

Ekspansja plazmy i wpływ atmosfery reaktywnej na osadzanie cienkich warstw hydroksyapatytu.

Marcin Jedyński

Metoda PLD (Pulsed Laser Deposition)

PLD jest nowoczesną metodą inżynierii powierzchni, umożliwiającą osadzanie cienkich warstw, po raz pierwszy wykorzystaną do nakładania hydroksyapatytu w połowie lat 90-tych.

Zachodzi w trzech etapach:

- Oddziaływanie impulsu laserowego z materiałem nanoszonym, skutkujące jego gwałtownym odparowaniem.
- Częściowa jonizacja powstałego obłoku, ekspansja w kierunku podkładu.
- Osadzanie na materiale podkładu.

Zalety metody PLD

- Możliwość wytwarzania powłok o składzie stechiometrycznym materiału nanoszonego.
- Można nakładać warstwy metaliczne, półprzewodnikowe, dielektryczne.
- Precyzyjna kontrola grubości warstwy.
- Możliwość automatyzacji procesu.

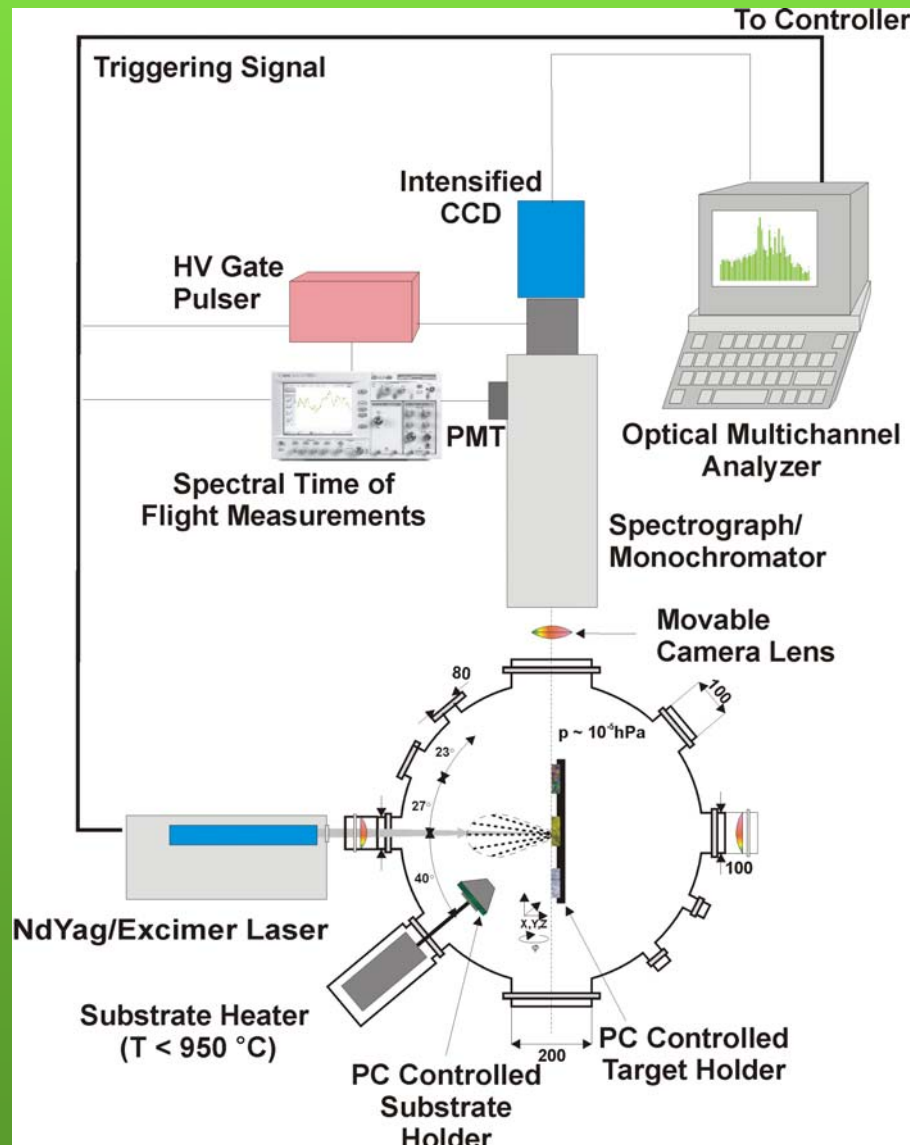
Hydroxyapatyt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) jest materiałem bioceramicznym wykazującym chemiczne i mineralogiczne podobieństwo do komponentu nieorganicznego kości. Odznacza się dużą biogodnością w stosunku do tkanek.

Stosuje się go jako pokrycia ortopedycznych implantów ze stopu tytanu.

Cel eksperymentu:

- Badanie wpływu obecności gazu otaczającego i jego ciśnienia na charakter rozlotu obłoku plazmy.
- Analiza obecności pary wodnej na jakość osadzanej warstwy hydroksyapatytu.

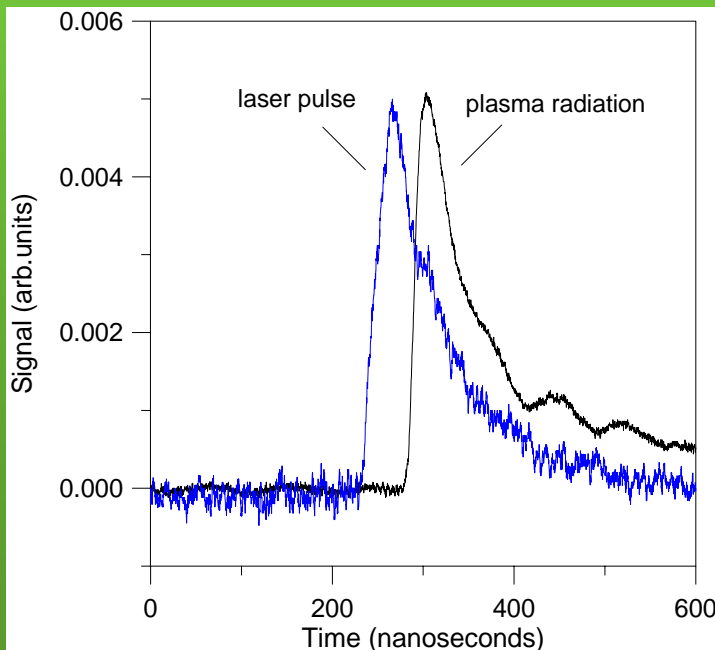
Schemat układu eksperymentalnego



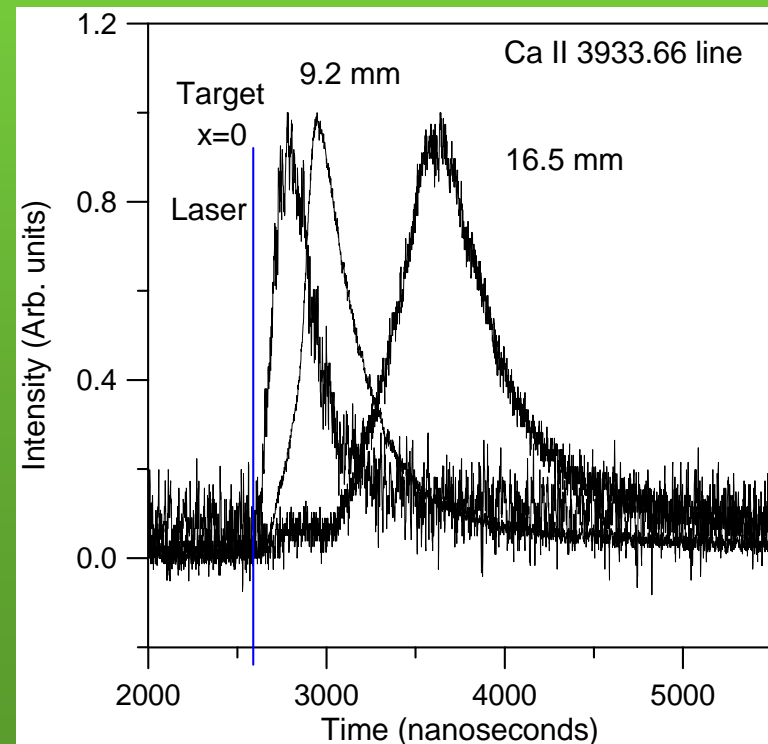
Profile natężenia linii spektralnych w funkcji czasu

$$I_{ki} = \frac{1}{4\pi} A_{ki} h \nu_{ki} \int_0^L n_k(l) dl$$

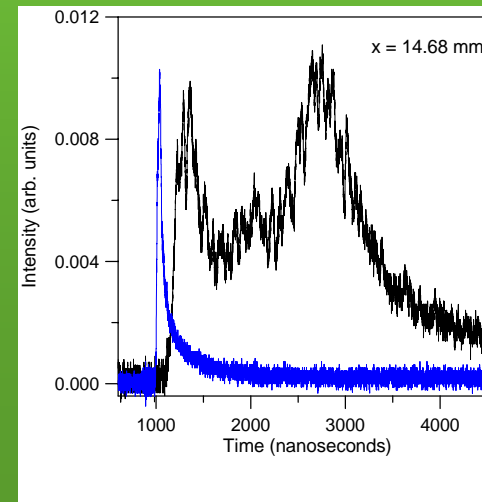
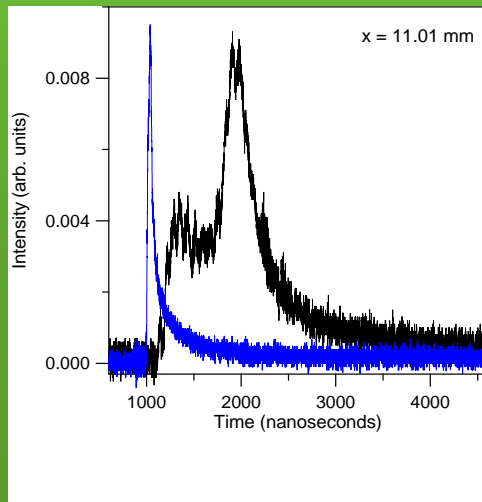
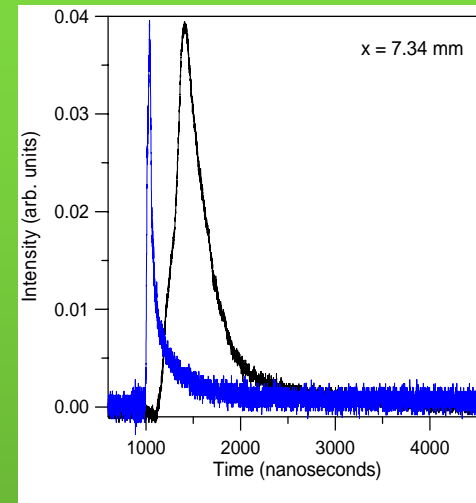
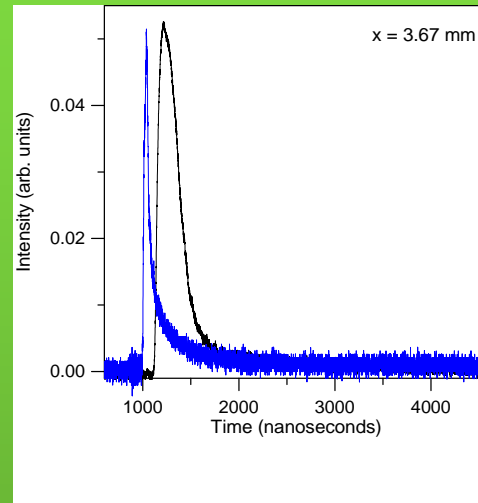
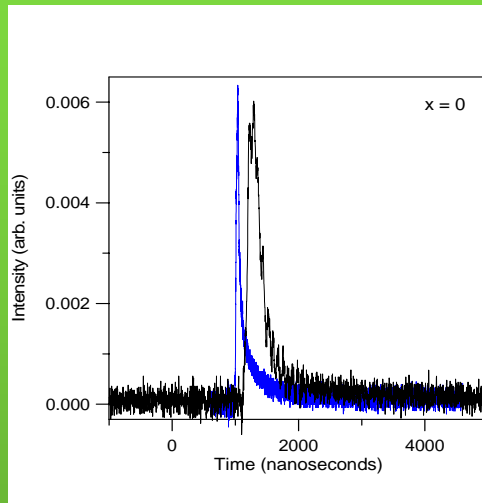
Impuls laserowy i promieniowanie plazmy przy tarczy.



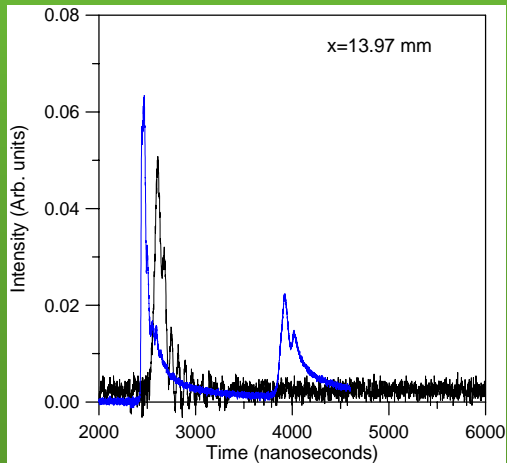
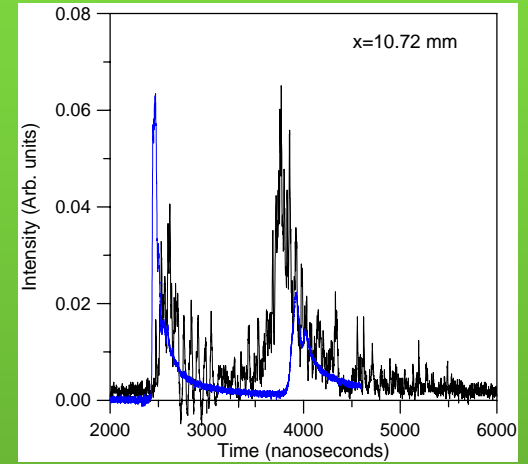
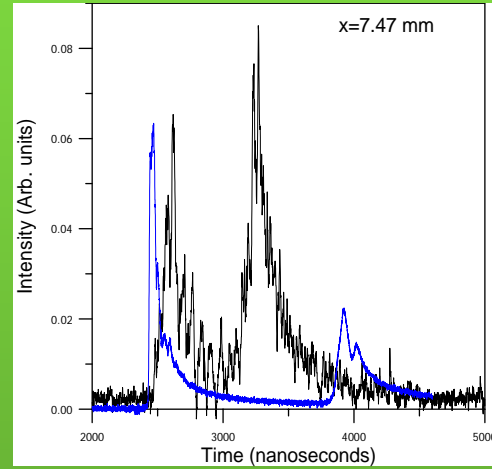
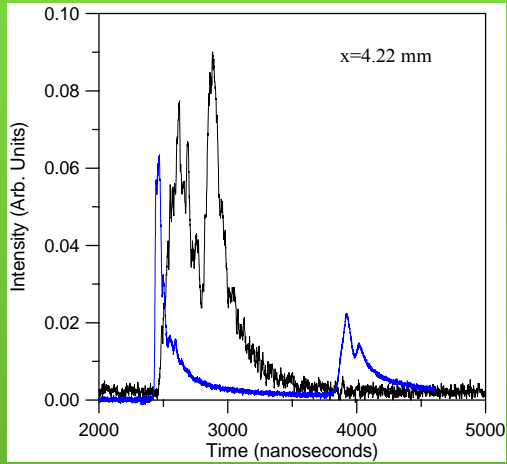
Natężenie linii Ca II 393.366 nm w funkcji czasu.
Brak obecności pary wodnej. Ciśnienie 10 Pa.
Natężenie impulsu laserowego $2.5 \cdot 10^8$ W/cm².



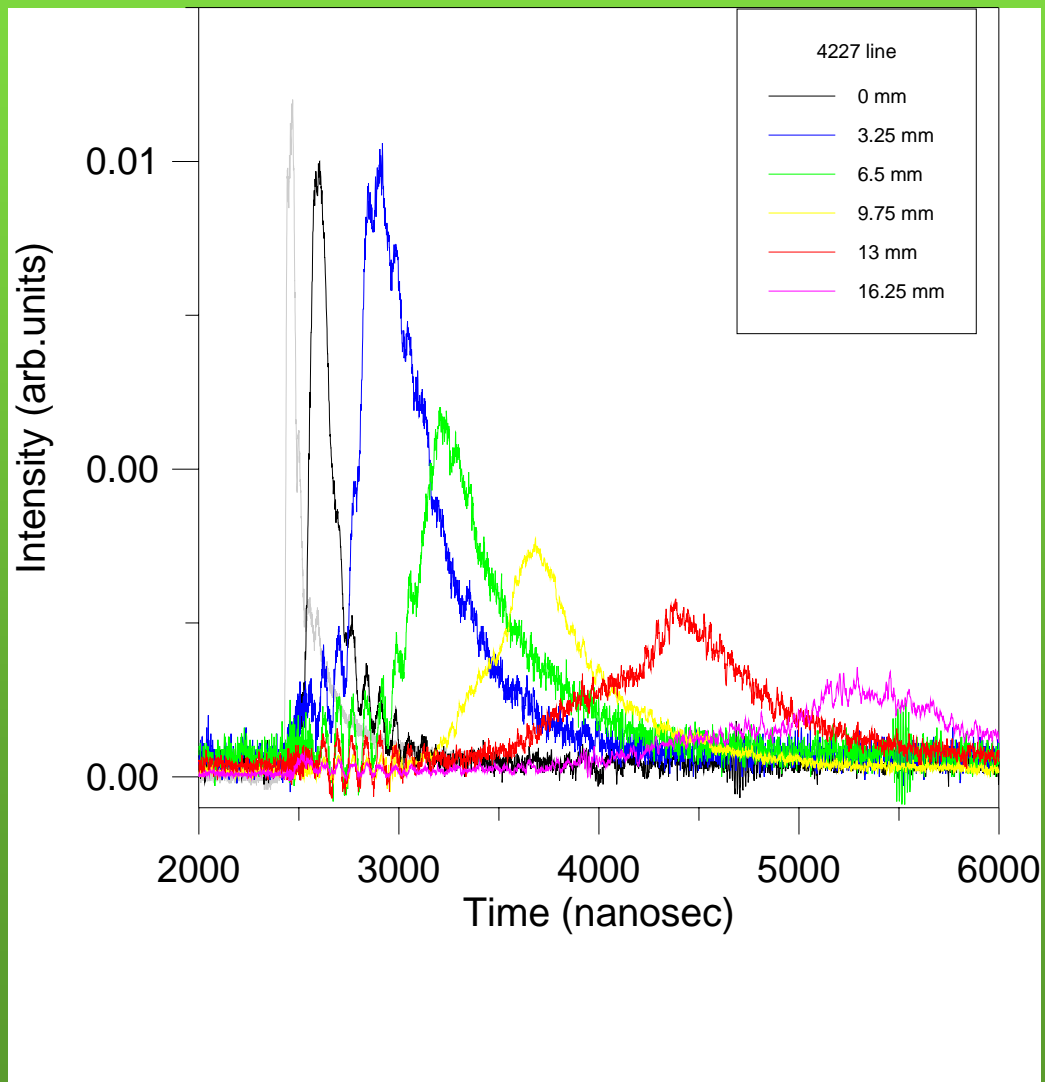
Natężenie linii Ca II 393.366 nm w funkcji czasu w obecności pary wodnej pod ciśnieniem 40 Pa. Natężenie impulsu laserowego $2.5 \cdot 10^8$ W/cm².



Natężenie linii Ca II 393.366 nm w funkcji czasu w obecności pary wodnej pod ciśnieniem 46 Pa. Natężenie impulsu laserowego $2.2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$.



Natężenie linii Ca I 422.67 nm w funkcji czasu w obecności pary wodnej pod ciśnieniem 46 Pa. Natężenie impulsu laserowego $2.2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$.



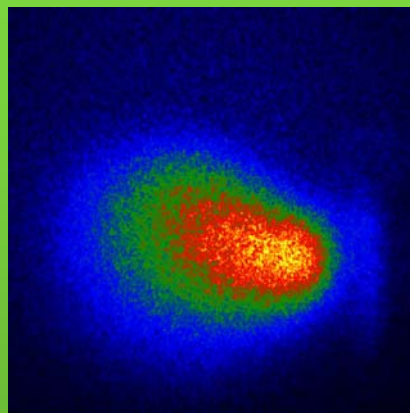
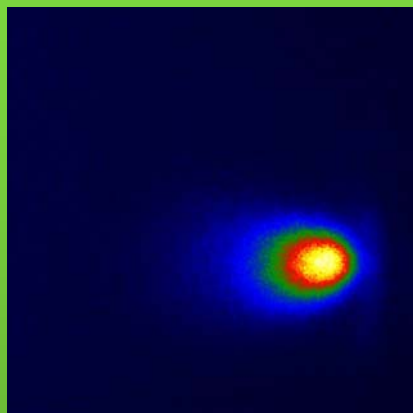
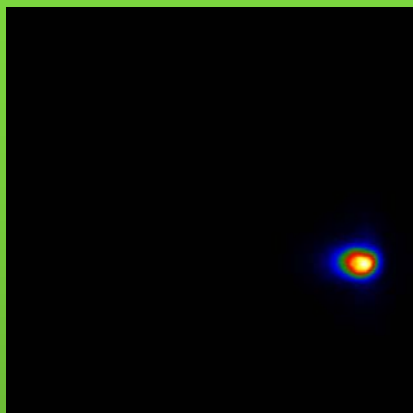
Obrazy obłoku plazmy na linii 422,67 nm.

Opóźnienie względem impulsu lasera.

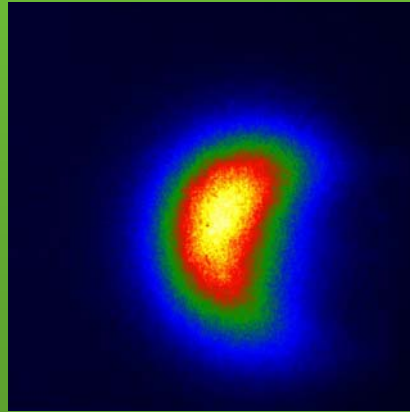
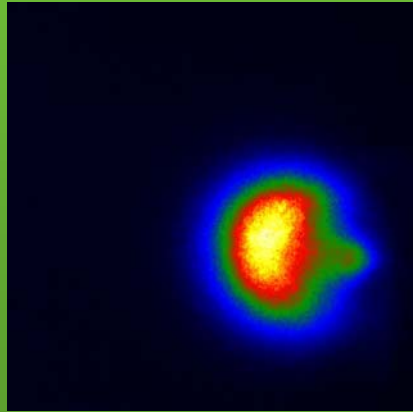
50 ns

800 ns

1500 ns



$p=0,008$ Pa

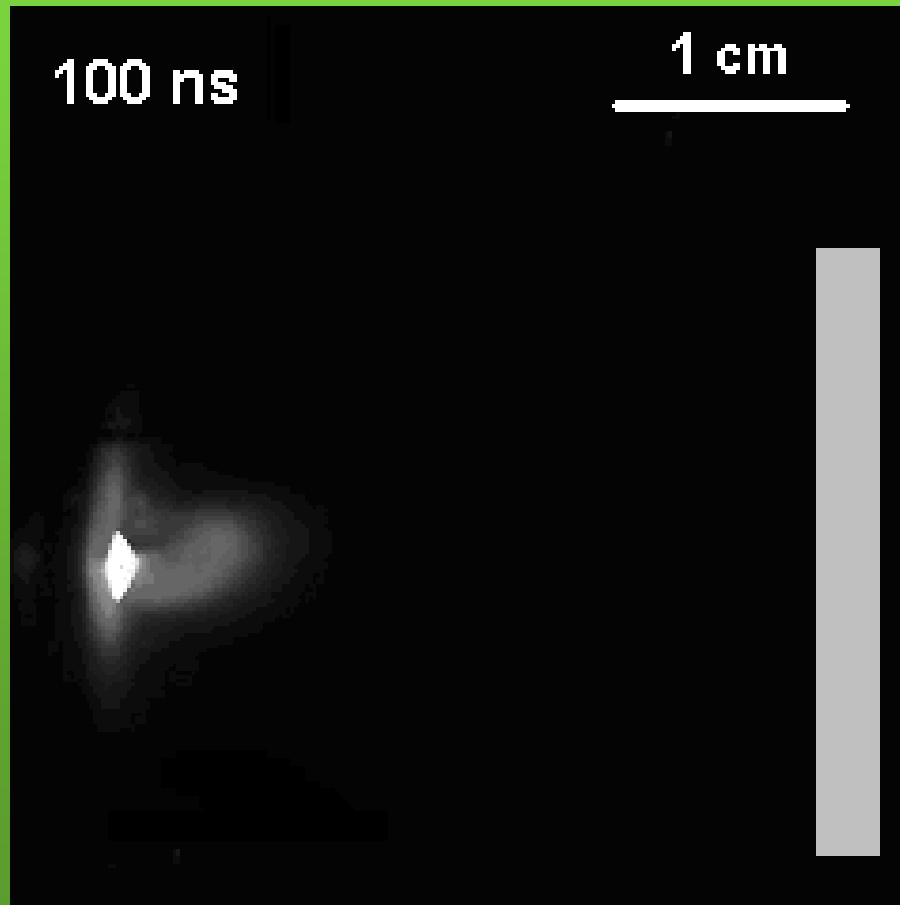


$p=10$ Pa

Czas ekspozycji 18 ns.

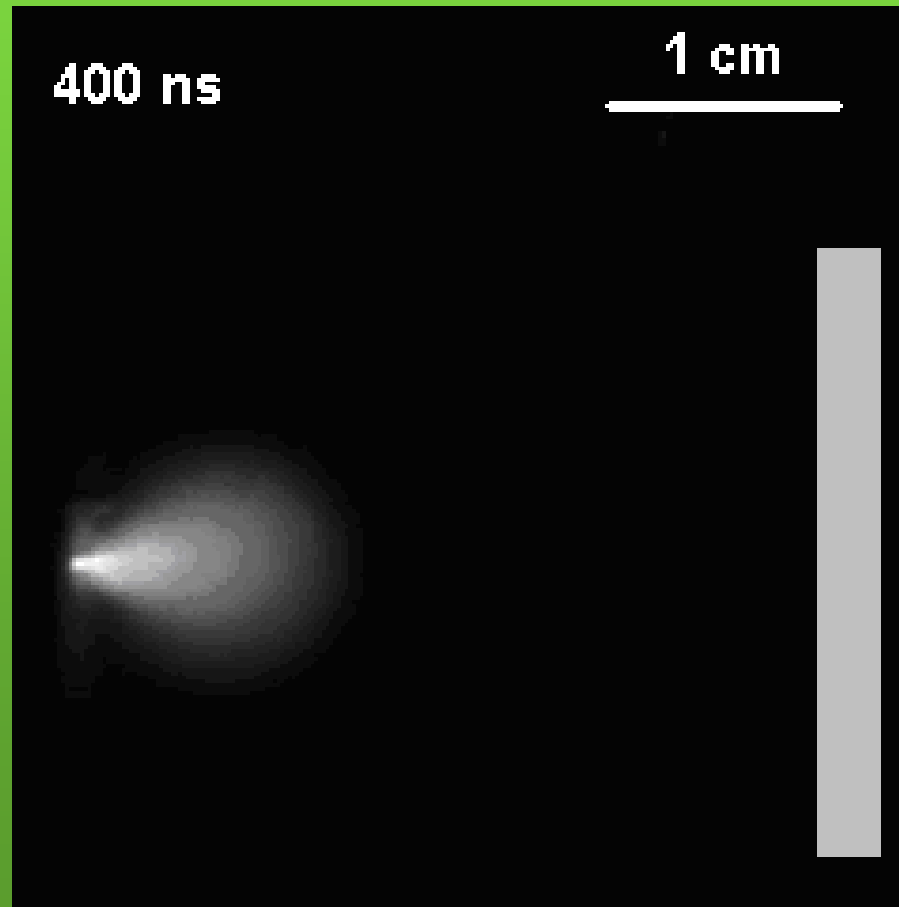
Obrazy obłoku plazmy zarejestrowanego bez użycia filtru.

$p=10^{-2}$ Pa, bez pary wodnej.

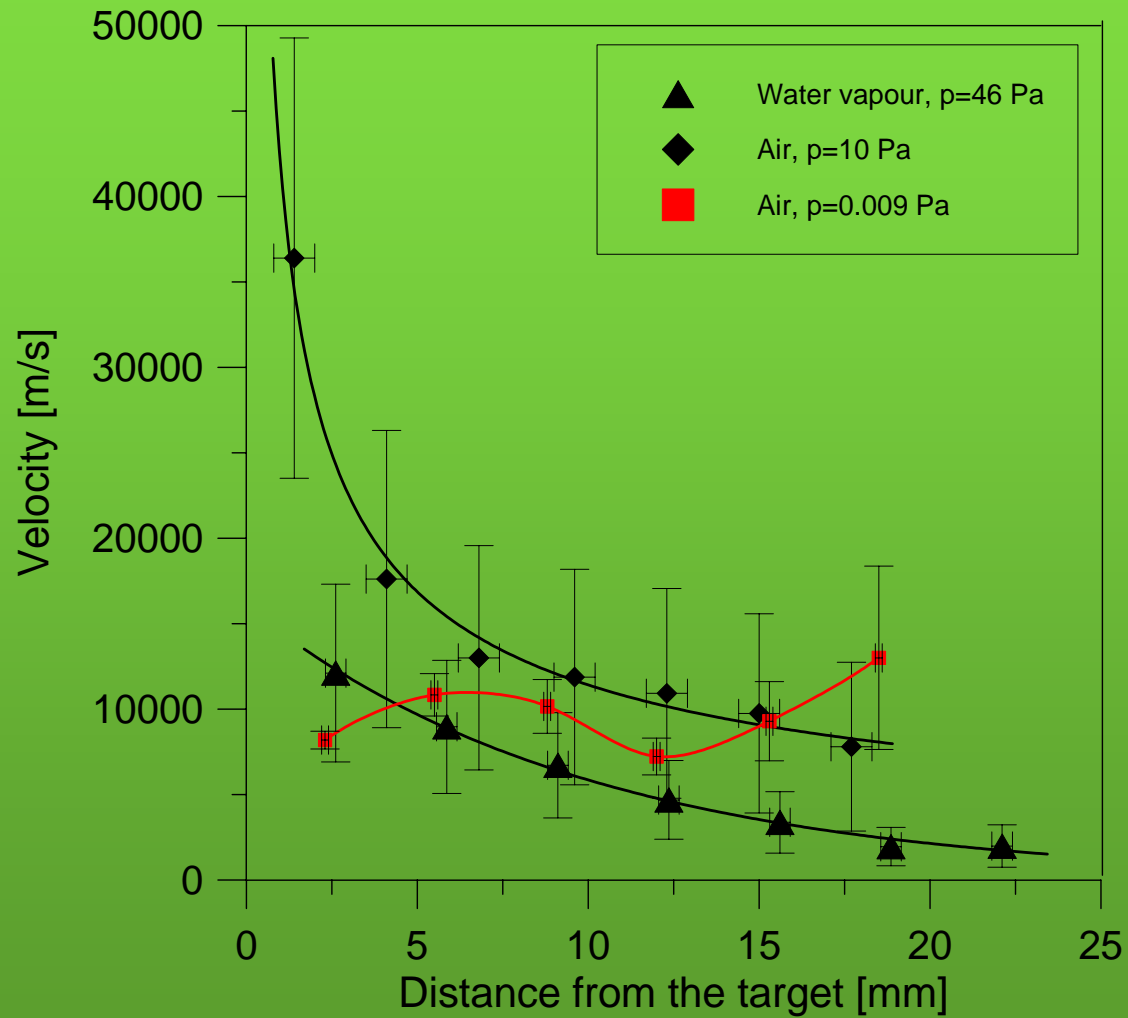


Obrazy obłoku plazmy zarejestrowanego bez użycia filtru.

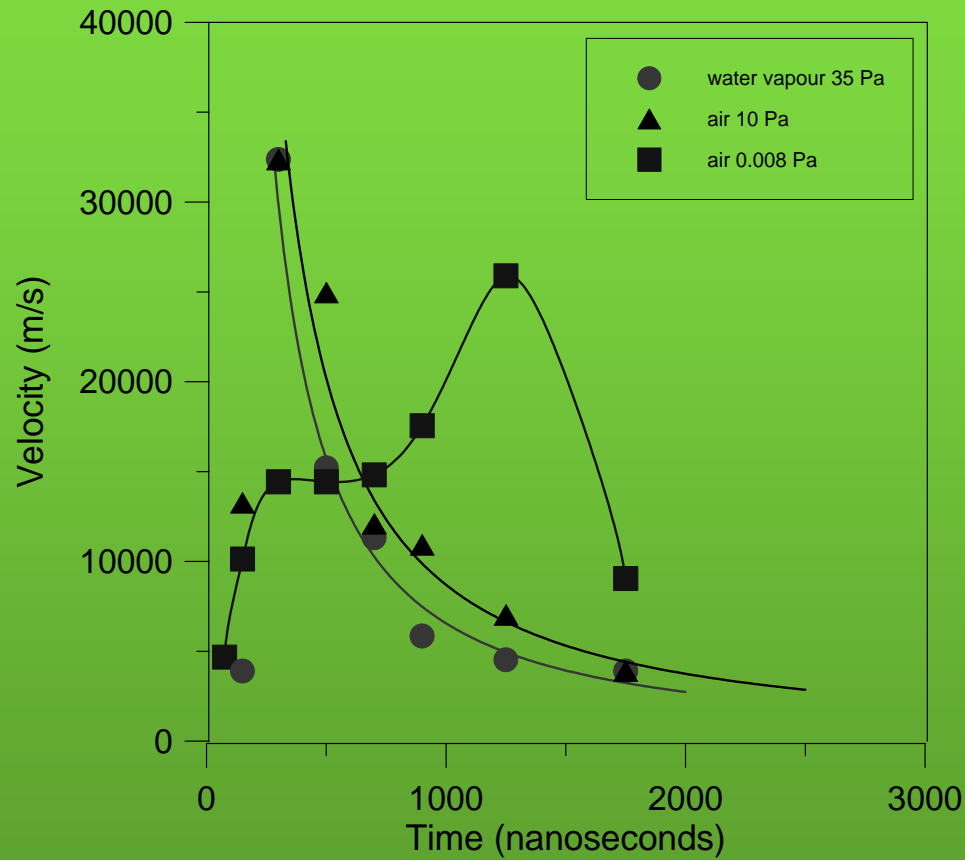
$p=30$ Pa, komora wypełniona parą wodną.



Prędkość atomów wapnia w funkcji odległości od tarczy.

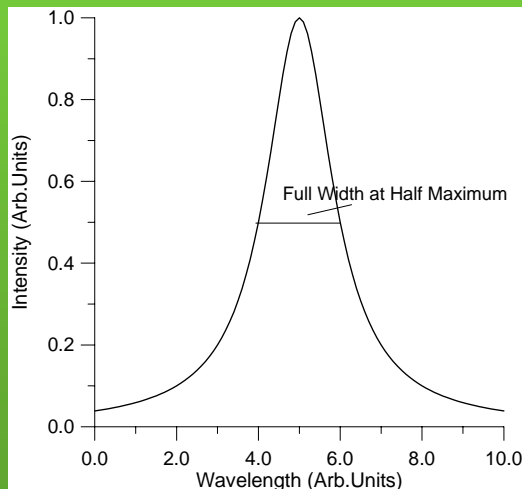


Prędkość frontu atomów wapnia 422.67 nm.

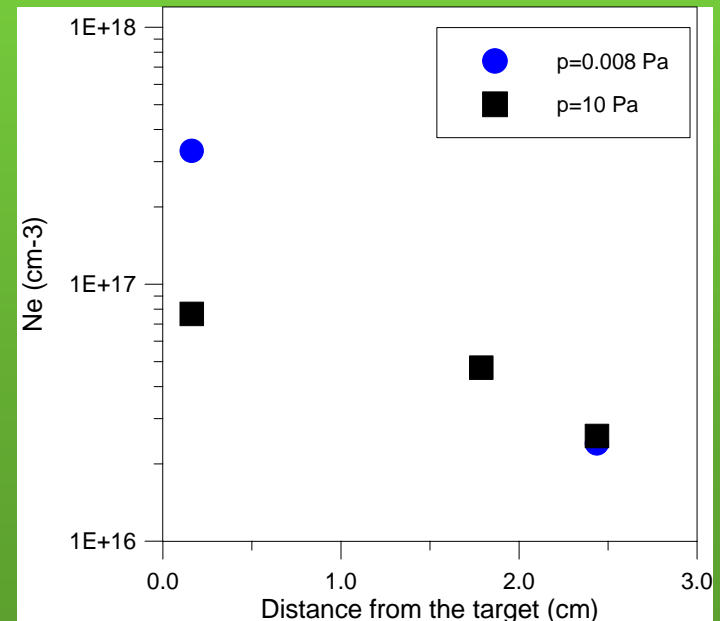


Gęstości elektronów

Gęstość elektronów liczona z poszerzenia starkowskiego scałkowanych po czasie i grubości obłoku plazmy linii 518,884 nm (Ca I) dla $p=0,008$ Pa, 551,298 nm, 504,162 nm, 671,768 nm dla $p=10$ Pa.



$$\Delta\lambda_{1/2} \sim N_e$$



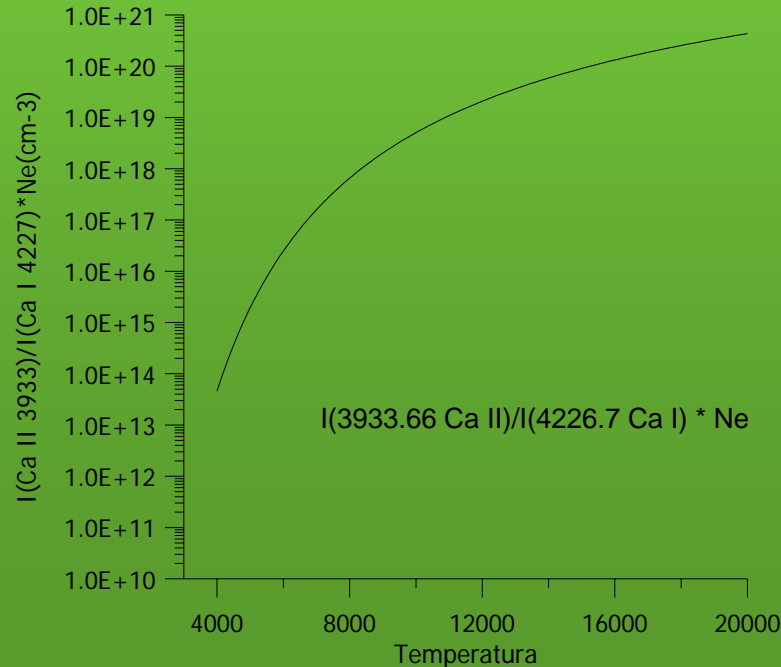
Temperatura elektronów

Równanie Saha:
$$\frac{n_z}{n_{z-1}} n_e = \frac{U_z(T)}{U_{z-1}(T)} 4.83 * 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-1.4388 \frac{\chi_{z-1} - \Delta\chi_{z-1}}{T}\right)$$

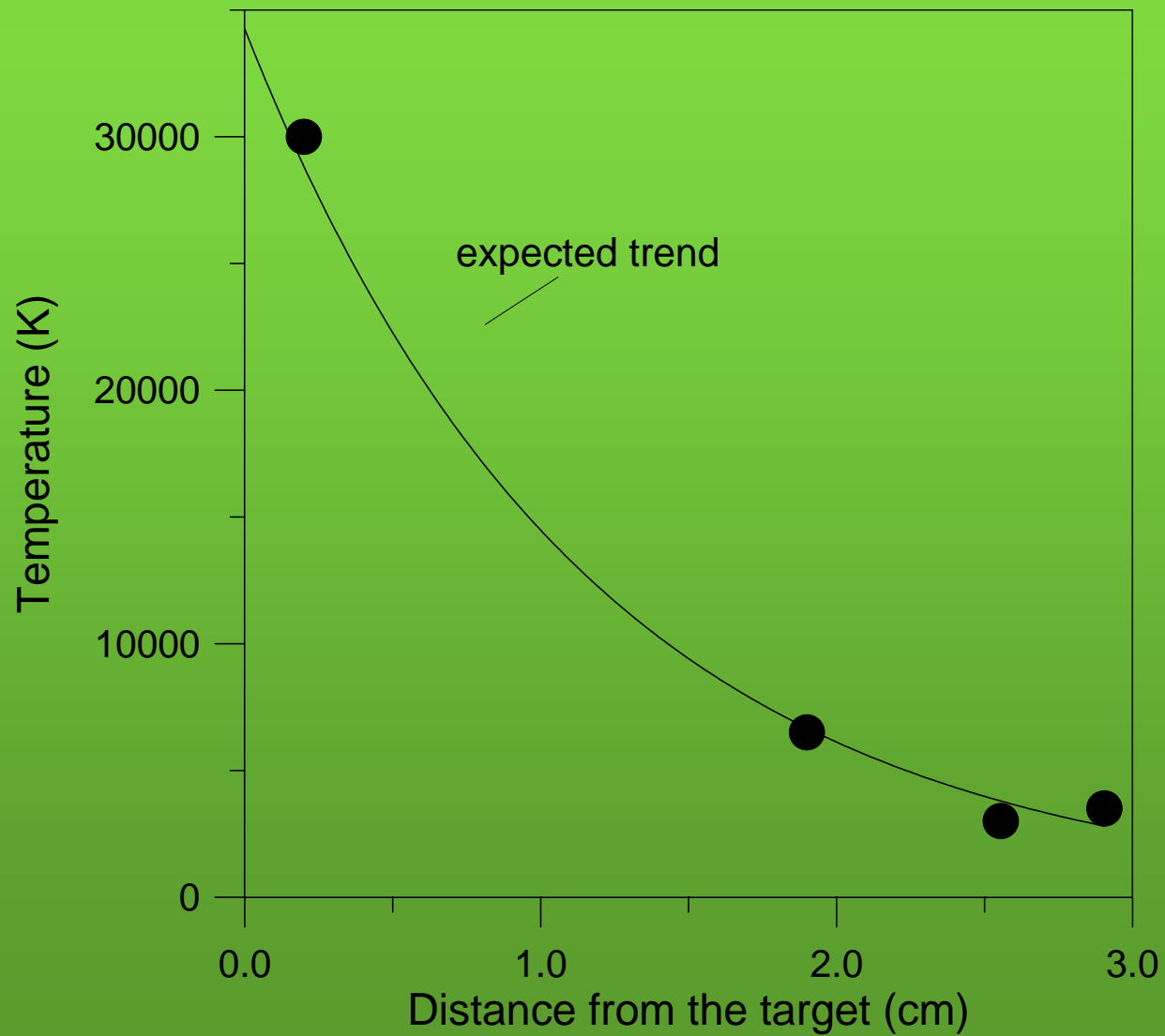
$$U(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)$$

Równanie Boltzmann:
$$\frac{n_k}{n} = \frac{g_k}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)$$

$$\frac{I_{ki}^{jon}}{I_{ki}^{atom}} n_e = \frac{v_{ki}^{jon} A_{ki}^{jon} g_k^{jon}}{v_{ki}^{atom} A_{ki}^{atom} g_k^{atom}} 4.83 * 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-1.4388 \frac{\chi^{atom} - \Delta\chi^{atom}}{T}\right) \exp\left(1.4388 \frac{E_k^{atom} - E_k^{jon}}{T}\right)$$

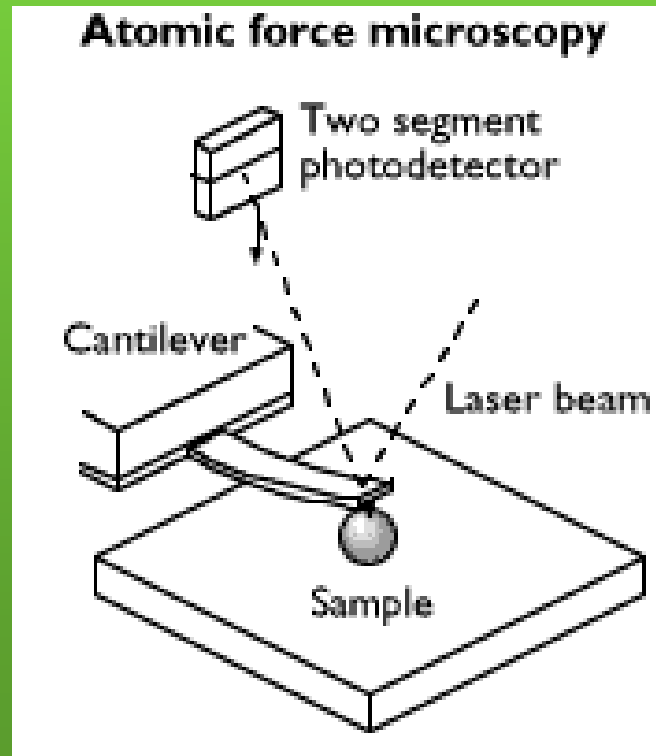


Temperatura elektronów dla $p=10$ Pa.

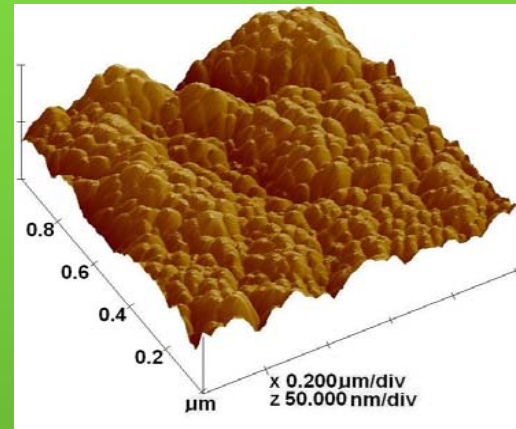
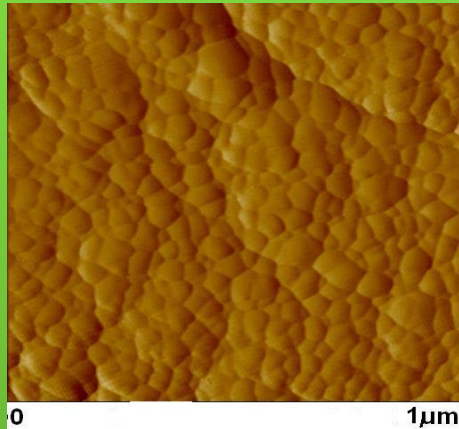


Mikroskopia sił atomowych.

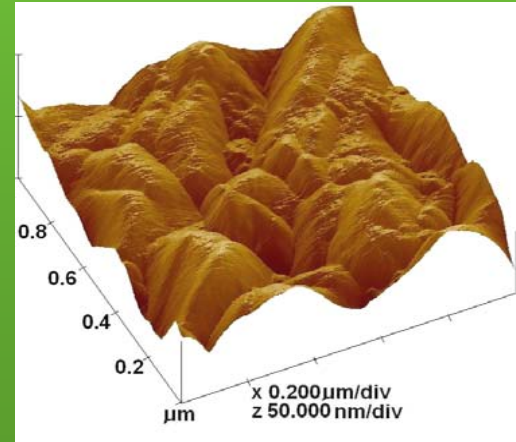
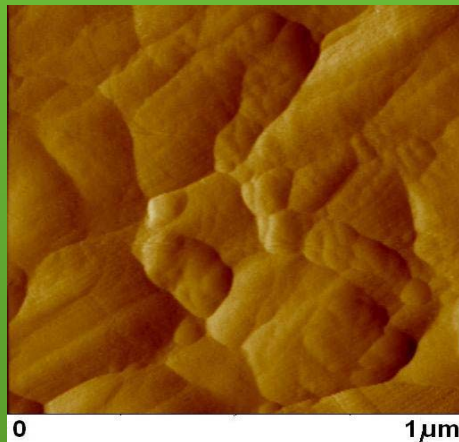
Umożliwia uzyskanie obrazu powierzchni dzięki wykorzystaniu sił oddziaływań międzyatomowych, na zasadzie przemiataania ostrza nad powierzchnią próbki i mierzenia jego odchyłeń w pionie. Odchylenie umożliwia wyznaczenie siły oddziaływania międzyatomowego pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni. Mapa sił dla każdego punktu powierzchni próbki jest przetwarzana komputerowo na obraz.



Topografia osadzonych w różnych warunkach warstw hydroksyapatytu.
Obrazy wykonane mikroskopem sił atomowych. Temperatura podkładu 650 K.



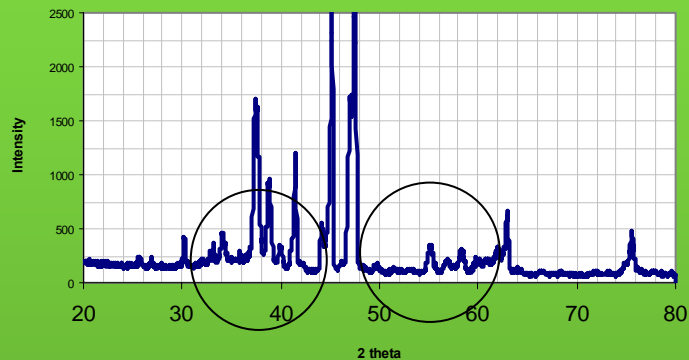
para wodna
 $p=35 \text{ Pa}$.



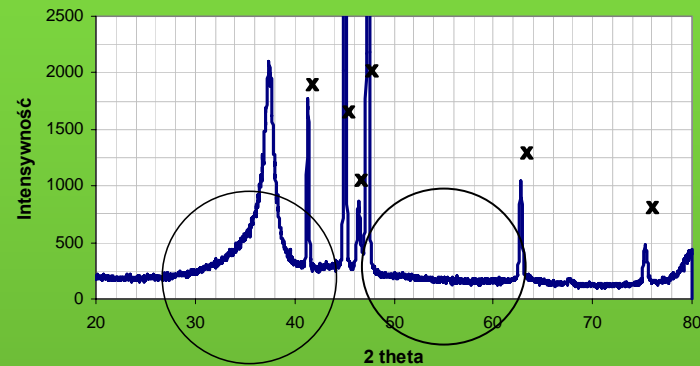
powietrze
 $p=10^{-2} \text{ Pa}$.

Wyniki badań dyfraktometrem rentgenowskim.

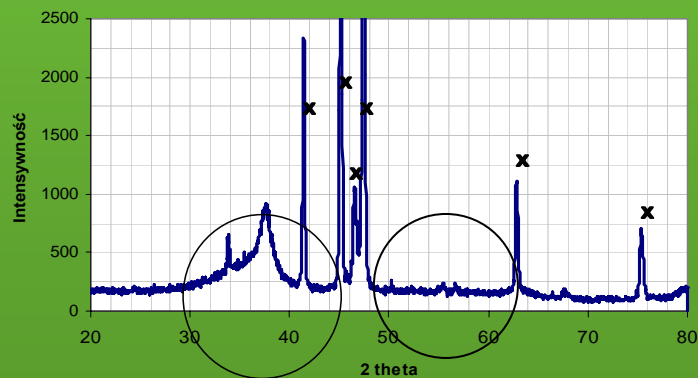
Para wodna p=30 Pa



Powietrze p=30 Pa
(dodatek tlenu)



Powietrze p=30 Pa



Podsumowanie

- Przy ciśnieniu powyżej 10 Pa obłok jest wyraźnie spiętrzany przez gaz otaczający
- Prędkość obłoku; powietrze 10 Pa : $2.5 \times 10^4 - 0.78 \times 10^4$ m/s w odległości 2.6-18 mm od tarczy. para wodna 46 Pa: $1.2 - 0.25 \times 10^4$ m/s w tych samych odległościach.
- Pojawiają się dwie grupy cząstek o różnych prędkościach
- Gęstość elektronów przy tarczy 3×10^{17} cm⁻³ maleje do wartości 2×10^{16} cm⁻³ 2.5 cm od tarczy.
- Temperatura elektronów maleje od 20-30 kK przy tarczy do ok. 5 kK 2.5 cm od tarczy.
- Hydroksyapatyt osadzany w fazie polikrystalicznej wymaga obecności pary wodnej przy ciśnieniu 35-40 Pa jako gazu otaczającego.