



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita por ablación con láser

Juan Marcos Fernández Pradas

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**  
DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA  
Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA  
POR ABLACIÓN CON LÁSER**

**Juan Marcos Fernández Pradas**

**Programa de doctorado:** Física y Tecnología de Materiales  
**Bienio:** 1994-1996

**Tutor:** Enric Bertrán Serra

**Director:** Georges Sardin Charles

**Memoria presentada para optar al grado de Doctor**

Barcelona, Abril 1999

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700453089

*Una dedicatoria muy especial para:*

*Mis padres,  
mi hermana  
y mis abuelos*

El presente trabajo se ha realizado en el *Laboratori de Capes Fines* del *Departament de Física Aplicada i Òptica* de la *Universitat de Barcelona*, en el marco de un proyecto de investigación de la CICYT (proyecto MAT94-0264), y gracias a una beca predoctoral de formación de investigadores de la D.G.U. de la Generalitat de Catalunya.



## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi gratitud a todas las personas que me han ayudado de una manera u otra durante la realización de este trabajo. En especial me gustaría dar las gracias a:

- Dr. José Luis Morenza, director del *Departament de Física Aplicada i Òptica*, por animarme a realizar este trabajo, por aceptarme en su grupo de trabajo y por la confianza depositada en mí. También quiero agradecerle su paciencia en las largas discusiones mantenidas, donde todos sus consejos y ayudas han sido fundamentales para mi formación en el campo de la investigación.

- Dr. Georges Sardin, quien me inició en la labor investigadora en este laboratorio, por la paciente tarea de dirección de este trabajo, por su confianza y por transmitirme parte de sus inestimables conocimientos acerca del trabajo de laboratorio más básico.

- Dr. Manuel Varela, quien me ha enseñado el funcionamiento y manejo del láser de excímero, por sus consejos siempre útiles y por su sentido del humor siempre a punto.

- Dr. Enric Bertrán, por su inestimable ayuda en pequeños (pero siempre necesarios) detalles en el laboratorio, sin los cuales el trabajo no avanza, y por su tutoría en la realización del programa de doctorado.

- Dr. Joan Esteve, por su colaboración en la caracterización mecánica de los recubrimientos, y por mil y un pequeños detalles.

- Dr. Jacques Perrière, por acogerme tan amablemente en su grupo de trabajo durante mi estancia en el *Groupe de Physique* de las *Universités de Paris VII* y *Paris VI*, y por su inestimable ayuda en la realización de los análisis RBS de las muestras.

- Dr. Pere Serra, por los trucos que me ha enseñado en el correcto manejo del láser, por las largas discusiones mantenidas, siempre esclarecedoras, y por toda la colaboración prestada. Gracias también por animar el ambiente de trabajo y hacerlo tan agradable, y gracias por hacerme ver que no estoy tan "loco".

- Dr. Florencio Sánchez, por tener siempre el láser a punto y por su ayuda en muchos aspectos de la investigación.

- Dra. Cristina Manzanares, por su colaboración en estudios *in vivo* de los recubrimientos.

- Dr. Francisco Javier Gil de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, por su amabilidad y por poner a mi disposición una gran cantidad de recursos.

- Laura Clèries, con quien he tenido la fortuna de compartir la mayor parte del tiempo durante este periodo, por su ayuda, comprensión y paciencia en todas las ocasiones que las he necesitado. Muchas gracias también por su sinceridad, y por su alegría que ha hecho que el trabajo haya sido mucho más llevadero.

- Elena Martínez, por su colaboración en la realización de las pruebas de rayado, por los buenos consejos, por las largas charlas y por su simpatía.

- Daniel Rodríguez, por su colaboración en aspectos relacionados con el titanio y sus aleaciones.

- Los miembros de la *Secretaria* del departamento, Jordi Solà y Rosa María Pérez, por su amabilidad y por su ayuda inestimable a la hora de solucionar todos los entresijos burocráticos.

- Los técnicos del departamento, Josep Maria Herrero y Paco y Andrés Romero, por su colaboración en tareas de fotografía, informática y electrónica.

- Los técnicos de *los Serveis Científico-Tècnics* de la *Universitat de Barcelona*, por ayudarme a conocer las diferentes técnicas de caracterización que allí pueden realizarse y a solucionar los pequeños problemas que siempre van surgiendo, durante el trabajo que allí he realizado.

Por último, quisiera recordar a todos mis compañeros del laboratorio, muy especialmente a David, Susy, Guille, Gregorio y Alcides, y agradecerles el haber creado un ambiente de trabajo realmente agradable y, en ocasiones, divertido.

**ÍNDICE**

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 1. Introducción al depósito de recubrimientos de hidroxiapatita por ablación con láser</b> .....	7
1.1 Biocompatibilidad y materiales biocompatibles .....	9
1.2 Los fosfatos de calcio .....	10
1.3 Hidroxiapatita, estructura cristalina y sustituciones más comunes .....	12
1.4 Aplicaciones de la hidroxiapatita .....	14
1.5 Recubrimientos de hidroxiapatita .....	17
1.6 Ablación láser, emisión de material y depósito con láser pulsado .....	19
1.6.1 Absorción de la radiación .....	20
1.6.2 Emisión de especies .....	21
1.6.3 Modificación superficial .....	23
1.6.4 Depósito con láser pulsado .....	23
<b>Capítulo 2. Métodos experimentales</b> .....	29
2.1 Preparación de blancos .....	31
2.2 Preparación de sustratos .....	34
2.3 Equipo de depósito .....	36
2.3.1 Láseres .....	36
2.3.1.1 Láser de excímero .....	36
2.3.1.2 Láser de Nd:YAG .....	37
2.3.2 Cámara de alto vacío .....	37
2.3.3 Preparación de un depósito .....	40
2.3.4 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) .....	41
2.4 Técnicas de caracterización .....	42
2.4.1 Difractometría de rayos x (XRD) .....	42
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	45
2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	46
2.4.4 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) .....	47
2.4.5 Espectroscopía Raman .....	50
2.4.6 Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos x (XPS) .....	51
2.4.7 Espectroscopía de iones retrodifundidos Rutherford (RBS) .....	53
2.4.8 Perfilometría .....	54
2.4.9 Microscopía de interferencias .....	55
2.4.10 Prueba de rayado .....	56

<b>Capítulo 3. Ablación de los blancos y ritmo de depósito</b> .....	59
3.1 Relación entre ritmo de ablación y ritmo de depósito.....	63
3.2 Evolución de la morfología superficial de los blancos .....	70
3.2.1 Fluencia 1.0 J/cm <sup>2</sup> .....	72
3.2.2 Fluencia 1.3 J/cm <sup>2</sup> .....	79
3.2.3 Fluencia 2.2 J/cm <sup>2</sup> .....	80
3.2.4 Fluencias 3.6 y 5.2 J/cm <sup>2</sup> .....	80
3.3 Evolución del ritmo de depósito .....	81
3.3.1 Fluencia 1.0 J/cm <sup>2</sup> .....	81
3.3.2 Fluencia 1.3 J/cm <sup>2</sup> .....	98
3.3.3 Fluencia 2.2 J/cm <sup>2</sup> .....	99
3.3.4 Fluencias 3.6 y 5.2 J/cm <sup>2</sup> .....	100
3.4 Ritmo de depósito y fluencia .....	106
3.5 Naturaleza de la capa modificada .....	108
<b>Capítulo 4. Crecimiento de los recubrimientos</b> .....	113
4.1 Recubrimientos obtenidos con láser de excímero de KrF.....	116
4.1.1 Morfología (SEM) .....	116
4.1.2 Formación de fases (XRD) .....	122
4.2 Recubrimientos obtenidos con láser de Nd:YAG .....	124
4.2.1 Morfología (SEM) .....	124
4.2.2 Formación de fases (XRD y Raman).....	130
<b>Capítulo 5. Influencia de la presión de vapor de agua</b> .....	135
5.1 Recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de KrF.....	138
5.1.1 Identificación de fases (XRD) .....	138
5.1.2 Nivel de hidroxilación (FT-IR).....	140
5.1.3 Morfología (SEM) .....	140
5.1.4 Microestructura (TEM) .....	142
5.1.5 Discusión .....	145
5.2 Recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de ArF.....	145
5.2.1 Identificación de fases (XRD) .....	146
5.2.2 Nivel de hidroxilación (FT-IR).....	148
5.2.3 Morfología (SEM) .....	150
5.2.4 Composición (RBS) .....	151
5.2.5 Prueba de rayado .....	153
5.2.6 Discusión .....	155
5.3 Marcado de la atmósfera con agua deuterada .....	157

<b>Capítulo 6. Influencia del ritmo de depósito</b> .....	165
6.1 Determinación del ritmo de depósito .....	168
6.2 Caracterización estructural de los recubrimientos.....	169
6.2.1 Identificación de fases (XRD).....	169
6.2.2 Grupos y nivel de hidroxilación (FT-IR) .....	171
6.2.3 Composición (XPS) .....	174
6.2.4 Morfología (SEM).....	174
6.3 Discusión .....	176
6.3.1 Análisis de los resultados.....	178
6.3.2 Depósito a temperatura ambiente.....	178
<b>Capítulo 7. Influencia de la temperatura de sustrato</b> .....	185
7.1 Caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos a 10 Pa ..	188
7.1.1 Identificación de fases (XRD, FT-IR, Raman).....	188
7.1.2 Composición (XPS) .....	192
7.1.3 Morfología (SEM).....	192
7.2 Caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos a 45 Pa ..	194
7.2.1 Identificación de fases (XRD, FT-IR, Raman).....	194
7.2.2 Composición (XPS) .....	194
7.2.3 Morfología (SEM).....	197
7.3 Evaluación de la adhesión mediante la prueba de rayado .....	199
7.4 Discusión .....	201
<b>Conclusiones</b> .....	209
<b>Referencias</b> .....	219
<b>Lista de publicaciones relacionadas con este trabajo</b> .....	233



## INTRODUCCIÓN

La *hidroxiapatita* centra su principal interés como biomaterial en sus propiedades de material bioactivo a la vez que en su estabilidad en condiciones fisiológicas normales. Las excelentes propiedades bioactivas de la *hidroxiapatita* están fundamentadas en su similitud con el componente mineral que se encuentra en huesos, esmalte y dentina [Suzuki (1975), Selvig (1975)]. Por esta razón, el cuerpo la admite como algo propio y no provoca su rechazo. Su estructura cristalina permite que el hueso nuevo pueda crecer en contacto directo con su superficie, siendo posible incluso la epitaxia [Luklinska et al. (1992)], lo que conferiría a esta interficie la máxima unión posible. De todos los fosfatos cálcicos es el único que no se disuelve en tales condiciones [Klein et al. (1990)], y por lo tanto es el principal candidato a ser utilizado cuando se requiera un material para ser implantado como sustituto del hueso, que sea estable y cuyas propiedades y funciones no varíen durante el tiempo de vida del implante. También se le atribuyen propiedades que inducen el crecimiento de hueso, aunque este punto es todavía motivo de controversia. El principal inconveniente es que por su fragilidad como material volúmico en forma cerámica no puede utilizarse para sustituciones en los que el implante se vea sometido a esfuerzos.

Por otra parte, las prótesis metálicas son las que presentan propiedades mecánicas más próximas a las del hueso, aún distando mucho de las de éste; y ya han demostrado su eficacia en numerosos casos clínicos. La superficie metálica de la prótesis puede considerarse en principio biocompatible pues normalmente no es rechazada por el paciente, pero no bioactiva pues se ha comprobado que el hueso no se une directamente a ella. Esto provoca que el implante quede suelto, encapsulado generalmente en el tejido fibroso que lo aísla, dañando con su movimiento los tejidos adyacentes. La corrosión del metal al estar sumergido en los fluidos biológicos conlleva a la liberación de iones metálicos que en cantidad suficiente pueden llegar a ser tóxicos y provocar metalosis [Ban et al. (1991)].

Ambos procesos, que suelen presentarse a largo plazo, hacen necesaria una reintervención quirúrgica para la sustitución del implante.

La utilización de recubrimientos permite aunar las buenas propiedades mecánicas que ofrecen los metales con las propiedades bioactivas de la *hidroxiapatita* para ofrecer una prótesis mejor [Koeneman et al. (1990)]. Los recubrimientos de *hidroxiapatita* tienen el propósito de conferir a la superficie de las prótesis metálicas la bioactividad de la que carecían. Y el metal utilizado como sustrato para el recubrimiento evita los problemas de fragilidad de una prótesis totalmente cerámica. Entre todas las técnicas utilizadas para recubrir implantes metálicos destaca la *proyección con plasma* por su temprana utilización en la obtención de recubrimientos de *hidroxiapatita*. De este tipo de recubrimientos existe un abundante número de resultados clínicos. Los puntos fuertes de la técnica son la facilidad para recubrir todo tipo de geometrías y superficies grandes, siendo además un proceso rápido. Por contra los recubrimientos resultan ser una mezcla de distintas fases de fosfatos de calcio, de tipo poroso y con presencia de grietas, lo cual dificulta la estabilidad del recubrimiento para tiempos de vida largos [García-Sanz (1997)].

En 1992, aparecen los primeros trabajos en los que Cotell et al. y Baeri et al., proponen la técnica de la *ablación con láser*, como un método de depósito de recubrimientos de *hidroxiapatita* capaz de mejorar las prestaciones de los obtenidos mediante *proyección con plasma*. La técnica de *depósito por ablación con láser*, utilizada con éxito para el depósito de materiales cerámicos con estequiometrías complejas, como los superconductores o los ferroeléctricos, consiste en hacer incidir un haz láser sobre un blanco que contiene el material que se quiere depositar, situado en una cámara de vacío. La absorción de la radiación en el blanco provoca un aumento brusco y localizado de la temperatura en su superficie que causa la emisión de material. El material emitido, compuesto generalmente por especies muy energéticas, se expande de manera bastante direccional perpendicularmente al blanco formando un plasma luminoso denominado pluma. De esta manera, situando un sustrato frente al blanco se recoge el material emitido para crecer el recubrimiento sobre él. Los parámetros

involucrados en esta técnica de depósito son numerosos, lo cual permite, si se tiene un buen control sobre ellos, obtener recubrimientos de diferentes características, pudiéndose ajustar a los requerimientos de cada aplicación precisa.

El éxito de un implante está condicionado a un diseño adecuado de la prótesis para que restituya lo más fielmente posible las condiciones naturales antes de la sustitución. También se requiere la utilización de una técnica quirúrgica apropiada. La elección del material conveniente hará intervenir estos factores en el éxito o fracaso del implante, e incluso podrá disminuir algunos efectos negativos de éstos. Este trabajo ha sido realizado con el objetivo de estudiar y controlar los parámetros que ofrece la técnica de la *ablación con láser* para la obtención reproducible de recubrimientos de fosfatos de calcio biocompatibles, buscando en especial las condiciones en las que se deposita la fase *hidroxiapatita*, para luego poder probar su eficacia en implantes biomédicos.

La memoria del trabajo se estructura en siete capítulos de la siguiente manera:

El *capítulo 1* empieza introduciendo algunos conceptos básicos sobre biomateriales, para pasar a describir los diferentes fosfatos de calcio profundizando en la estructura, características y aplicaciones de la hidroxiapatita. A continuación se enumeran las técnicas más importantes utilizadas hasta el momento para la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita y se da una visión general de la técnica de depósito por ablación con láser, describiendo sus mecanismos y fundamentos más generales. Para terminar se resumen los trabajos realizados hasta el presente sobre el tema de depósito de recubrimientos de hidroxiapatita mediante la ablación con láser.

En el *capítulo 2* se describen los métodos experimentales utilizados. Esto incluye la metodología de preparación del material necesario para realizar los depósitos, una descripción del sistema de depósito (láseres, cámara de vacío) y una breve reseña de las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los recubrimientos.



En el *capítulo 3* se estudia el efecto de la irradiación repetida sobre la superficie de blancos de hidroxiapatita. Se observa la evolución de la morfología superficial de los blancos para relacionarla con la evolución que sufre el ritmo de depósito. Por último se evalúa la modificación de la composición superficial del blanco irradiado.

En el *capítulo 4* se analizan y comparan los distintos tipos de crecimiento de los recubrimientos, según son depositados con la longitud de onda de 248 nm del láser de excímero o con la longitud de onda de 355 nm del láser de Nd:YAG.

En el *capítulo 5* se presenta un estudio del papel que juega la atmósfera de H<sub>2</sub>O en el depósito de recubrimientos de hidroxiapatita. Se incluyen series de depósitos realizados a diferentes presiones para determinar las condiciones óptimas de presión a las cuales se pueden obtener recubrimientos con las mejores características cristalinas y estructurales. El estudio se ha realizado con las dos longitudes de onda posibles del láser de excímero: 193 y 248 nm. Se han realizado además pruebas de rayado para evaluar la adhesión de los recubrimientos al sustrato.

En el *capítulo 6* se evalúa la influencia que tiene el ritmo de depósito en las fases cristalinas presentes en los recubrimientos obtenidos con una longitud de onda de 355 nm. El experimento se realiza en condiciones que intentan variar únicamente el ritmo de depósito sin variar el resto de parámetros tecnológicos. Además se discute sobre los posibles orígenes de las fases de fosfato de calcio distintas de la hidroxiapatita.

En el *capítulo 7* se lleva a cabo un estudio de la influencia que tiene la temperatura de sustrato en los depósitos. Se han realizado dos series de temperaturas a dos presiones diferentes y se han analizado las fases presentes y la composición de los recubrimientos. Además se ha evaluado la adhesión de los recubrimientos obtenidos a diferentes temperaturas mediante la prueba de rayado.

Por último se detallan las principales conclusiones extraídas del trabajo.

Cabe mencionar finalmente que existe otro trabajo realizado simultáneamente a éste, cuya lectura está recomendada a todo aquel que quiera

conocer más sobre los recubrimientos obtenidos mediante ablación con láser. El trabajo ha sido realizado por Laura Clèries y lleva por título "*In vitro* studies of calcium phosphate coatings obtained by laser ablation". En él se incluyen estudios *in vitro* en medios celulares y extracelulares orientados a caracterizar el comportamiento biológico de los recubrimientos y estudios de la interficie capa-substrato encaminados a mejorarla para aumentar la adhesión de los recubrimientos al substrato.

---

Capítulo 1

**INTRODUCCIÓN AL DEPÓSITO DE  
RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA  
POR ABLACIÓN CON LÁSER**

---

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA POR ABLACIÓN CON LÁSER**

## **1.1 Biocompatibilidad y materiales biocompatibles**

Biocompatibilidad se define como la aceptación de un implante artificial por el tejido contiguo y el cuerpo como un todo [Park y Lakes (1992)]. Por su parte, un biomaterial es un material sintético usado para reemplazar parte de un sistema vivo o que funciona en íntimo contacto con el tejido vivo. Claramente, los materiales utilizados en la fabricación de un implante o prótesis que deban entrar en contacto directo con tejidos vivos deberán ser biocompatibles, lo cual se verifica cuando el biomaterial cumple su función sin provocar una respuesta negativa del tejido, lo hace con seguridad y por el tiempo necesario [Vallet-Regí (1997)].

Cuando un biomaterial se inserta en el cuerpo y no produce ningún efecto en los tejidos (ni positivo ni negativo), no es tóxico y es biológicamente inactivo, el material puede ser tanto biotolerante, como bioinerte [Hench (1997)]. Dentro del primer grupo se incluyen muchos metales o el polimetil metacrilato [Suchanek y Yoshimura (1998)], los cuales quedan encapsulados en el cuerpo por tejido fibroso. Los materiales bioinertes, en cambio, no producen encapsulación y permiten el crecimiento de tejido óseo junto a su superficie, este es el caso de la alúmina [Frayssinet et al. (1994)] o el óxido de circonio. Aunque este tipo de implantes parece satisfactorio, pues permiten pensar que al no interaccionar con el medio en el que se han introducido, no se degradarán y podrán mantener su funcionalidad al mismo nivel durante toda su vida, esto no es así. El implante, al no crecer el hueso directamente sobre su superficie no queda bien fijado, lo que provoca su movimiento y como consecuencia la aparición de dolor. La única solución es una reintervención quirúrgica, lo cual implica, además de las molestias, una disminución de la probabilidad de éxito del nuevo implante, pues el

paciente es de mayor edad y la zona afectada queda cada vez en peor estado [Hench (1997)].

Cuando el material interacciona positivamente con el medio que lo rodea además de biocompatible, se le denomina bioactivo. Materiales como los fosfatos cálcicos, algunos vidrios cerámicos, como por ejemplo los Bioglass® [Zhong et al. (1994)], o geles de sílice [Li et al. (1993a), Li et al. (1994a)] o de óxidos de titanio [Li et al. (1994b), Kokubo (1997)], lo son. Estos materiales provocan la osteogénesis sobre su superficie [Nordström et al. (1992), Li et al. (1993b)], provocando así una buena unión con el tejido óseo recién formado. Cuando el biomaterial es capaz de hacer crecer hueso nuevo en cualquier lugar del cuerpo aunque no sea natural que allí se produzca, se dice que es osteoinductivo, mientras que cuando sólo lo hace en lugares óseos se dice que es osteoconductor.

Dentro de las características que debe tener un biomaterial que es implantado en el cuerpo tiene gran importancia el tamaño de las partículas que pueden desprenderse a causa de su degradación. Un material como la hidroxiapatita (HA), que en principio es el más biocompatible, puede producir inflamaciones, necrosis de las células y osteólisis (resorción y muerte del hueso) cuando se presenta en forma de partículas cuyo tamaño es del orden de la micra o inferior [Nakashima et al. (1994)]. También cabe decir que el éxito de un implante no sólo depende del material que lo compone, pues errores de diseño así como fallos de adaptación a la hora de su colocación no producen tan buena respuesta del hueso [Clemens et al. (1994)]. También debe tenerse en cuenta el tipo de material que se utiliza en cada caso, pues cada aplicación necesitará de unas características específicas [Koeneman et al. (1990)].

## 1.2 Los fosfatos de calcio

Los fosfatos de calcio forman uno de los grupos más estudiados dentro de los biomateriales debido a que, por su similitud con la composición del hueso, son buenos candidatos para sustituirlo. Aparte de la HA ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), que podemos encontrar dentro del cuerpo en el esmalte, la dentina, el hueso, cálculos dentales y urinarios, en piedras y en calcificaciones de los tejidos blandos, existen otras fases cristalinas de fosfatos de calcio que aparecen en sistemas biológicos o

que pueden sintetizarse en el laboratorio [Young y Brown (1982), LeGeros (1991)]. Estos son los fosfatos tricálcicos  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en sus diferentes fases: beta ( $\beta$ -TCP) o alfa ( $\alpha$ -TCP), el fosfato tetracálcico  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  (TetraCP), el fosfato octacálcico  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (OCP) y los fosfatos dicálcicos en su forma hidratada  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (brushita) y la deshidratada  $\text{CaHPO}_4$  (monetita). No todos los fosfatos cálcicos son estables en todos los medios biológicos, pues mayoritariamente son más bien resorbidos [Heughebaert (1988)].

El  $\beta$ -TCP es la fase más estable de todas después de la HA en la mayoría de condiciones fisiológicas [Heughebaert (1988)]. La substitución de algunos de sus átomos de calcio por otros de manganeso es bastante común, dando lugar a la whitlockita [Calvo y Gopal (1975)], mineral que se encuentra en yacimientos geológicos. Su estructura cristalina tiene simetría hexagonal, como la HA, y pertenece al sistema romboédrico. Esta fase la podemos encontrar en cálculos dentales y urinarios, piedras salivares, en las caries dentales, cartílagos artríticos y calcificaciones de tejido blando.

El  $\alpha$ -TCP presenta dos estructuras diferentes con una transición de fase a  $1470^\circ\text{C}$  [Young y Brown (1982)]. La fase estable a menor temperatura cristaliza en el sistema monoclinico, mientras que la fase a mayor temperatura pertenece al sistema ortorrómbico. Esta fase, que suele ser producto de la descomposición térmica de la HA o el  $\beta$ -TCP [Riboud (1973), Zhou et al. (1993)], es más soluble en medios fisiológicos que las anteriores y no aparece en ningún sistema biológico.

El TetraCP tiene una celda unidad del sistema monoclinico y por su tamaño no se descarta que pueda existir crecimiento epitaxial con la HA [Dickens et al. (1973)]. Cada celda unidad está formada por dos unidades de fórmula  $(\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O})$ . Es el segundo fosfato de calcio más soluble en la mayoría de condiciones después del fosfato de calcio amorfo. Tampoco aparece en ningún tipo de sistema biológico.

El OCP pertenece al grupo espacial P1 del sistema triclinico y está constituido por capas alternativas: una de estructura apatítica con iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , y la otra con estos mismos iones más espaciados y con moléculas  $\text{H}_2\text{O}$



entremezcladas (capa hidratada). Debido a su gran similitud con la ordenación de la red de la HA es posible el crecimiento epitaxial de HA sobre OCP y viceversa. El OCP es termodinámicamente metaestable en algunas condiciones en solución, es por ello que el OCP está considerado como uno de los precursores en la formación de la HA cristalina en medios acuosos y fisiológicos [Newesley (1975)]. Aparece en algunos cálculos renales y dentales.

La estructura cristalina de la brushita es de tipo monoclinico y está constituida por cadenas paralelas y onduladas de iones calcio y fosfato ...Ca=O<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>=Ca=O<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>=Ca... entre las cuales se encuentra una capa hidratada [Young y Brown (1982), Curry y Jones (1971)]. Esta fase es muy soluble en medios similares a los fluidos biológicos. Necesita de medios más ácidos para ser menos soluble. Es por ello que suele presentarse en cálculos dentales, huesos descompuestos y en fenómenos de cristaluria y condrocalcinosis.

La monetita es la fase deshidratada de la brushita y aún siendo algo más estable no aparece en medios biológicos. Pertenece al grupo espacial P1 del sistema triclinico y está compuesta por las mismas cadenas onduladas, pero distorsionadas por la falta de la capa hidratada, lo cual le confiere una estructura más distorsionada pero compacta [Catti et al. (1977), Young y Brown (1982)].

### 1.3 Hidroxiapatita, estructura cristalina y sustituciones más comunes

La hidroxiapatita (HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>), aunque no en su fórmula estequiométrica perfecta, es el principal componente mineral del hueso [Selvig (1975), Suzuki (1975)]. El hueso cortical está formado en un 22% en peso por una matriz orgánica cuyo componente mayoritario es colágeno, en un 9 % de agua y en un 69 % de material mineral cuya mayor parte son cristales submicrométricos que tienen una estructura similar a la de la HA [Park y Lakes (1992)]. El 5 % del peso del cuerpo corresponde a este tipo de HA [Vallet-Regí (1997)]. También aparece en numerosos yacimientos geológicos [Smith (1994)]. Estudios por difracción de neutrones y rayos x revelan que la HA tiene una red cristalina hexagonal con parámetros de malla  $a = 9.432 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.881 \text{ \AA}$  y la simetría perteneciente al grupo espacial P6<sub>3</sub>/m [Kay et al. (1964), Young y Brown (1982)]. Su estructura puede observarse en la figura 1.1. Ésta consiste en una matriz de grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> unidos por

iones de  $\text{Ca}^{2+}$ . Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ocupan dos posiciones bien diferentes, seis de ellos forman dos triángulos equiláteros centrados en el eje de rotación helicoidal a la misma altura que el P de los grupos fosfato, y los otros cuatro, apilados de dos en dos, están en mitad de la celda formando planos verticales. Los grupos OH<sup>-</sup> se colocan en las cavidades columnares formadas en el interior de los triángulos de Ca. En su forma más ordenada, la HA pierde su simetría hexagonal y pasa a ser de tipo monoclinico ( $\text{P}2_1/b$ ) con el eje  $b = 2a$  debido a la ordenación de los grupos OH<sup>-</sup>, que se colocan todos orientados en una misma dirección en cada eje helicoidal formando columnas orientadas de manera ordenada con respecto a sus columnas vecinas [Elliot et al. (1973), Elliot y Mackie (1975), Young y Brown (1982)]. Esta estructura tan ordenada no se presenta en las apatitas naturales y sólo se ha conseguido sintetizar en forma de pequeños cristales con dominios de tipo monoclinico en laboratorio. Cuando los grupos hidroxilo no se colocan todos orientados en el mismo sentido debido a la presencia de vacantes o impurezas, lo cual es lo más frecuente, la HA recupera la simetría hexagonal.

La HA es, al contrario que el resto de fosfatos de calcio, un material que puede presentar numerosas sustituciones y que tiende a no ser estequiométrico [Montel (1975), LeGeros (1981), LeGeros (1994)]. En los canales donde se colocan los grupos OH<sup>-</sup>, puede haber una gran variedad de sustituciones. La presencia de  $\text{F}^-$  substituyendo a un grupo hidroxilo es la única que aumenta la estabilidad de la apatita [Montel (1975), Young y Brown (1982), LeGeros y Tung (1983)]. El reemplazo con un ion  $\text{Cl}^-$  es otra sustitución también muy común, aunque este tipo de iones es fácilmente desplazado por los grupos OH<sup>-</sup>. Sustituciones por grupos divalentes más una vacante también son frecuentes y típicos de las apatitas sintetizadas o tratadas a altas temperaturas. Así la sustitución de dos grupos OH<sup>-</sup> por un carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se dice que es de tipo A [Nadal et al. (1970), Posner (1985)], pues ésta no es la única posición que puede ocupar este grupo en la red. Se ha detectado también a altas temperaturas la deshidroxilación de la apatita dando lugar a diferentes tipos de apatitas oxigenadas [Trombe y Montel (1978a y b), Rey et al. (1978)] como la oxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{O}\square$ ) o la peroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{O}_2$ ). Los iones que ocupan estos



canales afectan notablemente a la estabilidad química y física de la hidroxiapatita pues parecen ser el lugar por el que difunden con más facilidad los átomos que provocan la degradación de la apatita.

La sustitución más común de los grupos fosfato es por un grupo carbonato (sustitución tipo B) [Nadal et al. (1970), Montel (1975), Posner (1985)] que está presente en todas las apatitas biológicas. También, aunque menos frecuentes, son las sustituciones por otros grupos como el  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  o el  $\text{SO}_4^{2-}$ , así como por  $(\text{OH})_4^{4-}$  [Trombe (1973), McConell (1974), Bonel et al. (1988)]. Otras veces suele haber un hidrógeno asociado al fosfato. Este grupo hidrogenofosfato ocupa una posición muy similar a la del fosfato. Los iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  pueden ocupar alguna de las plazas de los  $\text{Ca}^{2+}$  preferentemente en la posición de los iones calcio que forman los triángulos alrededor del eje helicoidal. Menos frecuentemente y asociado generalmente a una sustitución de fosfato por carbonato el ion  $\text{Ca}^{2+}$  es sustituido por  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  de modo a conservar la carga.

En la Tabla 1.1 podemos ver las propiedades más relevantes de la HA.

#### **1.4 Aplicaciones de la hidroxiapatita**

La HA es bioactiva ya que tiene la capacidad de osteointegración, es decir, la capacidad para unirse directamente, a través de enlace químico, con el hueso que crece junto al implante [Denissen et al. (1980), Heughebaert (1988)]. La HA pura, densa y perfectamente cristalina no es degradada por el medio biológico que la rodea (fluidos fisiológicos y células): no es bioresorbida por el cuerpo y se mantiene estable en él [de Wijs et al. (1993a)]. La HA deficiente en calcio y las no estequiométricas sí que presentan cierto grado de resorbabilidad, así como los otros tipos de fosfatos cálcicos [Heughebaert (1988)]. Este tipo de materiales, al ser resorbidos provocan un aumento local de la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  que induce su nueva precipitación en forma de apatita carbonatada y de esta manera posibilita un crecimiento más rápido del hueso allí donde se implantan.

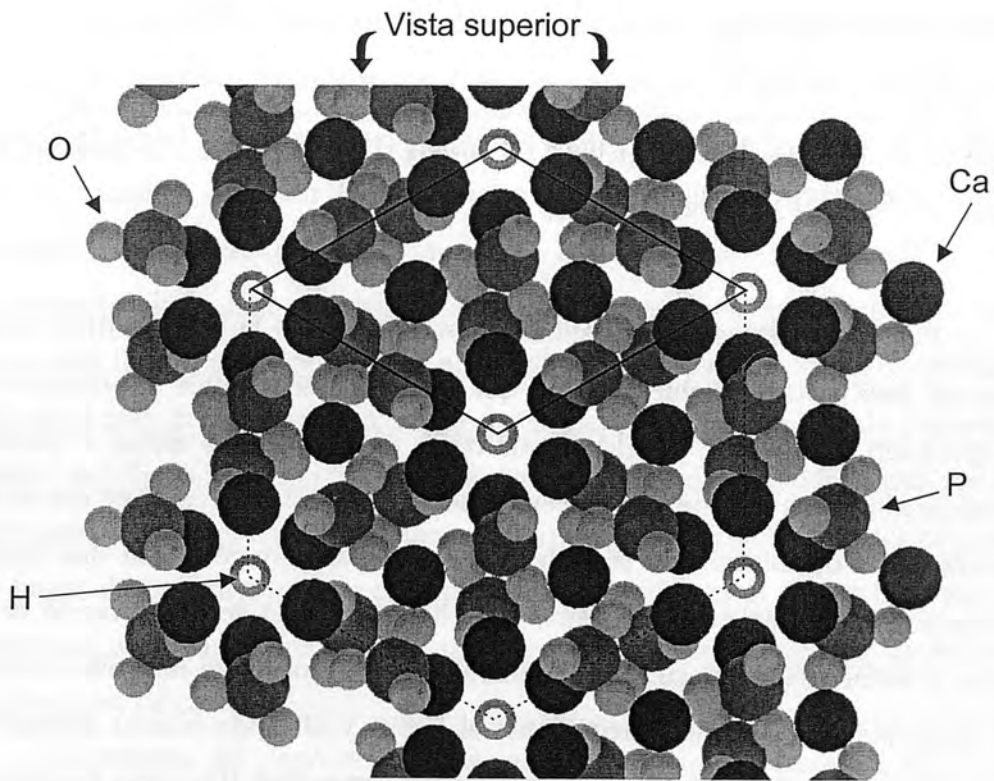
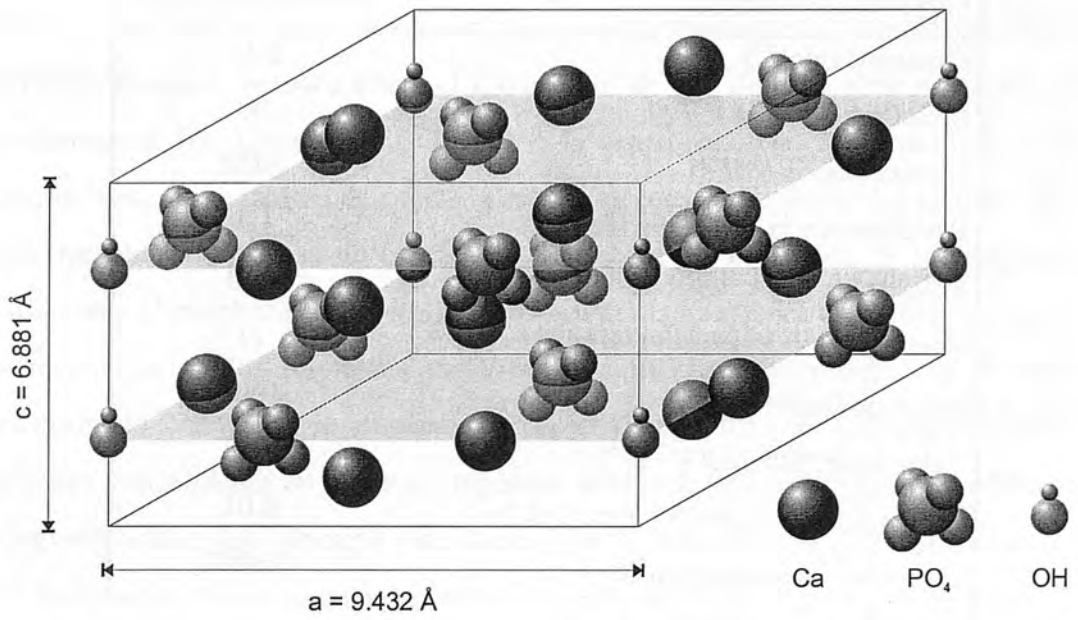


Figura 1.1: Estructura cristalina de la HA(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>).

Propiedad (unidades)	Valores para la HA
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.15
Módulo de Young (GPa)	90
Dureza Knoop (MPa)	3450
Resistencia a la extensión (MPa)	120
Resistencia a la compresión (MPa)	430
Coefficiente de expansión térmica ( $\times 10^{-6}$ K)	11
Punto de fusión (°C)	1660
Calor específico (cal·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.15
Conductividad térmica (W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.01
Difusividad térmica (cm <sup>2</sup> /s)	0.0057
Coefficiente de absorción: (cm <sup>-1</sup> )	
1.064 $\mu$ m	20
694 nm	910
248 nm	120

**Tabla 1.1** Propiedades de la HA [Kijima y Tsutsumi (1979), LeGeros y LeGeros (1993), Torrisi y Setola (1993)], Sobol (1995)].

Por sus perfectas características como biomaterial, la HA se utiliza como material base para implantes en los que se busca una rápida substitución o recuperación del hueso. La HA es utilizada en sus formas densa o porosa, dependiendo de las necesidades de cada caso. Por ejemplo, en casos en que se ha perdido parte del hueso éste se rellena con HA para favorecer allí una rápida recuperación. Otra aplicación consiste en evitar el proceso de deterioración de la cresta alveolar cuando se sufre la pérdida de dientes, mediante implantes de HA no resorbibles que se unen fuertemente al hueso y al tejido blando adyacente, proporcionando una buena base para colocar nuevos dientes [Denissen y de Groot (1979)]. Por contra, la HA es un material demasiado frágil para aguantar fuertes tensiones [Abe et al. (1984)] y por ello no puede utilizarse en implantes que tengan que estar sometidos a peso o a esfuerzos. Intentos de substitución de

dientes por implantes de HA han dado siempre resultados de fractura del implante exterior debido a los esfuerzos a los que está sometido a la hora de masticar [de Putter et al. (1983)]. Para intentar solucionar el problema de la fragilidad se han probado diversos métodos como el tratamiento de HA densa a altas presiones y temperaturas [de Lange et al. (1989)] o la preparación de HA mezclada con microfibras, en un intento de copiar la estructura ósea formada por los cristales de HA mezclados en fibras de colágeno [Ruys et al. (1994)]. Una de las mejores soluciones al problema de la fragilidad parece ser la que busca combinar la fuerza y resistencia de los implantes metálicos con la biocompatibilidad de la HA recubriendo con ésta los implantes metálicos. Este tipo de implantes ofrece grandes posibilidades en casos de implantes dentales, prótesis totales de cadera o tímpanos artificiales [Geesink y de Groot (1987), Geesink et al. (1987)]. Algunas de las técnicas utilizadas para depositar HA se describen en el apartado siguiente.

### 1.5 Recubrimientos de hidroxiapatita

Muchos son los métodos de depósito utilizados hasta el momento para recubrir los implantes metálicos con HA. Lo más común es recubrir titanio o la aleación Ti-6Al-4V (compuesta en un 90 % de titanio, un 6 % de aluminio y un 4 % de vanadio) que son los materiales que se utilizan actualmente como implantes metálicos por sus buenas características mecánicas y de biocompatibilidad. Los implantes metálicos tienen el inconveniente que desprenden iones metálicos [Ban et al. (1991)], y aunque sea en poca cantidad, como es el caso del Ti, pueden producir metalosis. Además, este tipo de implantes necesita ser fijado al hueso a través de cementos que pueden debilitarse con el transcurso del tiempo. Es por ello que se recurre a recubrirlos con fosfatos cálcicos que hagan de barrera contra la emisión de iones metálicos al medio biológico y favorezcan una unión directa entre implante y hueso sin necesidad de utilizar ninguna clase de cemento.

El método de depósito de HA más extendido y estudiado es el de proyección con plasma (*plasma-spray*). Con esta técnica se están recubriendo los implantes que en la actualidad se utilizan en pacientes humanos [de Wijs et al. (1993b)]. La técnica consiste en la inyección de polvo micrométrico del material a

depositar, transportándolo con un gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>) en un plasma [Whitehead et al. (1993), Klein et al. (1994)]. La alta temperatura del plasma provoca una fuerte expansión térmica y las partículas son aceleradas a alta velocidad hacia el sustrato metálico. Las altas temperaturas del plasma provocan la descomposición térmica de las partículas inyectadas [Radin y Ducheyne (1992)]. Debido a ello los recubrimientos están constituidos por una mezcla de fases de oxiapatita, fosfatos amorfos,  $\alpha$ -TCP y TetraCP [Ji et al. (1992), Ha et al. (1994)]. Como consecuencia, este tipo de recubrimientos son resorbidos por el cuerpo. Con este método se obtienen depósitos porosos con presencia de grietas. La adhesión al sustrato se produce de manera física, así, si se deposita sobre un sustrato poroso se mejora la unión capa-sustrato. El grosor de la capa juega también un papel importante en este tipo de recubrimientos, pues debe establecerse un equilibrio entre una capa fina para que la adhesión no se vea afectada, y una capa lo suficientemente gruesa para que no sea totalmente resorbida [Geesink et al. (1988)]. El grosor encontrado como idóneo se encuentra entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  [Brossa et al. (1993)]. Se ha observado en estudios *in vivo* que estos recubrimientos o bien son totalmente resorbidos y el hueso se une al implante metálico gracias a su porosidad, o bien el recubrimiento se despegga del implante y queda integrado en la estructura ósea que ha crecido a su alrededor [Klein et al. (1991)].

También se han obtenido recubrimientos por depósito electroforético [Ducheyne et al. (1990), van Raemdonck (1984)]. Estos recubrimientos necesitan un tratamiento térmico posterior, produciéndose capas que contienen una mezcla de oxiapatita +  $\alpha$  y  $\beta$ -TCP y TetraCP. Este tipo de recubrimientos por lo tanto es susceptible de ser resorbido ya que está compuesto por fosfatos cálcicos resorbibles. Mediante la técnica de depósito electroquímico [Ban et al. (1994)] se han producido recubrimientos de capas de apatita carbonatada deficiente en calcio. Estos recubrimientos tienen además una mala adhesión al sustrato. A través de un proceso polimérico se obtienen recubrimientos de HA estequiométrica de tipo poroso [Brendel et al. (1992)]. Un nuevo proceso a altas presiones isoestáticas y alta temperatura (HIP) ofrece recubrimientos de buena calidad pero con presencia



de grietas verticales que pueden resultar perjudiciales de cara a sus propiedades mecánicas y al aislamiento del sustrato [Herø et al. (1994)].

Con el fin de mejorar la calidad de los recubrimientos se intentan utilizar otras técnicas de depósito más sofisticadas como el bombardeo iónico y la pulverización catódica RF magnetrón. Las capas depositadas por bombardeo iónico resultan amorfas y necesitan un tratamiento térmico posterior para cristalizarse [Ong et al. (1991), Ong et al. (1992)]. La técnica de depósito por pulverización catódica RF magnetrón es una de las de más reciente aplicación [Wolke et al. (1994), van Dijk et al. (1995)]. Permite la obtención de gran diversidad de recubrimientos con relaciones Ca/P superiores a la correspondiente a la HA estequiométrica y con un alta carencia de hidroxilación. Una de las últimas técnicas que se han incorporado para el crecimiento de HA es el depósito asistido por cañón de iones [Cui et al. (1997) y Li et al. (1997)]. El bombardeo iónico sobre el recubrimiento mientras crece incrementa su adhesión al sustrato. Dentro de las técnicas utilizadas recientemente con el objetivo de obtener recubrimientos de mejor calidad también está el depósito por ablación con láser pulsado (PLD) que es la técnica que motiva el trabajo que se presenta en esta memoria.

### **1.6 Ablación láser, emisión de material y depósito con láser pulsado**

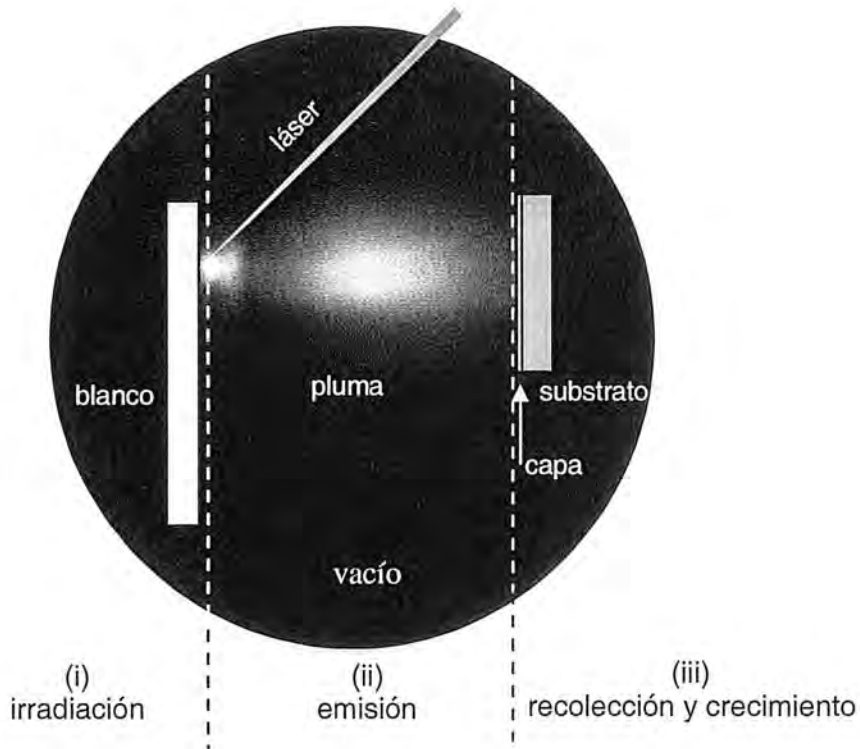
La ablación con láser es un proceso en el que una cierta cantidad de material es arrancada de la superficie de un blanco mediante la irradiación con un haz láser. Los mecanismos de interacción entre la radiación y el material no son sencillos y su descripción es realmente una tarea muy complicada si no imposible, por los muchos procesos que acontecen casi simultáneamente [Cheung (1994)].

El depósito por ablación con láser pulsado podría describirse de forma esquemática de la siguiente manera (figura 1.2):

- (i) La radiación es absorbida por el blanco produciendo un calentamiento muy localizado y elevado que provoca la evaporación del material.
- (ii) Las especies emitidas son altamente energéticas y se crea un plasma que se expande en las tres dimensiones, sobretudo en la dirección

perpendicular a la superficie del blanco sea cual sea el ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie (*pluma*).

(iii) Las especies evaporadas se recogen sobre un substrato colocado frente al blanco para hacer crecer sobre él el recubrimiento.



**Figura 1.2:** Esquema del proceso de depósito por ablación con láser.

### 1.6.1 Absorción de la radiación

Los mecanismos de absorción de la energía electromagnética procedente del láser por parte del blanco dependen tanto de las propiedades del material como de las características de la radiación como la longitud de onda, el carácter continuo o pulsado, la duración de cada pulso si procede, y la potencia. En un caso como el que ocupa el presente trabajo con un material aislante y láseres que proporcionan luz ultravioleta con pulsos de unas pocas decenas de nanosegundos, los mecanismos que pueden ocurrir principalmente son [von Allmen (1987), Bäuerle (1996), Duley (1996), Hügel y Dausinger (1998)]:

- (i) transición entre bandas: que es posible cuando la anchura de la banda prohibida es menor que la energía del fotón incidente. Un electrón de valencia se promociona a la banda de conducción y se genera un par electrón-hueco.
- (ii) absorción multifotón: que consiste en la promoción de electrones de valencia a la banda de conducción por la absorción simultánea de más de un fotón. Este mecanismo es muy improbable cuando el número de fotones necesarios es superior a unas pocas unidades, o sea, cuando la anchura de la banda prohibida sea mucho mayor que la energía del fotón.
- (iii) ruptura dieléctrica: que tiene su origen en el intenso campo eléctrico de la radiación que acelera los pocos electrones que se encuentren en estado de conducción. Al interaccionar éstos con la red pueden promocionar electrones de valencia a la banda de conducción y luego repetir el proceso. De esta manera se genera un proceso en avalancha, que genera portadores libres que pueden absorber la radiación como si se tratase de un metal.
- (iv) otros mecanismos: la presencia de defectos, impurezas o fronteras de grano implican estados dentro de la banda prohibida que contribuyen también a la absorción de la radiación. También puede producirse la absorción por plasmones.

### 1.6.2 Emisión de especies

Para que exista emisión de material es necesario que la *fluencia* (densidad energética) de la radiación sobre la superficie del blanco sea superior a la *fluencia umbral de ablación*. El valor de la fluencia umbral de ablación depende tanto del material que se ablaiona como de las características de la radiación (longitud de onda, duración de los pulsos). Por debajo del umbral, pueden producirse modificaciones de la superficie aunque no haya emisión de especies. Puesto que para realizar depósito es necesario que se produzca emisión, de aquí en adelante se considera que la fluencia es suficiente como para producir emisión de material.



En general los tiempos de relajación de los electrones excitados por la absorción de la radiación suele ser del orden de los picosegundos, por lo que si aplicamos pulsos de unas pocas decenas de nanosegundos, puede considerarse que el proceso de transferencia energética de los electrones a la red es instantáneo y considerar el proceso de emisión como térmico. Así pues, la radiación absorbida produce un aumento de la temperatura sobre la superficie irradiada que provoca la fusión y posterior evaporación de material. Aunque mayoritariamente éste será el mecanismo responsable de la emisión de material [Sobol (1995)] otros mecanismos también son posibles [Kelly y Miotello (1994), Bäuerle (1996), Kaplan (1998)]. La ablación fotoquímica es causada por la ruptura directa de enlaces provocada por la absorción. Este tipo de mecanismo ocurre en polímeros pero es muy poco frecuente en la ablación de cerámicas o metales. El material también puede ser emitido por procesos hidrodinámicos generados por las altas temperaturas y la fusión del material. Los productos de la emisión cuando estos procesos ocurren son macropartículas de tamaño micrométrico que generalmente tienen geometrías redondas y textura de material fundido, por lo que reciben el nombre de *gotas*. También puede haber emisión de gotas debido a la expulsión de la fase líquida por efecto de la fuerza de retroceso que aparece como consecuencia de la rápida emisión de las especies evaporadas, por ebullición o por exfoliación o expulsión directa debida a las tensiones mecánicas generadas térmicamente.

Las especies emitidas por ablación con un láser de excímero de blancos de HA han sido motivo de estudios mediante la adquisición de imágenes tomadas con una cámara CCD rápida e intensificada [Serra et al. (1995), Serra et al. (1996)], con filtros interferenciales [Serra et al. (1997), Serra y Morenza (1998c), Serra y Morenza (1999)] y combinada con espectroscopía óptica de emisión [Serra y Morenza (1997), Serra y Morenza (1998a y b)]. Estos estudios revelan la presencia de tres poblaciones emisivas. La primera y más rápida con velocidades de expansión en vacío del orden de  $10^4$  m/s, está formada por especies atómicas e iónicas de Ca, O y P. La segunda población, con una velocidad de expansión del orden de  $10^3$  m/s, está formada principalmente por óxidos de calcio de estequiometría desconocida  $\text{Ca}_x\text{O}_y$  y algunos átomos de O. La tercera población

está formada por gotas que se desplazan con una velocidad del orden de  $10^2$  m/s. Cabe destacar la ausencia de esta tercera población cuando se ablaciona con el láser de excímero de ArF. Cuando la ablación se produce en una atmósfera reactiva de agua se produce una onda de choque en cuyo frente el Ca de la primera población reacciona con el agua de la atmósfera para formar óxidos de calcio.

### ***1.6.3 Modificación superficial***

Generalmente la ablación no se produce progresivamente capa a capa, sino que implica una modificación de la superficie afectada. Durante un proceso de depósito, se repiten muchos pulsos sobre un mismo lugar de la superficie del blanco, provocando su desgaste paulatino. Como regla general la superficie tiende hacia un estado más resistente que minimice los efectos de la irradiación [Duley (1996)]. Uno de los efectos universales que ocurre en todos los materiales es la generación de una estructura de conos [Foltyn (1994)]. De esta manera se generan superficies oblicuas a la dirección de incidencia de la radiación y se aumenta el área de la superficie irradiada, lo que tiene como consecuencia la disminución de la fluencia (efecto de *dilución de fluencia*). Además, los rápidos procesos de fusión y resolidificación suelen dejar superficies con estructuras rugosas periódicas y provocan la modificación de la composición del material. Aunque en general se admite que la ablación a fluencias suficientemente elevadas es un proceso de evaporación congruente, durante los momentos en que el material está fundido los elementos más volátiles se evaporan más fácilmente, dejando en superficie un manto enriquecido con los elementos que lo son menos.

### ***1.6.4 Depósito con láser pulsado***

Los láseres fueron introducidos en la investigación dental a principios de los años sesenta. Las primeras aplicaciones de la ablación con láseres pulsados fueron la ablación selectiva del esmalte y la dentina y la eliminación de caries [Neev et al. (1991) y Niemz (1994)]. Las ventajas que tiene el uso de láseres en estos procesos es que debido a la corta duración de los pulsos no se dañan los tejidos sanos adyacentes.

El depósito por ablación con láser pulsado tiene como principal característica, que se produce por la evaporación a una elevada temperatura durante un breve periodo de tiempo, lo que ayuda a que la evaporación sea congruente y a que haya una alta sobresaturación del vapor, un alto grado de ionización de sus especies y una elevada energía cinética de las partículas que puede llegar a ser del orden de  $10^3$  eV [Horwitz y Sprague (1994)]. El PLD es un método especialmente indicado y utilizado en el depósito de materiales de estequiometría compleja como superconductores o ferroeléctricos. La elevada energía de las partículas así como su grado de ionización favorecen un buen crecimiento cristalino, y ofrecen la posibilidad de trabajar a presiones elevadas en atmósferas reactivas que no pueden alcanzarse con otros métodos de depósito físico en fase vapor. Estas propiedades, son las que hicieron pensar que el PLD puede ser una técnica de depósito adecuada para crecer recubrimientos de HA de alta cristalinidad, densos y bien adheridos al sustrato, que mejoren las prestaciones de los actuales recubrimientos depositados mediante la proyección con plasma [Baeri et al (1992), Cotell et al. (1992), Cotell y Grabowski (1992)].

Existe una gran variedad de parámetros tecnológicos que pueden modificarse y que dan lugar a recubrimientos de diferentes características:

- (i) el primero es la clase de láser utilizado, cada uno con su longitud de onda y duración de pulso característicos,
- (ii) frecuencia de repetición de pulsos,
- (iii) fluencia o densidad energética del haz láser sobre la superficie del blanco,
- (iv) temperatura del sustrato,
- (v) naturaleza de la atmósfera en la que se realiza el depósito,
- (vi) presión de la atmósfera,
- (vii) naturaleza y características del blanco como densidad y estado superficial,
- (viii) distancia entre blanco y sustrato.

Los primeros trabajos enseñan que las capas resultan en principio inhomogéneas en grosor debido a los dos procesos diferentes en los que se produce la emisión de material, una muy direccional resultado de la emisión de gotas del blanco, y otra distribuida de manera más uniforme, aunque también direccional, resultado de la evaporación del material [Baeri et al. (1992)]. Este problema se ve acentuado en las capas en las que el primer proceso, más direccional, se ve intensificado por los parámetros escogidos para realizar el depósito, pero puede solucionarse buscando la manera de colocar y mover el substrato para conseguir una mayor homogeneidad. Los trabajos realizados hasta el presente ofrecen una gran diversidad en los parámetros tecnológicos utilizados por los distintos grupos. De todas formas se distinguen dos tendencias en la investigación de la producción de capas de HA por PLD:

- (i) la primera intenta potenciar la emisión de partículas grandes emitidas perpendicularmente a la superficie del blanco debido a que se mantiene la relación estequiométrica entre Ca y P del blanco y se consiguen ritmos de depósito elevados [Baeri et al. (1992), Torrisi (1993), Torrisi y Setola (1993), Torrisi (1994), Antonov et al. (1994), Bagratashvili et al. (1995), Antonov et al. (1996), Parker et al. (1996)].
- (ii) La segunda tendencia consiste en evitar al máximo esta emisión direccional y favorecer el proceso de evaporación más distribuido y provocar la cristalización de las fases deseadas sobre el substrato [Cotell et al. (1992), Cotell y Grabowski (1992), Sardin et al. (1992), Cotell (1993a y b), Sardin et al. (1994), Singh et al. (1994), Jelínek et al. (1995), Hontsu et al. (1996), Jelínek et al. (1996), Arias et al. (1997a y b), García-Sanz et al. (1997), Hontsu et al. (1997), Wang et al (1997), Arias et al. (1998), García et al.(1998), Mayor et al (1998a y b)]. En este segundo caso el ritmo de depósito es más lento y la estequiometría de las capas suele tener relaciones Ca/P mayores a la estequiométrica, aunque variando las condiciones de depósito puede cambiarse este hecho.



En los trabajos realizados con láser de rubí y en vacío [Baeri et al (1992), Torrisi (1993), Torrisi y Setola (1993), Torrisi (1994)] se encontró que la zona central más gruesa, dominada por el proceso más direccional, tiene una relación Ca/P medida por espectroscopía de iones retrodifundidos (RBS) y espectroscopía de electrones Auger (AES) muy similar a la de la HA, mientras que en las zonas alejadas del centro, menos gruesas y formadas por la llegada de especies resultantes del proceso de evaporación, esta relación se hace superior. En este caso se intentó favorecer el proceso de emisión de partículas grandes de forma direccional para obtener una buena estequiometría y una rugosidad mayor que pueda favorecer una mejor adhesión al hueso.

Los primeros trabajos con láser de excímero [Cotell et al. (1992), Cotell y Grabowski (1992), Cotell (1993a y b)] se realizaron con la longitud de onda correspondiente a KrF y bajo diferentes atmósferas (Ar, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>O). Los recubrimientos obtenidos tenían relaciones Ca/P medidas por RBS entre 4.83 y 1.75 siempre superiores a la teórica de 1.67, aun cuando utilizaban blancos con Ca/P = 1.5. Los recubrimientos con una mayor cantidad de HA cristalina los obtenían en la atmósfera de Ar + H<sub>2</sub>O, siendo imprescindible una temperatura de sustrato superior a 400 °C para obtener recubrimientos cristalinos y la presencia de H<sub>2</sub>O en la atmósfera para poder sintetizar HA. Se encontraron con que algunas de las capas de mejor cristalinidad tenían una orientación preferente en la dirección (001) y que la adhesión mejoraba al utilizar bajas temperaturas de sustrato durante el depósito. Las capas obtenidas eran muy densas con una morfología muy poco rugosa y con presencia de gotas en su superficie.

Estudios de los recubrimientos obtenidos con un haz láser con la longitud de onda del excímero ArF ( $\lambda = 193$  nm) bajo distintos tipos de atmósfera [Sardin et al. (1992) y Sardin et al. (1994)] dieron como resultado la obtención de capas de HA pura con diferentes morfologías al utilizar agua pura como único componente de la atmósfera en la cámara. Además, utilizando esta nueva longitud de onda más energética se disminuía la presencia de gotas dejando la superficie casi libre de ellas.

En un estudio posterior donde se depositaron capas de HA sobre Si de nuevo con la longitud de onda de 248 nm y en atmósferas de O<sub>2</sub>, Ar o N<sub>2</sub> bombeados en agua se encontraron depósitos con orientación preferente (100). Las capas obtenidas a bajas presiones presentaban una mayor deficiencia en fósforo [Singh et al. (1994)].

Nuevos estudios realizados con KrF y Ar + H<sub>2</sub>O revelaron la influencia del substrato, fluencia y distancia blanco-substrato en la cristalinidad de las capas [Jelínek et al. (1995), Jelínek et al. (1996)]. En substratos de fused sílica los recubrimientos son siempre amorfos. La cristalinidad mejora al utilizar fluencias bajas (~3 J/cm<sup>2</sup>) y distancias blanco-substrato largas (7-8 cm).

Estudios encaminados a obtener recubrimientos de HA con un láser de excímero de KrF pero a temperatura ambiente y en vacío, intentan favorecer el proceso de emisión de macropartículas y así mantener la estructura cristalina y la estequiometría del blanco, pues el resto de especies, al estar a baja temperatura, no pueden cristalizar al llegar al substrato [Antonov et al. (1994), Bagratashvili et al. (1995), Antonov et al. (1996), Parker et al. (1996), Antonov et al. (1997)].

Los estudios más recientes, enfocados de nuevo hacia la síntesis de las capas en el substrato, se han efectuado con el láser de excímero de ArF. Hontsu et al. (1996) propone el recubrimiento de polímeros para aumentar la bioactividad de estos materiales. También se propone la obtención de recubrimientos de HA como material aislante y dieléctrico para aplicaciones en circuitos eléctricos [Hontsu et al. (1997)]. Utilizando una atmósfera de Ar + H<sub>2</sub>O Wang et al. (1997) obtienen capas de HA de buena cristalinidad aunque continúan teniendo relaciones Ca/P elevadas. Más trabajos con  $\lambda = 193$  nm se dedican al estudio de la influencia de la temperatura y de la presión de H<sub>2</sub>O de la atmósfera reactiva [García Sanz et al. (1997), Arias et al. (1997a y b), Arias et al. (1998), García et al. (1998), Mayor et al. (1998a y b)].

Después del primer estudio realizado *in vivo* [Cotell et al. (1996)] con capas de HA altamente cristalina obtenidas por PLD no parece haber mucha correspondencia entre los resultados obtenidos y los predichos por estudios de adhesión en medio seco y estudios efectuados *in vitro* [Tucker et al. (1996)]. La

unión hueso-HA es muy buena, pero los mecanismos de fallo mecánico se producen en la adhesión entre capa y sustrato.

---

Capítulo 2

**MÉTODOS EXPERIMENTALES**

---



## CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los métodos y los sistemas experimentales que han sido utilizados en la realización de todos los trabajos experimentales de ablación, depósito y caracterización que conforman este trabajo. No se pretende que los siguientes apartados sean un tratado exhaustivo y teórico de cada una de las técnicas utilizadas y de sus amplias posibilidades, sino explicar brevemente los objetivos con las que han sido aplicadas y la metodología seguida, detallando en particular los beneficios conseguidos y las limitaciones encontradas.

### 2.1 Preparación de blancos

Como regla general se considera que el blanco debe contener todos los elementos que quieran depositarse sobre el substrato. Aunque el depósito por ablación se supone que debe tener la misma estequiometría que la del blanco, esto no es cierto en muchos casos, y entonces los elementos en los que el depósito es deficitario han de incorporarse al depósito a través de reacciones químicas con una atmósfera reactiva o por otros métodos como puede ser un cañón de iones. En general los blancos utilizados en PLD están compuestos del mismo material que quiere obtenerse como depósito, aunque no es un requisito necesario como podrá comprobarse en el apartado §5.3.

Los blancos utilizados han sido preparados por compresión de polvo de HA comercial (Merck, Alfa y Aldrich) en una prensa uniaxial. Los polvos de HA empleados tienen una relación  $\text{Ca/P} = 1.7$  medida por espectroscopia con plasma acoplado inductivamente, un valor muy similar a la relación de la HA estequiométrica (1.67).

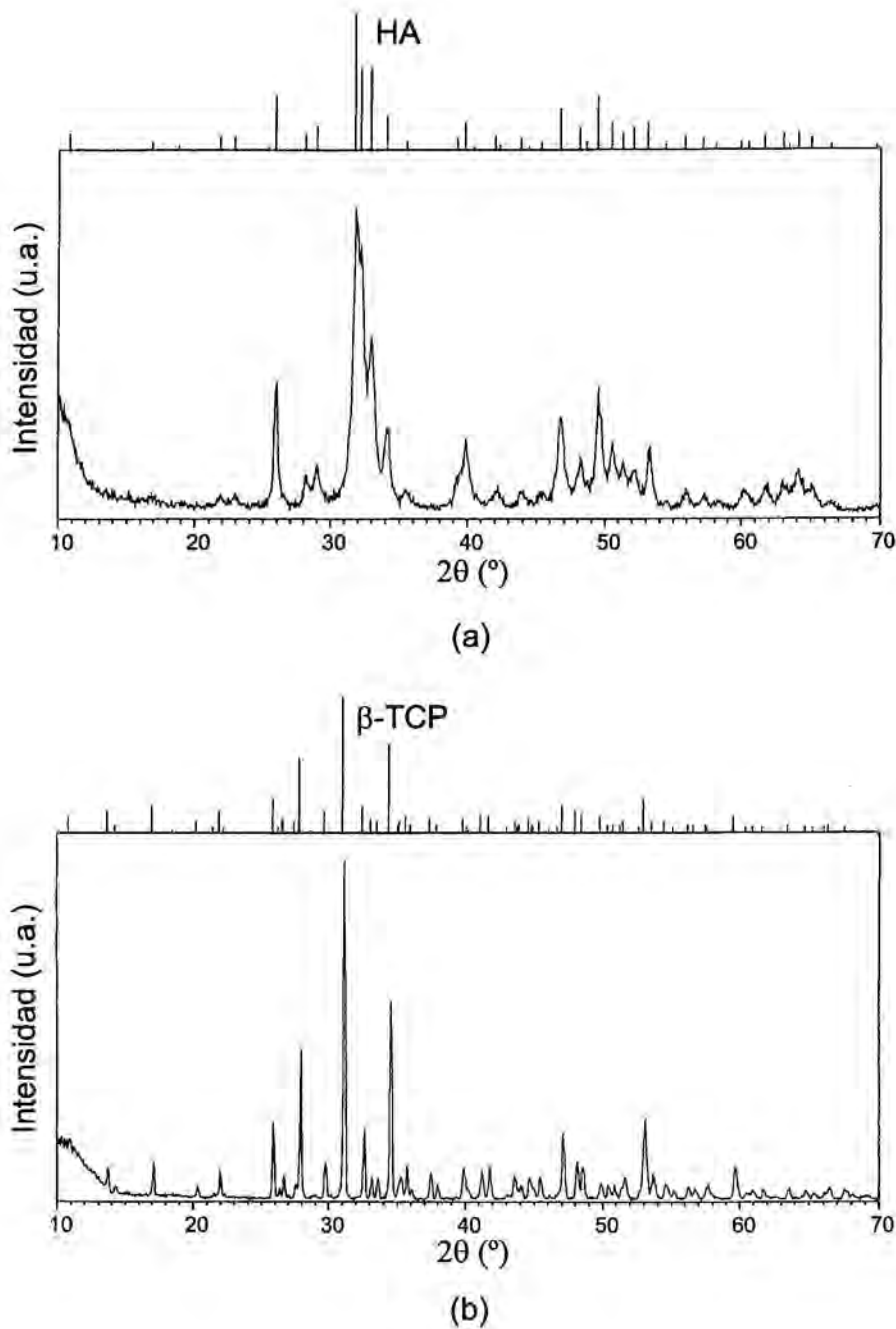
Los blancos tienen geometría de disco con un diámetro de 4 cm y un grosor que oscila entre los 4 y 6 mm, dependiendo de la cantidad de material utilizado y de su densidad de compactación. Para elaborarlos, se introducen entre 7 y 10 g de polvo de HA en un émbolo en el que previamente se ha acoplado un

recipiente de aluminio. Debido a que el polvo se agarra con mucha facilidad a las paredes del émbolo y a la superficie pulida del pistón, se sitúa una fina lámina de plástico sobre el polvo para separarlo del pistón. De esta manera se evitan muchos intentos sin fortuna, en los que el blanco se parte por quedar parcialmente enganchado a la superficie del pistón. Entonces se coloca cuidadosamente el pistón con la base pulida ópticamente en contacto con la lámina de plástico y queda preparado para la compresión uniaxial. La prensa que se ha utilizado se acciona automáticamente y permite aplicar fuerzas de hasta 400 kN, aunque no es posible utilizar fuerzas superiores a 300 kN pues al sobrepasar este valor las pastillas se resquebrajan al ser extraídas del émbolo. Al aplicar la compresión, el polvo se compacta y queda embutido en el recipiente de aluminio. Éste confiere una mayor consistencia al blanco, sobre todo en los extremos donde tiende a exfoliarse, y permite que luego sea sujetado sin problemas por medio de pinzas metálicas en el portablanco de la cámara de depósito. Variando la presión de compresión se consigue variar la densidad de compactación. Aplicando 300 kN con la prensa, que corresponde a una presión de 240 MPa, se consiguen densidades de compactación de  $1.5 \text{ g/cm}^3$ , valor que está alrededor del 50 % de la densidad teórica del cristal de HA ( $d = 3.15 \text{ g/cm}^3$ ).

Sólo se han podido obtener densidades un poco superiores, de hasta  $1.7 \text{ g/cm}^3$ , si no se coloca la lámina de plástico entre la superficie del blanco y el pistón, pues el plástico absorbe parte de la presión. En cambio, como ya se ha comentado, este incremento de la densidad del blanco se paga a cambio de tiempo y de material perdidos al realizar numerosos intentos fallidos en los que el blanco no salía entero del émbolo.

Después del proceso de creación de los blancos no se observa ningún tipo de modificación en el difractograma de rayos x (figura 2.1a) con respecto al del polvo. En él se observa que el blanco contiene únicamente HA como fase cristalina.

Diffícilmente se superan densidades de compactación superiores al 50 o 60 % por simple compresión [Glass y Ewsuk (1997)]. De cara a aumentar la densidad de los blancos, se ha intentado un proceso de sinterización a alta



**Figura 2.1:** (a) Difractograma de rayos x de un blanco de HA compactado a 240 MPa que lo identifica como HA. (b) Difractograma de rayos x de una blanco sinterizado a 1100 °C durante 3 horas. Nótese que los picos corresponden ahora a  $\beta$ -TCP, y son mucho más estrechos, indicando un aumento del tamaño de los cristales.

temperatura. Como el proceso debe realizarse a temperaturas superiores al punto de fusión del aluminio las pastillas se han de compactar sin el recipiente de aluminio, y para evitar la adhesión de la cara inferior del blanco a la base del émbolo también se coloca una pieza de plástico en este lugar durante la compactación. Para realizar los procesos de sinterización se ha utilizado un horno que puede rebasar ligeramente los 1100 °C. Todos los intentos realizados a temperaturas menores a 1100 °C no han dado ningún resultado positivo a la hora de aumentar la densidad del blanco. Para conseguirlo se ha cogido un blanco de densidad de compactación máxima (1.5 g/cm<sup>3</sup>) y se ha calentado en un horno al aire a una temperatura de 1100 °C durante 3 horas. El resultado ha sido un blanco con una densidad de 2.65 g/cm<sup>3</sup>, aunque como consecuencia todo el material se ha transformado en  $\beta$ -TCP (figura 2.1b). En teoría esta temperatura no es suficiente como para que proceda esta transformación de fase en la HA pura [Zhou et al. (1993)], pero la más que posible presencia de sustituciones y defectos en el material de partida puede haber favorecido que esta transformación ocurra a esta temperatura.

## 2.2 Preparación de substratos

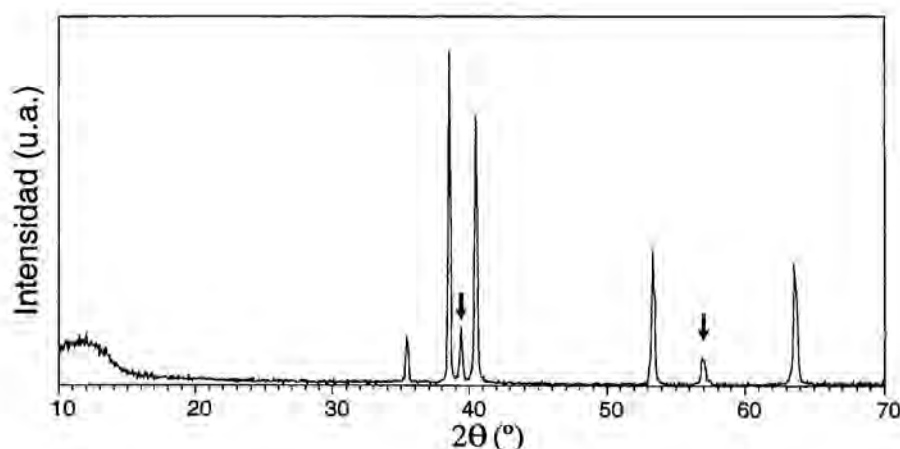
Gran parte de los implantes metálicos son de la aleación de titanio Ti-6Al-4V. Así pues, los substratos sobre los cuales se han depositado los recubrimientos son de esta aleación. El Ti-6Al-4V utilizado es de alta pureza y se ha adquirido en forma de planchas de 1 mm de espesor. A partir de las planchas se han cortado piezas cuadradas de 1 × 1 cm<sup>2</sup> o 2 × 2 cm<sup>2</sup> a conveniencia.

El material se suministra con una rugosidad superficial de 0.28  $\mu$ m. Para disminuir la rugosidad superficial en casos en los que ha sido necesario, como por ejemplo para tener medidas más fiables en los estudios de adhesión, los substratos se han pulido uno por uno. El proceso de pulido se ha realizado siguiendo una de las dos progresiones siguientes:

- (i) papel de alúmina de  $600\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  papel de alúmina  $9\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  y papel de carburo de silicio de  $3\ \mu\text{m}$ ; utilizando agua como líquido lubricante. (La rugosidad disminuye hasta  $R_a = 0.03\ \mu\text{m}$ )
- (ii) papel de alúmina de  $600\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  papel de alúmina  $9\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  y papel de alúmina de  $1\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  papel de alúmina de  $0.3\ \mu\text{m}$   $\rightarrow$  pulido sobre moqueta con polvo de alúmina de  $0.05\ \mu\text{m}$ ; utilizando agua como líquido lubricante. (La rugosidad disminuye hasta  $R_a = 0.05\ \mu\text{m}$ )

Los substratos se han sometido a un proceso de limpieza con ultrasonidos en baños sucesivos de tricloretileno (99%), acetona (99.5%) y etanol (96 %), y se han conservado sumergidos en etanol hasta el momento de ser colocados sobre el portasubstratos antes de ser recubiertos.

El análisis por difracción de rayos x de los substratos (figura 2.2) muestra que están compuestos mayoritariamente por la fase  $\alpha$  del Ti-6Al-4V, pero que también contienen una pequeña parte de fase  $\beta$ .



**Figura 2.2:** Difractograma de rayos x de un substrato de Ti-6Al-4V. Los picos señalados con una flecha corresponden a la fase  $\beta$ . El resto de picos son de la fase  $\alpha$  más estable.



## 2.3 Equipo de depósito

El sistema experimental para el depósito por ablación con láser pulsado consta de dos elementos principales e imprescindibles: por un lado el láser y por el otro la cámara de vacío. Estos equipos son los que pasan a detallarse en los siguientes subapartados.

### 2.3.1 Láseres

Un láser de excímero y un láser de estado sólido de Nd:YAG han ofrecido la posibilidad de trabajar con tres longitudes de onda distintas en el rango del ultravioleta ( $\lambda = 193$  nm y  $\lambda = 248$  nm con el primero y  $\lambda = 355$  nm con el segundo).

#### 2.3.1.1 Láser de excímero

Un láser de excímero Lambda Physik LPX 205i ha sido utilizado en dos de sus posibles configuraciones. En la primera, cargado con ArF y Ne como gas de soporte, se consigue un haz con una longitud de onda de 193 nm y una energía máxima en la salida del láser de unos 300 mJ por pulso. Cuando la carga es de KrF en vez de ArF, la longitud de onda del haz láser es de 248 nm y se obtiene en la salida una energía máxima de 400 mJ por pulso. El láser es capaz de emitir pulsos de 23 ns o 34 ns de duración, según se utilice con ArF o KrF respectivamente, a una frecuencia de repetición de hasta 50 Hz. El haz en la salida del láser es rectangular ( $1 \times 2.5$  cm<sup>2</sup>) con un perfil de intensidad casi plano (tipo "flat-top") en su lado más largo y gaussiano en el más corto, y una divergencia de 3 y 1 mrad respectivamente.

El haz láser se recorta con una máscara rectangular colocada cerca de la salida para evitar las colas del haz donde disminuye su intensidad y así tener un haz realmente homogéneo con bordes mejor definidos. Una vez recortado, el haz se hace incidir sobre un espejo de multicapas dieléctricas diseñado especialmente para tener una máxima reflectividad para un ángulo de incidencia de 45 ° y así se desvía 90 ° para introducirse en la cámara de vacío donde se focaliza sobre el blanco. Durante el recorrido hasta la cámara de vacío, el haz láser pierde parte de su energía al ser recortado y posteriormente reflejado en el espejo. Además hay



que tener en cuenta las pérdidas por absorción en el aire durante el recorrido, que son especialmente importantes en el caso del haz de 193 nm pues se genera ozono a partir del oxígeno del aire de la atmósfera. Esto requiere también una buena ventilación del laboratorio pues el ozono no es nada saludable.

### 2.3.1.2 Láser de Nd:YAG

El otro láser utilizado es un Nd:YAG B.M.industries modelo 5022 DNS 10. Este láser emite a una longitud de onda fundamental de 1.064  $\mu\text{m}$  en el infrarrojo. El láser es capaz de emitir pulsos de 10 ns de duración a una frecuencia de repetición máxima de 10 Hz gracias a la colocación de una célula de Pockels que actúa como *Q-switch* en la cavidad resonante. El haz con un diámetro de 7 mm y una divergencia de 0.5 mrad tiene un perfil gaussiano. Gracias a sistemas ópticos no lineales formados por cristales de KDP se consigue doblar y triplicar la frecuencia del haz obteniendo las longitudes de onda de 532 nm situada en el verde, y de 355 nm en el ultravioleta. En los experimentos realizados en este trabajo sólo se ha utilizado el haz triplicado que proporciona la longitud de onda de 355 nm con una energía máxima de 300 mJ por pulso. Al contrario que en el caso del láser de excímero, el haz está polarizado linealmente. Además, la disposición en el laboratorio permite que el haz pueda entrar directamente en la cámara de vacío, pudiendo aprovechar así toda la energía del haz.

### 2.3.2 Cámara de alto vacío

La cámara de depósito es una cámara de alto vacío fabricada en acero inoxidable. Su geometría es cilíndrica con un diámetro de 35 cm y una altura de 28 cm. Tiene ocho bocas grandes ( $\varnothing = 10$  cm) laterales más una superior y otra inferior (figura 2.3), además de 8 entradas auxiliares de menor diámetro. La cámara, con un volumen próximo a 32 litros, se evacúa a través de una de las bocas laterales con una bomba turbomolecular que tiene una capacidad nominal de bombeo de 250 l/s asistida por una bomba primaria mecánica. Las presiones residuales que se alcanzan son del orden de  $10^{-3}$  Pa. El motivo principal por el que no es posible bajar más la presión de vacío es que la hidroxiapatita es un material muy higroscópico, por lo que tanto en el blanco como en el depósito de

fosfato de calcio amorfo que se forma en las paredes, hay una gran cantidad de agua almacenada que desorbe. Aún así, el vacío es más que suficiente para la aplicación de depósito de capas puesto que durante el depósito se trabaja a presiones 4 órdenes de magnitud superiores. La presión se mide a través de un medidor compacto Pirani-Penning capaz de medir en un rango de presiones desde  $10^{-6}$  Pa hasta  $10^5$  Pa. A la hora de hacer la lectura de la presión hay que tener en cuenta que la lectura de la electrónica asociada viene afectada por un factor  $\times 2$  debido a que se está midiendo una atmósfera de  $H_2O$ , mientras que está calibrada para aire. El sistema de inyección de vapor de agua está conformado por un recipiente que contiene agua destilada conectado a una microválvula que regula el flujo de entrada a la cámara. A la salida del recipiente hay colocado un filtro cerámico de 5 cm de diámetro. De esta manera se consigue incrementar la superficie de evaporación para poder incrementar el flujo alcanzable, y para evitar que entren gotas de agua líquida en el recinto de vacío como consecuencia del burbujeo del agua contenida en el recipiente. Cuando el flujo y la presión de trabajo dentro de la cámara de vacío son elevados, hay que cerrar la válvula mayor de la boca de la bomba de vacío y se utiliza un "by-pass", que consiste en una válvula de menor tamaño colocada en paralelo a la válvula mayor, para disminuir el flujo de entrada de la bomba turbomolecular.

Dentro de la cámara están colocados los sistemas portablancos y portasubstratos frente a frente. Ambos sistemas van montados sobre sendos motores paso a paso de 400 pasos que controlan el sentido y la velocidad de giro, y que se ubican en las bocas de la cámara que están situadas a  $225^\circ$  (portablancos) y  $45^\circ$  (portasubstratos) respecto a la boca que contiene la ventana de entrada por la que entra el haz láser. Los blancos se sujetan sobre el portablancos mediante pinzas metálicas cuando tienen el recipiente de aluminio exterior. De esta manera se evita la utilización de pegamentos o tintura de plata que contaminen la atmósfera por desorción. El portasubstratos es a su vez un sistema calefactor, formado por una funda de cobre sobre la cual se sujetan los substratos con la ayuda de tornillos, asegurando de esta forma un buen contacto térmico. Como sistema calefactor se utilizan tres lámparas halógenas de 12 V y 100 W situadas en

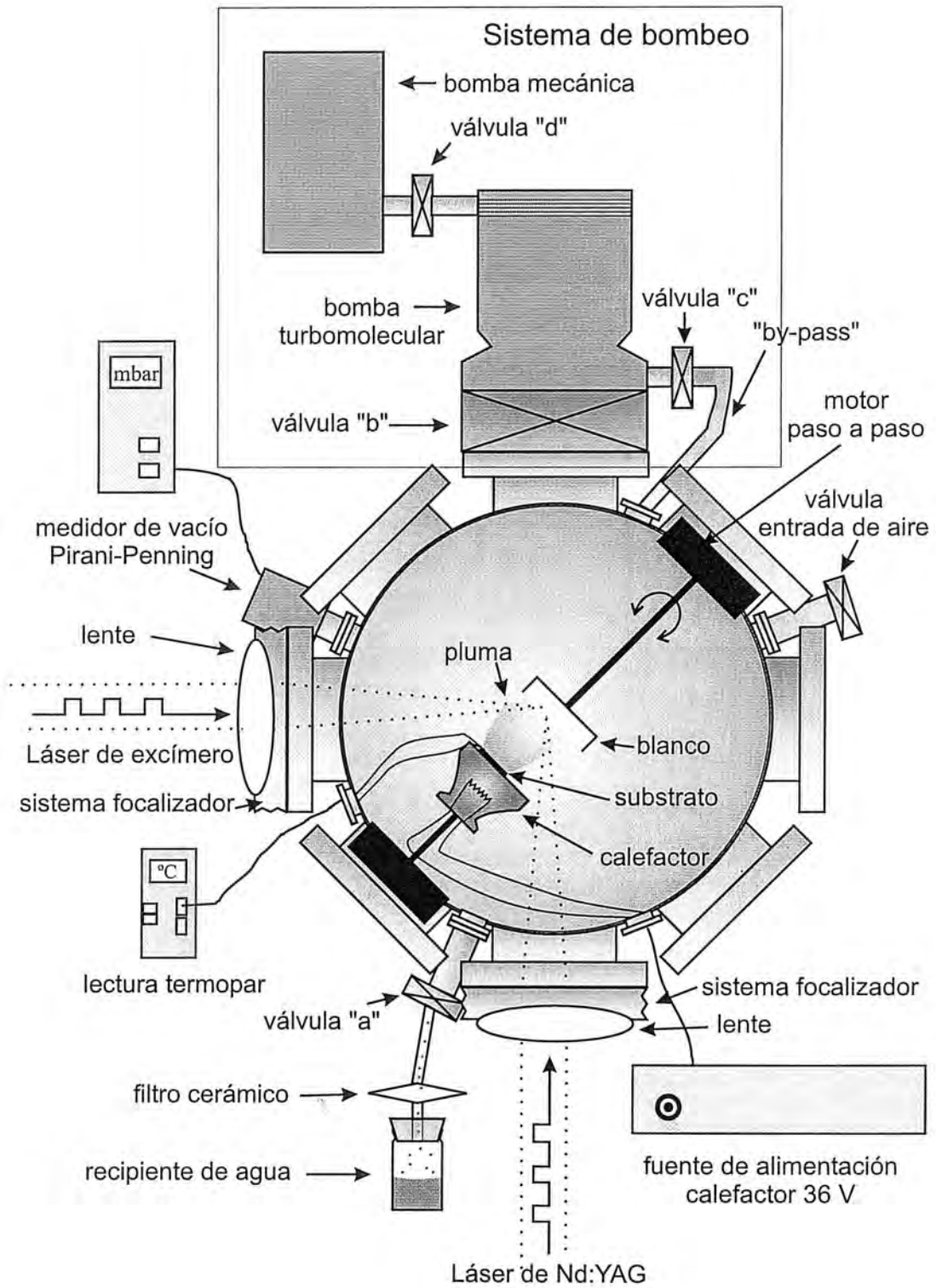


Figura 2.3: Sistema de depósito por ablación con láser.

el interior de la pieza de cobre, y alimentadas por una fuente exterior de 36 V. La funda de cobre realiza la función de difusor y estabilizador de temperatura y homogeneiza la temperatura en su superficie. Tanto el sistema portablancos como el portasubstratos permiten la variación de su longitud para ajustar la distancia entre blanco y sustrato a conveniencia.

### ***2.3.3 Preparación de un depósito***

El haz del láser se introduce en la cámara a través de una lente de Suprasil contenida en un sistema focalizador que se coloca directamente en una de las bocas de entrada a la cámara de vacío. De esta manera se evita la utilización de ventanas y se disminuyen pérdidas energéticas por reflexión y absorción en ellas. El sistema de focalización permite variar la distancia entre la lente y el blanco mientras el sistema está abierto a la presión atmosférica. La energía de los pulsos del haz láser se mide justo después de la lente, cuando el haz todavía no está focalizado, mediante un medidor piroeléctrico. De este modo se conoce la energía que entra en la cámara tras pasar por todo el sistema óptico exterior. Esta energía es la misma que incidirá sobre el blanco, pues el resto de la trayectoria del haz se efectúa a presiones muy bajas y las pérdidas por absorción que pueden haber son mínimas. Una vez conocida la energía del haz, se ajusta la focalización del haz sobre el blanco con un ángulo de incidencia de 45 °. El tamaño del haz focalizado se mide sobre papel térmico para así determinar la fluencia con la que se ablaiona el blanco. Luego se colocan los sustratos frente al punto del haz sobre el blanco y a la distancia requerida. La temperatura de los sustratos se ha medido a través de un termopar de tipo K, cuya unión de cromel y alumel se coloca en una funda de chapa de cobre que se sitúa bien apretada sobre la superficie de un sustrato mediante un tornillo. La buena conductividad térmica del cobre permite pensar que no se introducen desviaciones en las medidas de temperatura. De este modo la lectura de la temperatura corresponde siempre a la temperatura existente sobre la superficie del sustrato en la que se está creciendo el recubrimiento.

Una vez todo está colocado, se cierra la cámara de vacío y se procede a hacer el vacío. Después de alcanzar el vacío límite, se procede a suministrar potencia al sistema calefactor para calentar los sustratos hasta la temperatura



deseada. Este proceso se realiza en vacío para evitar la oxidación del sustrato y hasta que no se alcanza la temperatura deseada no empieza a introducirse el vapor de agua. Las presiones de agua habituales en las que se han producido los depósitos son demasiado elevadas como para poder realizar el vacío directamente a través de la boca de entrada de la bomba turbomolecular. Entonces debe cerrarse la válvula "b" de la boca de entrada y utilizar el "by-pass" para no sobrecargarla. Además es conveniente descender el modo de funcionamiento de la bomba a la mitad de revoluciones. La presión de trabajo se controla mediante el ajuste de la válvula "a" de entrada del sistema de inyección de vapor de agua y de la válvula "c" del "by-pass". Una vez se ha estabilizado la presión deseada ya puede procederse al depósito. Durante el depósito se hace girar el blanco para aumentar su superficie útil, evitar un sobrecalentamiento y retardar así su desgaste por la ablación. Habitualmente, los depósitos se han realizado utilizando los láseres a una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz durante media hora. De esta manera se obtienen recubrimientos correspondientes a 18000 pulsos del láser, con espesores que pueden variar entre 500 nm y 5  $\mu\text{m}$  dependiendo de las condiciones de depósito.

### 2.3.4 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

A través de una QCM situada en el interior de la cámara pueden medirse la cantidad de material que se deposita y el ritmo de depósito. Debido al alto grado de direccionalidad con el que las especies son emitidas no es posible hacer medidas fiables *in situ* mientras se realiza un depósito. Por eso, en este trabajo se ha utilizado únicamente en experimentos diferenciados de los de depósito, colocando la QCM en el lugar donde estaría situado el sustrato si de un proceso de depósito se tratara. La balanza tiene una superficie efectiva circular de 0.5 cm<sup>2</sup> donde se recoge el material. La electrónica asociada da una lectura del espesor de material depositado sobre su superficie, teniendo en cuenta, entre otros factores, la densidad del material depositado que se le ha de introducir previamente.

Para que las medidas efectuadas sean correctas, el cristal de cuarzo debe trabajar a temperatura ambiente. Este hecho, unido a que el material sobre el que se deposita no es de la misma naturaleza que el que se tiene cuando se deposita un

recubrimiento, puede provocar diferencias entre la cantidad de material que se deposita sobre él y la que realmente se deposita cuando se crece una capa, a causa de que el coeficiente de adhesión de las partículas que llegan es diferente en cada caso.

En el caso del PLD, además de esta limitación, deben añadirse otras provocadas por la direccionalidad del proceso que pueden dar lugar a errores entre distintas medidas. Estas limitaciones, que vienen dadas por la imprecisión en la colocación del QCM, se detallan y se valoran en la discusión del apartado §3.1 para el caso particular de este trabajo.

## 2.4 Técnicas de caracterización

### 2.4.1 Difractometría de rayos x (XRD)

La técnica de XRD permite determinar las fases cristalinas que están presentes en el depósito. La difracción de los rayos x por los planos cristalinos se produce cuando se satisface la ley de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

siendo  $n$  el orden de difracción un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda del haz difractado,  $d$  la distancia entre planos cristalinos y  $\theta$  el ángulo de incidencia respecto al plano.

El equipo utilizado para realizar los análisis de las muestras es un Siemens modelo D-500 con la geometría de Bragg-Brentano que usualmente se emplea para el análisis de muestras en polvo. La radiación utilizada para la realización de los difractogramas es la correspondiente a la línea Cu  $K_{\alpha}$  con su componente principal en 1.54060 Å y una componente secundaria a 1.54443 Å. Los difractogramas  $\theta$ - $2\theta$  se han efectuado rutinariamente con un paso de 0.050° y un tiempo de adquisición por paso de 3 segundos.

Cada fase cristalina tiene una distribución de planos cristalinos que da lugar a una distribución característica de picos de intensidad en el difractograma para ángulos  $2\theta$  que la distingue del resto de fases. De esta manera, comparando los picos presentes en el difractograma con las fichas de patrones JCPDS (Joint



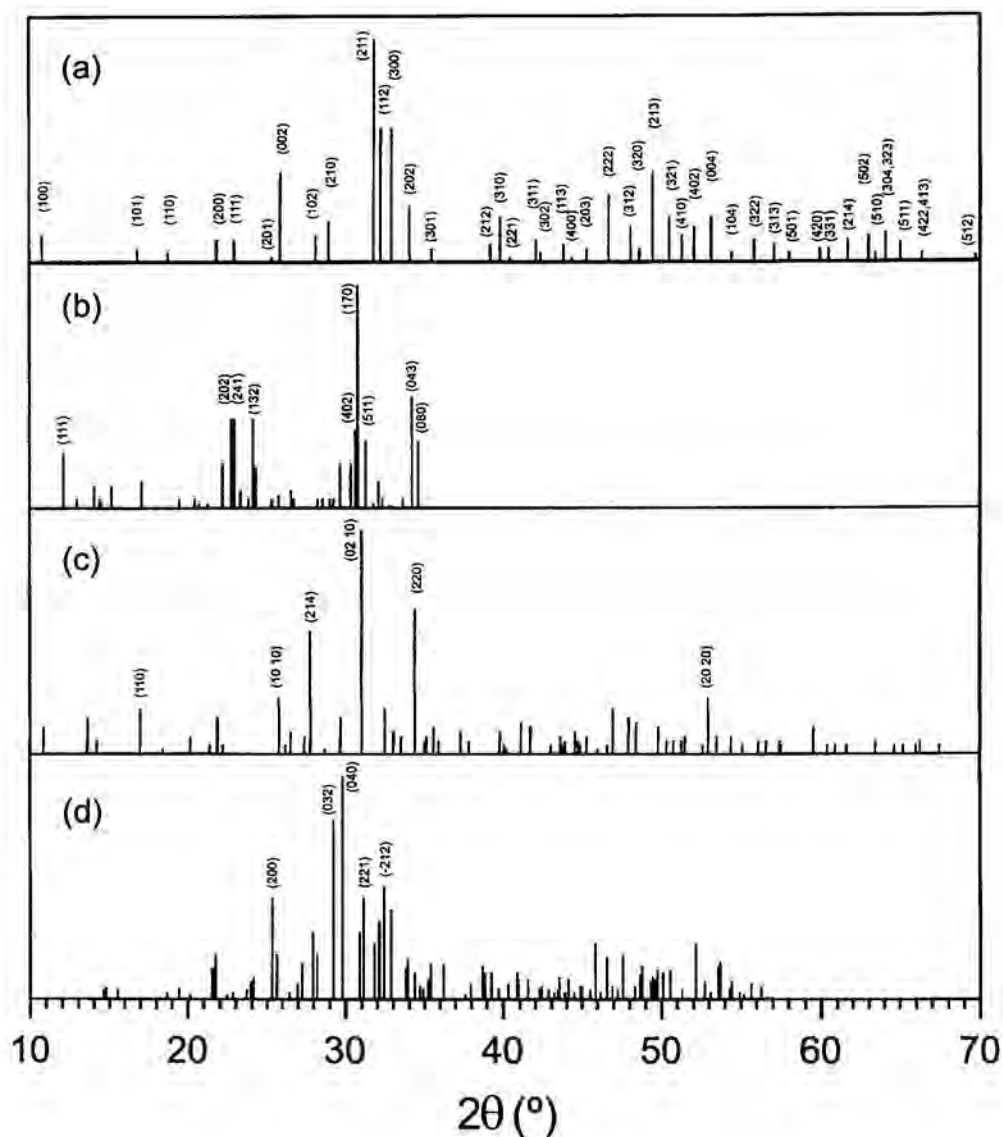
Committee on Powder Diffraction Standards), se han podido identificar las fases cristalinas que componían los recubrimientos.

En la figura 2.4 pueden observarse las reflexiones de los difractogramas de polvo correspondientes a los distintos fosfatos de calcio que luego se han encontrado en los recubrimientos. Cabe mencionar que la fase amorfa no presenta picos de difracción y se manifiesta en los difractogramas con un máximo de difusión centrado alrededor de los ángulos  $2\theta = 30^\circ$ . La HA de baja cristalinidad, formada por dominios cristalinos de tamaño nanométrico, se distingue de la fase amorfa pues presenta también una banda ancha, pero por su mayor ordenación a corto alcance, se centra alrededor de  $2\theta = 32^\circ$  donde están situados los picos más intensos de la HA cristalina [Tong et al. (1998)].

Una característica de los picos del difractograma es su anchura a media altura. Aunque en algunos casos, el ensanchamiento de los picos puede ser consecuencia del estrés o de la curvatura que puedan tener los recubrimientos, estos efectos se han considerado despreciables en las capas de HA caracterizadas en este trabajo, frente a la contribución que tiene el tamaño de los cristales en la anchura de pico. Cuando los cristales son pequeños se tienen picos anchos y cuando los picos son estrechos los cristales tienen mayor tamaño. Una estimación del tamaño de los cristales en la dirección de los planos a los que corresponde cada pico viene dada por la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad \text{con} \quad \beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

donde  $K$  es una constante característica de cada pico con un valor próximo a 0.9,  $B$  es la anchura del pico a media altura experimental y  $b$  la anchura del pico a media altura debida al ensanchamiento intrínseco del sistema experimental [LeGeros et al. (1971)]. De esta manera se habla muchas veces de una mejor o peor cristalinidad cuando realmente se está expresando un mayor o menor tamaño de los dominios cristalinos que conforman la muestra. En otros casos se habla de cristalinidad como la relación entre material cristalino y material con una estructura amorfa.



**Figura 2.4:** Posición e intensidad relativa de los máximos de difracción de polvo de (a) HA (JCPDS 9-432), (b)  $\alpha$ -TCP (JCPDS 9-348), (c)  $\beta$ -TCP (JCPDS 9-169) y (d) TetraCP (JCPDS 25-1137). Se han identificado todos los planos cristalinos correspondientes para la HA y sólo los más significativos para el resto de fosfatos de calcio.

En el caso de caracterizar capas finas, puede analizarse si el crecimiento se ha producido siguiendo algún tipo de orientación preferencial, comparando la intensidad de los picos correspondientes a cada plano del difractograma XRD del recubrimiento, con las intensidades correspondientes a un difractograma de polvo en donde todos los planos tienen la misma probabilidad de difractar.

La técnica de XRD presenta la ventaja de poderse utilizar de manera sencilla para caracterizar rutinariamente las fases cristalinas presentes en todos los recubrimientos, pues el sistema está totalmente automatizado. El límite inferior de detección de una fase cristalina se estima que está entorno al 4 % en contenido de la muestra [Koeneman et al. (1990)]. La evaluación es totalmente cualitativa, pues para poder cuantificar es necesario utilizar un sistema de calibración por patrones adecuado a cada tipo de muestra. Los átomos que componen los fosfatos de calcio son bastante ligeros por lo que absorben y difractan poco la radiación. En el caso de capas finas, esto implica que gran parte de los rayos x incidentes penetran y son difractados en el sustrato contribuyendo mayoritariamente a la señal recibida. Por este motivo, es difícil observar la señal de capas delgadas inferiores a 300-400 nm.

Con el fin de estudiar la distribución de las fases en profundidad se pueden realizar análisis a ángulos rasantes desacoplando el ángulo de incidencia ( $\omega$ ) del ángulo en el que se sitúa el detector  $\theta$ . Cuanto más rasante es el ángulo con el que incide la radiación en la muestra, los rayos x alcanzan profundidades menores en la muestra, y se obtiene una mayor señal de las zonas más superficiales del recubrimiento. Variando el ángulo de incidencia puede analizarse cuáles son las fases que se sitúan más en superficie, observando sus picos con mayor intensidad en los difractogramas efectuados con ángulos más rasantes.

#### ***2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)***

A través de SEM se puede observar la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos. Un haz de electrones primarios emitidos por un filamento caliente son condensados y focalizados sobre la muestra a observar a través de un juego de lentes electromagnéticas. Estos electrones que llegan a la muestra con energías de entre 5 y 20 keV interactúan con el material perdiendo energía. De entre los productos de esta interacción salen electrones secundarios de

poca energía que son recogidos por un detector. Como la energía de estos electrones es pequeña, sólo los producidos muy cerca de la superficie consiguen salir y ser detectados. Haciendo un barrido de un área de la muestra con el haz de electrones primarios, se obtiene una imagen de la superficie barrida de la muestra.

Los equipos utilizados para la obtención de imágenes de microscopía electrónica son un Hitachi S-2300 y un Leica-Cambridge LC360.

Debido a que la HA es un material aislante eléctrico, ha sido necesario recubrir las muestras con una capa fina de Au, que proporciona un camino conductor por el que puede evacuarse la carga que se acumularía si la superficie fuese totalmente aislante, sin modificar la morfología superficial.

Para poder realzar el relieve es conveniente observar la muestra con un cierto ángulo de inclinación. Por este motivo la mayoría de observaciones se han efectuado con un ángulo de 45 ° de inclinación.

#### ***2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)***

A través de TEM puede observarse la microestructura de los depósitos a grandes aumentos. Al igual que en SEM, un haz de electrones es enviado sobre la muestra a través de un juego de lentes electromagnéticas, pero en este caso se recogen los electrones que han conseguido traspasar la muestra. Los electrones que llegan a la muestra son acelerados hasta energías de 200 keV. Esta elevada energía es la que permite a los electrones ser transmitidos a través de la muestra que debe ser lo suficientemente fina como para que esto ocurra. Las muestras han sido analizadas en un equipo Hitachi H800 MT.

La preparación de las muestras para poder ser observadas es una tarea delicada y requiere de diversos pasos. En primer lugar debe cortarse una sección de muestra de  $1 \times 4 \text{ mm}^2$  mediante una sierra de diamante de corte lento. Luego, se rebaja su grosor a través de pulidos sucesivos por la parte no recubierta del substrato hasta que su espesor es de 100  $\mu\text{m}$ . Esta sección se incluye en una resina "Spurr" que hay que dejar secar. Una vez seca la resina, se procede al corte en bisel de la muestra incluida en la resina con la sierra de diamante de corte lento, con un ángulo de 30 °. El bisel se pule para eliminar posibles rebabas que pueda haber dejado la sierra, y dejar en el extremo de la muestra que coincide con el

bisel, una zona de recubrimiento muy fino y libre del sustrato de Ti-6Al-4V. Gracias a ello la muestra puede ser seccionada en finas rebanadas (espesor < 100 nm) por una cuchilla de ultramicrotomía sin que ésta se dañe, pues el metal podría mellarla. Los finos trozos de muestra se recogen sobre una rejilla metálica recubierta por una fina capa polimérica (formvar), preparada ya para ser introducida directamente en el microscopio. El éxito de la preparación por ultramicrotomía está condicionado a que la sección no se curve sobre sí misma después de ser cortada y a que la muestra no se deforme a causa de las tensiones producidas durante el corte [Becker y Bange (1993)]. El principal inconveniente de este método de preparación viene motivado por el contacto de la muestra con agua, que resulta necesario para la refrigeración durante los procesos de corte y pulido. Ello puede suponer la disolución parcial o total de las componentes amorfas o de las fases poco estables en agua de la muestra si ésta las tuviera.

#### ***2.4.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)***

La técnica de FT-IR capta los espectros de vibración de las fases cristalinas y los grupos moleculares que las constituyen. Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la de un modo de vibración, la radiación es absorbida por la muestra disminuyendo su intensidad. De esta manera, la intensidad de la radiación recogida presenta picos de absorción para las frecuencias que sean propias de los fonones de la red o de las vibraciones de los grupos moleculares que componen el material a estudiar.

Los espectros de FT-IR han sido tomados en un Nicolet 5ZDX o un Bomem MB120 que cubren la región del infrarrojo medio entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , y tomando 50 muestras por espectro. Para tomar los espectros de los recubrimientos ha sido necesario utilizar un accesorio de reflectancia especular, puesto que los sustratos no son opacos a la radiación infrarroja.



Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identificación
3572	OH elongación $\nu_s$
1092	$\nu_3'''$ elongación
1065	$\nu_3''$ ( $\text{PO}_4$ )
1028	$\nu_3'$
962	$\nu_1$ elongación ( $\text{PO}_4$ )
630	OH libracional $\nu_L$
603	$\nu_4'''$ torsión
574	$\nu_4''$ ( $\text{PO}_4$ )
564	$\nu_4'$
474	$\nu_2$ deformación ( $\text{PO}_4$ )

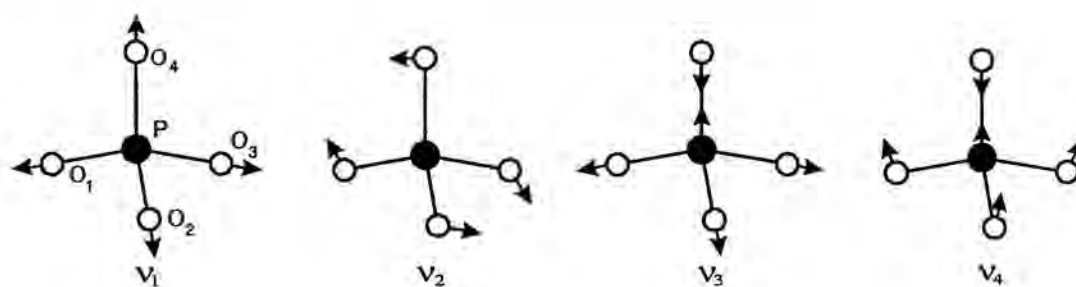
**Tabla 2.1:** Vibraciones observadas en espectros de IR de HA

En la tabla 2.1 pueden observarse la mayoría de picos identificados a la HA [Baddiel y Berry (1966), Klee y Engel (1970), Cant et al. (1971), Ross (1974), Fowler (1994a y b)] en la que destacan el desdoblamiento de las vibraciones  $\nu_3$  y  $\nu_4$  triplemente degeneradas de los grupos fosfato, así como la presencia de la vibración  $\nu_1$  normalmente inactiva en el infrarrojo (figura 2.5) [Nakamoto (1984)]. En la figura 2.6 se presenta un espectro FT-IR del polvo de HA utilizado para hacer los blancos.

A través de esta técnica puede distinguirse la presencia de grupos OH,  $\text{CO}_3$  [Ellies et al. (1988), Bennani et al. (1991)], en la red de la apatita, así como distinguir entre la oxiapatita y la HA, cosas que no pueden ser diferenciadas por XRD [Koeneman et al. (1990)]. El grado de cristalinidad también puede observarse en los espectros ya que las vibraciones rompen la degeneración que tienen en estado gaseoso o amorfo y se separan dando picos más resueltos [Termine y Posner (1966), Kravitz et al. (1968)]. Además de la presencia de grupos carbonato dentro de la estructura de la apatita puede distinguirse si la sustitución es del tipo A o B según la posición de los picos de absorción [Nadal et al. (1970)]. Mientras que la HA carbonatada de tipo A presenta picos en 1534, 1464 y 884  $\text{cm}^{-1}$ , la HA carbonatada de tipo B los presenta a 1455, 1430 y 864  $\text{cm}^{-1}$ . Las oxiapatitas presentan entre 500 y 400  $\text{cm}^{-1}$  una banda con múltiples picos de absorción, además de un pico alrededor de los 1130  $\text{cm}^{-1}$  característico de



la presencia de iones divalentes asociados a una vacante en los túneles de la estructura apatítica [Trombe y Montel (1978b)]. También se produce el desdoblamiento en dos picos de la vibración de elongación  $\nu_1$ . La presencia de iones pirofosfato ( $P_2O_7$ ), grupo que queda atrapado en la estructura por descomposición térmica de grupos hidrogenofosfato ( $HPO_4$ ) en las apatitas deficientes en calcio, se detecta con la presencia de una banda a  $715\text{ cm}^{-1}$  [Ross (1974) y Cant et al. (1971)].



**Figura 2.5:** Vibraciones de los grupos fosfato.

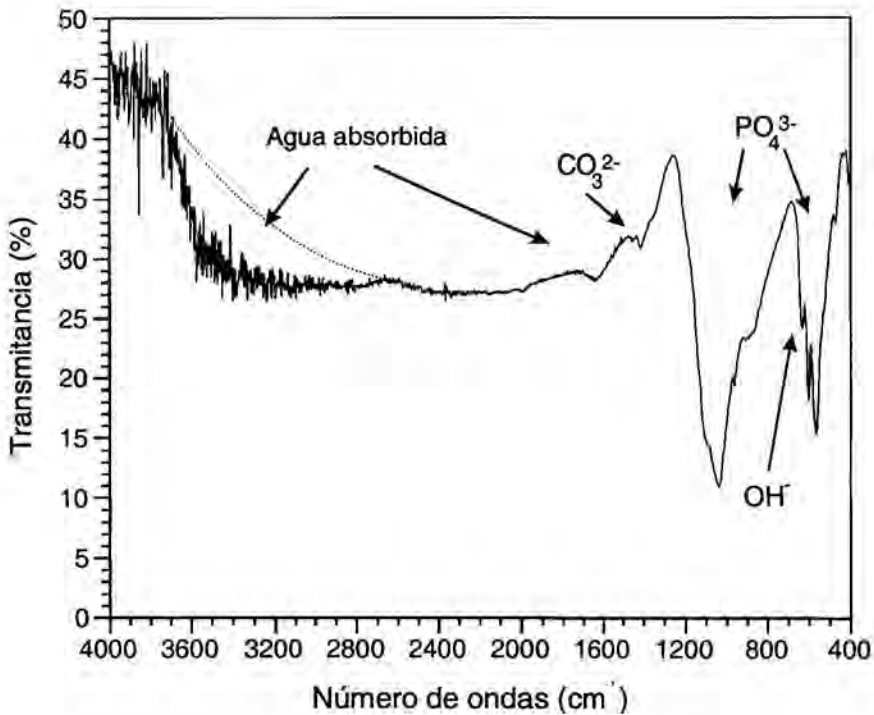
Cuando se estudian apatitas deuteradas, los grupos OD presentan los mismos modos de absorción que los grupos OH aunque corridos a frecuencias menores debido a la mayor masa atómica del deuterio. El pico de elongación se encuentra cercano a los  $2634\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el libracional se desplaza hasta  $460\text{ cm}^{-1}$  [Cant et al. (1971), Fowler (1974a)].

El agua absorbida por la HA, que es un material muy higroscópico, se manifiesta en los espectros de IR por una banda entre  $3000$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  que suele enmascarar muchas veces la vibración de elongación de los grupos OH.

Pese a que cada fase presenta una distribución diferente de los picos de absorción, se hace difícil poder identificar con claridad los distintos fosfatos de calcio presentes en el recubrimiento.

El área bajo el pico de absorción es proporcional al número de osciladores presentes. Con el fin de poder evaluar la cantidad de grupos OH que se incorporan a la red de la apatita en diferentes muestras, se ha definido el grado de hidroxilación como el área integrada bajo el pico de absorción de elongación  $\nu_2$ .

del grupo OH situado a  $3571\text{ cm}^{-1}$ , normalizada al área integrada de los picos correspondientes a la vibración del modo de torsión  $\nu_4$  degenerado del grupo  $\text{PO}_4$  que se desdoblan alrededor de  $590\text{ cm}^{-1}$ . El pico situado a  $3571\text{ cm}^{-1}$  da idea de la cantidad de grupos OH incorporados a la red de la HA, pero debe normalizarse a la cantidad de fosfato presente para poder comparar entre muestras que pueden tener distintos grosores o densidades.



**Figura 2.6:** Espectro FT-IR de polvo de HA.

#### 2.4.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el efecto Raman fundamentado en la dispersión inelástica de la radiación al interactuar con los modos de vibración del material. De esta manera pueden observarse los modos de vibración como desplazamientos en la longitud de onda de la radiación dispersada respecto a la longitud de onda de la radiación incidente (desplazamiento Raman).

El sistema utilizado de microRaman consta de un láser de  $\text{Ar}^+$  que proporciona un haz de luz monocromática con  $\lambda = 488 \text{ nm}$  que se utiliza como radiación excitadora. El haz se focaliza sobre la muestra a través de los objetivos  $\times 50$  o  $\times 100$  de un microscopio para irradiar zonas con diámetros de tan sólo  $1.0$  o  $0.6 \mu\text{m}$  respectivamente. Finalmente la luz dispersada llega a un monocromador donde es analizada.

En el caso del fosfato, los espectros Raman son especialmente sensibles al modo  $\nu_1$ . Este modo se presenta de diferentes maneras en los espectros de las diferentes fases cristalinas de los fosfatos de calcio [Weinlander et al. (1992)]. De este modo es posible diferenciar entre HA, TCP, TetraCP y fosfato de calcio amorfo. Mientras que la HA presenta un sólo pico a  $962 \text{ cm}^{-1}$ , en el  $\alpha$  o  $\beta$ -TCP hay un doblete adicional a  $947$  y  $970 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el TetraCP el doblete se sitúa a  $941$  y  $947 \text{ cm}^{-1}$  (figura 2.7). La fase amorfa presenta una banda mucho más ancha centrada alrededor de  $950 \text{ cm}^{-1}$ .

Al trabajar acompañada de un microscopio esta técnica permite estudiar la homogeneidad lateral en la distribución de fases de la muestra, analizando áreas muy pequeñas. Por el contrario, no permite identificar rápidamente todas las fases presentes en el recubrimiento si no están uniformemente distribuidas.

#### ***2.4.6 Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos x (XPS)***

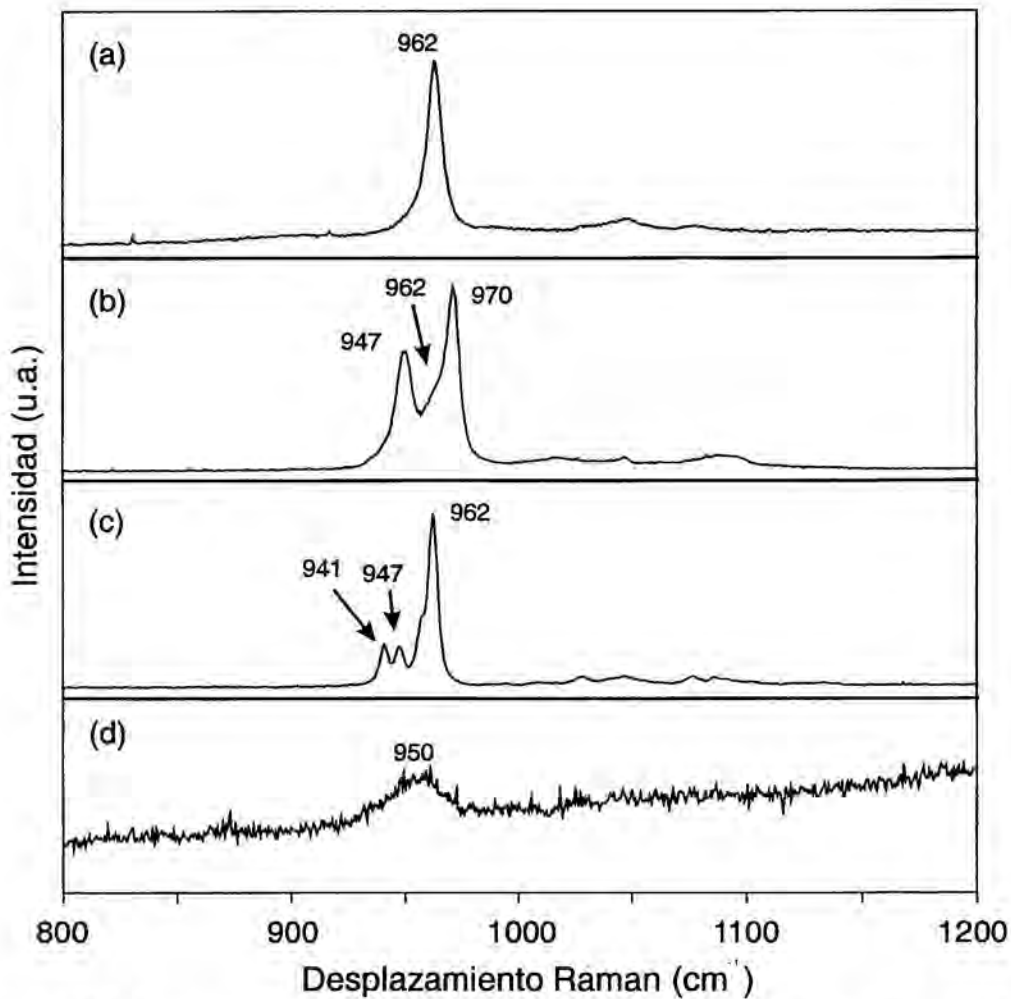
La XPS se basa en el análisis de la energía cinética de los electrones generados por la radiación de un haz de rayos x. La energía cinética con la que son emitidos los electrones es característica de un estado electrónico de un elemento. Por lo tanto, analizando la energía de los electrones puede conocerse los elementos que se están irradiando. La señal que se analiza es la intensidad de electrones emitidos en función de la energía de enlace calculada como la energía de los fotones de la fuente excitadora menos la energía cinética y menos la función trabajo del sistema. Esta técnica es de carácter superficial ya que sólo los electrones generados muy cerca de la superficie no sufren ninguna pérdida energética, mientras que los electrones generados en profundidad generan una señal de fondo que va aumentando para energías menores. De esta manera, la

técnica permite conocer los elementos presentes en la superficie excepto el helio y el hidrógeno, y cuantificar las concentraciones de cada uno de ellos. Además es sensible al entorno químico que rodea al átomo y por lo tanto puede conocerse con que y de que manera está enlazado.

Por XPS únicamente se analizan los 10 Å más superficiales de la muestra. A no ser que pueda medirse *in situ* en la misma cámara de depósito, es imposible mantener una superficie totalmente limpia de contaminación. Por este motivo, en todos los estudios XPS se encuentra generalmente una primera superficie contaminada con carbono proveniente de la atmósfera o de los gases de aceites de las bombas en el equipo donde se realiza el análisis. Debido a esto es necesario hacer un decapado por bombardeo, en nuestro caso con iones  $\text{Ar}^+$ , de la capa de contaminación. El decapado por bombardeo con iones también permite, acompañado de análisis sucesivos, hacer perfiles de concentración. A cambio se tiene el inconveniente de que se puede perder toda la información química del enlace, pues el bombardeo con iones provoca rotura de enlaces y amorfización de la superficie atacada. Además puede producirse una pérdida de la estequiometría debida al ataque preferencial de alguno de los componentes.

El equipo con el que se han analizado las muestras es un Perkin-Elmer PHI5500, con una fuente de rayos x de aluminio o de magnesio.

La técnica de XPS se ha utilizado para realizar análisis semicuantitativos de la estequiometría de los recubrimientos. Los valores obtenidos no deben tomarse como absolutos, sino simplemente como una indicación de las tendencias encontradas entre muestras similares en una serie de depósitos, pues la cuantificación de la estequiometría depende de numerosos factores y es difícil, sino imposible de determinar [Wieliczka et al (1996)]. Además durante el bombardeo efectuado para obtener un pequeño perfil de la muestra hay que tener en cuenta que el O, y el P en menor medida, presentan un ataque preferencial, quedando la superficie enriquecida en Ca [van Raemdonck et al. (1984)].



**Figura 2.7:** Espectros Raman de polvo de (a) HA, (b) b-TCP y (c) TetraCP; y (d) de un recubrimiento amorfo.

#### 2.4.7 Espectroscopía de iones retrodifundidos Rutherford (RBS)

La superficie a estudiar por RBS es irradiada por iones monoenergéticos, generalmente partículas alfa ( $^4\text{He}^+$ ), con energías del orden de MeV. Algunos de los iones incidentes son difundidos elásticamente por los átomos de la superficie, y otros penetran en la muestra perdiendo energía por interacción con los electrones del medio y son retrodifundidos por los núcleos del recubrimiento. Las partículas alfa que han interactuado son recogidas y analizadas en el detector para obtener un espectro energético de los iones retrodifundidos. Los espectros de energía de los iones retrodifundidos contienen toda la información sobre la naturaleza de los diferentes elementos constitutivos del recubrimiento y de su distribución en



profundidad. Para poder analizar toda esta información es necesario realizar una simulación de cada espectro experimental mediante un programa informático en el que hay que introducir la composición elemental y el grosor de la capa y del substrato. Estos parámetros han de ajustarse de manera que el espectro simulado se superponga al espectro obtenido experimentalmente.

Para realizar los análisis RBS se ha utilizado el acelerador Van de Graaff de 2.4 MeV del Groupe de Physique de Solides de las Universités de Paris VII y Paris VI. Con él se ha hecho incidir un haz de partículas alfa de 15  $\mu\text{C}$ , con una energía de 2.0 MeV (FWHM 20 keV) y un diámetro de 1 mm sobre la superficie de los recubrimientos a analizar. Los espectros se han analizado mediante el programa de simulación RUMP.

Con esta técnica pueden detectarse todos los elementos con una masa superior a la de las partículas incidentes (en el caso de partículas alfa a partir del litio), y tiene una mejor resolución para los átomos de masa más ligera. Esto es una ventaja para el caso de los fosfatos de calcio cuyos átomos son de masa atómica pequeña. La técnica RBS permite determinar la estequiometría sin necesidad de ningún tipo de patronaje [Russell et al. (1996)], tanto en superficie como en profundidad. La profundidad límite que puede analizarse viene determinada por la energía de los iones incidentes. En el caso de partículas alfa con energías del orden del MeV se pueden analizar espesores del orden de la micra. Si el grosor de la capa analizada es mayor que el espesor que puede analizarse, no tiene importancia el material utilizado como substrato, pues no dará señal. En cambio, si la capa no es lo suficientemente gruesa, la señal proveniente de los elementos del substrato podría superponerse y enmascarar la de los del recubrimiento si los primeros fuesen más pesados que éstos, perdiendo de esta manera sensibilidad en la medida.

#### **2.4.8 Perfilometría**

La perfilometría se basa en el desplazamiento controlado de la muestra sobre la cual se pone en contacto una punta acoplada a un dispositivo electromecánico que recoge las variaciones en altura producidas. De esta manera,



se obtiene un perfil en altura de la superficie de la muestra. Con esta técnica se han medido la rugosidad y el grosor de los recubrimientos.

Para poder medir el espesor de una capa es necesario colocar una pequeña máscara sobre el sustrato y producir una sombra de modo a que no se deposite nada en esa zona. Midiendo posteriormente el escalón que hay entre la zona de sustrato sin recubrir y la zona recubierta se tiene directamente el grosor de la capa. La rugosidad se mide a través del parámetro  $R_a$  que se define como la desviación media aritmética en altura respecto a la altura media del perfil.

Los análisis se han realizado en un perfilómetro Dektak 3030 con una resolución vertical mínima de  $1 \text{ \AA}$ , un rango vertical de hasta  $131 \text{ \mu m}$ , y una resolución horizontal de  $250 \text{ \AA}$ , pudiendo medir longitudes de hasta  $50 \text{ mm}$ .

La limitación principal para la medida de espesores se ha encontrado en la rugosidad, tanto del sustrato como del recubrimiento. Si la rugosidad es del mismo orden que el espesor, la medida tiene mucha imprecisión. Por lo tanto, para obtener buenas medidas del espesor es mejor trabajar con sustratos lo más pulidos posible.

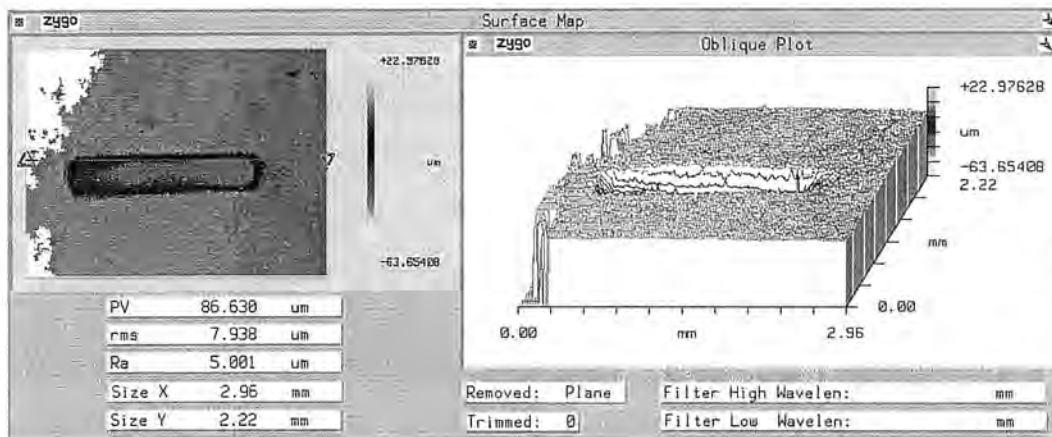
#### ***2.4.9 Microscopía de interferencias***

La microscopía de interferencias permite la reproducción de la imagen de la superficie que se está observando de manera digitalizada en forma tridimensional (figura 2.8). El microscopio recoge las interferencias entre la luz incidente y la que se refleja sobre la superficie de la muestra a diferentes distancias entre objetivo y superficie. Estas distancias se varían mediante un dispositivo piezoeléctrico si se requieren medidas con mucha precisión o con un dispositivo mecánico para medir rangos mayores pero con menor precisión.

El sistema utilizado de la casa Zygo puede alcanzar resoluciones laterales de hasta  $500 \text{ nm}$  con el objetivo de mayor aumento. Para medir los cráteres resultantes de la ablación (capítulo 3), ha sido necesario utilizar el objetivo de menor aumento ( $\times 5$ ) para poder enmarcar todo el cráter dentro del área de trabajo del microscopio. La resolución lateral con este objetivo es de  $3.65 \text{ \mu m}$ . En altura, tiene un rango de  $100 \text{ \mu m}$ , con una resolución máxima de  $0.1 \text{ nm}$  si se trabaja con

el dispositivo piezoeléctrico. Este dispositivo sólo ha podido utilizarse en los cráteres menos profundos. Cuando se utiliza el dispositivo mecánico la resolución es mucho menor.

Esta técnica nos ha permitido medir el volumen atacado por ablación de los blancos de HA. Para obtener unas buenas interferencias es necesario que la superficie sea muy reflectora. Por este motivo ha sido necesario recubrir con oro las muestras a analizar, pues la superficie blanca de la HA no producía una buena señal para poder ser tratada.



**Figura 2.8:** Representación tridimensional, obtenida mediante el microscopio de interferencias, de un cráter sobre un blanco de HA producido por ablación con el láser de excímero de KrF.

#### 2.4.10 Prueba de rayado

En la prueba de rayado se presiona el sistema capa-substrato con una punta o indentador que al mismo tiempo se desplaza en una dirección sobre la muestra. La fuerza normal aplicada (carga) que se ejerce con la punta genera tanto tensiones compresivas como tensiones tensiles que provocan a una cierta carga crítica, o bien el fallo cohesivo del recubrimiento, o bien su fallo adhesivo desprendiéndose del substrato. Esta técnica es la más utilizada habitualmente para determinar la adhesión de capas finas, y aunque no está totalmente estandarizada permite obtener resultados de adhesión cuantitativos, especialmente cuando se comparan resultados obtenidos en condiciones similares y con el mismo equipo de medida. Los valores obtenidos dependen de parámetros extrínsecos como la

dureza del sustrato, el grosor de la capa, las rugosidades de la capa y del sustrato y el coeficiente de fricción entre la punta de diamante y el recubrimiento; pero también de parámetros intrínsecos del sistema como el radio de la punta de diamante, la velocidad de barrido y la velocidad de carga.

El equipo utilizado para realizar las pruebas de rayado es un NANOTEST 550 de la compañía Micro Materials Limited. Los ensayos se han realizado con una punta de diamante esférica con un radio de 50  $\mu\text{m}$ , pudiendo aplicar fuerzas de hasta 20 N. El sistema registra simultáneamente la posición de la punta en la traza, la fuerza aplicada sobre ella, la profundidad de penetración del diamante en la muestra y la fuerza de fricción de la punta con la muestra mientras se está realizando cada ensayo o rayado.

Todas las medidas incluidas en este trabajo se han efectuado haciendo rayas de 2 mm de longitud, en las que se ha ido aumentando progresivamente la fuerza normal aplicada desde 0.1 mN hasta la carga máxima deseada, mientras se desliza el diamante sobre la superficie a una velocidad de 20000 nm/s. La velocidad de carga queda entonces fijada por esta velocidad de barrido y la carga máxima que se ha escogido en cada caso.

En primer lugar se realiza un perfil de la superficie, haciendo deslizar la punta sobre la línea donde luego se realizará el rayado con una carga mínima de 0.1 mN para conocer la topografía de la superficie. Luego se realiza la prueba de rayado aplicando una fuerza que se incrementa progresivamente. La detección de la carga crítica a la que se produce el fallo cohesivo o adhesivo se determina por diversos métodos que son complementarios y que deben dar resultados coincidentes. El primer método consiste en analizar los datos de la profundidad de penetración en función de la fuerza aplicada. Cuando ocurre el fallo, si éste es adhesivo, el recubrimiento se rompe y se despega del sustrato provocando un aumento brusco de la penetración de la punta de diamante. Las medidas de la fuerza de fricción también permiten identificar la carga crítica. Generalmente, cuando se produce el fallo se desprenden muchas partículas que provocan un aumento notable de la fuerza de fricción entre la punta y la capa. Este método suele ser mucho más sensible que el primero. Por último, se inspecciona cada

rayado por SEM para detectar el punto en el que se ha producido el fallo. De esta manera puede verificarse si los resultados obtenidos mediante los análisis de la penetración y la fuerza de fricción corresponden realmente a un fallo o no, pudiendo además concretar si el fallo ocurrido es de tipo adhesivo o cohesivo, y determinar los mecanismos que lo han provocado. Si las capas son muy rugosas, las medidas de la penetración y de la fuerza de fricción contienen mucho ruido y no permiten identificar el punto en el que se produce el fallo. Entonces, la caracterización por SEM se hace imprescindible para determinar la carga crítica. Por lo tanto es mejor trabajar con sustratos pulidos para disminuir la rugosidad de la muestra. Además, el trabajar con sustratos pulidos presenta las ventajas de hacer los resultados mucho más reproducibles y de evaluar realmente la adhesión no mecánica del binomio capa-sustrato, pues ya se sabe que ésta aumenta al aumentar la rugosidad.

---

Capítulo 3

**ABLACIÓN DE LOS BLANCOS  
Y RITMO DE DEPÓSITO**

---



### **CAPÍTULO 3. ABLACIÓN DE LOS BLANCOS Y RITMO DE DEPÓSITO**

La ablación es un proceso destructivo que provoca un cambio de la superficie cada vez que es atacada por el láser. Esto provoca la alteración de la superficie del blanco durante el proceso de depósito, que a su vez induce a variaciones en las propiedades del mismo. En este capítulo se presenta un estudio en el que se evalúa el proceso de ablación de blancos de HA, haciendo un seguimiento de la evolución de magnitudes producidas por dicha ablación y relacionándolas con el desgaste que sufre el blanco por efecto de múltiples impactos del láser. Se han estudiado las evoluciones de la superficie del blanco, del ritmo de ablación y del ritmo de depósito hasta un número de 500 pulsos consecutivos sobre un mismo punto, para blancos de diferente densidad y para diferentes fluencias. Los valores estudiados se encuentran dentro del rango utilizado para el depósito de los recubrimientos.

Durante un proceso de depósito típico para el crecimiento de una capa de unas 2  $\mu\text{m}$ , suelen utilizarse alrededor de 20000 disparos. Dependiendo del área relativa entre el haz focalizado y el área del blanco que se ablaciona, suelen repetirse sobre cada punto del blanco entre 100 y 400 pulsos. Así pues, con el fin de seguir la evolución durante todo un proceso de depósito se han realizado series de 10, 50, 100, 200 y 500 pulsos a una frecuencia de repetición de los pulsos del láser de 5 Hz para 5 fluencias distintas en 4 blancos de diferente densidad. Como resultado se han formado cráteres sobre el blanco que tienen una profundidad que depende del número de pulsos efectuados, de la fluencia de la radiación y de la densidad del blanco. Los blancos utilizados han sido producidos por compresión de polvo de HA en una prensa uniaxial, de la misma manera que se preparan los blancos que se utilizan para realizar los depósitos. La presión de compresión se ha variado desde 40 hasta 240 MPa para obtener diferentes densidades de

compactación. Para este estudio se han escogido 4 densidades distintas: 0.99, 1.17, 1.42 y 1.52 g/cm<sup>3</sup>. La ablación se ha efectuado con el haz del láser de excímero de KrF recortado mediante una máscara rectangular, con el fin de evitar los bordes donde el perfil de intensidad disminuye y así tomar sólo la parte más homogénea del haz. Después de reflejarse en un espejo, el haz ha sido introducido en la cámara de vacío con una energía máxima de 69 mJ y se ha focalizado sobre el blanco con un ángulo de incidencia de 45 °. Los cráteres efectuados sobre los blancos tienen 0.22 cm de largo y 0.06 cm de ancho. La máxima fluencia que ha sido alcanzada resulta ser pues 5.2 J/cm<sup>2</sup>. Para conseguir cuatro fluencias menores se han utilizado atenuadores (1.0, 1.3, 2.2, y 3.6 J/cm<sup>2</sup>).

El estado de la superficie de cada cráter se ha observado por SEM y su volumen se ha medido a través de un microscopio interferométrico. Para conocer la cantidad de material ablacionado y obtener valores comparables entre las diferentes densidades, se ha multiplicado el volumen de cada cráter por la densidad del blanco para encontrar el valor de la masa extraída. Esto es cierto siempre que el aumento o la disminución de volumen debido a la presencia de la capa modificada [Foltyn (1994)] sea mucho menor que el volumen medido, lo cual se verificará sobre todo en los cráteres más profundos después de muchos disparos, tal y como podrá comprobarse en §3.2. Mientras se estaba produciendo cada cráter, se ha medido *in situ* la cantidad de material depositado después de 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 pulsos o hasta llegar al número máximo de disparos necesarios para realizar cada cráter, sobre una QCM colocada a 3 cm en frente del cráter. La ablación de los blancos se ha efectuado en una cámara de vacío bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>O de 0.25 Pa. Realizando la ablación a tan baja presión se ha intentado recoger el máximo material posible sobre la QCM, con el fin de que el valor medido de la masa depositada sea lo más comparable posible al de la masa extraída. Los ritmos de depósito han sido evaluados derivando numéricamente las medidas de la masa depositada sobre la QCM respecto al número de pulsos. Las medidas del material depositado se dan en unidades intensivas de masa por unidad de superficie aunque también se han representado en unidades extensivas de longitud para tener una idea del ritmo de crecimiento en

espesor, suponiendo que el material depositado tenga la densidad teórica de la HA ( $3.15 \text{ g/cm}^3$ ).

Los estudios de las plumas resultado de la ablación de HA con un láser de excímero de KrF [Serra et al. (1996), Serra et al. (1997), Serra y Morenza (1998a,c)] revelan la presencia de tres poblaciones diferenciadas producto de la ablación. La primera está formada por especies atómicas e iónicas, la segunda por especies atómicas y radicales moleculares y la tercera por gotas. Sin embargo, a partir de las imágenes de las plumas no es posible comparar la cantidad de material que es emitido en cada forma, ni evaluar las proporciones existentes entre las distintas poblaciones en las diferentes condiciones de fluencia o densidad de blanco. Es por ello, que se han realizado algunos depósitos de 500 pulsos a temperatura ambiente en las diferentes condiciones en las que se han producido los cráteres. La observación por SEM de estos depósitos permite evaluar cualitativamente si en las condiciones de fluencia y estado superficial del cráter hay una mayor o menor contribución de las gotas al total de material emitido. Los depósitos se han realizado haciendo rotar el blanco de modo a que en cada vuelta completa existe la posibilidad de realizar 140 pulsos sin repetir ninguno sobre el mismo trozo de superficie. De esta manera, todos los pulsos de un depósito corresponderán a momentos en la evolución del cráter que distarán solamente entre 3 y 5 pulsos.

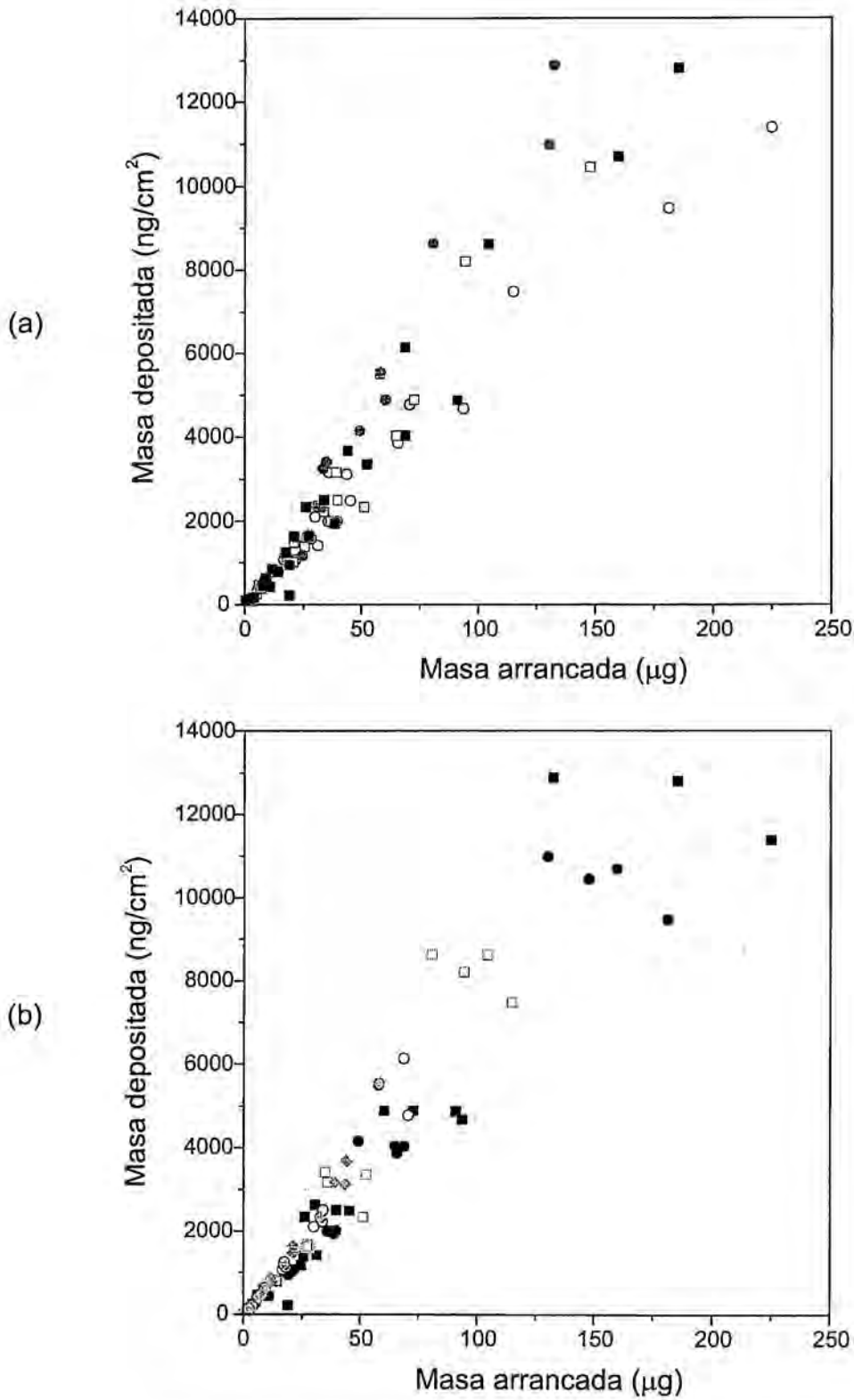
### **3.1 Relación entre ritmo de ablación y ritmo de depósito**

El ritmo de depósito medido en la QCM no tiene porqué coincidir exactamente con el ritmo de crecimiento de un recubrimiento cristalino sobre un substrato caliente de Ti-6Al-4V. En primer lugar el porcentaje de partículas que se quedan adheridas al substrato será diferente por la distinta naturaleza del substrato y sobre todo por la diferencia de temperatura. Suponiendo que todo el material que llegue sobre la superficie fría de la QCM se adhiera, el ritmo de depósito medido podría relacionarse con el ritmo de llegada. Aún así hay que tener en cuenta que para obtener recubrimientos cristalinos de HA el proceso de depósito debe realizarse a presiones superiores y entonces la expansión de la pluma es distinta

que en vacío [Serra et al. (1995)]. En general, se obtienen ritmos de depósitos menores al aumentar la presión de trabajo.

Ahora bien, el ritmo de llegada medido como ritmo de depósito sobre la QCM puede considerarse prácticamente proporcional al ritmo de ablación. El factor de proporcionalidad dependerá mayoritariamente de la posición relativa entre blanco y QCM y de la distribución angular de las especies emitidas. Esta última podría venir afectada por cambios en la fluencia del láser, la densidad del blanco o la acumulación de disparos, que son precisamente los parámetros que se han variado en el estudio.

Con el fin de valorar la relación existente entre la masa depositada en la QCM y la masa ablacionada se han representado en la figura 3.1 los valores de la masa depositada sobre la QCM en función de los valores encontrados de la masa arrancada en cada cráter. Debido al elevado número de puntos y para distinguir entre los efectos causados por las distintas variables del estudio, se han realizado dos gráficas; agrupando en una los puntos según la densidad del blanco sobre el que se realizaron los cráteres (figura 3.1a), y en la otra agrupando los puntos según la fluencia del láser utilizada (figura 3.1b). Los puntos parecen alinearse mucho mejor cuando están asociados por la densidad del blanco (figura 3.1a) que cuando lo están por la fluencia del láser (figura 3.1b). Por lo tanto, hay una mayor dispersión al variar la compacidad del blanco. Imágenes de la pluma tomadas para diferentes densidades del blanco no revelan cambios significativos en la expansión de cada una de las componentes de la pluma [Serra et al. (1997)], por lo que la dispersión encontrada no parece ir asociada a fenómenos de expansión de las especies. En cambio, sí parece que la población de gotas tiene una mayor intensidad luminosa respecto al resto de poblaciones de la pluma en los blancos menos densos, lo que puede ser un indicador de una mayor contribución de esta especie en la emisión de material. Existen dos motivos que podrían explicar la falta de correspondencia entre la masa extraída y la depositada sobre la QCM para los distintos blancos:



**Figura 3.1:** Relación entre la masa depositada sobre la QCM y la masa arrancada, (a) agrupando los puntos que tienen en común la densidad del blanco: (○) 0.99, (□) 1.17, (⊙) 1.42 y (■) 1.52  $\text{g}/\text{cm}^3$  y (b) agrupando los puntos que tienen la fluencia en común: (⊕) 1.0, (○) 1.3, (□) 2.2, (●) 3.6 y (■) 5.2  $\text{J}/\text{cm}^2$ .

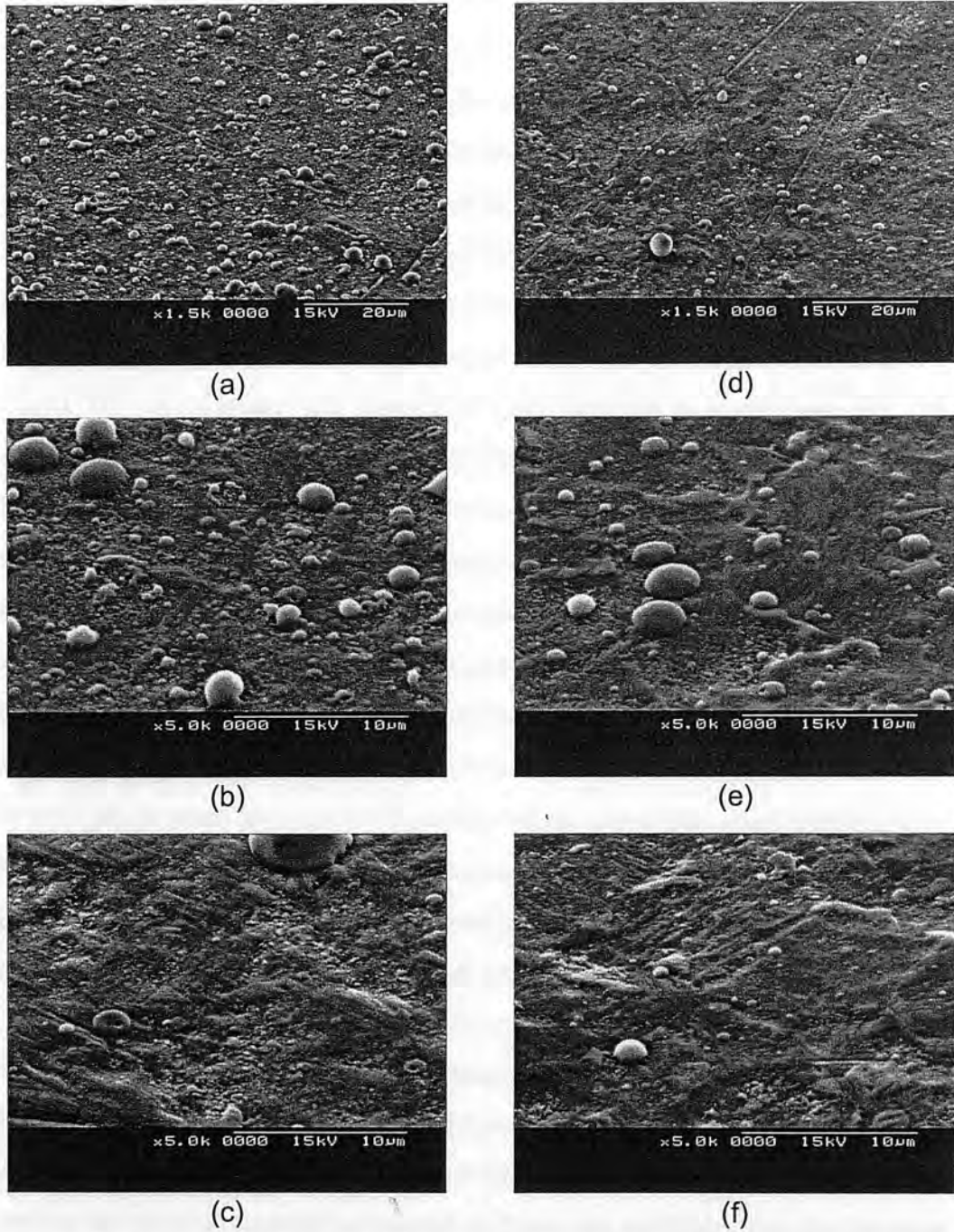


(i) Una explicación razonable es relacionarla con la configuración geométrica entre el blanco y la QCM, pues mientras que en los valores obtenidos a diferentes fluencias con un mismo blanco, esta configuración se mantiene, cuando se cambia de blanco la configuración puede variar ligeramente. Como la emisión de especies es muy direccional a la presión a la que se realiza el experimento [Serra et al. (1995), Serra et al. (1996)], pequeños desplazamientos en la configuración relativa entre cráter y QCM pueden producir cambios en los ritmos de depósito medidos. Baeri et al. (1992) encuentran sobre sus depósitos realizados con un láser de rubí dos distribuciones de material: una distribución del tipo  $\cos^4(\theta)$  que atribuyen al crecimiento a partir de especies evaporadas, y otra del tipo  $\cos^{10}(\theta)$  que atribuyen al depósito a través de gotas. El tanto por ciento de todo el material que se recoge en la QCM, suponiendo que todo el material sale con un único tipo de distribución, se ha calculado para distintas configuraciones geométricas, teniendo en cuenta que se han podido cometer errores en el posicionamiento de  $\pm 1$  mm en la distancia blanco-substrato, y de  $\pm 4$  mm en el centrado de la posición del cráter respecto al centro de la QCM (Tabla 3.1). La diferencia entre los valores de la masa depositada que se pueden encontrar por desajustes en la configuración pueden llegar a ser del 10 o el 17 % dependiendo de la mayor o menor direccionalidad de las especies emitidas.

(ii) La otra posibilidad es que dependiendo de la densidad del blanco haya una mayor o menor contribución de las gotas al total de material ablacionado. Suponiendo que las distribuciones de material en el caso de ablación con láser de excímero de KrF, corresponden con las descritas por Baeri et al. (1992) para las diferentes poblaciones de especies emitidas, el hecho de tener más gotas contribuirá a que se deposite más material en la QCM por tener una distribución más direccional que el resto de especies. Observando los valores de la Tabla 3.1 se advierte que existe la posibilidad de que el valor de la masa recogida en la QCM varíe hasta en un 50 %, dependiendo de si el material es emitido en forma de gotas, o de especies

atómicas o moleculares con una distribución angular menos direccional. Para confirmar si la presencia de gotas es mayor cuando se utilizan blancos de menor densidad, tal y como se intuía en las imágenes de la pluma [Serra et al. (1997)], se han realizado depósitos de 500 disparos con los blancos de 1.52 y 0.99 g/cm<sup>3</sup> a las fluencias de 1.0 y 5.2 J/cm<sup>2</sup>. En la figura 3.2 se muestran las fotos de los depósitos correspondientes a los primeros 4 pulsos y a los últimos 4 pulsos de una tanda de 500 pulsos de 5.2 J/cm<sup>2</sup> para los dos blancos. Y en la figura 3.3 se muestran las fotos correspondientes a los mismos pulsos y blancos pero utilizando una fluencia de 1.0 J/cm<sup>2</sup>. Comparando las imágenes se detecta como a la fluencia de 5.2 J/cm<sup>2</sup>, se emiten muchas más gotas desde el blanco de menor densidad que desde el de mayor durante los primeros pulsos. Este hecho corrobora la hipótesis efectuada a través de las imágenes de la pluma, y provoca que durante los primeros pulsos, que es cuando más gotas se desprenden, se midan mayores ritmos de depósito al ablacionar blancos de menor densidad. Suponiendo que todo el material fuese emitido exclusivamente con una de las dos distribuciones analizadas pueden existir diferencias de hasta un 50 % en el material recogido sobre la superficie de la QCM (ver Tabla 3.1). Las diferencias encontradas en la correspondencia entre material arrancado y material depositado de la figura 3.1 se encuentran en el rango de las indeterminaciones encontradas en este caso.

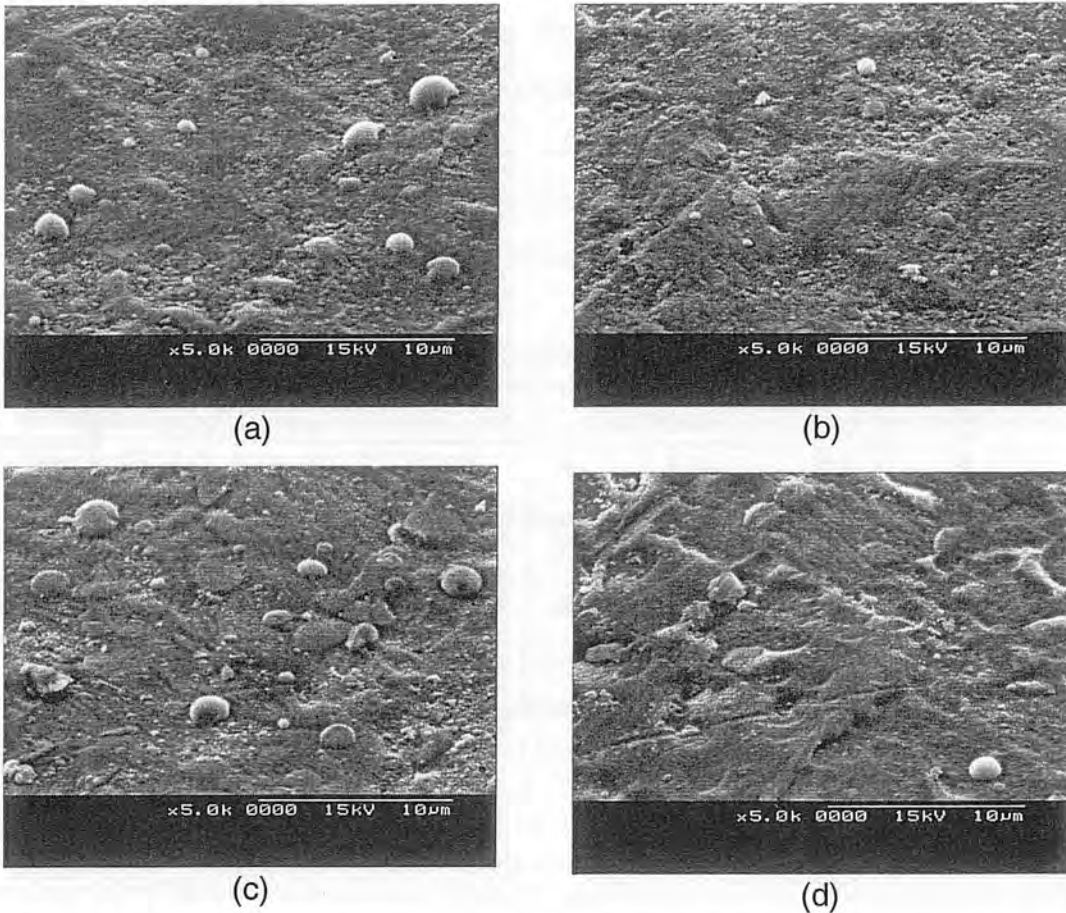
A igual densidad de blanco se observa una pequeña tendencia hacia mayores ritmos de depósito a menores fluencias. Algunos estudios anteriores indican que la distribución angular del material emitido no sufre variaciones al cambiar la fluencia del láser para muchos materiales [Saenger (1994)]. En cambio, el resultado obtenido corresponde bien con los estudios de la pluma de HA que muestran una menor expansión lateral de las especies emisivas a menores fluencias [Serra et al. (1997), Serra y Morenza (1998c)], con lo que se consigue depositar más material en el área de la QCM. Esta tendencia también puede corresponder a la mayor presencia de gotas y a su mayor direccionalidad, pues como también parece observarse en las plumas [Serra et al. (1997), Serra y



**Figura 3.2:** Imágenes SEM de depósitos donde se observa el producto correspondiente a la ablación con una fluencia del láser de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ :

(a), (b) de los 4 primeros pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$ ,  
 (c) de 4 pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$ , después de  $\sim 500$   
 pulsos de preablación,

(d), (e) de los 4 primeros pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$ ,  
 (f) de 4 pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$ , después de  $\sim 500$   
 pulsos de preablación.



**Figura 3.3:** Imágenes SEM de depósitos donde se observa el producto correspondiente a la ablación con una fluencia del láser de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ :

- (a) de los 4 primeros pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$ ,
- (b) de 4 pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$ , después de  $\sim 500$  pulsos de preablación,
- (c) de los 4 primeros pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$ ,
- (d) de 4 pulsos sobre un mismo punto de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$ , después de  $\sim 500$  pulsos de preablación.

Morenza (1998c)], las gotas parecen tener una mayor presencia respecto a las otras especies contra más baja es la fluencia utilizada para la ablación.

En vista de estos resultados se puede considerar que las diferencias en la distribución angular debidas a parámetros de la ablación como fluencia del láser, o número de disparos no afecta demasiado la proporcionalidad entre ritmo de ablación y ritmo de depósito. En cambio pequeñas diferencias en la configuración geométrica de blanco y QCM pueden introducir mayores desviaciones en esta



proporcionalidad. Por lo tanto, habrá que tomar las máximas precauciones cada vez que esta configuración sea susceptible de ser cambiada, y aún así, los resultados que se obtengan para la masa depositada han de analizarse cuidadosamente, pues también deben tenerse en cuenta las diferencias encontradas entre los valores medidos según la densidad del blanco.

Error de posicionamiento relativo en mm							
$n^{\downarrow}, m^{\rightarrow}$ (distancia blanco-substrato, distancia respecto el centro de la QCM)							
	$0^{\downarrow}, 0^{\rightarrow}$	$+1^{\downarrow}, 0^{\rightarrow}$	$-1^{\downarrow}, 0^{\rightarrow}$	$0^{\downarrow}, 4^{\rightarrow}$	$+1^{\downarrow}, 4^{\rightarrow}$	$-1^{\downarrow}, 4^{\rightarrow}$	Error
$\cos^4(\theta)$	22.3 %	21.5 %	23.1 %	21.3 %	21.0 %	21.3 %	10 %
$\cos^{10}(\theta)$	33.4 %	32.1 %	34.2 %	30.3 %	30.7 %	29.2 %	17 %
Error	50 %	49 %	48 %	42 %	46 %	37 %	

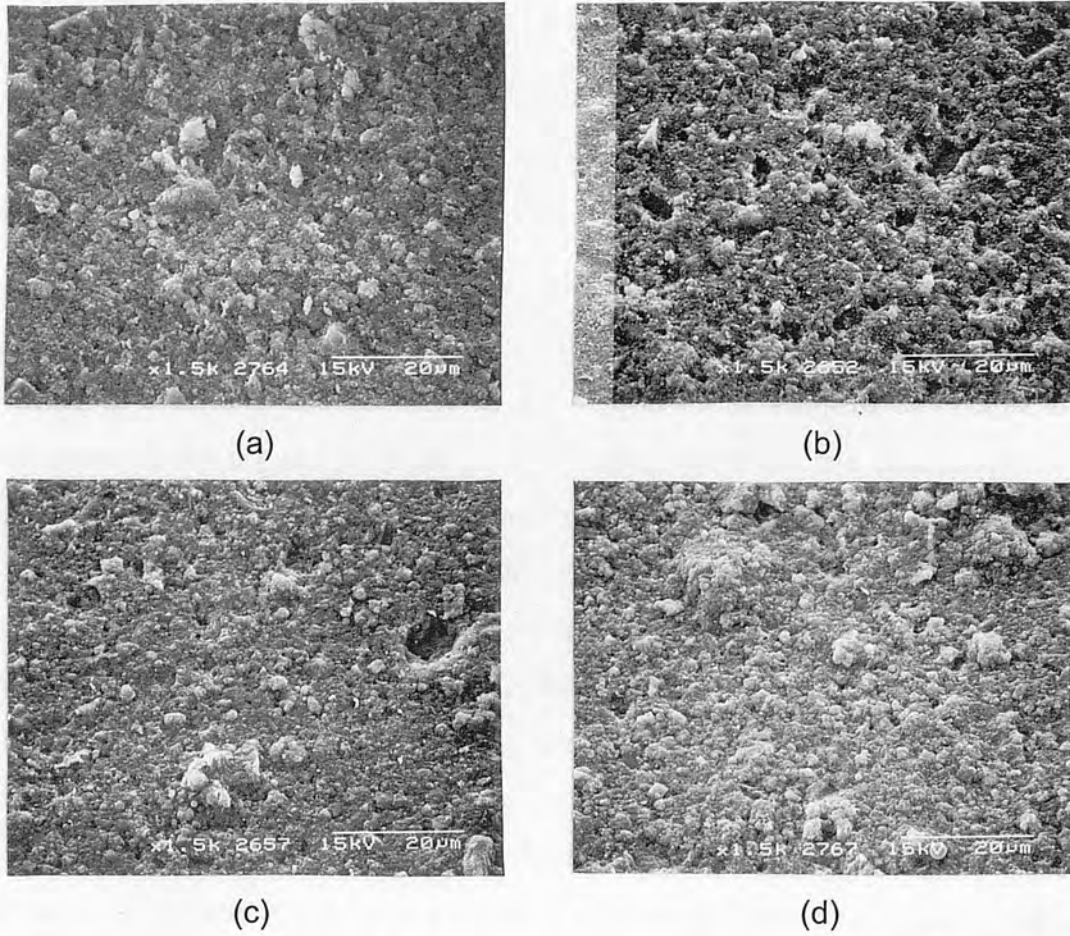
**Tabla 3.1** Porcentaje del material emitido que se recoge sobre la QCM para distribuciones de material del tipo  $\cos^4(\theta)$  y  $\cos^{10}(\theta)$ , teniendo en cuenta los posibles errores en el posicionamiento del blanco. En la última columna se recoge el máximo error cometido por desajustes en el posicionamiento para cada distribución. En la última fila se recogen los errores cometidos por suponer toda la distribución de un tipo o del otro.

### 3.2 Evolución de la morfología superficial de los blancos

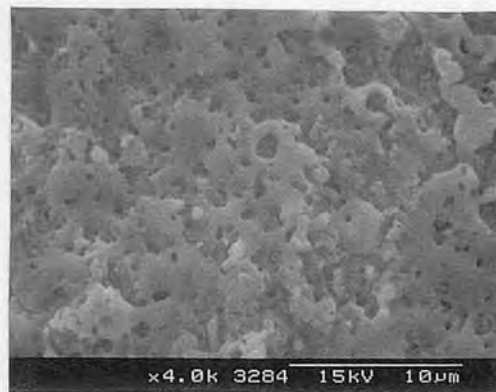
La morfología superficial de todos los blancos es muy similar independientemente del grado de compactación con el que han sido preparados (figura 3.4). Todos presentan una estructura de granos submicrométricos compactados. La superficie de los blancos presenta numerosas irregularidades con microrugosidad y porosidad que no parecen tener ninguna dependencia con la densidad del blanco.

La imagen de una zona irradiada con un único disparo a  $3.6 \text{ J/cm}^2$  (figura 3.5) muestra que se ha producido un proceso de fusión y resolidificación dejando una superficie porosa. El proceso de compactación del blanco deja aire atrapado entre granos. Cuando se irradia la muestra con el láser, la temperatura de la superficie del blanco crece muy rápidamente haciendo que el aire atrapado forme burbujas que salen a la superficie dejando poros abiertos debido a la rápida





**Figura 3.4:** Morfología superficial de los distintos blancos (a) 0.99, (b) 1.17, (c) 1.42 y (d) 1.52 g/cm<sup>3</sup> antes de ser irradiados. Las imágenes han sido tomadas con un ángulo de inclinación de 25°.



**Figura 3.5:** Imagen de la superficie de un blanco de 1.52 g/cm<sup>3</sup> de densidad después de ser irradiado con un único pulso de 3.6 J/cm<sup>2</sup>.

resolidificación del material fundido. Las morfologías que se desarrollan en cada cráter después de la repetición de múltiples pulsos dependen tanto de la fluencia del láser como de la densidad del blanco.

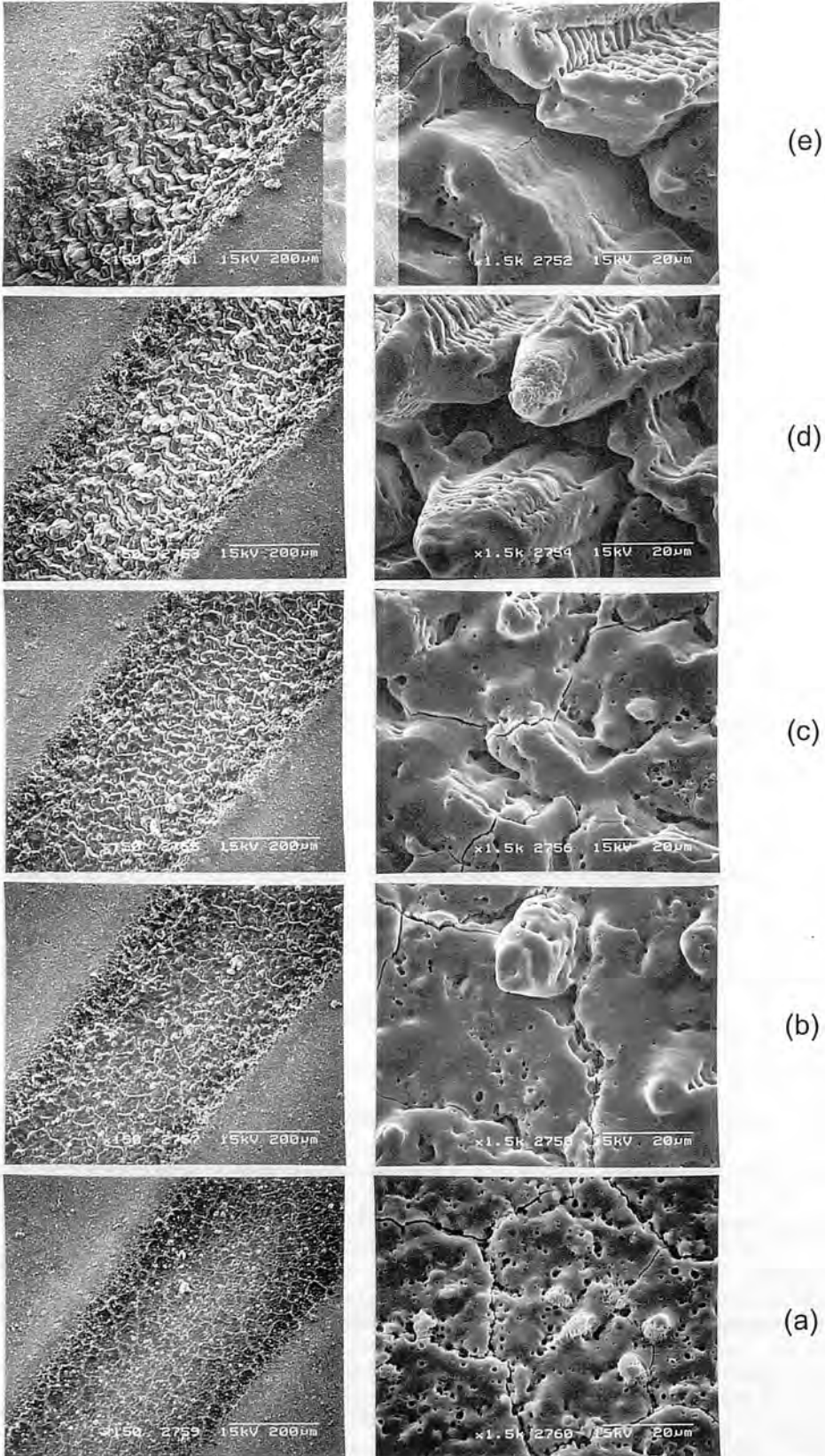
### 3.2.1 Fluencia 1.0 J/cm<sup>2</sup>

Al irradiar la superficie de los blancos con una fluencia de 1.0 J/cm<sup>2</sup>, se produce una capa superficial modificada con textura de material fundido y se alisa la superficie. Después de 10 disparos se ha formado una estructura de placas interconectadas con numerosos poros (figuras 3.6a, 3.7a, 3.8a y 3.9a). La forma de las placas viene determinada por las grietas que la rodean y que se originan durante la rápida resolidificación del material fundido. Los poros de mayor tamaño se concentran principalmente en las grietas, mientras que las placas presentan poros más pequeños. En las micrografías (figuras 3.6a, 3.7a, 3.8a y 3.9a) también puede observarse la presencia de grietas recién formadas que, en general, se abren a través de poros por donde el camino es más frágil. Esta estructura de placas, visible a simple vista en los blancos de menor densidad, es más difícil de intuir en los dos de mayor densidad debido a que no se profundiza en las grietas y la superficie queda mucho más lisa. También se observan ya algunas pequeñas protuberancias que se hacen más identificables en las imágenes de los cráteres formados después de 50 pulsos. Estas protuberancias pueden ser debidas o a efectos hidrodinámicos o de apantallamiento [Foltyn (1994), Bäuerle (1996)]. Comparando las superficies de los blancos de distintas densidades se observa que el tamaño de las placas es mayor en los blancos de menor densidad a la vez que los bordes que rodean las placas son más profundos. La concentración de poros también se hace menor a medida que disminuye la densidad del blanco.

A la fluencia de 1.0 J/cm<sup>2</sup> la morfología del cráter (figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9) evoluciona con el número de disparos en la formación de conos sea cual sea la densidad del blanco, pero hay que distinguir entre dos tipos de conos. Los primeros se desarrollan independientes los unos de los otros, con forma cónica a partir de las protuberancias anteriormente señaladas que actúan como centro resistente a la ablación, y se quedan de esta manera en la cúspide. Estos conos se orientan hacia la dirección de incidencia del haz láser y se observan más

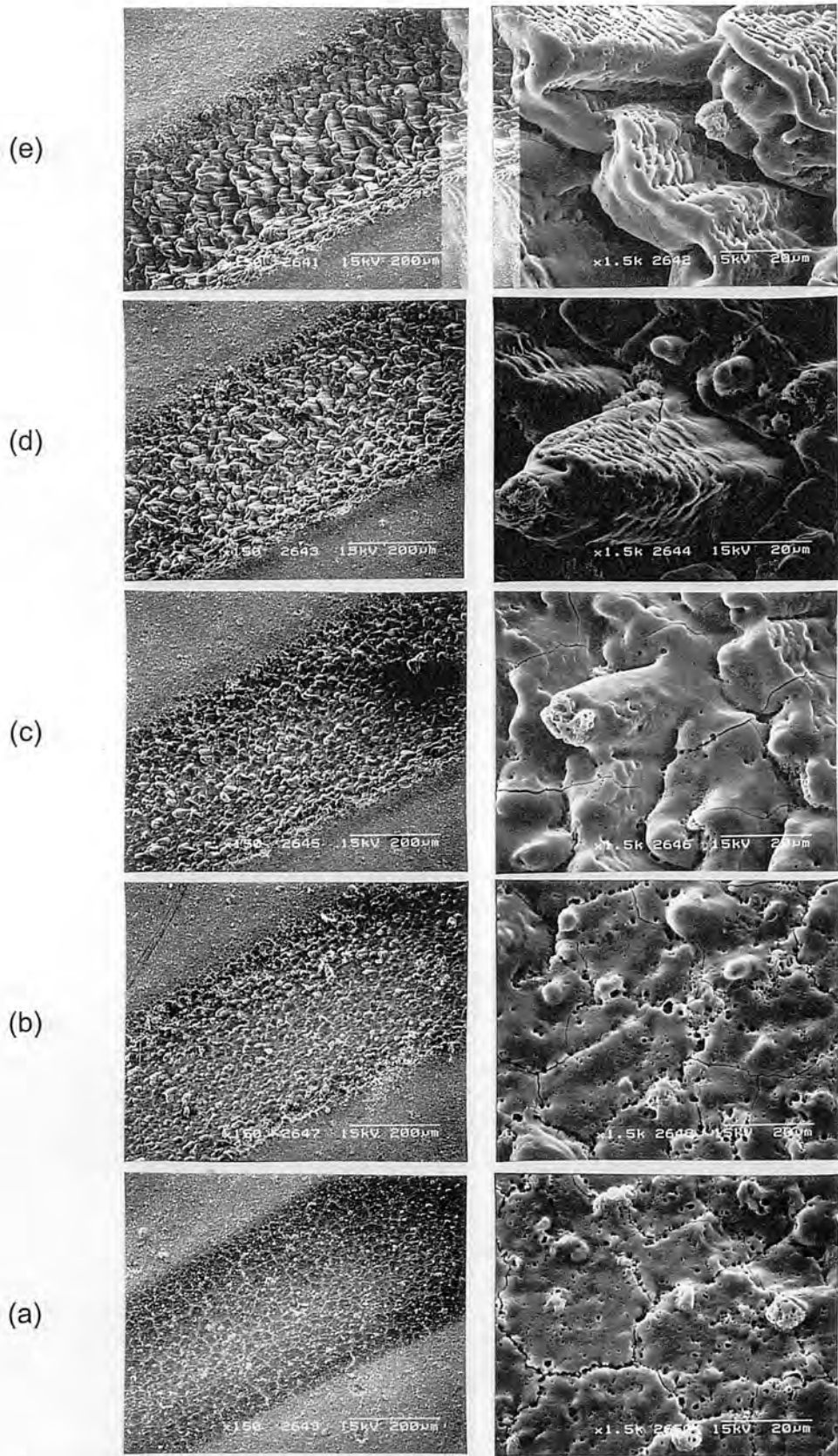
fácilmente en los blancos de mayor densidad. El otro tipo de cono surge como consecuencia de que el ritmo de ataque es más rápido en las grietas que rodean las placas que en las propias placas. De este modo, las grietas se van profundizando dejando en lo más alto la parte de la placa más resistente a la ablación. Un posible mecanismo es la canalización de la radiación en las grietas que produce un aumento de la fluencia en su fondo, y se hace más importante a medida que aumenta su profundidad [Foltyn (1994)]. Este aumento localizado de la fluencia en las grietas produce una mayor ablación en ellas. Este segundo tipo de conos es el que domina la morfología después de 500 disparos en todos los blancos y también se orientan según la dirección de incidencia del láser. Queda entonces una estructura de mesetas planas alineadas a lo largo del lado más corto del cráter que es perpendicular a la dirección de incidencia del láser (figura 3.6e, 3.7e, 3.8e y 3.9e). En el blanco de menor densidad la estructura de mesetas se hace ya incipiente a los 100 disparos debido a que, como se ha visto desde un primer momento, el ataque en las grietas se produce con mayor facilidad que en los blancos de mayor densidad.

En algunas de las paredes de los conos se observan unas ondulaciones que parecen presentar cierta periodicidad. Estas ondulaciones podrían hacer pensar que los conos se han ido formando por estratificaciones en cada pulso, sin embargo, si miramos en sección transversal los conos (figura 3.10), se observa que el interior de los conos es material virgen que está rodeado por una corteza de material resolidificado con un espesor del orden de la micra, lo que confirma la hipótesis de que los conos están formados como consecuencia de fenómenos de apantallamiento o de ablación preferente. Observando en detalle una pared con las ondulaciones puede verse como éstas están tan sólo en la parte más superficial de la pared (figura 3.10). Vistas también más en detalle y con otro ángulo se distinguen claramente como ondulaciones debidas a procesos hidrodinámicos (figura 3.11). Este tipo de estructuras son típicas cuando se irradia con fluencias bajas, cercanas o incluso por debajo del umbral de ablación [Foltyn (1994)], y es precisamente en las paredes de los conos donde la fluencia es menor, debido al efecto de dilución de fluencia por el aumento de área consecuencia del desarrollo



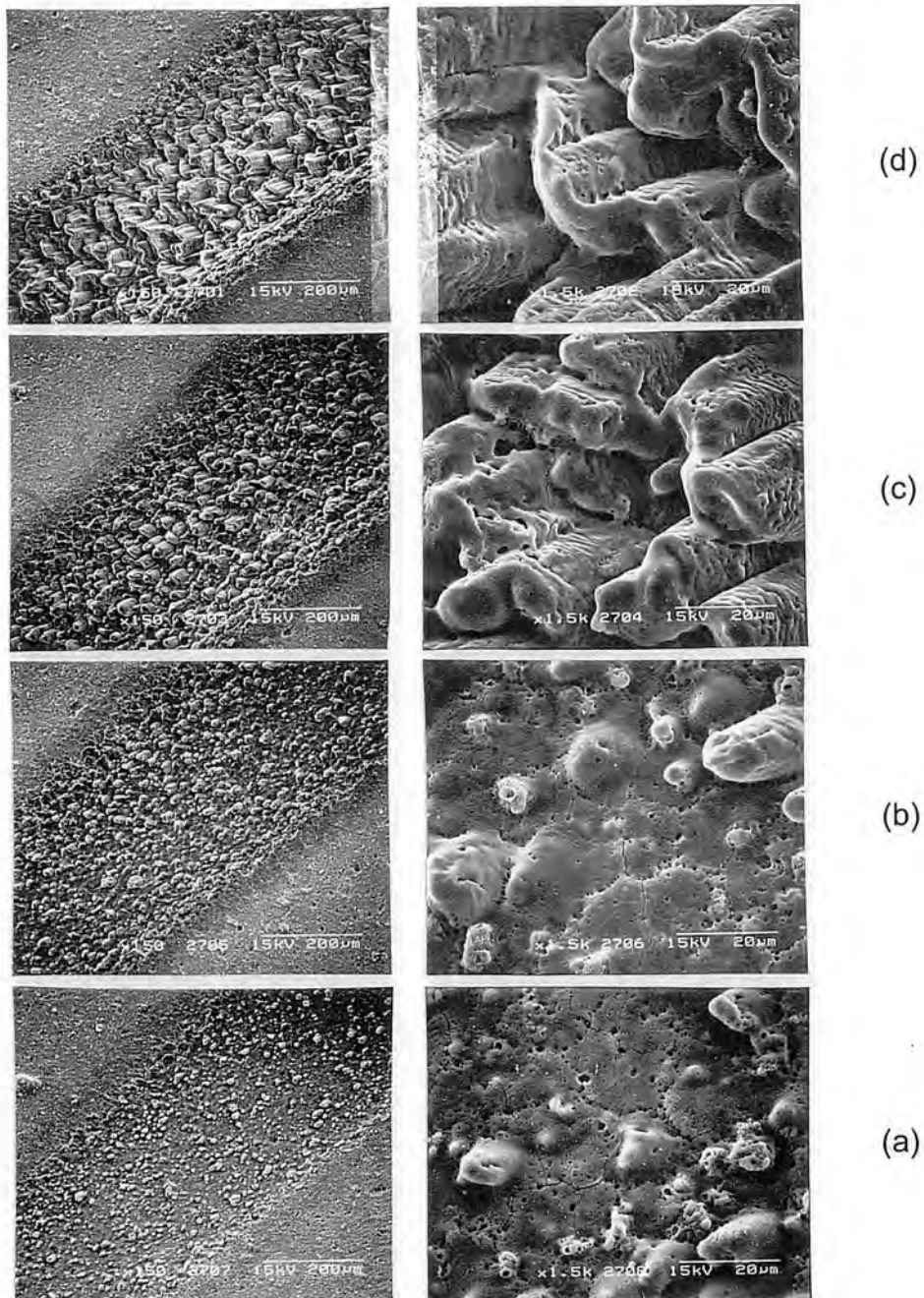
**Figura 3.6:** Superficie de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ .



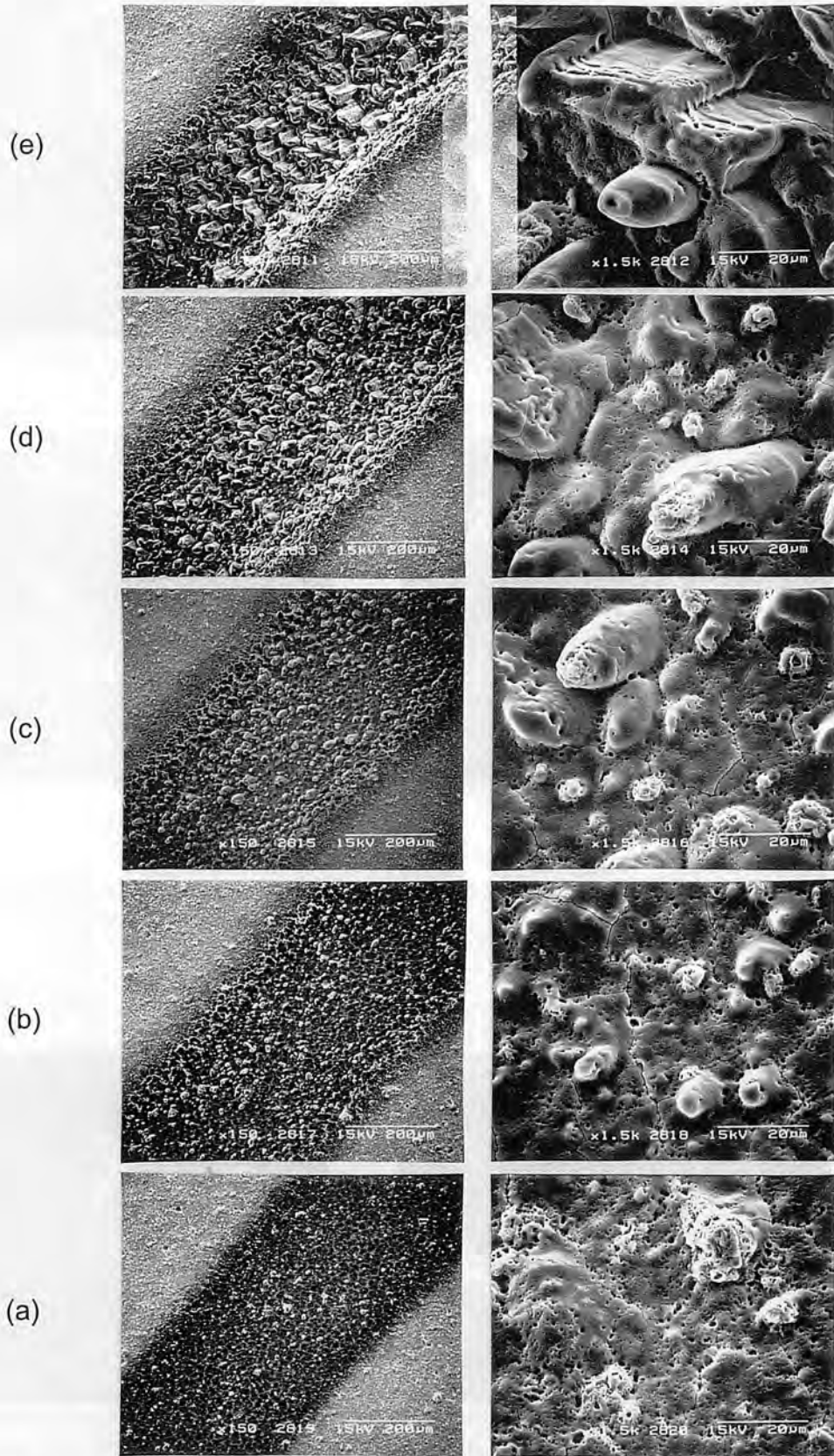


**Figura 3.7:** Superficie de un blanco de  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ .

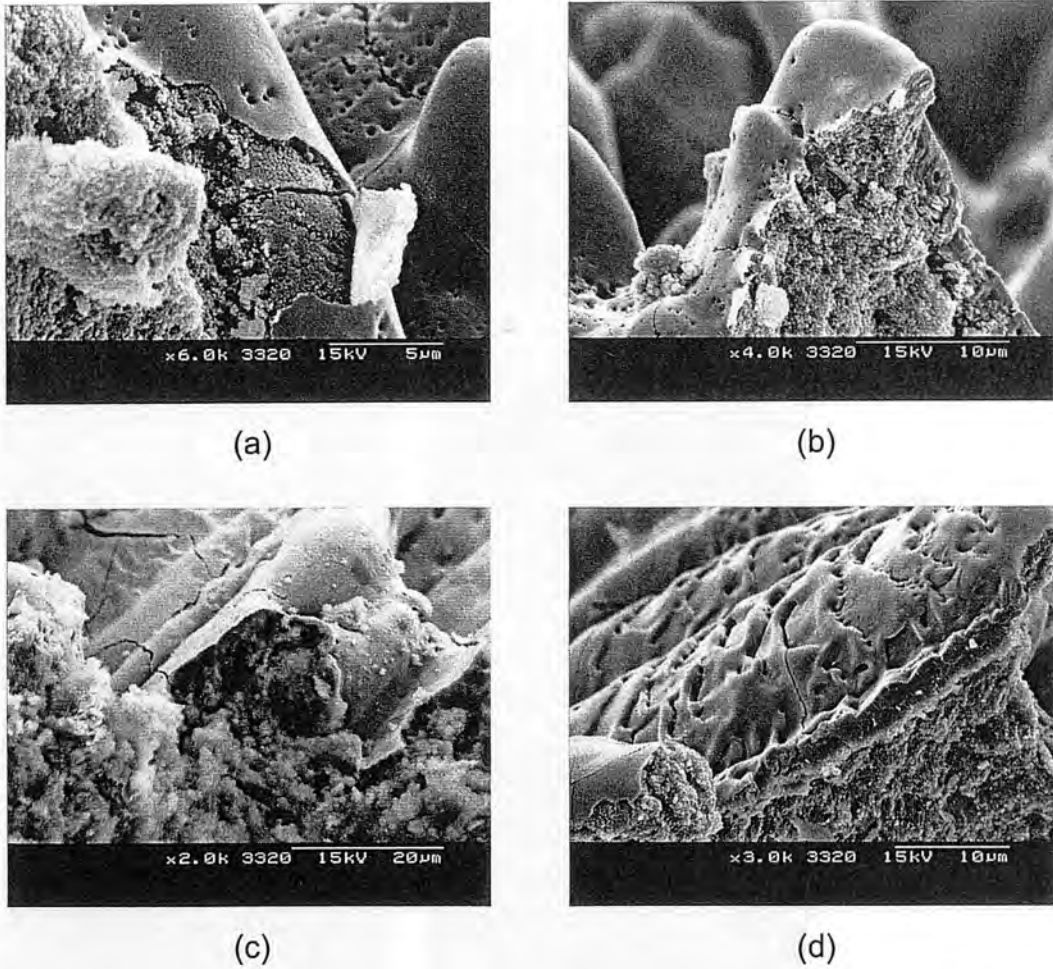




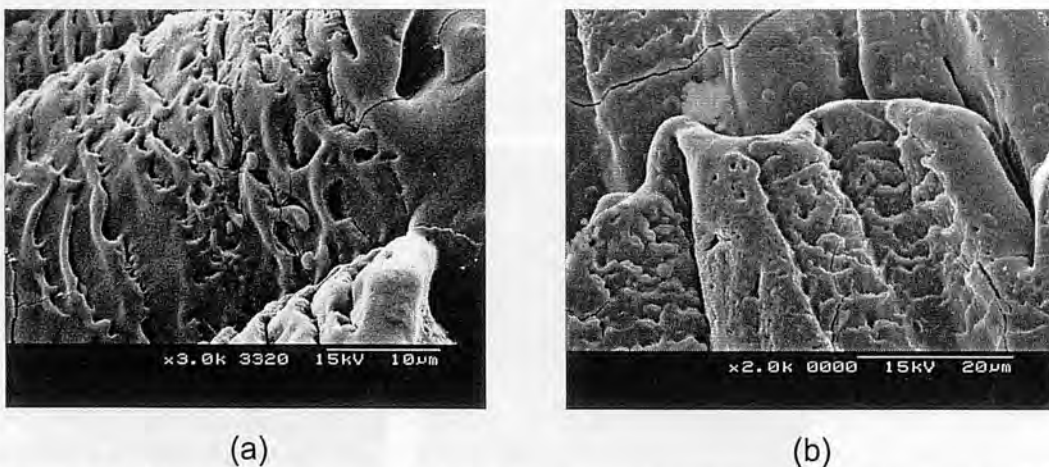
**Figura 3.8:** Superficie de un blanco de  $d = 1.42 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 50, (b) 100, (c) 200 y (d) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ .



**Figura 3.9:** Superficie de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ .



**Figura 3.10:** Imágenes de cráteres en sección transversal efectuados con 500 pulsos del láser de  $1.0 \text{ J/cm}^2$  sobre un blanco de densidad (a), (b) y (c)  $1.52 \text{ g/cm}^3$  y (d)  $0.99 \text{ g/cm}^3$ .

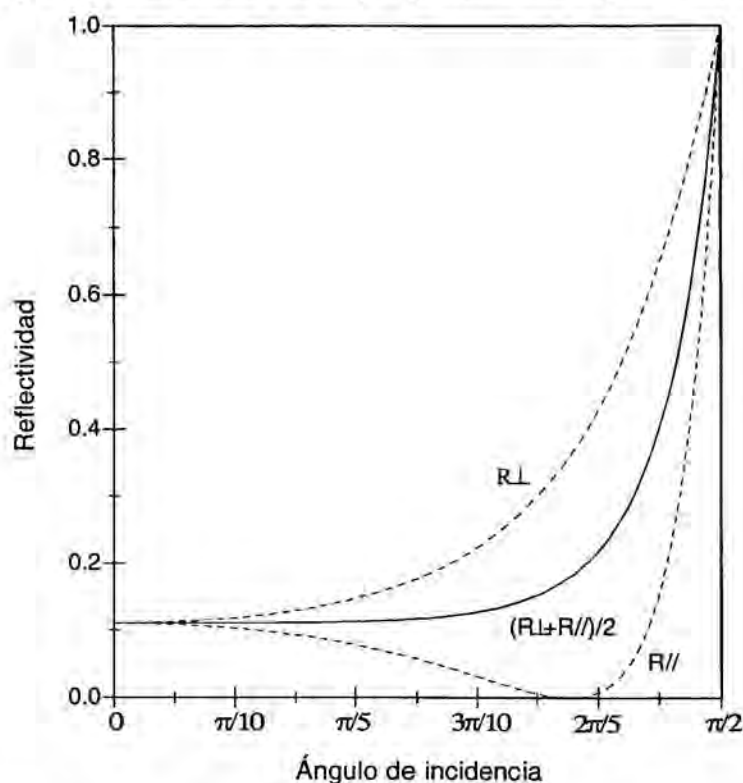


**Figura 3.11:** Imágenes de las ondulaciones producidas sobre las paredes de los conos tras la irradiación de un blanco de densidad (a)  $1.52 \text{ g/cm}^3$  y (b)  $0.99 \text{ g/cm}^3$  con 500 pulsos del láser de  $1.0 \text{ J/cm}^2$ .

de los conos y por el aumento de la reflectividad en una superficie inclinada (figura 3.12).

### 3.2.2 Fluencia 1.3 J/cm<sup>2</sup>

En los cráteres creados con una fluencia de 1.3 J/cm<sup>2</sup> (figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16), se continúa observando la evolución de estructuras similares a las encontradas para la fluencia menor (figura 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9). En las fotografías tomadas a menor aumento puede observarse que en los blancos más densos, las estructuras de conos se desarrollan solamente en uno de los lados, lo que indica que el haz no era del todo homogéneo y existe un ligero gradiente energético en la dimensión más corta del haz. Sobre la superficie queda un mayor número de poros que al ablacionar con la fluencia menor, a la vez que las placas se hacen más pequeñas y las grietas tienen una mayor profundidad a igual número de disparos.



**Figura 3.12:** Representación de la reflectividad en función del ángulo de incidencia sobre una superficie plana con un material con índice de refracción mayor que 1. (R<sub>⊥</sub> reflectividad para una onda polarizada con el campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia, R<sub>//</sub> reflectividad para una onda polarizada con el campo eléctrico paralelo al plano de incidencia. (R<sub>⊥</sub> + R<sub>//</sub>)/2 reflectividad para una onda plana no polarizada.)



### **3.2.3 Fluencia 2.2 J/cm<sup>2</sup>**

Al atacar con una fluencia de 2.2 J/cm<sup>2</sup> no se desarrollan conos sobre la superficie de ningún cráter al aumentar el número de disparos (figura 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20). En cambio, sí aparecen todavía algunas protuberancias, pero ninguna de ellas perdura el número suficiente de pulsos para convertirse en un cono. A esta fluencia ya se observa una ablación más acusada en los bordes de las placas durante los primeros pulsos, lo cual las hace más marcadas. También se descubre que el tamaño de las placas es menor y que hay una mayor porosidad. Cuanto menor es la densidad del blanco se observa que los bordes de las placas se hacen cada vez más profundos. Este efecto es tan importante en el blanco de 0.99 g/cm<sup>3</sup> que el fondo del cráter presenta una estructura de mesetas similar a la encontrada en las fluencias menores.

### **3.2.4 Fluencias 3.6 y 5.2 J/cm<sup>2</sup>**

Las evoluciones con el número de disparos y la densidad del blanco a las fluencias de 3.6 (figuras 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24) y 5.2 J/cm<sup>2</sup> (figuras 3.25, 3.26, 3.27 y 3.28) son similares a las encontradas para 2.2 J/cm<sup>2</sup>, es decir, no se producen demasiadas variaciones. A estas fluencias se tiene una mayor rugosidad debido a que se profundiza mucho más el ataque en los bordes de las placas. También se tiene un mayor tamaño de los poros. Desaparecen por completo de sobre la superficie las protuberancias que se observaban para las fluencias inferiores.

Cuando se observan los cráteres en corte transversal se descubre que el grosor de la capa modificada varía entre un centenar de nanómetros y varias micras (figura 3.29). La forma y grosor de la capa modificada que se tiene a elevada fluencia no difiere notablemente de la que se crea a bajas fluencias (figura 3.10).

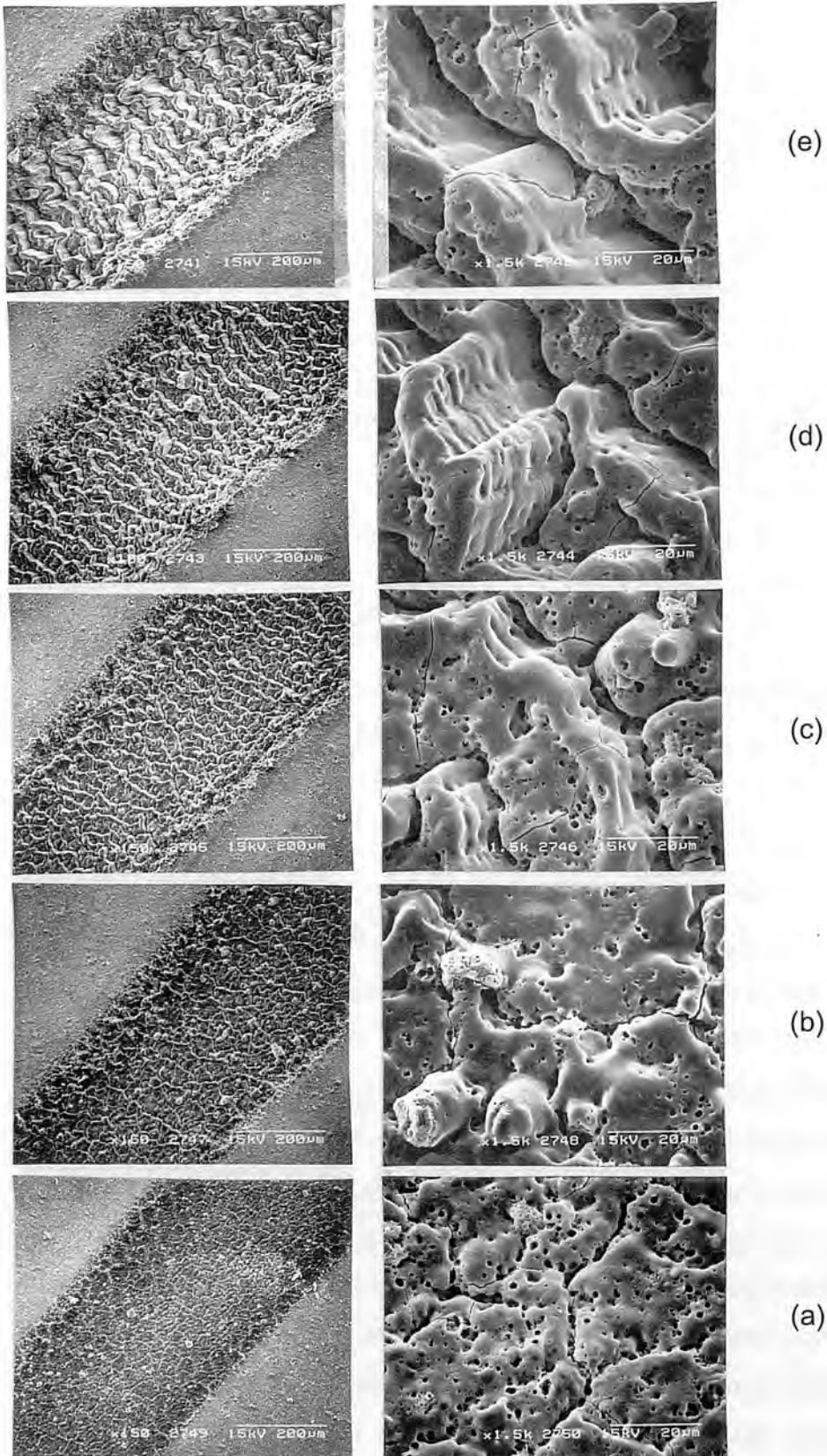


### 3.3 Evolución del ritmo de depósito

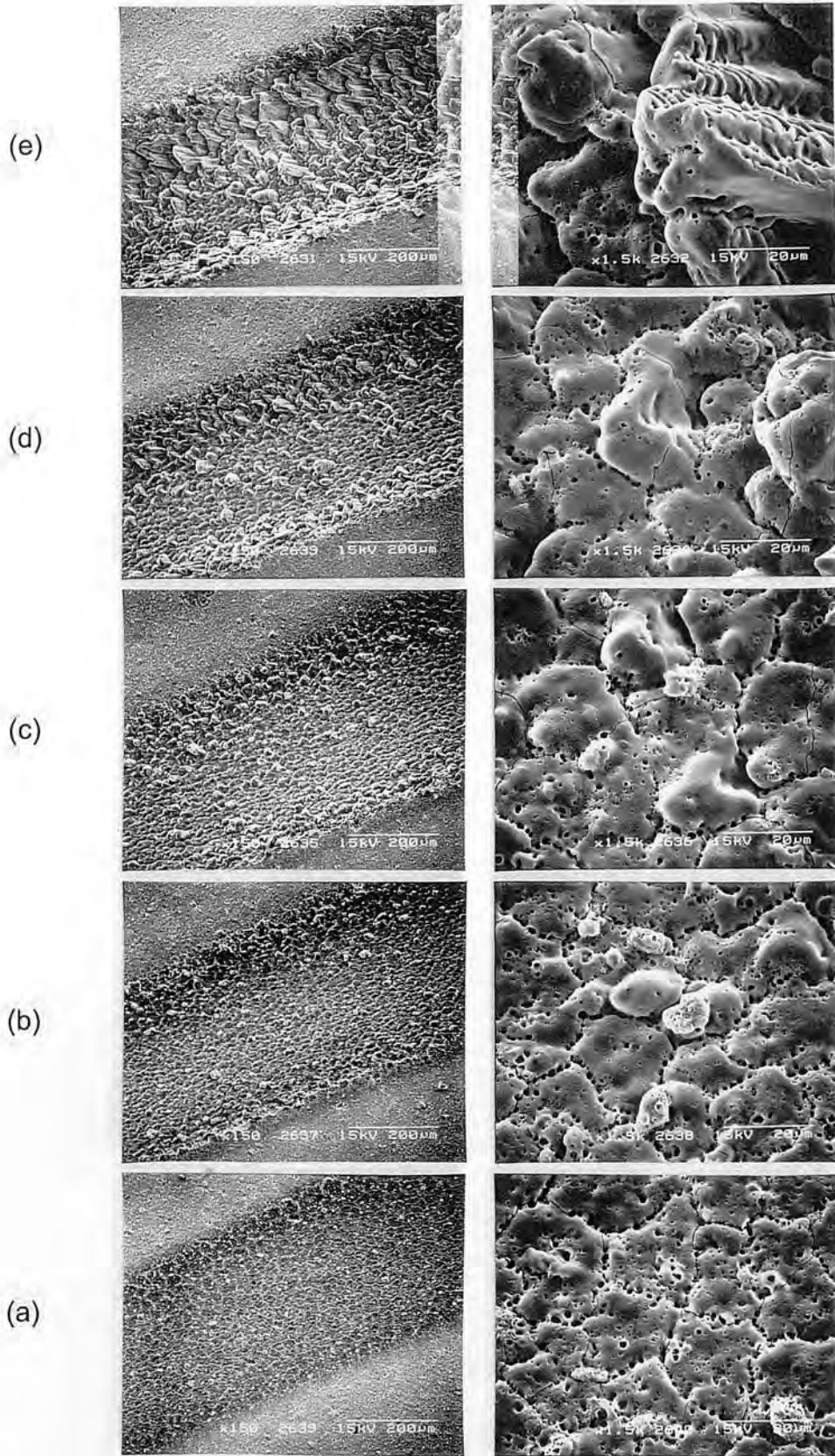
#### 3.3.1 Fluencia 1.0 J/cm<sup>2</sup>

El ritmo de depósito obtenido a 1.0 J/cm<sup>2</sup> disminuye para todos los blancos a medida que se van acumulando disparos sobre el cráter, tal y como se observa en la figura 3.30. Los cambios más pronunciados se producen durante los 10 o 20 primeros pulsos, luego la disminución es mucho más progresiva. La evolución del ritmo de depósito sigue con bastante correspondencia los cambios observados en la morfología de los cráteres. Al crearse la capa modificada con aspecto de material fundido y resolidificado, y quedando una superficie muy lisa, se produce un aumento en la reflectividad, lo cual propicia una disminución de la energía absorbida por el material y por lo tanto disminuye la cantidad de material ablacionado. Luego, a medida que se van desarrollando los conos, la superficie del cráter aumenta, lo que conlleva a una disminución de la fluencia. Es el fenómeno denominado *dilución de fluencia*, por lo que la fluencia real con la que se ataca la superficie del blanco disminuye y por lo tanto se ablaciona menos material. En los depósitos tomados durante las etapas de formación de los cráteres (figuras 3.2 y 3.3), se observa que durante los primeros pulsos hay mayor emisión de gotas que al final de la formación del cráter cuando se emiten muy pocas gotas, tanto para uno como para el otro blanco. Esta disminución de las gotas emitidas también contribuye a la disminución de la masa que se va recogiendo en la QCM.

Al comparar la masa depositada a partir de los distintos blancos se observa que durante los dos primeros pulsos se deposita más masa sobre la QCM al utilizar un blanco de menor densidad (figura 3.31). Esta relación cambia al sentido contrario después de 10 disparos y a partir de entonces la masa acumulada sobre la QCM es siempre mayor cuanto más denso es el blanco. Así durante los primerísimos disparos el ritmo de depósito es mayor para los blancos de menor densidad pero rápidamente la situación se invierte. Una mayor emisión de gotas desde los blancos menos densos durante los primeros pulsos puede explicar que se deposite más masa cuando se ablacionan estos blancos durante los primeros pulsos.

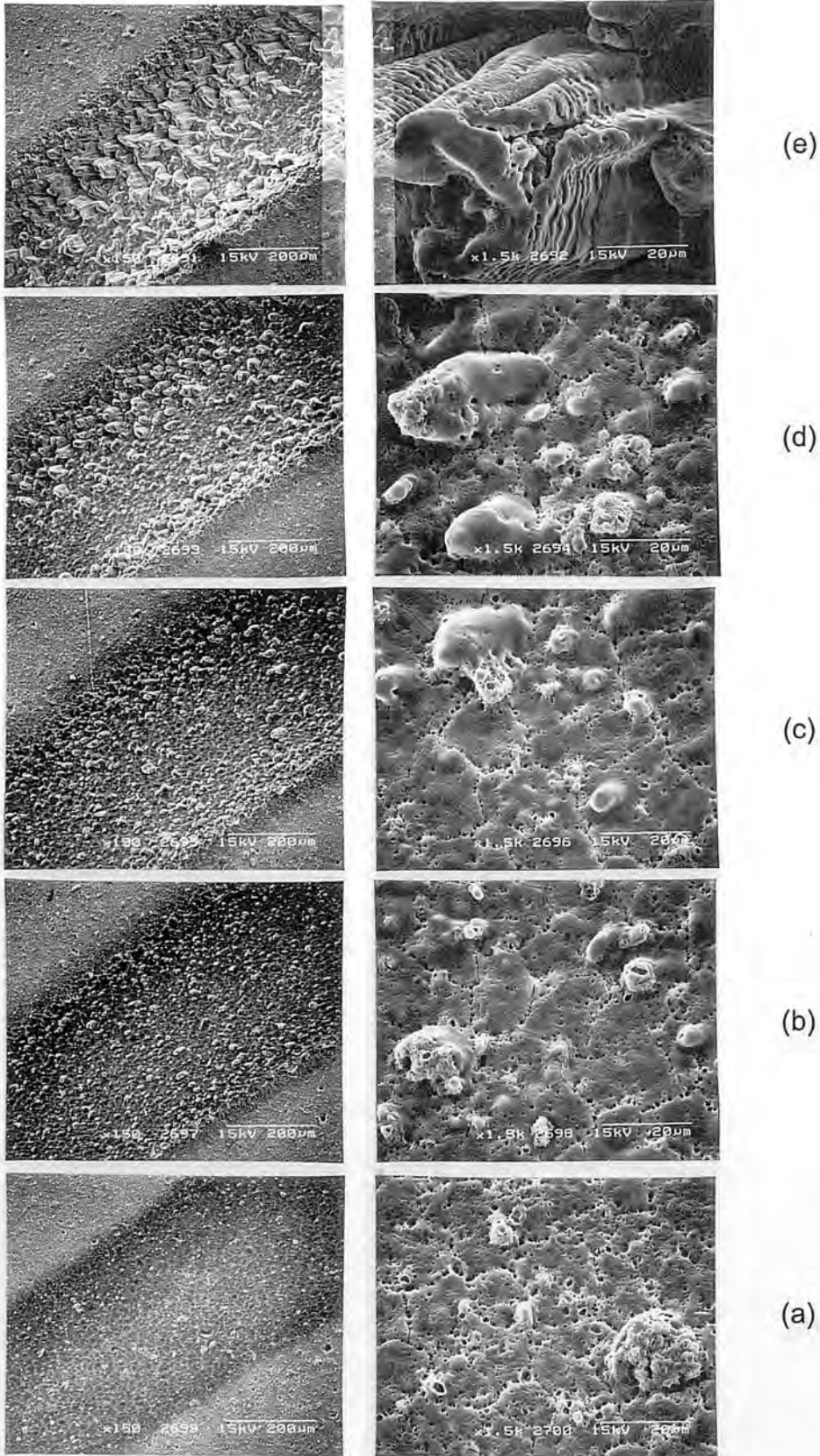


**Figura 3.13:** Superficie de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.3 \text{ J/cm}^2$ .

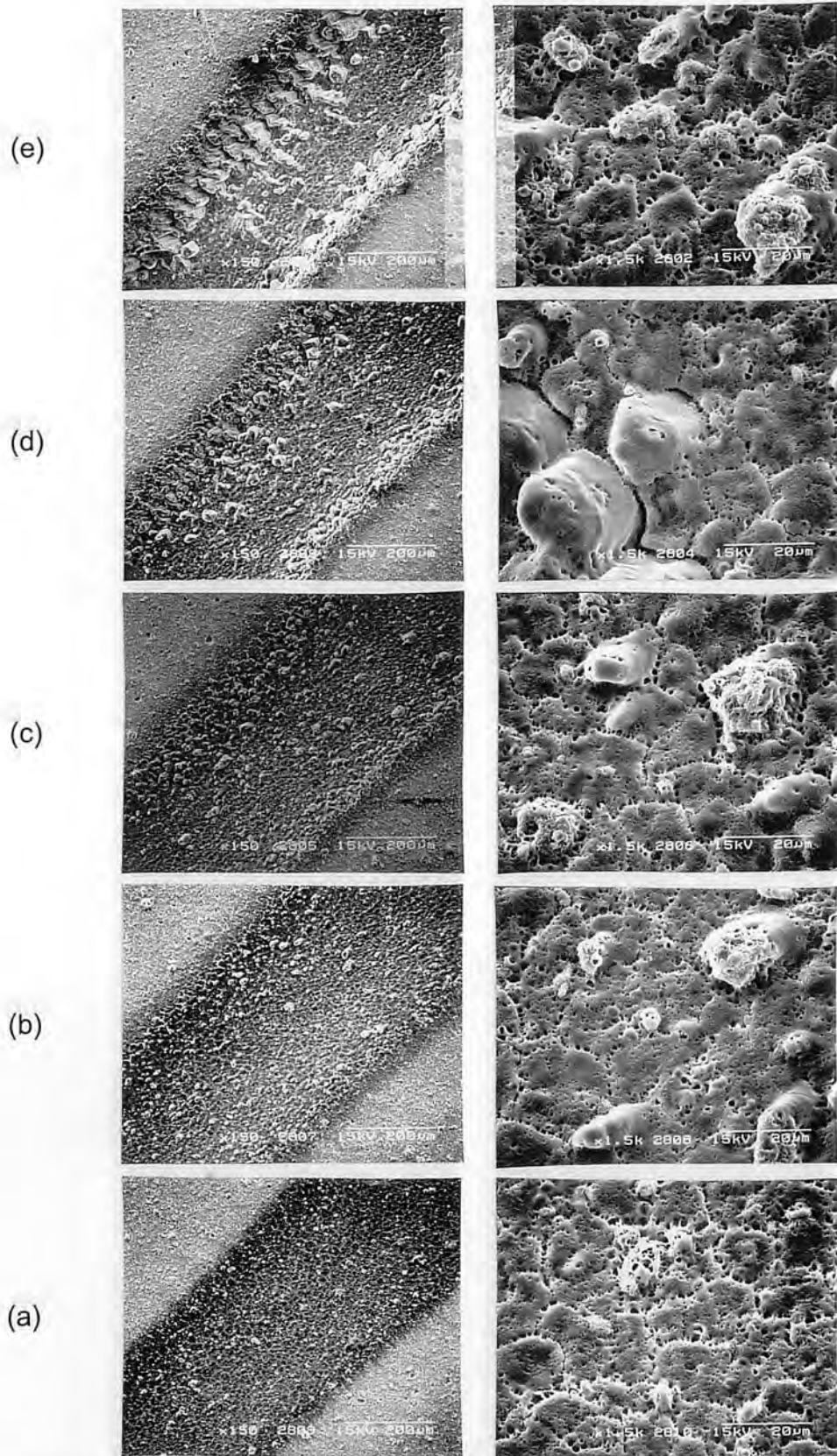


**Figura 3.14:** Superficie de un blanco de  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.3 \text{ J/cm}^2$ .



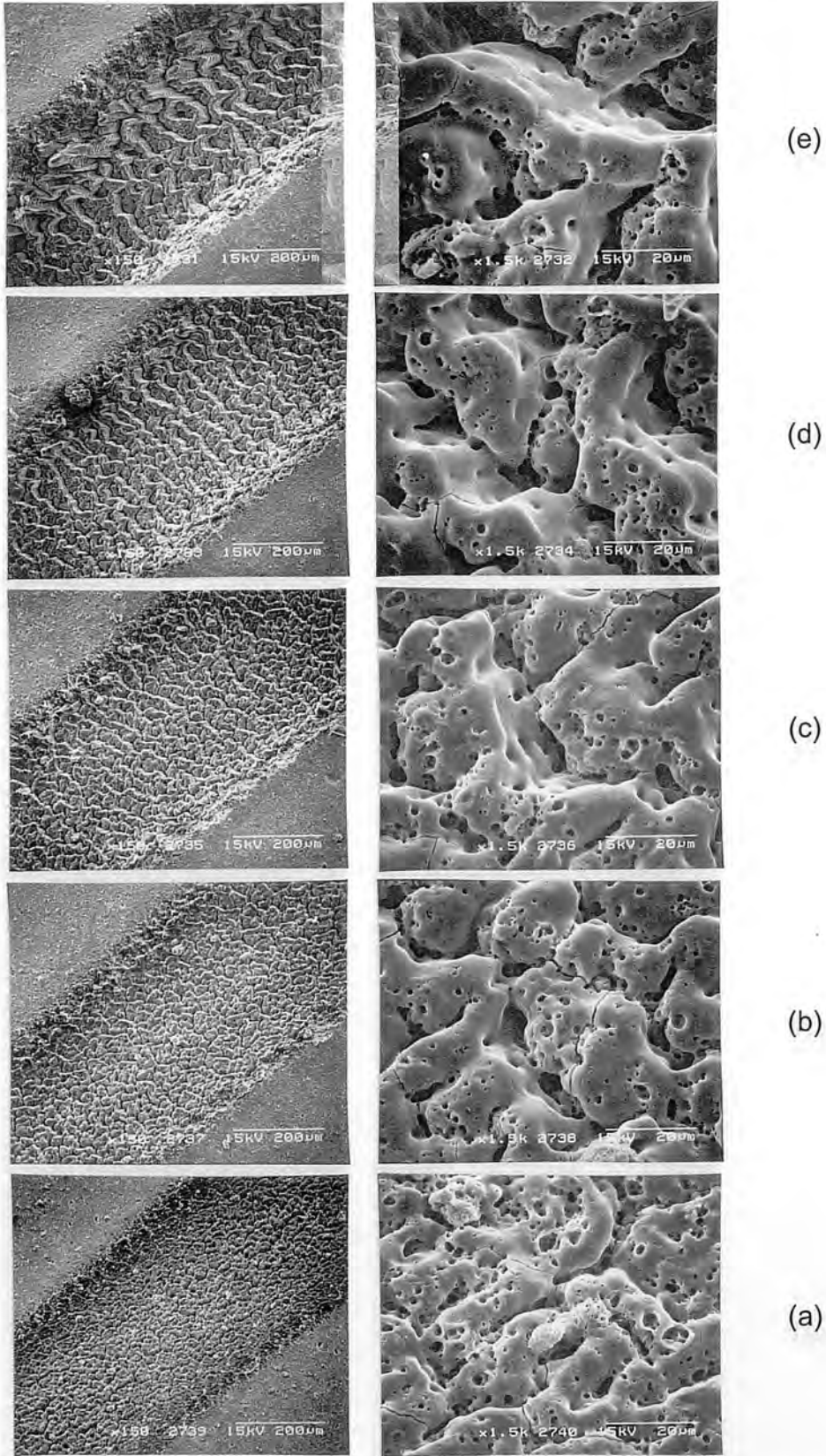


**Figura 3.15:** Superficie de un blanco de  $d = 1.42 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.3 \text{ J/cm}^2$ .

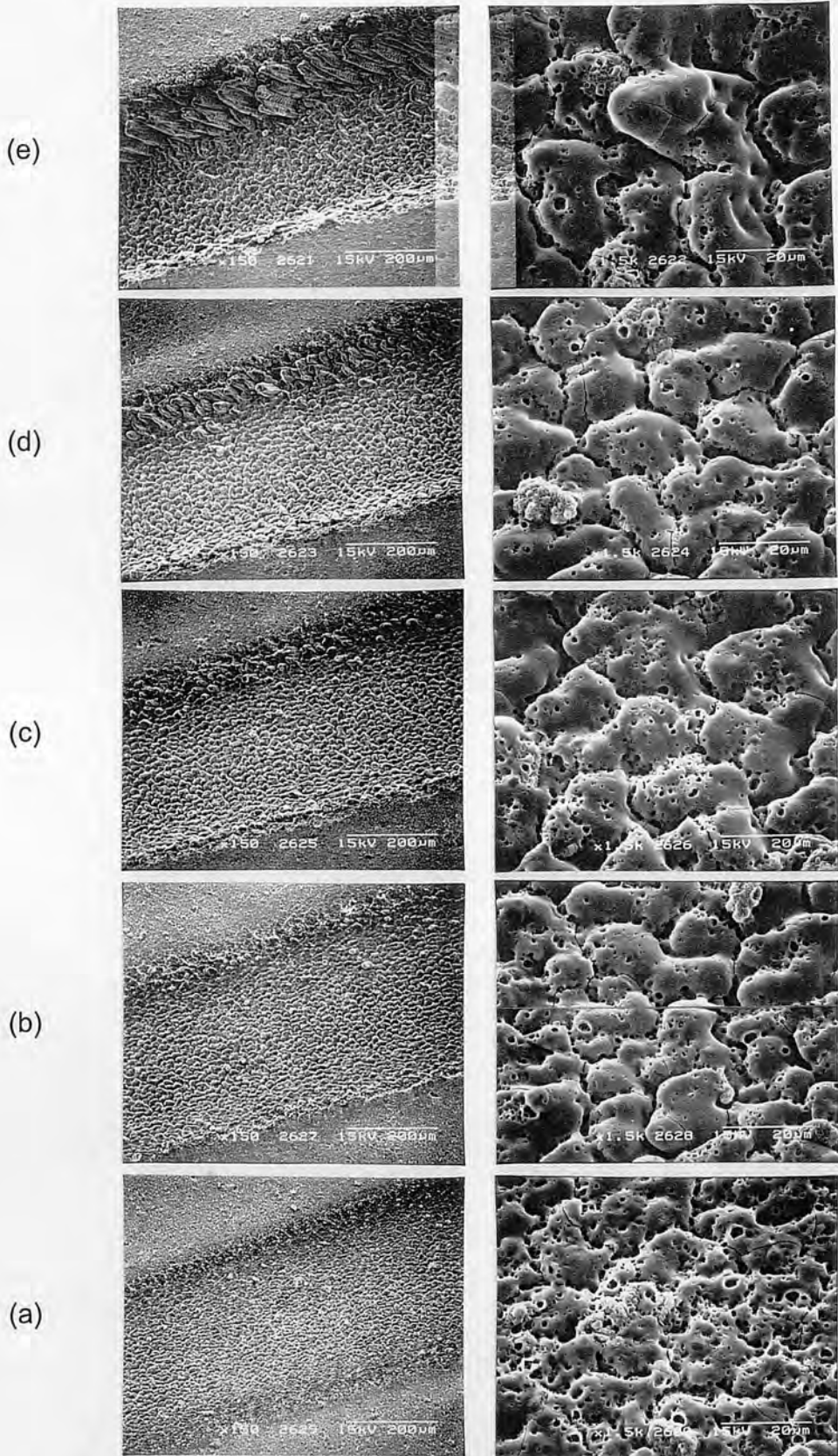


**Figura 3.16:** Superficie de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $1.3 \text{ J/cm}^2$ .

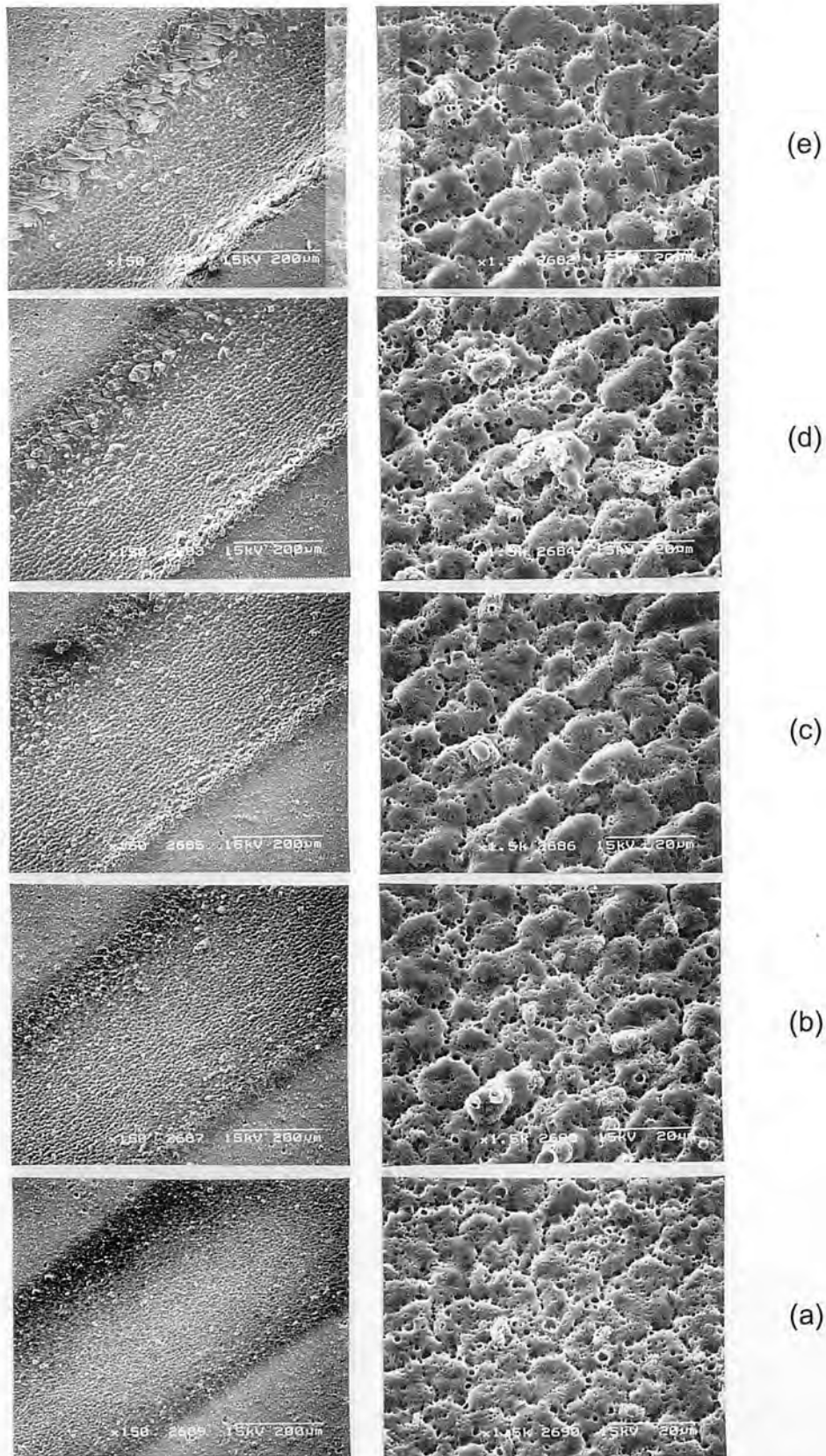




**Figura 3.17:** Superficie de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ .

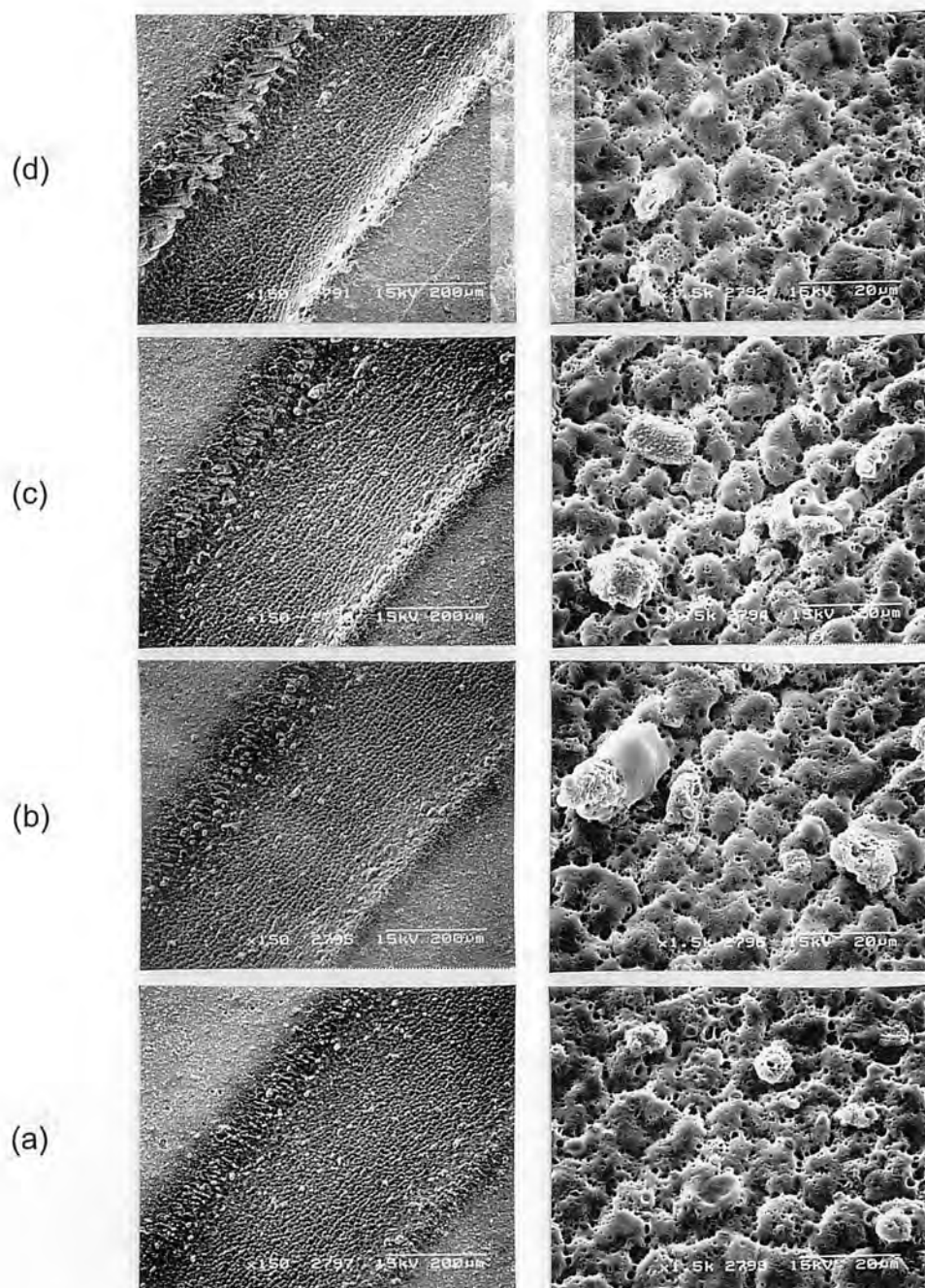


**Figura 3.18:** Superficie de un blanco de  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ .

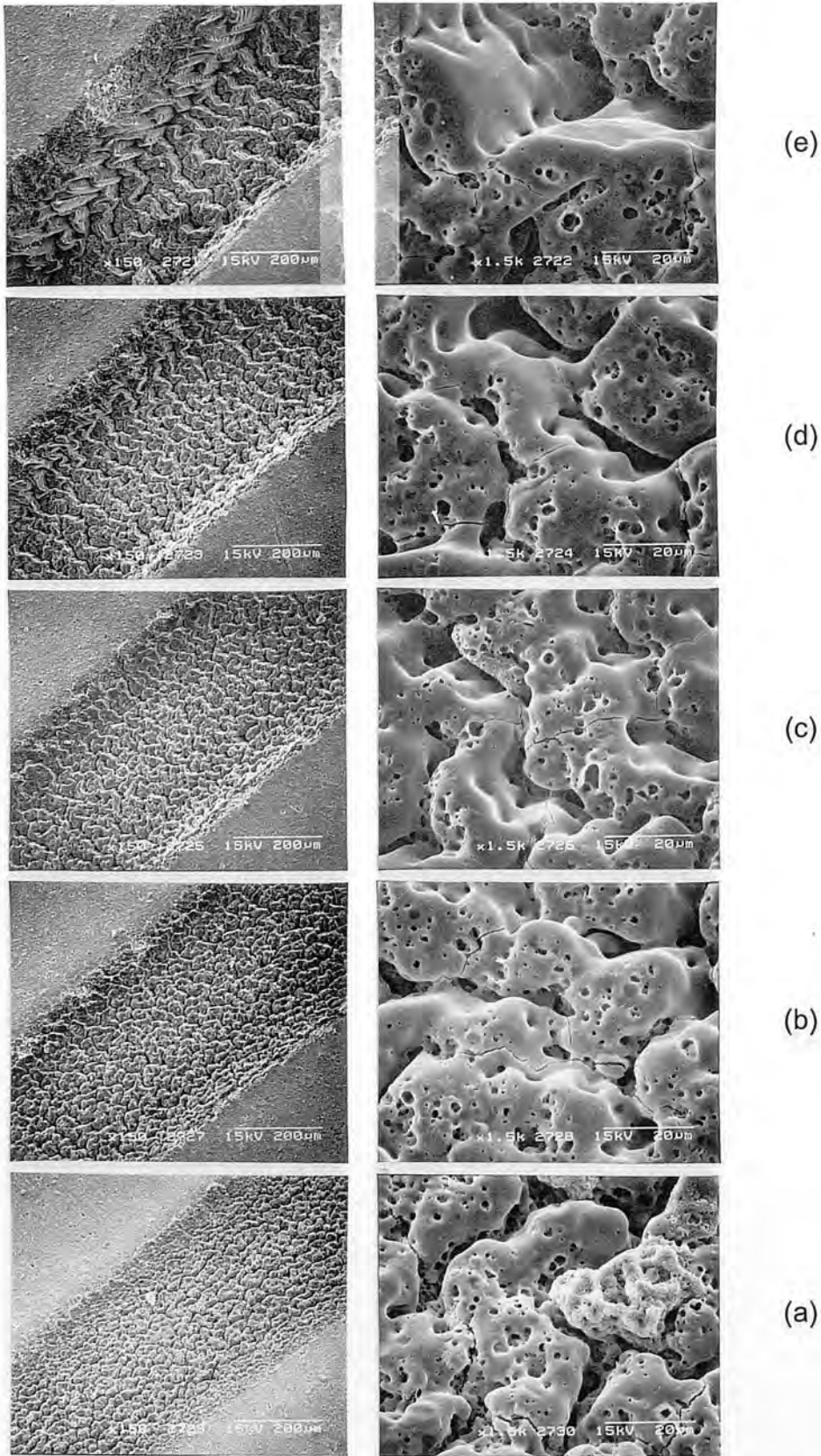


**Figura 3.19:** Superficie de un blanco de  $d = 1.42 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ .



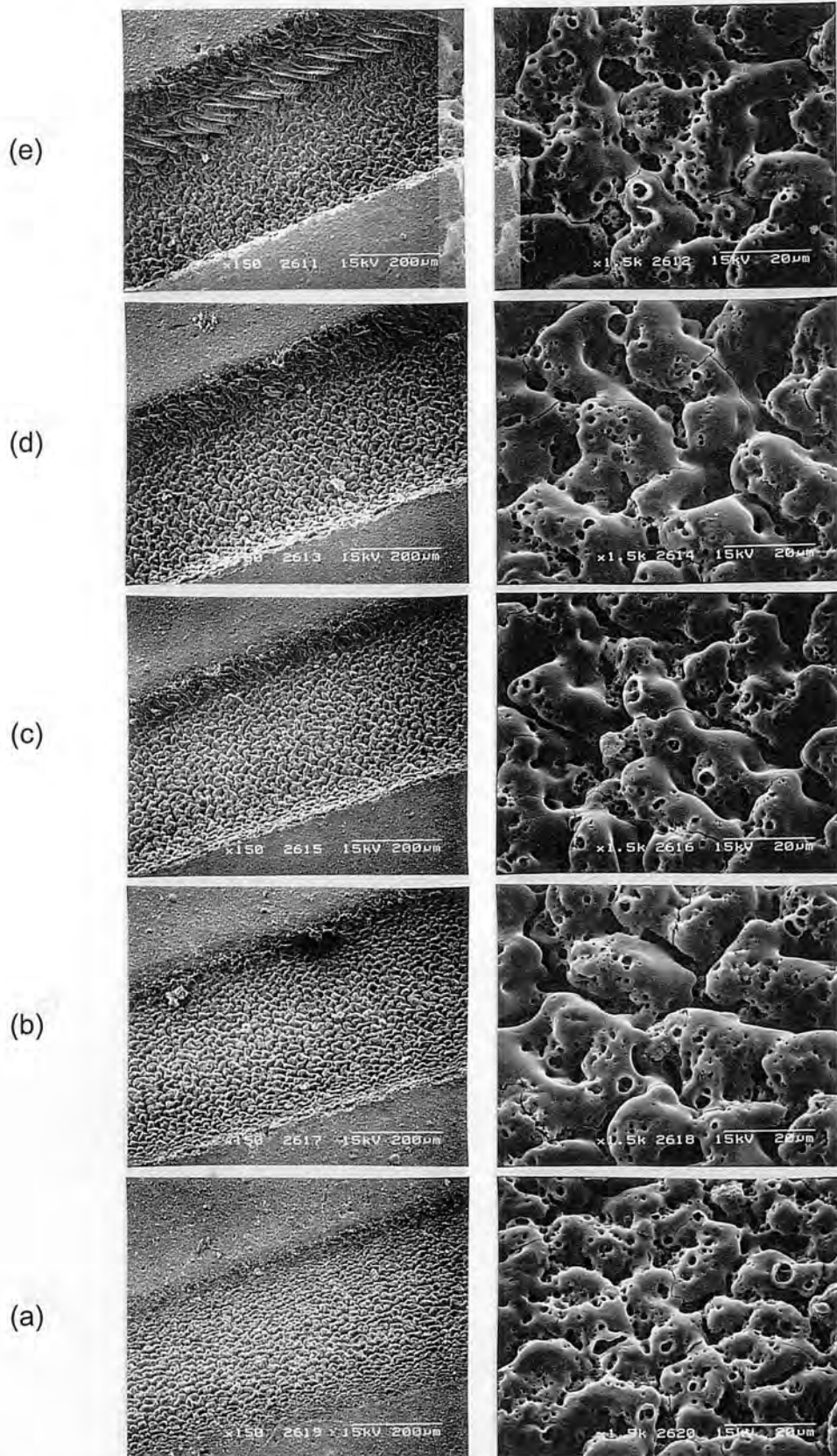


**Figura 3.20:** Superficie de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 60, (b) 100, (c) 200 y (d) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ .

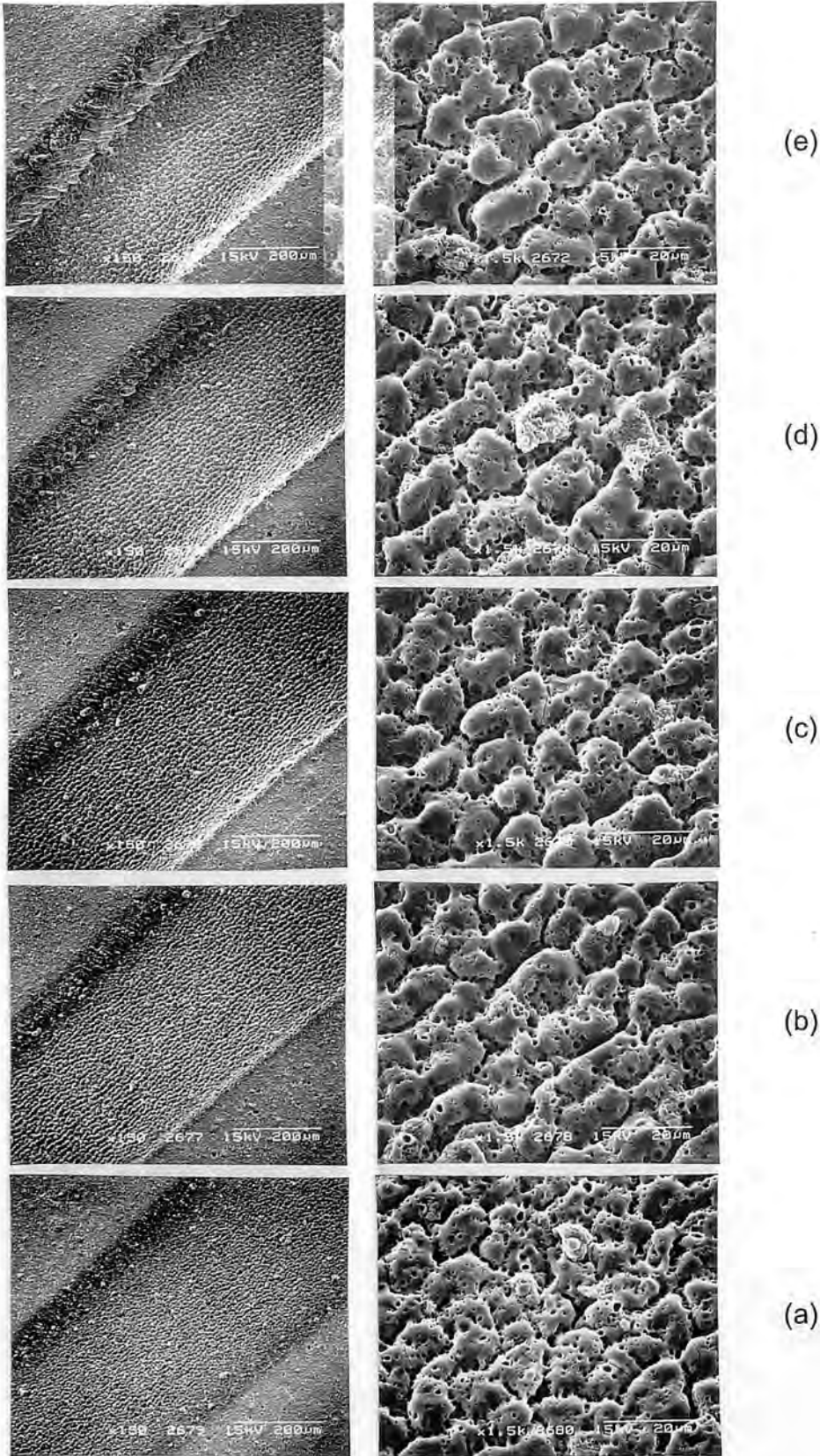


**Figura 3.21:** Superficie de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $3.6 \text{ J/cm}^2$ .

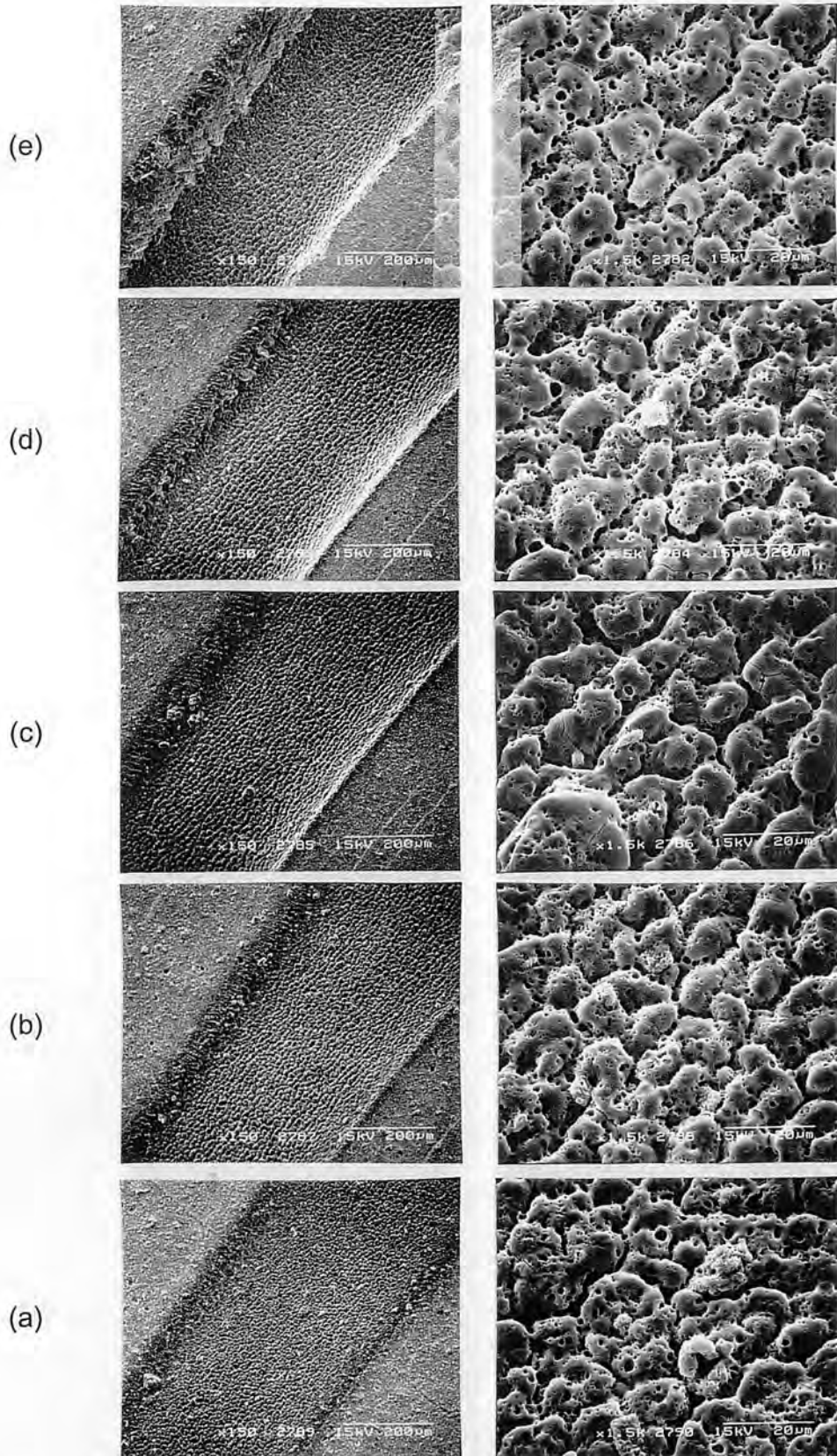




**Figura 3.22:** Superficie de un blanco de  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $3.6 \text{ J/cm}^2$ .

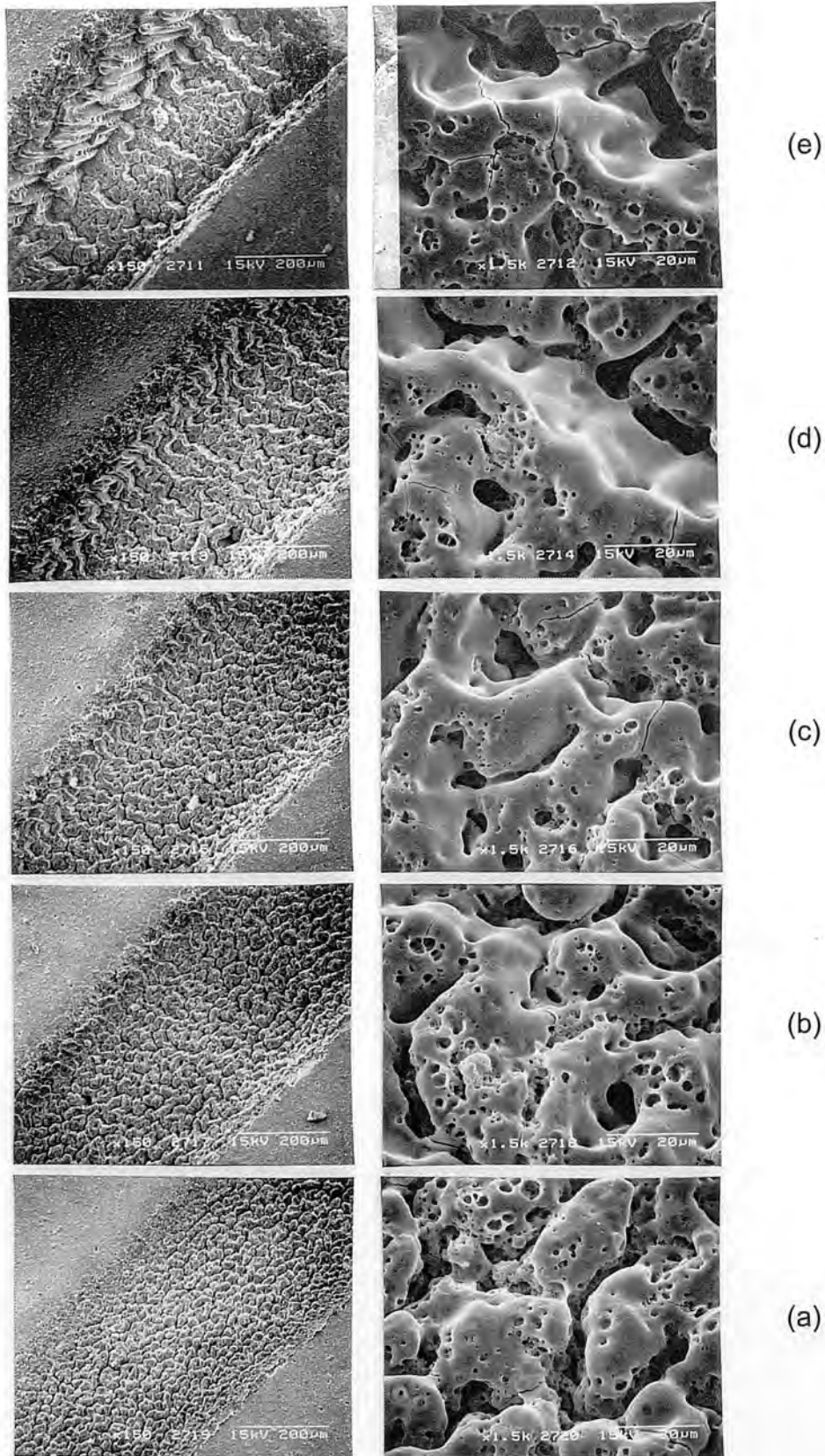


**Figura 3.23:** Superficie de un blanco de  $d = 1.42 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $3.6 \text{ J/cm}^2$ .

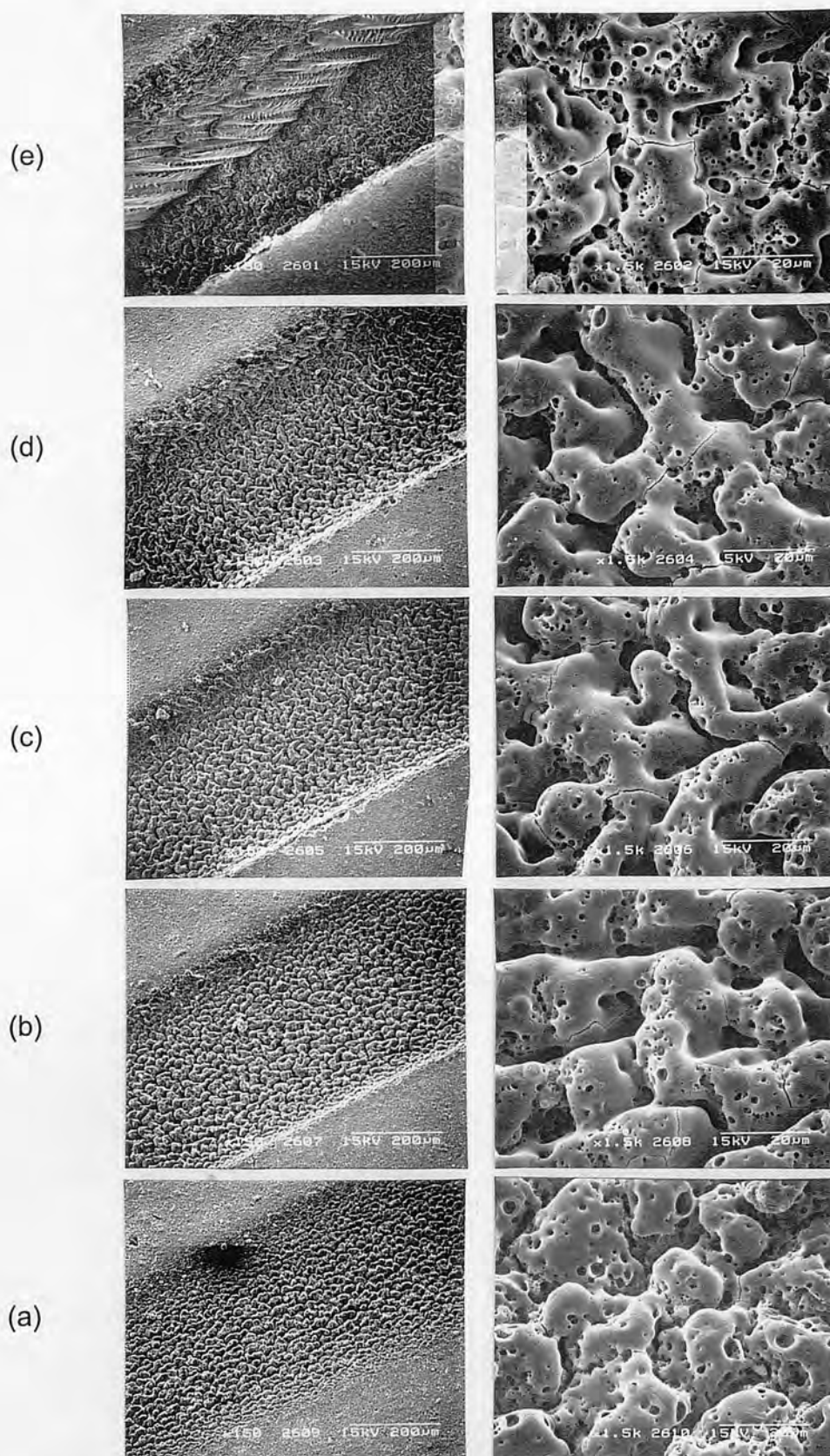


**Figura 3.24:** Superficie de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $3.6 \text{ J/cm}^2$ .



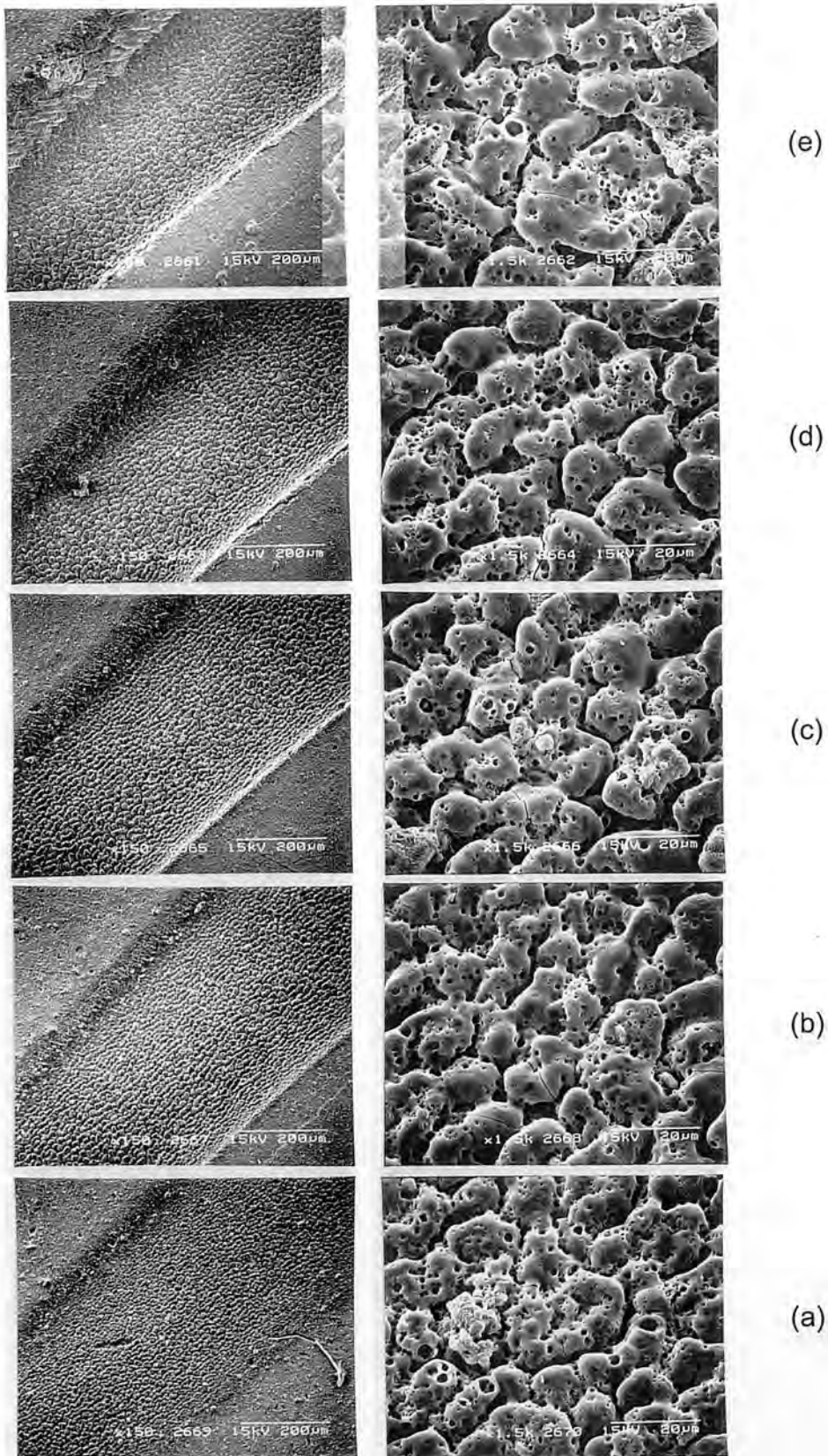


**Figura 3.25:** Superficie de un blanco de  $d = 0.99 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ .

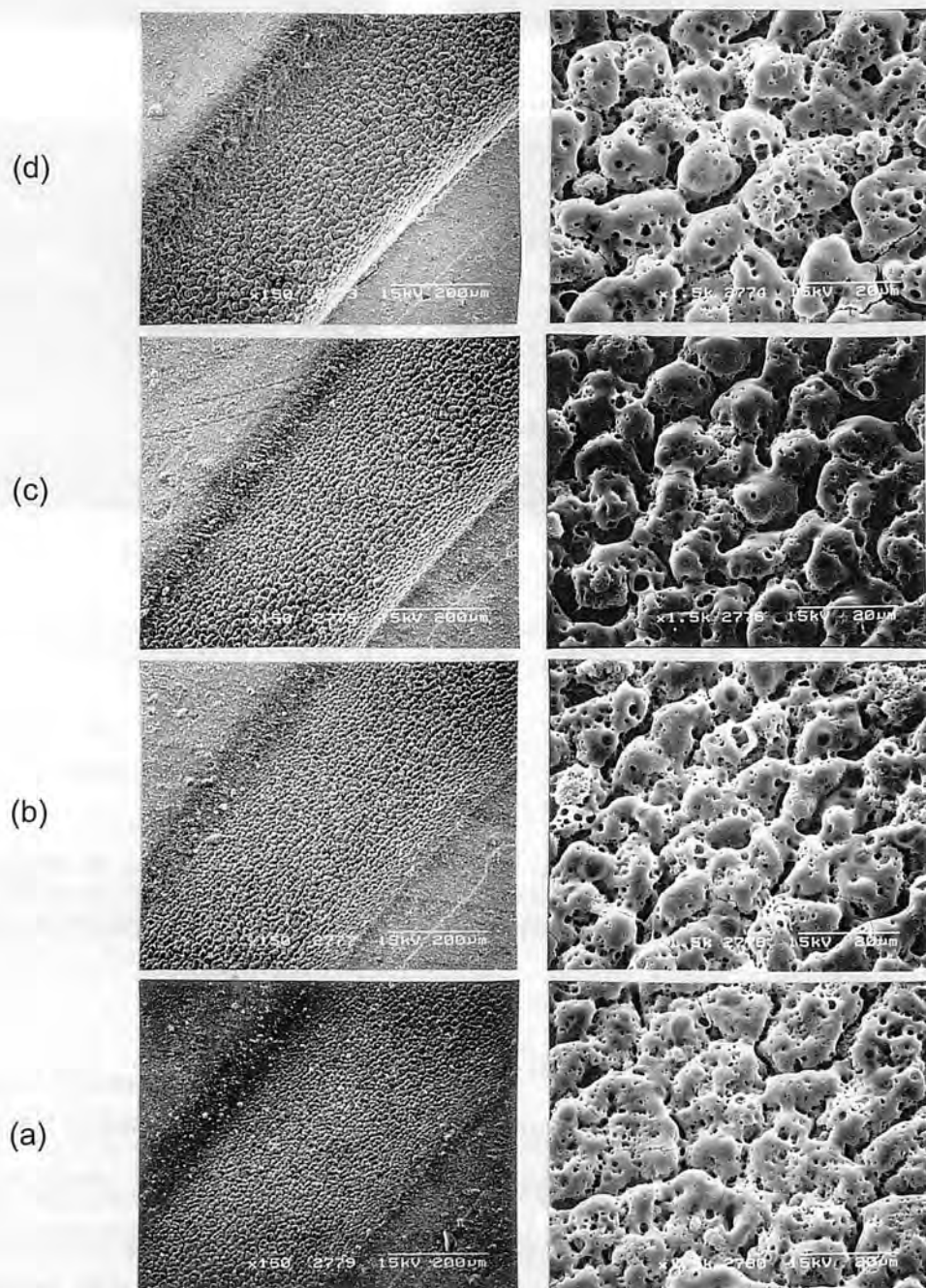


**Figura 3.26:** Superficie de un blanco de  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 500 pulsos del láser a una fluencia de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ .

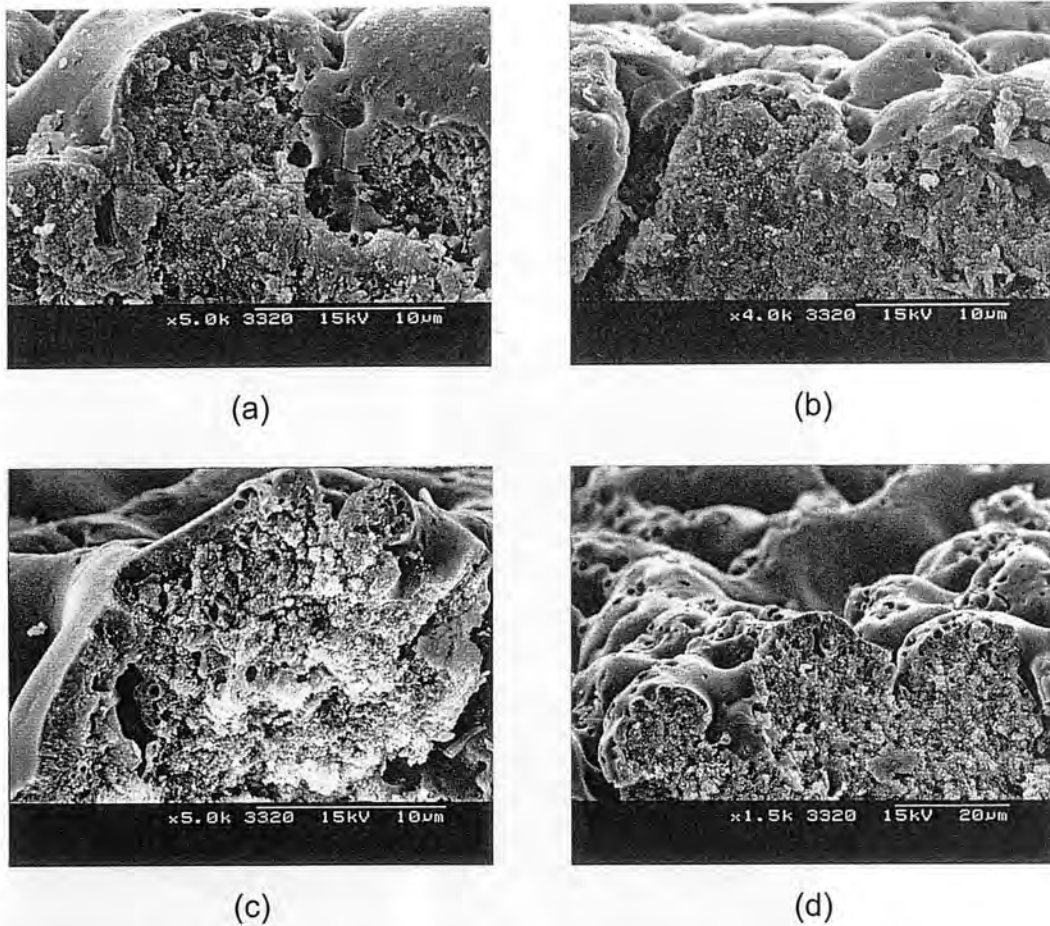




**Figura 3.27:** Superficie de un blanco de  $d = 1.42 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 860 pulsos del láser a una fluencia de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ .



**Figura 3.28:** Superficie de un blanco de  $d = 1.52 \text{ g/cm}^3$  tras ser irradiado con (a) 10, (b) 50, (c) 100 y (d) 200 pulsos del láser a una fluencia de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ .



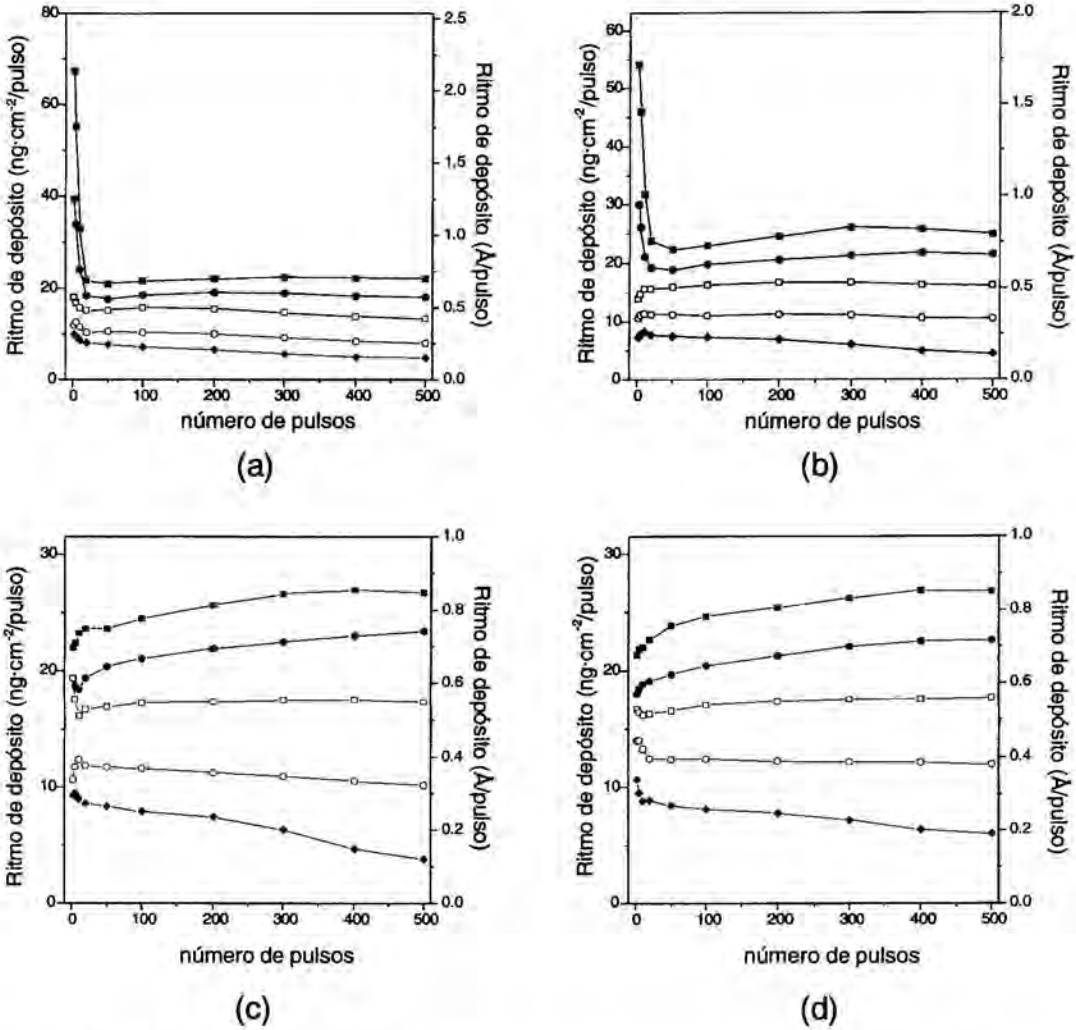
**Figura 3.29:** Imágenes de cráteres en sección transversal efectuados con 200 pulsos del láser de  $5.2 \text{ J/cm}^2$  sobre un blanco de densidad (a), (b)  $1.52 \text{ g/cm}^3$  (c) y (d)  $0.99 \text{ g/cm}^3$ .

En cambio, el valor de la masa extraída (figura 3.32a) se mantiene casi constante para todas las densidades, dentro del margen de error en las medidas, que es bastante mayor.

### 3.3.2 Fluencia $1.3 \text{ J/cm}^2$

El ritmo de depósito también sufre una disminución a medida que aumenta el número de pulsos acumulados aunque menos importante que cuando se atacaba con  $1 \text{ J/cm}^2$  (figura 3.30). Los ritmos de depósito conseguidos son mayores cuanto mayor es la densidad del blanco utilizado (figura 3.33). En cambio, la masa total

arrancada continúa siendo constante independientemente de la densidad del blanco (figura 3.32b).



**Figura 3.30:** Evolución del ritmo de depósito con el número de pulsos para un blanco de (a) 0.99, (b) 1.17, (c) 1.42 y (d) 1.52 g/cm<sup>3</sup> con la fluencia como parámetro. -◆- 1.0, -○- 1.3, -□- 2.2, -●- 3.6 y -■- 5.2 J/cm<sup>2</sup>.

### 3.3.3 Fluencia 2.2 J/cm<sup>2</sup>

El ritmo de depósito a 2.2 J/cm<sup>2</sup> (figura 3.30) se mantiene casi constante, sobre todo después de los 10 primeros disparos. Durante los primeros disparos el ritmo de depósito es bastante similar para los 4 tipos de blanco utilizado (figura 3.33). Después de los 10 primeros disparos ya se tiene el comportamiento encontrado antes para las fluencias menores. Entonces, el ritmo de depósito es



mayor cuanto mayor es la densidad del blanco. La masa extraída se mantiene de nuevo casi constante independientemente de la densidad del blanco (figura 3.32c).

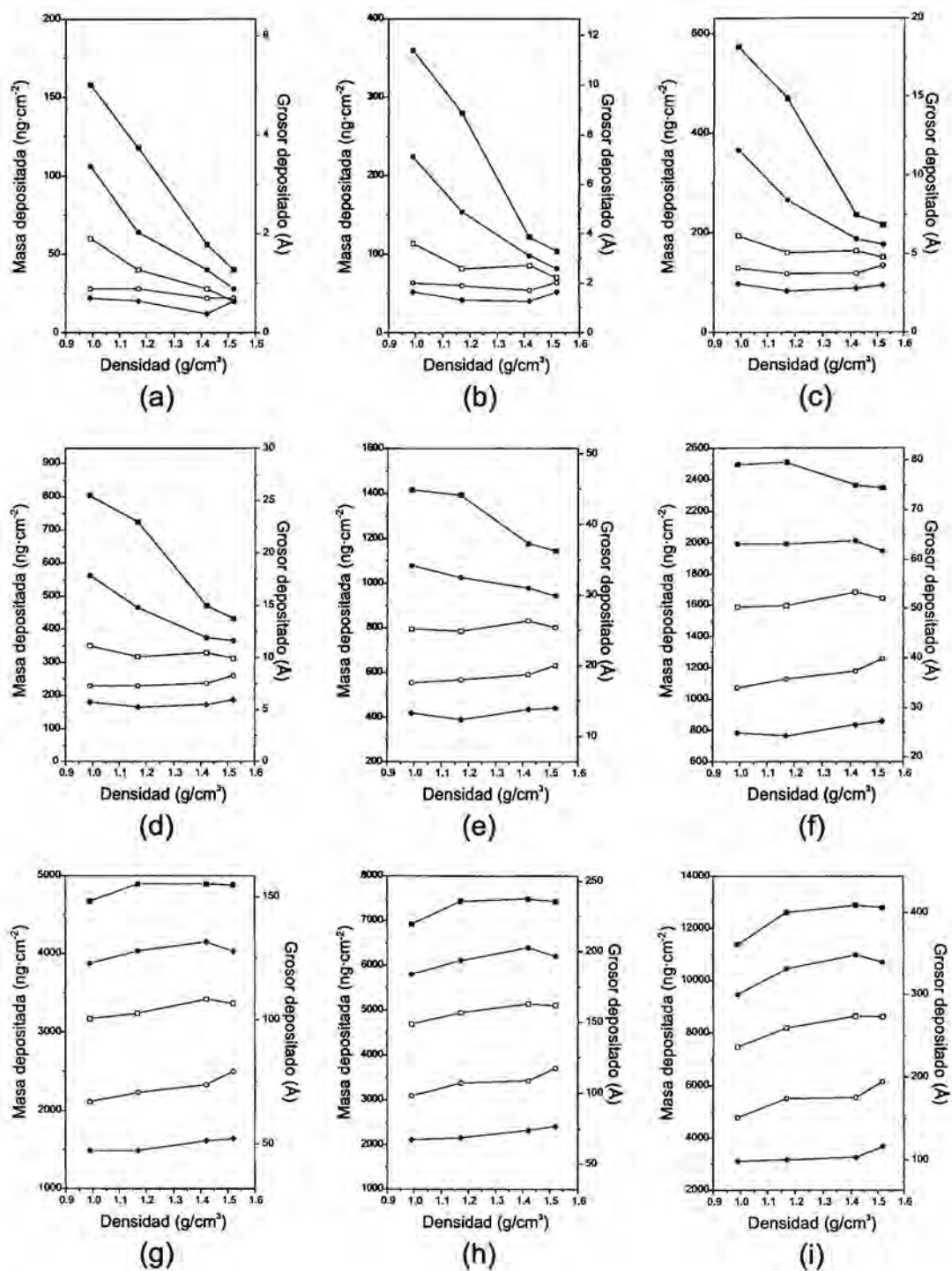
### 3.3.4 Fluencias 3.6 y 5.2 J/cm<sup>2</sup>

Al ablacionar a 3.6 y 5.2 J/cm<sup>2</sup> la evolución del ritmo de depósito con el número de disparos observada es diferente dependiendo de la densidad del blanco (figura 3.30). En los dos blancos de mayor densidad, el ritmo de depósito tiende a crecer durante todo el rango estudiado. En cambio, para los dos blancos de menor densidad, se consigue un ritmo de depósito muy elevado durante los primeros disparos que disminuye rápidamente en los pulsos siguientes, hasta alcanzar un valor similar al de los blancos de mayor densidad, siguiendo luego un suave crecimiento como en los otros blancos. Comparando los ritmos de depósito para los distintos blancos (figura 3.33) se observa que durante los primeros 10 disparos el ritmo de depósito es mucho más elevado para los blancos de baja densidad que para los blancos de densidad mayor. En cambio, después de 50 disparos los ritmos de depósito conseguidos con los blancos de mayor densidad son mayores que los obtenidos con los de menor densidad. Es por esto que, a estas fluencias se hacen necesarios más de 200 disparos para obtener más masa depositada con un blanco más denso que con uno de menor densidad (figura 3.31).

Algo similar sucede con los valores encontrados para la masa arrancada. Durante los primeros disparos se arranca más material de los blancos menos densos, pero a medida que aumenta el número de disparos, esta tendencia tiende a igualar los valores de la masa total arrancada. La extracción de más gotas durante los primeros pulsos a partir de los blancos menos densos (figura 3.2), debido seguramente a la menor cohesión de las partículas al estar menos compactados, hace que se deposite una masa mayor sobre la QCM. A medida que avanza el número de pulsos, el número de gotas disminuye para todos los blancos, y es entonces cuando los ritmos de depósito mayores se consiguen con los blancos más densos.

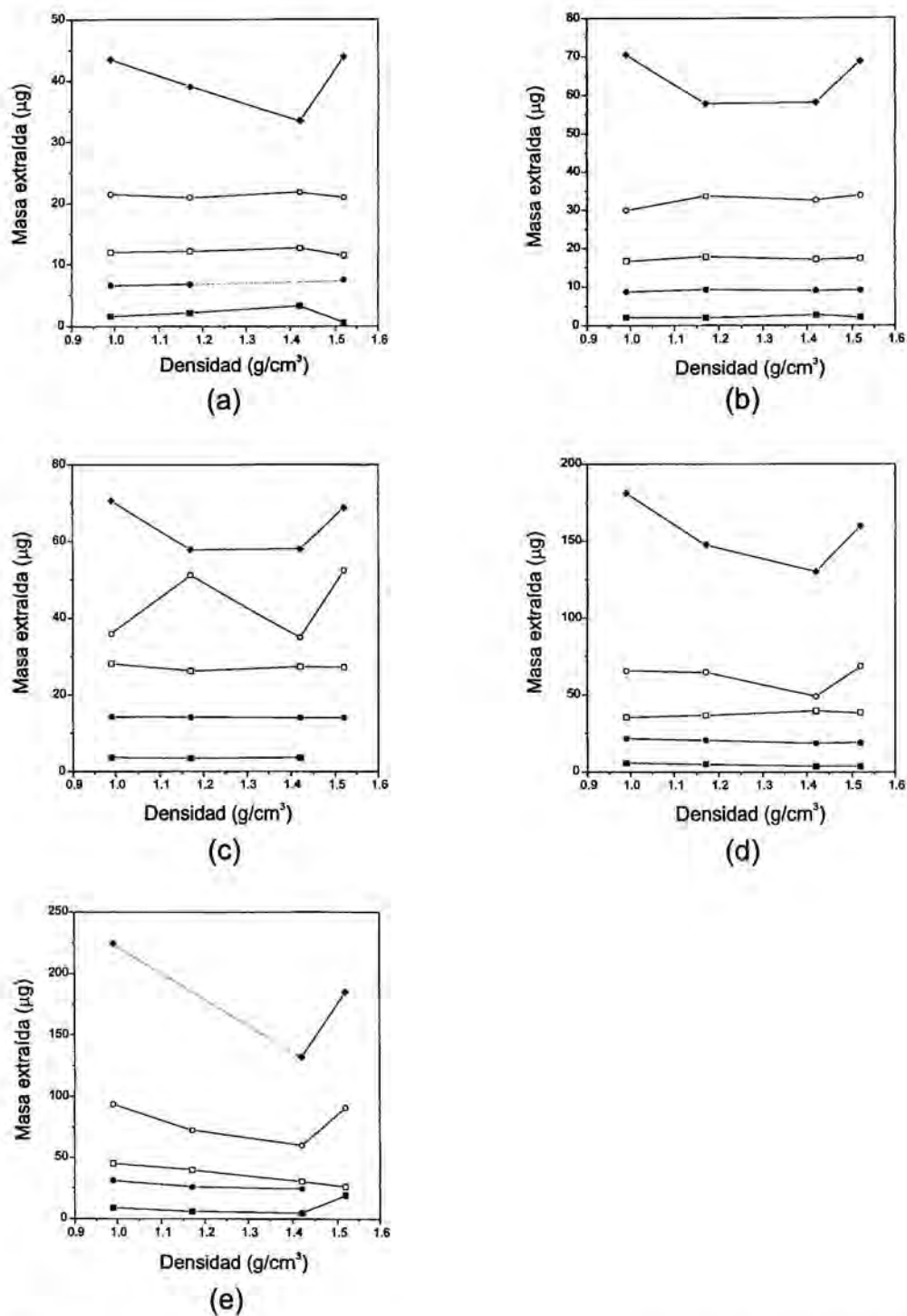
Sí bien el proceso por el cual el ritmo de depósito tiende a disminuir conforme aumenta el número de disparos a bajas fluencias, suele asociarse a un fenómeno de dilución de fluencia, no están bien determinadas las causas por las



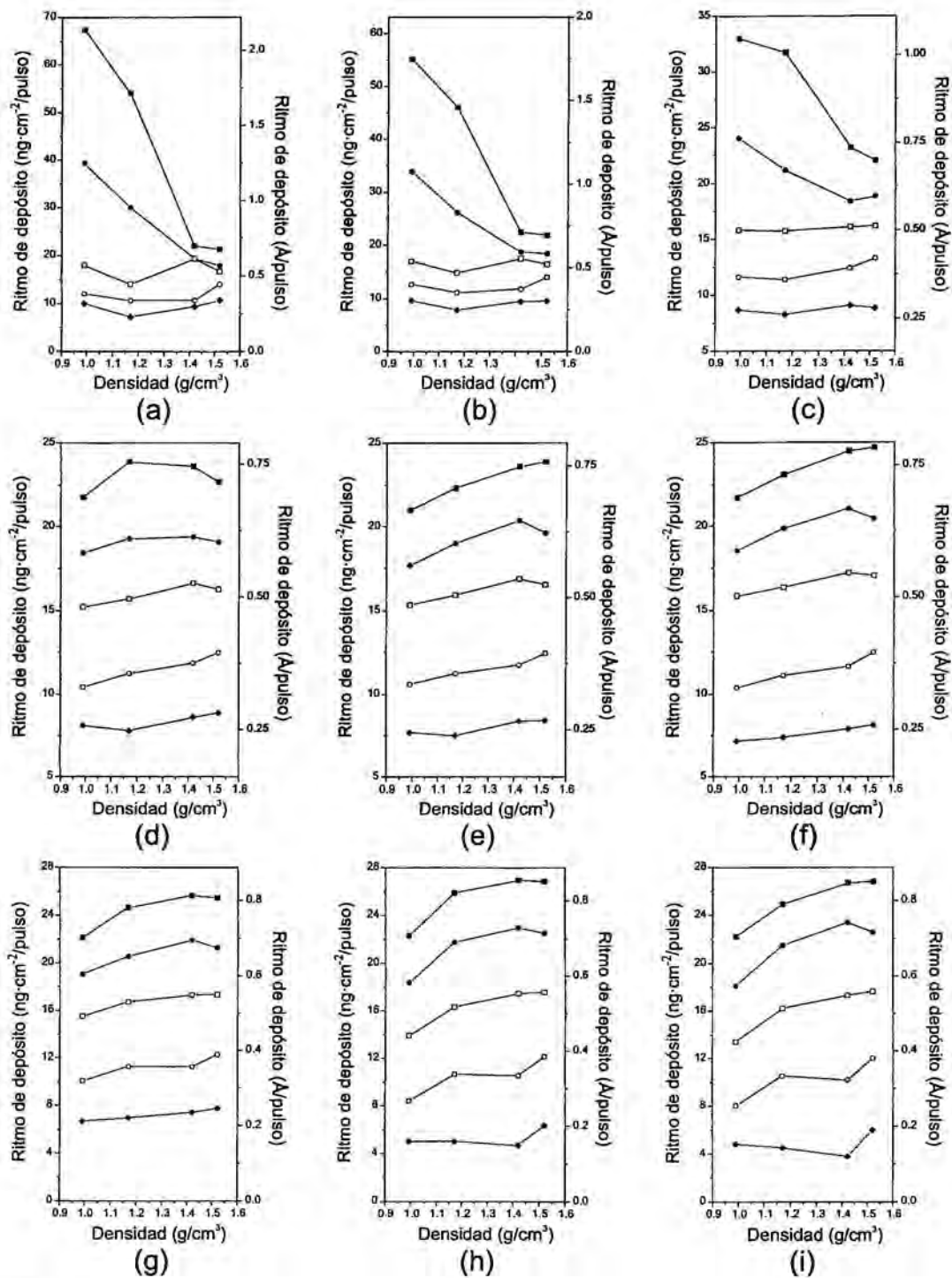


**Figura 3.31:** Valores de la masa y el grosor depositados sobre el QCM en función de la densidad del blanco después de (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 50, (f) 100, (g) 200, (h) 300 e (i) 500 pulsos consecutivos del láser, con la fluencia como parámetro.

-◆- 1.0, -○- 1.3, -□- 2.2, -●- 3.6 y -■- 5.2 J/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.32:** Masa extraída en función de la densidad del blanco para una fluencia de (a) 1.0, (b) 1.3, (c) 2.2, (d) 3.6 y (e) 5.2 J/cm<sup>2</sup> con el número de pulsos acumulados como parámetro. -■- 10, -●- 50, -□- 100, -○- 200 y -◆- 500 pulsos.



**Figura 3.33:** Valores del ritmo de depósito en función de la densidad del blanco después de (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 50, (f) 100, (g) 200, (h) 400 e (i) 500 pulsos consecutivos del láser, con la fluencia como parámetro.

-◆- 1.0, -○- 1.3, -□- 2.2, -●- 3.6 y -■- 5.2 J/cm<sup>2</sup>.

que el ritmo de depósito crece a mayores fluencias. En la evolución de la morfología superficial de los cráteres realizados a altas fluencias se observa como la morfología superficial después de irradiarla con el láser es más rugosa que la original, por lo tanto presenta una mayor superficie. El aumento de la rugosidad influye en distintos fenómenos que afectan al ritmo de depósito:

- (i) Por un lado, se propicia una mayor absorción de la energía incidente por reflexiones múltiples, lo cual provoca un aumento del ritmo de depósito.
- (ii) Por el otro, el aumento de superficie produce el efecto de dilución de fluencia, lo que conlleva a una disminución en el ritmo de depósito.
- (iii) Además, hay que tener en cuenta que el aumento de superficie es un aumento del área que está emitiendo material. Este último efecto provoca claramente un aumento en el ritmo de depósito.

Así pues, el aumento de la rugosidad produce efectos que tanto hacen crecer como disminuir el ritmo de depósito. Partiendo de la hipótesis de que el ritmo de depósito será una función que es proporcional al área de emisión y a una función de la fluencia, se va a analizar su comportamiento en función de un incremento o disminución del área. En numerosos casos se ha encontrado que el ritmo de depósito depende con la fluencia de forma logarítmica [Bäuerle (1996)]. En nuestro caso también se ha observado un comportamiento similar al logarítmico después de suficientes disparos (ver §3.4). Así pues, se ha escogido una función del tipo:

$$f(E,A) = A \cdot \ln(E/A) \quad (3.1)$$

para simular un comportamiento que pueda aproximarse al del ritmo de depósito en función de la fluencia, y la hemos representado en función del área  $A$  para distintos valores de  $E$  (figura 3.34). En la analogía con el experimento de ablación que se ha realizado, la  $A$  corresponde a la superficie efectiva del cráter que será tanto absorbente como emisora, y la  $E$  se identifica con la energía del haz láser, que se mantiene constante durante una serie realizada a la misma fluencia. Como puede observarse, un incremento del valor de  $A$  provoca o bien un aumento o bien

una disminución de  $f(E,A)$  dependiendo de la  $E$  que estemos utilizando. Si se considera  $f(E,A)$  como un ritmo de depósito cuyo umbral de ablación está situado en la fluencia  $F = E/A = 1$ , como altas fluencias pueden considerarse, las fluencias conseguidas con áreas menores al área que hace máxima  $f(E,A)$ , y como bajas fluencias, las que se consiguen con áreas situadas más allá del máximo. En la zona de altas fluencias, un aumento del área implica un aumento en el ritmo de depósito, provocado por el incremento de superficie emisora. En cambio, en la zona de fluencias bajas, el efecto de dilución de fluencia tiene mayor influencia que el de aumento de superficie emisora. Ahora bien, situándonos en un valor del área concreto y tomando  $f(E,A)$  para distintas energías, que es el caso de nuestros experimentos, se está en una situación de altas o bajas fluencias dependiendo de la  $E$  utilizada en cada caso. Así pues, para  $E$  elevadas los incrementos de  $A$  suponen un crecimiento del ritmo de depósito y para  $E$  menores y cercanas a la condición de fluencia umbral, variaciones similares de  $A$  suponen una disminución en el ritmo de depósito.

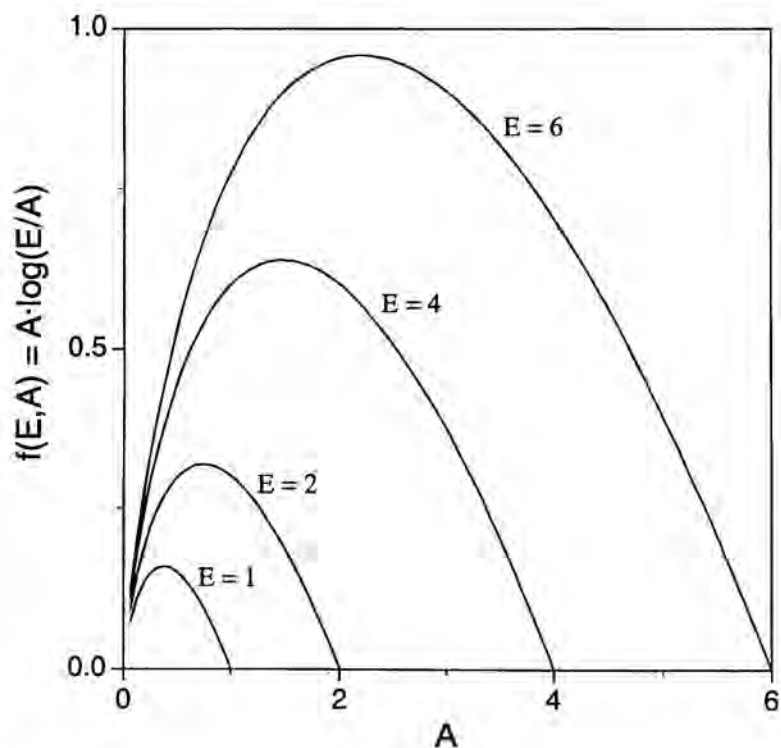


Figura 3.34:  $f(E,A) = A \cdot \log(E/A)$  en función de  $A$  con  $E$  como parámetro

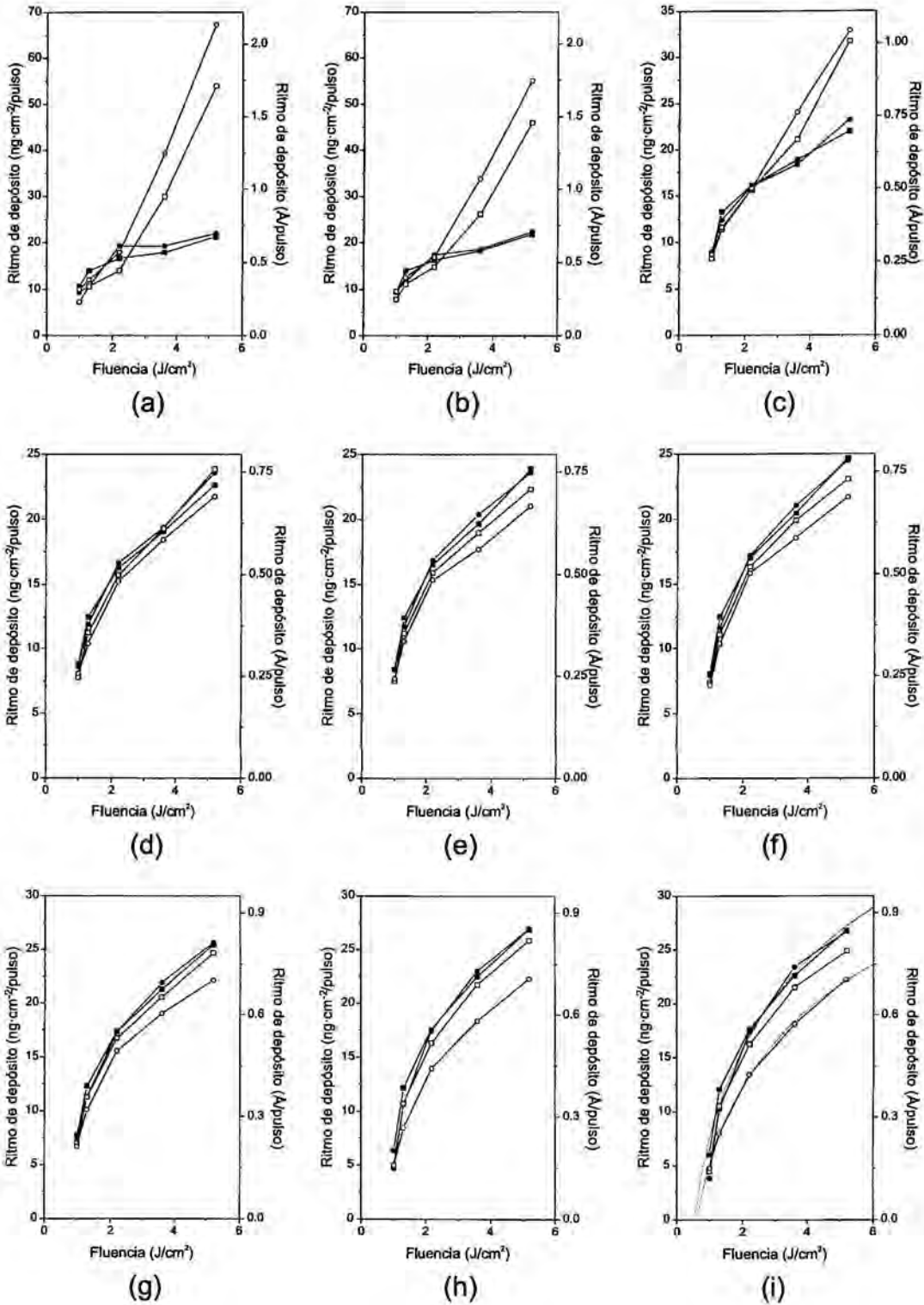


Aunque la argumentación anterior puede explicar los comportamientos observados experimentalmente no hay que despreciar otras posibles causas que expliquen el aumento del ritmo de depósito a altas fluencias. También puede ocurrir que debido a la profundización del cráter al ablacionar a altas fluencias, la expansión de las especies evaporadas se haga más direccional, con lo que se depositaría más masa sobre la QCM y por ello el ritmo de depósito observado aumenta.

La baja compacidad de los blancos de  $0.99$  y  $1.17 \text{ g/cm}^3$  hace pensar que los elevados valores del ritmo de depósito encontrados durante los primeros disparos con estos blancos, sean debidos al desprendimiento de macropartículas, tal y como puede observarse en la figura 3.2a. Luego, después de pocos disparos, la superficie modificada obtenida es similar en todos los blancos (figuras de 3.21 a 3.28) y se consiguen ritmos de depósito similares con todos ellos. Esta superficie a sufrido procesos de fusión y resolidificación, por lo que será mucho más compacta que la original y ya no quedarán partículas poco cohesionadas que puedan desprenderse con facilidad (figura 3.2c).

### 3.4 Ritmo de depósito y fluencia

Los ritmos de depósito obtenidos son mayores cuanto más elevada es la fluencia del láser (figura 3.35). Nuevamente, las tendencias observadas dependen del resto de parámetros: el número de pulsos que se llevan acumulados y la densidad del blanco. Durante los primeros pulsos y utilizando los blancos de menor densidad, la relación existente entre ritmo de depósito y fluencia es casi lineal o incluso supralineal, encontrándose grandes diferencias entre los ritmos de depósito a las distintas fluencias. Todo lo contrario ocurre con los blancos de mayor densidad. El comportamiento es infralineal y no hay grandes diferencias entre los ritmos de depósito encontrados para las diferentes fluencias, sobretodo para las fluencias superiores a  $2.2 \text{ J/cm}^2$ . A medida que el número de pulsos acumulados crece, los comportamientos para las distintas densidades de blanco se hacen cada vez más parecidos, siendo ya muy similares después de 20 pulsos. Esto es lógico pues se ha creado la capa modificada y el material que queda expuesto a



**Figura 3.35:** Valores del ritmo de depósito en función de la fluencia del haz láser después de (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 50, (f) 100, (g) 200, (h) 400 e (i) 500 pulsos consecutivos, con la densidad del blanco como parámetro.

-○- 0.99, -□- 1.17, -●- 1.42 y -■- 1.52 g/cm<sup>3</sup>.

..... Representación de funciones logarítmicas: 2.75·log(F/0.54) (ajuste de ■) y 2.38·log(F/0.62) (ajuste de ○).

los siguientes pulsos en superficie es similar. La dependencia del ritmo de depósito con la fluencia se aproxima a una función de tipo logarítmico a medida que se acumulan más pulsos (figura 3.35i).

Los comportamientos que acontecen durante los primeros pulsos pueden ser debidos a que en su mayor parte el material es emitido en forma de gotas, sobretodo para los blancos de menor densidad de compactación. Mientras que con el blanco de baja densidad el aumento de la fluencia va acompañado de un aumento notable en el número de gotas emitidas, esto no ocurre así con el blanco más denso (figuras 3.2 y 3.3). Por ello, los blancos de baja densidad presentan un comportamiento casi lineal con la fluencia, mientras que los de mayor densidad mantienen ritmos de depósito que varían muy poco con la fluencia. Con un número avanzado de pulsos y una superficie similar para todos los blancos, los productos de la ablación ya son en su mayoría distintos de las gotas y es entonces cuando el comportamiento con la fluencia es del tipo logarítmico.

### 3.5 Naturaleza de la capa modificada

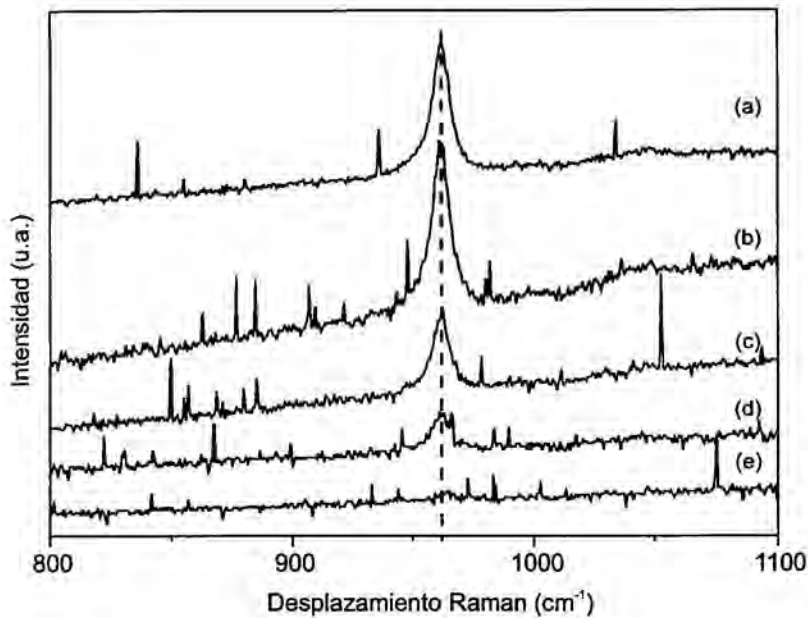
Una de las incógnitas que todavía han quedado por averiguar es que tipo de material queda después de sufrir el proceso de fusión y resolidificación tras la irradiación del blanco con el láser. Para ello se ha procedido a analizar la superficie de un blanco atacado mediante espectroscopía microraman. La HA tiene una longitud de penetración óptica en el visible de  $11\ \mu\text{m}$  [Torrisi y Setola (1993)], y la capa modificada tiene un grosor de entre  $0.1$  y  $2\ \mu\text{m}$ . Así pues, la contribución de la capa modificada a la señal de Raman se situaría entre un  $1$  y un  $20\ \%$ , pero puesto que la capa superficial está expuesta a una mayor intensidad de la radiación excitante, tendrá un peso mayor en la señal recogida respecto a la correspondiente al material no modificado por la ablación. Se han obtenido diferentes espectros a diferentes potencias de la radiación incidente de modo que cuanto menor sea esta potencia, mayor sea la proporción de la señal proveniente del material más superficial. Los espectros obtenidos a diferentes potencias están representados en la figura 3.36. En todos ellos sólo se obtiene el pico centrado a  $962\ \text{cm}^{-1}$  que identifica al material como HA cristalina. Todo parece indicar que el material modificado continúa siendo HA, pero para asegurar que realmente parte

de la señal proviene de la capa modificada y que no queda enmascarada por la mayor contribución proveniente del material no modificado, se han tomado también espectros Raman de la superficie de un blanco de  $\beta$ -TCP irradiado con el láser (figura 3.37). En dichos espectros pueden observarse los dos picos característicos del  $\beta$ -TCP bajo los cuales queda enmascarado en forma de codo el pico de la HA a  $962\text{ cm}^{-1}$ . Haciendo la deconvolución de los tres picos y comparando la altura entre ellos se deduce que a medida que se disminuye la potencia de excitación, es decir se acentúa la contribución del material que está más en la superficie, se tiene una mayor contribución del pico de la HA (Tabla 3.2). Así pues, se demuestra que después del proceso de fusión y resolidificación provocado durante la ablación, el material resolidifica, al menos en parte, en HA.

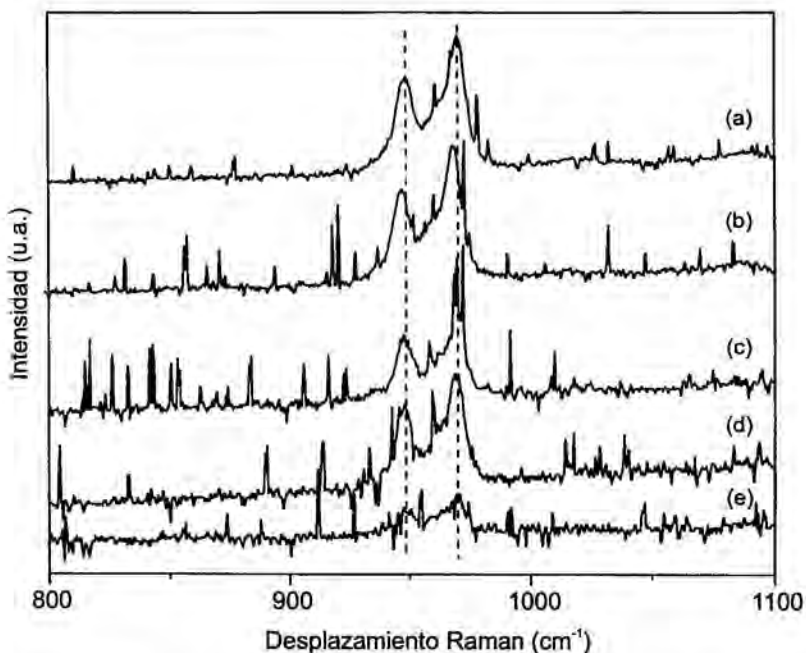
lugar (potencia)	Intensidad (u.a.)			I(1)/I(2)	I(3)/I(2)	I(3)/I(1)
	(1) $\beta$ -TCP $949\text{ cm}^{-1}$	(2) HA $962\text{ cm}^{-1}$	(3) $\beta$ -TCP $971\text{ cm}^{-1}$			
$\beta$ -TCP fresco (860 mW)	77.5	30.5	105.0	2.54	3.44	1.35
surco (860 mW)	74.6	29.1	105.8	2.56	3.63	1.42
surco (244 mW)	5.94	2.84	8.41	2.09	2.96	1.42
surco (61 mW)	3.94	2.05	4.89	1.92	2.39	1.24
surco (15 mW)	1.24	0.85	1.67	1.46	1.97	1.35

**Tabla 3.2:** Intensidad de los picos de los espectros Raman tomados sobre la superficie ablacionada de un blanco de  $\beta$ -TCP a diferentes potencias de la radiación excitante.

Por último, se ha analizado mediante RBS la composición del blanco antes y después de ser ablacionado. En la figura 3.38 se muestran los espectros RBS correspondientes a un blanco de HA fresco y a una zona donde había un surco producto de la ablación para realizar un depósito. La simulación del primer espectro confirma la composición del blanco medida por ICP (§2.1), obteniendo una relación Ca/P cercana a 1.7 ( $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5.9}\text{O}_{23}$ ). La simulación del espectro tomado sobre la zona ablacionada muestra que casi no ha habido cambios en la



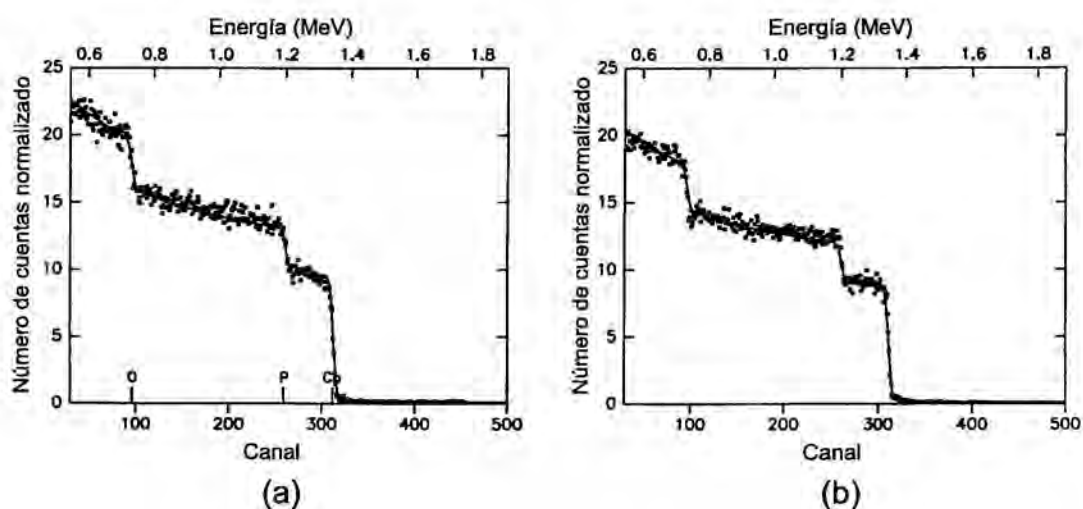
**Figura 3.36:** Espectros Raman tomados sobre un blanco de HA. (a) Material virgen con una potencia de excitación  $P = 860$  mW, (b) zona ablacionada con  $P = 860$  mW, (c) zona ablacionada con  $P = 244$  mW, (d) zona ablacionada con  $P = 61$  mW (espectro ampliado verticalmente  $\times 4$ ) y (e) zona ablacionada con  $P = 15$  mW (espectro ampliado verticalmente  $\times 4$ ).



**Figura 3.37:** Espectros Raman tomados sobre un blanco de  $\beta$ -TCP. (a) Material virgen con una potencia de excitación  $P = 860$  mW, (b) zona ablacionada con  $P = 860$  mW, (c) zona ablacionada con  $P = 60$  mW, (d) zona ablacionada con  $P = 37$  mW (espectro ampliado verticalmente  $\times 4$ ) y (e) zona ablacionada con  $P = 15$  mW (espectro ampliado verticalmente  $\times 8$ ).



composición del material ( $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}$ ). Estos resultados corroboran los resultados de espectroscopía Raman, concluyendo que tras la ablación, los blancos de HA no quedan substancialmente modificados en su composición superficial.



**Figura 3.38:** Espectros RBS de (a) un blanco sin ablacionar, y (b) una zona de blanco ablacionada. El trazo continuo corresponde a la simulación del espectro experimental (■).

---

---

Capítulo 4

**CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS**

---

---

## CAPÍTULO 4. CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS

En este capítulo se estudia el proceso de formación y crecimiento de las capas de fosfato de calcio depositadas mediante dos tipos de láser: el láser de excímero trabajando con la longitud de onda de 248 nm y el de Nd:YAG con la de 355 nm.

Todos los depósitos se han efectuado intentando mantener fijas el máximo de condiciones de depósito, cambiando únicamente el tiempo durante el cual se ha estado depositando, para poder observar los recubrimientos en diferentes estadios de formación. Así, todos los depósitos han sido realizados sobre substratos de Ti-6Al-4V pulidos hasta 0.3  $\mu\text{m}$ , utilizando un blanco de HA compactado hasta una densidad de 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y manteniendo una distancia de 4 cm entre blanco y substrato. Los recubrimientos se han depositado sobre substratos calentados a una temperatura de 575 °C y en una atmósfera de 45 Pa de vapor de agua. Una vez terminado el proceso de depósito los substratos se han dejado enfriar libremente hasta la temperatura ambiente manteniendo la misma atmósfera de vapor de agua a 45 Pa. Las únicas variables introducidas, a parte del tiempo de depósito y por consiguiente el número de pulsos utilizado, han sido las impuestas por la utilización de los dos tipos diferentes de láser. Por lo tanto, la longitud de onda, la longitud de cada pulso y la geometría del haz serán diferentes según el láser utilizado. Sin embargo, se ha procurado que las magnitudes energéticas asociadas a los pulsos de cada láser sean similares. El láser de excímero de KrF, con  $\lambda = 248$  nm, pulsos de 34 ns y un haz rectangular bastante homogéneo ("flat-top"), se ha utilizado trabajando con pulsos de 73 mJ con una fluencia sobre el blanco de 2.3  $\text{J}/\text{cm}^2$ ; mientras que el láser de Nd:YAG triplicado, con  $\lambda = 355$  nm, pulsos de 10 ns y un haz circular de perfil gaussiano, se ha utilizado con pulsos de 50 mJ y una fluencia sobre el blanco de 2.2  $\text{J}/\text{cm}^2$ . En ambos casos se ha trabajado a una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz para obtener depósitos

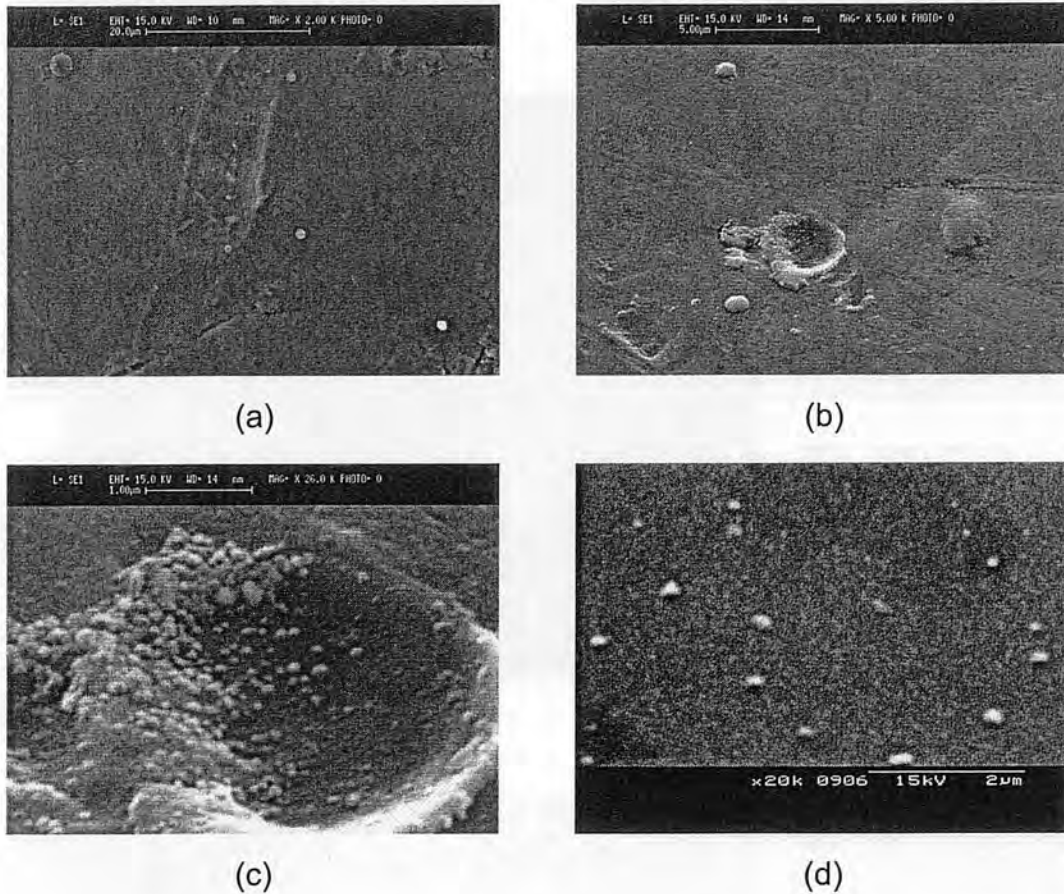
correspondientes a 100, 2000, 4000, 9000 y 18000 pulsos con el láser de excímero y a 10, 100, 500, 1000, 2000 y 18200 pulsos con el láser de Nd:YAG.

#### **4.1 Recubrimientos obtenidos con láser de excímero de KrF**

##### ***4.1.1 Morfología (SEM)***

Las imágenes SEM del estudio morfológico de los depósitos realizados con el láser de excímero de KrF se muestran en las figuras 4.1, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6. Durante los primeros pulsos la morfología viene dominada por la presencia de gotas provenientes del proceso de ablación (figura 4.1). En la figura 4.1c se observan algunos granos de pequeño tamaño en el lugar donde parece haber la traza de una gota. Seguramente, estos granos son el resultado del fuerte impacto sufrido por una gota micrométrica muy caliente que llega al sustrato a elevada velocidad ( $\sim 100$  m/s) y se divide en pequeñas gotas. La presencia de núcleos formados a partir de las especies atómicas y moleculares del proceso de ablación no puede distinguirse del fondo del titanio pulido. Con el propósito de observar la presencia de núcleos más pequeños, se ha efectuado un depósito igual pero realizado sobre una oblea de silicio, lo que ha permitido observar un granulado de fondo con núcleos que tienen un tamaño de pocas decenas de nanómetro (figura 4.1d). En la figura 4.2 pueden observarse imágenes de TEM de un depósito correspondiente a 500 pulsos del láser pero sobre una rejilla metálica recubierta con formvar y a temperatura ambiente. En ellas aparecen dos poblaciones: una correspondiente a gotas de tamaño submicrométrico y otra de fondo formada por núcleos de entre 10 y 20 nm. La nucleación de las especies emitidas más ligeras forma estos núcleos que conforman el fondo del recubrimiento, y corresponde a los núcleos observados en el depósito sobre silicio. Por lo tanto, no parece que después de 100 pulsos del láser haya habido todavía crecimiento o coalescencia de estos núcleos.

Después de 2000 disparos, la morfología sigue dominada todavía por las gotas, aunque sobre el fondo del sustrato pulido ya empieza a observarse un granulado debido al crecimiento de los núcleos más pequeños a través de las

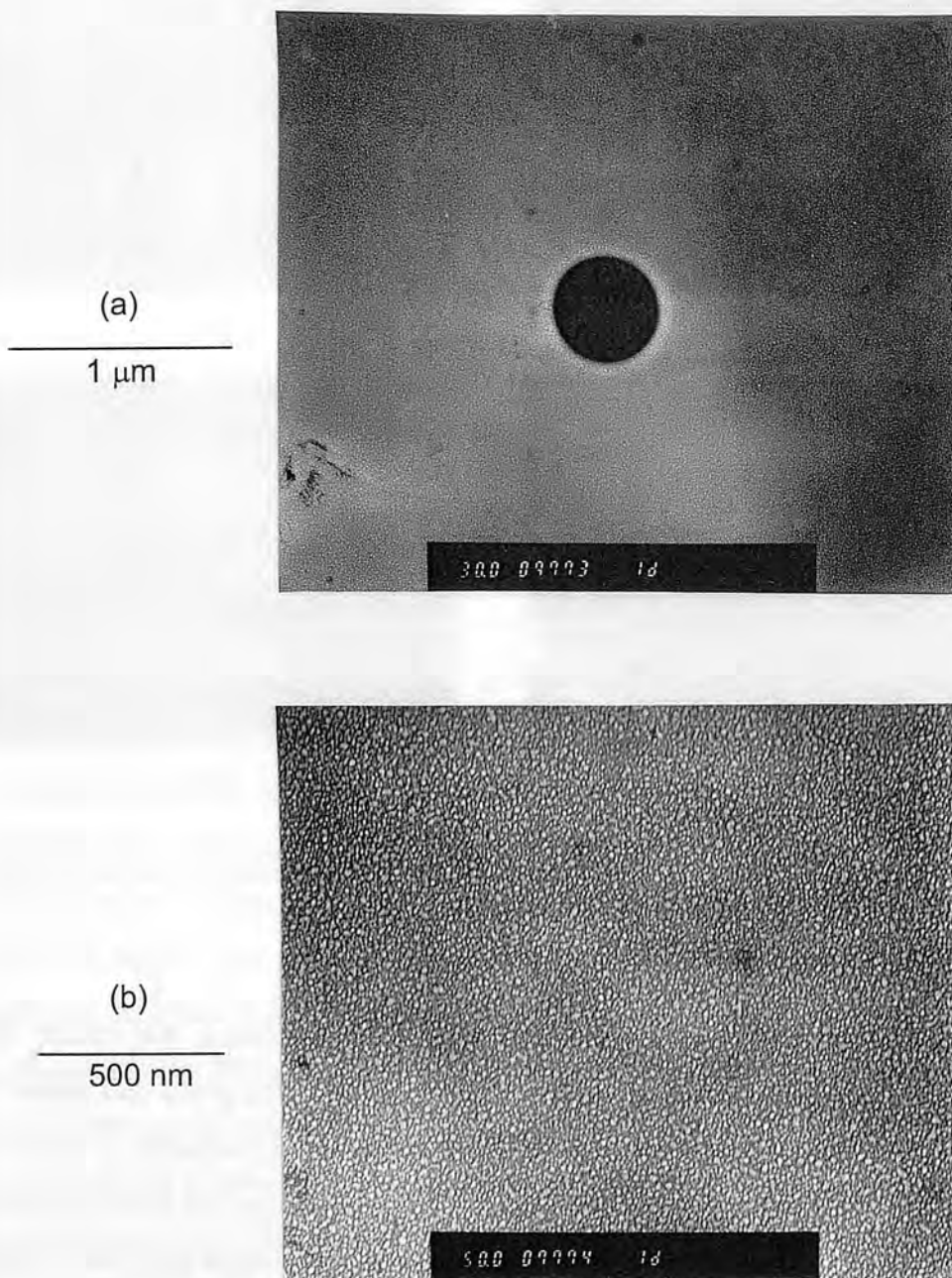


**Figura 4.1:** Imágenes SEM de un depósito de 100 pulsos del láser de excímero de KrF sobre un sustrato de (a), (b) y (c)Ti-6Al-4V y de (d) silicio.

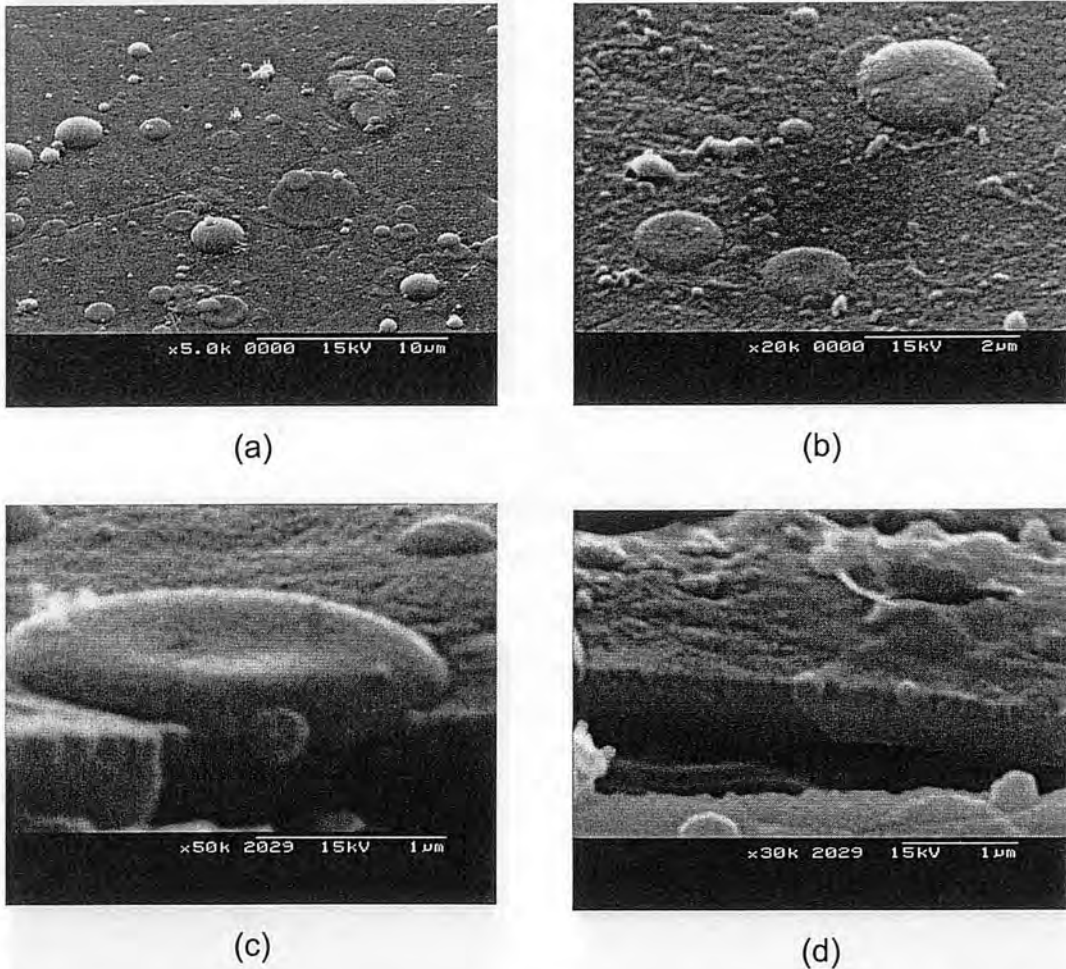
especies evaporadas más ligeras (figura 4.3). Cabe mencionar que existen dos tipos de gotas sobre la superficie: unas en forma de disco plano que mojan la superficie y que aparecen de color más oscuro en las micrografías, y otras de forma esférica que no mojan y presentan un color más claro. La diferencia entre un tipo y el otro de gotas puede ser debida a la temperatura de la gota cuando llega al sustrato. La vista en corte transversal de los recubrimientos enseña como con 2000 pulsos la superficie queda totalmente recubierta por una pequeña capa de tipo columnar de un grosor de unos 170 nm y un ancho de columna de unos 100 nm, que cubre las zonas no ocupadas por gotas.

Al ir aumentando el número de pulsos del depósito, los granos se hacen cada vez mayores y más evidentes, enmascarando la presencia de gotas e incrementando la rugosidad superficial (figuras 4.4, 4.5 y 4.6). A medida que se





**Figura 4.2:** Imágenes TEM del material depositado con 500 pulsos del láser de excímero de KrF sobre una rejilla de formvar a temperatura ambiente.



**Figura 4.3:** Imágenes SEM de un depósito de 2000 pulsos del láser de excímero de KrF. (c) y (d) son imágenes tomadas tras realizar un corte transversal de la muestra.

van acumulando pulsos, el recubrimiento crece de forma columnar. Las columnas ganan en tamaño tanto vertical como horizontal. Esto provoca que ya a los 9000 disparos se observe en superficie una estructura de granos alargados, típica de estos recubrimientos (figura 4.5b). También se observa la presencia de nuevos núcleos cristalinos sobre las gotas (figura 4.4b). De esta manera, algunas de las gotas pueden quedar enterradas bajo el resto de la capa. Otras quedan en la superficie sobre la capa columnar crecida, e incluso en los depósitos más largos, algunas de estas gotas parecen haber recristalizado en forma policristalina (figura 4.6b). En las fotos de las figuras 4.6e y f puede observarse como las gotas enterradas producen un crecimiento poco cohesivo del recubrimiento. Las gotas

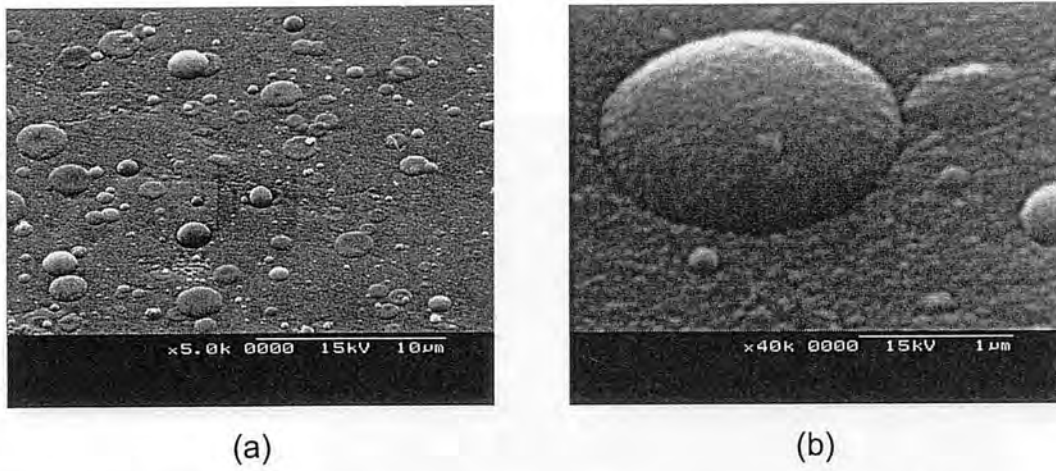


Figura 4.4: Imágenes SEM de un depósito de 4000 pulsos del láser excímero de KrF.

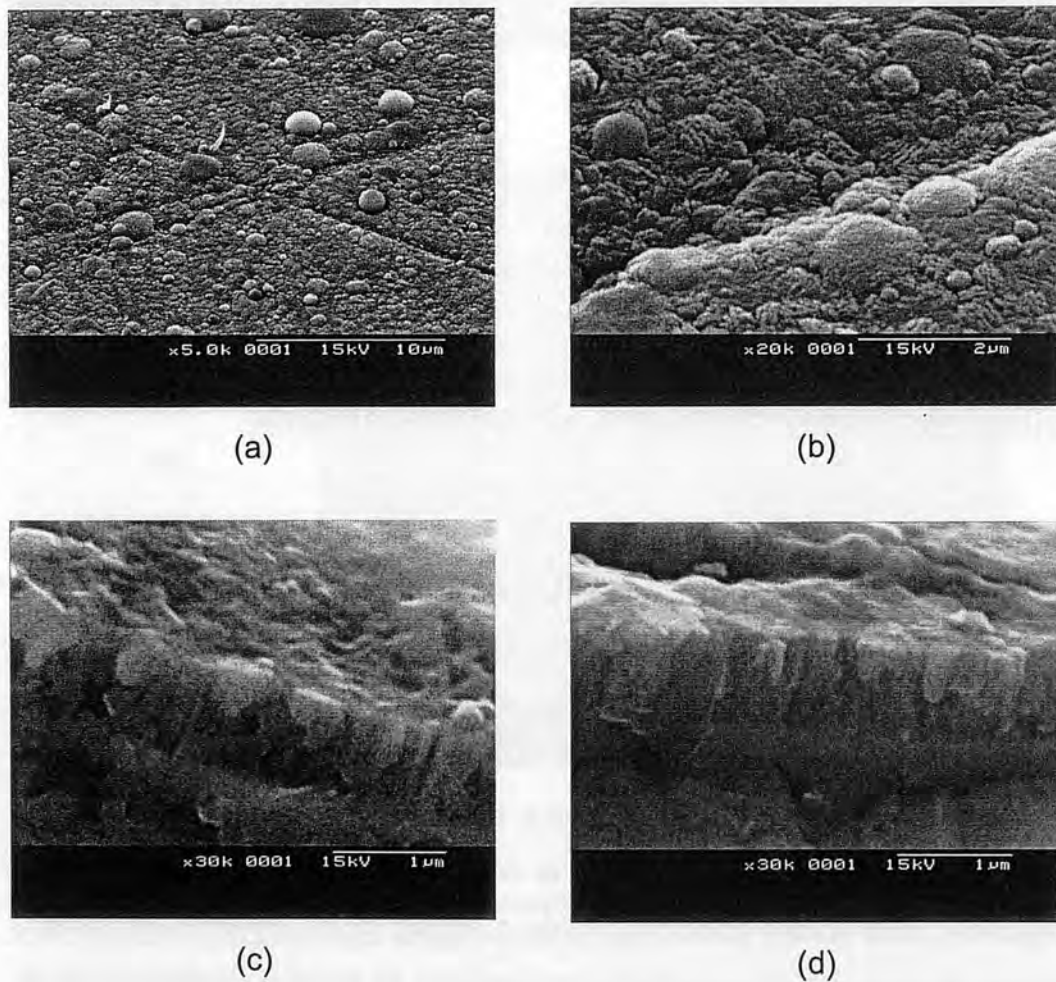
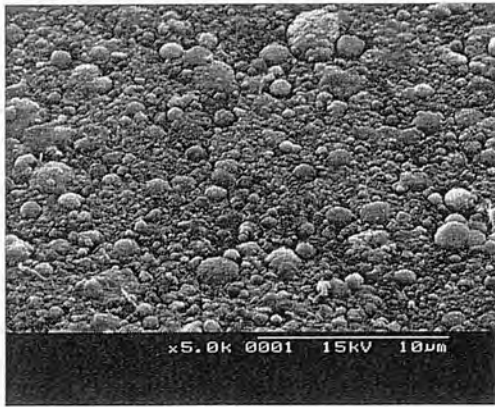
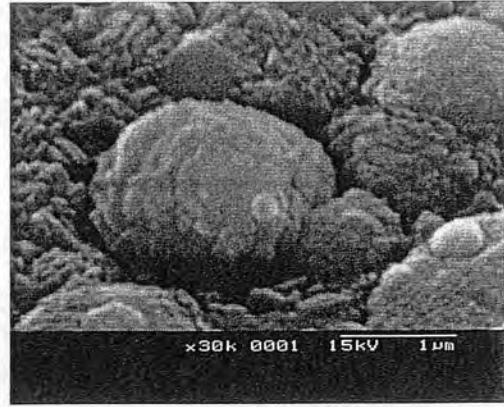


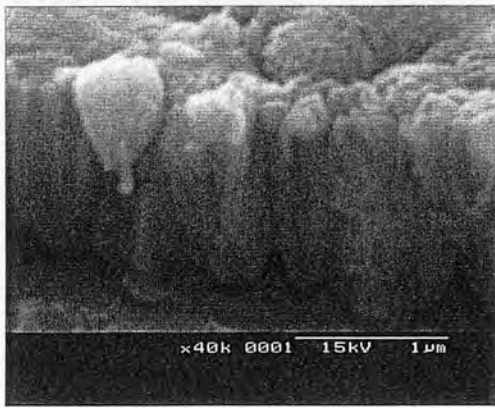
Figura 4.5: Imágenes SEM de un depósito de 9000 pulsos del láser de excímero de KrF. (c) y (d) son imágenes tomadas tras realizar un corte transversal de la muestra.



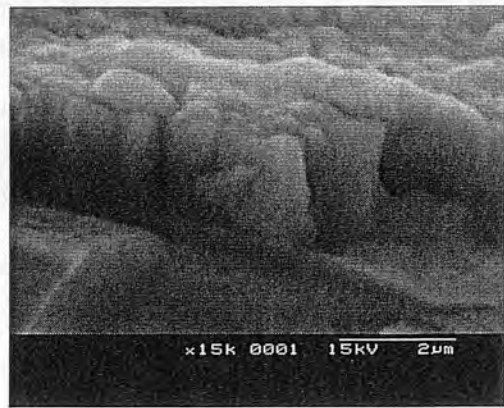
(a)



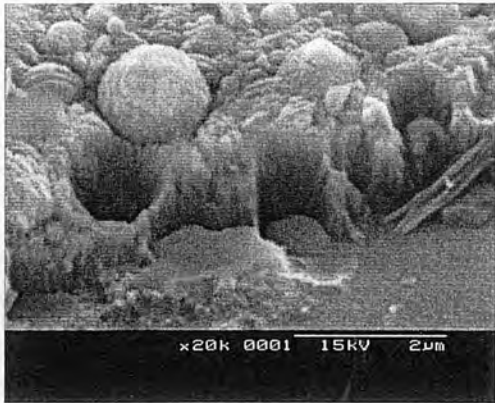
(b)



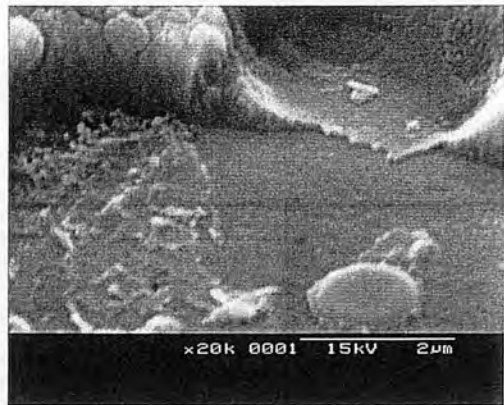
(c)



(d)



(e)



(f)

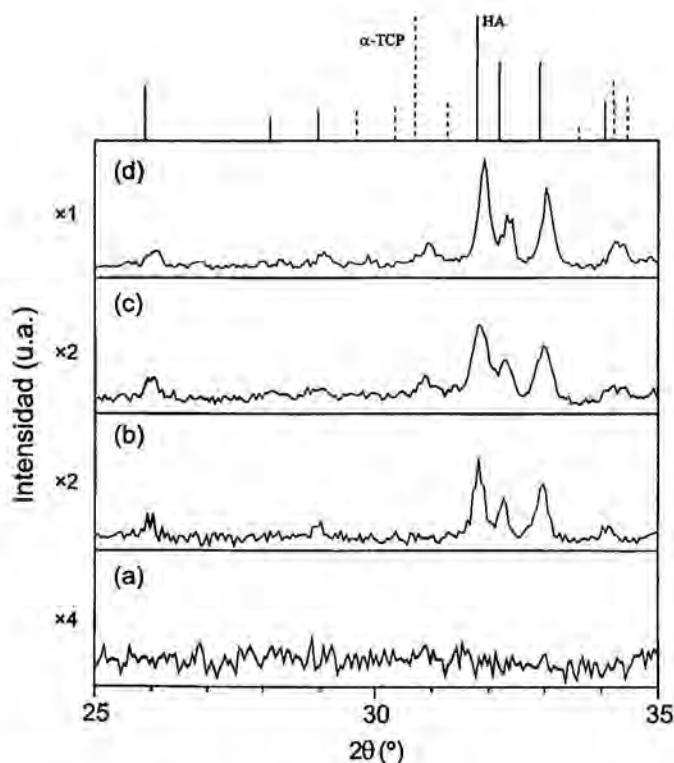
**Figura 4.6:** Imágenes SEM de un depósito de 18000 pulsos del láser de excímero de KrF. (c), (d), (e) y (f) son imágenes tomadas tras realizar un corte transversal de la muestra.



que quedan sobre el recubrimiento tampoco parecen cohesionarse bien con el resto de la capa. El recubrimiento más grueso tiene un espesor de  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , por lo que se deduce que la velocidad de crecimiento se ha mantenido constante al menos desde los 2000 pulsos.

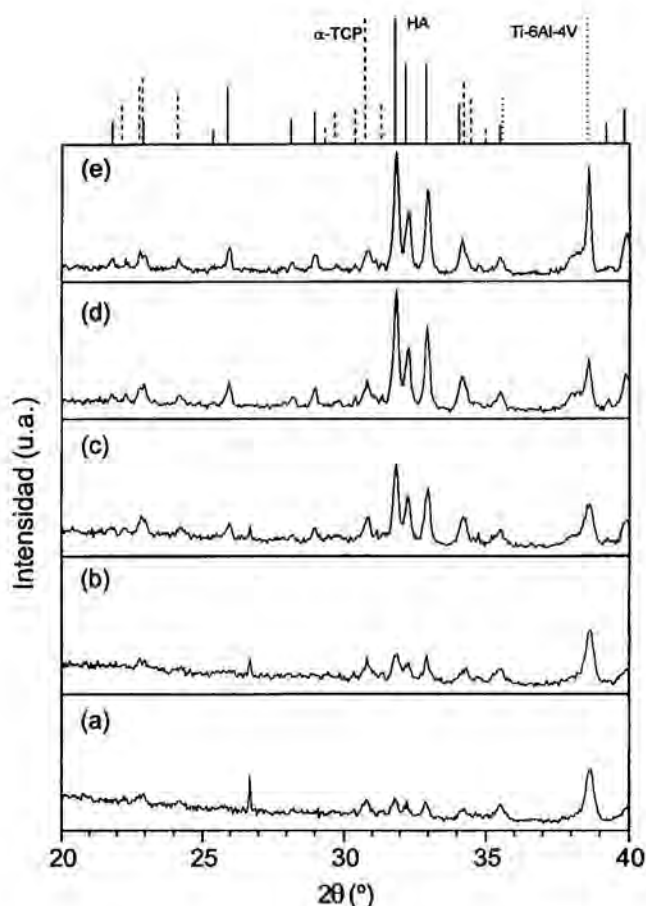
#### 4.1.2 Formación de fases (XRD)

En la figura 4.7, se muestran los diagramas de XRD  $\theta-2\theta$  de los depósitos realizados con la radiación del láser de excímero KrF. En las muestras realizadas con menos de 4000 disparos no se registra suficiente señal como para observar ningún pico de difracción. El diagrama de XRD de la muestra depositada a partir de 4000 pulsos sólo presenta máximos de difracción correspondientes a HA, mientras que las muestras resultantes de 9000 y 18000 pulsos presentan picos de



**Figura 4.7:** Difractogramas XRD de los depósitos obtenidos con (a) 2000, (b) 4000, (c) 9000 y (d) 18000 pulsos del láser de excímero de KrF. En el eje de ordenadas se indica el factor por el que se ha multiplicado la intensidad en cada difractograma.





**Figura 4.8:** Difractogramas XRD de un depósito de 18000 pulsos del láser de excímero de KrF a diferentes ángulos rasantes de incidencia . (a)  $\omega = 0.25^\circ$  (600 nm), (b)  $\omega = 0.50^\circ$  (1170 nm), (c)  $\omega = 1.00^\circ$  (2300 nm), (d)  $\omega = 2.00^\circ$  (4450 nm) y (e)  $\omega = 3.00^\circ$  (6400 nm). ( $\omega$  = ángulo rasante de incidencia (longitud de penetración))

$\alpha$ -TCP además de los de HA. Para dilucidar si la presencia de  $\alpha$ -TCP es el resultado de una transformación de fase sufrida durante el proceso de depósito o si, por el contrario, es efecto de un crecimiento diferente lejos de la interficie capa-substrato, se han realizado diagramas de difracción a distintos ángulos rasantes ( $\omega$ ) para modificar el rango de penetración de los rayos x en el recubrimiento y así recoger información de zonas más o menos superficiales (figura 4.8). Se observa que para ángulos  $\omega$  muy rasantes las intensidades de las reflexiones de máxima intensidad de  $\alpha$ -TCP y HA son muy similares, y que a medida que aumenta el ángulo  $\omega$  y por consiguiente la penetración de los rayos x, las reflexiones de HA

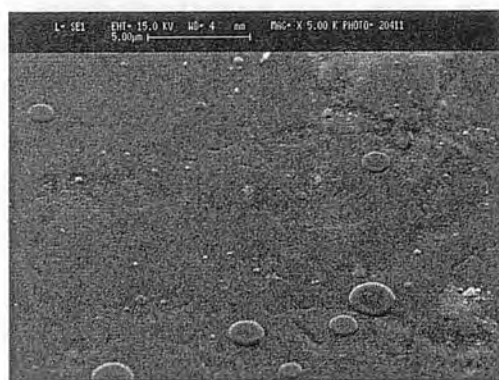
se hacen mucho más importantes frente a las de  $\alpha$ -TCP. Por lo tanto, hay mayor concentración de  $\alpha$ -TCP cerca de la superficie. La HA tiene una conductividad térmica siete veces inferior a la de la aleación de titanio ( $K_{HA} = 0.01 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $K_{Ti6Al4V} = 0.07 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Por lo tanto, debido a que calentamos por la parte posterior del sustrato, la formación de la capa de HA provoca que la temperatura sobre la superficie a la que llegan las especies emitidas sea menor, lo que podría favorecer una mayor presencia de  $\alpha$ -TCP en la zona más alejada de la interficie capa-sustrato.

## 4.2 Recubrimientos obtenidos con láser de Nd:YAG

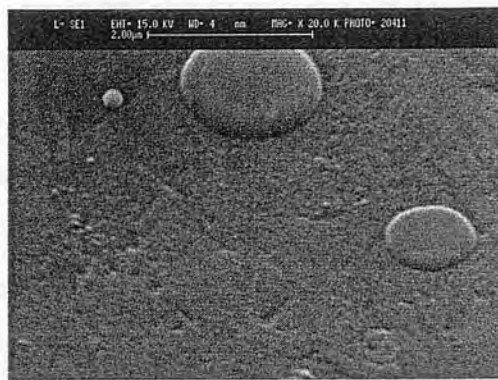
### 4.2.1 Morfología (SEM)

El estudio de SEM nos muestra como, al igual que ocurría en el caso de los depósitos realizados con el láser de excímero de KrF, la morfología de los depósitos durante los primeros disparos viene determinada por la presencia de gotas (figuras 4.9 y 4.10). Estas gotas tienen un tamaño entre 100 nm y 2  $\mu\text{m}$ . Aunque muchas de las gotas mojan y tienen forma achatada, también las hay que no mojan y mantienen una forma esférica. Después de 100 disparos ya se aprecian más gotas en la superficie de los recubrimientos efectuados con el láser de Nd:YAG que con el láser de excímero KrF. Incluso llega a producirse el solapamiento de algunas gotas (figura 4.10b). En la imagen de la figura 4.10d puede verse como las gotas planas se adhieren muy bien al sustrato pues han aguantado la fractura del mismo sin desengancharse. Puede intuirse también un fino granulado sobre el sustrato pulido que correspondería a la nucleación de las especies evaporadas más pequeñas.

Después de 500 pulsos, las gotas casi recubren por completo la superficie pulida del sustrato, y muchas de ellas se superponen unas sobre las otras o se produce coalescencia (figura 4.11). Se observan también algunas gotas de formas irregulares que pueden ser resultado o de la coalescencia o del desprendimiento directo desde el blanco de partículas con esta forma.



(a)



(b)

**Figura 4.9:** Imágenes SEM de un depósito de 10 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V.



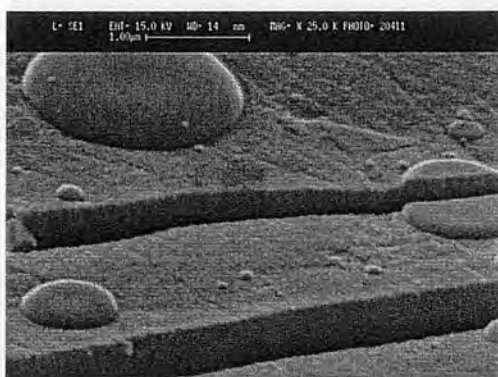
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 4.10:** Imágenes SEM de un depósito de 100 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V. (c) y (d) son imágenes tomadas con un ángulo de  $80^\circ$  tras realizar un corte transversal de la muestra.

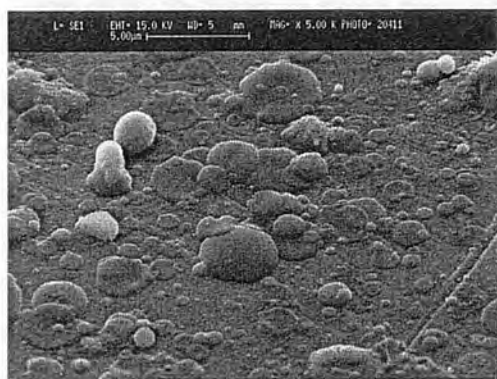
1000 pulsos son suficientes para crear un manto de unos pocos centenares de nanómetros que recubre toda la superficie (figura 4.12). Esta capa está formada mayoritariamente por gotas que se han ido acumulando unas junto a otras, lo que provoca que existan diferencias importantes en el grosor acumulado dependiendo del número y tipo de gotas que se han acumulado en cada lugar. A diferencia del caso de los depósitos realizados con el láser de excímero, en este caso no se observa la formación de cristales o de columnas incipientes. La capa tiene más bien una textura de tipo vidrioso que le viene dada por la textura de material fundido de las gotas.

Después de 2000 pulsos la capa ya tiene un grosor apreciable cercano a la micra (figura 4.13). En su superficie puede observarse la variada población en tamaño y forma de las gotas que la componen. Se encuentran desde pequeñas partículas de unos 30 nm de diámetro (figura 4.13c) hasta gotas de 5  $\mu\text{m}$ . En cambio, vista en corte transversal, la capa parece ser muy compacta, aunque debido a su crecimiento por superposición de gotas puede dejar poros interiores (figura 4.13d) que debiliten su estructura y cohesión.

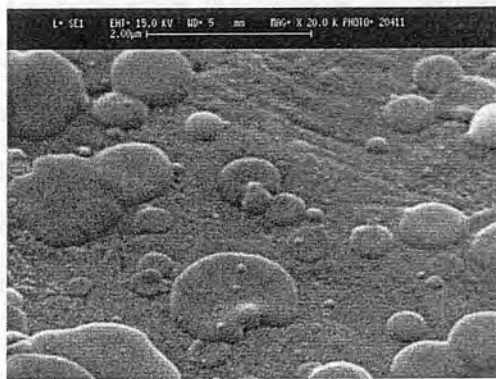
Los depósitos de 18200 pulsos tienen grosores que oscilan entre 3 y 5 micras, con una rugosidad superficial elevada debido a la presencia de las gotas (figura 4.14). Además, muchas de ellas ya no quedan bien adheridas a la capa inferior. Se forman grandes acumulaciones de material en forma de granos de unas 5 micras, que confieren al recubrimiento una estructura porosa y poco cohesionada. Tal y como se ve en la figura 4.14e, al realizar el corte transversal de la muestra, el recubrimiento falla cohesivamente, mientras parte de él queda bien adherido al substrato.

La morfología de estos recubrimientos es muy diferente a la encontrada en los obtenidos con láser de excímero en condiciones similares de presión y temperatura, para los cuales la morfología consistía principalmente en granos alargados de aspecto cristalino (ver también capítulo 5). En cambio ahora los granos tienen aspecto vidrioso y las capas presentan un mayor número de gotas en su superficie, pareciéndose mucho más en aspecto a los recubrimientos obtenidos con un láser de rubí [Baeri et al. (1992), Torrisi (1993) y (1994)]. Esto puede ser





(a)



(b)

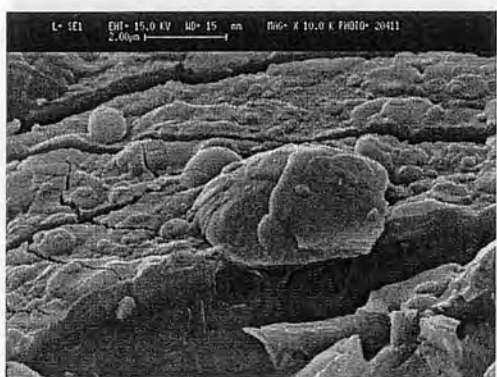
**Figura 4.11:** Imágenes SEM de un depósito de 500 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V.



(a)



(b)



(c)

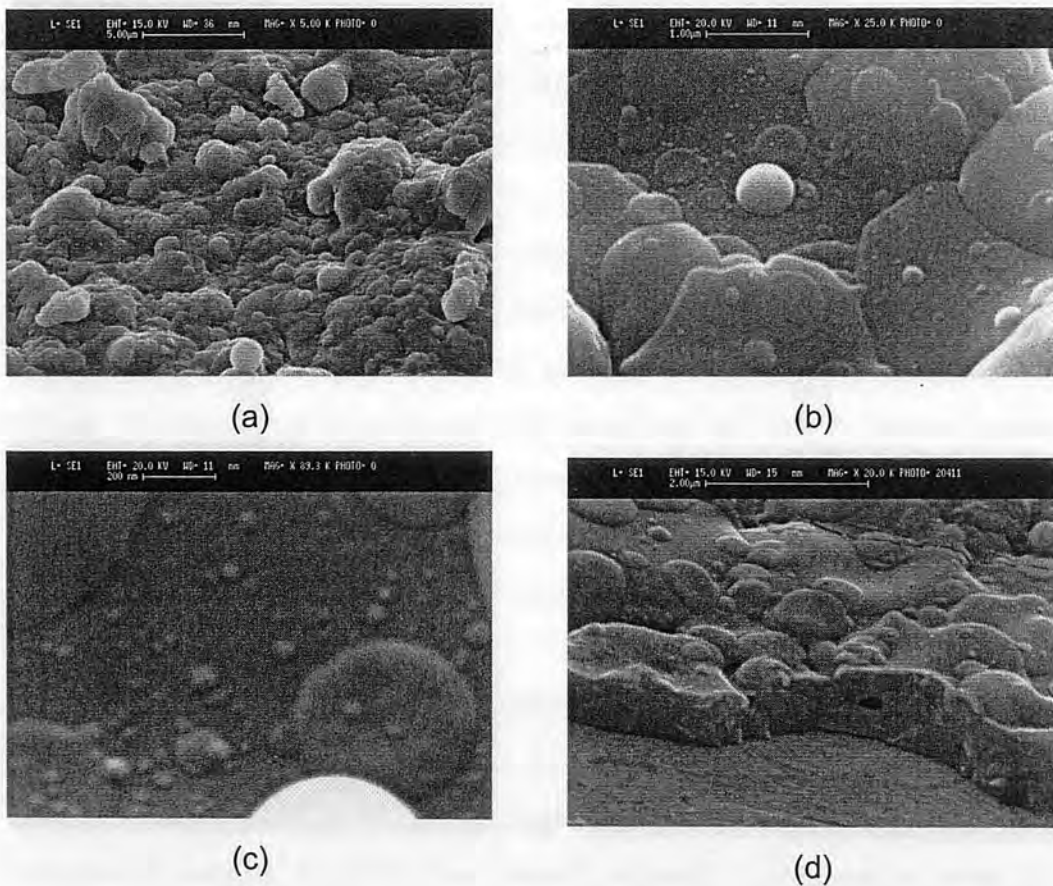


(d)

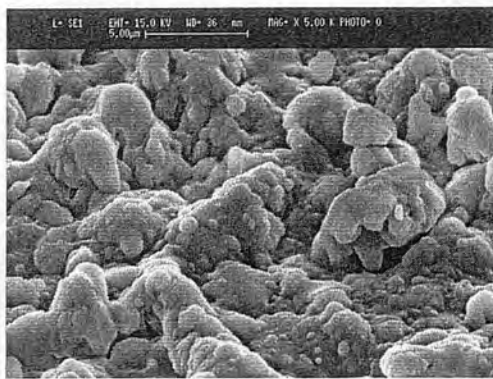
**Figura 4.12:** Imágenes SEM de un depósito de 1000 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V. (c) y (d) son imágenes tomadas con un ángulo de  $80^\circ$  tras realizar un corte transversal de la muestra.



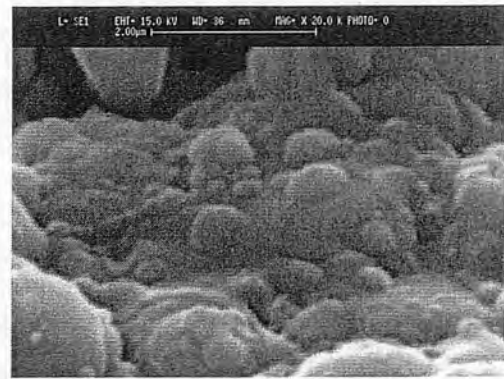
debido a la disminución del coeficiente de absorción a esta longitud de onda pues como describen en su trabajo Guillot-Noël et al. (1996) una disminución del coeficiente de absorción está directamente relacionada con un aumento en el número de gotas recogidas en el sustrato. Cuando se utiliza una longitud de onda de láser más corta, se disminuye la proyección de gotas y se favorece la emisión de especies atómicas y moleculares. En el caso extremo se encuentra la radiación de ArF a 193 nm para la cual no se ha observado ni la presencia de gotas en los recubrimientos [Sardin et al. (1994)], ni su emisión en imágenes tomadas con cámara rápida e intensificada [Serra et al. (1996)].



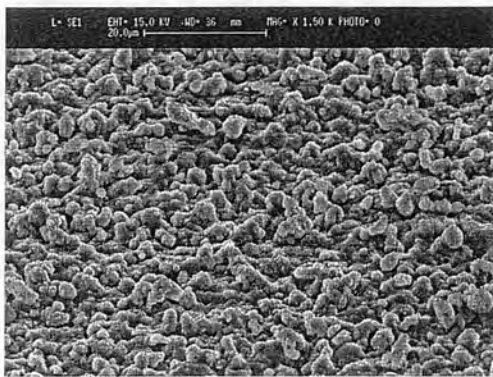
**Figura 4.13:** Imágenes SEM de un depósito de 2000 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V. (d) es una imagen tomada con un ángulo de  $80^\circ$  tras realizar un corte transversal de la muestra.



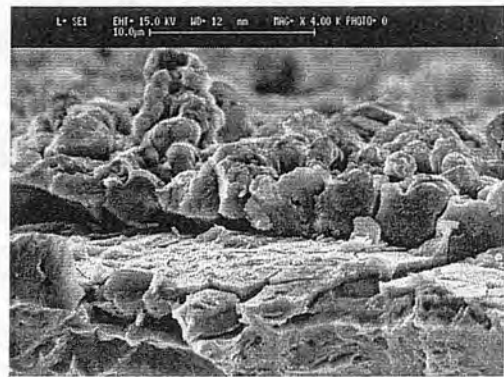
(a)



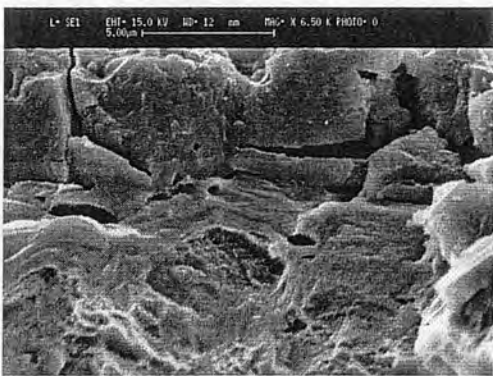
(b)



(c)



(d)



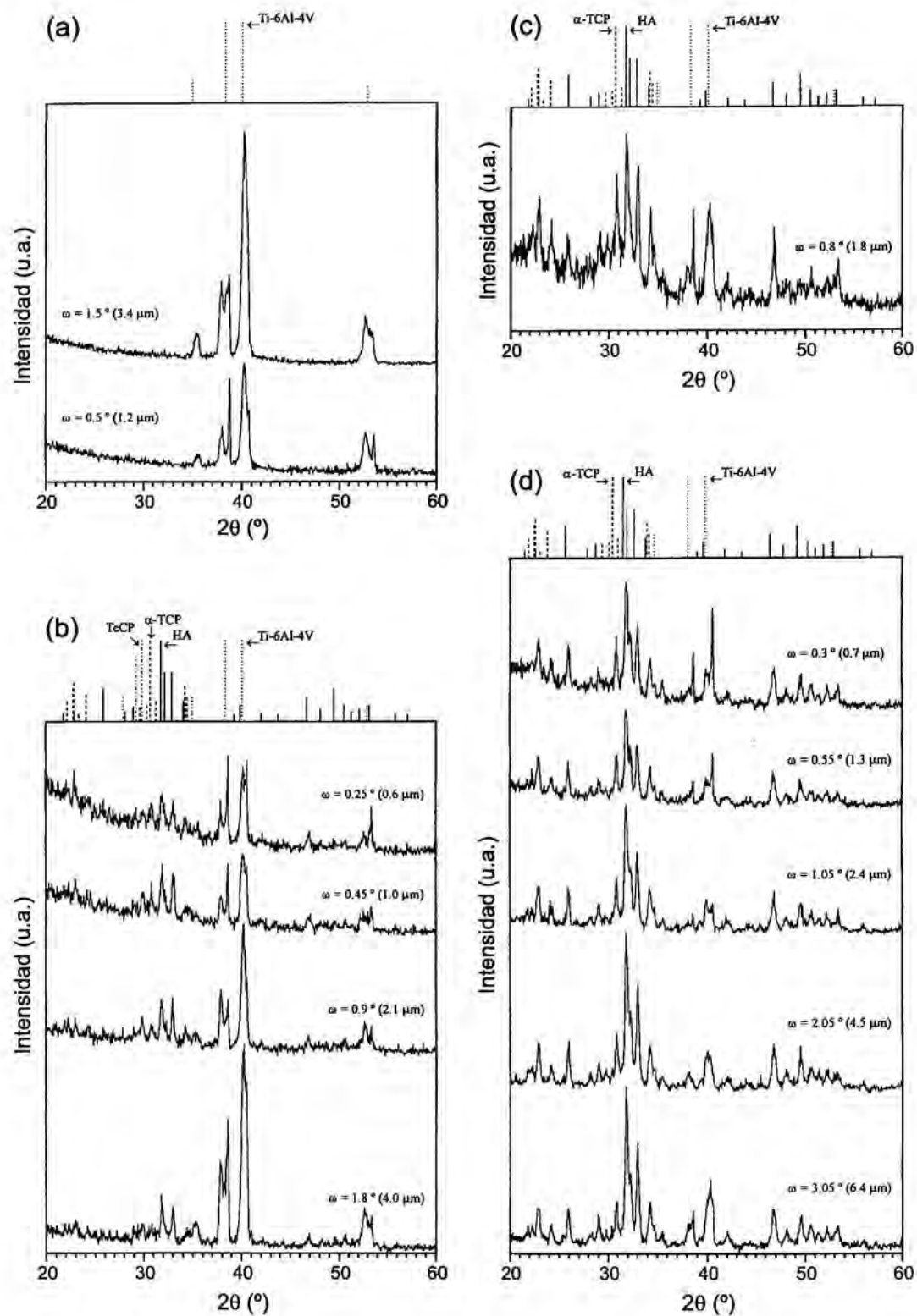
(e)

**Figura 4.14:** Imágenes SEM de un depósito de 18200 pulsos del láser de Nd:YAG sobre un sustrato de Ti-6Al-4V. (d) y (e) son imágenes tomadas con un ángulo de  $80^\circ$  tras realizar un corte transversal de la muestra.

#### 4.2.2 Formación de fases (XRD y Raman)

En la figura 4.15 se han representado los diagramas de XRD de los distintos recubrimientos tomados a diferentes ángulos rasantes de incidencia. Los depósitos más finos no dan suficiente señal (figura 4.15a) y sólo se observan las reflexiones correspondientes al substrato, tal y como ocurría con los obtenidos con el láser de excímero KrF. Los difractogramas del depósito realizado con 1000 pulsos (figura 4.15b) presentan picos de difracción correspondientes a la HA, al  $\alpha$ -TCP y al TetraCP. Aun variando los ángulos de incidencia rasante no se observa una gran variación de la altura relativa entre los picos de las distintas fases, aunque sí parece que para el ángulo con una profundidad de penetración mayor los picos de la HA se observan con más claridad que los de las otras fases, lo que indicaría de nuevo que las fases distintas de la HA se acumulan más en la superficie. El depósito correspondiente a 2000 pulsos sólo presenta picos de HA y  $\alpha$ -TCP, aunque también parece haber cierta presencia de material apatítico de baja cristalinidad que se manifiesta en el difractograma como una banda ancha bajo los picos centrados en  $\theta = 32^\circ$  (figura 4.15c). En los difractogramas del recubrimiento más grueso (figura 4.15d) siguen apareciendo sólo picos de HA y  $\alpha$ -TCP. Igualmente hay una pequeña disminución de la intensidad relativa entre los picos de  $\alpha$ -TCP y HA a medida que la profundidad de penetración debida al ángulo se hace mayor, siguiendo un comportamiento como en los recubrimientos más finos, aunque la disminución no es tan marcada y evidente como ocurría en los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero.

Los espectros Raman de los depósitos revelan la presencia de material amorfo durante los primeros estadios del crecimiento (figura 4.16). El pico situado a  $950\text{ cm}^{-1}$  corresponde al fosfato de calcio amorfo, mientras que el situado a  $962\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la fase HA. En la figura 4.16 puede observarse como ambos picos aparecen en el espectro de la muestra depositada con 500 pulsos. A medida que el tiempo de depósito aumenta, el pico a  $950\text{ cm}^{-1}$  se hace más pequeño respecto al de  $962\text{ cm}^{-1}$ , indicando que cada vez hay una proporción menor de material amorfo en el depósito. En el caso del recubrimiento obtenido

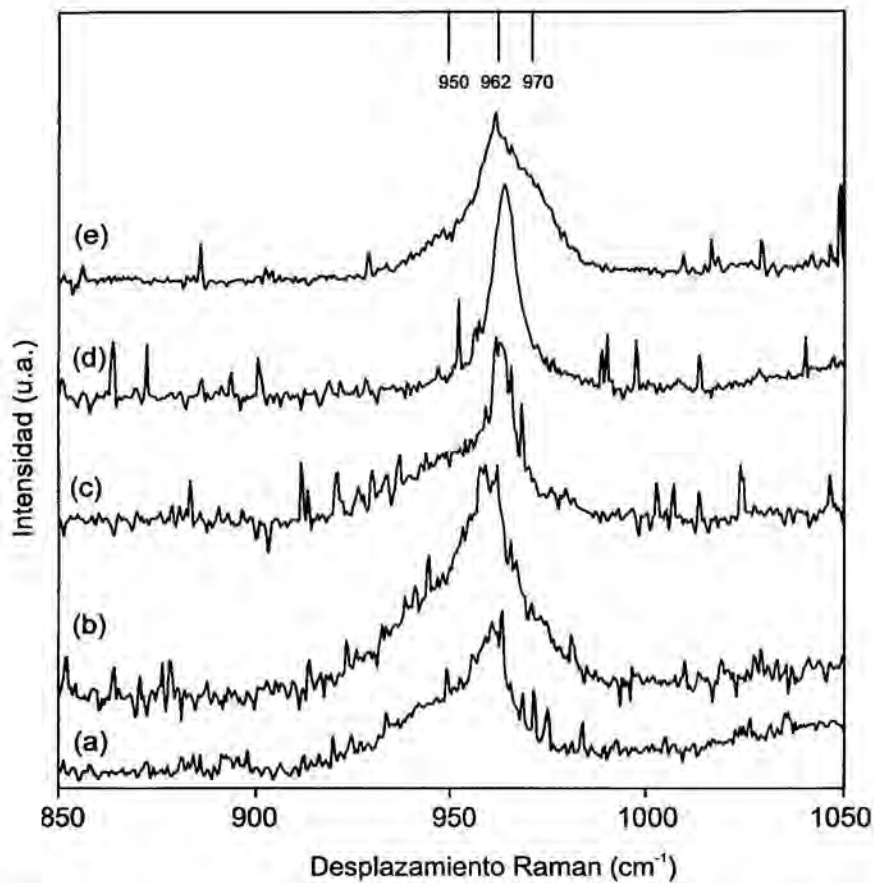


**Figura 4.15:** Difractogramas XRD de depósitos realizados con el láser de Nd:YAG correspondientes a (a) 100, (b) 1000, (c) 2000 y (d) 18200 pulsos. Sobre cada espectro se indica el ángulo de incidencia  $\omega$  y la profundidad de penetración de los rayos x suponiendo que la muestra es de HA cristalina.

con 18200 pulsos (figura 4.16d) sólo se observa el pico de la HA, por lo que se deduce que la presencia de material amorfo es prácticamente nula en este recubrimiento. Así pues, parece ser que con el tiempo el material amorfo depositado se transforma en HA al ser calentado en la atmósfera de agua. Al recoger un espectro Raman sobre una zona del recubrimiento depositado con 2000 pulsos que corresponde a una gota se observa que además del pico de la HA aparecen picos a 950 y 970  $\text{cm}^{-1}$ . Estos picos indican la presencia de una fase de fosfato tricálcico  $\alpha$  o  $\beta$ , que puede identificarse como  $\alpha$  por los diagramas XRD efectuados anteriormente. Esto induce a pensar que al menos parte del  $\alpha$ -TCP del recubrimiento provenga de las gotas. En este caso, ya que todo el recubrimiento esta formado mayoritariamente por gotas, es normal que el contenido de  $\alpha$ -TCP sea parecido en todo el recubrimiento. La pequeña disminución de su concentración en profundidad podría deberse a que la temperatura es mayor contra más cerca se está de la interficie con el sustrato y a que también ha estado mayor tiempo a alta temperatura. Todo ello favorecería una transformación de la fase  $\alpha$ -TCP en HA en las zonas más cercanas a la interficie.

Si realmente las gotas son las causantes de una mayor presencia de fosfato tricálcico, el mayor contenido en  $\alpha$ -TCP en la superficie de los recubrimientos depositados con el láser de excímero podría venir dado por la mayor presencia de gotas sobre la superficie del recubrimiento. Si bien en el capítulo 3 se ha visto que se deposita un mayor número de gotas durante el inicio del depósito, después estas gotas suelen ser levantadas por el material que crece y permanecen sobre la superficie del recubrimiento [Nishibori (1992)]. El contenido de gotas en la superficie de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de KrF parece confirmar este hecho (figura 4.6).





**Figura 4.16:** Espectros Raman de los recubrimientos obtenidos con el láser de Nd:YAG tras (a) 500, (b) 1000, (c) 2000 y (d) 18200 pulsos. (e) Espectro Raman sobre una gota del mismo recubrimiento que (c).

---

Capítulo 5

**INFLUENCIA DE LA PRESIÓN  
DE VAPOR DE AGUA**

---

## CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE AGUA

La presencia de agua en la atmósfera es condición necesaria si se pretende depositar recubrimientos por PLD que contengan HA [Cotell (1993a)]. A través del simple proceso de ablación de HA o bien no llegan suficientes grupos OH al sustrato, o bien no residen el tiempo necesario sobre él para que la HA pueda formarse y crecer. Cuando el depósito se realiza en una atmósfera de H<sub>2</sub>O, se ha observado que se producen reacciones químicas en el frente de expansión de la pluma entre las especies más ligeras y el H<sub>2</sub>O [Serra y Morenza (1999)], lo cual contribuirá a un mayor aporte de grupos OH al material que se deposita. Además estos grupos pueden incorporarse por reacción del H<sub>2</sub>O de la atmósfera durante el crecimiento del recubrimiento. Todos estos factores favorecen la formación de HA frente a la del resto de fosfatos de calcio. Aunque la mayoría de grupos utilizan mezclas de Ar y H<sub>2</sub>O como atmósfera reactiva durante el depósito [Cotell (1993a), Singh et al. (1994), Jelínek et al. (1995), Wang et al. (1997)], se ha demostrado que con vapor de agua como único componente de la atmósfera reactiva, es posible depositar recubrimientos de HA pura al menos cuando se utiliza una longitud de onda de 193 nm [Sardin et al. (1993), Arias et al. (1998)]. En este capítulo se evalúa la influencia que tiene en los recubrimientos, la presión de una atmósfera de H<sub>2</sub>O pura existente en el cámara de vacío mientras se está produciendo el depósito, para dos series realizadas con las dos longitudes de onda en las que puede trabajar el láser de excímero 248 nm (KrF) y 193 nm (ArF). Con el fin de averiguar el papel que juega el agua incorporada desde la atmósfera, se han realizado algunos depósitos adicionales en los cuales se ha marcado la atmósfera con agua deuterada (D<sub>2</sub>O), y otros utilizando un blanco de β-TCP sinterizado, pues esta fase no contiene grupos OH en su composición.

Todos los depósitos han sido obtenidos en una atmósfera de H<sub>2</sub>O en series de presión desde 15 Pa hasta 150 Pa. La otra única variable introducida ha sido la

longitud de onda de la radiación del láser utilizada para la ablación, manteniendo constantes el resto de parámetros tecnológicos. Los depósitos son el producto de 15000 pulsos del láser a una frecuencia de repetición de 10 Hz y una fluencia cercana a 3.5 J/cm<sup>2</sup>, para ambas longitudes de onda del láser: 193 y 248 nm. Se han recubierto sustratos cuadrados de 2×2 cm<sup>2</sup> de Ti-6Al-4V pulidos con papel de SiC de 3 μm. Los sustratos se han mantenido a una temperatura de 575 °C durante el depósito y se han colocado a 2 cm de distancia frente al blanco de HA de 1.5 g/cm<sup>3</sup>. Una vez acabado el proceso de depósito se han dejado enfriar las muestras en la atmósfera de agua bajo la misma presión en la que han sido crecidos.

### 5.1 Recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de KrF

Se han depositado recubrimientos en una atmósfera de H<sub>2</sub>O a las presiones de 15, 30, 50, 100 y 150 Pa con el láser de excímero de KrF. Después de ser depositados, los recubrimientos se han caracterizado por XRD, FT-IR y SEM. Otro recubrimiento obtenido a 30 Pa ha sido preparado según el método descrito en §2.4.3 por ultramicrotomía para ser observado por TEM.

#### 5.1.1 Identificación de fases (XRD)

En la figura 5.1 se presentan los diagramas XRD de los diversos recubrimientos. En ellos se pueden identificar picos correspondientes a diferentes fosfatos de calcio: HA, TetraCP y α-TCP. Los recubrimientos obtenidos a presiones menores de 50 Pa contienen TetraCP y HA, con un mayor contenido de TetraCP cuanto menor es la presión. El difractograma del recubrimiento obtenido a 50 Pa es el que presenta los picos más intensos de HA, aunque la presencia de dos pequeños picos, casi inapreciables, situados a 29.8 y 30.7 ° y que corresponden a las reflexiones (040) del TetraCP y (170) del α-TCP, revelan la existencia, aunque mínima, de estas fases en el recubrimiento. También se observa una cierta orientación preferencial en la dirección de los planos [h00]. A presiones superiores se acentúa esta orientación preferencial, desaparece el TetraCP, pero aumenta el contenido de α-TCP.

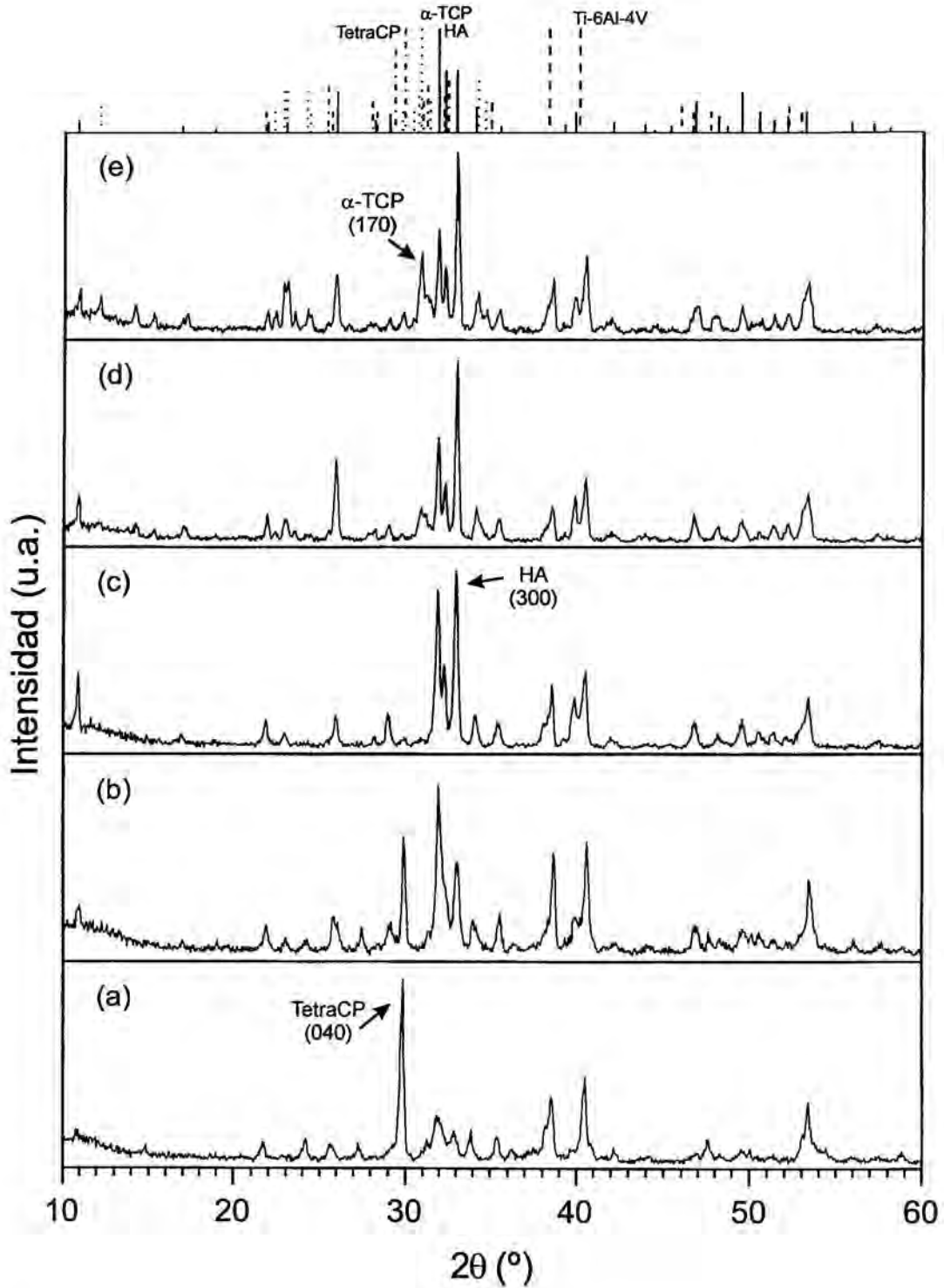


Figura 5.1: Difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de KrF a diferentes presiones de H<sub>2</sub>O. (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa, (d) 100 Pa y (e) 150 Pa.

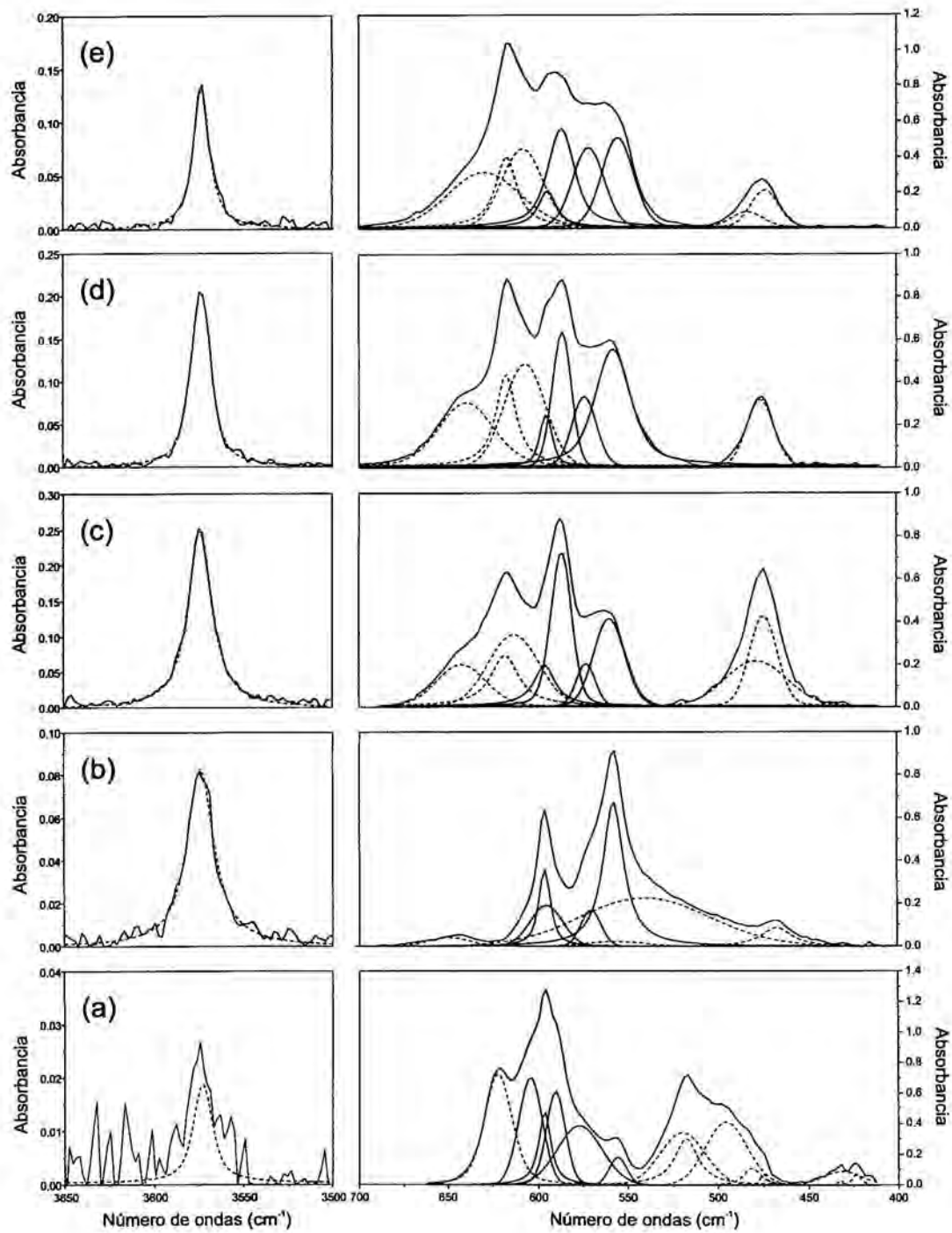


### **5.1.2 Nivel de hidroxilación (FT-IR)**

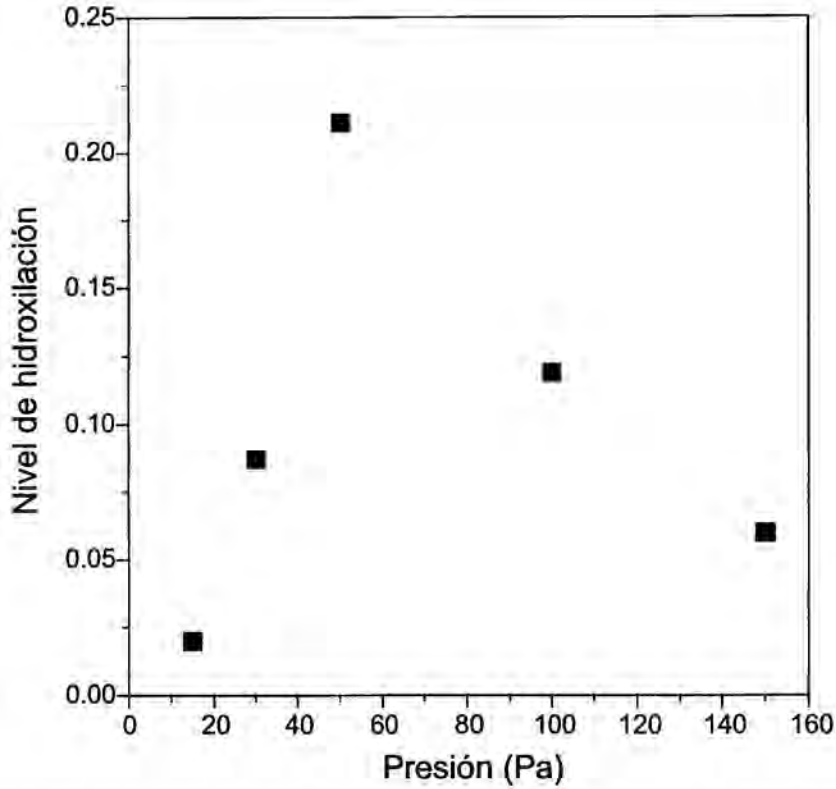
Los espectros de infrarrojo de los recubrimientos muestran las vibraciones características de los grupos  $PO_4$  y OH. En la figura 5.2 se muestran los espectros de absorbancia, deconvolucionados después de corregir la línea de base, de las regiones de número de ondas entre  $3650$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  y entre  $700$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , donde se encuentran las vibraciones de elongación  $\nu_s$  del OH y  $\nu_4$  del  $PO_4$ . El nivel de hidroxilación se ha calculado a partir de las áreas de los picos correspondientes a estas vibraciones (ver §2.4.4). Su comportamiento con la presión está representado en la figura 5.3. En ella pueda observarse como la máxima incorporación de grupos OH se obtiene en el recubrimiento depositado a una presión de  $50\text{ Pa}$ . Tanto a presiones inferiores, como menores se incorporan menos grupos OH en la estructura de la apatita.

### **5.1.3 Morfología (SEM)**

La morfología superficial de los recubrimientos se puede observar en la figura 5.4. Todos los recubrimientos tienen una morfología similar, con una estructura compacta de granos sobre la que se observan gotas de tamaño micrométrico. Los granos de los recubrimientos depositados a menor presión son redondeados, mientras que la estructura granular de los recubrimientos obtenidos a presiones a partir de  $50\text{ Pa}$  es más facetada con granos alargados. Cuando esto ocurre también se observa en las gotas la morfología de granos alargados, producto de sobrecrecimiento o de una recristalización durante el depósito.



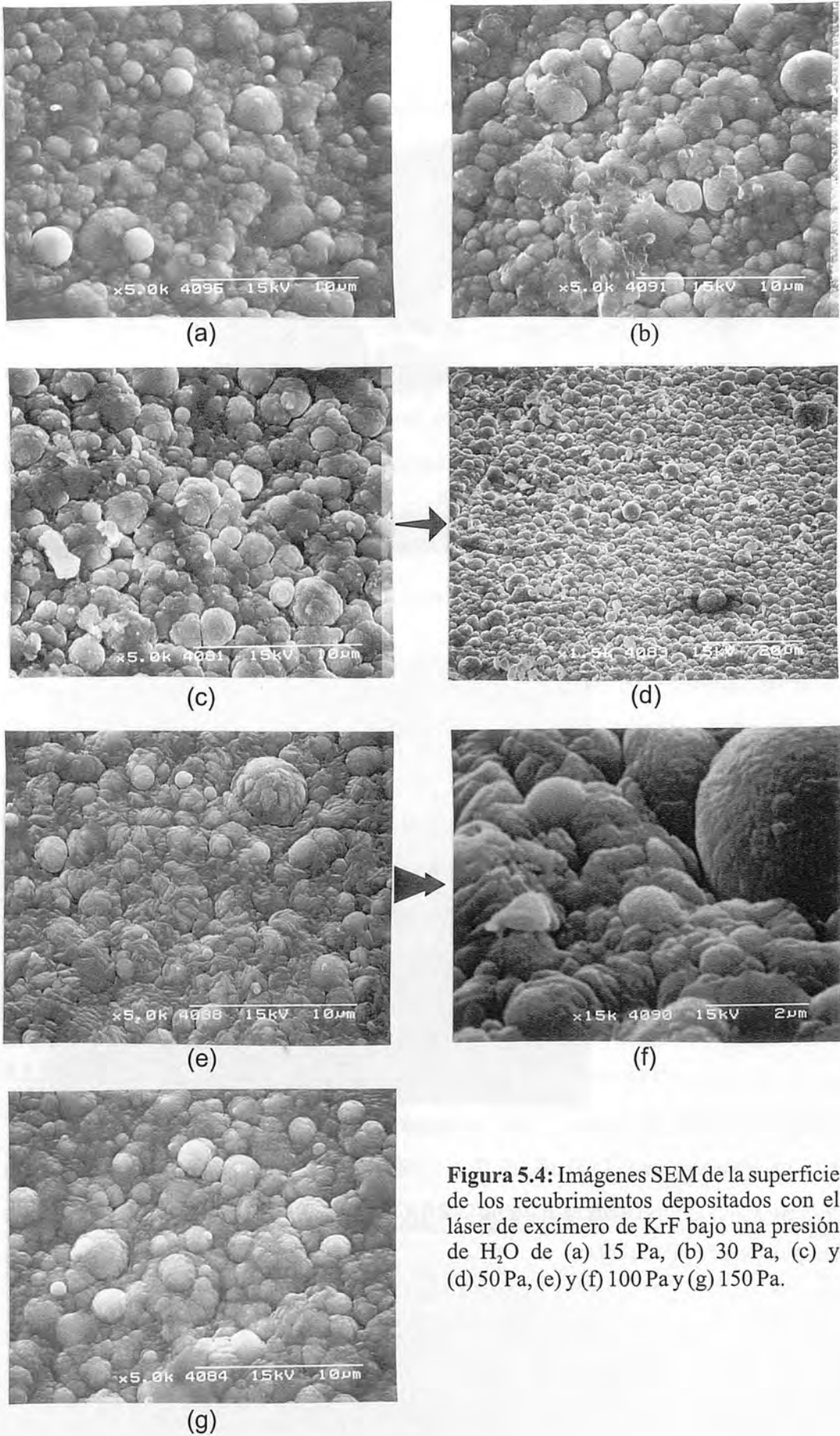
**Figura 5.2:** Espectros FT-IR en las zonas de interés para el cálculo del nivel de hidroxilación de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de KrF a diferentes presiones de H<sub>2</sub>O y su deconvolución en picos. (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa, (d) 100 Pa y (e) 150 Pa.



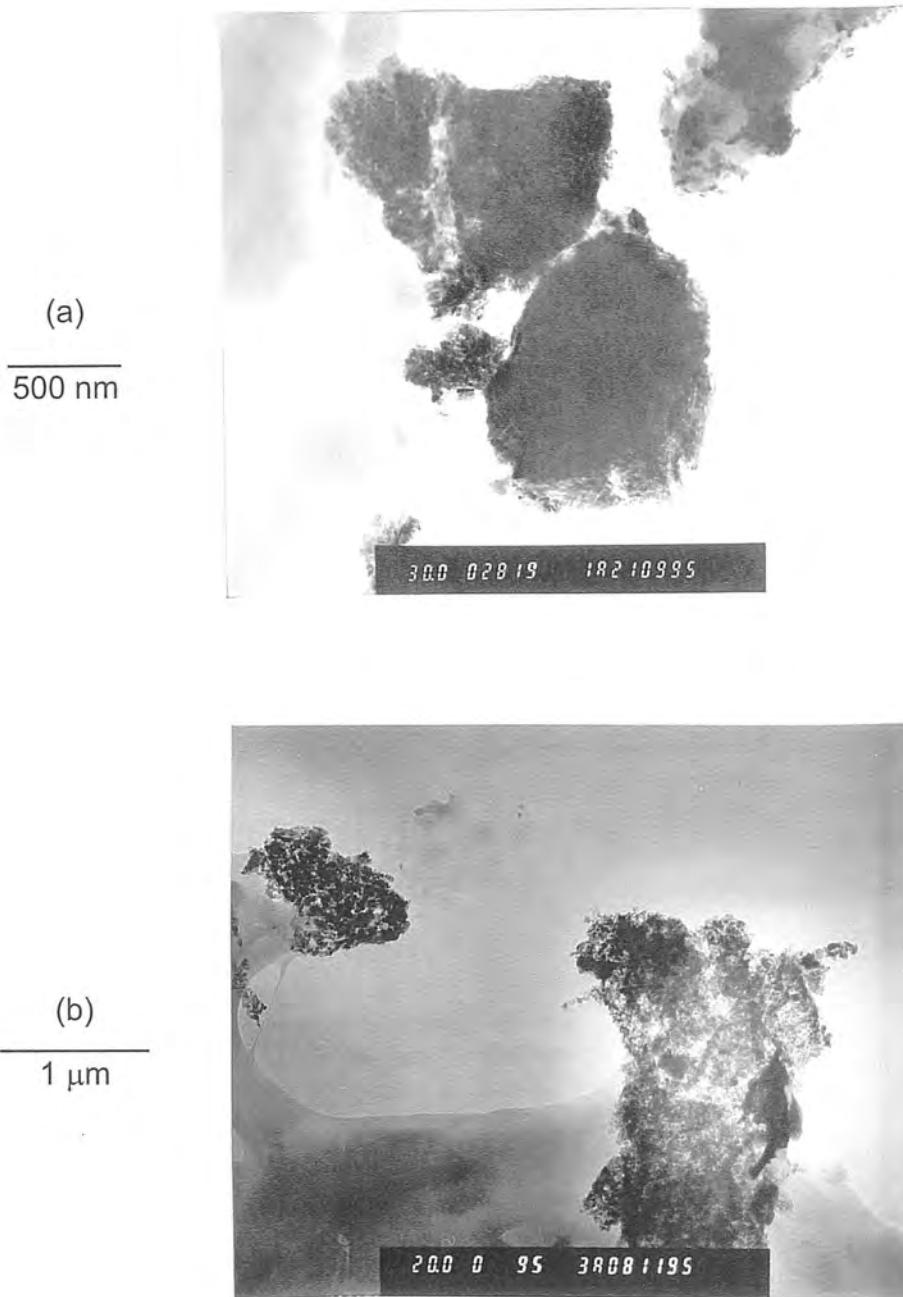
**Figura 5.3:** Nivel de hidroxilación ( $OH(v_1)/PO_4(v_1)$ ) en función de la presión de la atmósfera de  $H_2O$  en los recubrimientos depositados con el láser de excímero de KrF.

#### 5.1.4 Microestructura (TEM)

En la figura 5.5 se muestran algunas micrografías TEM de un recubrimiento obtenido a 15 Pa. Las micrografías muestran que el recubrimiento tiene una estructura compacta de pequeños cristales que tienen un tamaño entre 50 y 80 nanómetros. Comparando el tamaño de estos cristales con el de los núcleos observados a temperatura ambiente en el capítulo de crecimiento (ver capítulo 4), se deduce que además de la cristalización de los núcleos hay un crecimiento de los mismos desde tamaños de 10 a 20 nm hasta tamaños entre 50 y 80 nm.



**Figura 5.4:** Imágenes SEM de la superficie de los recubrimientos depositados con el láser de excímero de KrF bajo una presión de  $H_2O$  de (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) y (d) 50 Pa, (e) y (f) 100 Pa y (g) 150 Pa.



**Figura 5.5:** Imágenes TEM de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF a una presión de 15 Pa de  $H_2O$ .



### 5.1.5 Discusión

Los resultados obtenidos nos muestran que la simple presencia de agua en la atmósfera no garantiza el crecimiento de un recubrimiento de HA pura. A través del dominio de la presión de la atmósfera de sólo H<sub>2</sub>O, puede controlarse las fases que se quieren depositar. En las condiciones utilizadas en esta serie, la presión óptima para depositar recubrimientos de sólo HA es una presión próxima a los 50 Pa. También es ésta, la presión para la que se encuentra una mayor incorporación de grupos OH a la estructura cristalina del recubrimiento. Al contrario de lo que podría parecer normal, un aumento de la presión por encima de los 50 Pa no produce una mayor incorporación de OH en el depósito. Así pues, la presencia de estos grupos en la capa está directamente relacionada con el mayor contenido de HA de los recubrimientos. Tanto para presiones menores como mayores a 50 Pa, el nivel de hidroxilación es menor y se obtienen fases que no contienen estos grupos en su estructura: TetraCP a presiones inferiores y  $\alpha$ -TCP a presiones superiores. La presencia de las distintas fases parece corresponder bien con la dependencia de la estequiometría del material que se deposita en función de la presión de H<sub>2</sub>O. En este sentido, Singh et al. (1994) han comprobado que la relación Ca/P disminuye al aumentar el contenido de H<sub>2</sub>O en la atmósfera. Así pues a presiones bajas se tiene un mayor contenido de la fase con mayor relación Ca/P: el TetraCP (Ca/P = 2); a presiones altas la Ca/P disminuye y se obtiene la fase con menor relación Ca/P: el  $\alpha$ -TCP (Ca/P = 1.5); y a presiones intermedias la estequiometría es la correcta para poder depositar HA (Ca/P = 1.67).

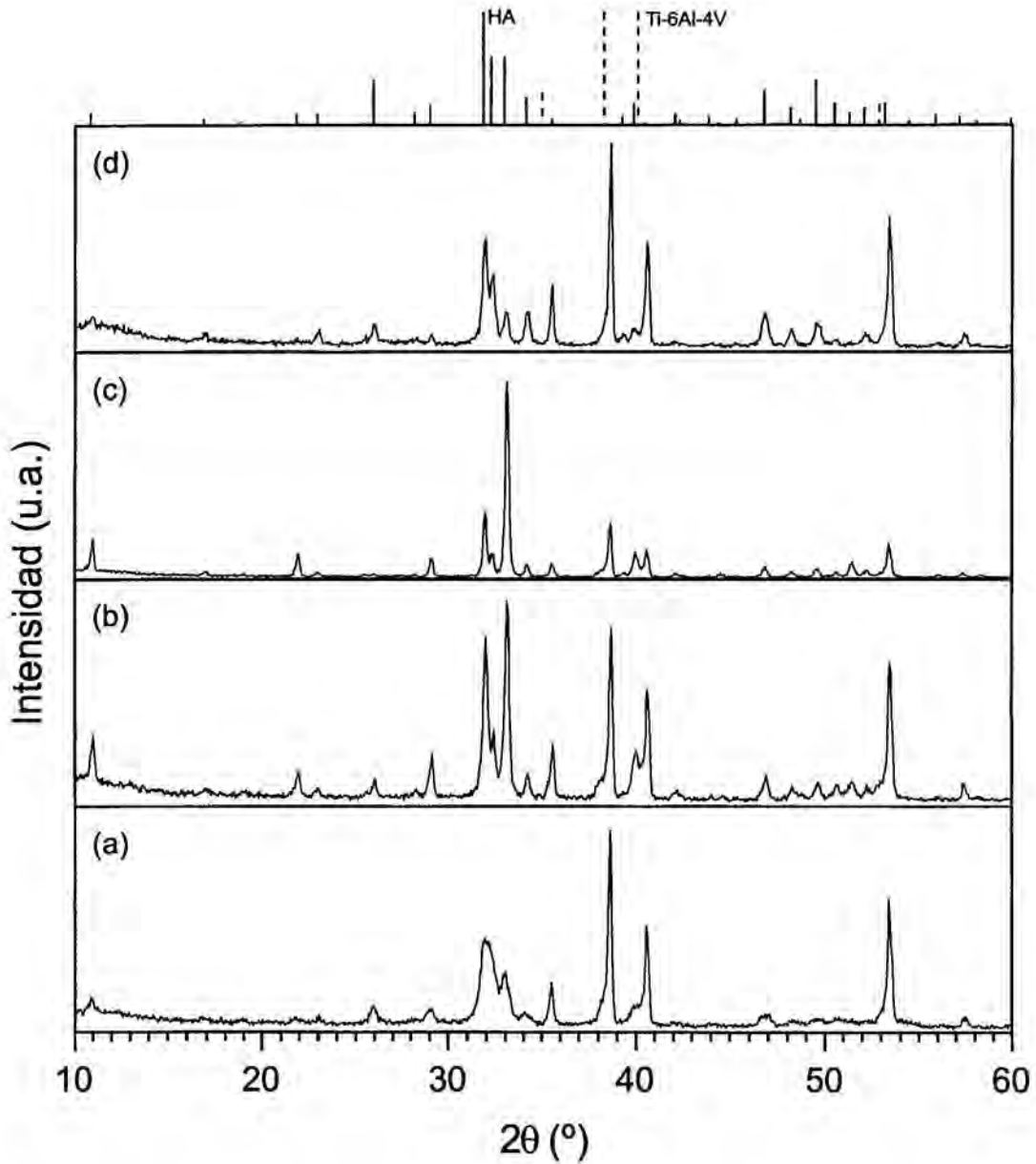
### 5.2 Recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de ArF

En el caso del láser de excímero de ArF, los recubrimientos se han depositado a las presiones de 15, 30, 50 y 150 Pa de H<sub>2</sub>O. Las muestras se han caracterizado por XRD, FT-IR, SEM y RBS. También se ha evaluado su adhesión mediante la prueba de rayado.

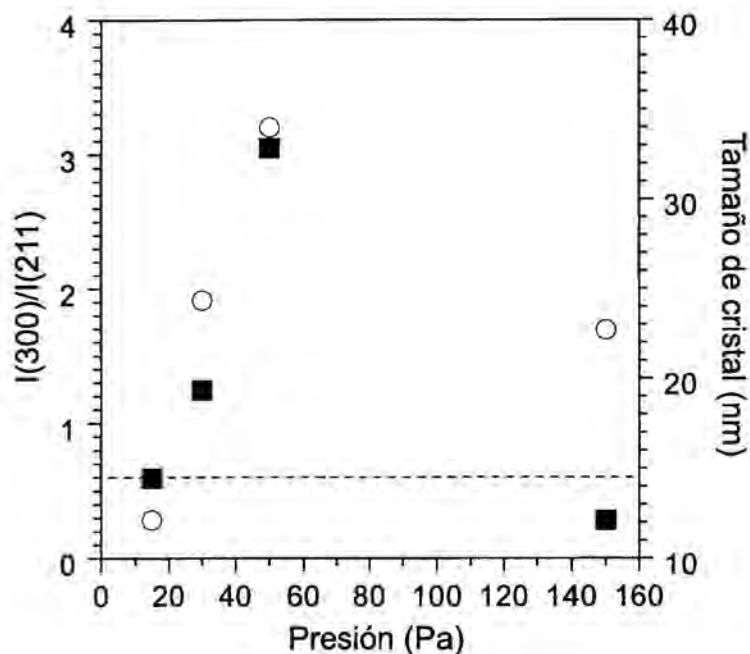
### 5.2.1 Identificación de fases (XRD)

Los difractogramas XRD de las muestras depositadas con la longitud de onda correspondiente al ArF (figura 5.6) presentan únicamente picos correspondientes a la HA además de los del sustrato. No se detecta pues ningún otro tipo de fosfato de calcio en los recubrimientos. Sí pueden observarse en cambio, algunas diferencias entre las muestras depositadas a diferentes presiones. El difractograma del recubrimiento depositado a 15 Pa, presenta picos de HA anchos que indican un bajo orden cristalino de la muestra. Los picos del difractograma de la muestra obtenida a 30 Pa están mucho mejor resueltos. También se observa una mayor intensidad relativa de los picos correspondientes a los planos [h00], lo cual indica una cierta orientación preferencial del crecimiento en esta dirección. Al aumentar hasta 50 Pa la presión de depósito, las características observadas anteriormente se acentúan y se plasman en el difractograma como picos de HA muy intensos y bien definidos, sobre todo en los que corresponden a reflexiones [h00]. Si se aumenta todavía más la presión de  $H_2O$  hasta 150 Pa, se sigue obteniendo HA, pero se pierde la orientación preferencial. Los difractogramas indican un mayor orden cristalino en la muestra obtenida a 150 Pa que en la obtenida a 15 Pa.

En la figura 5.7 se resumen en una gráfica estos resultados representando la orientación preferencial en la dirección [h00] y el tamaño de cristal en función de la presión de depósito. La orientación preferencial se evalúa a través de la relación entre la reflexión (300) y la (211), la más intensa en el difractograma de polvo de la HA. El tamaño de cristal se ha calculado utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (ecuación 2.2 en §2.4.1). En la figura puede verse claramente como el depósito obtenido a 50 Pa destaca por tener el mayor tamaño cristalino y la orientación preferencial más acentuada. Estas características disminuyen tanto para los recubrimientos obtenidos a presiones mayores, como menores.



**Figura 5.6:** Difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de ArF a diferentes presiones de  $H_2O$ . (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa y (d) 150 Pa.

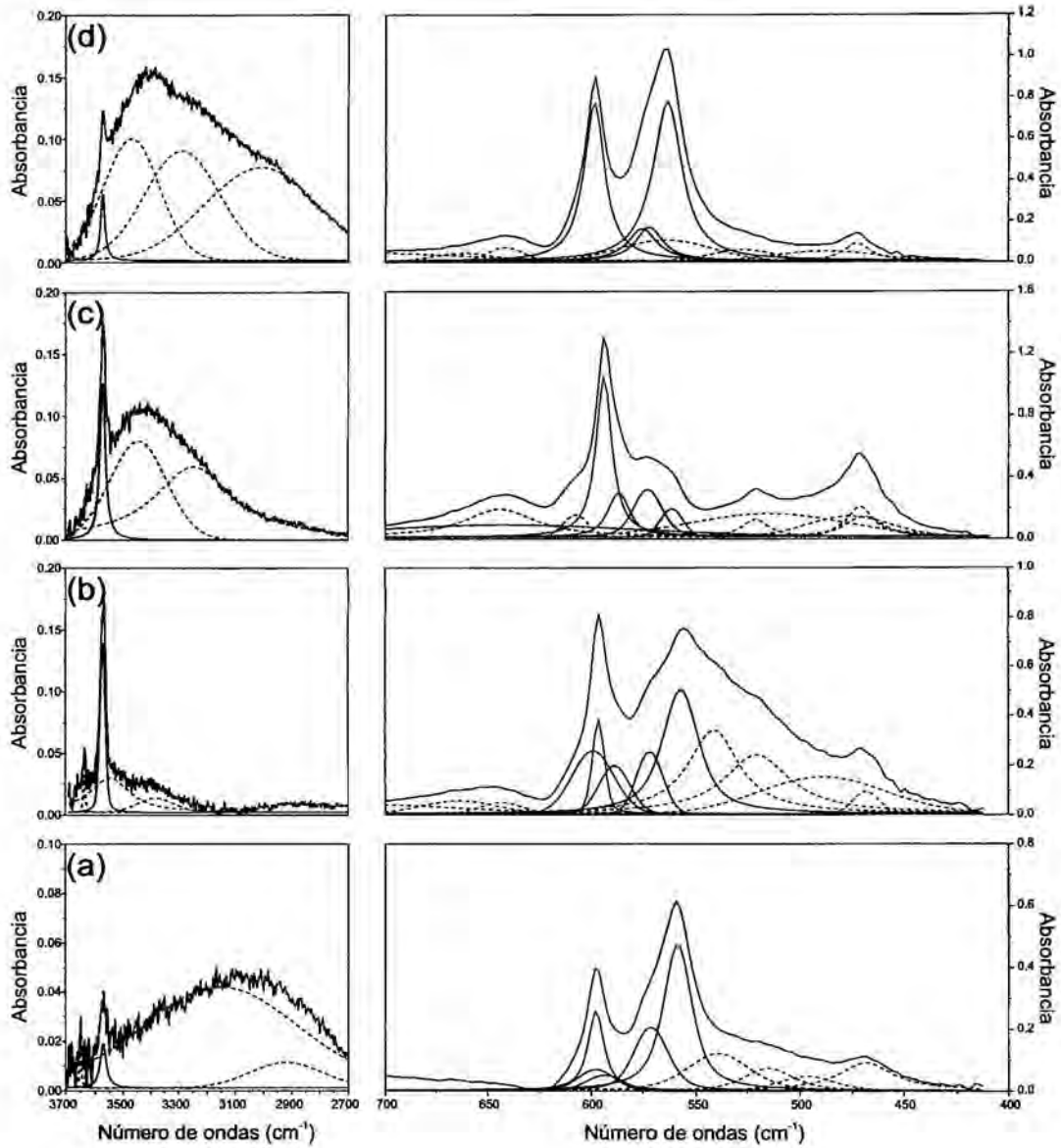


**Figura 5.7:** Evaluación de la orientación preferencial en la dirección (300) (■) (la línea de trazos indica el valor calculado a partir de la ficha JCPDS de polvo de HA); y del tamaño de cristal evaluado por la ecuación de Debye-Scherrer (○), en función de la presión de  $H_2O$  para recubrimientos depositados con el láser de excímero de ArF.

### 5.2.2 Nivel de hidroxilación (FT-IR)

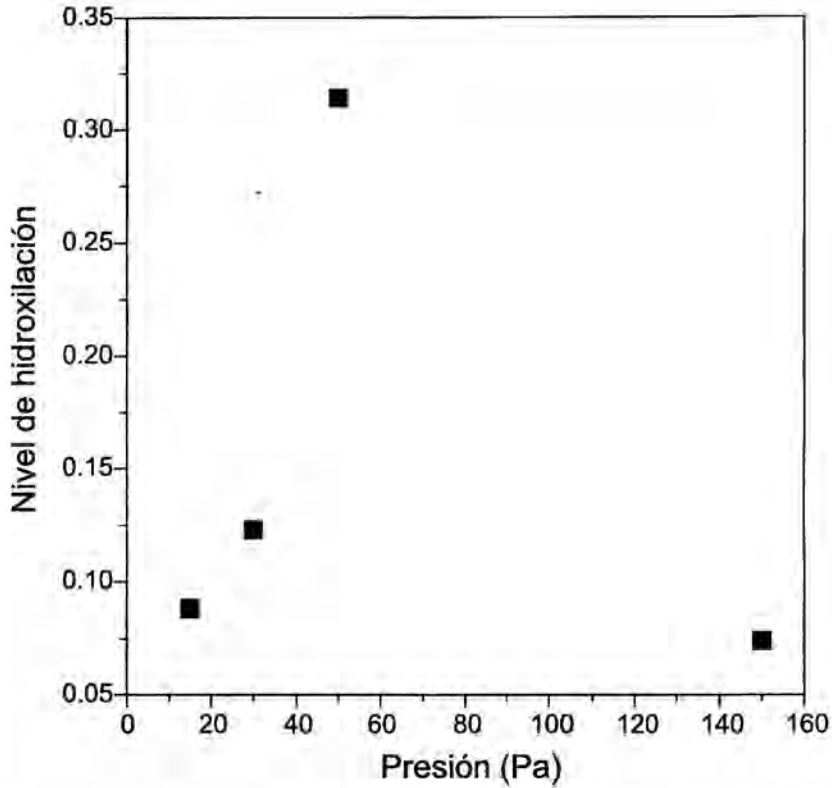
En la figura 5.8 se han representado los espectros de infrarrojo en absorbancia de las muestras en las zonas de número de ondas comprendidas entre  $3700$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$  y  $700$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , donde pueden observarse la vibración  $\nu_s$  de elongación del grupo OH, y las vibraciones de deformación  $\nu_2$  y torsión  $\nu_4$  del grupo  $PO_4$ . En la primera zona aparecen picos de absorción adicionales al pico situado en  $3571\text{ cm}^{-1}$  característico de los grupos OH en la HA. Estos picos corresponden a la misma vibración pero en la molécula de  $H_2O$  y por lo tanto indican la presencia de agua molecular en los recubrimientos. Este agua puede estar incorporada en el recubrimiento, o bien puede ser agua absorbida en superficie, ya que la HA es un material muy higroscópico. Después de deconvolucionar las zonas representadas se ha calculado el nivel de hidroxilación como en el caso de los recubrimientos obtenidos con KrF, para evaluar la cantidad de grupos OH que se incorporan a la red de la HA. Los resultados están

representados en la figura 5.9 y muestran de nuevo una máxima incorporación de OH en la HA cuando la presión de depósito es de 50 Pa.



**Figura 5.8:** Espectros FT-IR en las zonas de interés para el cálculo del nivel de hidroxilación de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de ArF a diferentes presiones de  $H_2O$  y su deconvolución en picos. (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa y (d) 150 Pa.





**Figura 5.9:** Nivel de hidroxilación ( $OH(v_s)/PO_4(v_s)$ ) en función de la presión de la atmósfera de  $H_2O$  en los recubrimientos depositados con el láser de excímero de ArF.

### 5.2.3 Morfología (SEM)

La morfología superficial de los recubrimientos se muestra en las micrográficas de la figura 5.10. Destaca la ausencia casi total de gotas sobre la superficie de todas las muestras. Los recubrimientos tienen una estructura compacta formada por granos de tamaño submicrométrico que tienen forma alargada en los recubrimientos más cristalinos y con orientación preferencial, y son más redondos en los recubrimientos menos cristalinos y sin orientación preferencial. En el recubrimiento obtenido a 15 Pa los granos son tan pequeños que la morfología parece casi vidriosa. Las morfologías son muy parecidas a las que se encuentran en los recubrimientos obtenidos con el láser de KrF debajo de las gotas. En las vistas transversales de los recubrimientos se observa que el crecimiento es de tipo columnar y que el grosor es cercano a las  $2 \mu m$  en todos ellos.

### 5.2.4 Composición (RBS)

A partir de los espectros RBS se ha podido determinar de manera cuantitativa la composición elemental de los recubrimientos. En la figura 5.11 se muestran los espectros obtenidos experimentalmente junto al ajuste correspondiente a la simulación realizada con el programa RUMP. Los espectros de los dos recubrimientos depositados a menor presión han sido mucho más difíciles de ajustar que los otros dos, debido seguramente a la presencia de agua absorbida en superficie. Los resultados de las simulaciones se recogen en la Tabla 5.1.

Presión de depósito (Pa)	Composición	Ca/P
15	$CaO + 5H_2O$ ( <i>superf.</i> ) $Ca_{12}P_6O_{24}$	2.0
30	$Ca_6OH_{32}$ ( <i>superf.</i> ) $Ca_{11}P_6O_{18}$	1.8
50	$Ca_{10}P_6O_{22}$ $Ca_{10}P_6O_{26}$	1.7
150	$Ca_{10}P_6O_{24}$	1.7

**Tabla 5.1:** Composición elemental determinada por RBS de los recubrimientos obtenidos a diferentes presiones con el láser de excímero de ArF.

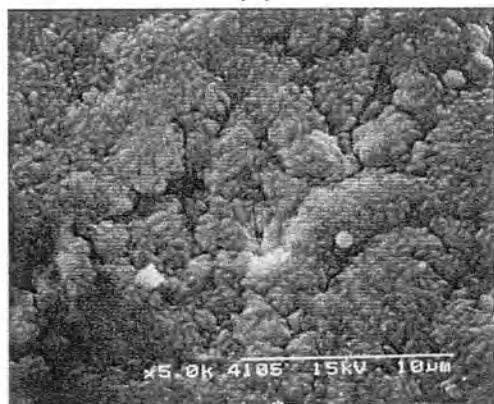
Según la simulación del espectro del recubrimiento obtenido a 15 Pa, existe una fina capa superficial de óxido de calcio hidratada ( $CaO+5H_2O$ ), bajo la cual se encuentra fosfato de calcio con una relación  $Ca/P = 2$ , la cuantificación del oxígeno es difícil pues la posición de la señal en superficie puede coincidir con la del titanio en el substrato, y la señal más interior queda fuera del rango de detección del detector. La capa obtenida a 30 Pa también presenta una fina capa hidratada superficial. La relación  $Ca/P$  encontrada para este recubrimiento es de 1.8. Los espectros RBS de los recubrimientos obtenidos a 50 y 150 Pa son más sencillos. Ambos recubrimientos tienen una relación  $Ca/P = 1.67$  igual a la estequiométrica de la HA, y son un poco deficitarios en O, aunque como ya se ha comentado anteriormente la cuantificación de este elemento resulta mucho más comprometida que la de Ca y P.



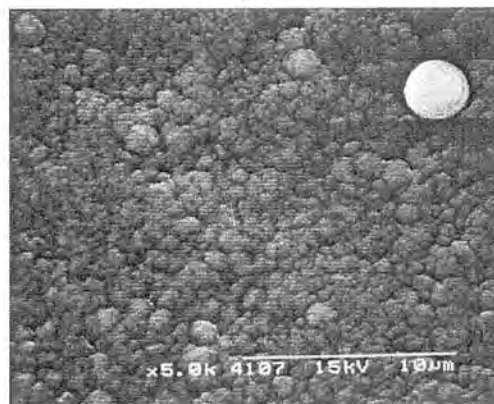
(a)



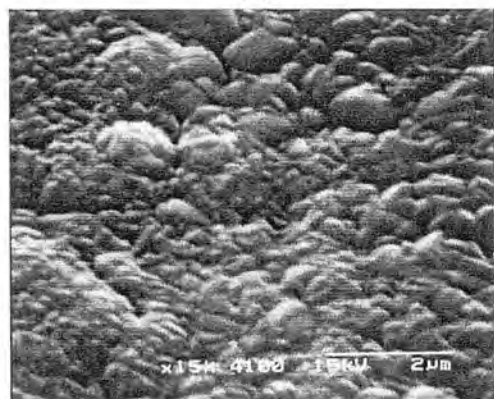
(b)



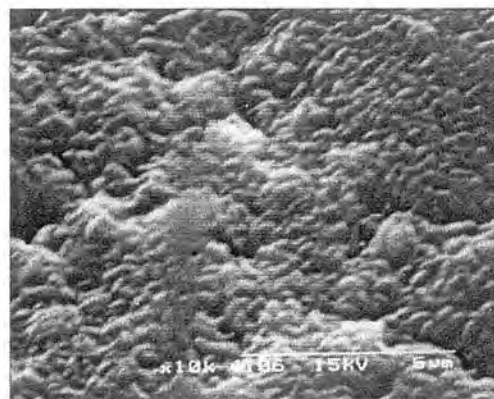
(c)



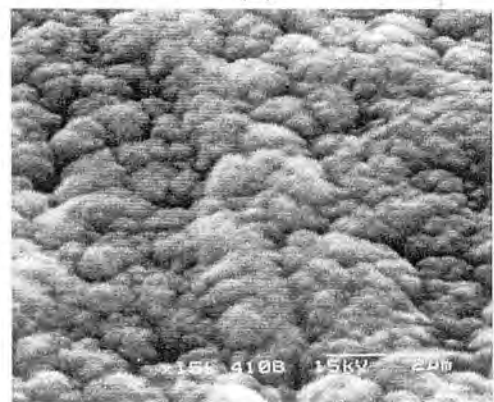
(d)



(e)



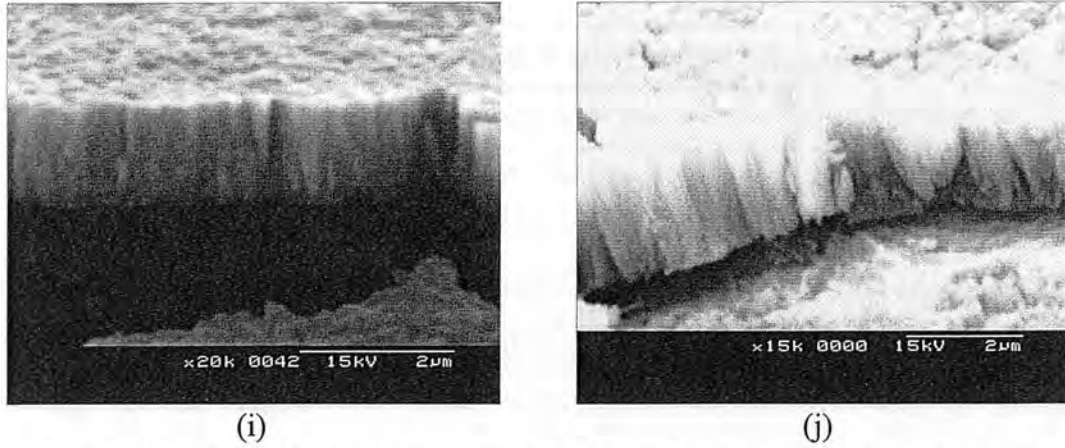
(f)



(g)



(h)



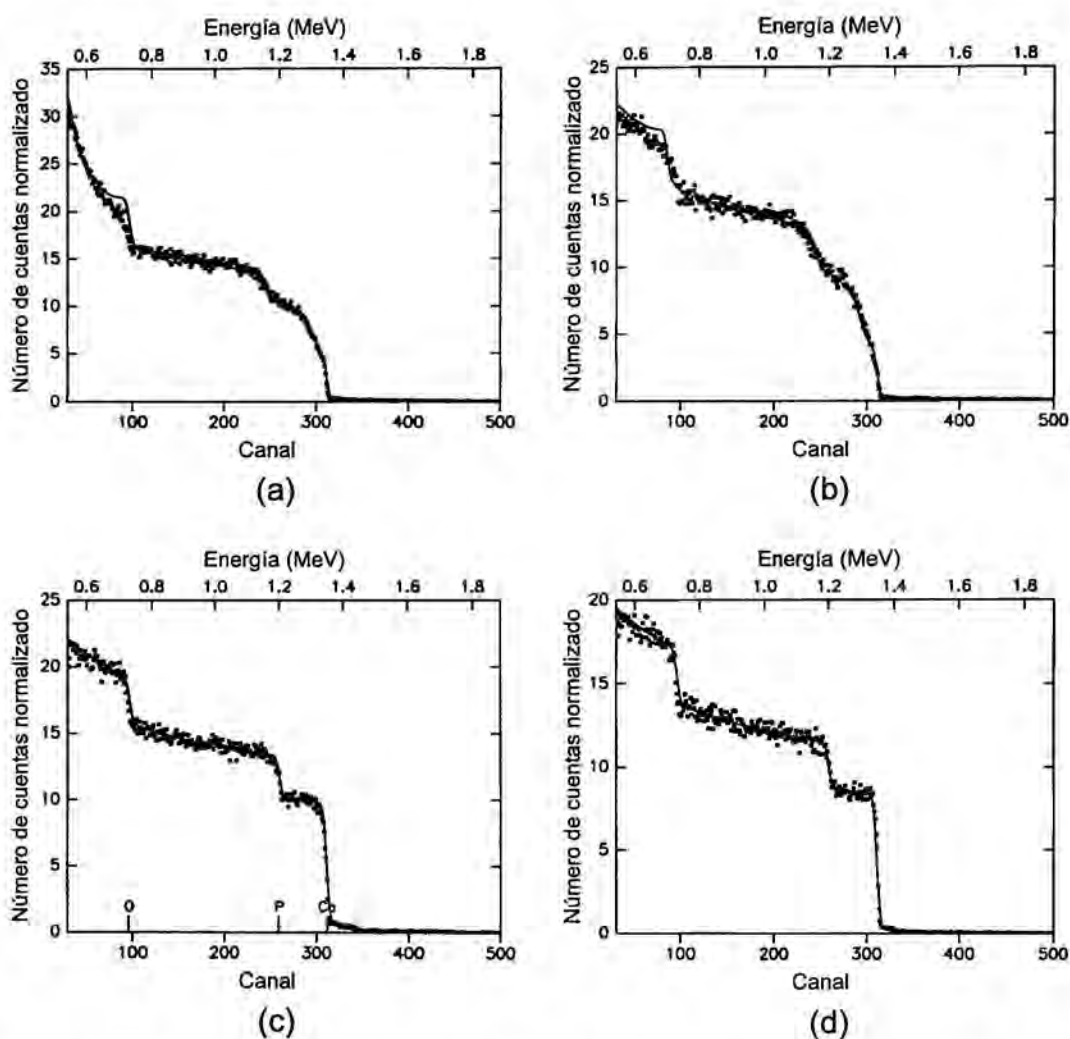
**Figura 5.10:** Imágenes SEM de la superficie de los recubrimientos depositados con el láser de excímero de ArF bajo una presión de H<sub>2</sub>O de (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa y (d) 150 Pa. (e), (f) y (g) son micrografías tomadas a mayor aumento de los recubrimientos de (b), (c) y (d) respectivamente. (h), (i) y (j) son fotos en sección transversal de los recubrimientos de (a), (c) y (d) respectivamente.

### 5.2.5 Prueba de rayado

Las muestras obtenidas en esta serie presentan unas buenas cualidades cristalinas y de composición de cara a ser recubrimientos estables sobre un implante. Así pues se han sometido también a pruebas de rayado para evaluar su adhesión. El rayado se ha realizado en todos los casos a una velocidad de barrido de 20 μm/s, una velocidad de carga de 32.47 mN/s y con una carga máxima de 3000 mN. Los valores de carga crítica encontrados para los recubrimientos depositados a diferentes presiones se presentan en la Tabla 5.2. La ruptura se produce en el lateral de la traza por fallo adhesivo acompañado del levantamiento del recubrimiento (figura 5.12). Ahora bien, mientras que los recubrimientos depositados a 15 y 30 Pa no se desprende totalmente, el depositado a 50 Pa sí lo hace. En cambio, el recubrimiento obtenido a 150 Pa queda parcialmente adherido y parcialmente despegado en el momento que se produce el fallo, evidenciando una menor cohesión del recubrimiento.

Presión (Pa)	Carga crítica (mN)
15	400
30	575
50	350
150	100

**Tabla 5.2:** Carga crítica en la prueba de rayado de los recubrimientos depositados con el láser de excímero de ArF a diferentes presiones.



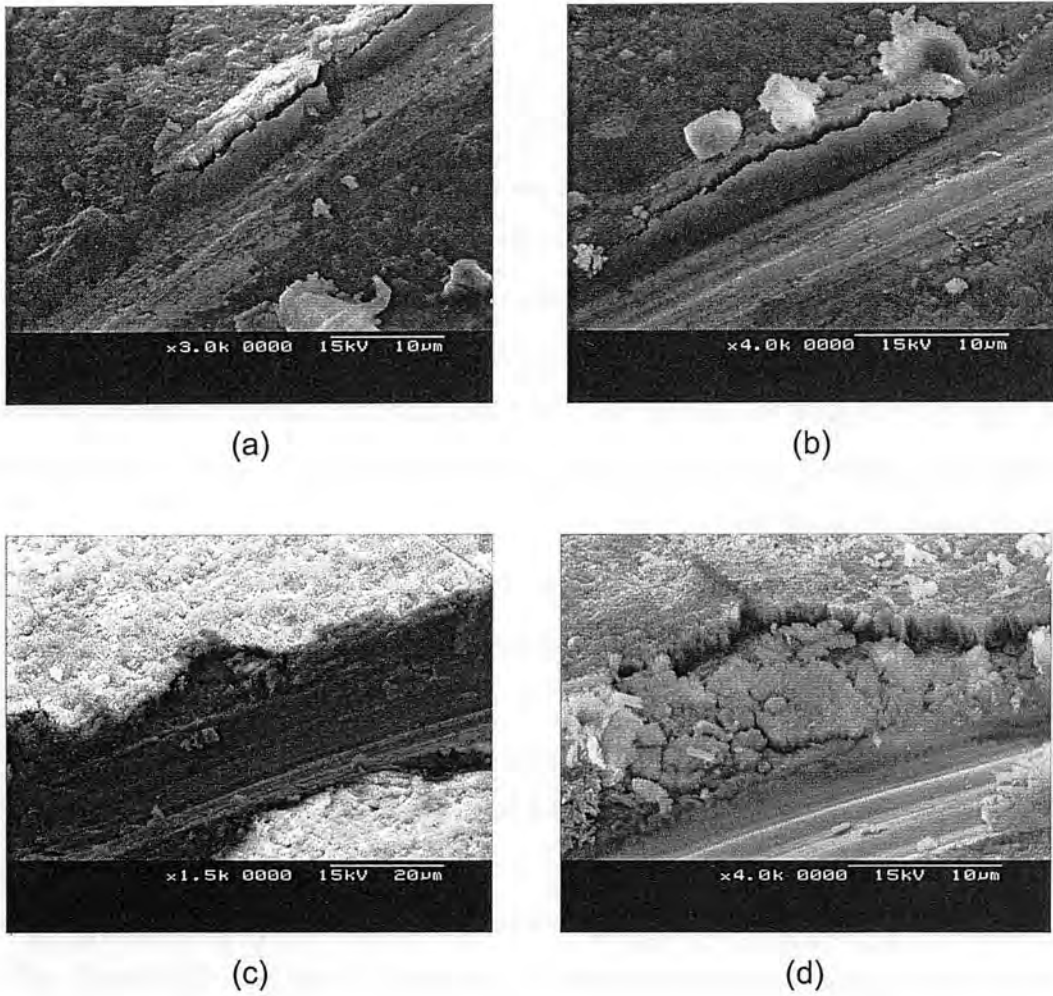
**Figura 5.11:** Espectros RBS de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero de ArF a diferentes presiones de  $H_2O$ : (a) 15 Pa, (b) 30 Pa, (c) 50 Pa y (d) 150 Pa. El trazo continuo corresponde a la simulación del espectro experimental (■).



### 5.2.6 *Discusión*

En esta nueva serie de presiones, realizada con la radiación del láser de excímero de ArF, únicamente se obtiene HA como fase cristalina en los recubrimientos, a diferencia de lo que ocurría con el láser de excímero de KrF. Otra de las diferencias más destacables es la ausencia casi total de gotas en el depósito, lo cual provoca una disminución notable de la rugosidad superficial y un aumento de su compacidad. La casi nula emisión de gotas cuando se ablaciona con el láser de excímero de ArF ya se había detectado en el estudio de las plumas [Serra et al. (1996)] y en los primeros recubrimientos obtenidos con este tipo de láser [Sardin et al. (1994)].

A pesar de estas importantes diferencias, también existen muchas coincidencias entre las dos series realizadas a diferente longitud de onda. Por una parte los recubrimientos a 50 Pa en ambas series son los que presentan las mejores características cristalinas. También presentan el mismo tipo de orientación preferencial. Igualmente, el nivel de hidroxilación es máximo a 50 Pa en ambos casos, y disminuye tanto para presiones crecientes como decrecientes. En el caso del láser de KrF el nivel de hidroxilación se relacionaba con la presencia de otras fases y con la estequiometría del material depositado. En el caso del láser de ArF, aunque sí existe una disminución de la relación Ca/P conforme se aumenta la presión de H<sub>2</sub>O, ello no se traduce en la presencia de otras fases cristalinas de fosfato de calcio, y en cambio los niveles de hidroxilación de los distintos recubrimientos siguen un comportamiento con la presión similar a los obtenidos con el láser de KrF. Es difícil determinar si la mayor hidroxilación de los depósitos es causa de las estructuras que se forman, o si por el contrario es su consecuencia. Lo más probable es que sean ambas cosas a la vez y que además intervengan otros factores. Lo que sí puede asegurarse es que el grado de incorporación de OH depende de la presión de depósito pero, ni es la única causa por la que pueden crecer fases distintas a la HA, ni tampoco es única consecuencia de la presencia de estas otras fases.



**Figura 5.12:** Imágenes SEM de los puntos de los recubrimientos donde ocurre el fallo en las pruebas de rayado. Los recubrimientos han sido depositados con el láser de excímero de ArF bajo una presión de (a) 15, (b) 30, (c) 50 y (d) 150 Pa.

Del recubrimiento obtenido a 50 Pa con el láser de ArF, cabe destacar, además de sus buenas propiedades cristalinas y del alto nivel de incorporación de grupos OH a la estructura, la buena estequiometría del material depositado. La relación Ca/P es de 1.67, la correspondiente a la HA; cuando en general, los depósitos obtenidos por PLD han presentado relaciones Ca/P demasiado elevadas para la estequiometría de la HA, aún cuando la fase crecida era HA [Cotell (1993a), Jelínek et al. (1995) y Wang et al. (1997)].

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el recubrimiento obtenido a 50 Pa no es el que presenta la mejor adhesión. La muestra obtenida a

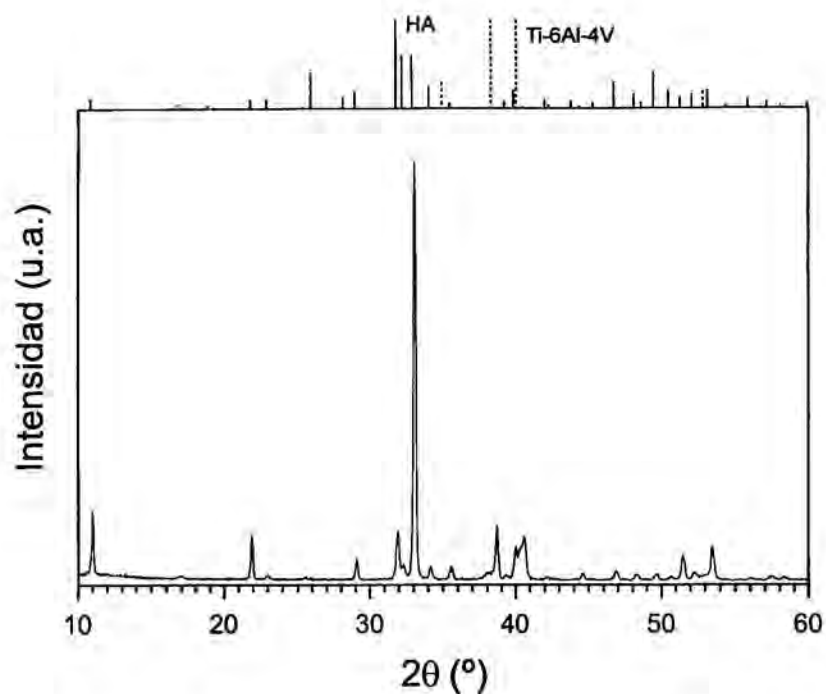
30 Pa es la que tiene una mejor adhesión. Este recubrimiento presenta también unas buenas calidades estructurales, aunque no tanto como el depositado a 50 Pa. Por lo tanto, habrá que buscar un compromiso en la elección de la presión de depósito según se requiera una mejor calidad cristalina o una mejor adhesión del recubrimiento.

### 5.3 Marcado de la atmósfera con agua deuterada

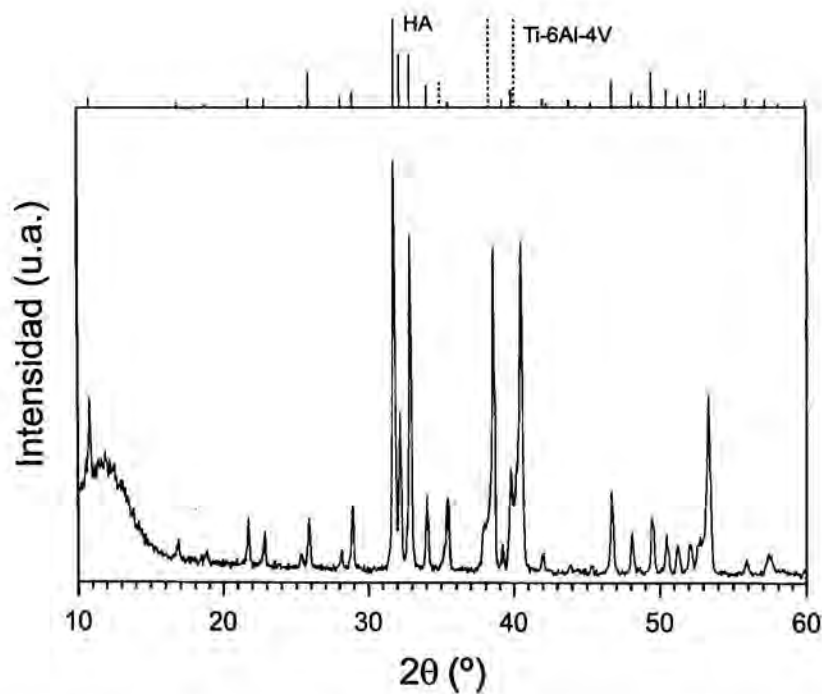
Existen dos posibles fuentes de grupos OH a partir de las cuales éstos pueden incorporarse al recubrimiento. Por una parte está la atmósfera y por la otra está el blanco que contendrá agua absorbida y grupos OH propios de la HA. De cara a determinar el peso de ambas contribuciones en el depósito final, se han realizado diversos experimentos. Primero se han realizado dos depósitos, uno con cada longitud de onda del láser de excímero, en una atmósfera en la que el gas que se inyecta es agua deuterada ( $D_2O$ ). De esta manera se puede diferenciar entre el agua de la atmósfera que se inyecta y la que proviene del blanco. El recubrimiento depositado con el láser de ArF se ha obtenido en las mismas condiciones de depósito en las que se conseguía el máximo nivel de hidroxilación. En cambio, el recubrimiento obtenido con el KrF, se ha depositado a una presión de 45 Pa y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm, buscando de esta manera obtener un depósito que sólo contenga HA como fase cristalina.

El análisis por XRD muestra que ambos recubrimientos están formados únicamente por HA (figuras 5.13 y 5.14). El depósito obtenido con el láser de ArF, presenta características similares a las del recubrimiento obtenido en una atmósfera de  $H_2O$ , aunque con una orientación preferencial [h00] un poco más acentuada. A través de la disminución de la presión de 50 a 45 Pa y al aumento de la distancia entre blanco y sustrato a 4 cm se ha conseguido que el recubrimiento depositado con el láser de KrF sólo contenga HA. Sin embargo, no presenta ninguna orientación preferencial.

En los espectros FT-IR de los recubrimientos depositados en la atmósfera de agua deuterada (figura 5.15), se observa claramente la presencia de los picos de elongación  $\nu_s$  a  $2634\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo OD. No obstante, también aparece el pico a  $3571\text{ cm}^{-1}$  característico del grupo OH. Por lo tanto, el gas



**Figura 5.13:** Difractograma XRD de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de ArF bajo una presión de 50 Pa de  $D_2O$ .



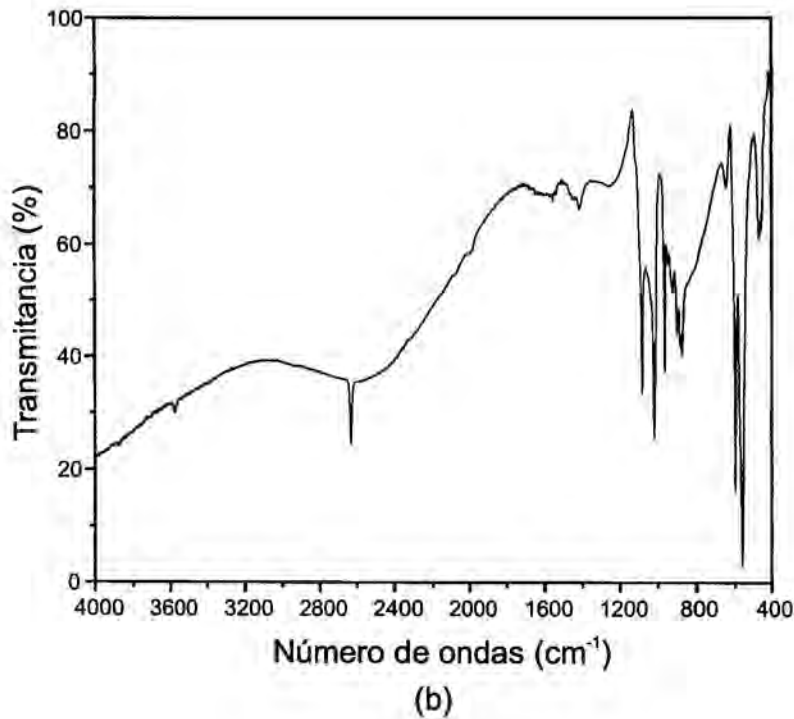
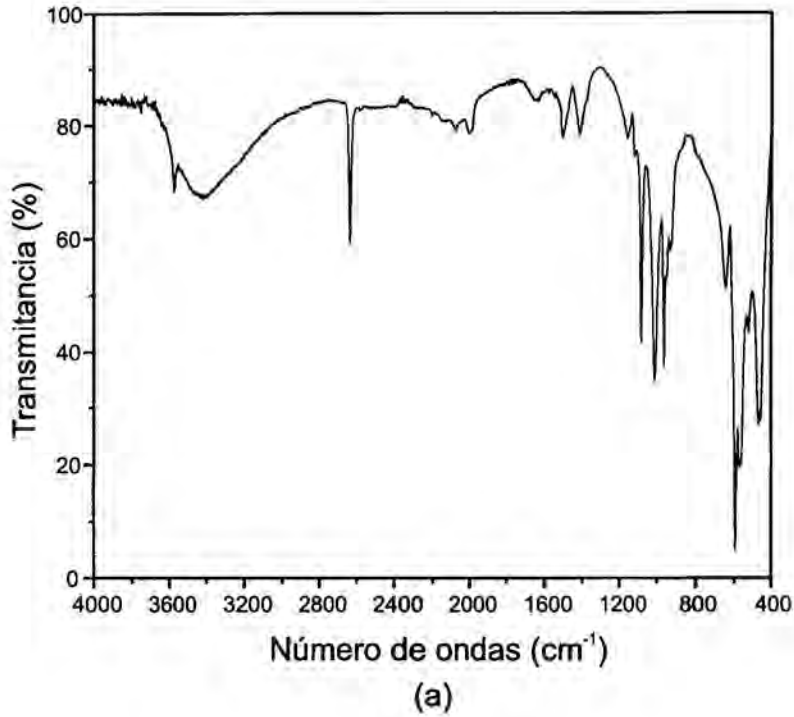
**Figura 5.14:** Difractograma XRD de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de  $D_2O$  y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.

introducido es una de las fuentes de grupos OD que se incorporan al depósito. Pero la presencia también de grupos OH evidencia que no todos los grupos hidroxilo que se incorporan proceden del gas que se inyecta. Hay que tener en cuenta que la HA es un material muy higroscópico y que, por consiguiente, puede haber moléculas de  $H_2O$  en la atmósfera procedentes de la desorción del agua absorbida en el depósito que se acumula en las paredes de la cámara de vacío, o del agua absorbida en el blanco. Así pues, tanto los grupos OH emitidos directamente por la ablación del blanco, como el  $H_2O$  de la atmósfera procedente de fenómenos de desorción, pueden ser la fuente de los grupos OH incorporados en estos recubrimientos.

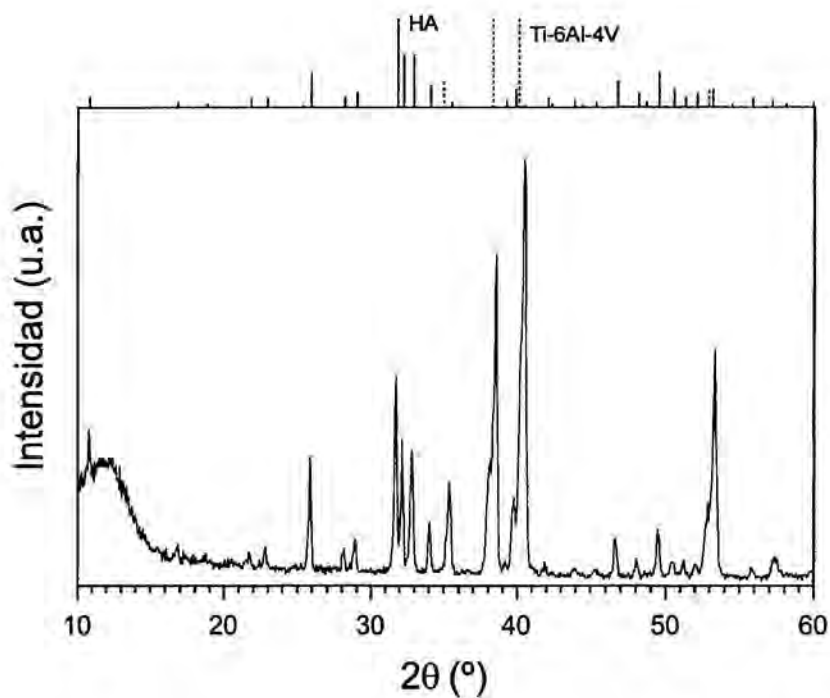
Otros recubrimientos han sido obtenidos con el láser de KrF, en las mismas condiciones que el depósito anterior: presión de 45 Pa y distancia entre blanco y sustrato de 4 cm; pero utilizando un blanco sinterizado de  $\beta$ -TCP. En este caso, no existe contribución de grupos OH procedentes del blanco, pues el  $\beta$ -TCP no contiene estos grupos. De esta forma se elimina el blanco como fuente de grupos OH. Los espectros de XRD de estos recubrimientos (figura 5.16 y 5.17) muestran que los recubrimientos son de HA pura. Así pues, puede concluirse que no es necesario que el blanco incorpore grupos hidroxilo, ni que sea de HA, para que el recubrimiento obtenido sea de HA. En cambio, los espectros FT-IR muestran la presencia de grupos OH cuando la atmósfera utilizada es de  $H_2O$  pura (figura 5.18), y de grupos OH y OD cuando se inyecta  $D_2O$  (figura 5.19). De esta forma se pone de manifiesto que en la atmósfera residual hay una gran contribución de  $H_2O$  producto de la desorción de las paredes, aunque este hecho no supone ningún problema en el caso de querer depositar HA.

Según lo dicho, la mayor parte de grupos hidroxilo que se incorporan a la estructura del recubrimiento proceden de la atmósfera. Ahora bien, esto no quiere decir que todos estos grupos se incorporen por la reacción del agua de la atmósfera con el recubrimiento que está creciendo sobre el sustrato, pues otros mecanismos también son posibles. Tal y como se ha observado en el estudio de las plumas [Serra y Morenza (1999)], los grupos OH se pueden incorporar por reacción con las especies emitidas en el frente de expansión. Otro mecanismo posible es que los

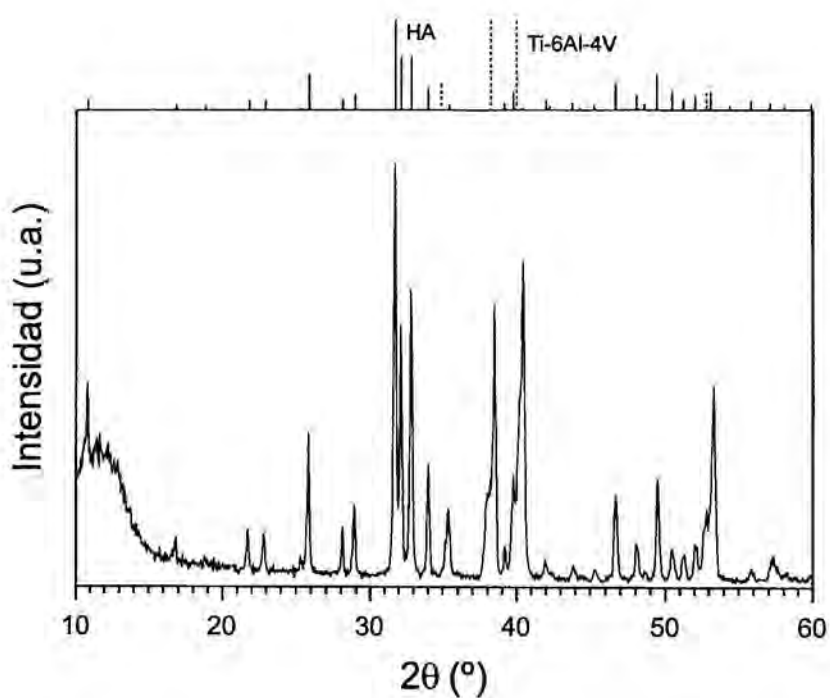




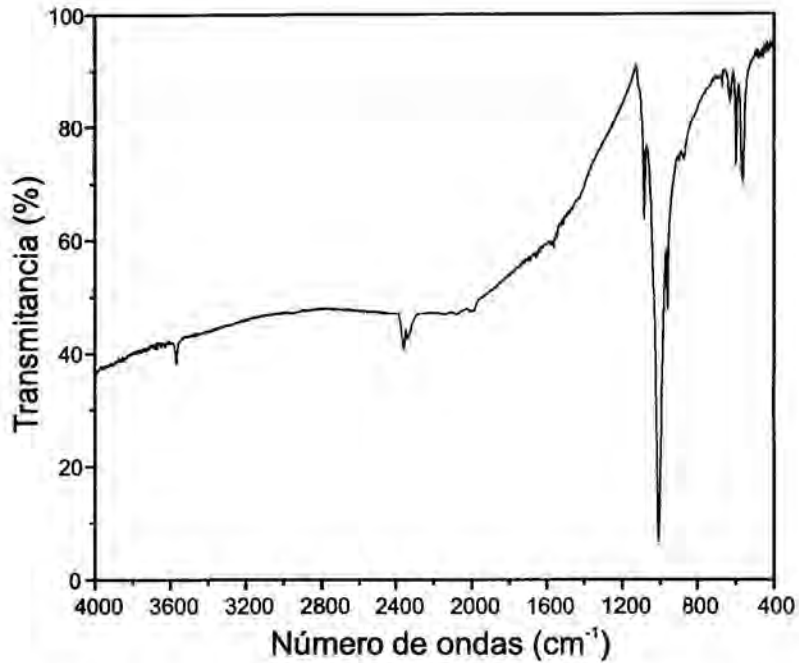
**Figura 5.15:** (a) Espectro FT-IR de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de ArF bajo una presión de 50 Pa de  $D_2O$ . (b) Espectro FT-IR de un recubrimiento obtenido con el láser de KrF bajo una presión de 45 Pa de  $D_2O$  y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.



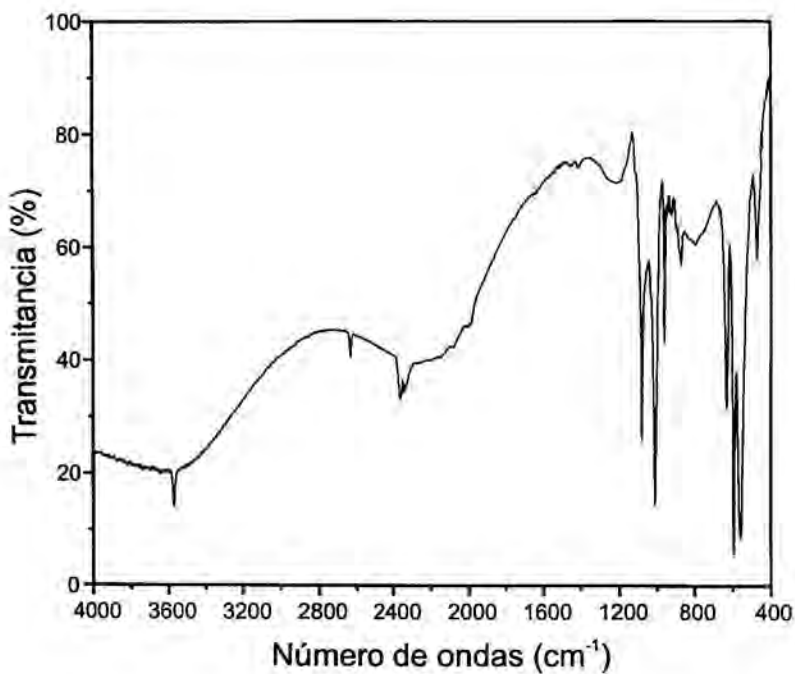
**Figura 5.16:** Difractograma XRD de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de  $H_2O$ , utilizando un blanco de  $\beta$ -TCP y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.



**Figura 5.17:** Difractograma XRD de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de  $D_2O$ , utilizando un blanco de  $\beta$ -TCP y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.



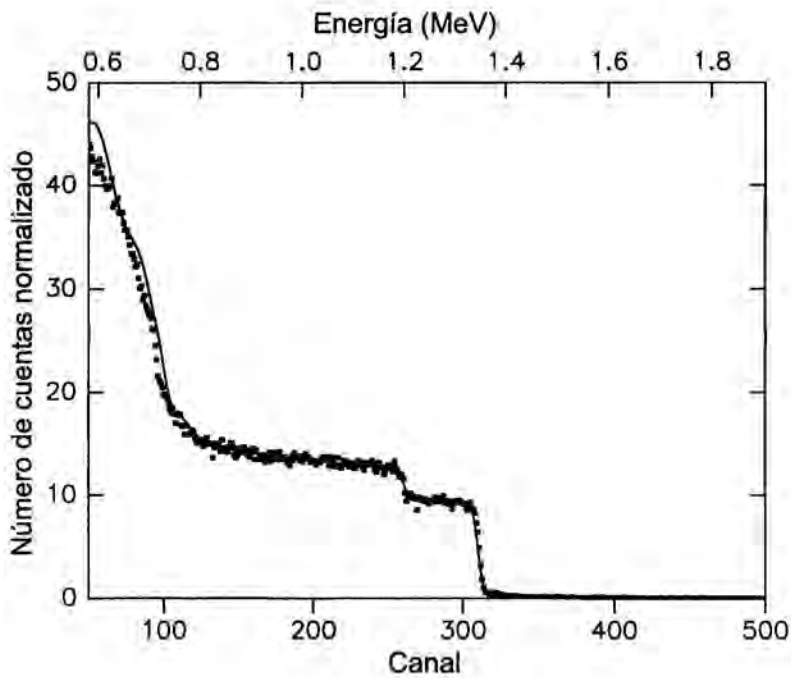
**Figura 5.18:** Espectro FT-IR de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de H<sub>2</sub>O, utilizando un blanco de β-TCP y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.



**Figura 5.19:** Espectro FT-IR de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de D<sub>2</sub>O, utilizando un blanco de β-TCP y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm.

grupos OH de la atmósfera se incorporen al blanco durante el proceso de ablación, y sean luego emitidos desde el blanco formando parte de las especies que componen la pluma, tal y como ocurre con el oxígeno de la atmósfera en el caso de PLD de  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$  [Gomez-San Roman et al. (1996)].

La composición elemental medida por RBS (figura 5.20) de la muestra obtenida con el láser de KrF en estas nuevas condiciones de presión (45 Pa) y distancia blanco substrato (4 cm), confirma la buena estequiometría también de los recubrimientos así depositados.



**Figura 5.20:** Espectro RBS de un recubrimiento obtenido con el láser de excímero de KrF bajo una presión de 45 Pa de  $H_2O$  y una distancia entre blanco y substrato de 4 cm. El trazo continuo corresponde a la simulación de una capa de estequiometría  $Ca_{10}P_6O_{26}H_2$ .

---

Capítulo 6

**INFLUENCIA DEL RITMO DE DEPÓSITO**

---



## CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL RITMO DE DEPÓSITO

La modificación de la mayoría de parámetros tecnológicos en la ablación láser conlleva implícito un cambio en el ritmo de depósito. Así pues, como se ha visto en el capítulo 3, la variación de la fluencia o la energía del láser, la compacidad del blanco e incluso el desgaste del blanco sufrido tras muchos disparos, hacen cambiar el ritmo de depósito. Igualmente, el ritmo de depósito también depende de la presión de trabajo y de la distancia entre blanco y sustrato. También hay que tener en cuenta que, al ser la ablación con láser un proceso de emisión de especies muy direccional, pueden producirse diferencias substanciales en el ritmo de depósito entre diferentes puntos de la superficie a recubrir (ver §3.1). En las zonas del sustrato situadas frente al punto del blanco donde se produce la ablación el ritmo de depósito será mayor que en zonas alejadas de él. El presente capítulo presenta los resultados de una serie de muestras, en las que el único parámetro que se ha hecho variar es el ritmo de depósito. La composición, estructura y morfología de los recubrimientos se ha determinado para diferentes ritmos de depósito manteniendo el resto de parámetros de la preparación fijos. Se discute el papel que juega el ritmo de depósito en la presencia de diferentes fosfatos de calcio en las capas, así como el origen de las distintas fases.

Para realizar la serie de depósitos se ha utilizado el haz con longitud de onda de 355 nm correspondiente al tercer armónico del láser de Nd:YAG. Se ha utilizado una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz con una energía media por pulso de 0.28 J. El haz, al ser focalizado sobre el blanco con un ángulo de incidencia de 45 °, adquiere forma de elipse con semiejes mayor y menor de 1.2 y 0.9 mm. La fluencia aplicada ha sido entonces de 7.8 J/cm<sup>2</sup>. Un mismo blanco de HA, formado por compresión uniaxial de polvo de HA con una densidad de 1.5 g/cm<sup>3</sup>, ha sido utilizado en todos los depósitos. Los sustratos, de Ti-6Al-4V, se han colocado a una distancia de 4 cm frente al haz focalizado sobre el blanco y se han mantenido a una temperatura de 530 °C durante el proceso de depósito. Los

recubrimientos han sido obtenidos tras 18000 pulsos del láser bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O. Para disminuir el ritmo de depósito se han colocado rejillas metálicas de diferente densidad en el recorrido del haz delante de la lente. De esta manera se ha pretendido modificar el área ablacionada sin variar las condiciones de focalización y mantener así las condiciones locales de fluencia, con el fin de mantener este parámetro fuera de las variables del experimento. Aunque el tamaño del área ablacionada puede afectar los mecanismos de ablación, se ha procurado a través de este método minimizar los efectos derivados de los procesos de ablación que pudiesen afectar al depósito. De este modo, la disminución del ritmo de depósito es consecuencia únicamente de la disminución del área ablacionada.

### 6.1 Determinación del ritmo de depósito

Después de ser depositadas, las muestras obtenidas se han pesado en una microbalanza, y una vez caracterizadas se han disuelto en agua ligeramente acidificada con ácido clorhídrico para obtener el peso del sustrato. Calculando la diferencia entre una y otra medida se ha determinado la masa de cada recubrimiento. Dividiendo el valor de la masa por el área de cada muestra y el número de disparos realizados se obtiene de manera directa el ritmo de depósito. De esta manera se ha podido determinar el ritmo de depósito como magnitud intensiva en nanogramos por centímetro cuadrado y pulso. Normalmente el ritmo de depósito se expresa como magnitud extensiva en unidades de longitud por unidad de tiempo. Debido a la elevada rugosidad de los recubrimientos con valores de  $R_a$  de hasta 700 nm, ha sido imposible determinar el grosor de los recubrimientos. Además, tampoco puede presuponerse que la densidad de los recubrimientos sea igual para todos los ritmos de depósito, con lo que los valores obtenidos no hubiesen sido tan comparables en cuanto a cantidad de material depositado como lo son al medir masas. En la tabla 6.1 se pueden encontrar las muestras obtenidas con los ritmos de depósito encontrados. A título indicativo se da un valor del grosor de cada capa y del ritmo de depósito en nm/pulso que han sido calculados suponiendo que la densidad de los recubrimientos es de  $3.15 \text{ g/cm}^3$ , valor del cristal de HA.

Muestra	masa (mg)	ritmo de depósito (ng·cm <sup>-2</sup> /pulso)	grosor (nm)	ritmo de depósito (nm/pulso)
YAG16	0.095	1.3	77	0.004
YAG15	1.017	14	820	0.046
YAG14	1.301	18	1049	0.058
YAG12	1.726	24	1392	0.077
YAG11	2.580	36	2080	0.116

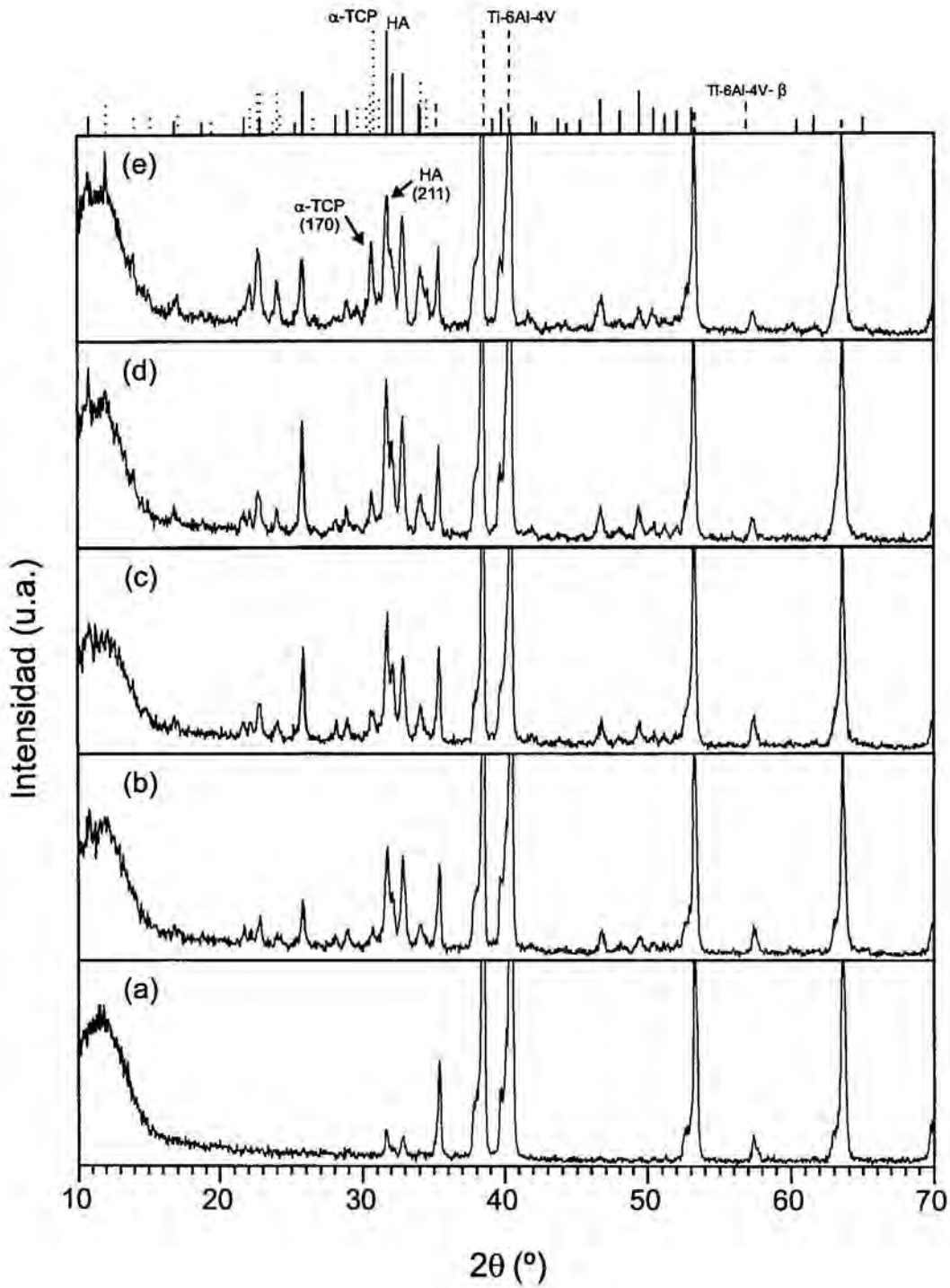
**Tabla 6.1:** Valores medidos de la masa depositada y el ritmo de depósito en cada muestra. Los valores de grosor y ritmo de depósito en nm por pulso están calculados suponiendo una densidad de 3.15 g/cm<sup>3</sup> para los recubrimientos.

## 6.2 Caracterización estructural de los recubrimientos

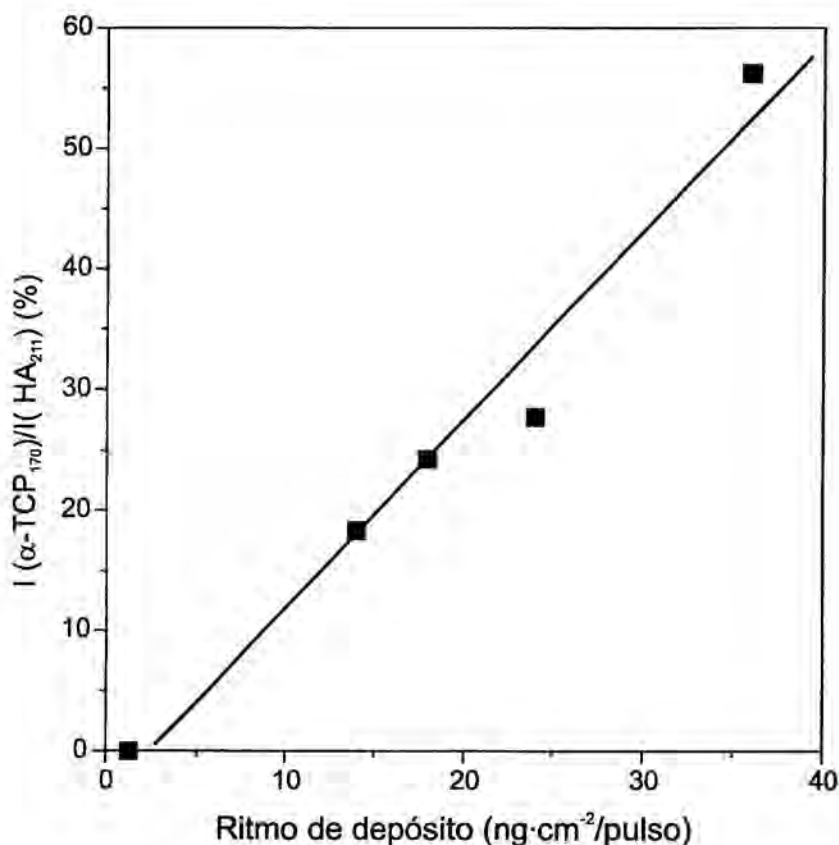
### 6.2.1 Identificación de fases (XRD)

En la figura 6.1 se han representado los difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos a diferentes ritmos de depósito. En ellos pueden identificarse picos de difracción que corresponden a la HA y al  $\alpha$ -TCP además de los picos propios del sustrato. Las intensidades de los picos no parecen indicar que haya ninguna orientación preferencial para ninguna de las dos fases. A partir del difractograma del depósito realizado a un ritmo de depósito más bajo no puede asegurarse que éste contenga  $\alpha$ -TCP pues no se observa la presencia de ningún pico correspondiente a esta fase, aunque debido al bajo nivel de señal ruido causado por la poca cantidad de muestra, algún pico podría quedar enmascarado bajo el fondo, con lo que no puede tampoco descartarse que contenga una pequeña cantidad de esta fase.

Para comparar la cantidad relativa de una y otra fase se ha comparado la intensidad de los picos más importantes en los espectros de polvo de ambas fases: la reflexión (170) del  $\alpha$ -TCP y la (211) de la HA que se encuentran a 30.75 y 31.78 ° respectivamente en los difractogramas. La representación de estos valores en función del ritmo de depósito se presenta en la figura 6.2. En ella puede observarse como utilizando un ritmo de depósito menor se obtiene un menor contenido parcial de  $\alpha$ -TCP en el recubrimiento, pudiendo eliminar, aunque no puede asegurarse que sea de forma total, sí casi por completo su presencia.



**Figura 6.1:** Difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de  $H_2O$  a una temperatura de sustrato de  $530^\circ C$  a diferentes ritmos de depósito. (a) 1.3, (b) 14, (c) 18, (d) 24 y (e)  $36\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{pulso}$ .

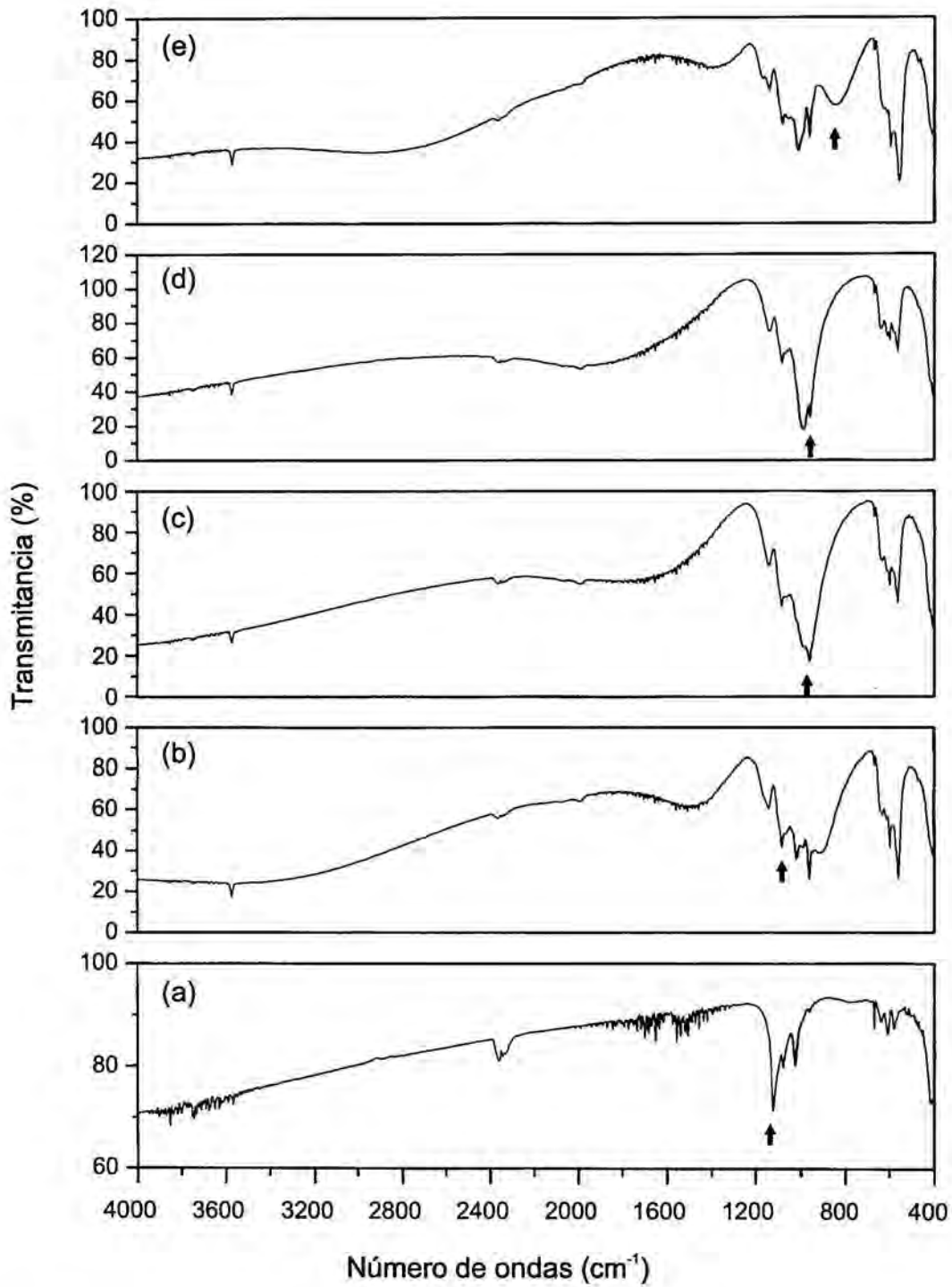


**Figura 6.2:** Relación entre las intensidades de las reflexiones (170) del  $\alpha$ -TCP y (211) de la HA en los difractogramas XRD de los recubrimientos en función del ritmo de depósito.

### 6.2.2 Grupos y nivel de hidroxilación (FT-IR)

En los espectros de infrarrojo de los recubrimientos (figura 6.3) sólo se observan bandas atribuibles a grupos fosfato e hidroxilo. La ausencia de absorciones debidas a grupos carbonato indica que los recubrimientos no están contaminados con este tipo de iones. La poca cantidad de material en el recubrimiento obtenido a menor ritmo de depósito sólo permite la detección clara de las bandas de fosfato mientras que los picos del grupo hidroxilo quedan enmascarados por bandas de ruido generado por el agua absorbida. El aumento del número de picos en las bandas de fosfato a medida que el ritmo de depósito aumenta es indicativo de la mayor presencia de  $\alpha$ -TCP cuyos picos se muestran más claramente al aumentar su contenido.

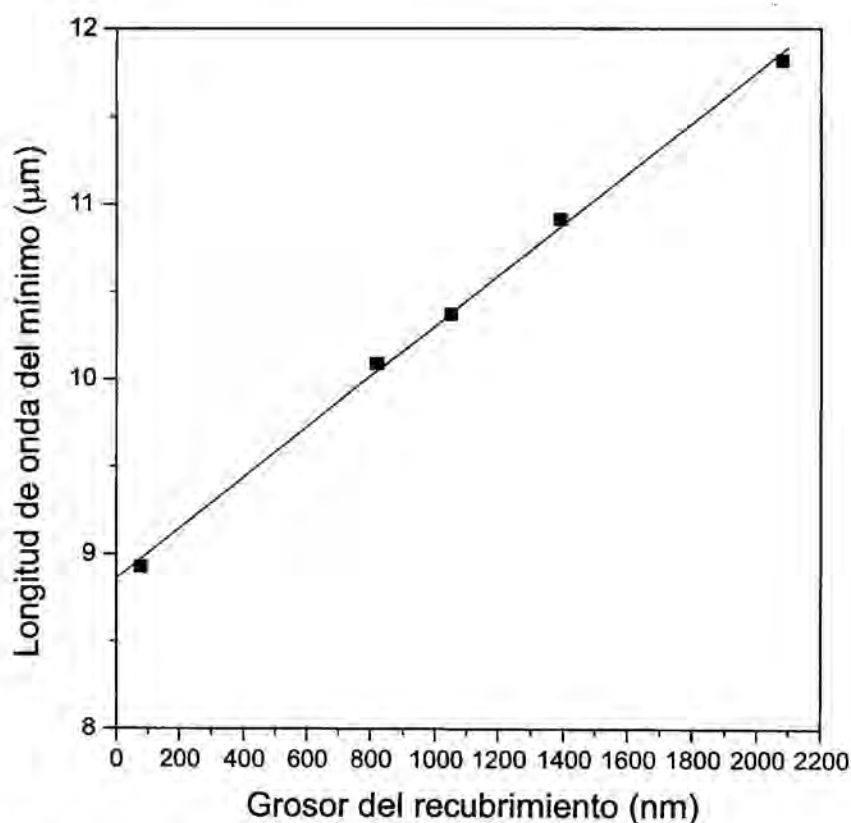




**Figura 6.3:** Espectros FT-IR de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O a una temperatura de sustrato de 530 °C a diferentes ritmos de depósito. (a) 1.3, (b) 14, (c) 18, (d) 24 y (e) 36 ng·cm<sup>-2</sup>/pulso.

Los espectros de transmitancia presentan varios mínimos (marcados con una flecha en la figura 6.3), que no pueden identificarse con los grupos que supuestamente incorporan los recubrimientos (fosfato, hidroxilo o carbonato). En cambio, se ha detectado que su posición, dada en unidades de longitud de onda, se relaciona casi linealmente con el grosor calculado de los recubrimientos (figura 6.4). La coincidencia del mínimo con la banda correspondiente a la vibración de elongación  $\nu_3$  del grupo  $\text{PO}_4$  ha hecho imprecisa la determinación de su posición para los recubrimientos más delgados, pero aún así puede observarse la tendencia clara hacia los números de ondas más grandes, es decir, longitudes de onda más pequeñas.

A través del área deconvolucionada en los espectros de absorción del pico de elongación a  $3571\text{ cm}^{-1}$  del grupo OH y de los picos de torsión  $\nu_4$  de la banda situada alrededor de  $590\text{ cm}^{-1}$  del grupo  $\text{PO}_4$  se ha evaluado la incorporación de grupos OH en la estructura cristalina de los recubrimientos. En la figura 6.5 se ha



**Figura 6.4:** Longitud de onda del mínimo relativo no identificado en el espectro FT-IR en función del grosor del recubrimiento.

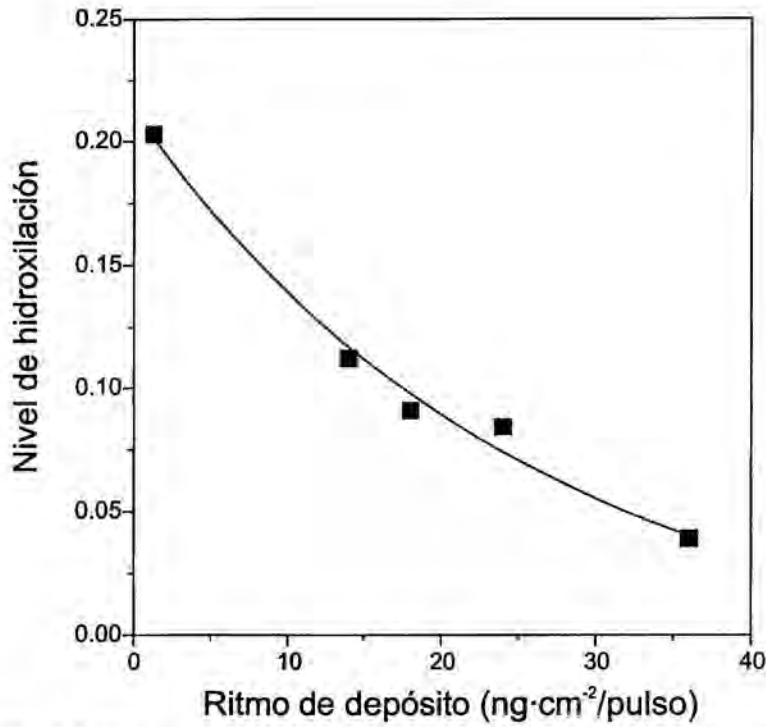
representado el nivel de hidroxilación calculado como la relación entre las dos áreas en función del ritmo de depósito. Es preciso comentar que por los motivos de baja señal anteriormente señalados, el valor obtenido para el recubrimiento depositado a 0.095 (ng·cm<sup>-2</sup>/pulso) puede tener un error mucho mayor que los valores obtenidos para el resto de recubrimientos. Aún teniendo esto en cuenta, las tendencias son claras y parecen seguir la lógica al observarse como a mayor ritmo de depósito se tiene una menor incorporación de grupos OH a la red cristalina. El resultado corresponde con las fases cristalinas encontradas, pues a mayores ritmos de depósito es cuando se incorpora menos grupos OH y se forma el  $\alpha$ -TCP, la fase que no contiene este grupo molecular.

### 6.2.3 Composición (XPS)

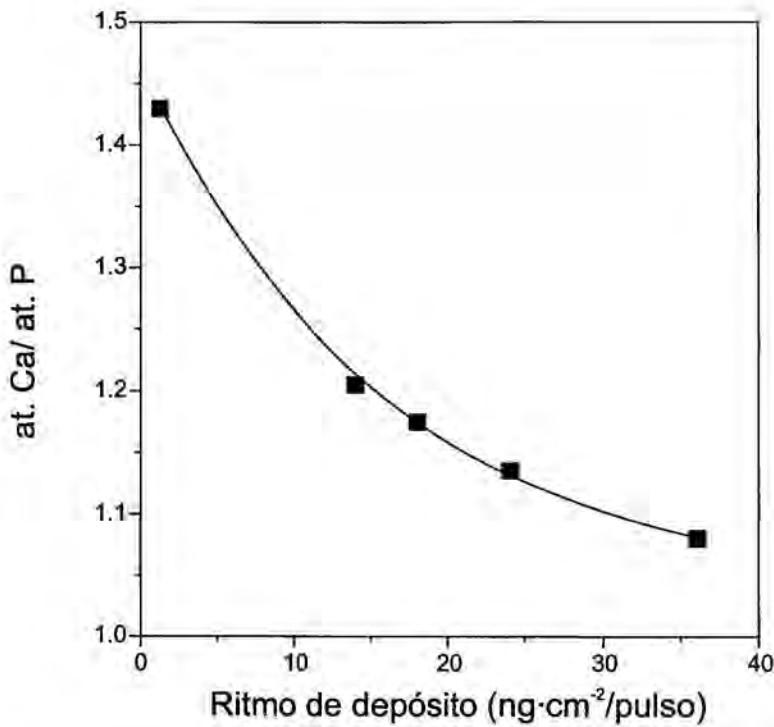
Se ha analizado la estequiometría de la superficie de los recubrimientos a través de la técnica de XPS sin realizar ningún tipo de ataque por bombardeo con iones Ar<sup>+</sup>. De esta manera se ha tenido la ventaja de no modificar la superficie pero con el inconveniente de que tampoco se ha eliminado la capa de contaminación superficial, con lo que las relaciones estequiométricas medidas no corresponderán con los valores volúmicos. Por esto los valores obtenidos deben tomarse como semicuantitativos. En la figura 6.6 se muestra el comportamiento de la relación Ca/P con el ritmo de depósito. Aunque todos los puntos encontrados presentan una relación Ca/P menor a la del  $\alpha$ -TCP (1.5) o HA (1.67), ya se ha dicho que los valores no pueden tomarse como cuantitativos y hay que centrarse en las tendencias. La relación Ca/P es menor cuanto mayor es el ritmo de depósito. Esta dependencia también concuerda con las fases encontradas pues el  $\alpha$ -TCP tiene una relación estequiométrica menor a la de la HA.

### 6.2.4 Morfología (SEM)

En la figura 6.7 se presenta la morfología superficial de los recubrimientos. Todos ellos presentan una morfología bastante similar que consiste en una estructura densa de fondo con granos de textura vidriosa de diferentes medidas en la que también se encuentran partículas de tamaño micrométrico de aspecto fundido que son gotas incorporadas a la estructura. Sobre esta estructura pueden



**Figura 6.5:** Nivel de hidroxilación, calculado como la relación entre las áreas bajo los picos de absorción de las vibraciones OH( $\nu_1$ ) y PO<sub>4</sub>( $\nu_1$ ) en función del ritmo de depósito.



**Figura 6.6:** Relación atómica superficial entre Ca y P en función del ritmo de depósito.

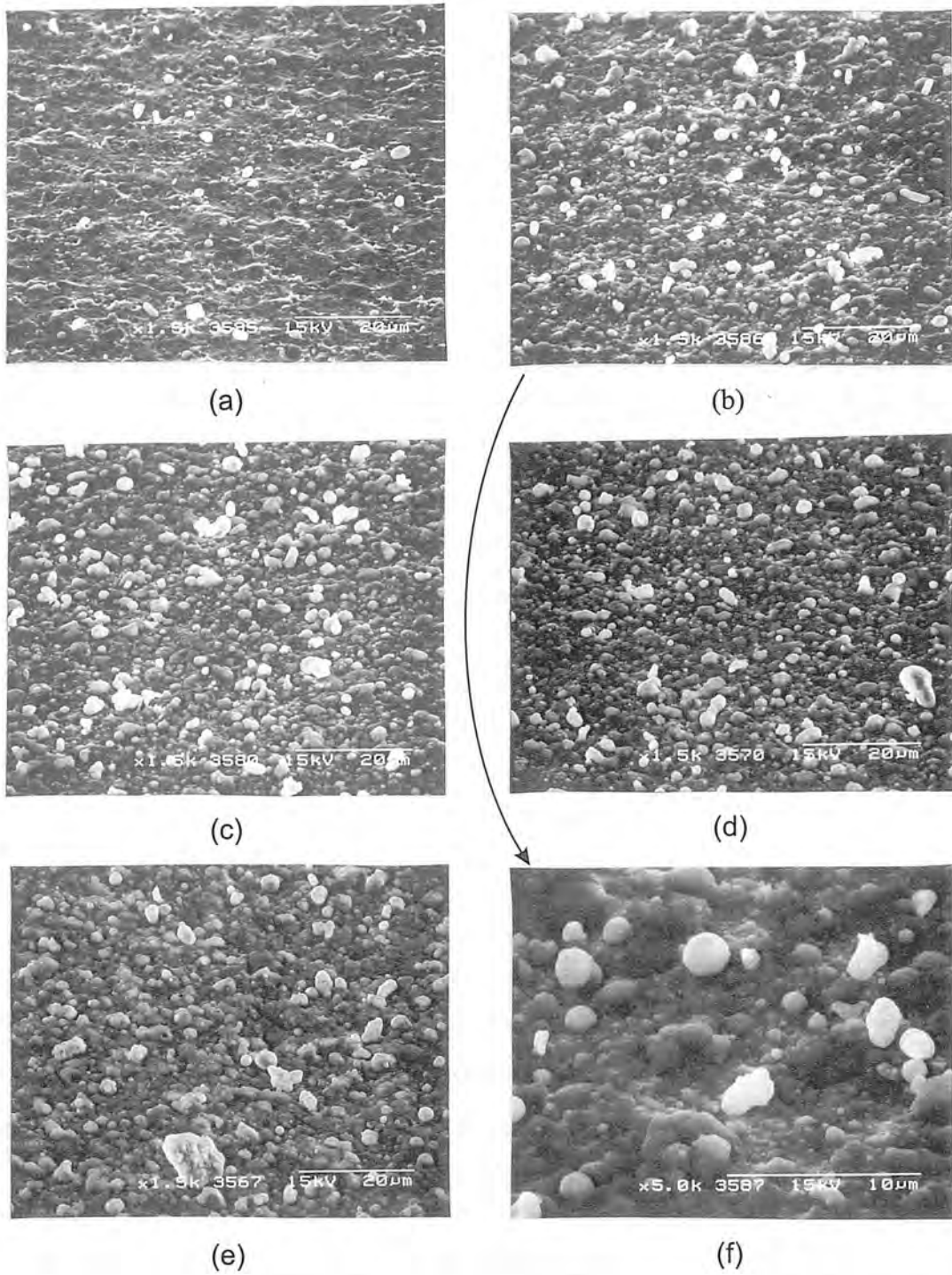
también encontrarse gotas aisladas que no han mojado y se han quedado sobre la superficie. Muchas de estas gotas no tienen forma redonda como es más típico. Algunos fenómenos de coalescencia entre gotas dan lugar a formas irregulares. El recubrimiento obtenido a menor ritmo de depósito presenta la superficie más lisa. Para ritmos de depósito superiores la morfología se hace más rugosa y también parece que aumenta la presencia de gotas en la superficie. Esto último es consecuencia del método utilizado para variar el ritmo de depósito, pues al aumentar el área ablacionada se aumentará el número de gotas que se producen.

Tal y como se observó en §4.2.1, la morfología de los recubrimientos es muy diferente a la encontrada en los recubrimientos obtenidos con láser de excímero. El aspecto vidrioso de los granos y el mayor número de gotas sobre la superficie hace que se parezcan más a los recubrimientos obtenidos con un láser de rubí [Baeri et al. (1992), Torrisi (1993) y (1994)].

### 6.3 Discusión

El ritmo de depósito es un parámetro determinante a la hora de crecer un recubrimiento cristalino. En principio un ritmo de depósito lento implicará un crecimiento lento, lo que favorece la posibilidad de que las especies que llegan se ordenen conforme a la estructura cristalina más estable en las condiciones en que se realiza el depósito. Así se obtienen recubrimientos con buena calidad cristalina y muy densos. En cambio, cuando el ritmo de depósito es elevado, la gran cantidad de material que llega no es capaz de ordenarse correctamente dando lugar a estructuras de poca calidad cristalina y baja densidad. Cuando además, el crecimiento se produce en una atmósfera reactiva, es necesario que el ritmo de depósito y por lo tanto el de crecimiento sea lo suficientemente lento como para que se produzcan todas las reacciones necesarias. Por otra parte, como en cualquier proceso que pretende ser aplicado de manera industrial, el tiempo de producción debe ser el mínimo posible, lo cual requiere que el ritmo de depósito sea lo más elevado posible. Como siempre, se ha de establecer un punto de equilibrio entre los dos extremos para encontrar el punto óptimo.





**Figura 6.7:** Imágenes SEM de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de  $H_2O$  a una temperatura de sustrato de 530 °C a diferentes ritmos de depósito. (a) 1.3, (b) 14, (c) 18, (d) 24 y (e) 36  $ng \cdot cm^{-2}/pulso$ . (f) Vista a mayor aumento del recubrimiento de (b).

### **6.3.1 Análisis de los resultados**

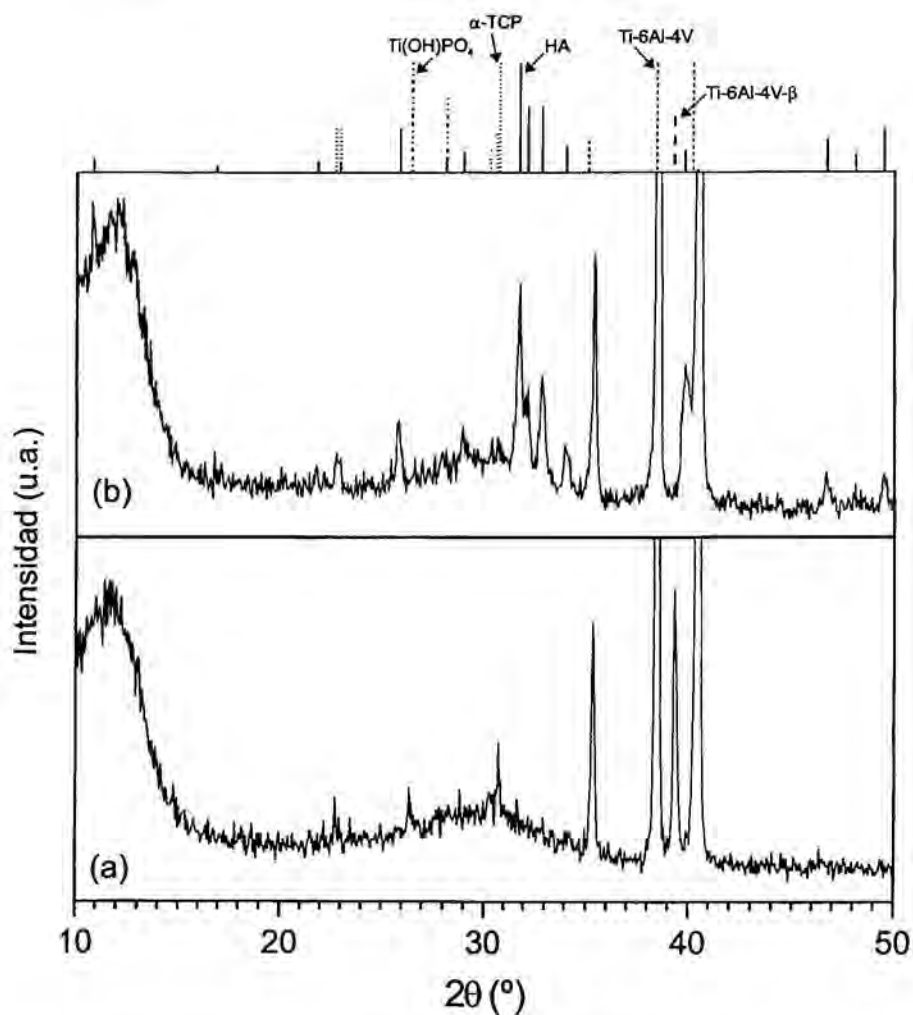
Al variar únicamente el área ablacionada a través de rejillas metálicas, se ha buscado no modificar las condiciones de ablación de manera que los efectos observados en los recubrimientos no sean provocados por procesos relacionados con la ablación. Por lo tanto, podemos descartar esta posibilidad y asegurar que las diferencias observadas son debidas a procesos que ocurren durante el recorrido en la atmósfera o en el sustrato. El ritmo de depósito lento favorece que el material depositado reaccione con la atmósfera de agua y se incorporen grupos OH que favorecen la formación de HA. Cuando el ritmo de depósito es elevado no se producen suficientes reacciones como para hidroxilar adecuadamente todo el material que llega y por lo tanto se favorece la presencia de fases no hidroxiladas. Así a ritmos de depósito elevados se favorece la formación de  $\alpha$ -TCP, la fase no hidroxilada. Al tener el  $\alpha$ -TCP una relación Ca/P menor que la de la HA, los ritmos de depósito mayores conllevan depósitos con una menor relación Ca/P.

Existen dos posibilidades, o bien que el  $\alpha$ -TCP se forme durante el crecimiento, o bien que sea uno de los productos que llega directamente al sustrato producto de la ablación. Ya que el  $\alpha$ -TCP es la fase de los fosfatos de calcio estable a mayor temperatura antes de la de fusión e incluso puede llegar a coexistir con fase líquida [Riboud (1973)], la presencia de numerosas gotas en los recubrimientos hace pensar en la posibilidad de que sean la causa del contenido en  $\alpha$ -TCP de las capas, aunque el hecho de no detectarse esta fase en el recubrimiento obtenido a menor ritmo de depósito, aun presentando gotas en su superficie, parece contradecir esta posibilidad.

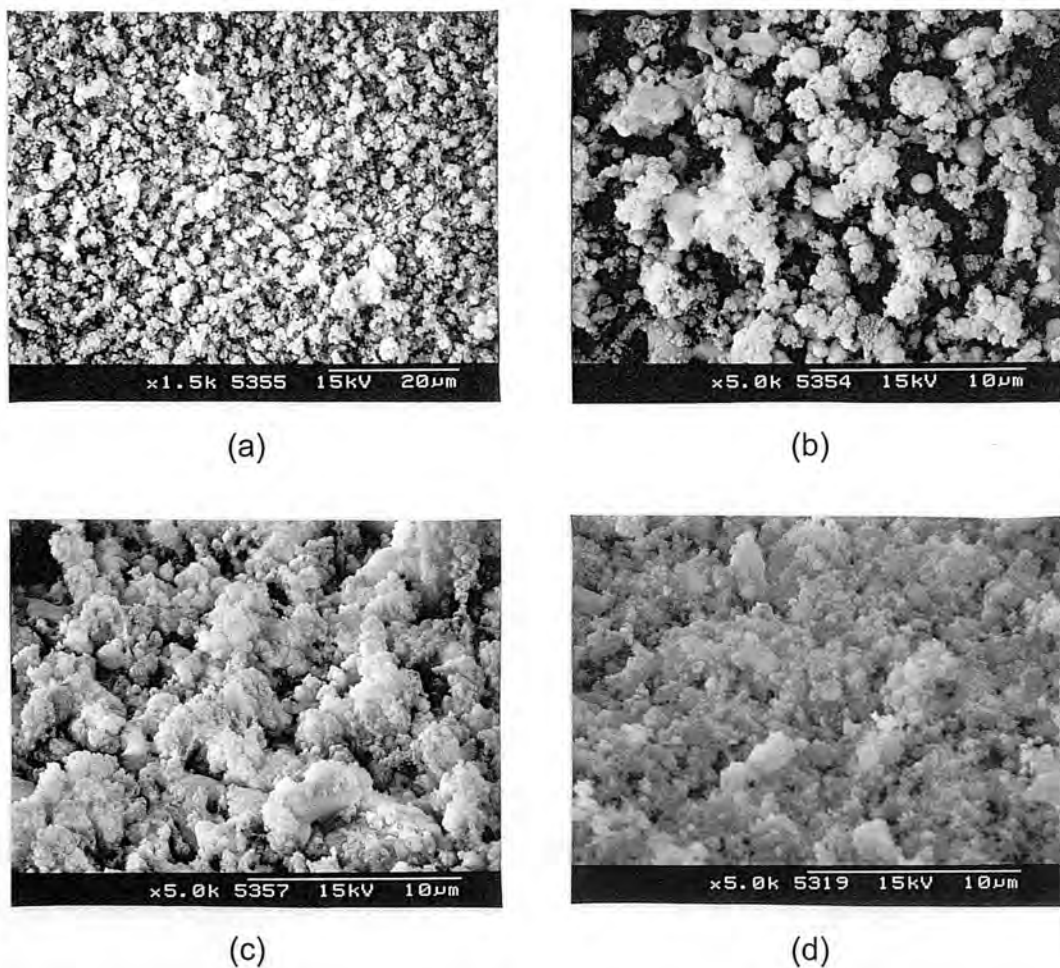
### **6.3.2 Depósito a temperatura ambiente**

Con el propósito de estudiar la posibilidad de que las gotas fuesen portadoras de  $\alpha$ -TCP se ha realizado un depósito en las mismas condiciones que YAG11 (ver Tabla 6.1) pero dejando el sustrato a temperatura ambiente. El diagrama de difracción de la muestra está representado en la figura 6.8a. En él se detecta la presencia, por encima del máximo de difusión indicativo de la presencia

de material amorfo, de algunos picos correspondientes a fases cristalinas. Los picos situados a ángulos  $2\theta$  de 22.72, 30.75 y 34.18° corresponden a las reflexiones (202), (170) y (043) respectivamente del  $\alpha$ -TCP, mientras que el pico situado alrededor de 26.46° podría identificarse con la reflexión más importante del difractograma de polvo del hidroxifosfato de titanio ( $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ ). Las imágenes de SEM (figura 6.9) muestran que el recubrimiento es muy poroso y está formado por agregados de pequeños granos. Entre los poros puede observarse la presencia de gotas micrométricas y de material fundido que también proviene de gotas que han llegado fundidas al sustrato y se han extendido mojando la superficie al llegar.



**Figura 6.8:** (a) Diagrama XRD de un recubrimiento obtenido con una fluencia  $7.8 \text{ J/cm}^2$  a temperatura ambiente y 45 Pa de  $\text{H}_2\text{O}$ . (b) Diagrama XRD del mismo recubrimiento después de un tratamiento térmico de media hora a  $530^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{H}_2\text{O}$  a 45 Pa.



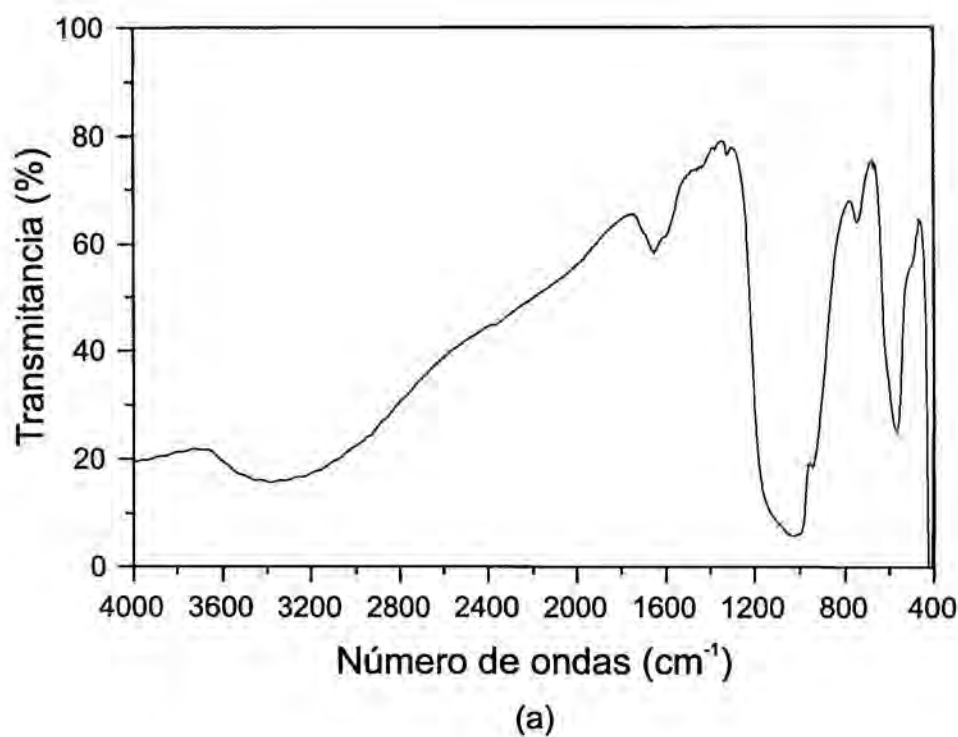
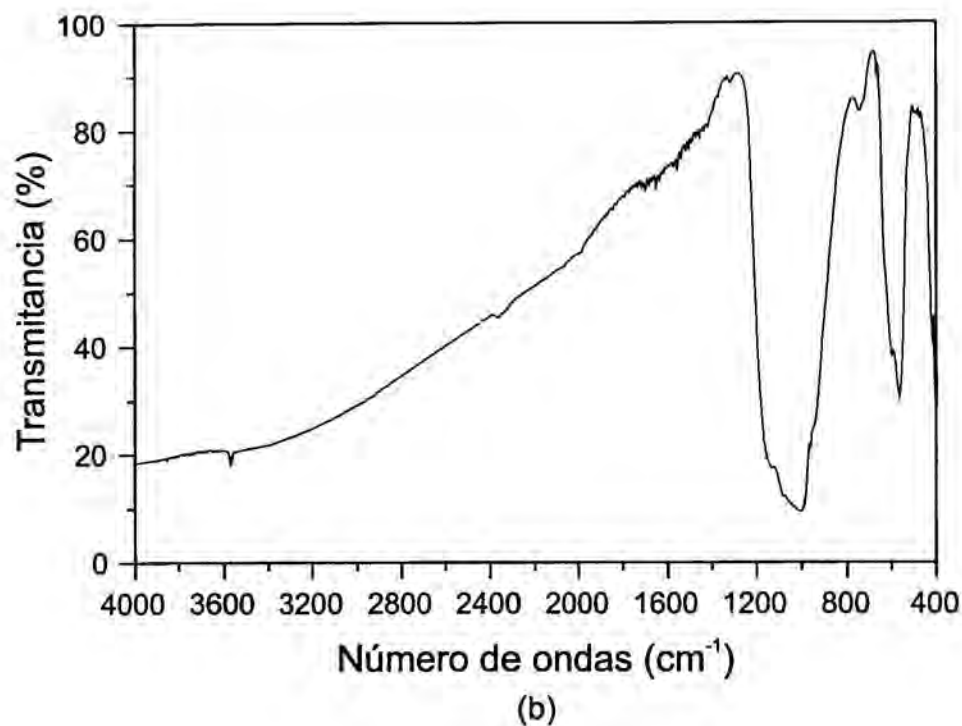
**Figura 6.9:** Imágenes SEM de un recubrimiento obtenido con una fluencia  $7.8 \text{ J/cm}^2$  a temperatura ambiente y 45 Pa de agua. (a), (b) Vista plana del recubrimiento recién depositado. (c) Vista a  $45^\circ$  del mismo recubrimiento. (d) Vista a  $45^\circ$  del recubrimiento después de un tratamiento térmico a  $530^\circ\text{C}$  en una atmósfera de agua a 45 Pa.

La presencia de  $\alpha$ -TCP en este recubrimiento tiene que atribuirse a las gotas, pues difícilmente se formará dicha fase a temperatura ambiente a partir de las especies atómicas y moleculares. La emisión de este tipo de especies se ve favorecida frente a la de gotas al utilizar un láser de excímero. Dado que los recubrimientos depositados a temperatura ambiente con láseres de excímero [Cotell (1993), Sardin et al (1993), Mayor et al. (1998)] resultan amorfos es lógico pensar que no se puedan crecer fases cristalinas a partir de dichas especies. En cambio, su presencia en las gotas, que llegan muy calientes al sustrato e incluso fundidas, es mucho más probable puesto que el  $\alpha$ -TCP es la fase de los fosfatos de calcio estable a mayor temperatura antes de la fusión e incluso puede llegar a coexistir con fase líquida [Riboud (1973)]. Así, si al llegar al sustrato se produce un enfriamiento rápido, el  $\alpha$ -TCP puede quedar atrapado en la gota.

Así pues, por lo menos parte del  $\alpha$ -TCP presente en los recubrimientos proviene de las gotas. Ahora bien, al depositar a un ritmo menor se disminuye el contenido de  $\alpha$ -TCP en los recubrimientos, y para disminuir el ritmo de depósito sólo se ha variado el área irradiada, con lo que la proporción entre material proyectado por gotas y por especies más pequeñas debería mantenerse constante. Por lo tanto, el contenido final de  $\alpha$ -TCP viene dado por procesos que ocurren en el sustrato durante el depósito de la capa.

El recubrimiento obtenido a temperatura ambiente fue sometido a un tratamiento térmico a 530 °C bajo una atmósfera de 45 Pa durante media hora, es decir, la condiciones de temperatura y presión en las que fueron depositados los recubrimientos cristalinos. Tras el tratamiento, el diagrama de difracción presenta cambios notables (figura 6.8b). Aparecen picos de HA en el difractograma XRD, mientras que los de  $\alpha$ -TCP disminuyen substancialmente y desaparece el de  $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ . La cantidad de material amorfo es todavía importante. Además se observa como los picos correspondientes a la fase  $\beta$  de la aleación del sustrato se corren indicando una compactación de la red b.c.c. a la vez que disminuyen en intensidad lo que señala hacia una progresiva transformación en la fase  $\alpha$  más estable a estas bajas temperaturas. En los espectros FT-IR (figura 6.10) las bandas entre 3600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y alrededor de 1650  $\text{cm}^{-1}$  que aparecen en el espectro del





**Figura 6.10:** (a) Espectro FT-IR de un recubrimiento obtenido con una fluencia  $7.8 \text{ J/cm}^2$  a temperatura ambiente y  $45 \text{ Pa}$  de agua. (b) Espectro FT-IR del mismo recubrimiento después de un tratamiento térmico a  $530 \text{ °C}$  en una atmósfera de agua a  $45 \text{ Pa}$ .

recubrimiento tomado antes del tratamiento térmico indican la presencia de agua. Estas bandas desaparecen después del tratamiento y aparece el pico a  $3571\text{ cm}^{-1}$  característico del modo de elongación de los grupos OH en la HA. La presencia mayoritaria de material amorfo en el recubrimiento hace que se mantengan las bandas de fosfato sin que se definan picos claros de absorción. La morfología del recubrimiento no cambia demasiado después del tratamiento térmico (figura 6.9) y no se consigue disminuir el aspecto de baja densidad, ni obtener el aspecto vidrioso de los recubrimientos depositados ya a  $530\text{ °C}$ .

Así pues, la temperatura es capaz de hacer cristalizar la HA incluso después del proceso de depósito y puede hacer disminuir el contenido de  $\alpha$ -TCP transformándolo seguramente en HA. La temperatura es también suficiente para que a  $45\text{ Pa}$  se incorporen a la estructura de la HA grupos OH, y para desorber el agua molecular que pueda contener el recubrimiento. En cambio,  $530\text{ °C}$  no son suficientes para densificar el recubrimiento y conferirle la estructura vidriosa.

---

Capítulo 7

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA  
DE SUBSTRATO**

---

## CAPÍTULO 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SUBSTRATO

La temperatura del sustrato durante el depósito, además de desempeñar un papel fundamental a la hora de favorecer el crecimiento del recubrimiento con estructura cristalina, tiene influencia sobre la adhesión de la capa al sustrato. En este capítulo se presenta el estudio de la influencia de la temperatura sobre las propiedades de adhesión de los recubrimientos obtenidos por ablación con una longitud de onda de 355 nm, conjuntamente con la evaluación del efecto que produce en la composición y estructura de estos recubrimientos.

Se han realizado dos series de depósitos a dos presiones de H<sub>2</sub>O diferentes: 10 y 45 Pa, haciendo variar en cada una de ellas sólo la temperatura. En esta ocasión se ha utilizado el tercer armónico del láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 355 nm, a una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz, y una energía de salida de 73 mJ por pulso. El haz circular ha sido focalizado sobre el blanco de manera que la fluencia media resultante sobre el blanco era de 3.1 J/cm<sup>2</sup>. Se han utilizado 18000 pulsos del láser sobre un blanco de HA de 1.5 g/cm<sup>3</sup> de densidad en cada depósito. Los sustratos se han colocado a 4 cm frente al blanco y se han mantenido a 20, 200, 400, 500 y 600 °C durante el depósito. Los sustratos han sido pulidos con un papel de carburo de silicio hasta tener una rugosidad R<sub>a</sub> de 30 nm, para evitar efectos de la rugosidad del sustrato en las medidas de adhesión. Los recubrimientos así obtenidos han resultado tener un grosor que oscila entre 1 y 2 μm y una rugosidad R<sub>a</sub> alrededor de 400 nm.

La conveniencia o no de una capa de óxido de titanio formada sobre el sustrato para mejorar la adhesión de la capa al sustrato es motivo de controversia. Algunos autores [Kummer et al. (1992)] consideran que favorece la adhesión. En cambio otros [Cotell et al. (1992)] achacan la pérdida de adhesión de sus recubrimientos, obtenidos por ablación con láser de excímero a altas

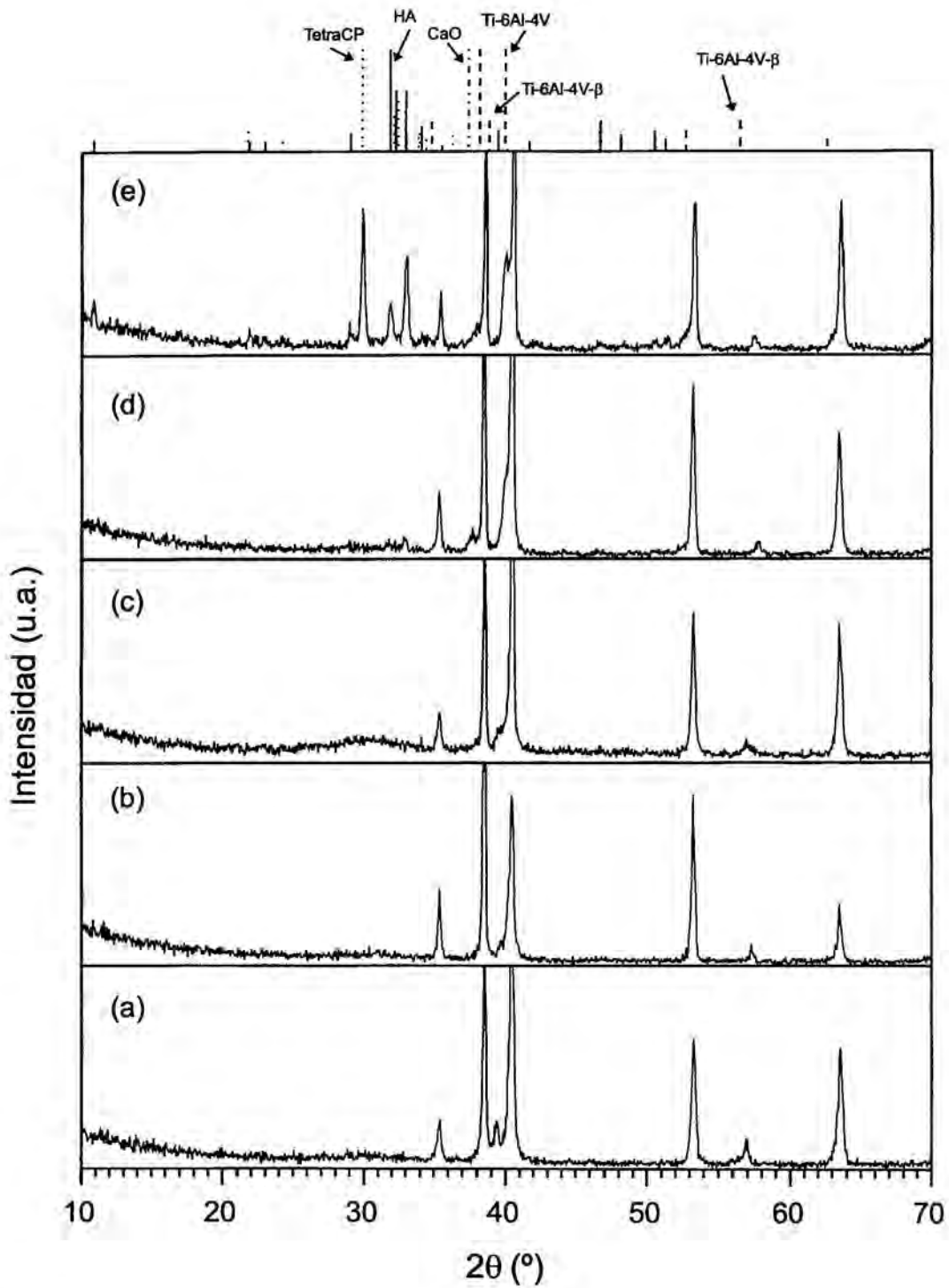
temperaturas, a la formación de dicha capa de óxido de titanio. De hecho, la aleación Ti-6Al-4V presenta una capa de óxido nativo inevitable [Boyer et al. (1994)], a no ser que se eliminara *in situ* bajo vacío justo antes de comenzar el proceso de depósito. Luego, la alta temperatura del sustrato antes de comenzar el depósito favorece su oxidación al estar bajo una atmósfera muy oxidante como es la de agua. Los resultados de la fuerza de adhesión para recubrimientos realizados por bombardeo iónico sobre sustratos pasivados y sin pasivar [Ong et al. (1992)] sugieren que es conveniente que la capa de óxido sea lo más delgada posible. Con el fin de minimizar la capa de óxido, el proceso de calentamiento del sustrato se ha efectuado siempre en alto vacío a una presión inferior a 0.1 Pa; y una vez alcanzada la temperatura deseada se introdujo el vapor de agua, intentando alcanzar el equilibrio a la presión de depósito deseada con la mayor brevedad posible. Este tiempo ha sido normalmente inferior a los 2 minutos.

## 7.1 Caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos a 10 Pa

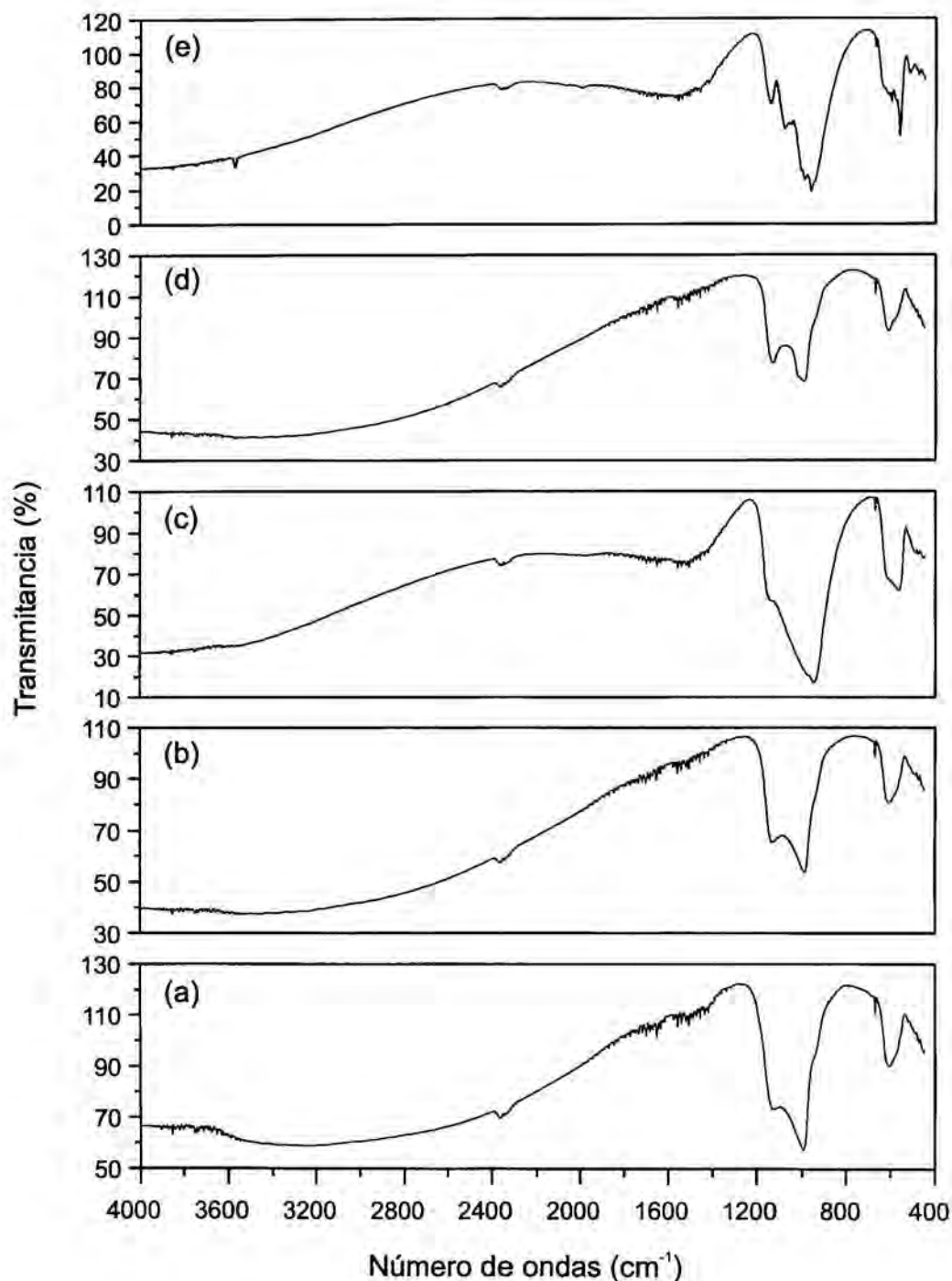
### 7.1.1 Identificación de fases (XRD, FT-IR, Raman)

Los diagramas XRD de los recubrimientos, representados en la figura 7.1, muestran que los depósitos efectuados a una temperatura de sustrato inferior o igual a 400 °C son amorfos. Cuando la temperatura de sustrato alcanza los 500 °C ya se observan picos de difracción distintos a los del sustrato. En el difractograma (figura 7.1d) aparece un pico a  $2\theta = 37.5^\circ$  que podría identificarse con la reflexión (200) del óxido de calcio, la más importante del difractograma de polvo del CaO (JCPDS 37-1497). Pueden intuirse además dos pequeños picos de HA a ángulos  $2\theta$  de 31.8 y 32.9 °. El difractograma del depósito realizado a 600 °C (figura 7.1e) presenta picos de difracción más acentuados en el que se puede identificar la presencia de TetraCP. No puede asegurarse en cambio, la presencia de HA a través de sus picos de difracción más importantes pues se solapan con reflexiones del TetraCP, pero los pequeños picos a 10.8 y 28.9 ° que corresponden a reflexiones de los planos (100) y (210) de la HA parecen indicar su existencia en el recubrimiento. La presencia de HA se ve confirmada por el espectro de infrarrojo (figura 7.2), en el que aparece claramente el pico de absorción del grupo



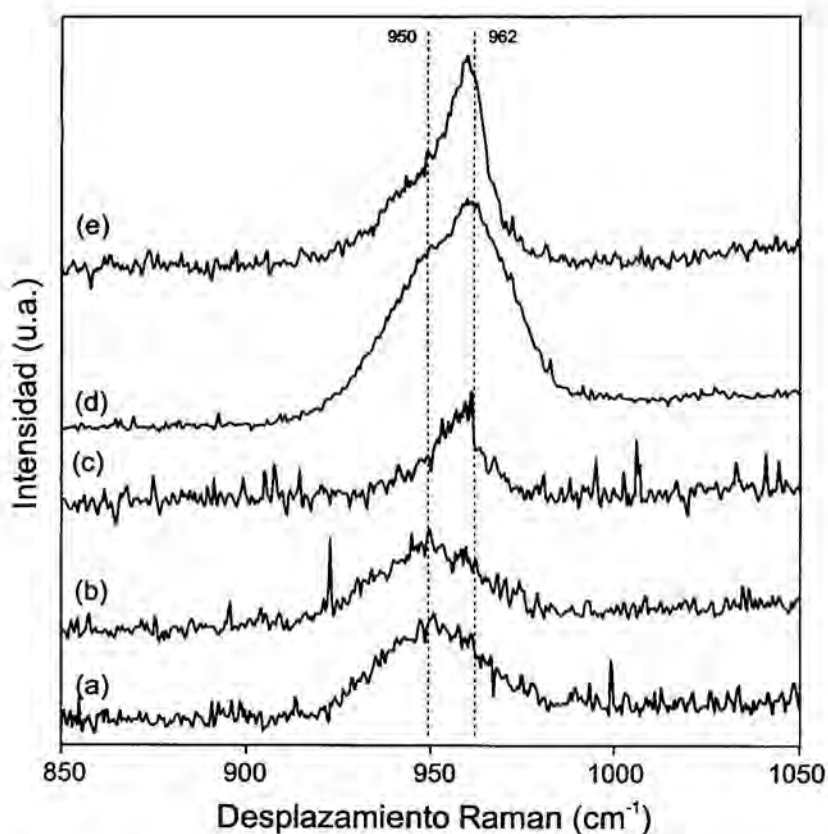


**Figura 7.1:** Difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 10 Pa de  $H_2O$  a (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C como temperatura de sustrato.



**Figura 7.2:** Espectros FT-IR de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 10 Pa de H<sub>2</sub>O a (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C como temperatura de sustrato.

hidroxilo a  $3571\text{ cm}^{-1}$  característico de la HA. El espectro Raman de este recubrimiento (figura 7.3) confirma plenamente la presencia de HA y TetraCP con el pico situado a  $962\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $\nu_1$  de elongación simétrico del grupo fosfato que comparten ambas fases más un codo a menor número de ondas identificable a la rotura de la degeneración de este modo que se produce en el TetraCP [Posset et al. (1998)]. Los espectros Raman (figura 7.3) de los recubrimientos, además de confirmar las fases ya identificadas, muestran un aumento en el ordenamiento cristalino de los recubrimientos obtenidos a mayor temperatura de sustrato al estrecharse la anchura de los picos y correrse de  $950$  a  $962\text{ cm}^{-1}$  en su posición central.



**Figura 7.3:** Espectros Raman de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de  $10\text{ Pa}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a (a)  $20$ , (b)  $200$ , (c)  $400$ , (d)  $500$  y (e)  $600^\circ\text{C}$  como temperatura de sustrato.

### 7.1.2 Composición (XPS)

La composición atómica de los recubrimientos determinada por XPS se muestra en la Tabla 7.1. La relación Ca/P varía entre 1.8 y 2.1, valores en su mayoría que se encuentran entre la estequiometría de la HA (1.67) y el TetraCP (2.0). El valor más elevado se obtiene en el recubrimiento depositado a 500 °C donde se ha detectado CaO. La relación O/Ca se mantiene bastante estable en valores cercanos a 2.5 y 2.6 para todas las temperaturas de depósito. La relación O/P se mantiene entre valores de 4.6 y 5.1.

Presión	10 Pa			45 Pa		
Temperatura	Ca/P	O/Ca	O/P	Ca/P	O/Ca	O/P
20 °C	1.83	2.59	4.75	1.24	2.96	3.67
200 °C	1.76	2.62	4.63	1.51	2.71	4.08
400 °C	1.86	2.54	4.75	1.55	2.65	4.11
500 °C	2.10	2.44	5.11	1.96	2.32	4.56
600 °C	1.87	2.58	4.83	2.04	2.38	4.87
Error*	10 %	5 %	10 %	10 %	5 %	10 %

**Tabla 7.1:** Relación elemental determinada por XPS de los diferentes recubrimientos. Los valores dados son resultado de la media sobre los valores obtenidos en un pequeño perfil. (\* Error encontrado sobre los diferentes puntos del perfil)

### 7.1.3 Morfología (SEM)

La morfología superficial de los recubrimientos se muestra en la figura 7.4. El recubrimiento obtenido a 20 °C presenta un número importante de gotas de tamaño micrométrico de formas irregulares con agujeros en su interior. También se observan, aunque en menor número, gotas más típicas y redondeadas de menor tamaño. El recubrimiento se ve bastante compacto con un fondo un poco granuloso que se mezcla y une entre las gotas. Al aumentar la temperatura de depósito desaparecen las gotas irregulares con agujeros de la superficie de los recubrimientos. La morfología consta de dos partes que se entremezclan: una parte

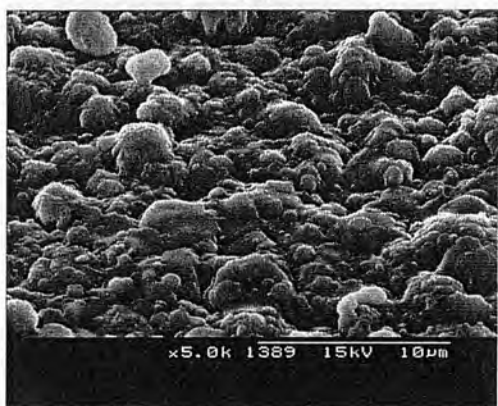
de fondo granulada de textura vidriosa y otra de gotas con textura de material fundido.



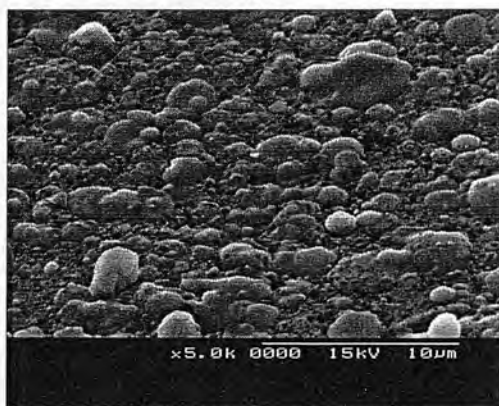
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 7.4:** Imágenes SEM tomadas a  $45^\circ$  de la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 10 Pa de  $H_2O$  y a una temperatura de sustrato de (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600  $^\circ C$ .



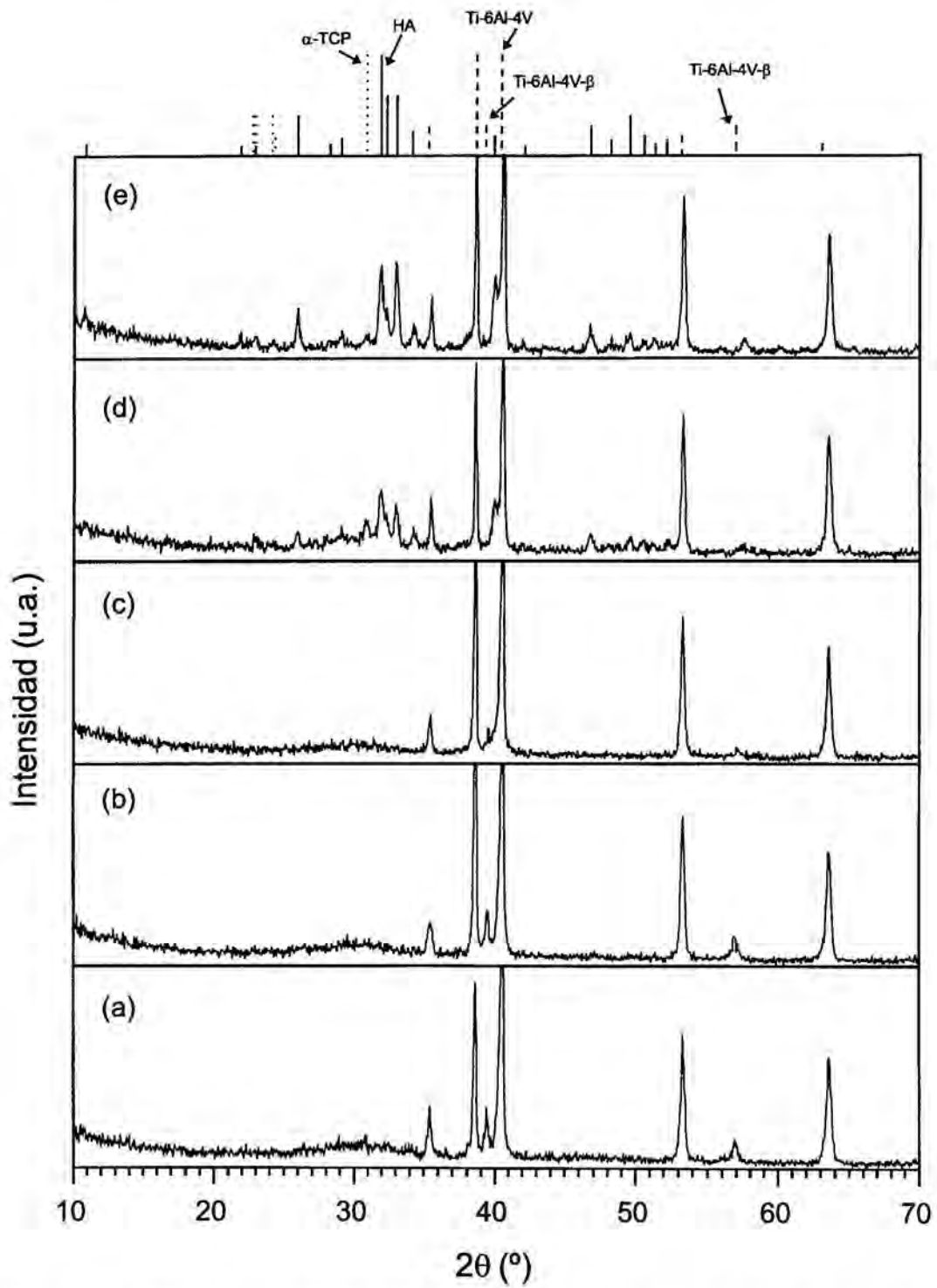
## 7.2 Caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos a 45 Pa

### 7.2.1 Identificación de fases (XRD, FT-IR, Raman)

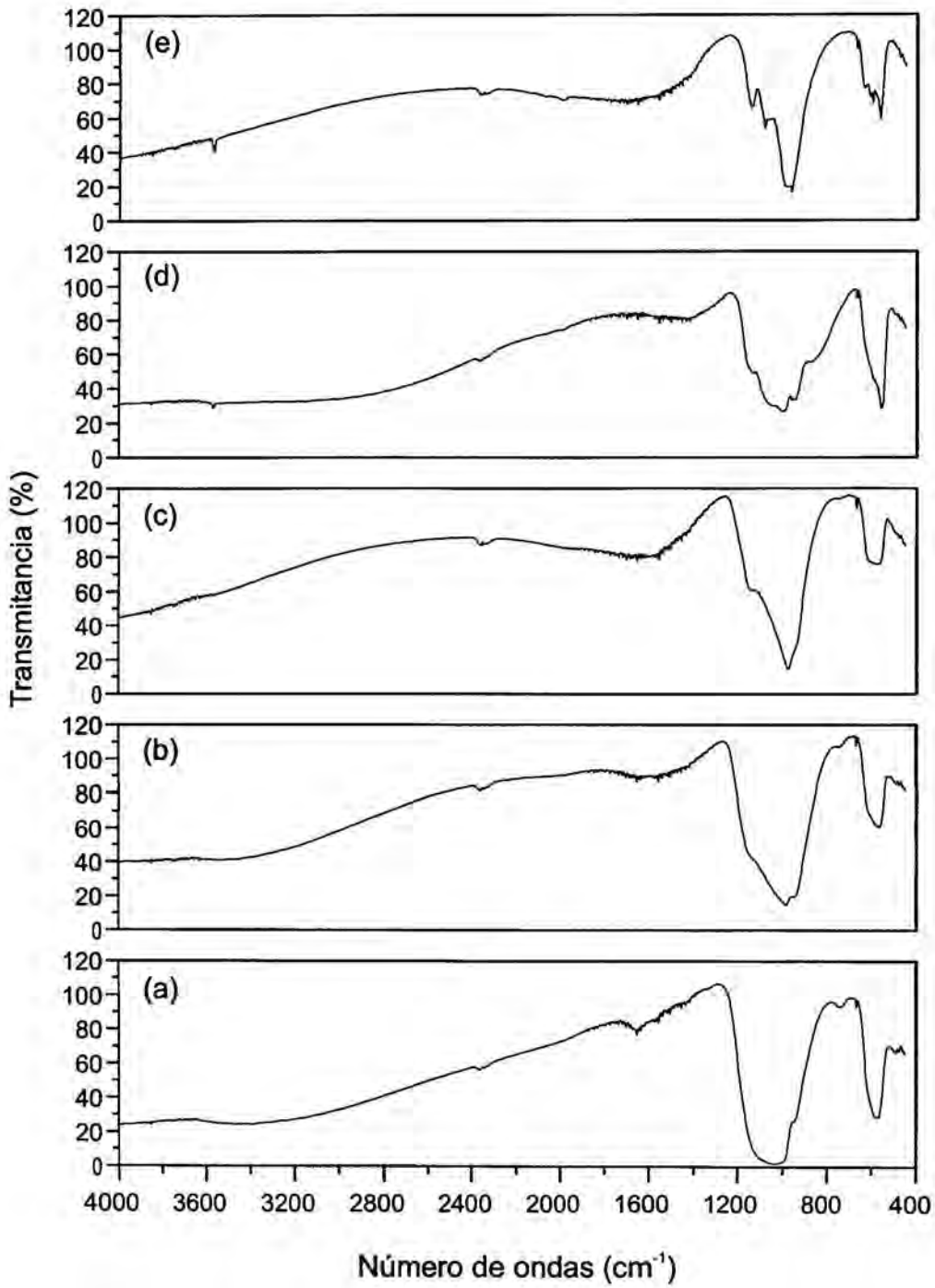
En la serie realizada bajo una presión de 45 Pa de vapor de agua también se ha observado que los recubrimientos depositados a una temperatura igual o menor a 400 °C resultan amorfos (figura 7.5). En el difractograma XRD del recubrimiento obtenido a 500 °C (figura 7.5d), ya se pueden apreciar picos identificables a la HA y al  $\alpha$ -TCP, superpuestos a un máximo de difusión centrado sobre los 30° que indica la existencia todavía de fase amorfa. Al aumentar la temperatura de depósito a 600 °C los picos del difractograma tienen mejor resolución indicando una mejor cristalinidad del recubrimiento. También se observan en este caso las mismas fases cristalinas que a 500 °C: HA y  $\alpha$ -TCP, aunque el pico de  $\alpha$ -TCP aparece ahora mucho menos intenso con relación a los de HA que a 500 °C. En los espectros de infrarrojo (figura 7.6) se observa que mientras los recubrimientos son amorfos las bandas no presentan picos bien resueltos. A partir de 500 °C de temperatura de sustrato empiezan a diferenciarse picos en las bandas de fosfato y además aparece el pico de elongación  $\nu_s$  del grupo OH en la HA. Los espectros Raman (figura 7.7) enseñan que la cristalinidad de las capas aumenta conforme aumenta la temperatura de sustrato. A bajas temperaturas se tiene un pico ancho centrado a 950  $\text{cm}^{-1}$  característico de la fase amorfa, mientras que al aumentar la temperatura de sustrato el pico se estrecha y aparece centrado a 962  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia de HA.

### 7.2.2 Composición (XPS)

Las determinaciones de la composición elemental de los recubrimientos realizadas por XPS (Tabla 7.1) muestran como la relación Ca/P varía notablemente con la temperatura, desde valores de 1.2 para una temperatura de sustrato ambiente hasta valores de 2.0 para el recubrimiento obtenido a 600 °C. Los recubrimientos obtenidos a mayor temperatura presentan una relación Ca/P mayor a la que les correspondería siguiendo la estequiometría determinada por las fases identificadas mediante XRD. La relación O/Ca disminuye desde valores alrededor de 3.0 en el recubrimiento hecho a temperatura ambiente hasta 2.4

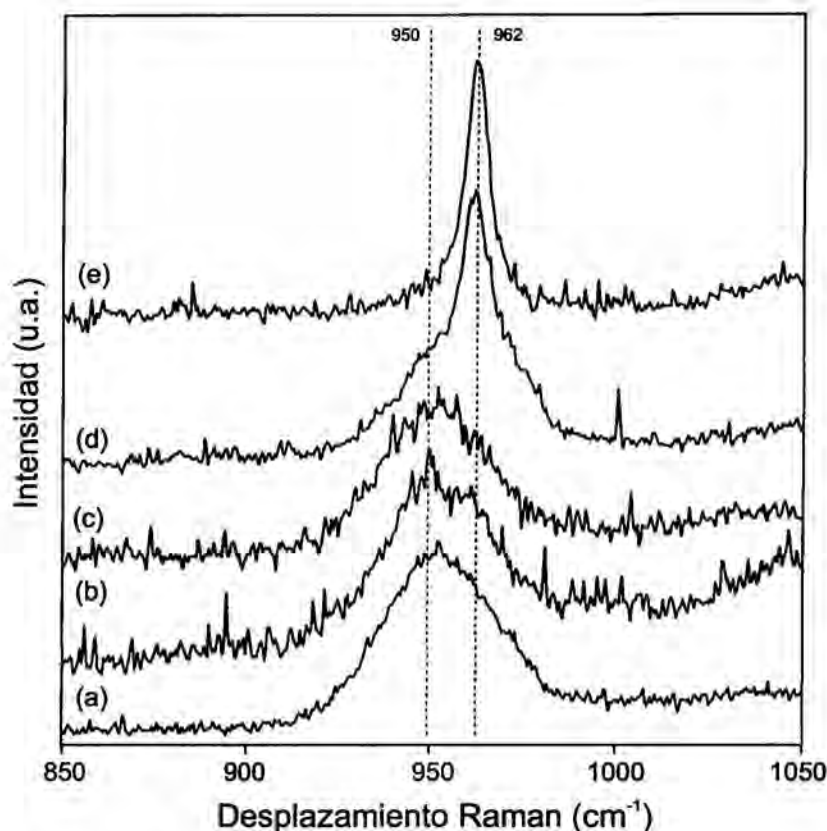


**Figura 7.5:** Difractogramas XRD de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O a (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C como temperatura de sustrato.



**Figura 7.6:** Espectros FT-IR de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O a (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C como temperatura de sustrato.

cuando los recubrimientos contienen fases cristalinas a altas temperaturas de sustrato. La relación O/P aumenta con la temperatura de depósito desde 3.6 para temperatura ambiente hasta 4.9 a 600 °C.

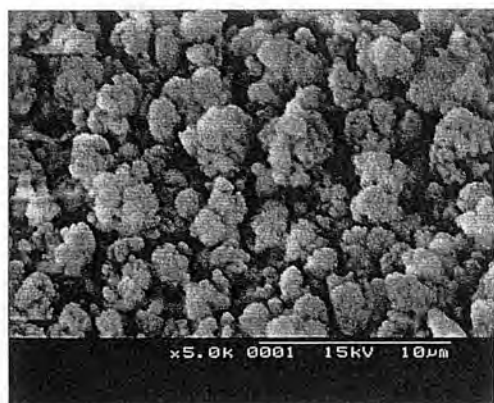


**Figura 7.7:** Espectros Raman de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O a (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C como temperatura de sustrato.

### 7.2.3 Morfología (SEM)

La morfología superficial de los recubrimientos se muestra en la figura 7.8. El recubrimiento obtenido a temperatura ambiente es poco compacto y está formado por agregados de aspecto granular con tamaños de unas pocas micras. Al depositar a 200 °C la estructura se hace un poco más compacta con fondo formado por granos micrométricos sobre el que se observan partículas de mayor tamaño de aspecto fundido cuyo origen son gotas. Incrementando la temperatura de depósito a 400 °C se continúa viendo el mismo tipo de morfología aunque mucho más compacta ahora, en donde la estructura granular y la fundida se entremezclan.

Depositando a mayor temperatura se tiene una morfología más compacta y la estructura granular de fondo adquiere una textura vidriosa.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 7.8:** Imágenes SEM tomadas a 45° de la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O y a una temperatura de sustrato de (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C.



### 7.3 Evaluación de la adhesión mediante la prueba de rayado

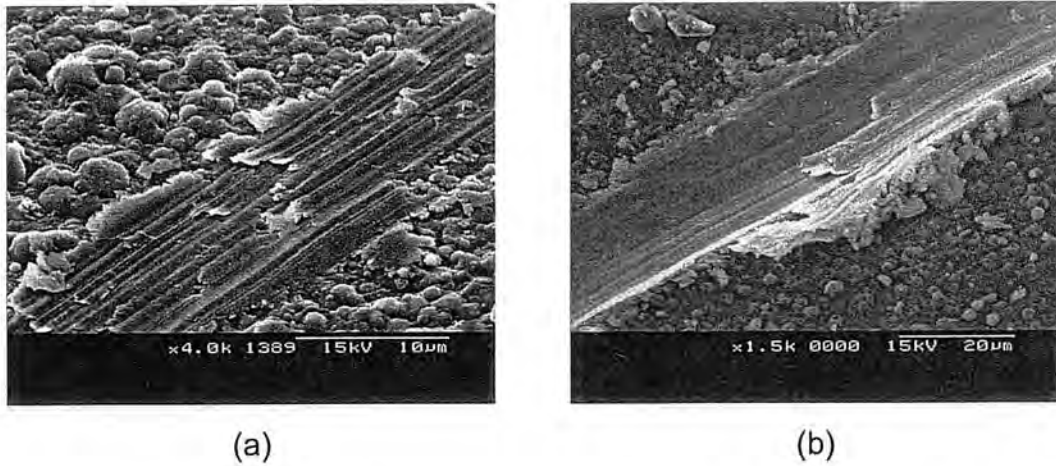
Sobre cada tipo de depósito se realizaron pruebas de rayado para evaluar su adhesión al sustrato. Se realizaron rayados con cargas finales de 250, 800, 1500 y 3000 mN.

El paso de la punta de diamante sobre la capa provoca el aplastamiento de las partículas que se encuentra a su paso, retirando la parte de material peor cohesionado hacia los costados en forma de copos, y dejando una superficie lisa debajo de él hasta que se produce el fallo adhesivo o cohesivo (figura 7.9). La elevada plasticidad del recubrimiento y de la aleación de titanio provoca que la traza quede deformada, hundiéndose por efecto de la carga de la punta.

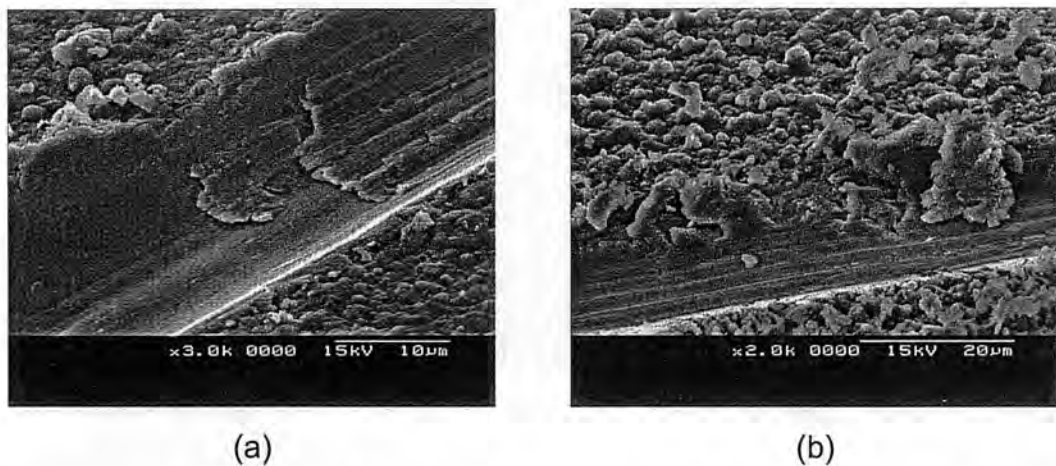


**Figura 7.9:** Morfología de la traza tras el paso de la punta de diamante, dejando una superficie lisa en el centro y apartando el material poco cohesionado hacia los lados.

En los recubrimientos obtenidos a 10 Pa de H<sub>2</sub>O y temperaturas entre 20 y 400 °C se observan irregularidades en la traza a bajas cargas del indentador (figura 7.10a), que pueden ser debidas, o bien a la rugosidad del recubrimiento, o a la presencia de las partículas no integradas en la capa. Luego, sólo el recubrimiento obtenido a temperatura ambiente rompe a cargas superiores (figura 7.10b), mientras que los otros dos no presentan ningún tipo de fallo por debajo del límite superior de 3000 mN estudiado. Los recubrimientos depositados a una temperatura de depósito superior presentan un mecanismo de ruptura por peladura discontinua [Hedenqvist et al. (1990)], al igual que el recubrimiento obtenido a temperatura ambiente (figura 7.11).



**Figura 7.10:** (a) Morfología del inicio de la traza sobre un recubrimiento obtenido a 10 Pa y 200 °C cuando la carga aplicada sobre el indentador es baja. (b) Punto de ruptura cuando la fuerza aplicada era de 800 mN en el recubrimiento obtenido a 10 Pa de H<sub>2</sub>O y temperatura ambiente.



**Figura 7.11:** Imágenes SEM de la ruptura provocada por la prueba de rayado, de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 10 Pa de H<sub>2</sub>O y a una temperatura de sustrato de (a) 500 y (b) 600 °C.

El recubrimiento obtenido bajo 45 Pa de H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente, no soporta el paso de la punta de diamante con una mínima fuerza aplicada y es totalmente retirado por ésta a su paso, dejando el sustrato totalmente al descubierto (figura 7.12a). A temperaturas de 200 y 400 °C, la adhesión al sustrato mejora un poco, a la vez que la cohesión de la propia capa, haciendo que la ruptura no sea tan clara, dejando parte del recubrimiento adherido al sustrato después del punto de fallo (figura 7.12b y c). En los recubrimientos obtenidos a

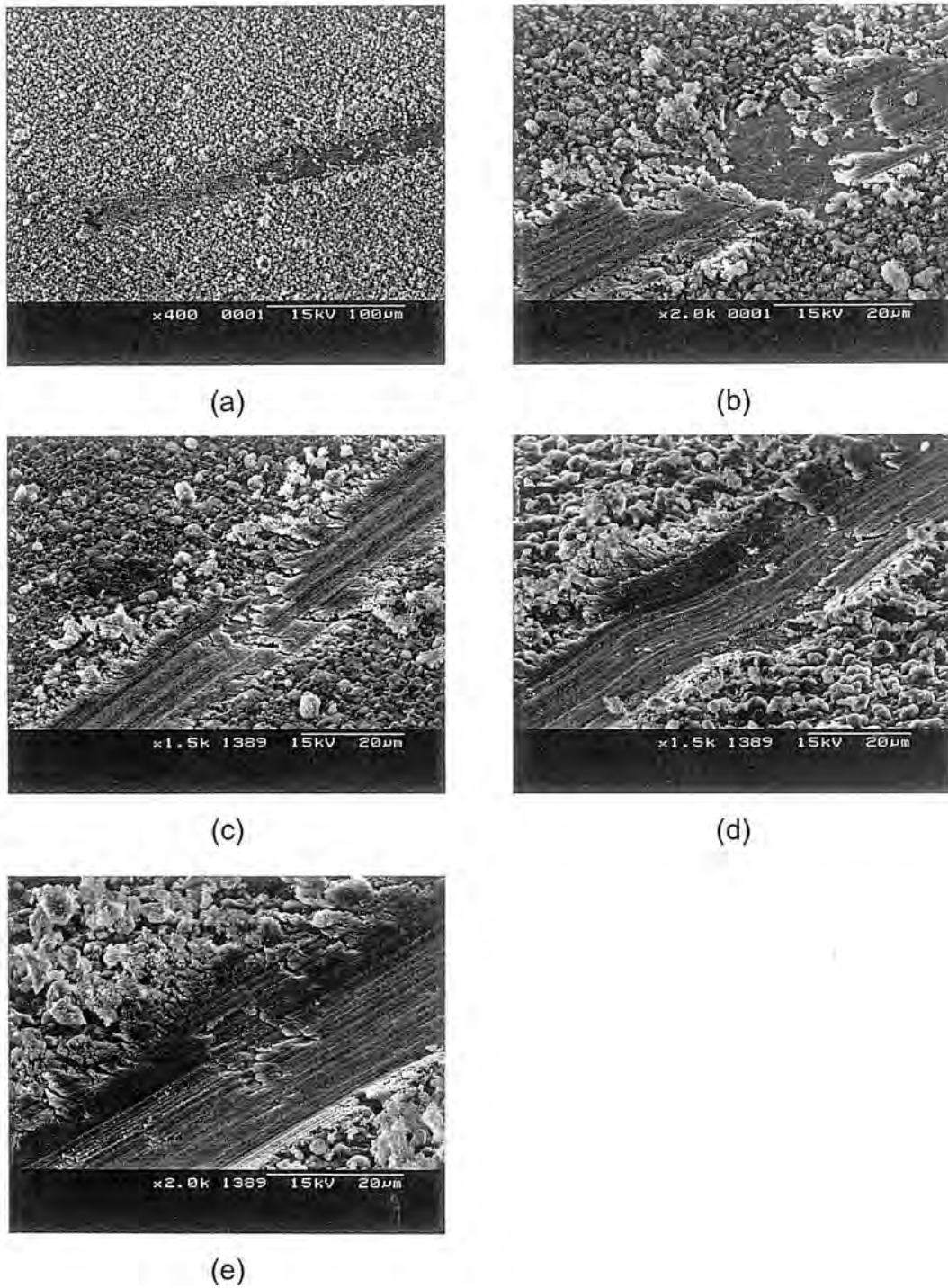
500 y 600 °C, los mecanismos de fallo encontrados son de nuevo del tipo de peladura discontinua (figura 7.12d y e).

En la figura 7.13 se hallan representados los valores encontrados para la carga crítica para cada recubrimiento. Es evidente que la temperatura juega un papel muy beneficioso en la adhesión del recubrimiento al sustrato cuando se deposita bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O. Hasta alcanzar una temperatura de 400 °C, el aumento de la carga crítica es poco notable comparado con la mejora que se produce al sobrepasar esta temperatura. Coincide, además con la presencia de fases cristalinas, en especial de HA, en el recubrimiento.

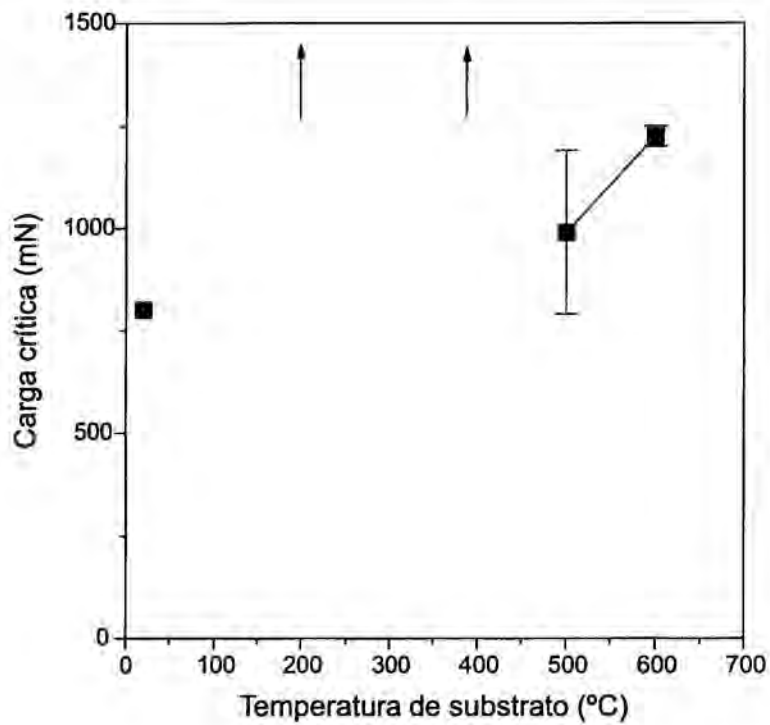
#### 7.4 Discusión

A partir de los espectros Raman tomados en diferentes puntos de cada muestra, se puede decir que a ambas presiones de trabajo, los recubrimientos presentan una distribución de fases homogénea a lo largo de todo el recubrimiento, al menos en un rango mayor al de la zona analizada que tiene un diámetro del orden de la micra.

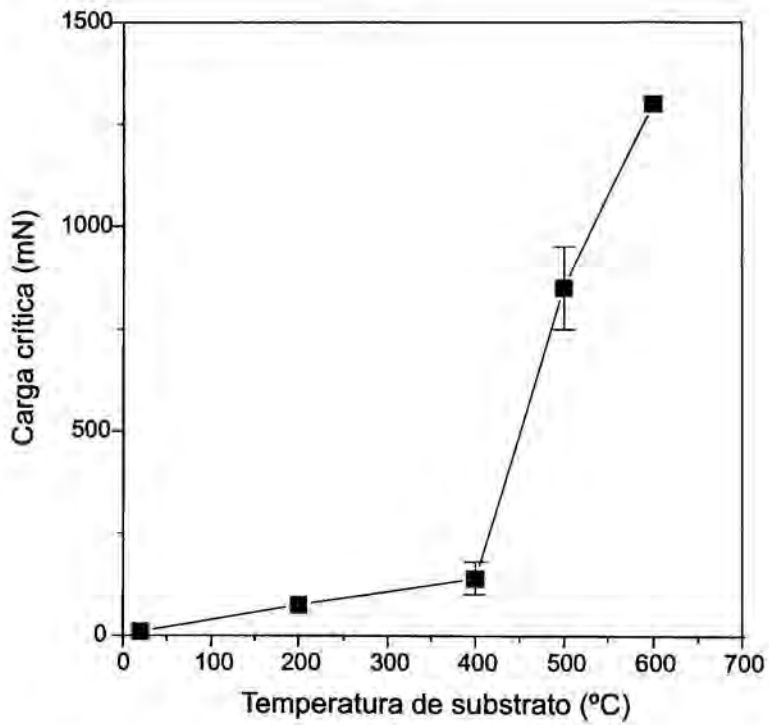
Los recubrimientos depositados sobre un sustrato cuya temperatura no supera los 400 °C son amorfos. Por lo tanto, es necesario una temperatura mínima superior a los 400 °C para poder sintetizar fases cristalinas en los recubrimientos obtenidos bajo el resto de condiciones especificadas para este experimento. Este resultado ya era previsible, dados los resultados obtenidos anteriormente para otras longitudes de onda, cuando cualquiera que sea la presión de trabajo, los recubrimientos obtenidos a temperaturas inferiores a 400 °C resultaban amorfos [Sardín et al. (1993), Cotell (1993a), Jelinek et al. (1995)]. A 600 °C se han obtenido los recubrimientos más cristalinos para las dos presiones de trabajo. Las fases cristalinas encontradas en cada caso concuerdan con las obtenidas en el estudio de la influencia de la presión con el láser de excímero KrF (capítulo 5), donde a presiones menores a 50 Pa los recubrimientos presentan mezclas de HA y TetraCP, mientras que a presiones superiores es el  $\alpha$ -TCP la fase favorecida para formarse junto a la HA.



**Figura 7.12:** Imágenes SEM de los puntos de ruptura en las pruebas de rayado, de los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de 45 Pa de agua y a una temperatura de sustrato de (a) 20, (b) 200, (c) 400, (d) 500 y (e) 600 °C..



(a)



(b)

**Figura 7.13:** Cargas críticas de la prueba de rayado en función de la temperatura, para los recubrimientos obtenidos bajo una atmósfera de (a) 10 y (b) 45 Pa.



Los resultados de XPS, aunque no pueden, ni deben, tomarse como totalmente cuantitativos por la falta de patrones, parecen concordar bastante bien con las fases presentes en los recubrimientos obtenidos bajo la atmósfera de 10 Pa de agua. Los valores obtenidos para la relación Ca/P, alrededor de 1.8 y 1.9, se sitúa entre los valores de la HA y el TetraCP, 1.67 y 2.0 respectivamente. Sólo la medida de esta relación para el recubrimiento obtenido a 500 °C da un valor superior a 2, lo que explicaría la presencia de óxido de calcio. Los valores obtenidos dan un exceso de O en estos recubrimientos. La relación O/Ca ronda el valor de 2.6 que sería el valor de la HA estequiométrica (2.6) pero superior a la del TetraCP (2.25), y la relación O/P cercana a 4.8 supera tanto la de la HA (4.3) como la del TetraCP (4.5).

Las concentraciones atómicas determinadas para los recubrimientos depositados a 45 Pa de agua, no parecen seguir, en cambio, una lógica si se tienen en cuenta las estequiometrías teóricas de las fases cristalinas encontradas. Se observa en este caso un aumento considerable de la relación Ca/P con la temperatura de sustrato. El aumento de esta relación con la temperatura ya se había encontrado anteriormente en recubrimientos obtenidos con láser de excímero [Cotell (1993a), Jelínek et al. (1995)]. Por contra, sólo los recubrimientos depositados a temperaturas menores a 500 °C tienen relaciones Ca/P menores que los depositados a la misma temperatura y a 10 Pa de agua como cabría esperar según los resultados obtenidos con un láser de KrF por Singh et al. (1994) y Jelínek et al. (1996), o los resultados del capítulo de serie en presión. Comparando las relaciones atómicas medidas para las dos presiones a las temperaturas más bajas se deduce que el papel de la atmósfera es el de hacer que lleguen más átomos de oxígeno y de fósforo. Según los estudios realizados de la pluma [Serra y Morenza (1998a y b)] al aumentar la presión de H<sub>2</sub>O se producen reacciones en el frente de la onda de choque entre los elementos de la pluma y la atmósfera creándose moléculas de Ca<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, lo que aumentaría la cantidad de oxígeno en el material depositado. Si se produce la reacción entre calcio y oxígeno, es lícito pensar que, aunque no se haya detectado por espectroscopía emisiva, también se produzca la combinación entre el fósforo y el oxígeno

creando una molécula menos volátil. También es cierto que una mayor presión disminuirá la desorción de los elementos más volátiles consiguiendo que haya un mayor contenido de fósforo en el depósito. Todos estos mecanismos favorecen el aumento del contenido en O y P en el depósito. Ahora bien, una vez estas especies han llegado al sustrato, los procesos que ocurren en el sustrato vendrán controlados por la temperatura de éste. Al aumentarla se favorece la desorción de las partículas más volátiles, produciendo de nuevo una disminución de la cantidad de O y P. La no formación de las fases volátiles a temperaturas superiores a la ambiente cuando se deposita a 10 Pa de agua, podría explicar el porqué este fenómeno no ocurre en la serie depositada a esta presión menor. Aunque todavía nadie ha encontrado una explicación, no sorprende el encontrar recubrimientos cristalinos de HA con relaciones Ca/P tan altas, pues este fenómeno se ha dado en numerosos casos anteriormente en la literatura para recubrimientos obtenidos por PLD [Cotell (1993), Jelínek et al. (1995)]. En este caso, la mayor o menor cantidad de agua en la atmósfera es la que determina la estabilidad de las distintas fases que se forman, dejando en un segundo plano la composición atómica del recubrimiento que se está creciendo.

La temperatura juega un papel importante tanto en las fases y morfología de los recubrimientos como en el sustrato. En los diagramas de difracción de los recubrimientos (figura 7.1 y 7.4) puede observarse como los picos que corresponden a la fase  $\beta$  de la aleación del sustrato disminuyen en intensidad a la vez que se corren hacia distancias interplanares menores cuando la temperatura de depósito es más alta. Así los sustratos calentados a mayor temperatura contienen menos fase  $\beta$ , y con una red b.c.c. más compacta.

La morfología del recubrimiento se ve también alterada por la temperatura. Se ha observado como 200 °C son ya suficientes para provocar difusión en estado sólido y empezar a compactar la estructura del recubrimiento. A medida que se aumenta la temperatura, se consigue mayor compactación y coalescencia entre granos. Este fenómeno se observa muy bien en la evolución con la temperatura de los depósitos realizados a 45 Pa, en los que, del fondo granular obtenido a temperatura ambiente se pasa a una morfología vidriosa para los recubrimientos

obtenidos a las temperaturas más altas. Un fenómeno curioso, es el de la desaparición de los agujeros y depresiones de las gotas a las temperaturas superiores a la ambiente cuando se deposita a 10 Pa de agua. Una posible explicación sería de nuevo la existencia de un proceso de difusión en estado sólido a partir de los 200 °C que provocaría un transporte de masa hacia los poros, o bien un enfriamiento más lento provocado por un menor gradiente de temperatura que permitiría a la gota mantenerse en estado líquido un tiempo más largo y recuperar de esta manera la forma esférica sin agujeros.

Los recubrimientos amorfos no son estables en condiciones fisiológicas [Clèries et al. (1998)]. Su aplicación principal sería la de un recubrimiento resorbible que pueda favorecer un crecimiento más rápido de la apatita biológica. Es por ello que la adhesión de este tipo de recubrimientos no es tan importante como la de los recubrimientos estables pensados para que tengan una larga vida útil. A parte de la adhesión, en este caso también hay que valorar la relación Ca/P del recubrimiento que puede hacer variar sus propiedades biocompatibles. Hasta 400 °C de temperatura de sustrato, cuando los recubrimientos son amorfos, es preferible, desde el punto de la adhesión, depositar a 10 Pa de presión de H<sub>2</sub>O, pues los depósitos resultan en este caso muy adherentes, con valores de carga crítica que superan los 3000 mN.

La temperatura favorece la adhesión y cohesión de los recubrimientos cristalinos. A diferencia de los recubrimientos amorfos, los obtenidos a 500 y 600 °C tienen valores de carga crítica similares para las dos presiones de trabajo estudiadas. Al realizar el proceso de equilibrado de la presión de agua a alta temperatura de una manera rápida se ha conseguido que no se forme una capa gruesa de óxido de titanio que podría resultar perjudicial, principalmente por su fragilidad [Boyer et al. (1994)]. Antonov et al. (1997) encuentran que la adhesión de las macropartículas es mucho mejor sobre sustratos calientes que sobre fríos. En nuestro caso, los recubrimientos obtenidos bajo atmósfera de agua a 10 Pa, en los que se observa más claramente la presencia de gotas en su superficie, denotan una mejoría en la adhesión para temperaturas de sustrato de 200 y 400 °C respecto al obtenido a 20 °C, pero en cambio a temperaturas superiores la adhesión

disminuye hasta valores comparables a los obtenidos para los recubrimientos depositados a 45 Pa con mecanismos de fallo semejantes. Así pues, a estas temperaturas jugará un papel importante la formación de especies cristalinas que pueden conllevar la introducción de tensión en las capas o de una intercara que sea la que determine las propiedades mecánicas del sistema capa-sustrato.

Si se comparan los resultados de las pruebas de rayado de estos recubrimientos depositados con el láser de Nd:YAG, con los de los recubrimientos obtenidos con el láser de excímero (§ 5.2.5), se observa que los valores de la carga crítica de los primeros son sensiblemente superiores a los de los segundos. Las diferentes morfologías observadas en ambos casos permiten pensar que la forma y estructura con la que se ha producido el crecimiento, son las que motivan este resultado. La estructura granular y vidriosa, de los recubrimientos obtenidos con  $\lambda = 355$  nm, permite adaptar mejor las tensiones que ejerce la punta de diamante que la estructura más compacta y columnar, que tienen las capas depositadas con  $\lambda = 193$  nm. La mayor presencia de gotas en el recubrimiento favorece una relajación de las tensiones internas del mismo [Sakai et al. (1997)], lo cual beneficia una mejor adhesión al sustrato.

---

## **CONCLUSIONES**

---



## CONCLUSIONES

### *Ablación de los blancos y ritmo de depósito*

- La morfología superficial de los blancos compactados de HA, tras su irradiación con el láser de excímero de KrF a fluencias típicas para un proceso PLD, consiste en una estructura de placas y poros de material resolidificado. (§3.2)

- A las fluencias más bajas (1.0 y 1.3 J/cm<sup>2</sup>) la morfología del blanco evoluciona con el número de pulsos en la formación de conos. A consecuencia de la dilución de fluencia provocada por la formación de los conos el ritmo de depósito disminuye conforme avanza el número de pulsos. (§3.2.1, 3.2.2, 3.3.1, 3.3.2)

- A las fluencias más altas (3.6 y 5.2 J/cm<sup>2</sup>) la morfología del blanco no evoluciona significativamente después de los primeros pulsos y no se forman conos. La morfología de placas y poros le confiere una mayor rugosidad respecto a la superficie inicial. El ritmo de depósito a estas fluencias aumenta a medida que se repiten más pulsos sobre la misma superficie. (§3.2.4, 3.3.4)

- El ritmo de depósito más estable se obtiene cuando se ablaiona a una fluencia de 2.2 J/cm<sup>2</sup>. (§ 3.3.3)

- Los ritmos de depósito durante los primeros pulsos son mayores cuanto menor es la densidad del blanco. En cambio la situación se invierte después de un número suficiente de disparos, y los ritmos de depósito obtenidos con blancos de densidad mayor son más elevados que los conseguidos con blancos de menor densidad. (§ 3.3)

- La superficie modificada continúa siendo de HA y mantiene su estequiometría. (§ 3.5)

- La mayor emisión de gotas se obtiene durante los primeros pulsos del láser sobre una superficie todavía sin irradiar. Este efecto es más acentuado en los blancos de menor densidad al ser atacados con las fluencias más elevadas. La cantidad de gotas emitidas disminuye tras la modificación superficial que conlleva la irradiación repetida con el láser. (§ 3.1, 3.3)

- Un aumento de la rugosidad, y por lo tanto del área efectiva irradiada, puede provocar tanto un aumento como una disminución del ritmo de depósito, dependiendo de la energía con la que se está ablacionando. Para fluencias bajas, por efecto de la dilución de fluencia, se provoca la disminución del ritmo de depósito. Para fluencias elevadas, debido al aumento de la superficie emisora, se aumenta el ritmo de depósito. (§ 3.3.1, 3.3.4)

### *Crecimiento de los recubrimientos*

- Los recubrimientos obtenidos con el láser de KrF ( $\lambda = 248$  nm) a una fluencia de  $2.3 \text{ J/cm}^2$ , una temperatura de sustrato de  $575$  °C y una presión de  $\text{H}_2\text{O}$  de  $45$  Pa, contienen dos fases cristalinas: HA y  $\alpha$ -TCP. El  $\alpha$ -TCP se concentra más en la superficie. (§ 4.1.2)

- Los recubrimientos cristalinos depositados con el láser de KrF crecen con una estructura columnar, formada por la nucleación y crecimiento de las especies más ligeras de la pluma. Las gotas dominan la morfología de los recubrimientos en los primeros estadios del depósito. A medida que la estructura columnar se va formando, las gotas quedan enmascaradas por y sobre ella. (§ 4.1.1)

- Los recubrimientos obtenidos con el láser de Nd:YAG ( $\lambda = 355$  nm) a una fluencia de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ , una temperatura de sustrato de  $575$  °C y una presión de  $\text{H}_2\text{O}$  de  $45$  Pa, contienen también dos fases cristalinas: HA y  $\alpha$ -TCP. En este caso, la HA y el  $\alpha$ -TCP están más homogéneamente distribuidos en profundidad, aunque existe un pequeño gradiente hacia mayores proporciones de  $\alpha$ -TCP en la superficie. Durante los primeros estadios de crecimiento también se ha detectado la presencia de TetraCP. (§ 4.2.2)

- Los recubrimientos depositados con el láser de Nd:YAG tienen una morfología granular dominada por las gotas que le confieren una textura vidriosa. (§ 4.2.1)

- Al menos parte del  $\alpha$ -TCP de los recubrimientos está concentrado en las gotas. (§ 4.2.2)

- La disminución de la temperatura de la superficie sobre la cual crece el recubrimiento debido a la menor conductividad térmica del material que está creciendo, puede ser la causante del mayor contenido en  $\alpha$ -TCP cerca de la superficie del recubrimiento. (§ 4.1.2, 4.2.2)

### ***Influencia de la presión de vapor de agua***

- La presión de H<sub>2</sub>O óptima para obtener recubrimientos con una máxima incorporación de grupos OH es una presión cercana a los 50 Pa. (§ 5.1.2, 5.2.2)

- Cuando se deposita utilizando el láser de excímero de KrF con una fluencia de 3.5 J/cm<sup>2</sup>, bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>O pura, una temperatura de sustrato de 575 °C y una distancia entre blanco y sustrato de 2 cm: (§ 5.1)

- La presión óptima para minimizar la presencia de otras fases de fosfato de calcio diferentes a la HA se sitúa cerca de 50 Pa.
- A presiones menores (15 y 30 Pa) se obtienen recubrimientos que contienen TetraCP además de HA, siendo el contenido en TetraCP mayor, cuanto más baja es la presión.
- Si se deposita a presiones mayores (100 y 150 Pa) se consiguen recubrimientos mezcla de  $\alpha$ -TCP y HA, con mayor concentración de  $\alpha$ -TCP cuanto mayor es la presión.
- Utilizando una presión de depósito de 45 Pa y una distancia entre blanco y sustrato de 4 cm, es posible depositar recubrimientos que únicamente contienen HA estequiométrica (Ca/P = 1.67).

- Cuando se deposita utilizando el láser de excímero de ArF con una fluencia de  $3.5 \text{ J/cm}^2$ , bajo una atmósfera de  $\text{H}_2\text{O}$  pura, una temperatura de substrato de  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  y una distancia entre blanco y substrato de 2 cm: (§ 5.2)

- Los recubrimientos depositados en el rango de presiones 15-150 Pa sólo contienen HA como fase cristalina.
- Los recubrimientos no presentan gotas sobre su superficie.
- La presión óptima, desde el punto de vista de la estructura de la HA formada, es de 50 Pa. A esta presión los recubrimientos presentan un elevado grado de incorporación de grupos OH en su estructura, un mayor tamaño cristalino, y una marcada orientación preferencial en la dirección [h00]. La relación  $\text{Ca/P} = 1.67$  de estos recubrimientos es igual a la estequiometría de la HA.
- El recubrimiento que presenta una mayor carga crítica en la prueba de rayado es el depositado a 30 Pa.

- La relación Ca/P de los recubrimientos es menor cuanto mayor es la presión de  $\text{H}_2\text{O}$  en el recinto de depósito. (§ 5.1.5, 5.2.4)

- A través de la inyección de  $\text{D}_2\text{O}$  se ha podido demostrar que gran parte de los grupos hidroxilo que se incorporan al recubrimiento proceden de la atmósfera, y que la atmósfera está compuesta por el gas que se inyecta más una contribución adicional del  $\text{H}_2\text{O}$  producto de la desorción por parte de la cámara de depósito y del blanco. (§ 5.3)

- No es necesario que el blanco incorpore grupos OH para poder depositar recubrimientos que sólo contengan HA. (§ 5.3)

- Es posible depositar recubrimientos de HA utilizando un blanco de  $\beta$ -TCP. (§ 5.3)

### ***Influencia del ritmo de depósito***

- Un ritmo de depósito lento favorece el crecimiento de recubrimientos de HA sin presencia de otras fases, cuando se depositan bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>O. En el mismo sentido, un ritmo de depósito lento favorece la hidroxilación del recubrimiento que se está depositando. (§ 6.2.1, 6.2.2)
- Parte del  $\alpha$ -TCP presente en los recubrimientos se incorpora a través de las gotas. (§ 6.3)
- Independientemente del origen del  $\alpha$ -TCP, su concentración final en el recubrimiento está controlada por procesos que ocurren en el sustrato durante el depósito. (§ 6.3)
- La temperatura de 530 °C es suficiente para empezar a cristalizar HA a partir de un depósito de fosfato de calcio amorfo y  $\alpha$ -TCP; para disminuir el contenido de  $\alpha$ -TCP; y para que se incorporen grupos hidroxilo a la red de la HA. En cambio, un tratamiento térmico bajo la misma atmósfera de depósito a 530 °C durante media hora, el mismo tiempo que dura un proceso de depósito, de un recubrimiento obtenido a temperatura ambiente, no es suficiente para densificar el material predepositado, ni para cristalizarlo totalmente. (§ 6.3.2)

### ***Influencia de la temperatura de sustrato***

- Los recubrimientos depositados con  $\lambda = 355$  nm, a temperaturas de sustrato inferiores a 400 °C son amorfos. (§ 7.1.1, 7.2.1)
- Cuando el depósito se produce bajo una atmósfera de 10 Pa de H<sub>2</sub>O a temperaturas de sustrato superiores a 500 °C se consiguen fases cristalinas ricas en calcio como el óxido de calcio y el TetraCP. (§ 7.1.1)
- Cuando se deposita bajo una atmósfera de 45 Pa de H<sub>2</sub>O a temperaturas de sustrato superiores a 500 °C, las fases cristalinas obtenidas son HA y  $\alpha$ -TCP, disminuyendo el contenido de éste cuanto más alta es la temperatura. (§ 7.2.1)



- Mientras que al depositar a 10 Pa de H<sub>2</sub>O la relación Ca/P no es diferente para los recubrimientos obtenidos a distintas temperaturas, cuando se deposita a 45 Pa la relación Ca/P de los recubrimientos disminuye conforme aumenta la temperatura de depósito. (§ 7.1.2, 7.2.2)
- A partir de 200 °C, la temperatura de sustrato favorece la difusión en estado sólido. Esto permite la compactación de los recubrimientos obtenidos a temperaturas igual o superior a ésta. (§ 7.1.3, 7.2.3)
- La adhesión de los recubrimientos cristalinos es mayor, cuanto más elevada es la temperatura del sustrato durante el depósito. (§ 7.3)
- Los recubrimientos obtenidos con el tercer armónico del láser de Nd:YAG, presentan una mayor adhesión, evaluada mediante la prueba de rayado, que los recubrimientos depositados mediante el láser de excímero de ArF. (§ 7.4)

### **Últimas consideraciones e investigación para el futuro**

Se ha demostrado que la técnica de depósito por ablación con láser permite la obtención de recubrimientos de HA sobre sustratos de Ti-6Al-4V de alta pureza y calidad. Las tres longitudes de onda utilizadas en este estudio resultan válidas para la obtención de dichos recubrimientos aunque con características diferentes. Mediante el control de los diferentes parámetros tecnológicos es posible, hacer variar la morfología, estructura y composición de los recubrimientos de manera a que puedan ajustarse a los requerimientos que sean precisos en cada aplicación específica. La estabilidad de estos recubrimientos de HA en condiciones fisiológicas y su eficacia como material osteoconductor, puestos de manifiesto en estudios realizados paralelamente a este trabajo, permiten pensar en su futura aplicación para implantes biomédicos.

Todavía queda por efectuar una caracterización mecánica más completa de los recubrimientos, con el propósito de mejorar las propiedades de adhesión entre capa y sustrato. La utilización de intercapas o/y de técnicas de tratamiento superficial pueden mejorar la adhesión y aumentar su estabilidad en medios

biológicos, para proporcionar a los implantes una vida útil más larga. Igualmente todavía quedan por realizar numerosos ensayos clínicos, que son los que en definitiva validan la eficacia de cualquier tipo de implante.

## REFERENCIAS

- Abe Y., de Groot K., Hosono H. y Kasuga T., "Preparation of high-strength calcium-phosphate glass-ceramics by unidirectional crystallization", *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C142-C144 (1984).
- Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Sobol E.N., Smith R. y Howdle S.M., "Excimer laser deposition of apatite at room temperature on titanium substrates", *J. Phys.* **4**, 183-186 (1994).
- Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Sobol E.N. y Howdle S.M., "Determination of the stability of laser deposited apatite coatings in phosphate buffered saline solution using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy", *Spectrochim. Acta A* **52**, 123-127 (1996).
- Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Sobol E.N., Davies M.C., Tendler S.J.B., Roberts C.J. y Howdle S.M., "Atomic force microscopic study of the surface morphology of apatite films deposited by pulsed laser ablation", *Biomaterials* **18**, 1043-1049 (1997).
- Arias J.L., Mayor M.B., García-Sanz F.J., Pou J., León B. y Pérez-Amor M., "Structural analysis of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition at different water-vapour pressures", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8**, 873-876 (1997a).
- Arias J.L., Mayor M.B., García-Sanz F.J., Pou J., León B. y Pérez-Amor M., "Deposition of apatitic calcium phosphate coatings by laser ablation", en *ICALEO'97-Med devices Proceedings 84 Laser Applications in the medical devices industry*, Eds. J. Bajor J. y S. Cohn Christensen, 65-74 (1997b).
- Arias J.L., García-Sanz F.J., Mayor M.B., Chiussi S., Pou J., León B. y Pérez-Amor M., "Physicochemical properties of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition at different water vapour pressures", *Biomaterials* **19**, 883-888 (1998).
- Baddiel C.B. y Berry E.E., "Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite", *Spectrochim. Acta* **22**, 1407-1416 (1966).
- Baeri P., Torrisi L., Marino N. y Foti G., "Ablation of hydroxyapatite by pulsed laser irradiation", *Appl. Surf. Sci.* **54**, 210-214 (1992).

- Bagrashtavili V.N., Antonov E.N., Sobol E.N., Popov V.K. y Howdle S.M., "Macroparticle distribution and chemical composition of laser deposited apatite coatings", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2451-2453 (1995).
- Ban S., Hasegawa J. y Maruno S., "Electrochemical corrosion behaviour of hydroxyapatite-glass-titanium composite", *Biomaterials* **12**, 205-209 (1991).
- Ban S., Maruno S., Arimoto N., Harada A., Matsuura M. y Hasegawa J., "Effect of electrochemical deposition of calcium phosphate on bonding of the HA-G-Ti composite and titanium to bone" en: *Bioceramics Vol.7*, Eds. Ö.H. Andersson y A. Yli-Urpo (*Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994*, Butterworth-Heinemann Ltd. 1994) pp. 261-266.
- Bäuerle D., *Laser Processing and Chemistry* 2<sup>nd</sup> edition, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996).
- Becker O. y Bange K., "Ultramicrotomy: an alternative cross section preparation for oxidic thin films on glass", *Ultramicroscopy* **52**, 73-84 (1993).
- Bennani M., Lebugle A. y Bonel G., "Contribution à l'étude des apatites carbonatées déficientes en ions calcium. I- Synthèse et étude des coprecipités de phosphate de calcium - carbonate de calcium, après sechage", *Ann. Chim. Fr.* **16**, 607-617 (1991).
- Bonel G., Heughebaert J.C., Heughebaert M., Lacout J.L. y Lebugle A., "Apatitic calcium orthophosphates and related compounds for biomaterials preparation", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **523**, 115-130 (1988).
- Boyer R., Welsch G. y Collings E.W, eds. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, Ohio (1994).
- Brendel T., Engel A. y Rüssel C., "Hydroxyapatite coatings by a polymeric route", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3**, 175-179 (1992).
- Brossa F., Cigada A., Chiesa R., Paracchini L. y Consonni C., "Adhesion properties of plasma sprayed hydroxylapatite coatings for orthopaedic prostheses", *Bio-Med. Mater. Eng.* **3**, 127-136 (1993).
- Calvo C. y Gopal R., "The crystal structure of whitlockite from the Palermo Quarry", *Am. Mineral.* **60**, 120-133 (1975).
- Cant N.W., Bett J.A.S., Wilson G.R. y Hall W.K., "The vibrational spectrum of hydroxyl groups in hydroxyapatites", *Spectrochim. Acta A* **27**, 425-439 (1971).

- Catti M., Ferraris G. y Filhol A., "Hydrogen bonding in the crystalline state. CaHPO<sub>4</sub> (Monetite), P1- or P1? A novel neutron diffraction study", *Acta Crystallogr. B* **33**, 1223-1229 (1977).
- Cheung J.T., "History and fundamentals of pulsed laser deposition", en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994) pp.1-22.
- Clemens J.A.M., Klein C.P.A.T., Dhert W.J.A., Rozing P.M. y de Groot K., "Bone apposition on apatite coatings inhibited by large gaps", en: *Bioceramics Vol.7*, Eds. Ö.H. Andersson y A. Yli-Urpo (*Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994*, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1994) pp. 201-205.
- Clèries L., Fernández-Pradas J.M., Sardin G. y Morenza J.L., "Dissolution behaviour of calcium phosphate coatings obtained by laser ablation", *Biomaterials* **19**, 1483-1489 (1998).
- Cotell C.M., Chrisey D.B., Grabowski K.S., Sprague J.A. y Gosset Ch.R., "Pulsed laser deposition of hydroxylapatite thin films on Ti-6Al-4V", *J. Appl. Biomater.* **3**, 87-93 (1992).
- Cotell C.M. y Grabowski K.S., "Novel materials applications of pulsed laser deposition", *MRS Bulletin* **17(2)**, 44-53 (1992).
- Cotell C.M., Pulsed laser deposition and processing of biocompatible hydroxylapatite thin films", *Appl. Surf. Sci.* **69**, 140-148 (1993a).
- Cotell C.M., "Pulsed laser deposition: A method for in situ deposition of crystalline hydroxyapatite thin film coatings", *Materials Technology* **8**, 8-10 (1993b).
- Cotell C.M., Conklin J.A., Auyeung R.C.Y., Wong S.S., Klapperich C.M. y Spector M., "In vivo evaluation of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating for prosthesis-bone bonding", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **414**, 171-175 (1996).
- Cui F.Z., Luo Z.S. y Feng Q.L., "Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition", *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* **8**, 403-405 (1997).
- Curry N.A. y Jones D.W., "Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: A neutron-diffraction investigation", *J. Chem. Soc. (A)*, 3725-3729 (1971).



- de Lange G.L., de Putter C., de Groot K. y Burger E.H., "A clinical, radiographic, and histological-evaluation of permucosal dental implants of dense hydroxylapatite in dogs", *J. Dent. Res.* **68**, 509-518 (1989).
- Denissen H.W. y de Groot K., "Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxylapatite", *J. Prosthet. Dent.* **42**, 551-556 (1979).
- Denissen H.W., de Groot K., Eestermans J., Klopper P.J., Makkes P.C. y van den Hooff A., "The linkage between apatite implant material and living bone", *Ultramicroscopy* **5**, 124-125 (1980).
- de Putter C., de Groot K. y Smitt P.A.E.S., "Transmucosal implants of dense hydroxylapatite", *J. Prosthet. Dent.* **49**, 87-95 (1983).
- de Wijs F.L.J.A., de Putter C., de Lange G.L. y de Groot K., "Local residual ridge augmentation with solid hydroxyapatite blocks. Part I. An animal-experiment", *J. Prosthet. Dent.* **69**, 510-513 (1993a).
- de Wijs F.L.J.A., de Putter C., de Lange G.L. y de Groot K., "Local residual ridge augmentation with solid hydroxyapatite blocks. Part II. Correction of local resorption defects in 50 patients", *J. Prosthet. Dent.* **69**, 514-519 (1993b).
- Dickens B., Brown W.E., Kruger G.J. y Stewart J.M., " $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , tetracalcium diphosphate monoxide. Crystal structure and relationships to  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  and  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ", *Acta Crystallogr. B* **29**, 2046-2056 (1973).
- Ducheyne P., Radin S., Heughebaert M. y Heughebaert J.C., "Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution", *Biomaterials* **11**, 244-254 (1990).
- Duley W.W., *UV Lasers: effects and applications in materials science*, (Cambridge University Press, Cambridge 1996).
- Ellies L.G., Nelson D.G.A. y Featherstone J.D.B., "Crystallographic structure and surface morphology of sintered carbonated apatites", *J. Biomed. Mater. Res.* **22**, 541-553 (1988).
- Elliot J.C., Mackie P.E. y Young R.A., "Monoclinic hydroxyapatite", *Science* **180**, 1055-1057 (1973).
- Elliot J.C. y P.E. Mackie, "Monoclinic hydroxyapatite", *Colloq. Int. C.N.R.S.*, N° **230** *Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, 69-76 (1975).

- Foltyn S.R., "Surface modification of materials by cumulative laser irradiation", en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994) pp. 89-114.
- Fowler B.O., "Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution", *Inorg. Chem.* **13**, 194-207 (1974a).
- Fowler B.O., "Infrared studies of apatites II. Preparation of normal and isotopically substituted calcium, strontium, and barium hydroxyapatites and spectra-structure-composition correlations", *Inorg. Chem.* **13**, 207-214 (1974b).
- Frayssinet P., Tourenne F., Rouquet N., Conte P., Delga C. y Bonel G., "Comparative biological properties of HA plasma-sprayed coatings having different crystallinities", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **5**, 11-17, (1994).
- García-Sanz F.J., Mayor M.B., Arias J.L., Pou J., León B. y Pérez-Amor M., "Hydroxyapatite coatings: a comparative study between plasma-spray and pulsed laser deposition techniques.", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8**, 861-865 (1997).
- García F., Arias J.L., Mayor B., Pou J., Rehman I., Knowles J, Best S, León B., Pérez-Amor M., Bonfield W., "Effect of heat treatment on pulsed laser deposited amorphous calcium phosphate coatings", *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* **43**, 69-76 (1998).
- Geesink R.G.T. y de Groot K., "Biological fixation of apatite-coated implants", *Acta Orthop. Scand.* **58**, 203 (1987).
- Geesink R.G.T., de Groot K. y Klein C.P.A.T., "Hip implants with hydroxylapatite coatings", *Acta Orthop. Scand.* **58**, 731 (1987).
- Geesink R.G.T., de Groot K. y Klein C.P.A.T., "Bonding of bone to apatite-coated implants", *J. Bone Joint Surg. Br.* **70**, 17-22 (1988).
- Glass S.J. y Ewsuk K.G., "Ceramic Powder Compaction", *MRS Bulletin* **22**(12), 24-28 (1997).
- Gomez-San Roman R., Pérez Casero R., Maréchal C., Enard J.P. y Perrière J., "<sup>18</sup>O isotopic tracer studies of the laser ablation of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>", *J. Appl. Phys.* **80**, 1787-1793 (1996).
- Guillot-Noël O., Gomez-San Roman R., Perrière J., Hermann J., Craciun V., Boulmer-Leborgne C. y Barboux P., "Growth of apatite films by laser ablation: Reduction of the droplet areal density", *J. Appl. Phys.* **80**, 1803-1808 (1996).

- Ha S-W., Mayer J., Koch B. y Wintermantel E., "Plasma-sprayed hydroxylapatite coating on carbon fibre reinforced thermoplastic composite materials", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **5**, 481-484 (1994).
- Hedenqvist P., Olsson M., Jacobson S. y Söderberg S., "Failure mode analysis of TiN-coated high speed steel: in situ scratch adhesion testing in the scanning electron microscope", *Surf. Coat. Tech.* **41**, 31-49 (1990).
- Hench L.L., "Introduction to biomaterials", *An. Quim. Int. Ed.* **93**, S3-S5 (1997).
- Herø H., Wie H., Jørgensen R.B. y Ruyter I.E., "HA coatings on Ti produced by Hot Isostatic Pressing", *J. Biomed. Mater. Res.* **28**, 343-348 (1994).
- Heughebaert J.C., "Biocéramiques constituées de phosphates de calcium", *Silic. Ind.* **3-4**, 37-41 (1988).
- Hontsu S., Nakamori M., Tabata H., Ishii J. y Kawai T., "Pulsed laser deposition of bioceramic thin films on polymer materials.", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1208-L1210 (1996).
- Hontsu S., Matsumoto T., Ishii J., Nakamori M., Tabata y Kawai T., "Electrical properties of hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films* **295**, 214-217 (1997).
- Horwitz J.S. y Sprague J.A., "Film nucleation and film growth in pulsed laser deposition of ceramics", en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994) pp. 229-254.
- Hügel H. y Dausinger F., "Interaction Phenomena", en: *Handbook of the EuroLaser Academy Vol.2*, Ed. D. Schuöcker, (Chapman & Hall, London 1998). pp 1-102.
- Jelínek M., Olšan V., Jastrabík L., Studnicka V., Hnatowicz V., Kvítek J., Havránek V., Dostálová T., Zergioti I., Petrakis A., Hontzopoulos E. y Fotakis C., "Effect of processing parameters on the properties of hydroxylapatite films grown by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films* **257**, 125-129 (1995).
- Jelínek M., Dostálová T., Fotakis C., Studnicka V., Jastrabík L., Havránek V., Grivas C., Hnatowicz V., Kadlec J., Patentaki A., Perina V. y Pospíchal M., "Laser deposition and analysis of biocompatible ceramic films - experiences and overview", *Laser Physics* **6**, 144-149 (1996).
- Ji H., Ponton C.B. y Marquis P.M., "Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3**, 283-287 (1992).

- Kaplan A.F.H., "Precision Ablation Processing", en: *Handbook of the EuroLaser Academy* Vol.2, Ed. D. Schuöcker, (Chapman & Hall, London 1998). pp 455-472.
- Kay M.I., Young R.A. y Posner A.S., "Crystal structure of hydroxyapatite", *Nature* **204**, 1050-1052 (1964).
- Kelly R. y Miotello A., "Mechanisms of pulsed laser sputtering", en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994) pp. 55-88.
- Kijima T. y Tsutsumi M., "Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 455-460 (1979).
- Klee W.E. y Engel G., "Infrared spectra of the phosphate ions in various apatites", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1837-1843 (1970).
- Klein C.P.A.T., de Blicke-Hogervorst J.M.A., Wolke J.G.C. y de Groot K., "Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro", *Biomaterials* **11**, 509-512 (1990).
- Klein C.P.A.T., Patka P., van der Lubbe H.B.M., Wolke J.G.C., de Groot K., "Plasma-sprayed coatings of tetracalciumphosphate, hydroxyl-apatite, and  $\alpha$ -TCP on titanium alloy: An interface study", *J. Biomed. Mater. Res.* **25**, 53-65 (1991).
- Klein C.P.A.T., Wolke J.G.C., de Blicke-Hogervorst J.M.A. y de Groot K., "Features of calcium phosphate plasma-sprayed coatings: An in vitro study ", *J. Biomed. Mater. Res.* **28**, 961-967 (1994).
- Koeneman J., Lemons J., Ducheyne P., Lacefield W., Magee F., Calahan T. y Kay J., "Workshop on characterization of calcium phosphate materials", *J. Appl. Biomater.* **1**, 79-90 (1990).
- Kokubo T., "Novel bioactive materials", *An. Quim. Int. Ed.* **93**, S49-S55 (1997).
- Kravitz L.C., Kingsley J.D. y Elkin E.L., "Raman and infrared studies of coupled  $\text{PO}_4^{3-}$  vibrations", *J. Chem. Phys.* **49**, 4600-4610 (1968).
- Kummer F.J. y Jaffe W.L., "Stability of a cyclically loaded hydroxyapatite coating: effect of substrate material, surface preparation, and testing environment", *J. Appl. Biomat.* **3**, 211-215 (1992).
- LeGeros R.Z., LeGeros J.P., Trautz O.R. y Shirra W.P., "Conversion of monetite,  $\text{CaHPO}_4$ , to apatites: effect of carbonate on the crystallinity and the morphology of the apatite crystallites", *Adv. X-ray Anal.* **14**, 57-66 (1971).

- LeGeros R.Z., "Apatites in biological systems", *Prog. Cryst. Growth Charact.* **4**, 1-45 (1981).
- LeGeros R.Z. y Tung M.S., "Chemical stability of carbonate- and fluoride-containing apatites", *Caries Res.* **17**, 419-429 (1983).
- LeGeros R.Z., Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, en: *Monographs in Oral Science*: vol.15, Ed. H.M. Myers (Karger, Basel 1991).
- LeGeros R.Z. y LeGeros J.P., en *An Introduction to Bioceramics*, Eds. L.L. Hench y J. Wilson (World Scientific, London 1993) pp. 139-180.
- LeGeros R.Z., "Biological and synthetic apatites", en: *Hydroxyapatite and Related Materials*, Eds. P.W. Brown, B. Constanz, (CRC Press, London 1994) pp. 3-28.
- Li P., Ohtsuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., Nakamura T. y Yamamuro T., "Effect of ions in aqueous media on apatite formation on silica gel and its relevance to bioactivity of bioactive glasses and glass ceramics", *J. Appl. Biomater.*, **4**, 221-229 (1993a).
- Li P., Ohtsuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., Nakamura T. y Yamamuro T., "Process of formation of bone-like apatite layer on silica gel", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **4**, 127-131 (1993b).
- Li P., Kangasniemi I., de Groot K., Kokubo T. y Yliurpo A.U., "Apatite crystallization from metastable calcium-phosphate solution on sol gel-prepared silica", *J. Non-Cryst. Solids* **168**, 281-286 (1994a).
- Li P., Kangasniemi I., de Groot K. y Kokubo T., "Bonelike hydroxyapatite induction by a gel-derived titania on a titanium substrate", *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1307-1312 (1994b).
- Li X., Weng J., Tong W., Zuo C., Zhang X., Wang P. y Liu Z., "Characterization of hydroxyapatite film with mixed interface by Ar<sup>+</sup> ion beam enhanced deposition.", *Biomaterials* **18**, 1487-1493 (1997).
- Luklinska Z.B. y Bonfield W., "Ultrastructure of bone-composite interface by high resolution transmission electron microscopy", en: *Bone-Bonding Biomaterials*, Eds. Ducheyne P., Kokubo T. y van Blitterswijk C. (Reed Healthcare Communications, Leiderdorp, 1992) pp. 73-77.
- Mayor B., Arias J., Chiussi S., Garcia F., Pou J., León Fong B. y Pérez-Amor M., "Calcium phosphate coatings grown at different substrate temperature by pulsed ArF-laser deposition", *Thin Solid Films* **317**, 363-366 (1998a).



- Mayor M.B., Arias J.L., García-Sanz F.J., Chiussi S., Pou J. León B. y Pérez-Amor M., "Hydroxyl incorporation in apatite coatings produced by pulsed laser deposition", en: *Bioceramics* Vol.11, Eds. R.Z. LeGeros y J.P. LeGeros, (Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine, New York, NY, USA, November 1998, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1998b) pp. 209-213.
- Montel G., "Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques", *Colloq. Int. C.N.R.S. N° 230, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, 13-18 (1975).
- McConnell D., "The crystal chemistry of apatite.", *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **97**, 237-240 (1974).
- Nadal M., Trombe J.C., Bonel G. y Montel G., "Étude par spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge de quelques substitutions dans les apatites carbonatées", *J. Chim. Phys.* **6**, 1161- 1167 (1970).
- Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4<sup>a</sup> ed. (Wiley, New York 1984).
- Nakashima Y., Shuto T., Hayashi K., Hotokebuchi T., Inadome T., Hara T. y Sugioka Y., "Stimulatory effects of ceramic particles on the production of bone resorbing mediators", en: *Bioceramics* Vol.7, Eds. Ö.H. Andersson y A. Yli-Urpo (*Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994*, Butterworth-Heinemann Ltd. 1994) pp. 305-309.
- Neev J., Liaw D.V., Raney D.V., Fujishige J.T., Ho, P.D. y Berns M.W., "Selectivity, efficiency, and surface characteristics of hard dental tissues ablated with ArF pulsed excimer lasers", *Lasers Surg. Med.* **11**, 499-510 (1991).
- Newsley H., "Epitaxy problems in biocrystalline ultra textures", *Colloq. Int. C.N.R.S. N° 230, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, 203-209 (1975).
- Niemz M.H., "Investigation and spectral analysis of the plasma-induced ablation mechanism of dental hydroxyapatite", *Appl. Phys. B* **58**, 273-281 (1994).
- Nishibori M., "How to solve problems of films coated by ARC methods", *Surf. Coat. Tech.* **52**, 229-233 (1992).

- Nordström E.G., Niemi L. y Miettinen J., "Reaction of bone to hydroxyapatite, carbonate-hydroxyapatite, hydroxyapatite + calcium orthophosphate and to hydroxyapatite + calcium ortho- and pyrophosphate", *Bio-Med. Mater. Eng.* **2**, 115-121 (1992).
- Ong J.L., Harris L.A., Lucas L.C., Lacefield W.R. y Rigney D., "X-ray photoelectron-spectroscopy characterization of ion-beam sputter-deposited calcium-phosphate coatings", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2301-2304 (1991).
- Ong J.L., Lucas L.C., Lacefield W.R. y Rigney E.D., "Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition", *Biomaterials* **13**, 249-254 (1992).
- Parker T.L., Parker K.G., Howdle S.M., Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Sobol E.N. y Roberts C.J., "Biocompatibility of laser-deposited hydroxyapatite coatings: correlation of coating parameters with cell behaviour", *Cellular Engineering* **1**, 91-96 (1996).
- Park J.B. y Lakes R.S., *Biomaterials: an Introduction* 2nd Ed., (Plenum Press, New York 1992).
- Posner A.S., "The mineral of bone", *Clin. Orthop.* **200**, 87-99 (1985).
- Posset U., Löcklin E., Thull R. y Kiefer W., "Vibrational spectroscopic study of tetracalcium phosphate in pure polycrystalline form and as a constituent of a self-setting bone-cement", *J. Biomed. Mater. Res.* **40**, 640-645 (1998).
- Radin S.R. y Ducheyne P., "Plasma-spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3**, 33-42 (1992).
- Rey C., Trombe J.C. y Montel G., "Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice -III. (Synthesis and properties of some oxygenated apatites)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 27-30 (1978).
- Riboud P.V., "Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oxyde de Fer-H<sub>2</sub>O à haute température", *Ann. Chim.* **8**, 381-390 (1973).
- Ross S.D., "Phosphates and other oxy-anions of group V", en: *The Infrared Spectra of Minerals*, Ed. Farmer V.C., (Mineralogical Society, London 1974) pp. 383-422.
- Russell S.W., Alford T.L., Luptak K.A., Pizziconi V.B. y Mayer J.W., "The application of ion beam analysis to calcium phosphate-based biomaterials", *J. Biomed. Mater. Res.* **30**, 165-174 (1996).

- Ruys A.J., Milthorpe B.K. y Sorrell C.C., "Preparation of fibre-reinforced hydroxylapatite", *Interceram.* **43**, 7-9 (1994).
- Saenger K.L., "Angular distribution of ablated material", en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994) pp. 199-227.
- Sakai H., Keitoku S. y Ezumi H., "Contribution of high-velocity particles to stress of thin film produced by laser ablation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L409-L411 (1997), L409-L411 (1997).
- Sardin G., Sánchez F., Varela M., y Morenza J.L., "Hydroxyapatite bioceramics coatings deposited by laser ablation", E-MRS Fall Meeting, D-1.3, Strasbourg, 1992.
- Sardin G., Varela M. y Morenza J.L., "Deposition of hydroxyapatite coatings by laser ablation", en: *Hydroxyapatite and Related Materials*, Eds. P.W. Brown, B. Constanz, (CRC Press, London 1994) pp. 225-230.
- Selvig K.A., "Resolution of the hydroxyapatite crystal lattice in bone and dental enamel by electron microscopy", *Colloq. Int. C.N.R.S. N° 230, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, 42-50 (1975).
- Serra P., Palau J., Varela M., Esteve J. y Morenza J.L., "Characterization of hydroxyapatite laser ablation plumes by fast intensified CCD-imaging", *J. Mater. Res.* **10**, 473-478 (1995).
- Serra P., Clèries L. y Morenza J.L., "Analysis of the expansion of hydroxyapatite laser ablation plumes", *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 216-221 (1996).
- Serra P., Fernández-Pradas J.M., Sardin G. y Morenza J.L., "Interaction effects of an excimer laser beam with hydroxyapatite targets", *Appl. Surf. Sci.* **109-110**, 384-388 (1997).
- Serra P. y Morenza J.L., "Species resolved analysis of the expansion of hydroxyapatite laser ablation plumes", *J. Mater. Res.* **13**, 1132-1135 (1997).
- Serra P. y Morenza J.L., "Imaging and spectral analysis of hydroxyapatite laser ablation plumes", *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 662-667 (1998a).
- Serra P. y Morenza J.L., "Analysis of hydroxyapatite laser ablation plumes in a water atmosphere", *Appl. Phys. A* **67**, 289-294 (1998b).
- Serra P. y Morenza J.L., "Fluence dependence of hydroxyapatite laser ablation plumes", *Thin Solid Films* **345**, 43-48 (1998c).

- Serra P. y Morenza J.L., "Evidence of chemical reactions in the hydroxyapatite laser ablation plume with a water atmosphere", *J. Appl. Phys.* **85**, 3289-3293 (1999).
- Singh R.K., Qian F., Nagabushnam V., Damodaran R. y Moudgil B.M., "Excimer laser deposition of hydroxyapatite thin films", *Biomaterials* **15**, 522-528 (1994).
- Smith D.K., "Calcium phosphate apatites in nature", en: *Hydroxyapatite and Related Materials*, Eds. P.W. Brown, B. Constanz (CRC Press, London 1994), pp. 29-44.
- Sobol E.N., *Phase Transformations and Ablation in Laser-treated Solids* (Ed. John Wilwy & Sons, New York 1995).
- Suchanek W. y Yoshimura M., "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *J. Mater. Res.* **13**, 94-117 (1998).
- Suzuki M., "Studies on the physicochemical nature of hard tissue: (Second report) Infrared, N.M.R, X-ray diffraction investigation of hydroxyñ-radical, crystalline water and carbonate substitution in biological apatites", *Colloq. Int. C.N.R.S. N° 230 Physico-chimie et cristallographie des apatites d'interêt biologique*, 77-83 (1975).
- Termine J.D. y Posner A.S., "Infra-red determination of the percentage of cristallinity in apatitic calcium phosphates", *Nature* **211**, 268-270 (1966).
- Tong W., Yang Z., Zhang X., Yang A., Feng J, Cao Y. y Chen J., "Studies on the diffusion maximum in x-ray diffraction patterns of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings", *J. Biomed. Mater. Res.* **40**, 407-413 (1998).
- Torrisi L., "Micron-size particles emission from bioceramics induced by pulsed laser deposition", *Bio-Med. Mater. Eng.* **3**, 43-49 (1993).
- Torrisi L. y Setola R., "Thermally assisted hydroxyapatite obtained by pulsed-laser deposition on titanium substrates", *Thin Solid Films* **227**, 32-36 (1993).
- Torrisi L., "Structural investigations on laser deposited hydroxyapatite films", *Thin Solid Films* **237**, 12-15 (1994).
- Trombe J.C., "Contribution à l'étude de la décomposition et la réactivité de certaines apatites hydroxilées et carbonatées", *Ann. Chim.* **8**, 251-269 (1973).
- Trombe J.C. y Montel G., "Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice -I. (On the existence of calcium and strontium oxyapatites)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 15-21 (1978a).

- Trombe J.C. y Montel G., "Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice -II. (On the synthesis and properties of calcium and strontium peroxyapatites)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 23-26 (1978b).
- Tucker B.E., Cotell C.M., Auyeung R.C.Y., Spector M. y Nancollas G.H., "Pre-conditioning and dual constant composition dissolution kinetics of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films on silicon substrates", *Biomaterials* **17**, 631-637 (1996).
- Vallet-Regí M., "Introduction to the world of biomaterials", *An. Quim. Int. Ed.* **93**, S6-S14 (1997).
- van Dijk K., Schaeken H.G., Wolke J.G.C., Marée C.H.M., Habraken F.H.P.M., Verhoeven J. y Jansen J.A., "Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering", *J. Biomed. Mater. Res.* **29**, 269-276 (1995).
- van Raemdonck W., Ducheyne P. y de Meester P., "Auger electron spectroscopic analysis of hydroxylapatite coatings on titanium", *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 381-384 (1984).
- von Allmen M., *Laser-Beam interactions with materials. Physical Principles and Applications*, (Springer-Verlag, Berlín 1987).
- Wang C.K., Chern Lin J.H., Ju C.P. y Chang R.P.H., "Structural characterization of pulsed laser-deposited hydroxyapatite film on titanium substrate", *Biomaterials* **18**, 1331-1338 (1997).
- Weinlaender M., Beumer III J., Kenney E.B. y Moy P.K., "Raman microprobe investigation of the calcium phosphate phases of three commercially available plasma-flame-sprayed hydroxyapatite-coated dental implants", *J. Mater. Sci.:Mater. Med.* **3**, 397-401 (1992).
- Whitehead R.Y., Lucas L.C. y Lacefield W.R., "The effect of dissolution on plasma sprayed hydroxylapatite coatings on titanium", *Clin. Mater.* **12**, 31-39 (1993).
- Wieliczka D.M., Spencer P. y LeGeros R.Z., "Surface spectroscopy of apatitic materials: limitations and concerns", *J. Dent. Res.* **75**, 1865-1870 (1996).
- Wolke J.G.C., van Dijk K., Schaeken H.G., de Groot K. y Jansen J.A., "Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings", *J. Biomed. Mater. Res.* **28**, 1477-1484 (1994).



- Young R.A. y W.E. Brown, "Structures of biological minerals", en: *Biological Mineralization and Demineralization*, Ed. G.H.Nancollas (Heidelberg, Berlin 1982) pp. 101-141.
- Zhong J.P., La Torre G.P. y Hench L.L., "The kinetics of bioactive ceramics part VII: binding of collagen to hydroxyapatite and bioactive glass", en: *Bioceramics* Vol.7, Eds. Ö.H. Andersson y A. Yli-Urpo (*Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994*, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1994) pp. 61-66.
- Zhou J., Zhang X., Chen J., Zeng S. y de Groot K., "High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **4**, 83-85 (1993).

**Lista de publicaciones relacionadas con este trabajo**

- Interaction effects of an excimer laser beam with hydroxyapatite targets  
P. Serra, J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, J.L. Morenza  
*Applied Surface Science* **109-110**, 384-388 (1997).
- Hydroxyapatite thin films by excimer laser ablation  
J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, L. Clèries, P. Serra, C. Ferrater, J.L. Morenza.  
*Thin Solid Films* **317**, 393-396 (1998).
- Dissolution behaviour of calcium phosphate coatings obtained by laser ablation  
L. Clèries, J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, J.L. Morenza  
*Biomaterials* **19** 1483-1489 (1998).
- Deposition of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V by KrF excimer laser ablation  
J.M. Fernández-Pradas, L. Clèries, G. Sardin, J.L. Morenza  
*Transactions of the Society for Biomaterials, 1998 Annual meeting, April, San Diego, USA.*
- Calcium-phosphate coatings on titanium alloy deposited by laser ablation  
L. Clèries, E. Martínez, J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, J. Esteve, J.L. Morenza  
*Proceedings of the 9 th International Conference on Modern Materials & Technologies (CIMTEC)*, June 1998, Florence, Italy, Ed. P. Vincenzini.
- Application of dissolution experiments to characterise the structure of pulsed laser deposited calcium phosphate coatings  
L. Clèries, J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, J.L. Morenza  
*Biomaterials* en prensa.
- Hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition with a beam of 355 nm wavelength  
J.M. Fernández-Pradas, L. Clèries, G. Sardin, J.L. Morenza  
Enviado para publicar en *Journal of Materials Research*.
- Evolution of the deposition rate and target morphology during the pulsed laser deposition of hydroxyapatite coatings  
J.M. Fernández-Pradas, L. Clèries, P. Serra, G. Sardin and J.L. Morenza.  
Enviado para publicar en *Thin Solid Films*.
- Bone growth, and resorption of, calcium phosphate coatings obtained by pulsed laser deposition  
L. Clèries, J.M. Fernández-Pradas, J.L. Morenza  
*Journal of Biomedical Materials Research*, en prensa.