

do zewnętrznej warstwy skorupy. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić istnienie różnic zarówno pomiędzy kamieniami różnych typów jak i w obrębie tego samego kamienia. Skorupy kamieni białych są mniej zróżnicowane pod względem strukturalnym niż skorupy kamieni brązowych. W kamieniach brązowych występuje wiele substancji bez-

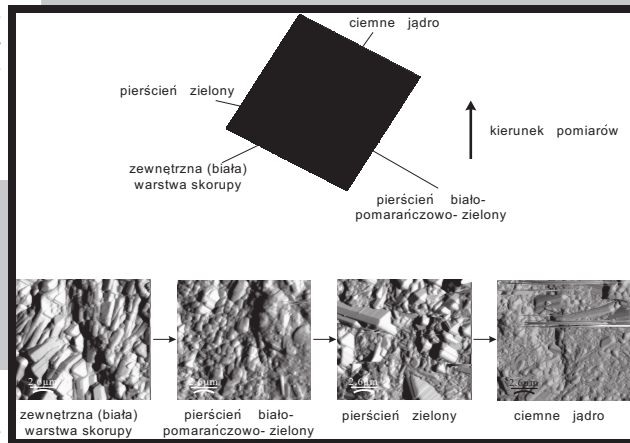
**RYS. 1. Różnice w mikrostrukturze pasm występujących na powierzchni przekroju kamienia białego.**  
**FIG. 1. Different parts of a cross-section of a white gallstone imaged with AFM.**

postaciowej. Przykłady różnic zaobserwowanych kamienia białego przedstawia RYS.1: w obrębie ciemnego jądra obserwujemy struktury drobne, większe gromadzą się w warstwie zewnętrznej kamienia.

Badanie kamieni żółciowych przy pomocy AFM stwarza trudności pozwalające pogłębić zrozumienie ograniczeń zastosowanej metody pomiarów. Prezentujemy typowe artefakty, które pojawiają się przy obrazowaniu AFM nierównych powierzchni przekroju kamieni.

## Podziękowania

*Autorzy pragną podziękować prof. dr hab. Piotrowi Szyberowi (Akademia Medyczna we Wrocławiu) za udostępnienie kamieni żółciowych oraz p. dr Jolancie Puniewskiej za okazaną życzliwość.*



microstructural differentiation within the same gallstone are presented in FIG.1. Small-sized structural elements are located in the interior of the gallstone. Bigger elements occupy the external part of the shell.

AFM investigations of human gallstones are difficult but fruitful. They lead to deeper understanding the limitations of the method. We present typical artificial effects that may occur during imaging rough surfaces of gallstone cross-sections.

## Acknowledgements

*The authors thank prof. Piotr Szyber (Wrocław Medical University) for gallstones and dr Jolanta Puniewska for kindness.*

## Piśmiennictwo

- [1] X.S.Zhou, G.R.Shen, J.G.Wu, W.H.Li, Y.Z.XU, S.F.Weng, R.D.Soloway, X.B.Fu, W.Tian, Z.Xu, T.Shen, G.X.Xu, E.Wentrup-Byrne, A spectroscopic study of pigment gallstones in China, *Biospectroscopy*, 3, 371 (1997).
- [2] A.S.Loginov, S.M.Chebanov, A.V.Peterkov, G.V.Saparin, S.K.Obayden, P.V.Ivannikov, Investigation of cholesterol, bilirubin, and protein distribution in human gallstones by color cathodoluminescence scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, *Scanning*, 20, 17 (1998).

## References

- [3] Q. Peng, J.-G. Wu, R.D. Soloway, T.-D. Hu, W.-D. Huang, Y.-Z. Xu, L.B. Wang, X.F. Li, W.-H. Li, D.-F. Xu, G.-X. Xu, Periodic and chaotic precipitation phenomena in bile salt system related to gallstone formation, *Biospectroscopy*, 3, 195 (1997).
- [4] O.Kleiner, J.Ramesh, M.Huleihl, B.Cohen, K.Kantarovich, Ch.Levi, B.Polyak, R.S.Marks, J.Mordehai, Z.Cohen, S.Mordechai, A comparative study of gallstones from children and adults using FTIR spectroscopy and fluorescence microscopy, *BMC Gastroenterology* 2, 3 (2002).

## OSADZANIE CIENKICH WARSTW Z HYDROKSYAPATYTU METODĄ LASEROWEJ ABLACJI

W. MRÓZ\*, B. MAJOR\*\*, R. MAJOR\*\*, A. PROKOPIUK\*, T. WIERZCHOŃ\*\*\*

\*INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, 01-489 WARSZAWA, UL. KALISKIEGO 2

\*\*INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, PAN, 30-059 KRAKÓW, UL. REYMONTA 25

\*\*\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAWSKA, 02-507 WARSZAWA, UL. WOŁOSKA 141

### Streszczenie

*Nowoczesne technologie laserowe, w tym metoda osadzania warstw metodą laserowej ablacji (pulsed laser deposition - PLD), są coraz szerzej wykorzysty-*

## DEPOSITION OF HYDROXYAPATITE THIN FILMS USING LASER ABLATION METHOD

W. MRÓZ\*, B. MAJOR\*\*, R. MAJOR\*\*, A. PROKOPIUK\*, T. WIERZCHOŃ\*\*\*

\*INSTITUTE OF OPTOELECTRONICS, MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2 KALISKIEGO STR., 01-489 WARSAW, POLAND

\*\*INSTITUTE OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, 25 REYMONTA STR., 30-059 CRACOW,

\*\*\*DEPARTMENT OF MATERIALS AND SCIENCE ENGINEERING, WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSAW, POLAND

### Abstract

*Modern laser technologies, including layers deposition method by pulsed laser beam (pulsed laser*

wane we współczesnej technice [1]. Pełne opanowanie technologii osadzania warstw wymaga lepszego zrozumienia zjawisk fizycznych zachodzących podczas procesów absorpcji promieniowania laserowego i ablacji osadzanych materiałów.

W prezentowanej pracy przedstawiony zostanie wpływ warunków procesu, takich jak: długość fali i fluencja promieniowania laserowego, częstotliwość pracy lasera, temperatura podkładu, typ materiałów podłoża, skład atmosfery reaktywnej i grubość nanoszonych warstw na ich właściwości fizyczne. Prezentowane wyniki bazują na badaniach osadzania warstw hydroksyapatytu (HA)  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  z wykorzystaniem lasera ekscymerowego LPX305 firmy LambdaPhysics. Diagnostyka warstw została wykonana za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),117-119]

#### Długość fali promieniowania laserowego

W przypadku laserów długofalowych ( $10,6\mu\text{m} \pm 0,53\mu\text{m}$ ), zwiększenie zaś gęstości mocy promieniowania laserowego skutkuje lokalnym wzrostem temperatury elektronowej plazmy ( $T_e \sim 10^4 \text{ eV}$ ) i część materiału tarczy na granicy ogniska laserowego, w obszarze o niższej temperaturze, przyjmuje postać fazy ciekłej i fazy gazowej. W czasie ablacji pary te ulegają ochłodzeniu i kondensacji, w wyniku czego na powierzchni osadzanego materiału pojawiają się tzw. droplet, czyli niepożądane drobiny pogarszające jakość warstw. Dla krótkofalowych laserów ekscymerowych (ArF:  $\lambda=193 \text{ nm}$  i F<sub>2</sub>:  $\lambda=157 \text{ nm}$ ), dominującymi mechanizmami absorpcji promieniowania laserowego są absorpcja poprzez poziomy wzbudzone i absorpcja wielofotonowa, nazywane często wspólnie fotoabsorpcją. W przypadku dominacji podczas osadzania warstw procesów fotoabsorpcji i fotoablacji, otrzymuje się gładkie warstwy, bez niepożądanych mikrodropletów, TABELA 1.

#### Fluencja promieniowania laserowego

Wpływ fluencji promieniowania laserowego jest silnie powiązany z innymi parametrami procesu PLD. Zwiększenie fluencji, niezbędne dla zachowania składu stechiometrycznego nanoszonego materiału, powoduje wzrost klasycznej absorpcji, co z kolei powoduje wzrost temperatury plazmy w otoczeniu ogniska laserowego. Na osadzanych warstwach pojawiają się mikrodroplet, nawet przy osadzaniu warstw promieniowaniem lasera KrF ( $\lambda=0,248 \text{ mm}$ ). Zwiększenie fluencji promieniowania laserowego powoduje również wzrost szybkości ablacji nanoszonego materiału, co przekłada się na wzrost szybkości osadzania warstwy oraz wzrost średniej energii kinetycznej osadzanych jonów i atomów. Zwiększenie szybkości osadzania warstwy przy zachowaniu niezmiennych pozostałych parametrów termodynamicznych procesu sprzyja nierównowagowemu wzrostowi warstwy, prowadzącemu do jej amorfizacji. Wzrost średniej energii jonów prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury podkładu i sprzyja równowagowemu wzrostowi warstwy [2].

#### Temperatura podkładu

Generalnie przyjmuje się, że osadzana warstwa zaczyna odczuwać w istotny sposób wpływ dyfuzji, jeżeli temperatura podkładu jest rzędu  $0,3 \pm 0,4$  temperatury topnienia osadzanego materiału, co w przypadku HAP daje temperaturę rzędu  $530 \pm 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Przy ustalonej temperaturze podkładu, efektywność oddziaływania dyfuzji na sposób wzrostu warstwy będzie zależała od energii kinetycznej osadzanych cząsteczek, która z kolei zależy od długości fali lasera i fluencji promieniowania laserowego. Przy osadzaniu warstw z HAP laserem typu Nd:YAG ( $\lambda=1,06 \text{ mm}$ ), zaob-

deposition) (PLD) are widely applied [1]. For full control of deposition technology, better knowledge of physical conditions during absorption of laser radiation and ablation of analysed materials is needed.

This paper presents influence of process conditions like wavelength and fluence of laser beam radiation, laser repetition rate, substrate temperature, target material type, reactive atmosphere composition and thickness of deposited layers, on their physical properties. The presented results are obtained during examination of hydroxyapatite (HA)  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  layers, deposited by LPX305 excimer laser of Lambda Physics. A surface topography was measured by atomic force microscope (AFM).

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),117-119]

#### Laser radiation wavelength

For long-wavelength lasers ( $10.6 \mu\text{m} \pm 0.53 \mu\text{m}$ ) increase in laser power density causes local increase in electron plasma temperature ( $T_e \sim 10^4 \text{ eV}$ ) and a part of target material at the laser focus vicinity, in the area of lower temperature, changes into liquid and gas. During vapour ablation, liquid and gas are cooled down and next condensed in form of undesirable droplets on a deposited surface which degrade the layer quality. For short-wavelength excimer lasers (ArF:  $\lambda=193 \text{ nm}$  and F<sub>2</sub>:  $\lambda=157 \text{ nm}$ ), absorption through excitation levels and multi-photon absorption are the dominant absorption mechanisms of laser radiation, frequently called "photoabsorption". If layer absorption is dominated by photoabsorption and photoablation, the deposited layers are smooth, without undesirable microdroplets, TABLE 1.

#### Laser fluence

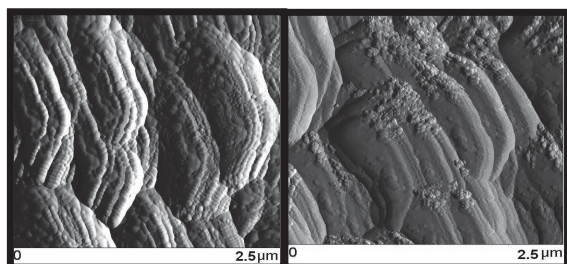
Influence of the laser radiation fluence is connected with other parameters of the PLD process. Much stronger fluence, needed to maintain the stoichiometric composition of the deposited material, enhanced classical absorption, causing increase in plasma temperature in laser focus vicinity. In consequence, microdroplets appear even for layer deposited with KrF laser ( $\lambda=0.248 \mu\text{m}$ ). Stronger fluence of laser radiation causes also increase in ablation rate of the deposited material, next increased deposition rate of the layer and higher average kinetic energy of deposited ions and atoms. Increase in deposition rate, with unchanged other thermodynamical parameters, causes a nonequilibrium layer growth, leading to amorphization of a deposited film. Higher average ions energy leads to increase in local temperature of a substrate and equilibrium growth of layers [2].

#### Substrate temperature

It is generally assumed that a deposited layer starts to be substantially influenced by diffusion process if substrate temperature is of the order of  $0.3 \pm 0.4$  of melting temperature of deposited material, i.e.  $530 \pm 700 \text{ }^\circ\text{C}$  for HAp. With constant substrate temperature, the diffusion impact on the layer growth will be depended on kinetic energy of deposited particles, depending, in turn, on the laser wavelength and the fluence of laser radiation. During HAP layer deposition with Nd:YAG laser ( $\lambda=1.06 \text{ mm}$ ), crystallization process has been observed already at the temperature of  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  [3].

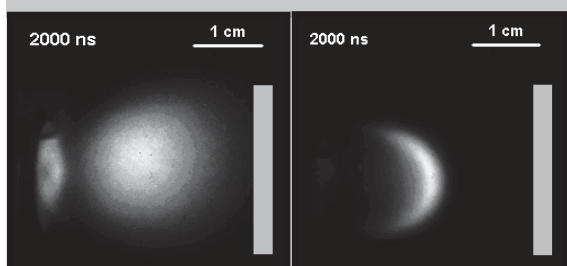
#### Laser frequency

Increased laser frequency results in increased layer deposition rate, but - unlike in the case of increase in laser fluence - the energy of particles does not change. The atoms have a shorter time to find a places with the lowest free energy



**RYS. 1. Topografia warstwy z HAp na podkładzie ze stopu Ti6Al4V (laser ArF, fluencja  $F \approx 8 \text{ J/cm}^2$ ,  $p \sim 3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ), a)  $f=5 \text{ Hz}$ , b)  $f=50 \text{ Hz}$ , widoczne defekty pogorszające jakość narastającej warstwy.**

**FIG. 1. Topography of z HAp layers on Ti6Al4V substrate (ArF laser, fluence  $F \approx 8 \text{ J/cm}^2$ ,  $p \sim 3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ), a)  $f=5 \text{ Hz}$  and b)  $f=50 \text{ Hz}$ , visible defects deteriorating growing layers.**



**RYS. 2. Formowanie się plazmy z HAp w różnych atmosferach: a)  $p \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , b)  $p \sim 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ , atmosfera pary wodnej.**

**FIG. 2. Plasma formation from HAP in different atmosphere conditions: a)  $p \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  and b)  $p \sim 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ , water vapour.**

serwowano początki krystalizacji już przy temperaturze  $250^\circ\text{C}$  [3].

### Częstotliwość pracy lasera

Zwiększenie częstotliwości pracy lasera powoduje zwiększenie szybkości osadzania warstwy, ale - w odróżnieniu od przypadku zwiększania fluencji promieniowania laserowego - energia cząsteczek nie ulega istotnej zmianie. Czas pozostający atomom na zajęcie miejsc o niskiej energii swobodnej będzie krótszy, a narastająca w sposób warstwa będzie bardziej podatna na wystąpienie różnego rodzaju błędów w budowie [1], RYS.2.

### Atmosfera w komorze eksperymentalnej

Zderzenia cząsteczek ekspandującej plazmy z cząsteczkami gazu w komorze mogą mieć zarówno charakter zderzeń sprężystych (wpływających na zmianę kierunku rozlotu plazmy) jak i niesprężystych (zamiana początkowej energii kinetycznej w energię termiczną). Oddziaływania te prowadzą do dysypacji energii kinetycznej osadzanych cząsteczek [4], RYS. 2.

### Podziękowania

Praca była realizowana w ramach projektów PBZ-KBN-100/T08/2003 oraz 08/PBZ-KBN-082/T08/2002.

Długość fali promieniowania Laser radiation wavelength	Zjawiska fizyczne Physical effects
$10,6 \mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}$ ( $h\nu: 0,12 \pm 2,3 \text{ [eV]}$ )	-dominacja klasycznej absorpcji classical absorption domination -temperatura plazmy $10 - 100 \text{ eV}$ plasma temperature $10 \pm 100 \text{ eV}$ -jonizacja zderzeniowa collisional ionization -widoczne efekty termiczne (droplety, kratery z wypływem materiału) visible thermal effects (droplets, crater with outflowing material)
$0,53 \mu\text{m} \pm 0,248 \mu\text{m}$ ( $h\nu: 2,3 \pm 4,99 \text{ [eV]}$ )	-absorpcja klasyczna classical absorption -absorpcja wielofotonowa multiphoton absorption -absorpcja przez poziomy wzbudzone absorption through exited levels
$193 \text{ nm} \pm 153 \text{ nm}$ ( $h\nu: 4,99 \pm 7,9 \text{ [eV]}$ )	- absorpcja wielofotonowa multiphoton absorption - absorpcja przez poziomy wzbudzone absorption through exited levels - temperatura plazmy $\sim 1 \text{ eV}$ plasma temperature $\sim 1 \text{ eV}$ - jonizacja przez poziomy wzbudzone absorption through exited levels - minimalizacja efektów termicznych: brak wypływu materiału wokół krateru thermal effects are minimized: craters with steep walls, without visible material outflow - dna kraterów posiada nanostrukturę bottom of craters with nano-structure

**TABELA 1. Zjawiska zachodzące przy ablacji różną długością fali promieniowania laserowego.**  
**TABLE 1. Ablation effects connected with different laser radiation wavelengths.**

levels, so, the layer structure will be more susceptible to the appearance of various structure errors, FIG. 2 [1].

### Atmosphere in experimental chamber

The collisions of expanding plasma particles with reactive gas particles in a chamber can be elastic collisions (influencing the direction of plasma expansion) and nonelastic collisions (conversion of initial kinetic energy of ion particles into thermal energy). These interactions lead to dissipation of kinetic energy of deposited particles [4] FIG. 2.

### Acknowledgements

The research was financed from PBZ-KBN-100/T08/2003 and 08/PBZ-KBN-082/T08/2002 projects.

### Piśmiennictwo

### References

- [1] Applied Physics A: Material Sciences & Processing, vol. 70 No. 4-6 (2004), (Proceedings of 7th COLA, Greece, 2003).
- [2] W. Mróz, "Physics of growth of thin films deposited by laser ablation", Solid State Phenomena vol. 101-102 (2005), pp. 187-196.
- [3] R. Major, W. Mróz, T. Wierzchoń, J.M. Lackner, W. Waldhauer, J. Bonarski, K. Haberko, A. Pawłowski, "Texture and microstructure of HAp thin layers on Ti6Al4V", Proceedings of Symposium on Texture and Microstructure Analysis of Functionally Graded Materials, Kraków, Poland, 2004.
- [4] M. Jedyński, Z. Szymański, W. Mróz, A. Prokopiuk, M. Jelinek, T. Kocourek, "Spectroscopic measurements of plasma plume induced during the laser deposition of the hydroxyapatite", Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54 (2004), Suppl. C, C397-402.