

WPŁYW TEMPERATURY PODŁOŻA NA WARSTWY HYDROKSYAPATYTU OSADZANE METODĄ IMPULSOWEJ ABLACJI LASEROWEJ

W. MRÓZ¹, M. JEDYŃSKI¹, A. PROKOPIUK¹,
S. BURDYŃSKA¹, T. WIERZCHOŃ²

¹ INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI,
WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, WARSZAWA 01-489, UL.
KALISKIEGO 2., POLSKA

² WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WARSZAWA 01-489, UL. WOŁOSKA 141, POLSKA

Streszczenie

Warstwy hydroksyapatytu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) zostały osadzone na podłożu z Ti6Al4V metodą laserowej ablacji (PLD), przy użyciu lasera ekscymerowego ArF. W celu ustalenia wpływu temperatury podłoża na strukturę osadzonych warstw, proces osadzania przeprowadzono dla zakresu temperatur podłoża od 150°C do 650°C. Analiza fazowa osadzonych warstw została przeprowadzona przy użyciu Fourierowskiej spektrometrii podczerwieni (FTIR). Topografia otrzymanych warstw charakteryzowana była metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Otrzymane wyniki wskazują na zależność struktury osadzonych warstw oraz ich morfologii od temperatury podłoża.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 12-15]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt (HA) jest polikrystalicznym składnikiem naturalnych kości. Syntetyczny HA charakteryzujący się chemicznymi i fizycznymi właściwościami zbliżonymi do naturalnych kości odgrywa istotną rolę w wielu zastosowaniach medycznych [1]. Spośród wielu technik osadzanie impulsem laserowym jest użyteczną metodą służącą do pokrywania powierzchni cienkimi warstwami o różnym składzie. Przyczyny, dla których rośnie zainteresowanie techniką PLD to: duża szybkość osadzania, możliwość precyzyjnego kontrolowania grubości wzrastających warstw oraz stopnia ich krystaliczności [2]. W pracy tej przedstawiony jest wpływ temperatury podłoża na zmiany strukturalne oraz morfologię powierzchni hydroksyapatytu osadzonego metodą PLD.

Eksperyment

Eksperyment przeprowadzono z użyciem lasera ekscymerowego ArF działającego na długości fali 193nm. Czas trwania impulsów wynosił 20ns a częstota repetycji 50Hz. Grubość osadzonych warstw wyniosła 3µm. Wartość fluencji wiązki impulsowej na powierzchni tarczy była około 7J/cm² przy energii impulsu 250mJ. Warstwy były osadzone na podłożu ze stopu Ti6Al4V utrzymywanej w stałej, podwyższonej temperaturze: 150±20°C, 350±20°C, 450±50°C lub 650±50°C. Podłoże zostało umieszczone w odległości 4 cm od tarczy. Podczas eksperymentu komora próżniowa wypełniona była parą wodną pod ciśnieniem 18Pa.

INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON HYDROXYAPATITE COATINGS DEPOSITED BY PULSED LASER ABLATION METHOD

W. MRÓZ¹, M. JEDYŃSKI¹, A. PROKOPIUK¹,
S. BURDYŃSKA¹, T. WIERZCHOŃ²

¹ INSTITUTE OF OPTOELECTRONICS,
MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WARSAW 01-489,
2 KALISKI STR., POLAND

² MATERIALS ENGINEERING FACULTY,
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
WARSAW 02-507, WOŁOSKA 141, POLAND

Abstract

Hydroxyapatite layers ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) were deposited on Ti6Al4V substrate by use of pulsed laser deposition (PLD) technique using ArF excimer laser. In order to determine the influence of substrate temperature on structure of deposited films the experiment was performed for substrate temperatures ranged from 150°C to 650°C. The chemical analysis of deposited hydroxyapatite coatings were performed by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The morphology of deposited layers were characterized by means of Atomic Force Microscopy (AFM) method. The results indicate dependence of apatite structure and surface morphology on the substrate temperature.

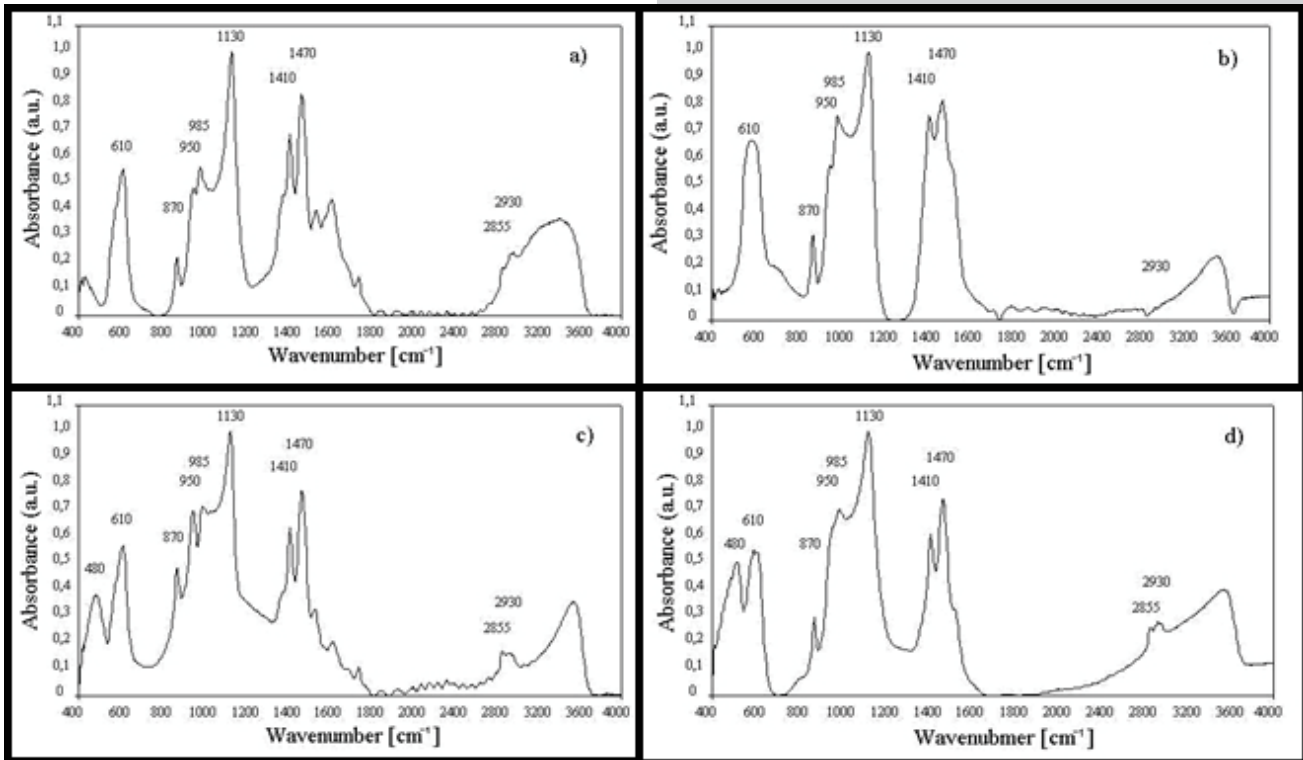
[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 12-15]

Introduction

Hydroxyapatite (HA) is a polycrystalline component of natural bone. Synthetic HA with its chemical and physical properties similar to natural bone plays an important role in many medical applications [1]. Among many techniques pulsed laser deposition is a growth technique that is a feasible means of covering different kind of materials. The reason that the interest in PLD technique increases is that it has high deposition rate, possibility of precise controlling of thickness of growing layer and its crystallinity [2]. In this paper we report on the influence of the substrate temperature on structural changes and surface morphology of prepared by PLD method HA films.

Experimental details

The excimer ArF laser operating at 193nm with 20ns of pulse width and repetition rate of 50 Hz was used for deposition of HA films. Thickness of obtained layers was more than 3µm. The fluence of laser spot was 7J/cm² with pulse energy of 250mJ. HA layers were deposited on Ti6Al4V titanium alloy substrates maintained at raised temperatures of 150±20°C, 350±20°C, 450±50°C and 650±50°C. The substrate was situated at 4 cm in front of a target. The PLD process was carried out in water vapour atmosphere which pressure was 18Pa. The analysis of obtained layers was performed by FTIR spectroscopy and AFM technique.



RYS.1. Wwidma absorpcyjne warstw hydroksyapatytu osadzonych przy różnych temperaturach podłoża: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

FIG.1. Fourier spectra of deposited hydroxyapatite layers for different substrate temperatures: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

Wyniki eksperymentu

RYS.1 przedstawia widma absorpcyjne warstw hydroksyapatytu osadzonych przy różnych temperaturach podłoża. W widmie warstwy HA osadzonej w temperaturze 150°C widoczny jest pik w okolicy 610cm⁻¹ reprezentujący drganie zginające ν_4 grupy PO₄. Pik ten poszerzony jest od strony mniejszych energii. Pik przy 480cm⁻¹ odpowiada drganiom ν_2 zginającym grupy PO₄. Pojawia się on przy temperaturze 350°C i jest obecny w widmie warstwy osadzonej w 450°C. Poszerzenie piku przy 610cm⁻¹ obserwowane w widmie warstwy osadzonej w 350°C wskazuje na częściową zmianę struktury fazowej warstwy. Pojawienie się piku przy 480cm⁻¹ sugeruje zmiany struktury fazowej osadzonego HA wraz ze zwiększaniem temperatury podłoża. Ponieważ przy temperaturach niższych niż około 400°C osadzone warstwy mają strukturę amorficzną [1] przejście fazowe w temperaturze powyżej 350°C dotyczy zwiększenia stopnia krystaliczności otrzymanych warstw. Można więc przyjąć, że zakres temperatur 350–450°C jest najlepszy dla wzrastania warstw polikrystalicznych hydroksyapatytu.

RYSUNEK 2 przedstawia dwu i trójwymiarowe obrazy topografii obszaru 1x1µm wraz z mapami fazowymi warstw hydroksyapatytu osadzonego w różnych temperaturach podłoża. Warstwa hydroksyapatytu osadzona w temperaturze 150°C ukazuje strukturę wyraźnie różniącą się od struktury warstwy osadzonej w temperaturze pokojowej [3]. Powierzchnia tej warstwy wykazuje obecność konglomeratów o rozmiarze 2–3µm, które składają się z krystalitów o wielkości 100nm. Krystality te charakteryzują się jednorodnym rozmieszczeniem na powierzchni warstwy. Mapa fazy wskazuje, że osadzona warstwa zdominowana jest przez jedną fazę, może być to OCP - Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄•5H₂O. Obecność pasm grupy CO₃ w widmie FTIR (1400cm⁻¹, 1470cm⁻¹) wskazuje, że drugą fazą jest biologiczny apatyt - Ca₈₋₃(PO₄)_{4,3}(CO₃-HPO₄)_{1,7}(OH)_{0,3}.

Results

FIG.1 depicts FTIR absorption spectra of HA coatings deposited at different substrate temperatures. In the spectra of HA coating deposited at 150°C the peak at wave number value of 610cm⁻¹ representing ν_4 bending mode of PO₄ group is visible. This peak is broadened toward lower energy. The peak at 480cm⁻¹ corresponding to ν_2 bending mode of PO₄ group appears at substrate temperature of 350°C and is still present in spectrum obtained for temperature of 450°C. The broadening of peak at 610cm⁻¹ observed in 350°C probably indicates partial changing of spatial distribution of stresses in deposited layers which can be influenced by changes of phase structure of layers. Emerging of peak at 480cm⁻¹ indicates changes of phase structures of deposited HA when the substrate temperature increases. Because at lower than 400°C temperature the deposited layer is characterized by amorphous structure [1] the observed phase change at 350°C refer to increasing of polycrystalline structure of layer. One can conclude that the range of substrate temperature between 350°C and 450°C is most appropriate for growth of polycrystalline hydroxyapatite coatings.

FIGURE 2 presents two and three dimensional topography of 1x1µm area of HA layers deposited at different substrate temperatures together with corresponding phase maps. The hydroxyapatite coating obtained at 150°C shows structure which is clearly different from structure characteristic for layers deposited at room temperature [3]. This coating consists of conglomerates of the size about 2–3µm which are built of crystallites which size is of the order of 100nm. This crystallites are characterized by homogeneous arrangement on the surface. Phase map indicates that in this case deposited layer is dominated by only one phosphate phase (OCP - Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄•5H₂O). The FTIR spectrum of this coating indicates that the second phase present in this layer is biological apatite Ca₈₋₃(PO₄)_{4,3}(CO₃-HPO₄)_{1,7}(OH)_{0,3}.

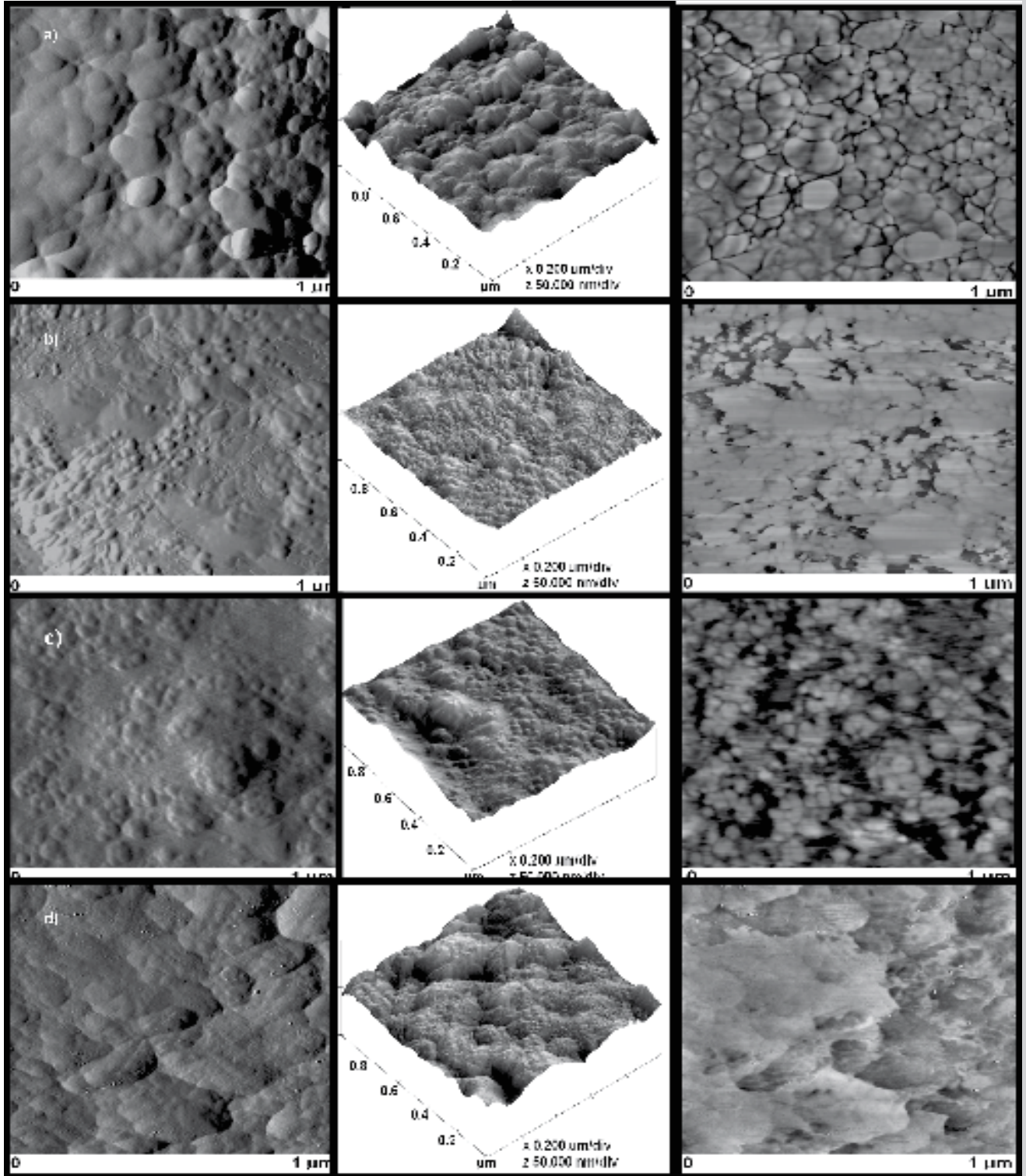


FIG.2. Topografia 2D i 3D obszarów $1 \times 1 \mu\text{m}$ warstw hydroksyapatytu (obrazy po lewej i w centrum) wraz z odpowiadającymi im mapami fazowymi (obrazy po prawej) dla różnych temperatur podłoża: a) 150°C , b) 350°C , c) 450°C , d) 650°C .

FIG.2. 2D and 3D topography of $1 \times 1 \mu\text{m}$ area of hydroxyapatite layers (left and central pictures) along with corresponding phase maps (right pictures) registered at substrate temperatures: a) 150°C , b) 350°C , c) 450°C , d) 650°C .

Podsumowanie

Udział fazy OCP w osadzanych warstwach maleje a udział biologicznego apatytu rośnie wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Optymalna temperatura dla uzyskania warstw hydroksyapatytu o przeważającym udziale formy polikrystalicznej zawiera się w przedziale $350\text{--}450^\circ\text{C}$.

Summary

The contribution of OCP phase in deposited layers decreases and contribution of biological apatite increases when substrate temperature is raised. The optimal temperature for growth of layer with maximal content of HA and proper size of crystallites for developing osteoblasts ranged from 350°C to 450°C .

Podziękowania

Praca była częściowo finansowana z MNiI T00 C 004 29 oraz PBZ-KBN-100/T08/2003.

Acknowledgements

Financial partial support for this study by MNiI T00 C 004 29 and PBZ-KBN-100/T08/2003 is acknowledged.

Piśmiennictwo

- [1] R. Eason (eds), Pulsed laser deposition of thin films, New Jersey, 2007.
 [2] W. Mróz, Physics of deposition of hydroxyapatite layers by pulsed laser deposition methods: Functional properties of nanostructured materials. Edited by Kassing R. Springer 2006; NATO Science Series II Mathematics, Physics and Chemistry, 223: 183-196.

References

- [3] W. Mróz, A. Prokopiuk, B. Major, K. Hajerko, J. R. Sobiecki, T. Wierzchoń, Hydroxyapatite deposition on Nitrided Ti-6Al-4V substrates by means of the ArF laser, Annals of Transplantation, 9 No. 1A (Suppl.), (2004), 35.

ANALIZA WARSTW Z HYDROKSYAPATYTU I HYDROKSYAPATYTU DOMIESZKOWANEGO MAGNEZEM OSADZANYCH TECHNIKĄ ABLACJI LASEROWEJ PRZY UŻYCIU LASERA EKSCYMEROWEGO ARF

W. MRÓZ¹, M. JEDYŃSKI¹, Z. PASZKIEWICZ², A. PROKOPIUK¹, A. ŚLÓSARCZYK²

¹ INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, 01-489 WARSZAWA, KALISKIEGO 2, POLSKA

² AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, 30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30, POLSKA

Streszczenie

Warstwy z hydroksyapatytu osadzone były na podłożu ze stopu Ti6Al4V z warstwą buforową TiN metodą laserowej ablacji. Dwie tabletki składające się ze sprasowanego hydroksyapatytu ($HA - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) i domieszkowanego magnezem hydroksyapatytu ($(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$, 4% of Mg) zostały poddane ablacji laserem ekscymerowym ArF ($\lambda=193nm$). Użycie materiałów o różnym składzie umożliwiło ustalenie wpływu składu chemicznego tarczy na strukturę osadzonej warstwy. Uzyskane warstwy były analizowane za pomocą metody dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Wyniki analizy XRD pokazują, że osadzona warstwa z hydroksyapatytu domieszkowanego magnezem posiada strukturę polikrystaliczną w przeciwieństwie do struktury warstwy osadzonej z czystego hydroksyapatytu, która była amorficzna.

Słowa kluczowe: Osadzanie impulsem laserowym, hydroksyapatyt.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 15-17]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt jest podstawowym mineralnym składnikiem zarówno ludzkich kości, jak i zębów. Dlatego materiały oparte o hydroksyapatyt są używane jako implanty, bądź

CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE AND MG-DOPED HYDROXYAPATITE COATINGS DEPOSITED BY PULSED LASER ABLATION TECHNIQUE USING ARF EXCIMER LASER

W. MRÓZ¹, M. JEDYŃSKI¹, Z. PASZKIEWICZ², A. PROKOPIUK¹, A. ŚLÓSARCZYK²

¹ INSTITUTE OF OPTOELECTRONICS, MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WARSAW 01-489, KALISKIEGO 2, POLAND

² AGH-UST, FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND CERAMICS, 30-059 KRAKOW, AL. MICKIEWICZA 30, POLAND

Abstract

Hydroxyapatite layers were deposited on Ti6Al4V substrates with TiN buffer layers by use of pulsed laser deposition method. With this technique two pressed pellets consisted of hydroxyapatite ($HA - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) and hydroxyapatite doped with magnesium ($(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$, 4% of Mg) were ablated using ArF excimer laser ($\lambda=193 nm$). The use of different targets enabled to determine the influence of target composition on the nature of deposited layers. The obtained deposits were characterized by means of X-ray diffraction method (XRD). The analysis from XRD showed that Mg-doped HA layer had crystalline structure and composition of layer deposited from pure HA material is characterized by amorphous nature.

Keywords: Pulsed laser deposition, hydroxyapatite, XRD.

[Engineering of biomaterials, 69-72, (2007), 15-17]

Introduction

Hydroxyapatite is the main mineral component of human bone and teeth. Therefore the HA materials on the basis of natural and synthetic apatites are used as implants in orthopaedia and dentistry. The major applications of hydroxyapatite are coatings of metallic implants because they can form real chemical bonds with surrounding bone tissue [1].