nuo 1 iki 30, svyravo nuo $\sim 64\text{ nm}$ iki $\sim 3170\text{ nm}$ (pamerkimo būdas) ir nuo $\sim 20\text{ nm}$ iki $\sim 2704\text{ nm}$ (sukimo būdas). Kontaktinio kampo matavimo rezultatai rodo aiškia koreliaciją tarp kontaktinio kampo verčių ir sluoksnių skaičiaus. Didėjant sluoksnių skaičiui, dangų hidrofobiškumas didėja. Zolių-gelių metodas yra tinkamas kalcio hidroksiapatito plonasluoksnių dangų sintezei ant kvarco padėklo, leidžiantis kontroliuoti fazių grynumą ir CHAp morfologines savybes.

Autorės mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. A. Beganskienė, Ž. Stankevičiūtė, M. Malakauskaitė, I. Bogdanovičienė, V. Mikli, K. Tönsuaadu, A. Kareiva. Sol-gel approach to the calcium phosphate nanocomposites. Nanostructured materials and nanotechnology VII : Ceramic engineering and science proceedings. 34(7) (2013) 1-11.

2. Ž. Stankevičiūtė, M. Malakauskaitė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel synthesis of calcium phosphate coatings on Ti substrate using dip-coating technique. *Chemija*, 24 (2014) 288–295.
3. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, Ž. Stankevičiūtė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel synthesis of calcium hydroxyapatite thin films on quartz substrate using dip-coating and spin-coating techniques. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 437–446.
4. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, Ž. Stankevičiūtė, G. Niaura, A. Prichodko, A. Kareiva. Synthesis and characterization of sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films spin-coated on silicon substrate. *Ceramics International*, 41 (2015) 7421-7428.
5. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, Ž. Stankevičiūtė, G. Niaura, E. Garškaitė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Characterization of sol-gel processing of calcium phosphate thin films on silicon substrate by FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 85 (2016) 16–21.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. Ž. Stankevičiūtė, M. Malakauskaitė. Dip-coating of calcium hydroxyapatite on Ti substrates. International conference of young chemists “Nanochemistry and nanomaterials”. Palanga, Lithuania, 7-9 December (2012) 44.
2. M. Malakauskaitė, Ž. Stankevičiūtė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Calcium phosphate bioceramic thin films prepared by sol-gel method on different substrates. Scientific conference “Chemistry and chemical technology”. Lithuania, Kaunas, 24-25 April, (2013) 83-88.
3. Ž. Stankevičiūtė, M. Malakauskaitė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Spin-coated hydroxyapatite thin films on silica substrate: preparation and characterization. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes “FEMS EUROMAT 2013”. Spain, Sevilla, 8-13 September (2013) 145.
4. D. Jasaitis, M. Malakauskaitė, Ž. Stankevičiūtė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel synthesis of calcium hydroxyapatite films on titanium substrate using dip-coating technique. The 17h International Sol-Gel Conference. Spain, Madrid, 25-

- 30 August (2013) 321.
5. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, V. Jonauskė, Ž. Stankevičiūtė, R. Raudonis, A. Beganskienė, A. Kareiva. Spin-coated and dip-coated hydroxyapatite thin films on silica substrate: preparation and characterization. Bio-inspired materials. Germany, Potsdam, 18-21 March (2014) 111.
 6. Ž. Stankevičiūtė, R. Raudonis, M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, A. Kareiva. Formation of calcium hydroxyapatite (CHAp) thin films on Ti substrate using spin-coating. 16-th international conference “Advanced materials and technologies”. Palanga, Lithuania, 27-31 August (2014) 105.
 7. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, Ž. Stankevičiūtė, A. Prichodko, A. Kareiva. Spin-coated and dip-coated calcium hydroxyapatite thin films on titanium, silicon and quartz substrates: preparation and characterization. European Symposium and Exhibition on Biomaterials and Related Areas “Euro BioMAT 2015”. Weimar, Germany, 21 - 22 April (2015) [C-5].
 8. V. Jonauskė, A. Prichodko, A. Kareiva, M. Malakauskaitė-Petrulevičienė. Spin-coated calcium hydroxyapatite thin films prepared using an aqueous sol-gel chemistry approach. Fourth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. Spain, Sitges, 9-13 March (2015) [P1.285].
 9. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, A. Prichodko, Ž. Stankevičiūtė, R. Raudonis, A. Beganskienė, A. Kareiva. Peculiarities of formation of hydroxyapatite on Si substrate. Fourth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. Spain, Sitges, 9-13 March (2015) [P1.302].
 10. A. Momot, E. Garškaitė, V. Jonauskė, M. Drienovsky, M. Palcut, A. Kareiva, M. Malakauskaitė-Petrulevičienė. Engineering scaffolds for bone regeneration: Hydroxyapatite-polymer composite synthesized via sol-gel method. Fourth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. Spain, Sitges, 9-13 March (2015) [P1.237].
 11. M. Malakauskaitė-Petrulevičienė, Ž. Stankevičiūtė, G. Niaura, A. Prichodko, A. Kareiva. FTIR analysis of spin-coated calcium hydroxyapatite thin films on silicon substrate. 2nd international conference of chemists “Nanochemistry and nanomaterials 2015”. Lithuania, Vilnius (2015) 26.

Curriculum Vitae

Milda Malakauskaitė-Petrulevičienė

2012-2016	Neorganinės chemijos katedra, Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Doktorantūros studijos
2007-2009	Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis
2003-2007	Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis
1991-2003	Vilniaus Mykolo Biržiškos gimnazija	Įgytas vidurinis išsilavinimas

SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM HYDROXYAPATITE THIN FILMS ON DIFFERENT SUBSTRATES

ABSTRACT

In this investigation dip-coating and spin-coating techniques were used to synthesize CHAp coatings of different number of layers from sol-gel aqueous solution on titanium, quartz and silicon substrates. Coatings were analyzed using different analysis methods and characterized. Results showed how different number of layers of thin films influences composition and properties of coatings. Also dip-coating and spin coating techniques on different substrates were compared and characterized. As is well known in clinical practice, dental and bone implants are made on titanium substrates, therefore additional quartz and silicon substrates were included in this work for conducting comparative studies.

The aim of this doctoral work was to fabricate calcium hydroxyapatite thin films on quartz, silicon and titanium substrates using aqueous sol-gel method. The syntheses of calcium hydroxyapatite thin films on different substrates using sol-gel method for medical application are relatively new, because there are not much scientific data on the synthesis of calcium hydroxyapatite thin films from aqueous solution.