

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**AR STRONCIJU DAĻĒJI AIZVIETOTU
HIDROKSILAPATĪTU PĀRKLĀJUMU
RAKSTUROŠANA
BAKALaura DARBS**

Autors: Raivis Nigolass

Studenta apliecības Nr.: rn14010

Darba vadītāja: Mag.ķīm., pētniece Lauma Buša

RĪGA

2018

ANOTĀCIJA

Ar stronciju daļēji aizvietotu hidroksilapatītu pārklājumu raksturošana. Nigolass R., darba vadītāja Mag. Chem. Lauma Buša.

Bakalaura darbs, 39 lappuses, 22 attēli, 6 tabulas, 29 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par hidroksilapatītu īpašībām, to izpētes metodēm un pārklājuma sintēzi ar plazmas elektrolītisko oksidāciju. Eksperimentālajā daļā paraugi analizēti, izmantojot skenējošo elektronmikroskopiju, elementu procentuālais saturs paraugos noteikts ar rentgenfluorescences spektrometriju un funkcionālās grupas raksturotas ar Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometriju. Veikti eksperimenti, lai noskaidrotu iegūto pārklājumu luminiscentās īpašības.

HIDROKSILAPATĪTI, STRONCIJS, PLAZMAS ELEKTROLĪTISKĀ
OKSIDĀCIJA, ELEKTRONMIKROSKOPIJA, RENTGENFLUORESCENCES
SPEKTROMETRIJA, FURJĒ TRANSFORMĀCIJAS INFRASARKANĀ
SPEKTROSKOPIJA

ABSTRACT

Characterization of partially strontium-substituted hydroxyapatite coatings.

Nigolass R., supervisor Mag. Chem. Lauma Buša.

Bachelor's thesis, 39 pages, 22 figures, 6 tables, 29 literature references, 2 appendices. In Latvian.

Information on the characteristics, research methods and coating synthesis by plasma electrolytic oxidation of hydroxylapatite has been collected in this research. Coating samples have been analyzed using scanning electronmicroscopy, elemental analysis was done using X-ray fluorescence spectrometry and the functional groups of the coatings characterized using Fourier transform infrared spectrometry. Fluorescence data was determined using fluorescence spectroscopy.

HYDROXYLAPATITES, STRONTIUM, PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION, SCANNING ELECTRONMICROSCOPY, X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY, FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETRY

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1 Hidroksilapatīti.....	8
1.2. Plazmas elektrolītiskā oksidācija	9
1.3. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (FTIR)	10
1.4. Rentgendifraktometrija (XRD)	11
1.5. Rentgenfluorescences spektrometrija (XRF)	12
1.6. Skenējošā elektronmikroskopija (SEM)	13
1.7. Fotoluminiscences (PL) spektroskopija	14
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	16
2.1. Izmantotās iekārtas.....	16
2.2. Paraugu raksturojums.....	16
2.3. Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana ar XRF	18
2.4. Paraugu kvalitātes novērtējums ar XRD	19
2.5. Paraugu mikrostruktūru novērtējums ar SEM.....	19
2.6. FTIR analīze.....	20
2.7. PL spektroskopijas mērījumi	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	21
3.1 Sākotnējo mērījumu analīze.....	21
3.2 Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana ar XRF	23
3.3 Paraugu kvalitātes novērtējums ar XRD	25
3.4 Paraugu mikrostruktūru novērtējums ar SEM.....	26
3.5 FTIR analīze.....	28
3.6 PL spektroskopijas mērījumi	28

SECINĀJUMI.....	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	32
Pielikums.....	36

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

HAp – hidroksilapatīts

Sr-HAp – ar stronciju aizvietots hidroksilapatīts

PEO – plazmas elektrolītiskā oksidācija (*Plasma electrolytic oxidation*)

XRD – rentgendifraktometrija (*X-Ray Diffraction*)

XRF –rentgenfluorescences spektrometrija (*X-Ray Fluorescence Spectrometry*)

FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

SEM – Skenējošā elektronmikroskopija (*Scanning electron microscopy*)

PL – Fotoluminiscence (*Photoluminescence*)

IEVADS

Medicīnas pētniecības nozarēs arvien lielāku uzmanību pievērš materiāliem un savienojumiem, kas ir sastopami cilvēka organismā un izmantojami mākslīgai izstrādei. Kaulu struktūru un implantu veidošanai izmanto apatītus, īpaši hidroksilapatītus (HAp), kas atrodami cilvēku kaulu un zobu sastāvā. Šādu dabiski sastopamu materiālu izmantošana nodrošina veiksmīgāku organisma reakciju uz implantu, ļaujot tam saaugt ar mazākām komplikācijām. Līdzīgi kā organismā atrodamajos HAp, arī laboratorijā sintezētajos materiālos iespējams aizvietot savienojuma katjonus un anjonus, mainot tā īpašības un mijiedarbību ar organismu. Īpašu uzmanību pievērš metālu joniem kā aizvietotājiem, to skaitā stroncijam, kas palielina materiāla mehānisko izturību un antibakteriālās īpašības.

Paralēli HAp aizvietošanas īpašību izpētei, notiek pētījumi par dažādām HAp pulveru un pārklājumu sintēzes metodēm. Viena no jaunākajām metodēm ir sintezēt HAp pārklājumu tieši uz nepieciešamā objekta izmantojot plazmas elektrolītisko oksidāciju. Darbā izmantotie paraugi iegūti sadarbībā ar Tomskas Politehnisko universitāti, kur ar stronciju daļēji aizvietots HAp (Sr-HAp) pārklājums sintezēts uz titāna plāksnītēm.

Bakalaura darba **mērķis** ir analizēt iegūtos Sr-HAp paraugus ar pieejamajām metodēm un novērtēt PEO parametru ietekmi uz radušos pārklājumu.

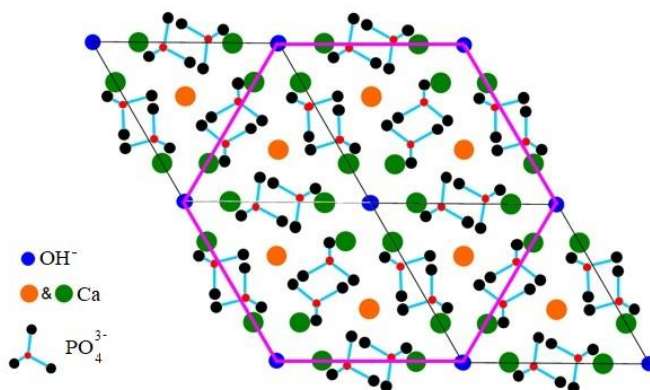
Bakalaura darbam tika noteikti šādi **uzdevumi**:

1. Apkopot literatūras datus par HAp īpašībām, aizvietošanas iespējām un pārklājumu izpētes metodēm.
2. Noteikt iegūto Sr-HAp pārklājumu kvalitatīvo sastāvu, izmantojot XRD un FTIR.
3. Noteikt iegūto Sr-HAp pārklājumu kvantitatīvo sastāvu, izmantojot XRF.
4. Uzņemt paraugu 'attēlus' ar SEM un novērtēt pārklājumā radušās struktūras un poras.
5. Novērtēt pārklājumu luminiscences īpašības ar PL spektroskopiju.
6. Raksturot PEO sintēzes parametru ietekmi uz Sr-HAp pārklājumu un tā īpašībām.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1 Hidroksilapatīti

Hidroksilapatīti ir dabā sastopami minerāli ar baltu, pelēku vai dzeltenu krāsu. Tie ir kalcija fosfātu savienojumi, kas pieder apatītu grupai, ar vispārīgo formulu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, kur X var būt OH^- , veidojot hidroksilapatītus, F^- , veidojot fluorapatītus, Cl^- , veidojot hlorapatītus vai CO_3^{2-} , veidojot karbonātapatītus. Dabā visbiežāk sastopamais no apatītiem ir fluorapatīts, kas arī ir ķīmiski stabilākais, ar HAp kā nākamo stabilitātes ziņā. Tīra HAp saturā ir 39,68% Ca un 18,45% P, ar molāro attiecību 1,667. HAp ir relatīvi trausls materiāls un lūstošs mehāniskas iedarbības rezultātā. Tā cietība pēc Mosa skalas ir 5,0, bet blīvums 3,14 – 3,21 g/cm^3 [1,2]. Apatītu materiāliem raksturīga ļoti zema šķīdība ūdenī. Istabas temperatūrā fluorapatīta šķīdības konstante ir $10^{-55,71}$, bet HAp $10^{-53,28}$. Fizioloģiskos apstākļos, kā piemēram cilvēka organismā, HAp novērojama vismazākā šķīdība no apatītiem. Apatītu šķīdība palielinās skābā vidē, tāpēc tas ir šķīstošs sāļsskābē un slāpekļskābē [5,6].



1.1.att. Neorganiska hidroksilapatīta struktūra [3].

HAp ir heksagonāla struktūra (1.1. attēls) ar dipiramidālo simetrijas klasi, atbilstoši L_6PC simetrijas formulai. Tā kristāliem ir simetrijas centrs un viena simetrijas plakne ar sestās kārtas simetrijas asi. OH^- jonus režģī ir iespējams aizvietot ar F^- vai Cl^- joniem, pastiprinot HAp heksagonālo struktūru [1, 4]. Aizvietošanu iespējams veikt arī Ca^{2+} jonus aizvietojo, ar citu metālu joniem, to skaitā cinka, stroncija, mangāna, sudraba, cērija, silīcija un citiem joniem. Kalcija jonu aizvietošana ar metāla joniem būtiski ietekmē HAp fizikālās un ķīmiskās īpašības, ļaujot pielāgot materiālu konkrētajām ražošanas vajadzībām [4, 7].

Liela nozīme HAp un tā aizvietotajiem materiāliem ir medicīnā. Ņemot vērā cilvēka kaulu un zobu dabīgo HAp sastāvu, tas ir perfekts izejmateriāls implantu un protēžu pārklāšanā, pildījums polimēru matricās, kaulu pārklājumos. Kamēr jau sen tiek izmantoti titāna un platīna implantu cilvēku operācijām, HAp pārklājumi uz tiem spēj nodrošināt labvēlīgāku organisma

reakciju, novēršot iekaisumus vai organisma negatīvu reakciju, nosakot implantu kā svešķermeni. Pats HAp tiek vieglāk asimilēts ķermeņa struktūrās kā līdzīgs materiāls dabīgajām kaulu struktūrām, bet aizvietotie metāla joni nodrošina antibakteriālas īpašības pašā materiālā. Pēdējos gados tiek aktīvi pētīta dažādu metālu saderība ar organismu un to antibakteriālā ietekme, izpētot efektīvāko HAp pielāgojumu veiksmīgai implantu pārklāšanai [8, 9].

Būtiska nozīme pārklājumu veidošanā ir sintēzes metodei. Lai iegūtu medicīnā izmantojamus HAp materiālus un nodrošinātu nepieciešamo jonu aizvietošanu, rūpīgi jāseko sintēzes parametriem un reaģentu tīrībai. Paralēli aizvietotāju īpašību izpētei notiek arī dažādu aizvietoto HAp sintēzes metožu pētīšana, nosakot izdevīgāko metodi un parametrus nepieciešamajam rezultātam. HAp laboratorijā tiek sintezēti ar plazmas elektrolītisko oksidāciju (PEO), hidrotermālo sintēzi, nogulsnešanas un vairākām citām metodēm [1, 10].

1.2. Plazmas elektrolītiskā oksidācija

PEO, saukta arī par pusloka izlādes oksidāciju vai mikroplazmas metodi ir efektīva metode bioloģiski aktīvu pārklājumu iegūšanai uz metāla pamatnes. Tās darbības pamatā ir elektrolīta bāziska ūdens šķīduma apstrāde ar augstsprieguma avotu, radot augstas temperatūras un strāvas apstākļus. Nepieciešamā pārklājuma substrāts iegūst mikroplazmas stāvokli un oksidējas, kamēr izkļiedētā elektrolīta daļa nogulsnējas uz nepieciešamās virsmas, veidojot pārklājumu. Kā substrātus izmanto augstas fiziskās un ķīmiskās izturības metālus, visbiežāk titānu un tā sakausējumus, taču plašas perspektīvas izrāda arī cirkonija-niobija sakausējumi ar lielāku cietību un bioloģisko saderību [11].

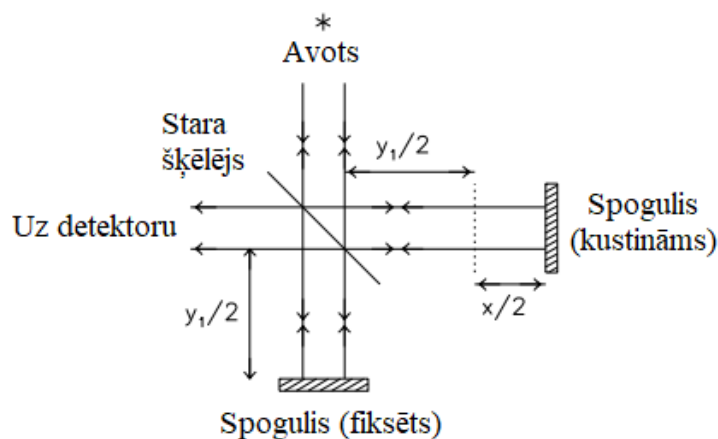
Metodes atšķirība no parastas anodu oksidācijas ir procesa laikā izmantotā voltāža, kas sasniedz 400-600 V. Procesā radušās plazmas izlādes starp metāla-elektrolīta slāni ierasto elektrods/elektrolīts struktūru pārvērš par trīs daļu struktūru elektrods/gāze(plazma)/elektrolīts. Plazmas izlādes šajā vidējā struktūras reģionā ierosina ķīmiskas un termālas reakcijas, oksidējot substrātu un ietekmējot pārklājuma mehāniskās īpašības, radot tā 'tecējumu' [12].

PEO ieguvis plašu popularitāti dažādu pārklājumu veidošanā, ne tikai biomateriālu veidošanai. To aktīvi izmanto viegli reaģējošu metālu, piemēram alumīnija un magnija, pārklāšanai, lai gan pasargātu tos no korozijas, gan palielināto izgatavoto materiālu mehānisko noturību. Taču, lai iegūtu visefektīvāko un noturīgāko pārklājumu, svarīgi noteikt nepieciešamos apstākļus PEO procesam. Pievadītās strāvas blīvums un pievadīšanas laiks tieši ietekmē izveidotā pārklājuma fiziskās īpašības, mainot pārklājuma biezumu, cietību, poru izmērus un raupjumu [13].

1.3. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (FTIR)

Infrasarkanais starojums jeb infrasarkanā gaisma ir elektromagnētiskie viļņi ar garumiem virs redzamās gaismas – sākot no sarkanās gaismas robežas pie 700 nm viļņu garuma līdz pat 1 mm. Infrasarkanās gaismas viļņi ir ar zemāku enerģiju kā redzamā gaisma, nespējot ierosināt elektronu pārejas atomos, taču tie spēj ierosināt molekulu svārstības, pārvadot siltuma enerģiju. Ierosināto molekulas saišu stiepes un lieces svārstības ierosina svārstību mijiedarbību starp molekulas centrālo atomu un ar to saistītajiem, radot signālus, kas ir nolasāmi infrasarkanās gaismas spektrā. Ņemot vērā, ka katra molekula un tās funkcionālās grupas veido tām unikālus infrasarkanās gaismas spektrus, ir iespējams noteikt nezināmas vielas funkcionālās grupas un molekulu uzbūvi salīdzinot [4,14].

Galvenokārt infrasarkanā spektra mērījumiem lieto FTIR iekārtu tās efektīvās un ātrās izmantošanas dēļ. Atšķirībā no ierastās spektroskopijas, kur izmanto monohromatisku gaismas avotu, Furjē transformācijas aprēķini ļauj izmantot gaismas staru ar vairākām gaismas frekvencēm. Izmantojot vairākus dažādu frekvenču starus un pēc tam ar datoriekārtām aprēķinot katra viļņa garuma absorbciju, iespējams īsā laikā apskatīt lielu absorbciju diapazonu un iegūt infrasarkanās gaismas spektru. Jau kopš pirmajām FTIR iekārtām, dažādo viļņu garumu efektīvai iegūšanai izmanto interferometru, bieži Miķelsona (*Michelson*) interferometru, kurš tā prototipu izveidoja 1891. gadā. Kopš tā laika ir izveidoti efektīvāki interferometri, taču tā uzbūves princips ir saglabājies [15, 16].



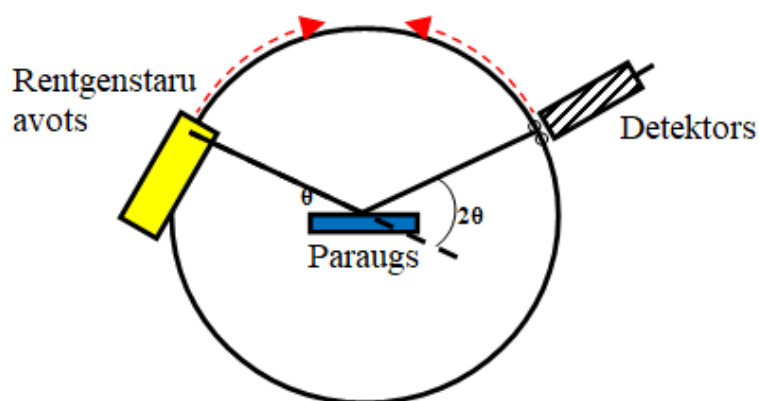
1.2.att. Miķelsona interferometra shematiskā uzbūve [15].

Interferometra darbības pamatā ir gaismas avota stara šķelšana, novadot to uz diviem spoguļiem (1.2. attēlā). Pārvietojot vienu no spoguļiem, kamēr otrs saglabājas fiksēts, ir iespējams bloķēt dažāda garuma gaismas viļņus, iegūstot plašu spektru no viena gaismas avota. Par gaismas avotiem izmanto dažādas lampas, atkarībā no nepieciešamā spektra diapazona. Mūsdienās izmanto volframa lampas, silīcija-karbīda lampas, Nernsta stieni un citus avotus.

No avota nākošie stari tiek pielāgoti interferometrā, pēc kura tie tiek novirzīti uz apskatāmo paraugu. Ierīces detektors reģistrē parauga radītās temperatūras izmaiņas mērīšanas kambarī un signāls tiek nodots datoram un dati apstrādāti [15,16].

1.4. Rentgendifraktometrija (XRD)

Informāciju par vielas kristālisko uzbūvi iespējams iegūt ar XRD metodi. Apstarojot kristālisku vielu ar rentgena stariem, notiek staru difrakcija un tie tiek izkliedēti. Zinot konkrētu vielu un struktūru specifiskos difrakcijas parametrus – staru izkliedējuma leņķus un intensitāti, iespējams salīdzināt un noteikt parauga sastāvu un funkcionālās grupas pēc iegūtajiem rezultātiem. Metodes darbības pamatā ir rentgenstaru lampa un detektors, kas uztver atstarotos viļņus (1.3. attēls) [17].



1.3.att. Rentgendifraktometra darbības princips [18].

Rentgena stari, ko izmanto difrakcijas eksperimentiem, ir garumā no 0,1 līdz 5 Å ar attiecīgo enerģiju no 125 keV līdz 2,5 keV. Ikdienā laboratorijā starojumu iegūst ar rentgenstaru lampu. Tās darbības principā ir anoda metāla, piemēram vara, bombardēšana ar elektroniem vakuuma kamerā. Izraisot elektronu pārejas anodā, rodas rentgena starojums, elektroniem atgriežoties miera stāvoklī. Tipiska šāda veida lampa sasniedz 3 kW enerģiju. Spēcīgāka starojuma iegūšanai izmanto rotējošus anodus lielākas enerģijas pievadīšanai anoda materiālam. Par anodu materiāliem izmanto metālus ar labām siltuma un elektrovadītspējas īpašībām un atbilstoši augstām kušanas temperatūrām. Biežāk izmantotie ir vara un molibdēna anodi, bet specifiskākiem mērījumiem mēdz izmantot dzelzs, sudraba, hroma, kobalta vai volframa anodus. Eksperimentos, kam nepieciešams ļoti augstas enerģijas rentgenstarojums izmanto arī sinhrotronu tehnoloģijas, taču šīs iekārtas sasniedz milzīgus izmērus līdzekļu patēriņu ziņā, tāpēc tās nav iespējams izmantot ikdienas mērījumiem [17].

Rentgenstaru detektorus iedala trijos veidos pēc to datu iegūšanas metodes: scintilācijas, lineārie un lauka detektori. Scintilācijas detektoros rentgena staru fotoni saduras ar luminofora

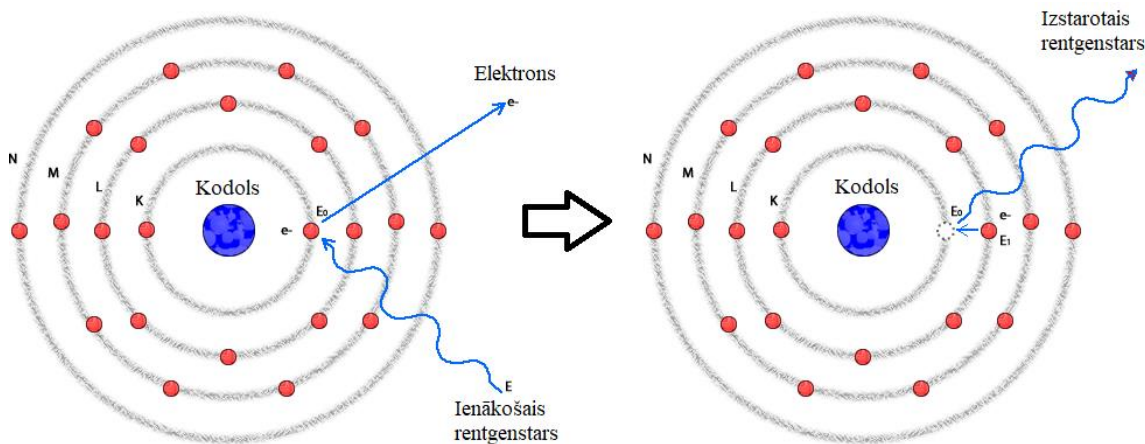
slāni, kā piemēram tallija piesātinātu nātrija jodīda kristālu. No kristāla izdalītā fotonu, ar enerģiju zilās redzamās gaismas reģionā, plūsma tiek pastiprināta ar fotokatodu palīdzību, līdz tā tiek konvertēta voltāžas plūsmā un attiecīgi nolasīta detektora anodā. Fotonu daudzums, kas tiek izdalīts no izmantotā kristāla ir proporcionāls enerģijai no rentgena staru oriģinālās enerģijas. Augstākas enerģijas mērījumos izmanto arī YAP (*yttrium aluminium perovskite*) vai LaCl_3 kā luminoforus.

Lineārie detektori izmanto inertu gāzi (tipiski argonu vai ksenonu) iekārtas kamerā, kam cauri izvīts metāla vads, pievienots anodam. Rentgena staram ejot cauri šai kamerai, inertā gāze tiek ierosināta un jonizēta. Radušies elektroni triecas uz metāla vadu, ierosinot tālāku gāzes jonizāciju. Elektronu plūsma vadā tiek konvertēta par lādiņa pulsu un tiek reģistrēts šī pulsa ceļošanas laiks uz abiem anoda galiem. Izmantojot iegūtos laikus, ir iespējams aprēķināt konkrētā rentgena stara pozīciju. Šāda metode ir diezgan lēna, ņemot vērā, ka reizē analizēt iespējams tikai vienu staru, tāpēc efektivitātei bieži izmanto vairākus paralēli kalibrētus gāzu kambarus vienā iekārtā, veicot mērījumus vairākiem stariem reizē.

Lauka detektori iegūst difrakcijas staru attēlu kādā parauga reģionā, kas tiek nolasīts un saglabāts datorā. Šī metode izmanto attēlu-plātnes tehnoloģiju, iegūstot divdimensionālu parauga difrakcijas attēlu ar labu kvalitāti un īsu mērījuma laiku, taču tai arī nepieciešams augstas enerģijas un kvalitātes starojums vērtīgu datu iegūšanai. Šī metode arī dod iespēju reizē aplūkot lielu parauga plaknes daļu īsā mērījumu laikā [17,19].

1.5. Rentgenfluorescences spektrometrija (XRF)

XRF spektrometrija ir parauga elementu kvantitatīvas un kvalitatīvas analīzes metode. Tās darbības pamatā ir parauga apstarošana ar augstas enerģijas Rentgena starojumu, ierosinot rengenfluorescences efektu parauga atomos un to nolasot detektorā. Šīs metodes priekšrocība ir ātra paraugu sagatavošana un nolasīšana, negraujot parauga struktūru [20].



1.4.att. XRF izraisītā rentgenstarojuma rašanās [21].

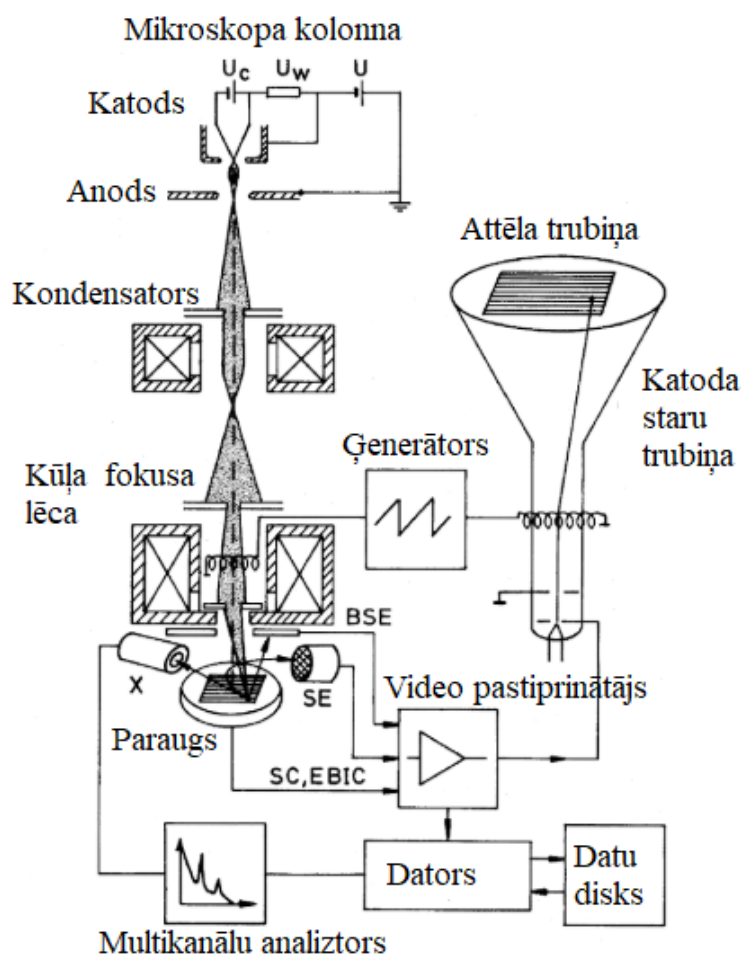
Apstarojot apskatāmo paraugu ar augstas enerģijas rentgenstarojumu, no atomiem tiek izsisti elektroni, radot tukšumus zemos elektronu enerģijas līmeņos. Šie tukšumi izraisa enerģijas līmeņu pārejas, augstāka līmeņa elektronam aizpildot tukšo vietu (1.4. attēls). Šajā procesā rodas atomam raksturīgs rentgenstarojums ar zemāku enerģiju kā oriģināli pievadītajam staram, kura spektru ir iespējams nolasīt un pēc intensitātes aprēķināt attiecīgos atomus, kas šos starus radījuši.

Izmantojot XRF ir iespējams īsā laikā iegūt parauga kvantitatīvo un kvalitatīvo elementu spektru, taču šī metode nespēj noteikt vieglākos elementus, kuru izstarotais starojums ir ar pārāk zemu enerģiju tā efektīvai nolasīšanai. Lai palielinātu nolasāmo datu diapazonu, XRF iekārtas iekšpusē, īpaši mērīšanas kamerā, tiek uzturēts vakuums, kas samazina traucēkļus stara nolasīšanai. Mērījumiem, kam nav nepieciešama tik augsta precizitāte, kam paraugs nesatur nosakāmus vieglos elementus vai vakuuma atmosfēra radītu paraugam bojājumus, vakuuma vietā iespējams izmantot hēlija atmosfēru parauga kamerā [20].

1.6. Skenējošā elektronmikroskopija (SEM)

SEM ir metode, ko izmanto paraugu apskatīšanai un struktūru analīzei ļoti augstos palielinājuma līmeņos. Atšķirībā no ierasta mikroskopa, SEM izmanto elektronu kūli, attēlu veidojot no parauga atomu atstarotajiem elektroniem. Izmantojot SEM ir iespējams paraugu apskatīt palielinājumos no 10 līdz pat 500'000 reizēm, iegūstot struktūru attēlus labā kvalitātē gan mazos palielinājumos, gan parauga dziļākajos apgabalos[22, 23].

SEM darbības pamatā ir elektronu kūlis, kas tiek radīts ar lauka emisijas katodu no voltāžas starpības starp katodu un anodu, robežās no 0,1 keV līdz 50 keV. Voltāžas starpības no 0,1 keV līdz 5 keV tiek sauktas par zemas enerģijas SEM. Iegūtais elektronu kūlis tiek samazināts divu vai trīs stadiju procesā ar kūļa fokusa lēcām (1.5. attēls) līdz aptuveni 1-10 nm diametra kūlim ar enerģiju robežās starp 10^{-9} un 10^{-12} A. Regulējot šīs kūļa enerģijas un fokusa vērtības tiek mainīts attēla iegūtais palielinājums. Ar iegūto kūli tiek apstarots pētāmais paraugs, izraisot mijiedarbības ar šiem elektroniem un radot vairākus nolasāmus signālus. Procesā rodas sekundārās elektronu plūsmas (attēlā – SE), parauga atomiem kūļa ietekmē izstarojot savus elektronus. Vislielākā sekundāro elektronu plūsmas daļa nāk no parauga virskārtas. Daļa no kūļa elektroniem tiek atstaroti ar elastīgu izkliedējumu, radot atpakaļizkliedētu elektronu plūsmu. Šī plūsma nāk no dziļākiem parauga apgabaliem. Kūļa enerģija ir spējīga parauga atomos ierosināt arī rentgenluminiscenci un katodluminiscenci izsitot elektronus no zemas enerģijas līmeņiem. Apkopojot visus šos signālus ar attiecīgiem detektoriem, tiek izveidots precīzs attēls ar parauga reljefu attiecīgajā palielinājumā [23].



1.5.att. SEM iekārtas darbības shēma [23].

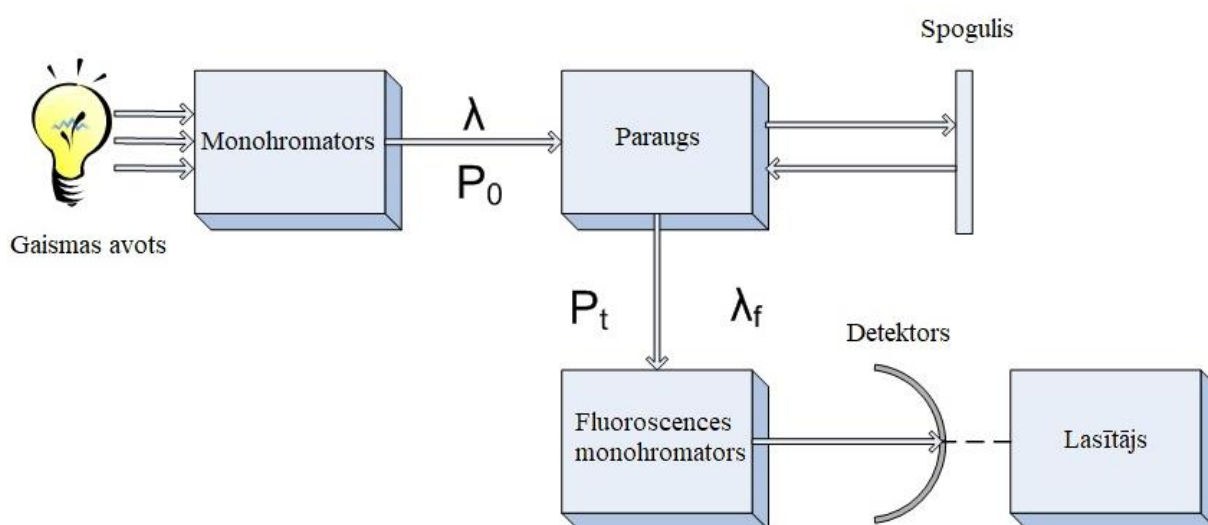
SEM mērījumi dod iespēju efektīvi apskatīt paraugu lielos palielinājumos, taču mērījumu, īpaši ilglaicīgu, gaitā ir iespējams nodarīt paraugam bojājumus. Elektronu kūlis pie lielākām enerģijas vērtībām augstos palielinājumos paraugu ‘apdedzina’, ja tas nesastāv no konduktīva materiāla. Precīziem nekonduktīvu paraugu mērījumiem tiek izmantots ar vakuuma iztvaikošanu uzklāts ļoti plāns konduktīva materiāla slānis, piemēram zelts, platīns vai hroms. Paraugiem arī jābūt attiecīgi nozemētiem, lai uz tiem mērījumu laikā nekrātos statiskā strāva [23, 24].

1.7. Fotoluminiscences (PL) spektroskopija

PL ir fotonu absorbcijas ierosināta redzamās gaismas emisija. Atomam absorbējot fotonu no to apstarojoša gaismas avota, elektrons tiek ierosināts augstākā enerģijas līmenī. Tam atgriežoties tā sākotnējā enerģijas līmenī, tiek izstarots elektromagnētiskais vilnis ar enerģiju redzamās gaismas reģionā – ar viļņa garumu 390 līdz aptuveni 700 nm. Katrai molekulai ir unikāls izstarotās PL intensitātes un frekvences spektrs, ļaujot noteikt parauga sastāvu [25].

Mērījumos izmanto divu veidu iekārtas – gaismas filtra un difrakcijas spraugas spektrofluorimetrus. Pirmā veida iekārtās parauga apstarošanai izmanto precīza garuma

gaismas viļņus, kas tiek iegūti ar gaismas filtra palīdzību atdalot nevēlamos gaismas viļņus. Otrs gaismas filtrs uzstādīts pie iekārtas detektora, izolējot izstaroto gaismu vēlamajā spektrā. Ar šo iekārtu iespējams iegūt ļoti precīzus mērījumus, ja ir apskatāma zināma viela ar tai zināmu efektīvu absorbētās gaismas garumu. Ņemot vērā, ka izmantotie gaismas filtri ir lēti un viegli maināmi dažādiem mērījumiem, filtra fluorimetros plaši izmanto ikdienas mērījumiem laboratorijās. Difrakcijas spraugas spektrofluorimetros nepieciešamo gaismas viļņa garumu iegūst ar monohromatoru, kas gaismas viļņus mehāniski sadala dažāda garuma viļņos un nepieciešamo nodod tālāk apstarošanai. Monohromatora izmantošana ir sarežģītāka un tā uzturēšanas izmaksas ir dārgākas regulāram darbam ar spektroskopu. Tipiski fluorescences gaismas filtrs vai monohromators ir novietots 90° leņķī pret paraugu, lai gaismas avota radītais gaismas stars nepiesārņotu parauga izstaroto gaismu mērījumiem (1.6. attēls).



1.6.att. Vienkāršs spektrofluorimetra uzbūves modelis [26].

Par gaismas avotiem spektrofluorimetrā var izmantot lielu klāstu ar ierīcēm – lāzerus, LED gaismas un lampas, piemēram, dzīvsudraba lampas. Lāzeri ir efektīvi PL metodēm, jo tie izstaro augstas enerģijas gaismu ar ļoti mazu viļņa garuma svārstību, tāpēc, izmantojot lāzera gaismu mērījumiem, nav nepieciešami gaismas filtri vai monohromatori [25, 27].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotās iekārtas

- Skenējošais elektronmikroskops FE-SEM Hitachi-4800 ar Bruker XFlash Quad 5040 123 eV sistēmu.
- Rentgenfluorescences spektrometrs Bruker S8-TIGER (Rh rentgena lampa, maksimālā jauda 4 kW, 0,2 mm Cu filtrs rentgenstara atdalīšanai).
- PerkinElmer FTIR spektrometrs Frontier.
- Optiskās šķiedras spektrometrs Ocean Optics HR2000+ ar Polyaron slāpekļa lāzeri LGI-21.
- Pulvera rentgendifraktometrs D8 AdvanceBruker (Cu-K_α starojums, 40 kV anodspriegums, 40 mA anodstrāva).
- Plazmas elektrolītiskās oksidācijas iekārta MicroArc-3.0 LLC Biotekhnika.

2.2. Paraugu raksturojums

Analizējamos Sr-HAp pārklājumu paraugus sintezēja Tomskas Tehniskajā Universitātē 2017. gada augustā. Pārklājumu iegūšanai izmantotos Sr-HAp sintezēja Latvijas Universitātē. 25% Sr-HAp sintēzei pagatavoja divus šķīdumus. Pirmajā šķīdumā 250 mL dejonizēta ūdens izšķīdināja 13,27 g Ca(NO₃)₂·4H₂O un 3,97 g b/ū Sr(NO₃)₂ un pievienoja 30 mL koncentrēta amonjaka šķīduma. Otrā šķīdumu pagatavoja 3,65 g (NH₄)₂HPO₄ izšķīdinot 125 mL dejonizēta ūdens. Abus šķīdumus apvienoja un maisīja 10 minūtes, filtrēja ar ūdens strūkļas vakuumsūkni un iegūtās nogulsnes uz filtra mazgāja ar atšķaidītu amonjaka ūdens šķīdumu (1 L dejonizēts H₂O un 10 mL konc. amonjaks) un 250 mL dejonizēta ūdens. Iegūtās nogulsnes papildus skaloja ar etanolu un ievietoja žāvēšanas skapī 100 °C temperatūrā 40 minūtes. 75% Sr-HAp iegūšanu veica analogi 25% iegūšanai, bet šķīdumu gatavošanai izmantoja šādas vielas – pirmajā šķīdumā 4,43 g Ca(NO₃)₂·4H₂O un 11,90 g b/ū Sr(NO₃)₂, otrajā šķīdumā 3,65 g (NH₄)₂HPO₄ un 0,10 g (NH₄)₂CO₃ [28].

Pār pārklājumu pamatni izmantoja komerciāli tīra titāna (99,58 Ti, 0,12 O, 0,18 Fe, 0,07 C, 0,01 H w%) plāksnītes ar vidējo platumu un garumu 1 cm, bet biezumu 1 mm. Lai sagatavotu plāksnītes sintēzei, to stūrus noslīpēja līdz apaļiem un abas plāksnītes virsmas nopulēja ar smilšpapīru, pēc tam tās tika notīrīja ar spirtu un mazgāja ultraskaņas vannā destilētā ūdenī 20 minūtes, pēc kā tās žāvēja. Pirms sintēzes plāksnītes nosvēra uz analītiskajiem svāriem un izmērīja to biezumu ar bīdmēru. Pārklāšanai izmantoja plazmas elektrolītiskās oksidācijas metodi divās sērijās pa desmit paraugiem. Metodes parametru izpētei abās sērijās mainīja pulsa

frekvenci, pulsa garumu, voltāžu un sintēzes laiku. Dati par sintēzes parametriem apkopoti 2.1.tabulā. Elektrolīta sagatavošanai izmantoja 30 g $\text{NaHPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pievienoja 5 g NaOH, 1,6 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un 40 g Sr-HAp pulveri. Pirmajā paraugu sērijā izmantoja 75% aizvietotu Sr-HAp, bet otrajā sērijā 25% aizvietotu Sr-HAp. Sintēzi katram paraugam veica pēc 2.1. tabulā norādītajiem parametriem.

2.1. tabula

Pārklājumu uznešanai ar PEO izmantotie parametri

Parauga numurs	ν , Hz	T , μs	U , V	t , min
1./11.	50	100	350	3
2./12.	50	100	400	10
3./13.	50	100	450	10
4./14.	50	100	450	10
5./15.	50	300	450	10
6./16.	50	500	450	10
7./17.	50	100	450	10
8./18.	100	100	450	10
9./19.	200	100	450	10
10./20.	50	100	500	10

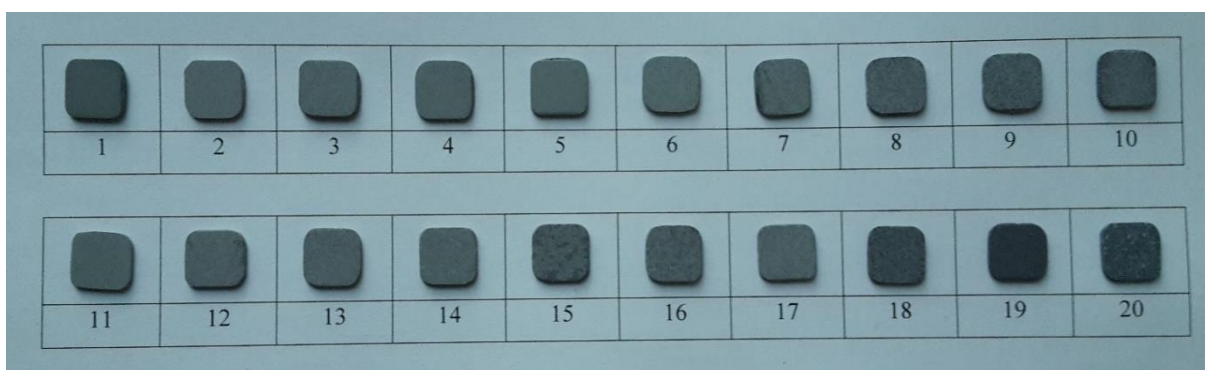
Iegūtos paraugus nosvēra uz analītiskajiem svariem un ar bīdmēru izmērīja to biezumu. No pirms un pēc sintēzes nomērītajiem datiem aprēķināja pārklājuma masu un biezumu. Ar profilometru novērtēja katra parauga vidējo virsmas raupjumu. Izmērītie dati par pārklājumu parametriem apkopoti 2.2. tabulā. Attēlā 2.1. apskatāms pārklājumu plāksnīšu vizuālais izskats un sintezētā pārklājuma tonis – no gaiši līdz tumši pelēkam.

2.2. tabula

Iegūto Sr-HAp pārklājumu masa, biezums un raupjums

Parauga numurs	Δm , mg	$\frac{1}{2} \Delta d$, μm	R_a , μm
75% aizvietotie Sr-HAp			
1.	2,7	7,5	0,89
2.	7,4	26,5	2,5
3.	10,2	30,0	2,7
4.	10,4	32,5	2,9
5.	9,8	29,0	2,6
6.	10,9	37,5	3,1

Parauga numurs	Δm , mg	$\frac{1}{2} \Delta d$, μm	Ra, μm
75% aizvietotie Sr-HAp			
7.	10,8	32,0	3,0
8.	12,5	36,5	3,2
9.	14,0	44,0	4,6
10.	13,2	36,5	4,2
25% aizvietotie Sr-HAp			
11.	4,1	16,5	2,0
12.	8,5	27,5	3,1
13.	11,3	36,5	4,9
14.	10,9	34,0	5,0
15.	11,7	43,5	4,8
16.	12,5	56,5	6,7
17.	10,9	33,5	4,7
18.	9,5	30,0	2,9
19.	12,8	38,5	3,3
20.	17,6	69,5	7,9



2.1.att. Darbā raksturotie Sr-HAp pārklājumu paraugi.

2.3. Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana ar XRF

Sr-HAp pārklājumu ķīmisko sastāvu analizēja ar XRF spektrometriju. Mērījumiem izmantoja paraugu turētāju ar 8 mm diametru. Spektus uzņēma He atmosfērā ar atmosfēras spiedienu. Noteikšanai izmantoja *Full Analysis* metodi oksīdu izpētes režīmā. Paraugu mērījumi tika veikti 3 reizes, mainot apstaroto plāksnītes pusi. Iegūtie rezultāti apstrādāti ar atbilstošo datorprogrammu Eval 2. un apkopoti 2.3. tabulā.

Parausos esošo oksīdu masas daļas (%)

Parausgs	Oksīds				
	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	SrO
1.	77,83	15,18	3,78	2,24	0,56
2.	61,67	21,08	9,61	4,77	2,37
3.	56,17	22,78	11,80	4,94	3,57
4.	56,20	22,96	12,15	4,46	3,51
5.	57,55	22,64	11,86	4,08	3,43
6.	53,62	24,61	11,82	5,42	3,93
7.	53,88	24,20	11,89	5,78	3,66
8.	54,20	24,31	12,64	5,91	4,20
9.	49,83	25,44	12,88	6,30	4,90
10.	52,00	25,51	13,01	4,53	4,32
11.	66,34	19,89	8,55	4,19	0,42
12.	50,01	26,10	16,95	4,52	1,25
13.	45,44	27,64	19,56	5,03	1,71
14.	46,09	26,48	19,56	4,76	1,68
15.	45,15	27,25	19,85	5,39	1,83
16.	42,42	29,03	20,35	5,53	2,01
17.	46,48	27,46	19,31	4,49	1,71
18.	49,49	26,20	17,95	3,91	1,45
19.	44,57	26,55	20,96	4,95	2,27
20.	37,18	28,89	23,62	6,49	3,17

2.4. Paraugu kvalitātes novērtējums ar XRD

Pārklājumu kvalitātes un kristāliskuma novērtēšanai tika uzņemtas rentgendifraktogrammas. Ņemot vērā nepieciešamību apskatīt pārklājumu tā oriģinālajā formā, mērījumus veica visu plāksnīti ievietojot atbilstoša biezuma kivetē, lai tās virspuse sakristu ar kivetes maliņām. Rentgendifraktogrammas uzņēma 2 θ leņķa intervālā 10 – 50° ar soļa intervālu 0,2°. Iegūtos datus apstrādāja ar datorprogrammu Diffrac. Eva. V2.0.

2.5. Paraugu mikrostruktūru novērtējums ar SEM

Pārklājumu struktūru novērtējumam izmantoja SEM iekārtu. Paraugus grupās pa četriem ievietoja paraugu turētājā un atbilstoši nostiprināja ar pieskrūvējamo metāla plāksnīti vai abpusējo līmlenti, ņemot vērā paraugu atšķirīgos biezumus. Paraugu turētāju ievietoja SEM vakuuma kamerā un to noslēdza. Izmantojot iekārtas kalibrēšanas iespējas, pēc kārtas katram no četriem paraugiem atrada atbilstošu vietu attēla uzņemšanai, neregulēja parametrus fokusa iegūšanai un uzņēma attēlus 500, 1000 un 2000 reižu lielos palielinājumos.

2.6. FTIR analīze

Lai novērtētu paraugu infrasarkanā spektra datus, veica pārklājumu analīzi ar FTIR spektrometri ATR režīmā. Plāksnītēm uzņēma spektrus ar PerkinElmer Frontier spektrometru diapazonā $4500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} . Mērījumus tādos pašos parametros atkārtoja no Sr-HAp paraugiem ar skalpeli nokasot nelielu daudzumu pārklājuma un, ar iekārtas presi piespiežot to pie detektora, uzņemot spektru.

2.7. PL spektroskopijas mērījumi

Paraugu fotoluminescences spektrus uzņēma Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūtā ar optiskās šķiedras spektrometru. Pārklājumu plāksnītes ievietoja paraugu turētājā un aptumšotā telpā apstaroja ar slāpekļa lāzeri ar viļņa garumu 337 nm un jaudu 2,88 mW. No mērījumu datiem izolēja signālus 180 – 350 nm robežās, kuras aizpilda lāzera radītais signāls. Ar datora palīdzību apstrādāja datus 360 – 800 nm viļņu garumā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1 Sākotnējo mērījumu analīze

Izmantojot sākotnēji mērītos datus ar paraugu masas un biezuma starpībām un virsmas raupjuma mērījumiem, iespējams veikt pirmo salīdzināšanu PEO sintēzes parametriem. Attiecīgi PEO sintēzes standarta apstākļiem (50 Hz, 100 μ s un 450 V), iespējams salīdzināt trīs paralēlos paraugus ar vienādiem sintēzes parametriem - 3., 4., 7. un arī 13., 14., 17., ar kuriem var novērtēt sintēzes atkārtojamību. Strāvas frekvences ietekmes novērtēšanai iespējams salīdzināt paraugus 7., 8., 9. un 17., 18., 19., kur pārējie parametri – izlādes laiks, voltāža un sintēzes laiks šiem paraugiem ir konstanti. Līdzīgi izlādes laika ietekmes salīdzināšanai var apskatīt 3. – 7. un 13. – 17. paraugus, bet strāvas stipruma salīdzināšanai 2., 3., 4., 10. un 12., 13., 14., 20. paraugus.

3.1. tabula

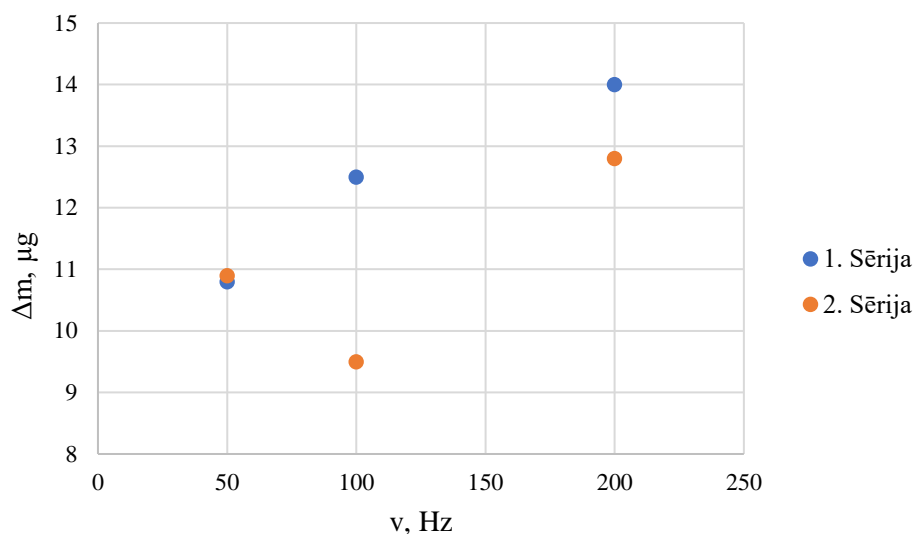
Paralēlo paraugu parametru salīdzinājums

	m, μ g	1/2 d, μ m	Ra, μ m
	3., 4., 7. paraugi		
Vidējā vērtība	10,47	31,50	2,87
Standartnovirze	0,31	1,32	0,15
	13., 14., 17. paraugi		
Vidējā vērtība	11,03	34,67	4,87
Standartnovirze	0,23	1,61	0,15

Salīdzinot 3., 4. un 7. paraugus 1. sērijā un 13., 14., un 17. paraugus 2. sērijā, kuriem sintēzes apstākļi bija vienādi, var novērot līdzvērtīgus pārklājumu parametrus. Gan masa, gan biezums, gan raupjums abos gadījumos trijām plāksnītēm ir līdzīgs un to novirzes ir zemas. Kopumā rezultāti liecina par atkārtojamību PEO sintēzes izmantošanā. Lielāka līdzība rezultātos ar mazāku standartnovirzi novērojama 2. sērijas paraugos. Iespējams, lielākā stroncija koncentrācija 1. sērijā savienojumā ievieš lielākas variācijas Sr-HAp pārklājuma sastāvā, kas izveidojas sintēzes laikā. 2. sērijas paraugiem ir augstākas pārklājuma masas, biezumi un virsmas raupjumi, kas var liecināt, ka ar kalciju bagātāks Sr-HAp spēj ātrāk nogulsnēties, veidojot lielākas un arī nesakārtotākas struktūras.

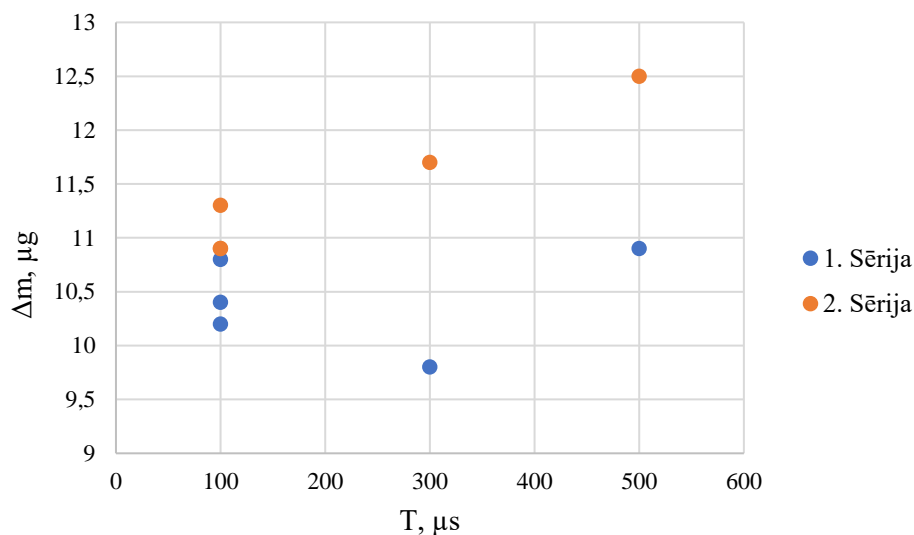
Lai novērtētu pārklājumu parametru atkarību no sintēzes apstākļiem, tika izveidoti atbilstoši grafiki ar paraugiem, kuriem variācija ir tikai vienā no parametriem – strāvas stipruma, izlādes laika vai frekvences. Attēlos 3.1. un 3.2. parādītas divas no šīm sakarībām,

bet kopumā pēc datu izvērtēšanas visos gadījumos pierādās sakarība – palielinot jebkuru no trijām vērtībām, uzņestā pārklājuma daudzums palielinās.



3.1.att. Pārklājuma masas atkarība no strāvas frekvences

Apskatot iepriekš minētos paraugus frekvences izmaiņu ietekmei uz pārklājuma masu, 1. sērijā var novērot skaidru sakarību starp šiem lielumiem – palielinot frekvenci arī palielinās uzklātā pārklājuma masa. Līdzīga sakarība parādās 2. sērijas datos, taču 18. parauga rezultāts ar to nesakrīt. Iespējams, ka 18. paraugam kādu citu apstākļu dēļ pārklājuma masa sintezējusies mazāka, jo šis rezultāts ir neraksturīgs salīdzinājumā ar pārējo plāksnišu parametriem.



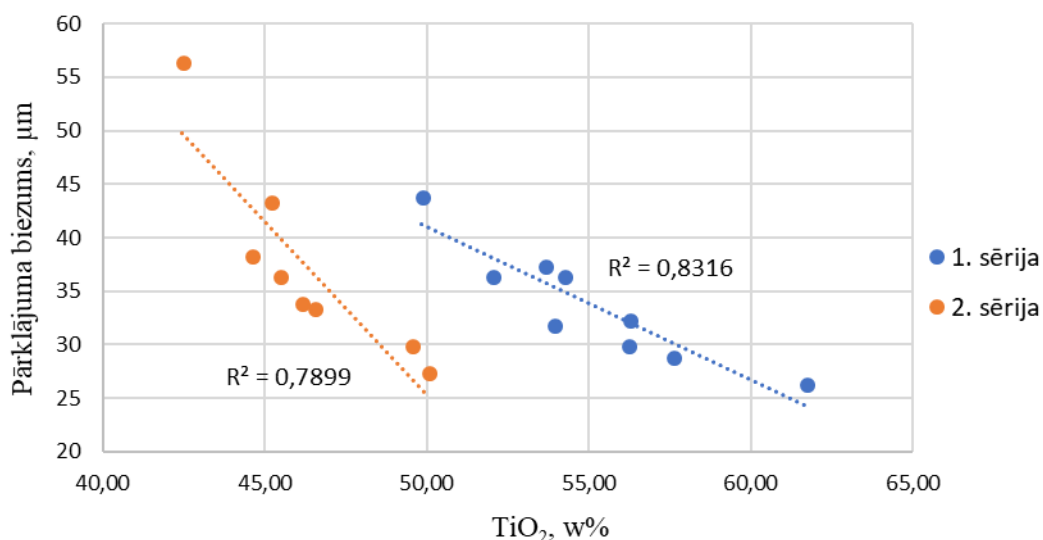
3.2.att. Pārklājuma masas atkarība no izlādes laika

Salīdzinot izlādes laika ietekmi uz parauga masu, 2. sērijas datos parādās ļoti skaidra sakarība – 4 no 5 punktiem atrodas uz taisnes, kas liecina par tiešu sakarību starp izlādes laika palielināšanu un masas pieaugumu pārklājumam. 1. sērijas rezultāti gan nav tik izteikti un 5. paraugs nesakrīt ar šo sakarību.

3.2 Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana ar XRF

Sr-HAp pārklājumu ķīmiskā sastāva noteikšanai tika izmantota XRF metode oksīdu noteikšanas režīmā. Analīzē iegūtie dati no trīs mērījumiem katram paraugam tika normalizēti un aprēķināti kā vidējā vērtība katram noteiktajam oksīdam.

Nemot vērā pārklājumu relatīvi plāno slāni, rezultātos ļoti spēcīgu signālu rada titāna plāksnītes, kurām pārklājumi tika uznesti. Pieaugot pārklājuma biezumam, TiO_2 radītais signāls samazinās, taču neviens no paraugiem nebija ar pietiekamu biezumu, lai spētu noslāpēt plāksnītes radīto signālu. Šī attiecība attēlota 3.3. attēlā.



3.3.att. Pārklājuma biezuma saistība ar noteikto TiO_2 daudzumu

Lai kvantitatīvi novērtētu Sr-HAp pārklājumu kvalitāti, nepieciešams aprēķināt molāro attiecību starp kalcija un stroncija summu un fosforu, salīdzinot ar stehiometriska HAp Ca:P attiecību – 1,667. Aprēķinos jāņem vērā, ka pirmajā pārklājumu sērijā tika izmantots 75% aizvietots Sr-HAp elektrolīta šķīduma veidošanai, bet otrajā sērijā 25% aizvietots. Aprēķiniem izmanto vienādojumu (3.1) un iegūtos rezultātus apkopo 3.2. tabulā.

$$n_{EL} = \frac{\frac{1}{i} \cdot w\% \cdot M_{Sr(x\%)-HAp}}{M_{EL} \cdot 100}, \text{ kur} \quad (3.1)$$

i – elementa indekss tā oksīda formulā;

$w\%$ - elementa masas daļa attiecīgi tā oksīda masas daļai Sr-Hap, %;

$M_{Sr(x\%)-HAp}$ – atbilstošā aizvietotā Sr-HAp molmasa, g/mol;

M_{EL} – nosakāmā elementa molmasa, g/mol.

Teorētiskās un noteiktās (Ca+Sr)/P molārās attiecības

Paraugs	nCa, teor.	nSr, teor.	nP, teor.	(Ca+Sr)/P, teor.	n _p , eksp.	n _{Ca}	n _{Sr}	(Ca+Sr)/P
1.	2,5	7,5	6	1,667	6,7	4,2	0,34	0,681
2.	2,5	7,5	6	1,667	5,3	6,2	0,82	1,308
3.	2,5	7,5	6	1,667	5,1	6,6	1,1	1,526
4.	2,5	7,5	6	1,667	5,1	6,8	1,1	1,549
5.	2,5	7,5	6	1,667	5,2	6,9	1,1	1,534
6.	2,5	7,5	6	1,667	5,2	6,3	1,1	1,435
7.	2,5	7,5	6	1,667	5,1	6,3	1,1	1,451
8.	2,5	7,5	6	1,667	5,0	6,5	1,2	1,553
9.	2,5	7,5	6	1,667	4,9	6,3	1,3	1,546
10.	2,5	7,5	6	1,667	5,2	6,7	1,2	1,523
11.	7,5	2,5	6	1,667	4,8	5,2	0,14	1,117
12.	7,5	2,5	6	1,667	4,2	7,0	0,28	1,710
13.	7,5	2,5	6	1,667	4,1	7,3	0,34	1,876
14.	7,5	2,5	6	1,667	4,0	7,5	0,35	1,957
15.	7,5	2,5	6	1,667	4,0	7,3	0,37	1,936
16.	7,5	2,5	6	1,667	4,0	7,2	0,38	1,869
17.	7,5	2,5	6	1,667	4,1	7,3	0,35	1,865
18.	7,5	2,5	6	1,667	4,2	7,3	0,32	1,810
19.	7,5	2,5	6	1,667	3,8	7,7	0,45	2,116
20.	7,5	2,5	6	1,667	3,7	7,6	0,55	2,220

Apskatot aprēķinātos datus par kalcija un stroncija attiecību pret fosforu izveidotajos pārklājumos, var novērtēt katra pārklājuma atbilstību tīra HAp attiecībai 1,667. Pēc stroncija molārās attiecības aprēķiniem uzreiz var manīt, ka pārklājums nav ne tuvu teorētiskajam 75% aizvietošanas daudzumam 1. sērijas paraugos. Reālais aizvietoto Ca jonu daudzums ar Sr joniem ir ap 15%, atkarībā no sintēzes apstākļiem – palielinot parametrus, paaugstinās Sr aizvietošanas pakāpe. Kopumā attiecība starp Ca/Sr un P pirmās sērijas paraugiem ir nedaudz zemāka kādai būtu nepieciešama ideāla pārklājuma iegūšanai.

2. sērijas paraugu aizvietoējums arī neatbilst teorētiskajiem 25% un ir daudz mazāks, ap 5%. Abos gadījumos reālais stroncija aizvietoējums ir piecas reizes zemāks kā teorētiskais. Lielākā daļa otrās sērijas paraugu sasniedz pārāk augstu Ca/Sr un P attiecību, taču 12. paraugs ir atbilstoši tuvu nepieciešamajai vērtībai un būtu vērts tālāk izskatīt šo parametru sintezēto pārklājumu atbilstību teorētiskajai molārajai attiecībai.

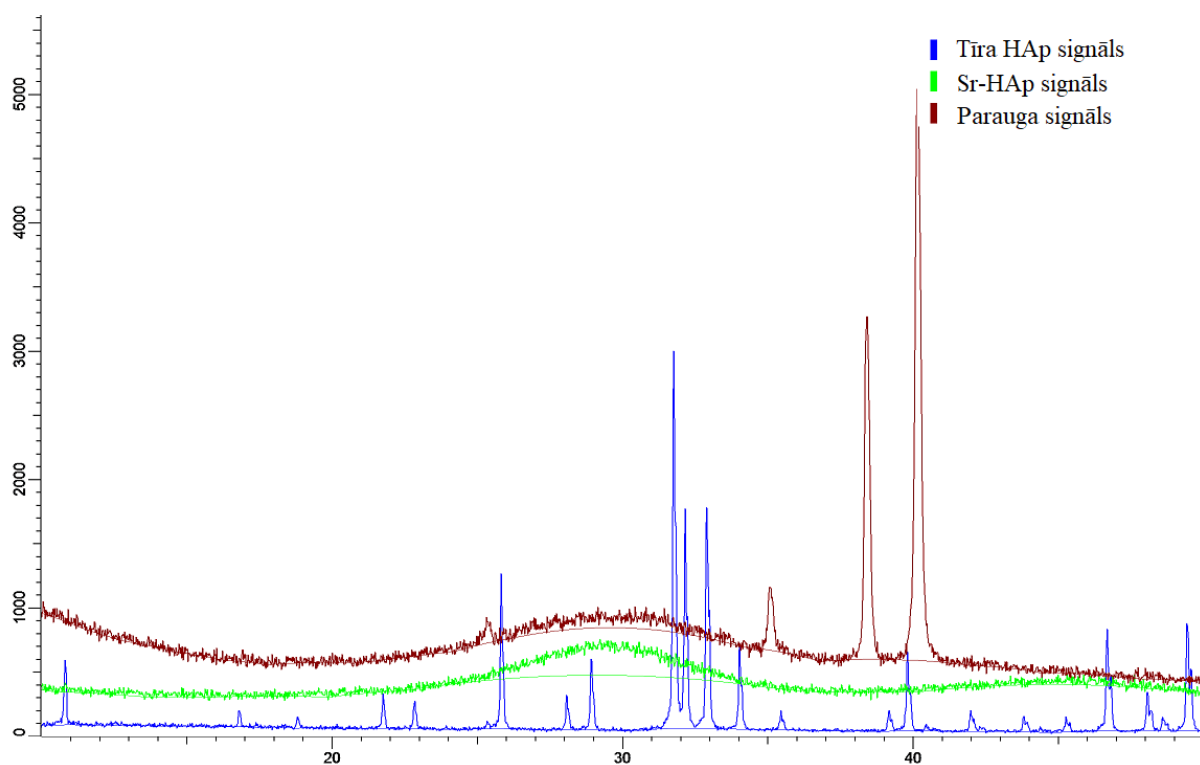
Jāpiemin arī, ka XRF datus uzrādās, ka paraugi satur arī nātriju, kas struktūrā būs nokļuvis no sintēzē izmantotajiem reaģentiem. Šāda parādība nav vēlama, jo izmantošanai medicīnā nepieciešami pēc iespējas tīri HAp pārklājumi, tāpēc nepieciešams pilnveidot PEO apstākļus, lai nenotiktu nātrija iekļaušana Sr-HAp struktūrā.

3.3 Paraugu kvalitātes novērtējums ar XRD

Analizējot uzņemtās Sr-HAp pārklājumu rentgendifraktogrammas var secināt, ka pārklājumiem ir ļoti minimālas kristāliskās īpašības un tie ir lielākoties amorfi. Iegūtie signāli paraugos neatbilst ne tīra hidroksilapatīta signālam, ne datubāzē pieejamajam Sr-HAp signālam. Plānākās plāksnītes uzrāda signālu atbilstoši titāna datiem, bet biežākās plāksnītes dati sastāv praktiski tikai no trokšņainiem signāliem (3.4. un 3.5. attēli).

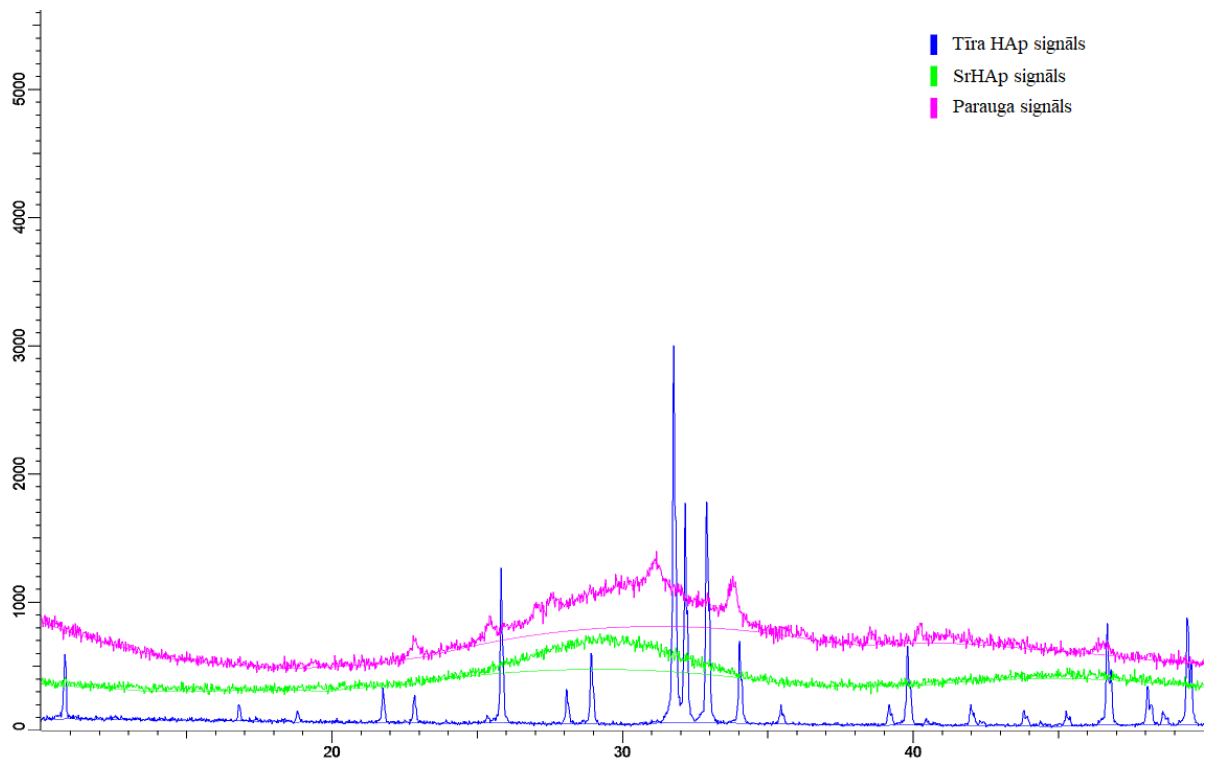
Lai veiktu pētījumus par pārklājumu fāzēm, būtu iespējams izmantot transmisijas elektronmikroskopu, taču darba izstrādes laikā nebija iespējas veikt darbu ar šādu iekārtu Latvijā.

Informācijas iegūšanai par pārklājumu fāzēm, varētu veikt paraugu tālāku apstrādi, lai iegūtu kristāliskas struktūras, ko attiecīgi varēs analizēt ar XRD. Viena no šādām metodēm būtu hidrotermālā apstrāde, bagātinot HAp ar hidroksīda joniem un veidojot kristāliskas struktūras.



3.4.att. 1. parauga XRD mērījums.

Novērtējot pirmo (un arī plānāko no visiem) paraugu, var secināt, ka izteiktu signālu rentgendifraktogrammā rada tikai titāna plāksnīte un paša pārklājuma signāls ir neskaidrs. Attēlā iekļauts salīdzinājums ar tīru HAp un Sr-HAp, kuri nesakrīt ar parauga radīto signālu.

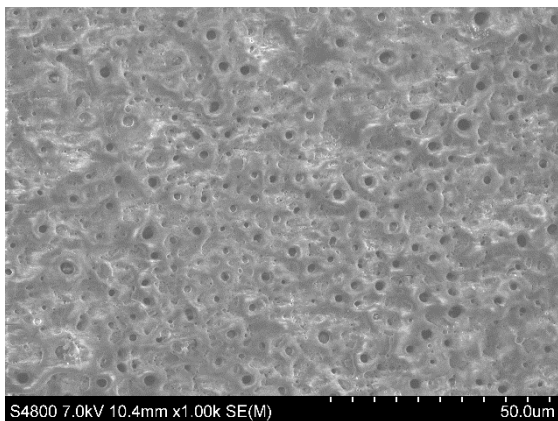


3.5.att. 20. parauga XRD mērijums.

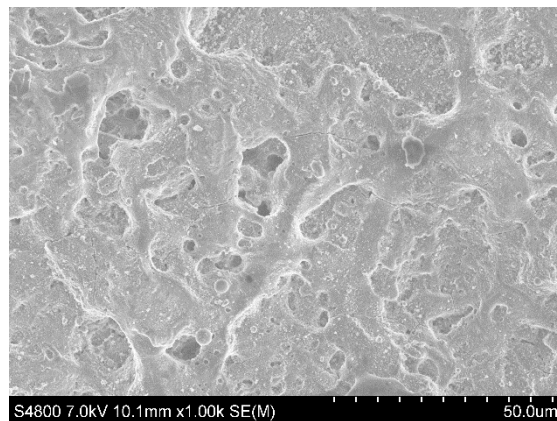
Pretēji varam aplūkot pašu biežāko no pārklājumiem – 20. paraugu. Šeit vairs nav redzams signāls no plāksnītes titāna, taču arī šeit pārklājumam nav izteiktu signālu un ir pavisam nelieli izvirzījumi aptuveni HAp signāla reģionā, taču tie nav pietiekami, lai varētu veikt secinājumus par pārklājuma fāžu sastāvu.

3.4 Paraugu mikrostruktūru novērtējums ar SEM

Izmantojot SEM bija iespējams apskatīt uzklāto Sr-HAp izveidotās struktūras un vienmērīgumu. Paraugi tika apskatīti 500, 1000 un 2000 reižu lielos palielinājumos. Pirmajā pielikumā iespējams apskatīt visus uzņemtos attēlus pie 1000 reižu palielinājuma. Salīdzinot pārklājumus savā starpā, redzamas vairākas atšķirības starp tiem – poru izmērs, homogenitāte, radušās struktūras.

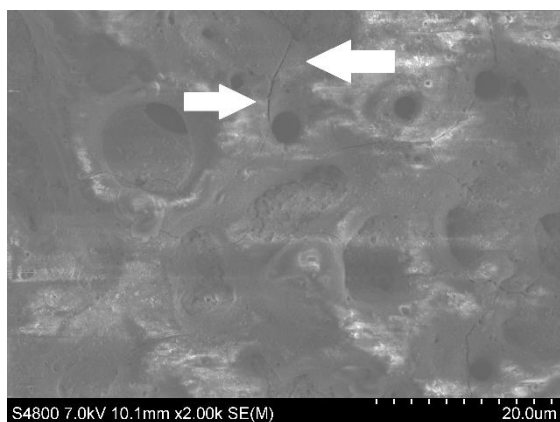


3.6.att. 1. paraugs 1000x palielinājumā.

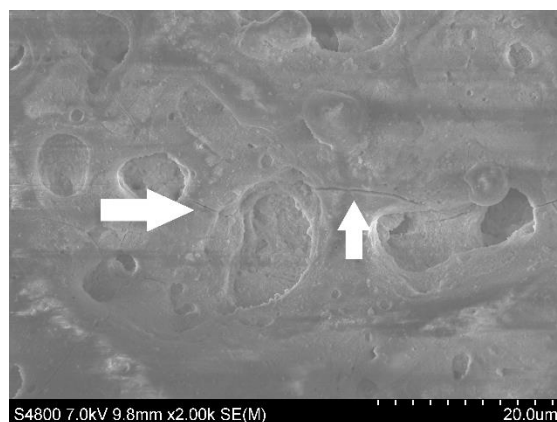


3.7.att. 16. paraugs 1000x palielinājumā.

Veicot paraugu izpēti ar SEM bija skaidri novērojamas izmaiņas to struktūrā. Abās sērijās, bet jo īpaši 1. un 2. paraugos novērojamas sīkas poras, kas pieaugot parauga numuram kļuva lielākas un veidoja vairāk ‘krāteriem’ līdzīgas struktūras. Atšķirību starp poru izmēriem var novērot attēlos 3.6 un 3.7.

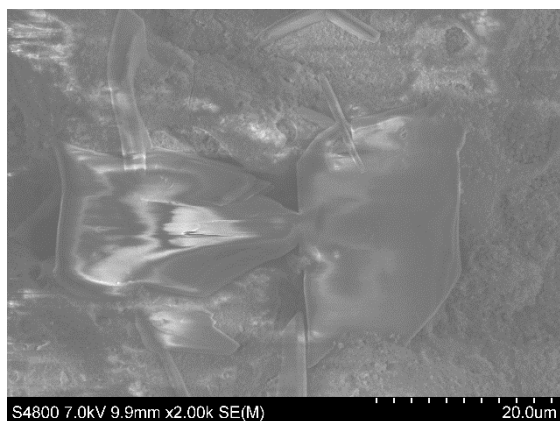


3.8.att. 6. paraugs 2000x palielinājumā.

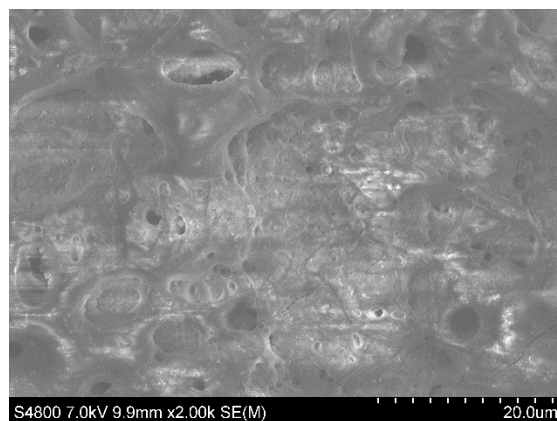


3.9.att. 20. paraugs 2000x palielinājumā.

Paraugos ar lielākām pārklājuma biezuma vērtībām novērojamas nelielas plaisas, kas varētu būt radušās nevienmērīgas ‘tecēšanas’ rezultātā PEO sintēzes procesā. Šīs plaisas vairāk novērojamas paraugiem ar dziļākām struktūrām un krāteriem.



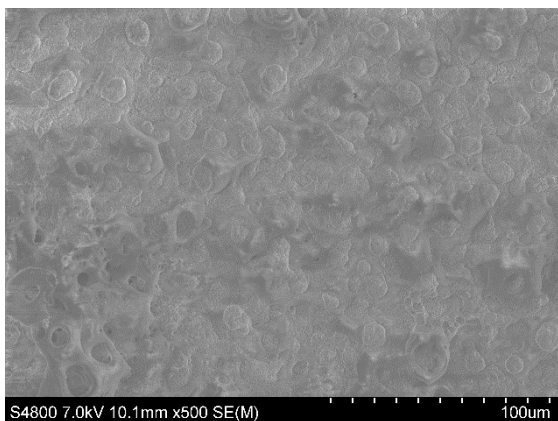
3.10.att. 13. paraugs 2000x palielinājumā.



3.11.att. 14. paraugs 2000x palielinājumā.

Otrās sērijas pārklājumiem (lielākoties 13-15 paraugiem) ir novērojamas neparastas plēkšņu veida struktūras. Vietām atrodamas gandrīz kristāliska izskata veidojumi ar gludām virsmām. Pieaugot strāvas vērtībām augstākajos paraugos šīs struktūras atkal izzuda.

No visiem pārklājumiem izcēlās 10. paraugs ar struktūru, kas atšķirās no visiem citiem paraugiem. Uz tās praktiski nav novērojamas poras, kā arī pārklājuma virsma ir raupja un nevienmērīga. Vizuāli novērtējot plāksnīti, tā liekas ‘apdegusi’ un, ļoti iespējams, šādas pārmaiņas izraisījusi 500 V lielā strāva, kas ir krietni lielāka par standarta sintēzes strāvu. Plāksnītes virsmu iespējams apskatīt 3.12. un 3.13. attēlos.



3.12.att. 10. paraugs 500x palielinājumā.



3.13.att. 10. paraugs 2000x palielinājumā.

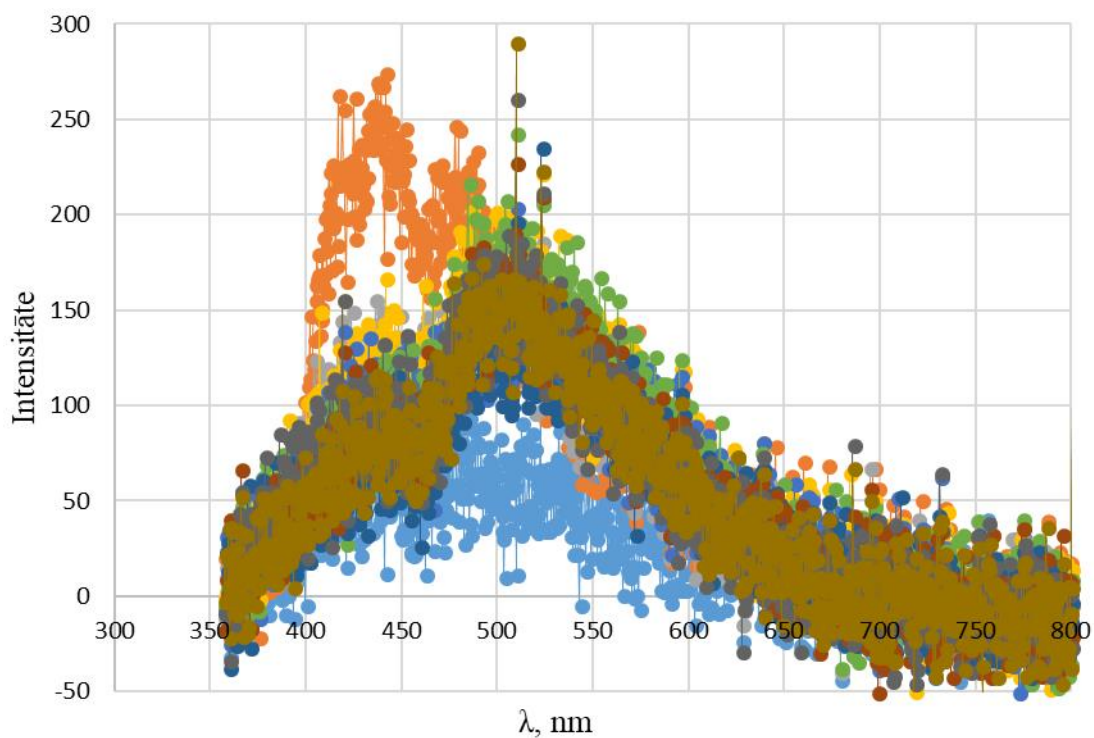
3.5 FTIR analīze

Infrasarkano spektru iegūšanai sākotnēji ATR režīmā mērījumus veica neapstrādātām paraugu plāksnītēm, taču izmantojamus datus iegūt neizdevās un iekārta reģistrēja tikai trokšņainu signālu pavisam mazā diapazonā – $500-400\text{ cm}^{-1}$. Mēģinot novērst mērījumu traucēkļus no titāna plāksnītēm, uz kā paraugi uznesti, tika izmēģināta arī iespēja nelielu daudzumu no pārklājuma (20. paraugs ar biezāko slāni) nokasīt, izmantojot tikai Sr-HAP pārklājumu mērījumu veikšanai. Diemžēl, iegūtie rezultāti sakrita ar sākotnējiem un nebija izmantojami.

Lai veiktu efektīvu FTIR izpēti paraugiem, visticamāk, būtu nepieciešams veikt analīzi kā pulveru metodēs, pārklājumu saberžot smalkā pulverī un iepresējot KBr tabletē spektru uzņemšanai. Šajā gadījumā gan paraugu īpašības rada vairākus traucēkļus – nokasot pārklājumu no plāksnītes, paraugs tiek sabojāts turpmākiem mērījumiem. Paši paraugi, īpaši zemākie pēc kārtas, ir ļoti plāni, tāpēc nav vienkārši iegūt atbilstošu pārklājuma daudzumu mērījumam un arī jāņem vērā, ka līdzīgs nāks arī ‘piesārņojums’ no plāksnītes titāna.

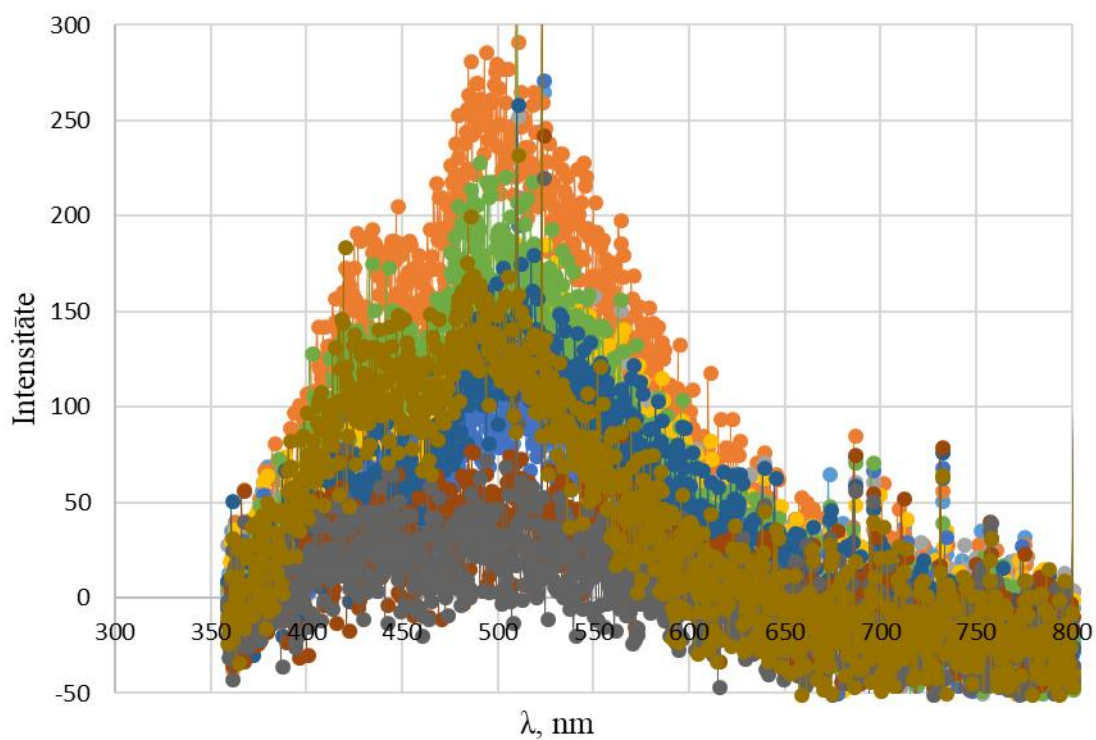
3.6 PL spektroskopijas mērījumi

Paraugu luminiscences īpašības tika mērītas sadarbībā ar LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtu. Grafiski novērtējot datus ar luminiscences intensitāti, iespējams noteikt, kuriem paraugiem ir augstākās luminiscences īpašības. Izmantošanai medicīnās vajadzībām vispiemērotākie būtu pārklājumi ar augstu luminiscenci, atvieglojot organisma novērošanu pēc šo materiālu izmantošanas [29]. Iegūtie spektri apkopoti divās sērijās un apskatāmi 3.14. un 3.15. attēlos.



3.14.att. 1. sērijas PL spektru apkopojums.

Vispēcīgākie luminescences signāli pirmās sērijas paraugiem novērojami 500 nm gaismas viļņu garumā, taču 2. paraugs (oranžās krāsas punkti attēlā) lielāko intensitāti izrāda 440 nm viļņu garumā. Visaugstākā intensitāte sērijā arī ir 2. paraugam, bet viszemākā – 1. (gaiši zilās krāsas punkti attēlā) paraugam. 8.-10. paraugu intensitātes lielākoties sakrīt savā starpā.



3.15.att. 2. sērijas PL spektru apkopojums.

2. sērijas rezultāti nav tik sakrītoši un novērojama lielāka amplitūda intensitātēs. Joprojām 12. paraugs ir ar visaugstāko intensitāti, bet zemākās intensitātes novērojamas 18. un 19. paraugiem. Paraugu kopējās luminiscences aptuvenai novērtēšanai var aplūkot vidējās intensitātes vērtības aktīvajā reģionā 300-600 nm. Šīs vērtības apskatāmas 3.3 tabulā.

3.3 tabula

Vidējās intensitātes vērtības 300-600 nm viļņa garuma reģionā

Paraugs	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Intensitāte	36	106	82	91	80	87	68	78	78	72
Paraugs	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Intensitāte	65	124	68	78	47	88	59	19	11	62

Abos sēriju grafikos novērojamas arī divas, kaut ne asi izteiktas, virsotnes. Visticamāk, tajās novērojamas stroncija un kalcija savienojumu smailes HAp luminiscencē.

SECINĀJUMI

1. XRD nav piemērota metode Sr-HAp fāžu novērtēšanai pārklājumu amorfuma dēļ un nepieciešama citas metodes izvēle, piemēram, transmisijas elektronmikroskopija.
2. XRF ir piemērota metode Sr-HAp pārklājumu elementu kvantitatīvai noteikšanai. Izmantojot metodi tika noteikts, ka stroncija aizvietotais jonu daudzums neatbilst teorētiskajam un ir aptuveni tikai 20% no tā abās paraugu sērijās.
3. Visi aktuālie mainītie parametri – strāvas stiprums, frekvence un izlādes laiks ietekmē sintezētā pārklājuma īpašības. Universāli palielinot jebkuru no šiem parametriem pieaug pārklājuma masa, biezums un raupjums.
4. Sr-HAp luminiscences īpašības izpaužas 400-600 nm reģionā un ir intensīvākas paraugiem, kas apstrādāti ar zemākiem strāvas parametriem.
5. Nepieciešams pilnveidot PEO sintēzes metodi, lai novērstu nātrija jonu nokļūšanu HAp struktūrā un palielinātu Sr aizvietošanos tuvāk teorētiskajām vērtībām.
6. Vispiemērotākais paraugs izmantošanai implantu pētniecībā būtu 12. paraugs sintezēts pie 50 Hz frekvences, 100 μ s izlādes intervāla un 400 V, jo šeit izveidots pārklājums ar visaugstākajām luminiscences īpašībām un vistuvāko kalcija un stroncija attiecību pret fosforu dabīga HAp vērtībai.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Volkova M. Ar mangānu aizvietotu hidroksilapatītu sintēze un to raksturošana. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014.
2. Hydroxylapatite 2001-2005.
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hydroxylapatite.pdf> (Skatīts 20.05.2018)
3. The Bone Extracellular Matrix: Inorganic Carbonated Hydroxyapatite
<http://www.iupui.edu/~bbml/boneintro.html> (Skatīts 21.05.2018)
4. Bauermeistere L. Ar cēriju aizvietotu hidroksilapatītu pētījumi. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
5. Zhu Y.; Zhang X.; Chen Y.; Xie Q.; Lan J. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25 °C and 45 °C. *Chemical Geology* **2009**, 268, 80-96.
6. Tampieri A.; Iafisco M.; Sprio S.; Ruffini A.; Panseri S.; Montesi M.; Adamiano A.; Sandri M. Hydroxiapatite: From nanocrystals to hybrid nanocomposites for regenerative medicine. *Handbook of Bioeramics and Biocomposites* **2016**, 119-126.
7. Puķina L. *Ar retzemju joniem aktivētu hidroksilapatītu spektrāli-kinētiskie pētījumi*. Bakalaura darbs. LU Fizikas un Matemātikas fakultāte, Rīga, 2013.
8. Chen W.; Liu Y.; Courtney H.S.; Bettenga M.; Agrawal C.M.; Bumgardner J.D. In Vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxiapatite coating. *Biomaterials* **2006**, 27, 5512-5517.
9. Lee W.-H.; Loo C.-Y.; Rohanzadeh R. A review of chemical surface modification of bioceramics: Effects on protein adsorption and cellular response. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2014**, 112, 823-834.
10. Legostaeva E. V.; Sharkeev Yu. P.; Epple M.; Prymak O. Structure and properties of microarc calcium Phosphate coatings on the surface of titanium and zirconium alloys. *Russian Physics Journal* **2014**, 56, 1130-1136.
11. Legostaeva E.V.; Kulyashova K.S.; Komarova E.G.; Epple M.; Sharkeev Y.P.; Khlusov I.A. Physical, chemical and biological properties of micro-arc deposited calcium phosphate coatings on titanium and zirconium-niobium alloy. *Mat. -wiss. U. Werkstofftech* **2013**, 44, 188-195.
12. Hussein R.O.; Nie X.; Northwood D.O.; Yerokhin A.; Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behavior during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, 43.

13. Srinivasan P. B.; Liang J.; Blawert C.; Stormer M. Dietzel W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science* **2009**, 255, 4212-4218.
14. Infrared spectroscopy 2007.
<https://web.archive.org/web/20071027110406/http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm> (Skatīts 21.05.2018).
15. Homes C.C. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Brookhaven National Laboratory, Upton, 2011; Vol. 1, pp 3-15.
16. Griffiths P. R. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; Second Edition. University of Idaho, Moscow, 2007; Vol 1, pp 19-24.
17. Dinnebier R. E.; Billinge S. J. L. *Powder Diffraction theory and practice*; RSC publishing, Cambridge, 2008; Vol. 1, pp 1-33.
18. Catalyst characterization – XRD analysis.
<http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec12/2.html> (Skatīts 23.05.2018)
19. Meneghini C.; Artioli G.; Balerna A.; Gualtieri A. F.; Norby P.; Mobillo S. Multipurpose imaging-plate camera for in-situ powder XRD at the GILDA beamline. *International Union of Crystallography* **2001**, 8, 1162-1166.
20. Beckhoff B.; Kangieber B.; Langhoff N.; Wedell E.; Wolff H. *Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis*; Springer, 2007; Vol. 1, pp 1-26.
21. X-ray Fluorescence (XRF) – Physics of XRF.
<https://wiki.utep.edu/pages/viewpage.action?pageId=51217146> (Skatīts 25.05.2018).
22. Goldstein I.; Newbury E.; Michael R.; Ritchie W.M.; Scott J.; Joy C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, 2018; Vol. 1, pp 65-88.
23. Reimer L. *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*; Springer, 1998; Vol. 4, pp 1-12.
24. Suzuki E. High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labeled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy* **2002**, 208, 153-157.
25. Gilliland G. D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering* **1997**, 18, 99-112.
26. Electronic spectroscopy: Application.
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy%3A_Application (Skatīts 25.05.2018)
27. Higson P.J.S. *Analytical chemistry*; Oxford University press, 2004, Vol. 1, pp 155-165.
28. Valkovska V. Pilnīgi un daļēji ar stronciju aizvietotu peroksiapatītu sintēze un to analīze. Bakalaura darbs. LU ķīmijas fakultāte, 2016, Rīga.

29. Chung R.J. Study of hydroxyapatite nano composites with photoluminescence properties.
Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communication **2011**, 23, 107-112.

PATEICĪBAS

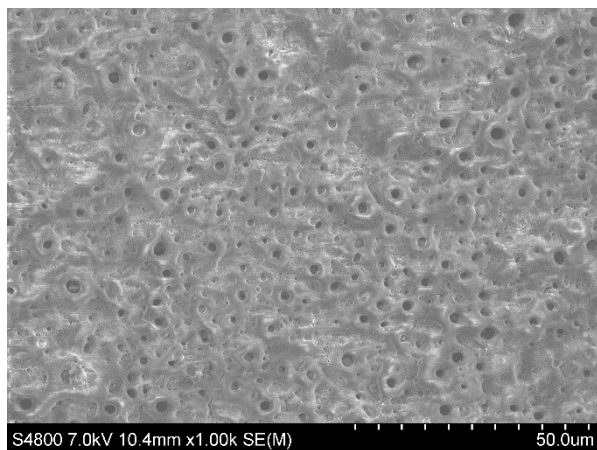
Vēlos pateikties visiem LU pārstāvjiem, kas palīdzēja darba tapšanā, uzņemot laboratorijās un ierādot kā operēt ar iepriekš neapgūtām iekārtām:

- Agrim Bērziņam par XRD iekārtas lietošanas instruktažu un apmācību LU DAC;
- Annai Trubačai-Boginskai par piekļuvi un iekārtas lietošanas instruktažu XRF;
- Danielam Jevdokimovam par SEM iekārtas izmantošanas nodrošināšanu, lietošanas instruktažu un palīdzību attēlu kvalitātes uzlabošanā;
- LU Atomfizikas un spektroskopijas institūta pārstāvim Romanam Viteram par PL spektru uzņemšanu.

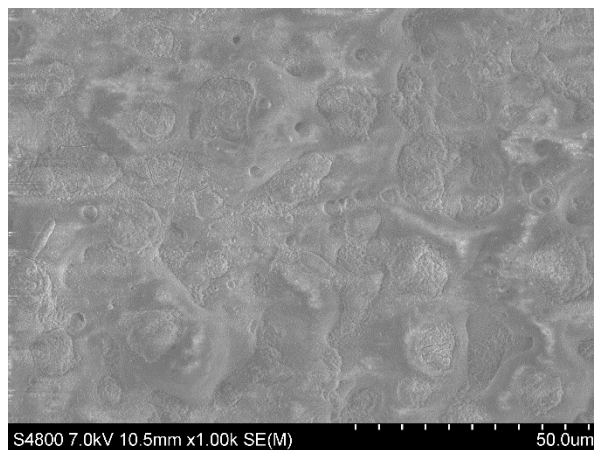
PIELIKUMS

1.pielikums

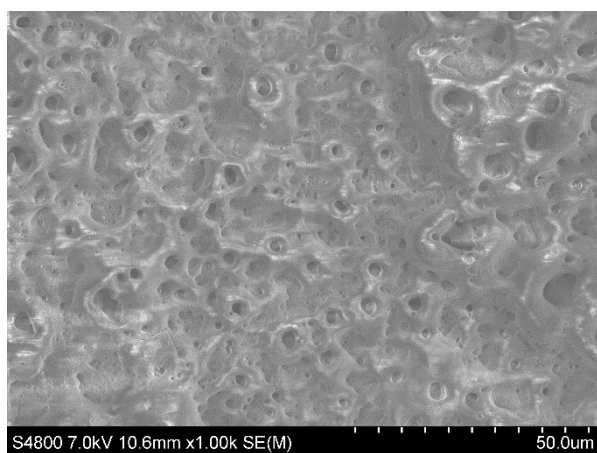
Uzņemtie paraugu SEM attēli 1000 reižu palielinājumā.



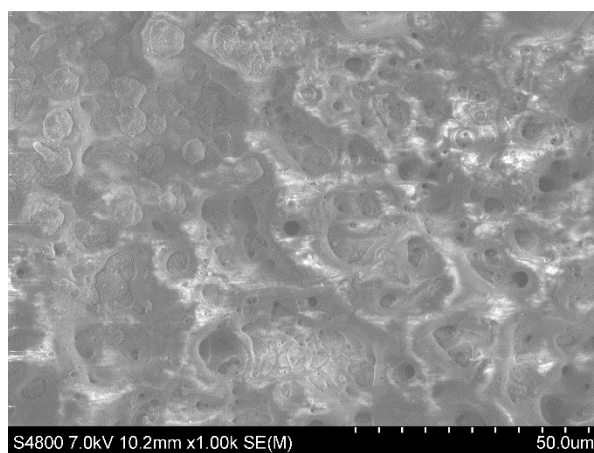
Paraugs 1-1000



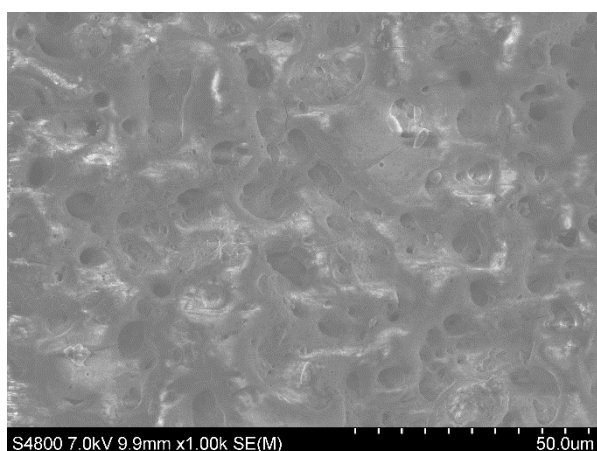
Paraugs 4 1000



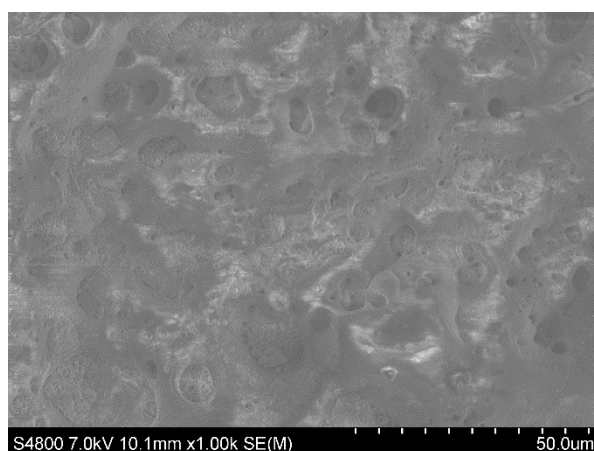
Paraugs 2 1000



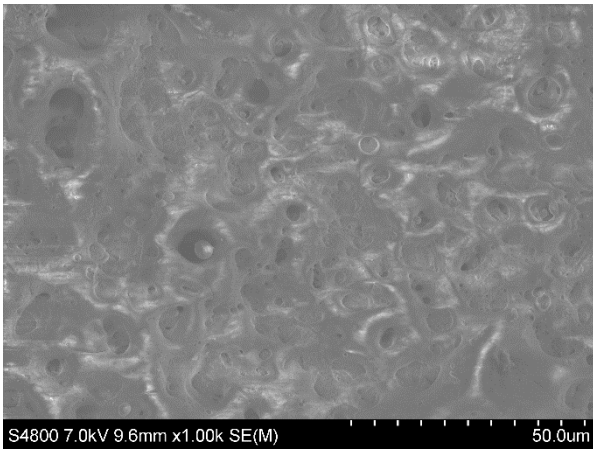
Paraugs 5 1000



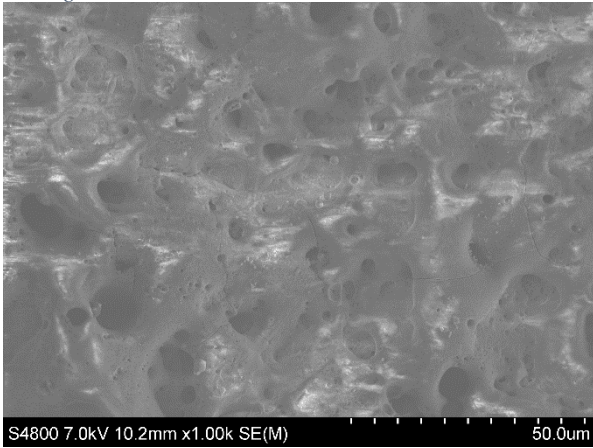
Paraugs 3 1000



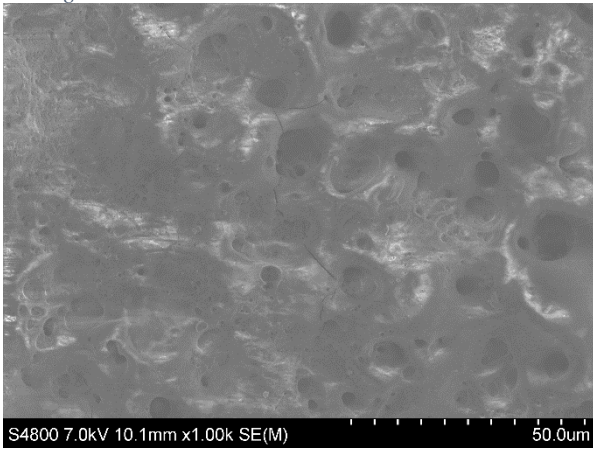
Paraugs 6 1000



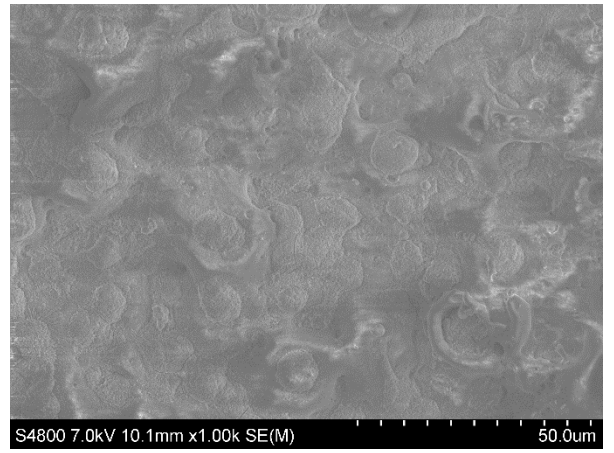
Paraugs 7 1000



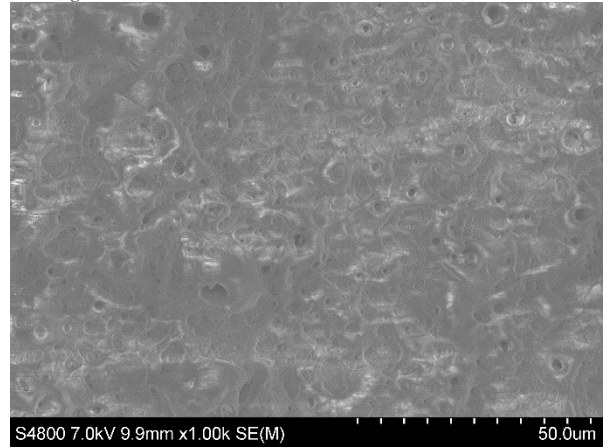
Paraugs 8 1000



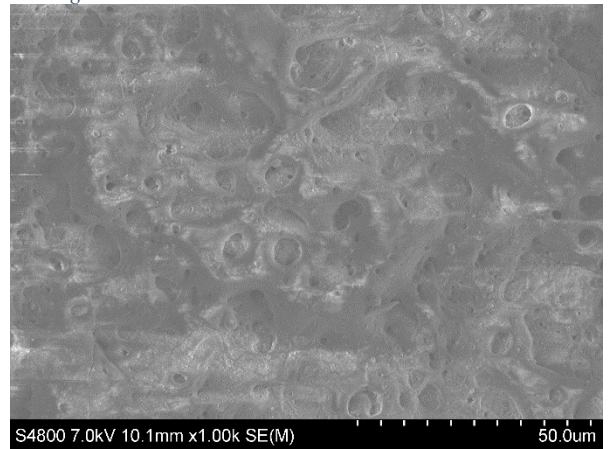
Paraugs 9 1000



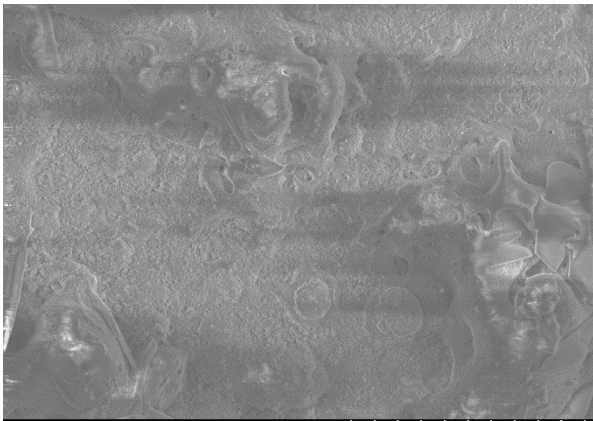
Paraugs 10 1000



Paraugs 11 1000

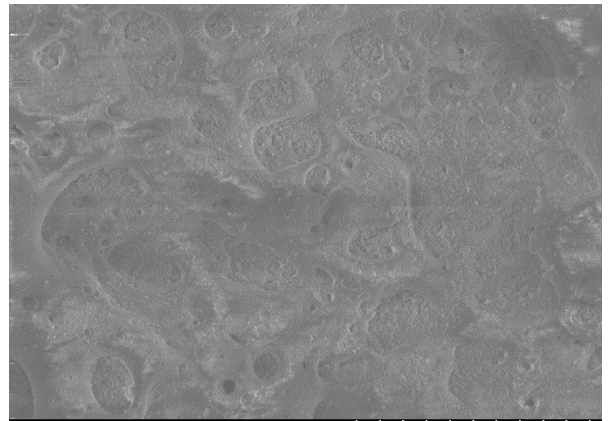


Paraugs 12 1000



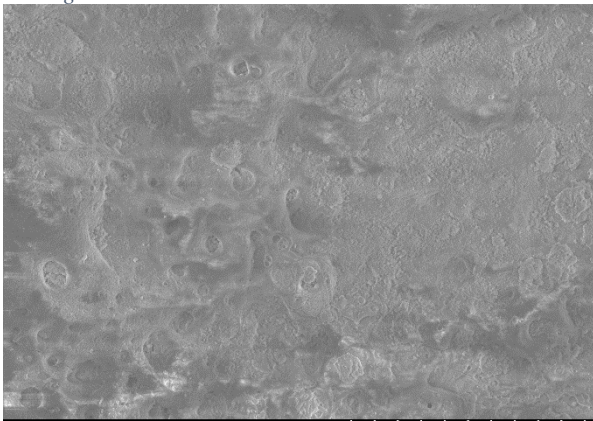
S4800 7.0kV 9.9mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 13 1000



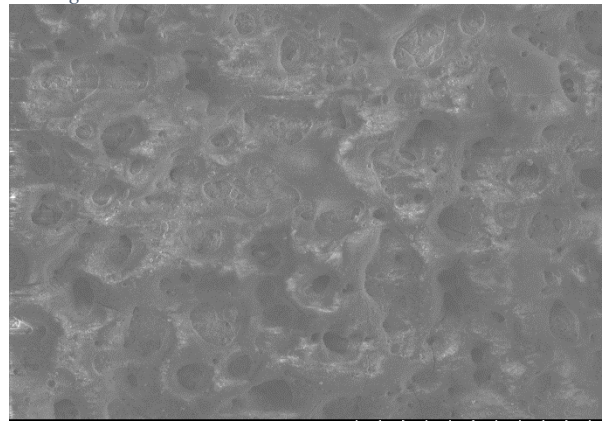
S4800 7.0kV 9.9mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 17 1000



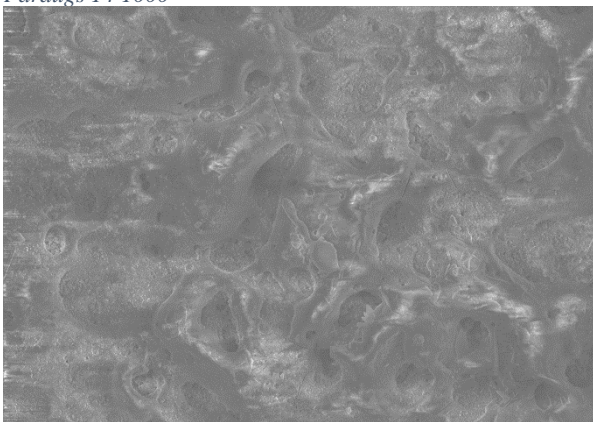
S4800 7.0kV 9.9mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 14 1000



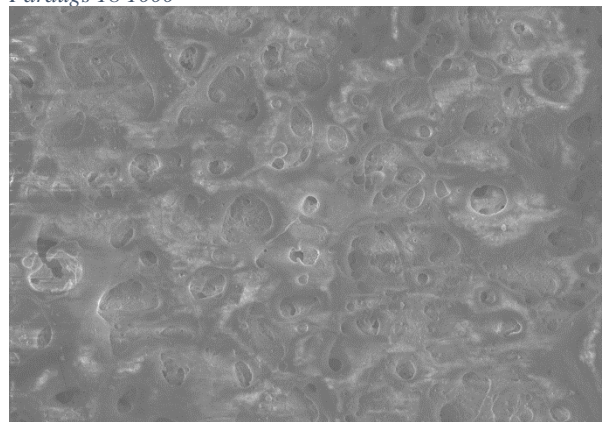
S4800 7.0kV 10.3mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 18 1000



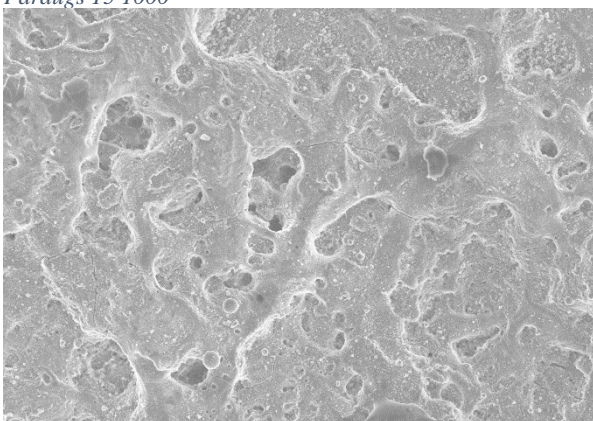
S4800 7.0kV 10.0mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 15 1000



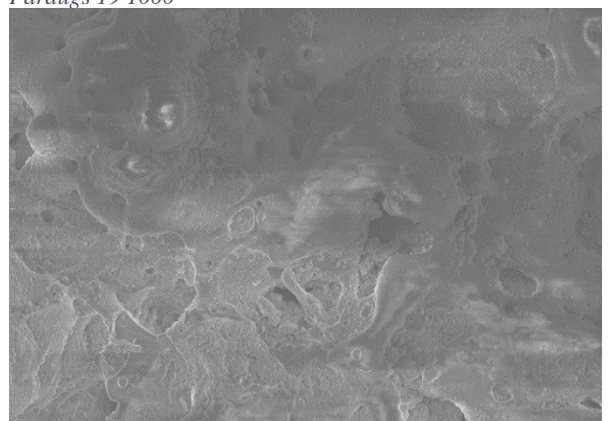
S4800 7.0kV 9.8mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 19 1000



S4800 7.0kV 10.1mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 16 1000



S4800 7.0kV 9.8mm x1.00k SE(M) 50.0um

Paraugs 20 1000

Bakalaura darbs „Ar stronciju daļēji aizvietoto hidroksilapatītu pārklājumu raksturošana” izstrādāts Latvijas Universitātes ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ Raivis Nigolass
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja Mag. chem, pētniece Lauma Buša: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzente Dr. chem docente Agnese Osīte: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore Zenta Balcerbule: _____
(personiskais paraksts)