


## Implementación de un sistema de pulverización catódica con magnetrones de caras opuestas para el crecimiento de películas delgadas de hidroxiapatita

 Manuel Torres<sup>\*1,2</sup>, Manuel Pinedo<sup>1,2</sup>, Justiniano Quispe<sup>1,2</sup> y Carlos Landauro<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

<sup>2</sup> Centro de Investigación Tecnológica Biomédica y Medioambiental

Recibido 01 Jul 2023 – Aceptado 02 Abr 2024 – Publicado 21 Abr 2024

### Resumen

Debido a su gran biocompatibilidad, la hidroxiapatita (HAp) es ampliamente usada como recubrimiento de implantes quirúrgicos, ortopédicos y dentales con el fin de mejorar la biocompatibilidad y osteointegración de los implantes. Sin embargo, dada su complejidad estructural, las técnicas convencionales de recubrimiento no proporcionan buena uniformidad, adhesión al sustrato y control de la estequiometría, por lo que la su pureza estructural resulta ser baja. Una de las técnicas que permite obtener recubrimientos de alta cristalinidad y uniformidad es la pulverización catódica de magnetrones con caras opuestas (*magnetron facing target sputtering*, MFTS), o también conocida como pulverización catódica de magnetrones en ángulo recto (*right angle magnetron sputtering*, RAMS). En este artículo se describe las condiciones necesarias para la implementación de dicho sistema con el objetivo de sintetizar películas delgadas de HAp de alta pureza estructural. El arreglo de los blancos, la distribución de las líneas de campo, la determinación de la zona de trabajo, los estados de ionización de los elementos debido al plasma y la relación oxígeno/argón en la cámara fueron estudiados para optimizar la formación de películas delgadas de HAp. Las líneas de campo fueron simuladas computacionalmente para determinar la zona de trabajo, la cual se encontró en un rango de alturas de 32 a 36 mm por encima del eje axial de los magnetrones. Para la generación del plasma se utilizó una potencia de 120 W en una atmósfera de Ar y O<sub>2</sub> con una relación de 5 a 1. Con la caracterización del plasma se observó los estados de ionización de los elementos correspondientes a la HAp, sugiriendo la descomposición completa de la estructura de la HAp. Finalmente, utilizando un blanco de HAp de alta pureza se creció una película de HAp. La película, luego de ser tratada térmicamente, se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Los patrones de difracción muestran la formación de HAp monofásica y con el resultado del análisis composicional por EDS se obtuvo una relación Ca/P de  $1.57 \pm 0.071$  la cual es cercana a la composición estequiométrica. Estos resultados confirman que es viable fabricar películas de HAp de buena calidad estructural empleando un equipo de pulverización catódica de magnetrones con caras opuestas.

**Palabras clave:** Hidroxiapatita, pulverización catódica, plasma.

\* manueltorescalla23@gmail.com

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



## Assembly and characterization of a magnetron sputtering facing target for hydroxyapatite Thin Film Growth

### Abstract

Due to its high biocompatibility, hydroxyapatite (HAp) is widely used as a coating for surgical, orthopaedic and dental implants in order to enhance implant biocompatibility and osseointegration. However, due to the structural complexity of HAp (Hydroxyapatite), Conventional coating techniques do not provide good uniformity, substrate adhesion, and control over stoichiometry, resulting in poor structural quality. One of the techniques to obtain coatings with high crystallinity and uniformity is magnetron facing target sputtering (MFTS), also known as right angle magnetron sputtering (RAMS). In this article we describe the required conditions for the implementation of such a system. The arrangement of the targets, the distribution of the field lines, the determination of the working zone, the ionisation states of the elements due to the plasma and the oxygen/argon ratio in the chamber were studied to optimise the formation of HAp thin films. The field lines were computationally simulated to determine the working zone, which was found to be in a range of heights from 32 to 36 mm above the axial axis of the magnetrons. A power of 120 W in an atmosphere of Ar and O<sub>2</sub> with a ratio of 5 to 1 was used to generate the plasma. The plasma characterisation shows the ionisation states of the elements corresponding to the HAp, suggesting the complete decomposition of the HAp structure. Finally, using a high purity HAp target, a HAp film was grown. The film, after heat treatment, was characterised by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The diffraction patterns indicate the formation of single-phase HAp, and the compositional analysis by EDS yielded a Ca/P ratio of  $1.57 \pm 0.071$ , which is close to the stoichiometric composition. This results confirm that it is feasible to produce HAp films of good structural quality using a facing target magnetron sputtering equipment.

**Keywords:** Hydroxyapatite, magnetron sputtering, plasma.

## 1. Introducción

La pulverización catódica (*cathode sputtering*) o simplemente *sputtering* es una técnica de deposición por evaporación física asistida con plasma (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition, PAPVD*) [1]. Esta técnica consiste en bombardear con iones altamente energéticos sobre un material (blanco o *target*) con el fin de arrancar átomos o clústeres de átomos, que luego son condensados sobre un sustrato. Durante el proceso de bombardeo, los iones generados en el plasma transfieren su energía y momento a los átomos superficiales del material, permitiendo que adquieran la energía suficiente para romper sus enlaces y ser liberados. Al condensarse el flujo de átomos liberados es posible recubrir completamente la superficie del sustrato con una fina capa de espesor nanométrico conocida como película delgada [2].

A lo largo de los años el proceso de *sputtering* ha evolucionado con el fin de fabricar películas delgadas del mayor número de materiales (metales, aislantes, aleaciones, óxidos, entre otros) y sobrellevar fenómenos adversos que perjudican la calidad de las películas delgadas. Por ejemplo, la incorporación de fuentes de radiofrecuencia (RF) para la pulverización de materiales aislantes fue necesaria para evitar la acumulación de cargas superficiales que ocurría cuando se utilizaban fuentes de corriente directa (DC) [3]. El *sputtering* reactivo se implementó con la finalidad de fabricar compuestos a partir de la reacción de un gas reactivo introducido en la cámara y el material

del blanco (en general se usa oxígeno o nitrógeno para formar óxidos o nitruros, respectivamente) [4]. El confinamiento del plasma con campos magnéticos (*magnetron sputtering*) permitió obtener tasas de crecimiento más altas, a la vez que redujo el calentamiento del sustrato y aumentó la eficiencia de ionización del plasma [5]. La incorporación de otras configuraciones como el sistema de pulverización catódica con magnetrones de caras opuestas (*Magnetron facing target sputtering*, MFTS) permitió reducir la exposición del sustrato al plasma logrando una reducción del estrés en la película, evitando la implantación de átomos inertes y obteniendo bajas desviaciones de la composición de las películas respecto al blanco [6].

En la actualidad existe una fuerte tendencia a realizar recubrimientos de implantes con materiales bioactivos, como la hidroxiapatita (HAp), para mejorar su durabilidad, osteoconductividad, osteointegración y biocompatibilidad [7–9]. La HAp es un biocerámico inorgánico que constituye del 65 al 70% de la masa ósea, por ende posee una alta biocompatibilidad y bioactividad [10, 11]. La composición química de la HAp es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  con una relación  $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ . Posee una celda unitaria hexagonal con parámetros de red  $a = 0.942 \text{ nm}$  y  $c = 0.688 \text{ nm}$  con grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ , constituida aproximadamente por diez iones de calcio, seis iones de fosfato y dos iones de hidroxilo. Debido a la estructura y composición compleja de HAp surge el reto de obtener recubrimientos controlados que respeten la estructura, estequiometría y tengan una alta adherencia al sustrato. Por ello, técni-

cas de recubrimiento convencionales como *plasma spraying*, *dip coating*, descomposición térmica y *electrophoresis* no son buenos candidatos. Por otra parte, la técnica de *magnetron facing target sputtering* reactivo por radiofrecuencia se ha presentado como un buen candidato para realizar recubrimiento de HAp controlados y de alta biocompatibilidad [12]. Sin embargo, para lograr un buen control de todos los parámetros involucrados en la producción de la película es conveniente conocer el equipo en detalle. En este contexto, la implementación de dicho equipo brinda la posibilidad de ajustar el equipo para la fabricación de películas delgadas de HAp de alta calidad estructural, lo cual es requerido sobre todo en la industria biomédica.

En este artículo se implementa un equipo *magnetron facing target sputtering* reactivo por radiofrecuencia para el recubrimiento de películas delgadas de hidroxiapatita. En la sección [2] se detalla el funcionamiento y componentes del equipo. Así como también se determina la distribución del campo y se caracteriza los estados de ionización presentes en el plasma. Luego, en la sección [3] se describe la preparación del blanco (*target*) de HAp por el método de sinterizado a partir de HAp en polvo obtenida por el método sol-gel. El target fue caracterizado por las técnicas de difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*) para determinar su estructura cristalina y relación Ca/P, respectivamente. Finalmente, se creció una película delgada de HAp, la cual fue caracterizada por las técnicas de DRX, EDS y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) para determinar la formación de HAp de buena calidad estructural.

## Área de estudio

Ciencia de materiales avanzados y de estructuras artificiales.

## Antecedentes

En 1996 Lin y colaboradores [6] desarrollaron un sistema MFTS para realizar crecimiento de películas magnéticas. Las ventajas que presentó este equipo sobre los sistemas de pulverización catódica convencionales era que el sustrato se encontraba en una zona libre del plasma. Esto permitió fabricar películas delgadas con una alta cristalinidad, superficies con baja rugosidad, tasas de crecimiento estables y altas, baja implantación de iones inertes en la película, bajo calentamiento del sustrato y una composición estequiométrica muy cercana a la del blanco. Esta serie de características hacen de este sistema atractivo para el crecimiento de compuestos complejos como la HAp.

Los primeros estudios en implementar la configuración FT (*facing target*) para realizar crecimiento de HAp fueron llevados a cabo por Mello y Hong [13, 14]; ellos lo denominaron pulverización catódica de magnetrones en ángulo recto (*right angle magnetron sputtering*, RAMS) por la disposición del sustrato respecto a los blancos. Adicionalmente, se realizaron experimentos in vitro utilizando células osteoblásticas murinas donde mostraron que los recubrimientos de HAp llevados a cabo por un sistema RAMS aumentan la proliferación de osteoblastos [12]. Dado esto, la popularidad de los recubrimientos de HAp realizados por un sistema MFTS (o RAMS, estas siglas serán usadas de forma equivalente) aumentó considerablemente posicionándose como una potencial técnica de recubrimiento para aplicaciones biomédicas.

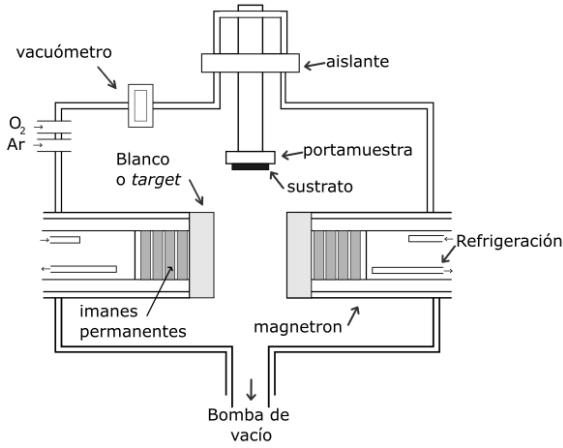
Sin embargo, para obtener HAp con la composición estequiométrica ideal es indispensable controlar la posición del sustrato, el flujo de gases en la cámara, la potencia del plasma y la distancias entre blancos. López y colaboradores [15] encontraron que al modificar la geometría y energía del plasma, además de la posición sustrato-magnetron relativa al campo aplicado, y del potencial aplicado al sustrato es posible controlar y ajustar la estequiometría y cristalinidad de la película. La distribución energética de los electrones mostró que en las zonas más lejanas al borde del plasma se encontraban electrones menos energéticos. En un estado de equilibrio térmico entre el borde del plasma y la superficie del sustrato se puede llegar a obtener un aumento de la temperatura que propicia el crecimiento cristalino de la película. Posteriormente, López y colaboradores [16] estudiaron las propiedades termodinámicas de no-equilibrio del plasma magnetizado, donde comprobaron la aparición de la resonancia híbrida inferior y excitaciones de las ondas helicoidales. Lo primero aparece en el interior del plasma, mientras lo segundo se propaga y excita a lo largo del perfil del plasma, conduciendo al aumento energético de los iones y electrones. Debido a estos efectos, se favorece el crecimiento de películas de HAp con alta cristalinidad y una ideal composición estequiométrica.

## 2. Material y Métodos

### 2.1. Aparato

El sistema MFTS se encuentra esquematizado en la figura 1. Los blancos son colocados en las caras de los magnetrones quedando uno frente al otro. El portamuestra se encuentra en la parte superior, a una distancia de 32 mm del eje axial que une los magnetrones. Cada uno de los magnetrones están conformados por 4 imanes permanentes de NbFeB (grado N45) de 370 mT y se encuentran ubicados dentro de los cátodos. Debido al calentamiento producido por el plasma, se implementó un sistema de enfriamiento del cátodo y los magnetrones

tal que estos se mantienen a  $19^\circ\text{C}$ . Para la generación del plasma se utilizó un fuente por radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz junto a un acoplador de impedancia cuya función es maximizar la entrega de potencia de la fuente RF.

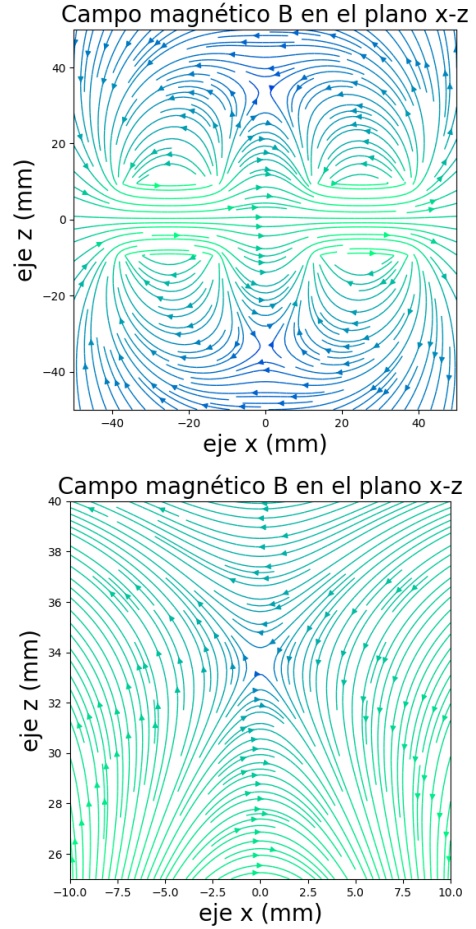


**Figura 1:** Configuración experimental del sistema de pulverización catódica con magnetrones de caras opuestas.

Para verificar que la posición del portamuestra se encuentra en una zona libre de la acción del plasma, se realizó una simulación computacional de la distribución del campo magnético que confina al plasma (ver figura 2). La simulación computacional se llevó a cabo haciendo uso de la librería Magpylib [17]. Esta permite calcular el campo magnético basándose en soluciones analíticas de imanes permanentes [18]. En este trabajo se utilizaron cilindros cuyas alturas fueron de 6.4 mm, los diámetros de 19 mm y las magnetizaciones de cada uno fue de 370 mT (la magnetización está relacionada al campo remanente,  $\mathbf{B}_r = \mu_0 \mathbf{M}$ ) con una orientación perpendicular a la cara superior del cilindro. Los cilindros magnéticos fueron ubicados siguiendo la configuración del sistema MFTS, ver figura 3. La magnetización de todos los magnetos en la configuración están orientados en el eje  $x$  positivo. La separación entre los grupos de imanes fue de 25 mm de acuerdo al arreglo experimental.

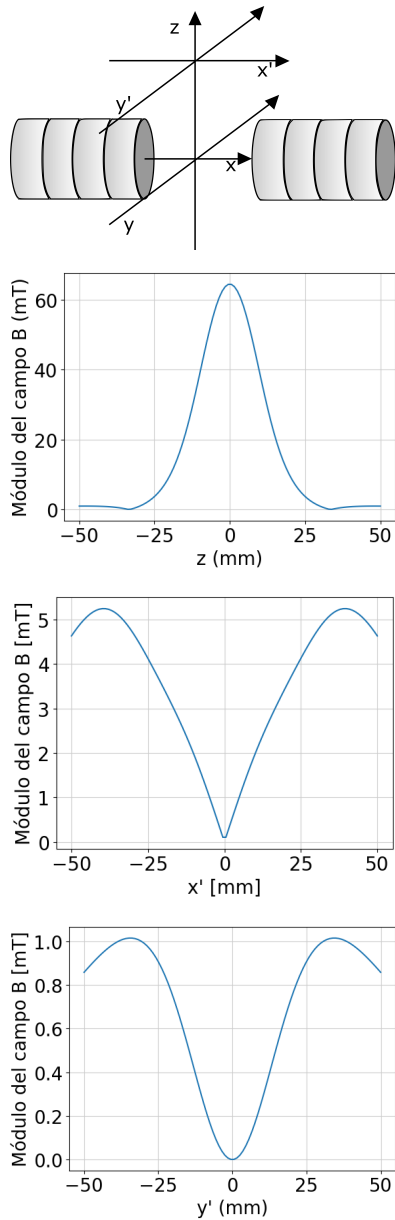
Debido a la simetría axial que presenta el sistema, la simulación de las líneas de campo magnético se realizó en el plano  $x-z$ . Para esto se tomó una región que está definida desde  $-50$  hasta  $50$  mm tanto en  $x$  como en  $z$ . En la figura 2 se puede observar la distribución de líneas de campo para la región que se especificó. Las zonas de mayor concentración de líneas de campo corresponden a aquellas con mayor intensidad de campo y las zonas con baja o nula densidad de líneas corresponden a zonas con un débil o sin campo magnético. Dicho esto, es posible observar dos zonas simétricas, respecto al eje axial, donde las líneas de campo prácticamente se anulan. Debe tenerse en cuenta que el campo magnético en los sistemas de

pulverización catódica se utilizan como trampas magnéticas para confinar el plasma [19]. Por lo tanto, aquellas zonas libres de campo, estarán menos expuestas al plasma evitando de esta forma el fenómeno de pulverización inversa (*backsputtering*) [15, 16].



**Figura 2:** Distribución de las líneas de campo para la configuración de imanes usadas en el sistema RAMS. (a) La grilla que se utilizó fue de  $-50$  a  $50$  mm en  $x$  y  $z$ , ambas divididas en 500 puntos. (b) En este caso se hizo una ampliación alrededor de la zona de trabajo usando una grilla de  $-10$  a  $10$  mm en  $x$  y de  $25$  a  $40$  mm en  $z$ , ambas divididas en 500 puntos.

La región libre de campo o zona de trabajo es aquella donde se colocan los sustratos. En la figura 2 se realizó una ampliación en la zona de trabajo usando una grilla de  $-10$  a  $10$  mm en  $x$  y  $25$  a  $40$  mm en  $z$ . De esta gráfica puede notarse que el valor mínimo de campo ( $|\mathbf{B}| \approx 0$ ) se encuentra aproximadamente en  $z_w = 33.436$  mm. Esto se confirma al observar el perfil del campo a lo largo del eje  $z$ , el valor de campo en  $z = 0$  es de  $|\mathbf{B}| = 64.43$  mT y disminuye hasta alcanzar el valor de campo cero en la posición  $z = z_w$ , ver figura 3.

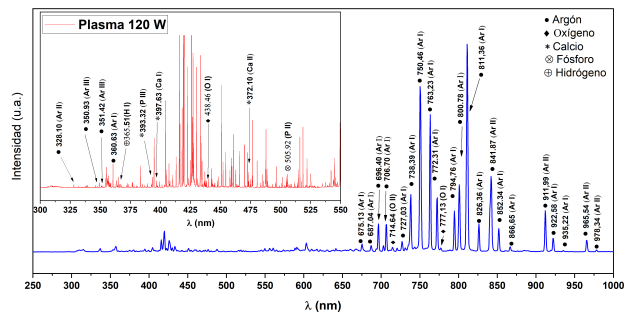


**Figura 3:** (a) Caminos en los cuales se calculó el módulo del campo magnético. El primer camino está definido a lo largo del eje  $z$  ( $x = 0$  y  $y = 0$ ) desde  $-50$  hasta  $50$  mm. El segundo camino esta definido a lo largo de una recta paralela al eje  $x$  ( $y = 0$  y  $z = z_w$ ) desde  $-50$  hasta  $50$  mm. El último camino está definido como una recta paralela al eje  $y$  ( $x = 0$  y  $z = z_w$ ) desde  $-50$  hasta  $50$  mm. (b) Se muestra el perfil del campo magnético a lo largo del camino  $z$ , donde se puede observar el valor mínimo del campo, el cual corresponde al punto  $z_w$ . El perfil del campo a lo largo del camino  $x'$  (c) y a lo largo del camino  $y'$  (d) muestran un valor mínimo en cero, lo que significa que el punto donde el campo se anula estará ubicado en  $(0, 0, z_w)$ .

Para entender el comportamiento del campo en el plano  $z = z_w$  se definieron dos camino  $x'$  y  $y'$  paralelos a los ejes  $x$  y  $y$ , respectivamente, donde se calculó el perfil de campo magnético, ver figuras 3, 3 y 3. En esta figura se puede observar que la región donde el campo se acerca a su valor mínimo es bastante amplia en  $y$ , con un ancho aproximado de  $20$  mm, y más estrecha en  $x$ , con un ancho aproximado de  $2.4$  mm (se tomó aquellas zonas con  $|\mathbf{B}| < 0.25$  mT).

Para caracterizar el plasma en el sistema MFTS se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión óptica (OES, *optical emission spectroscopy*) en la región visible y UV. Para la detección del espectro en la región visible se utilizó un espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL y para la región UV se utilizó AvaSpec-ULS4096CL-EVO, ambos de la marca AVANTES junto a una fibra óptica modelo FC-UVIR400-1-ME y un colimador modelo SMA905-SM1.

En la figura 4 se puede apreciar el espectro del plasma a  $120$  W cuyos picos pertenecen a los gases de trabajo, así como también de los átomos que componen el blanco de HAp. López y colaboradores [16] explicaron este fenómeno por la alta energía que poseen los electrones lo cual permite ionizar átomos de Ca, P, O, H y Ar. La identificación de cada uno de los picos del espectro fue realizada usando la base de datos del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [20]. El espectrómetro de amplio rango (cuyas longitudes de onda fueron de  $300$  nm a  $1000$  nm) que se utilizó posee una alta sensibilidad en la región del visible, pero muy baja resolución en la zona UV. Con el fin de obtener mayor información en la zona UV, se complementó la medida con otro espectrómetro de mayor sensibilidad en la zona UV (cuyas longitudes de onda fueron de  $295$  nm a  $500$  nm).



**Figura 4:** Espectro de EOS del plasma generado con una fuente RF a una potencia de  $120$  W tomado con un espectrómetro de amplio rango. En la figura interna se observa el espectro tomado mediante un espectrómetro de alta sensibilidad en la región UV.

En la región UV se pueden apreciar los picos de la primera ionización del Calcio (Ca I) en  $367.524$  nm y la ionización de hidrógeno (H I) en  $365.51$  nm. Por otro lado

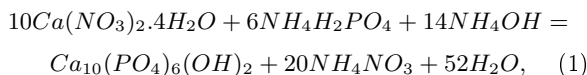
en 357.70 nm se encontró la tercera ionización del fósforo (P III) y la segunda ionización del oxígeno (O II) en 312.22 y 316.89 nm. En esta región también podemos encontrar la tercera ionización del argón (Ar III) en 350.93 y 351.42 nm. Este último resultado demuestra que la temperatura del plasma está por encima de los 40.90 eV. Esta afirmación se verifica por E. López [16] cuyo sistema MFTS alcanza los 35.14 eV con condiciones semejantes a este trabajo. Por otro lado, se observa la primera (421.72 nm) y segunda (407.17, 409.69, 428.88 y 438.46 nm) ionización del O, la tercera ionización del P (393.31 nm) y la primera ionización del Ca (397.37, 421.72, 445.424 nm). Finalmente también se pudo observar la ionización del H en 434.04 nm y la segunda ionización del P que se encuentra en 453.07, 504.07 y 506.92 nm. En la región del visible se observa la primera (Ar I) y segunda (Ar II) ionización del argón así como también la primera ionización del oxígeno (OI) en 615.90 nm y 777.13 nm respectivamente.

Al ser la temperatura del plasma superior a los 40.90 eV los enlaces en los grupos hidróxidos (OH) que conforman la HAp se disocian. Esto es posible ya que la entalpía de enlace es de 4.37 eV [2], muy inferior a la temperatura del plasma. Además, encontrar átomos ionizados que componen la HAp sugiere que en el proceso de pulverización los clústeres arrancados del blanco están completamente disociados. Por lo tanto, el crecimiento de HAp en el sustrato se da gracias a la nucleación por separado de cada uno de sus elementos y no por la acumulación de clústeres arrancados del blanco como se podría esperar.

### 3. Experimentación y resultados

#### 3.1. Fabricación y caracterización del blanco de HAp

La preparación del blanco se inició con la síntesis de HAp por el método sol-gel [21]. Para ello, se utilizó como precursores el nitrato de calcio ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) y el fosfato de amonio ( $NH_4H_2PO_4$ ) cuyas concentraciones fueron de 1 y 0.48 molar, respectivamente. Cada uno de ellos fue basificado con hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) con el fin de obtener un pH en el rango de 10 a 11. Siguiendo la reacción química



se obtuvo HAp ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), moléculas de agua ( $H_2O$ ) y nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ). Al finalizar la reacción, se realizó un envejecimiento por 5 días. Luego, se separó el sobrenadante del gel para realizar un lavado con agua destilada con el fin de disolver los restos de  $NH_4NO_3$ . El gel obtenido de HAp fue tratado térmicamente a 150° C por 4 horas. Finalmente, se pulverizó la HAp en un mortero, el polvo es tamizado con una malla

de 350 mesh y se empastilló en una prensa hidráulica por 5 minutos con una presión de 300 bar (el empastillador es de 1 pulgada). Para completar el proceso de sinterizado del blanco de HAp, se realizó un tratamiento térmico a 700° C por 2 horas.

Para verificar la formación de HAp en el blanco se determinó su estructura cristalina y su relación Ca/P con las técnicas de DRX y EDS, respectivamente. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un difractor Rigaku Ultima IV con fuente de CuK $\alpha$  (1.5418 Å) en la configuración Bragg-Brentano. El rango de barrido fue de 5 a 70° con el fin de abarcar los picos principales de la HAp. La composición elemental que permitió determinar la relación Ca/P fue obtenida con el detector UltraDry EDS de la marca Thermo Fisher, en un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) modelo prisma E marca Thermo Fisher. La medida se realizó en alto vacío, con una aceleración de los electrones de 25 kV y un *spot size* de 5 nm.

Mediante el análisis del patrón de difracción de rayos x del blanco, ver figura 5, se identificaron los picos característicos de la HAp. Además, del patrón de DRX del blanco se verifica la formación de una sola fase. La identificación de los picos se realizó con la ficha JCPDS-ICDD N9-0432. Un posterior análisis por refinamiento Rietveld utilizando el software FullProf mostró un tamaño de cristalito de 37.296 nm y una microtensión de 23.89% (Figura 6). Las elevadas tensiones pueden deberse al prensado que se realizó en la pastilla durante el proceso de elaboración de los blancos. Por otro lado, el análisis elemental de la pastilla arrojó una relación Ca/P = 1.68 la cual es muy cercana a la razón estequiométrica 1.67 [22].

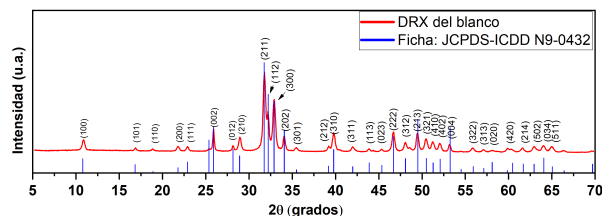


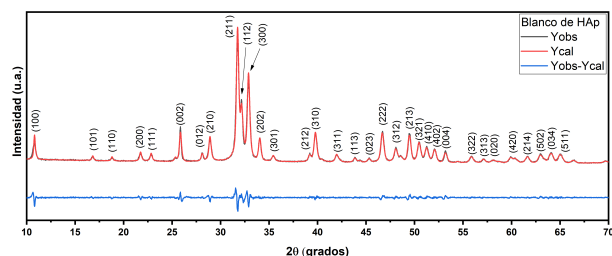
Figura 5: Patrón de difracción del blanco de HAp. Se incluyó los picos correspondientes a la ficha JCPDS-ICDD N9-0432.

#### 3.2. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de HAp

Para el crecimiento de las películas delgadas se utilizó un sustrato de Si (100) que fue cortado en un tamaño de 10 mm × 10 mm aproximadamente. El sustrato se sometió a un proceso de limpieza de baño ultrasónico con agua desionizada y un detergente neutro (extran) cuya relación fue de 10:1, respectivamente. El crecimiento de

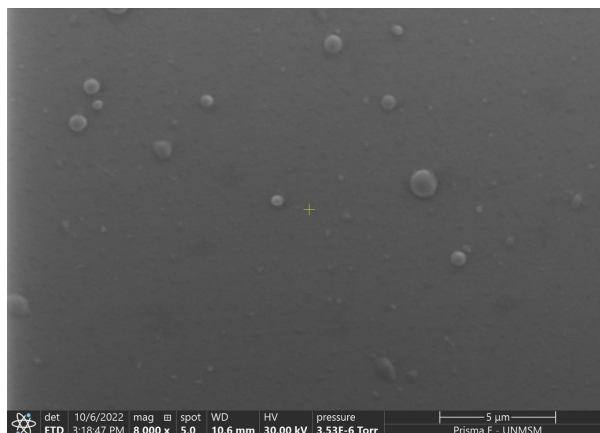
la película se trabajó a partir de una presión base de  $10^{-6}$  Torr con la cual se aseguró una atmósfera limpia dentro de la cámara de vacío. Se introdujo un flujo constante de Argón (2 sccm) y Oxígeno (0.4 sccm) con una relación de 5 a 1, respectivamente, siguiendo el estudio realizado por A. Mello [23]. La incorporación del oxígeno durante el crecimiento de las películas de HAp fue necesaria para mantener la estequiometría al momento de estructurar la película delgada sobre el sustrato [4, 15]. La potencia utilizada por la fuente RF fue de 120 W y la presión de trabajo que se mantuvo constante dentro de la cámara fue de 6 mTorr. El tiempo de crecimiento de la película fueron 4 horas. Una vez crecida la película se le realizó un tratamiento térmico a  $400^{\circ}\text{C}$  por 12 horas con la finalidad de mejorar la cristalinidad de la película.

Para determinar la estructura cristalina de la película de HAp se utilizó un difractor Rigaku Ultima IV con fuente de CuK $\alpha$  (1.5418 Å) en la configuración de ángulo rasante. Para, verificar la composición elemental se utilizó la técnica EDS con el detector UltraDry EDS, el cual está incorporado al microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo prisma E de la marca Thermo Fisher con el cual se observó la homogeneidad de la muestra. Para determinar los grupos funcionales característicos de HAp se realizó medidas de FTIR-ATR. El equipo utilizado fue de la marca Bruker VERTX 70v FTIR SPECTROMETER. Las medidas fueron tomadas desde los 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente el espesor de la película delgada se midió utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) con el equipo de la marca NanoSurf modelo FlexAFM.



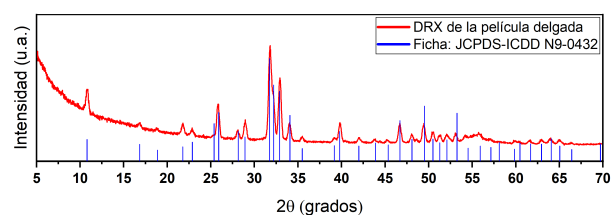
**Figura 6:** Intensidades calculadas y experimentales del blanco de HAp

La imagen SEM fue tomada con un aumento de 8000X a 30 kV en alto vacío ( $\approx 10^{-5}$ ), un *spot size* de 5 nm y una distancia de trabajo de aproximadamente 10 mm. La película presentó pequeñas islas en forma de ampollas. Esto es debido al bajo espesor crecido sobre el sustrato y el tratamiento térmico. Otra de las razones de estas imperfecciones son las microtensiones en toda la superficie. Por otro lado, el espesor obtenido mediante AFM de la muestra a 4 horas de crecimiento fue de  $378.17 \pm 5.20$  nm.



**Figura 7:** Imagen SEM de la película delgada de HAp crecida a 4 horas a 120 W de potencia.

El patrón de difracción de rayos X, ver figura 8, muestra que la película de HAp es monofásica con picos característicos según la ficha JCPDS-ICDD N9-0432. El análisis Rietveld reveló una tensión residual 5.26 % y un tamaño de cristalito de 25.89 nm. Según Monsalve y colaboradores [24] estas tensiones pueden deberse a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la película delgada y el sustrato. Por otro lado, las medidas de EDS muestran una razón Ca/P de  $1.57 \pm 0.071$  la cual es muy cercana a la razón estequiométrica de la HAp. La relación de Ca/P encontrada en la película delgada podría mejorarse variando parámetros tales como la presión interna de la cámara o el tiempo de crecimiento.



**Figura 8:** Patrón de difracción de la película delgada de HAp crecida por 4 horas. Se incluyeron los picos correspondientes a la ficha JCPDS-ICDD N9-0432.

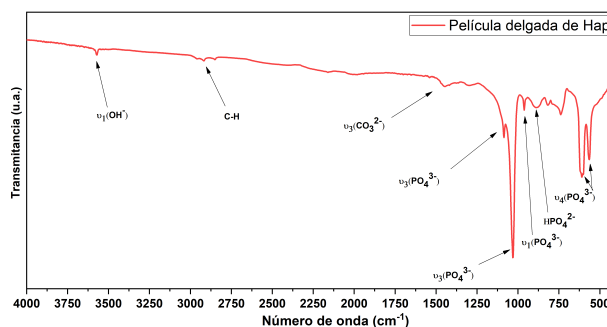
En el análisis de FTIR-ATR (ver figura 9) una de las principales bandas de la hidroxiapatita se encontró aproximadamente entre  $1036$  y  $1090$   $\text{cm}^{-1}$  que le pertenece al estiramiento antisimétrico de los fosfatos de calcio ( $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ ). Por otro lado, el estiramiento simétrico ( $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ ) se encontró aproximadamente en  $964$   $\text{cm}^{-1}$  [25, 26]. Se observó una banda en  $874$   $\text{cm}^{-1}$  que pertenece al grupo  $\text{HPO}_4^{3-}$ . Esta banda puede deberse a los grupos carbonato o a los grupos fosfato hidrogenados presentes en las películas delgadas. Finalmente encontramos en  $598$  y  $572$   $\text{cm}^{-1}$  bandas pertenecientes al

curvado antisimétrico ( $\nu_4 PO_4^{3-}$ ). Otra de las bandas observadas fue la de los iones de  $CO_3^{2-}$  aproximadamente en  $1440\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) [27, 28]. Estas bandas pueden deberse a contaminaciones ambientales. Una de las bandas características de la hidroxiapatita es la correspondiente al grupo hidroxilo  $OH^-$  ya que otros fosfatos de calcio no presentan esta banda. La banda del  $OH^-$  se ubica aproximadamente entre  $3544$  a  $3645\text{ cm}^{-1}$  según Ślósarczyk [27], mientras que otros autores [29, 30] la ubican entre  $3400$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 9 podemos apreciar la banda  $OH^-$  que está aproximadamente en  $3593\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de  $2917$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a la presencia de grupos C-H ya que estos son indicadores de las moléculas de etanol [29, 31] que pueden haber quedado en la superficie del sustrato ya que estos se guardan sumergidos en etanol o mediante reacciones intermedias al momento de realizar el *sputtering*.

#### 4. Conclusiones

En conclusión, el equipo de magnetron sputtering de caras opuestas ha mostrado ser altamente efectivo para la producción de películas delgadas de hidroxiapatita (HAp). Los resultados demuestran la posibilidad de producir HAp monofásica mediante la regulación de los parámetros de sputtering. El sinterizado de la pastilla de HAp exhibió una sólida cohesión y rigidez del material, con una relación Ca/P de 1.68, corroborando la fase monofásica.

El análisis por DRX a las 4 horas de sputtering a 120 W mostró HAp monofásica, mientras que el análisis por EDS reveló una relación Ca/P de  $1.57 \pm 0.071$  la cual puede mejorar variando los parámetros de presión de gases y el tiempo de crecimiento hasta llegar a la estequiometría correcta con una relación de Ca/P de 1.67. El análisis por FTIR ha mostrado las bandas características de hidroxiapatita, como el grupo hidroxilo ( $OH^-$ ) y el fosfato ( $PO_4^{3-}$ ).



**Figura 9:** Espectro de FTIR-ATR de una película de HAp crecida por 4 horas y sometida a tratamiento térmico.

Sin embargo, se ha detectado una ligera contaminación en la muestra debido a la presencia de iones de  $CO_2^{2-}$ , posiblemente ocasionada por el tratamiento térmico en una atmósfera no inerte o debido a factores ambientales. Estos resultados respaldan el potencial de los equipos de *magnetron sputtering* de caras opuestas en la producción de películas de HAp. Además, los resultados mostrados en este trabajo enfatizan la importancia de tener condiciones adecuadas de procesamiento.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al PCONFIG2020-VRIP-UNMSM por el financiamiento otorgado a través del proyecto: B20130081 del año 2020. También se agradece al Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales por las facilidades otorgadas (CITBM). Se agradece al Dr. Juan J. Torres Vega, Mg. Arturo Quispe Quispe, Lic. Fred Montalvo Amanca y al Bach. Patrick Gómez por su permanente colaboración en el desarrollo de la presente investigación. Se agradece también a nuestros colaboradores Dr. Maximiliano Moreno Zapata y M.Sc. Patricia Canazart Azzi, por el apoyo en las medidas de FTIR en el Centro de Desarrollo de Tecnología Nuclear - CDTN. Belo Horizonte. MG. Brasil

#### Referencias

- [1] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, y G. Pinto. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings* 8(11), 402 (2018).
- [2] H. Frey y H. R. Khan. *Handbook of Thin-Film Technology*. Springer Berlin, Heidelberg (2015).
- [3] P.D. Davide, y L.I. Maissel. Dielectric Thin Films through rf Sputtering. *Journal of Applied Physics* 37(2), 574–579 (1966).
- [4] W.D. Sproul, D.J. Christie, y D.C. Carter. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* 491(1–2), 1–17 (2005).
- [5] P.J. Kelly, y R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* 56(3), 159–172 (2000).
- [6] C. Lin, D.C. Sun, S.L. Ming, E.Y. Jiang, y Y.G. Liu. Magnetron facing target sputtering system for



- fabricating single-crystal films. *Thin Solid Films* **279**(1–2), 49–52 (1996).
- [7] M. E. Rendón, J. G. Castaño, S. M. R. Restrepo y F. Echeverría. Materiales y técnicas utilizadas en recubrimientos bioactivos para mejorar procesos de osteointegración. *Revista Politécnica* **8**(15), 75–87 (2012).
- [8] P. Blanco López, L. Monsalve Guil, N. Matos Garrido, J. Moreno Muñoz, E. Nuñez Márquez, y E. Velasco Ortega. La osteointegración de implantes de titanio con diferentes superficies rugosas. *Avances en Odontostomatología*. **34**(3), 141–149 (2018).
- [9] S. Awasthi, S.K. Pandey, E. Arunan, y C. Srivastava. A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives. *J. Mater. Chem. B* **9**(2), 228–249 (2021).
- [10] A. Lotsari, A.K. Rajasekharan, M. Halvarsson, y M. Andersson. Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. *Nat Commun* **9**(1), (2018).
- [11] T. Sattar, T. Manzoor, F.A. Khalid, M. Akmal, y G. Saeed. Improved in vitro bioactivity and electrochemical behavior of hydroxyapatite-coated NiTi shape memory alloy. *J Mater Sci* **54**(9), 7300–7306 (2019).
- [12] A. Mello, Z. Hong, A.M. Rossi, L. Luan, M. Farina, W. Querido, J. Eon, J. Terra, G. Balasundaram, T. Webster, A. Feinerman, D.E. Ellis, J.B. Ketterson, y C.L. Ferreira., Osteoblast proliferation on hydroxyapatite thin coatings produced by right angle magnetron sputtering. *Biomed. Mater.* **2**(2), 67–77 (2007).
- [13] Z. Hong, A. Mello, T. Yoshida, L. Luan, P.H. Stern, A. Rossi, D.E. Ellis, y J.B. Ketterson. Hydroxyapatite Coatings Produced by Right Angle Magnetron Sputtering for Biomedical Applications. *MRS Proc.* **1008**, (2007).
- [14] Z. Hong, L. Luan, S.-B. Paik, B. Deng, D.E. Ellis, J.B. Ketterson, A. Mello, J.G. Eon, J. Terra, y A. Rossi. Crystalline hydroxyapatite thin films produced at room temperature - An opposing radio frequency magnetron sputtering approach. *Thin Solid Films* **515**(17), 6773–6780 (2007).
- [15] E.O. López, A. Mello, H. Sendão, L.T. Costa, A.L. Rossi, R.O. Ospina, F.F. Borghi, J.G. Silva Filho, y A.M. Rossi. Growth of Crystalline Hydroxyapatite Thin Films at Room Temperature by Tuning the Energy of the RF-Magnetron Sputtering Plasma. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**(19), 9435–9445 (2013).
- [16] E.O. López, F.O. Borges, A.M. Rossi, R.M.O. Galvão, y A. Mello. The role of lower hybrid resonance and helicon waves excitations in a magnetized plasma for coating production of complex crystalline structures as hydroxyapatite. *Vacuum* **146**, 233–245 (2017).
- [17] M. Ortner, y L.G. Coliada Bandeira. Magpylib: A free Python package for magnetic field computation. *SoftwareX* **11**, 100466 (2020).
- [18] A. Caciagli, R.J. Baars, A.P. Philipse, y B.W.M. Kuipers. Exact expression for the magnetic field of a finite cylinder with arbitrary uniform magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **456**, 423–432 (2018).
- [19] J. Musil, S. Kadlec, y W.-D. Münz. Unbalanced magnetrons and new sputtering systems with enhanced plasma ionization. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **9**(3), 1171–1177 (1991).
- [20] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader y NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (2022).
- [21] F. Montalvo. Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita dopada con plata mediante el método sol-gel. Universidad Nacional Mayor de San Marcos: Facultad de Ciencias Físicas (2018).
- [22] K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, y H. Aoki. Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target. *Surface and Coatings Technology* **160**(1), 54–61 (2002).
- [23] Mello, A. Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original com magnetron sputtering de alvos opostos. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas (2007).
- [24] M. Monsalve, E. López, J. Meza, y F. Vargas. Estudio mediante difracción de rayos x de las tensiones residuales producidas durante el depósito de películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* **54**, 32–41 (2010).
- [25] D. Guadarrama Bello, M. López Hernández, y N. Brizuela Guerra. Determinación de propiedades mecánicas y temperatura máxima de polimerización de cementos óseos acrílicos modificados con micro y nanopartículas de hidroxiapatita. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. **31**(1), 91–98 (2011).

- [26] A. Paz, Y. Martín, L. M. Pazos, M. B. Parodi, D. O. Ybarra, y J. E. González. Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético. *Revista de Metalurgia*. **47(2)**, 138–145 (2011).
- [27] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, y C. Paluszkiwicz. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *Journal of Molecular Structure* **744**, 657–661 (2005).
- [28] E. O. L. Meza. Produção e caracterização de recubrimientos nanoestructurados biocompatíveis de hidroxiapatita e hidroxiapatita substituída com flúor usando a técnica de rf magnetron sputtering de alvos opostos. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas (2010).
- [29] T. Furuzono, K. Sonoda, y J. Tanaka. A hydroxyapatite coating covalently linked onto a silicone implant material. *J. Biomed. Mater. Res.* **56(1)**, 9–16 (2001).
- [30] G. Silveira, C. Linares, R. Alvarez, y F. Ocanto. Síntesis y caracterización de CoMo/(hidroxiapatita Ca-Fe) en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. *Revista INGENIERÍA UC*. **19(2)**. 48-53 (2012).
- [31] J. R. Martínez, y F. Ruiz. Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja. *Revista mexicana de física*. **48(2)**. 142-149 (2002).