Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Escuela Profesional de Física

Montaje de un sistema de *magnetrón sputtering* de caras opuestas para la producción de películas delgadas de Hidroxiapatita

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Manuel Jesús TORRES CALLA

ASESOR

Dr. Justiniano QUISPE MARCATOMA

Lima, Perú

2023



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Torres, M. (2023). *Montaje de un sistema de magnetrón sputtering de caras opuestas para la producción de películas delgadas de Hidroxiapatita*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Manuel Jesús Torres Calla
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	70038511
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-6429-5827
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Justiniano Quispe Marcatoma
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	09812385
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-5832-1403
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Víctor Antonio Peña Rodríguez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	07602971
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	María Luisa Cerón Loayza
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	10013268
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Carlos Vladimir Landauro Sáenz
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09613168

Datos de investigación	
Línea de investigación	Aplicaciones de la Física en Nanociencia y Nanotecnología.
Grupo de investigación	Grupo de investigación de películas delgadas y sistemas de baja dimensionalidad (GIPESBD).
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Latitud: -12.059858 Longitud: -77.081747
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2019 – 2022
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada. https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

UNMSM
Firmado digitalmente por ESPINOZA BERNARDO Robert Marino FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 19.10.2023 07:55:09 -05:00

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 14:00 horas del miércoles 11 de octubre del 2023, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la presencia del Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez (Presidente), Mg. Maria Luisa Cerón Loayza (Miembro Titular), el Dr. Justiniano Quispe Marcatoma (Asesor) y el Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz (Miembro Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación presencial de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

MANUEL JESÚS TORRES CALLA

Dando lectura al Resumen del Expediente, el presidente del Jurado, invitó al Bachiller a realizar una exposición de la Tesis titulada: "Montaje de un sistema de *magnetrón sputtering* de caras opuestas para la producción de películas delgadas de Hidroxiapatita"

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al Acta de sustentación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

MÁXIMOS HONORES	19	DIECINUEVE
(MENCIÓN)	(NÚMERO)	(LETRAS)

Finalmente, el presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Manuel Jesús Torres Calla. Siendo las 15:10 Horas, se levanta la Sesión.

Ciudad Universitaria, 11 de octubre del 2023

Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez
PRESIDENTE

Mg. Maria Luisa Cerón Loayza
MIEMBRO TITULAR

Dr. Justiniano Quispe Marcatoma
ASESOR

Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
MIEMBRO SUPLENTE

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo Justiniano Quispe Marcatoma en mi condición de asesor acreditado con el acuerdo de comité de gestión **N.° 055-EPF-FCF-20** de la tesis de Licenciatura, cuyo título es "**Montaje de un sistema de magnetrón sputtering de caras opuestas para la producción de películas delgadas de Hidroxiapatita**", presentado por el bachiller Manuel Jesús Torres Calla para optar el título de Licenciado en Física. CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 11% de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuarcon los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado/ título/ especialidad correspondiente.

Firma del asesor .....
DNI: 09812385
Justiniano Quispe Marcatoma.



A mis padres por el apoyo que me han brindado.
A mis amores Vanessa y Mariand que son la fuente de mi determinación.

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi asesor Dr. Justiniano Quispe Marcatoma por la paciencia y comprensión que me ha brindado estos años. Por la supervisión y el entrenamiento continuo en las técnicas de síntesis y caracterización.

Al Dr. Carlos Vladimir Landauro Saenz por las enseñanzas, discusiones y reflexiones que se han dado en todo este tiempo.

Al Dr. Maximiliano Moreno Zapata y a la alumna Patrícia Canazart Azzi quienes colaboraron en las medidas de DRX y FITR, al Lic. Fred Montalvo Amanca quien me instruyó en la caracterización por DRX de las películas delgadas, al Bach. Patrick Gómez Paucar por su constante apoyo en el uso de la técnica de refinamiento Rietveld y al Bach. Diego Talledo Gómez por su colaboración en el crecimiento de las películas delgadas.

Al Dr. Juan José Torres Vega, Mg. Jorge Marcial Agüero Andrade y al Bach. Manuel Gustavo Pinedo Cuba quienes colaboraron en la caracterización teórico/experimental del campo magnético del *magnetron sputtering* de caras opuestas.

A Sara Vanessa Díaz Arrué por su constante apoyo en toda mi carrera profesional. Por ser mi soporte emocional a lo largo de mi vida.

A mis padres, por la paciencia, el amor y confianza que me han tenido durante toda mi vida.

Agradezco al Museo Histórico de Ciencias Físicas por acogerme y enseñarme la esencia de la física experimental. Por fomentar en mi el gusto por la ciencia y por ayudarme a incrementar mis capacidades como científico.

Al Centro de Investigaciones Tecnológicas Biomédicas y Medioambientales (CITBM) por las facilidades brindadas en el desarrollo de esta investigación.

Índice general

RESUMEN IX

ABSTRACT X

1. Introducción 1
1.1. Objetivos . . . 4
1.1.1. Objetivo General . . . 4
1.1.2. Objetivo Especifico . . . 4

2. Fundamento Teórico 5
2.1. Fosfatos de calcio . . . 5
2.2. Hidroxiapatita . . . 6
2.3. Método de síntesis de Hidroxiapatita . . . 8
2.3.1. Sol - Gel . . . 8
2.4. Películas delgadas . . . 9
2.5. Conceptos básicos del plasma . . . 11
2.5.1. Procesos de ionización en el plasma . . . 14
2.6. Técnicas de crecimiento de películas delgadas . . . 16
2.6.1. Pulverización catódica (*Sputtering*) . . . 16
2.6.2. *Magnetron sputtering* . . . 18
2.6.3. *Sputtering* reactivo . . . 20
2.6.4. *Sputtering* por radiofrecuencia . . . 20
2.6.5. *Magnetron sputtering* fuera del eje . . . 22
2.7. Técnicas de caracterización de películas delgadas . . . 24
2.7.1. Microscopia óptica . . . 24
2.7.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) . . . 25
2.7.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - FTIR . . . 28
2.7.4. Difracción de Rayos X . . . 31
2.7.5. Microscopía de fuerza atómica . . . 35
2.8. Técnica de caracterización del plasma . . . 36
2.8.1. Espectroscopia óptica de emisión . . . 36
2.9. Técnica de caracterización del campo magnético . . . 37
2.9.1. Efecto Hall . . . 37

3. Parte experimental **40**
3.1. Montaje - *Magnetron sputtering* de caras opuestas . . . 40
3.1.1. Sistema de vacío . . . 40
3.1.2. Sistema de enfriamiento . . . 43
3.1.3. Sistema de radiofrecuencia . . . 43
3.1.4. *Magnetrons* . . . 45
3.1.5. Sistema de gases . . . 47
3.1.6. Armazón del *magnetron sputtering* de caras opuestas . . . 47
3.2. Síntesis y sinterizado de la hidroxiapatita . . . 50
3.2.1. Reactivos . . . 50
3.2.2. Síntesis de la Hidroxiapatita . . . 51
3.2.3. Sinterizado de los blancos de hidroxiapatita . . . 53
3.3. Preparación de los sustratos . . . 56
3.4. Procedimiento de crecimiento de películas delgadas de HAp . . . 57

4. Resultados y discusión **59**
4.1. Caracterización de lo blancos de HAp . . . 59
4.1.1. Análisis por difracción de rayos x (DRX) . . . 59
4.1.2. Análisis por EDS y SEM . . . 61
4.2. Caracterización del sustrato . . . 62
4.3. Configuración magnética de los *magnetrons* . . . 63
4.3.1. Cálculo experimental de la zona de trabajo . . . 63
4.3.2. Simulación de la zona de trabajo . . . 66
4.4. Caracterización del plasma . . . 70
4.5. Crecimiento de las películas delgadas de Hidroxiapatita . . . 73
4.6. Análisis de las películas delgadas de HAp . . . 75
4.6.1. Microscopía óptica y SEM . . . 75
4.6.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) . . . 78
4.6.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR) . . . 80
4.6.4. Análisis por difracción de rayos X - DRX . . . 82
4.6.5. Microscopía de fuerza atómica - AFM . . . 85
4.6.6. Cuadro comparativo de los diferentes resultados obtenidos . . . 89

5. CONCLUSIONES **91**

6. TRABAJOS FUTUROS **93**
.

Índice de figuras

2.1. a) Estructura de la HAp en el plano ab, b) columna de Ca(I) distribuida a lo largo del eje c de la HAp [22]. 6
2.2. Estructura jerárquica del hueso, adaptado de M. Sadat y colaboradores [1]. 7
2.3. Hidroxiapatita sintetizada por el método sol gel 8
2.4. Película delgada sobre sustrato 9
2.5. Métodos físicos y químicos para la producción de películas delgadas. 9
2.6. Etapas del crecimiento de películas delgadas adaptado de J. Martín [29]. 10
2.7. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas adaptado de J. De La Cruz [30]. . . 10
2.8. Plasma de Ar y O_2 en el equipo de *magnetron sputtering* de caras opuestas del laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 11
2.9. Energía de ionización vs número atómico adaptado de Petrucci y colaboradores [35]. 14
2.10. Proceso de pulverización catódica en un blanco de HAp. Imagen adaptada de López, E. 2010 [37]. 16
2.11. Diagrama de un *sputtering* convencional 17
2.12. Imagen adaptada de Ohring M. [38] 19
2.13. Sistema de acople inductivo, Imagen adaptada de P. Verdonck [41]. 20
2.14. Sistema de acople capacitivo, Imagen adaptada de P. Verdonck [41]. 21
2.15. Esquema del *magnetron sputering fuera del eje* 22
2.16. *Magnetron sputtering* de ángulo recto, imagen adaptada de https://www.pvdproducts.com/sputtering-systems/off-axis-sputtering 22
2.17. Esquema del sistema *magnetron sputtering* de ángulo recto. 23
2.18. Microscopio Óptico 24
2.19. Esquema convencional de un SEM [45]. 25
2.20. Interacciones principales entre el haz de electrones y la muestra 26
2.21. SEM modelo Prisma E y Detector UltraDry EDS de la marca Thermo Fisher 26
2.22. Diagrama del proceso de generación de rayos X, adaptada de J. Goldstein, et al. [46] . 27
2.23. Modos de vibración característicos del ion fosfato PO_4^{-3}. Adaptado de J. Castañeda [18]. 30
2.24. FTIR Bruker modelo VERTX 70v FTIR SPECTROMETER 30
2.25. Diagrama estructural de un sistema de rayos x. Imagen adaptada de B.D. Cullity [50]. . 31
2.26. Ilustración de la ley de Bragg. Imagen adaptada V. Pecharsky and P. Zavalij [51]. 32
2.27. Efecto de las tensiones en los picos del difractograma, adaptado de B.D. Cullity [50]. . 33
2.28. Difractómetro modelo D8 FOCUS de la marca BRUKER 33
2.29. Esquema simplificado del microscopio de fuerza atómica. Adaptado de https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy 35

2.30. Microscópio de fuerza atómica de la marca NanoSurf modelo FlexAFM 36
2.31. Espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL-EVO. 37
2.32. Esquema del efecto Hall [64]. 38
2.33. Sonda Hall Lake Shore modelo HGCT-3020. 39

3.1. Esquema de la bomba turb- molecular. Dibujo adaptado del libro *VACUUM SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*. 41
3.2. Esquema de la bomba turbomolecular extraído de su manual. 41
3.3. Vacuómetro de alto y bajo vació 42
3.4. Sistemas modular de refrigeración líquida de la marca LYTRON modelo MCS-SW10854 43
3.5. Fuente de radiofrecuencia de 300W de la marca *AJA International* 44
3.6. Acoplador de impedancia 44
3.7. Circuito del acoplador de impedancia modelo MM3X de la marca *AJA International* . 45
3.8. Configuración típica del sistema de plasma 45
3.9. Esquema de uno de los *magnetrons* 46
3.10. Magnetron desarmado 46
3.11. Flujometros ALICAT SCIENTIFIC 47
3.12. Sistema de acoples para los cruces de 90° 47
3.13. Cruces de 90° de 5 entradas modelo DN50-ISO KF 48
3.14. Ensamblado y alineado del armazón del *magnetron sputtering* de caras opuestas . . . 48
3.15. Vista isométrica del *magnetron sputtering* de caras opuestas. 49
3.16. Vista frontal del *magnetron sputtering* de caras opuestas 49
3.17. Difractograma del nitrato de calcio tetrahidratado 50
3.18. Difractograma del fosfato de amonio monobásico 51
3.19. Síntesis de la Hidroxiapatita. 52
3.20. Proceso de elaboración de la HAp 53
3.21. Proceso de preparación de los blancos de HAp 54
3.22. Portamuestras impreso en 3D diseñado en el programa OpenSCAD 55
3.23. Blanco pegado al soporte del *magnetrón* 55
3.24. Sustrato y portasustrato del sistema RAMS 56
3.25. Plasma Cleaner 57

4.1. Difractograma del blanco de HAp. 59
4.2. Intensidades calculadas y experimentales del blanco de HAp 60
4.3. EDS del blanco de HAp 61
4.4. Imagen superficial del blanco de HAp 62
4.5. Difractograma en escala logarítmica del sustrato de Si (100) 63
4.6. Esquema adaptado del circuito utilizado para mapear el campo magnético en el sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas. 64
4.7. Arreglo experimental para medir el campo magnético en los *magnetrons* 64
4.8. Campo magnético vs distancia. 65
4.9. Representación de las coordenadas (x, y, z) y (x',y', z) 65
4.10. Comportamiento del campo magnético. 66
4.11. Geometría de los *magnetrons* diseñados con Magpylib 68
4.12. Simulación del campo magnético del *magnetron sputtering* de caras opuestas 69

4.13. Arreglo experimental para las medidas de EOS . . . 70
4.14. Espectro del plasma del *magnetron sputtering* de caras opuestas a 120 W de potencia medida con el espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL. . . . 71
4.15. Región BI - Región comprendida entre los 295 a los 375 nm. . . . 72
4.16. Región BII - Región comprendida entre los 375 a los 450 nm. . . . 72
4.17. Región BIII - Región comprendida entre los 450 a los 550 nm. . . . 73
4.18. Películas delgadas crecidas sobre sustratos de silicio donde podemos apreciar las distintas coloraciones dependiendo del tiempo de crecimiento . . . 75
4.19. Película delgada M1-120. . . . 76
4.20. Película delgada M3-120. . . . 76
4.21. Película delgada M4-120. . . . 77
4.22. Película delgada M5-120. . . . 77
4.23. Película delgada M6-120. . . . 78
4.24. Cuadro comparativo de la relación Ca/P de las películas delgadas . . . 79
4.25. FTIR de las películas delgadas de HAp a diferentes tiempo de crecimiento. . . . 80
4.26. FTIR - Zona A: Se muestra las bandas característicos de los iones fosfato de la HAp . . . 81
4.27. FTIR - Zona B: Se muestra la banda característica de OH^- de la HAp . . . 82
4.28. Difractogramas de las muestras crecidas a 120 W en el *magnetron sputterig* de caras opuestas . . . 83
4.29. Tamaño de cristalito y microtensiones obtenidos mediante refinamiento Rietveld. . . . 85
4.30. Preparación de la película delgada con orificios para medidas de AFM. . . . 85
4.31. Película delgada M1-120 . . . 86
4.32. Película delgada M3-120. . . . 87
4.33. Película delgada M4-120. . . . 87
4.34. Película delgada M5-120 . . . 88
4.35. Película delgada M6-120 . . . 88
4.36. Ajuste lineal de los datos de AFM para el calculo de la tasa de crecimiento. . . . 89

.

Índice de tablas

2.1. Cuadro adaptado de Ozeki y colaboradores (2002) [15]. 5
2.2. Procesos de colisión en el Ar. Cuadro adaptado de B. A. Ochoa y B. Cornelia. 15
2.3. Energía de ionización de los elementos presentes en plasma del sistema magnetron *sputtering* de caras opuestas 15
2.4. Cuadro adaptado del manual de las sonda hall Lake Shore modelo HGCT-3020. 39

3.1. Características estructurales del nitrato de calcio 50
3.2. Características estructurales del fosfato de amonio monobásico 51
3.3. Cantidades utilizadas en la reacción química para la formación de la HAp 52

4.1. Parámetros DRX 59
4.2. Valores de los ajustes de bondad para el blanco de HAp 60
4.3. Porcentaje correspondientes a la fase obtenida por refinamiento Rietveld. 60
4.4. Porcentajes atómicos del blanco de HAp 61
4.5. Parámetros DRX - sustrato 62
4.6. Librería utilizadas en la simulación. 67
4.7. Geometría, posición y orientación de los imanes. 67
4.8. Ploteo de los imanes creados 67
4.9. Posición y orientación de los imanes simulados. 69
4.10. Energía de disociación. 73
4.11. Parámetros de *sputtering*. 74
4.12. Códigos asignados a las películas delgadas crecidas en el *magnetron sputtering* de ángulo recto. 74
4.13. Tabla de espesores y coloración de las películas delgadas 78
4.14. Parámetros DRX - Películas delgadas 83
4.15. Fases encontradas en las películas delgadas. 84
4.16. Resumen de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas a las películas delgadas 89

RESUMEN

La Hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) es uno de los biomateriales que posee gran potencial en la regeneración de tejidos óseos, implementación de sensores y recubrimientos de implantes. Por ello, es muy utilizada en procedimientos clínicos, ya que su importancia se centra en los procedimientos dentales y en los recubrimientos que se le hace a los implantes metálicos. Uno de los métodos para realizar estos recubrimientos es la técnica de pulverización catódica (*magnetrón sputtering*). Esta técnica posee distintas variantes tales como: *sputtering* reactivo, RF *magnetron sputtering*, *magnetron sputtering* fuera del eje y *magnetron sputtering* de caras opuestas, este último se utilizó en esta investigación. Esta ultima variante brinda una mejor uniformidad en la película delgada y una alta tasa de crecimiento.

El *magnetron sputtering* de caras opuestas es una técnica que consiste en bombardear el blanco con un haz de iones producidos en un plasma de gas inerte (generalmente utiliza argón). Para poder crecer las películas delgadas en este sistema es necesario tomar en cuenta distintos parámetros como son: la temperatura, presión base, potencia reflectiva, flujo de argón y oxígeno, posición de la zona de trabajo, entre otros. La hidroxiapatita (HAp) al ser un material complejo tiende a separarse cuando la pulverización catódica inicia, es por ello que al controlar los parámetros antes mencionados se logra nanoestructurar una película delgada sobre un sustrato.

En la presente investigación se implementó un sistema de *magnetrón sputtering* de caras opuestas el cual se ensambló el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). La implementación del sistema se llevó a cabo teniendo en cuenta las especificaciones de los sistemas de *sputtering* actuales. Finalmente para verificar el funcionamiento de este equipo se realizó el crecimiento de películas delgadas de Hidroxiapatita (HAp) a diferentes tiempos de crecimientos partiendo de blancos (*targets*) de HAp. La potencia usada en el sistema de *sputtering* fue de 120 W con un mezcla de gases de Ar y O_2 en una relación de 5 a 1.

La caracterización del plasma se realizó mediante espectroscopia óptica de emisión (EOS), mientras que la caracterización morfológica de las películas delgadas se realizó mediante microscopía óptica y microscopia electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, la caracterización elemental y de compuestos moleculares se realizaron mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) respectivamente. El análisis por difracción de rayos X (XDR) mostró el crecimiento cristalino de la HAp para tiempos de 3 a 5 horas. Finalmente los resultados microscopía de fuerza atómica (AFM) mostraron una tasa de crecimiento de 1.4 nm/min.

ABSTRACT

Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) is one of the biomaterials with great potential in bone tissue regeneration, implementation of sensors and implant coatings. For this reason, it is widely used in clinical procedures, since its importance is centered on dental procedures and coatings on metallic implants. One of the methods for these coatings is the sputtering technique (magnetron sputtering). This technique has different variants such as: reactive sputtering, RF magnetron sputtering, off-axis magnetron sputtering and magnetron sputtering of opposite faces, the latter was used in this research. The latter variant provides better uniformity in the thin film and a high growth rate.

Opposite-side magnetron sputtering is a technique that consists of bombarding the target with a beam of ions produced in an inert gas plasma (generally using argon). In order to grow thin films in this system it is necessary to take into account different parameters such as: temperature, base pressure, reflective power, argon and oxygen flow, position of the working area, among others. Hydroxyapatite (HAp), being a complex material, tends to separate when sputtering begins, which is why by controlling the aforementioned parameters, it is possible to nanostructure a thin film on a substrate.

In the present investigation a magnetron sputtering system of opposite faces was implemented and assembled at the Laboratory of Synthesis and Characterization of Materials of the Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). The implementation of the system was carried out taking into account the specifications of current sputtering systems. Finally, to verify the performance, the growth of hydroxyapatite (HAp) thin films was performed at different growth times starting from HAp targets. The power used in the sputtering system was 120 W with a gas mixture of Ar and O_2 in a 5 to 1 ratio.

Plasma characterization was performed by optical emission spectroscopy (EOS), while morphological characterization of the thin films was performed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). On the other hand, elemental and molecular compound characterization were performed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), respectively. X-ray diffraction analysis (XDR) showed the crystalline growth of HAp for times from 3 to 5 hours. Finally, atomic force microscopy (AFM) results showed a growth rate of 1.4 nm/min.

Capítulo 1

Introducción

La Hidroxiapatita (HAp) es un material que comprende entre el 60-70 % de los huesos [1], es por ello que tienen gran importancia en la medicina, odontología, ingeniería de tejidos, etc. Los tratamientos en los cuales involucran el tejido óseo, en su gran mayoría requieren del uso de implantes que posean diversas características a nivel mecánico, biológico y estructural [2]. Una de las mejores opciones para estos implantes por su alta biocompatibilidad es el uso del titanio. Sin embargo, debido a que este material posee una baja osteointegración se requiere recubrirlo con una capa de material bioactivo como la Hidroxiapatita. Este recubrimiento permitirá incrementar la vida útil del implante, mejorando la osteoaconductividad, osteointegración y biocompatibilidad [3, 4, 5]. Es por ello que existen diversas técnicas de recubrimiento para lograr una mejor integración con el hueso. Uno de los materiales bioactivos que posee una gran osteointegración entre el material y el tejido es la HAp. Sin embargo estudios recientes han demostrado que este material también puede ser usado para la fabricación de filtros [6], sensores de CO [7], etc.

Cuando los implantes metálicos se recubren con HAp la adherencia celular incrementa, esto hace que el área de contacto entre el hueso y el implante aumente [2]. Una de las técnicas de recubrimiento que brinda mayores tasas de crecimiento es la pulverización catódica por radiofrecuencia, la cual tiene una variante donde su geometría permite dos *magnetrons* enfrentados. Este sistema es conocido como *magnetron sputtering* de caras opuestas o también llamado *facing target magnetron sputtering* . Este sistema es una variante de los sistemas convencionales donde los blancos se encuentran uno frente al otro formando un ángulo de 90° con el portasustrato. Por lo general, esta técnica se realiza en una atmósfera de argón la cual generará el plasma requerido con la ayuda de un campo eléctrico intenso variable y un campo magnético constante. Este campo magnético permite confinar el plasma generado, provocando una alta tasa de argón [3]. Los iones argón al cargarse positivamente serán acelerados hacia el cátodo (*targets*) provocando la pulverización del blanco de HAp ubicado en este electrodo. Las partículas producidas por el desgaste continuo que provocan los iones de argón viajan en dirección al sustrato que se encuentra a una altura determinada (zona de trabajo) donde el campo magnético tiende a cero. Esta región de trabajo ($B \approx 0$) ayudará a que el sustrato este fuera de la acción del plasma evitando el *backsputtering*, el cual generará un desgaste progresivo en en el recubrimiento realizado [1].

Por otra parte, es muy importante tener en cuenta la relación de argón - oxígeno, que nos ayudará a conservar la estequiometría y estructura de la HAp. Al momento de la pulverización catódica

la HAp tiende a descomponerse, es por ello que los parámetros de crecimiento (potencial, tiempo de crecimiento, flujo de oxígeno y argón, potencia reflectiva, presión base, entre otros) tienen que ser controlados correctamente para lograr reconstruir este material en el sustrato.

Diferentes autores tales como E. López [8] y A. Mello [9] realizaron ensayos en sistemas *magnetrón sputtering* de blancos opuestos obteniendo resultados prometedores en diferentes tasas de crecimiento y regulando la concentración de oxígeno. Ambos autores encontraron que sus películas delgadas tenian una orientación preferencial en el plano (002). Por otra parte D. Nakagawa y colaboradores [10] realizaron recubrimientos de HAp por la técnica de *magnetron* por radiofrecuencia para el estudio de la biocompatibilidad, donde se concluyó que estos recubrimientos no presentaron toxicidad. En el estudio de J. Piraja [11] obtuvo películas delgadas de HAp con una relación de $Ca/P = 2$ en su análisis por EDS, mientras que el análisis por FTIR mostró las bandas características de la HAp. Autores como E. Van del Wal [12] obtuvieron recubrimientos de HAp con un *magnetron* convencional los cuales presentaron una relación de Ca/P entre 0.6 a 4.7. Mientras que Shuyan Xu [13] comprobó que la relación de Ca/P varia inversamente a la presión de trabajo obteniendo una relación de Ca/P $\approx$ 1.7 a 20 mTorr

En este proyecto se realizó el montaje de un sistema de *magnetrón sputtering* de blancos opuestos en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales - Películas delgadas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El diseño utilizado corresponde al de un equipo de *magnetron sputtering* desarrollado por Alexander Mello [9] en el centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, las componentes fueron adquiridas por compra o construcción local. Luego del montaje se procedió a la calibración de la zona de trabajo donde se utilizó una sonda hall para mapear el campo magnético. Por otro lado, se realizó la simulación del campo magnético para corroborar los resultados experimentales. Las pruebas se realizaron en una atmósfera de argón y oxígeno en una relación de 5 a 1 respectivamente. Estos ensayos se realizaron a 120 W con una fuente de radiofrecuencia. Por otro lado, se obtuvieron recubrimientos sobre sustrato de silicio (100) variando el tiempo de crecimiento. Con el análisis por difracción de rayos X se logró identificar las fases crecidas, las microtensiones y el tamaño de cristalito. Con el análisis FTIR se logró identificar las bandas características de los grupos fosfatos. Por otro lado, se verificó la composición elemental con espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y los espesores por microscopía de fuerza atómica (AFM) . Finalmente se caracterizó la coloración de las películas delgadas por microscopia óptica y la morfología superficial por microscopia electrónica de barrido (SEM) .

El presente trabajo se divide en:

- Capítulo 1: En este capítulo se presenta una introducción general del trabajo de tesis, se presentan los objetivos generales y objetivos específicos.
- Capítulo 2: Abarca la descripción básica de los fosfatos de calcio, películas delgadas de hidroxiapatita, la técnica de síntesis utilizada en el presente trabajo, así como también la descripción de los fenómenos físicos que se presentan en las técnicas de caracterización.
- Capítulo 3: En este capítulo se describe la parte experimental del trabajo de tesis que consta de: montaje y puesta en marcha del *magnetron sputtering* de caras opuestas, síntesis de HAp,

sinterizado de los blancos de HAp, preparación de los sustratos y el procedimiento para el crecimiento de las películas delgadas.

- Capítulo 4: Se muestra los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización tales como: SEM, Microscopía óptica, EDS, EOS, FTIR y DRX.
- Capítulo 5: Se presenta las conclusiones finales del trabajo de tesis, discutiendo los resultados obtenidos.
- Capitulo 6: Se describe los trabajos futuros relacionados con el *magnetron sputtering* de caras opuestas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

- Montar y calibrar un sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas para producir películas delgadas de Hidroxiapatita.

1.1.2. Objetivo Especifico

- Sinterizar y caracterizar los blancos de Hidroxiapatita.
- Mapear el campo magnético interno del *magnetron sputtering* de caras opuestas, para poder determinar la zona de trabajo.
- Comprobar los resultados experimentales de la zona de trabajo mediante simulación.
- Caracterizar el plasma mediante espectroscopia óptica de emisión.
- Evaluar la relación de Ca/P mediante EDS.
- Caracterizar las películas delgadas mediante XDR, SEM, AFM y FTIR.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1. Fosfatos de calcio

Los fosfatos de calcio conforman una familia de minerales que contienen iones de calcio (Ca^{2+}) e iones de fósforo (PO_4^{2-}). Estos materiales han sido objeto de profunda investigación debido a su relevancia en la estructura inorgánica de los huesos de los vertebrados. Inicialmente, los fosfatos de calcio encontraron aplicaciones significativas en el campo de la medicina, como lo ejemplifica el estudio pionero realizado por Albee en 1920 [14].

Por otro lado, las investigaciones actuales en torno a los fosfatos de calcio son sumamente variadas, destacándose el estudio de diversos tipos de biocerámicos, como la Hidroxiapatita, que ha suscitado un gran interés debido a sus notables propiedades y aplicaciones. Algunos ejemplos de tipos de fosfatos de calcio [15] se presentan en la Tabla 2.1. Cabe enfatizar que la compatibilidad indicada en la tabla se refiere a la osteocompatibilidad.

Tabla 2.1: Cuadro adaptado de Ozeki y colaboradores (2002) [15].

Ca/P	Nombre	Fórmula	Citotoxicidad	biocompatibilidad	Solubilidad
2.0	Tetracalcio fosfato(TTCP)	$Ca_4P_2O_9$	NO	Bueno	Alto
1.67	Hidroxiapatita (HAp)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	NO	Excelente	Bajo
1.5	Fosfato tricalcico (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	NO	Bueno	Medio
1.0	Fosfato de calcio (PYR)	$Ca_2P_2O_7$	NO	Bueno	Bajo
-	Oxido de Calcio	CaO	SI	Malo	Alto

2.2. Hidroxiapatita

El origen del vocablo apatita proviene de la palabra griega apato, que significa embustero; denominada así por el mineralogista Werner en 1970. Reciben este nombre por la dificultad que presentan en su identificación; ya que, este mineral se encuentra en una gran variedad de colores [16]. Las apatitas son minerales que generalmente se escriben de la siguiente manera [17]:

$$M_{10}(ZO_4)_6X_2 \tag{2.1}$$

Donde M, Z y X pueden ser reemplazados por diferentes elementos o compuestos para formar una nueva variante de apatita.

- M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mg, Na, K, etc.
- Z = P, CO_3, V, As, S, Si, Ge, Cr, B, etc.
- X = OH, O, BO_2, F, Cl, Br, etc.

Los minerales de apatita se encuentran en casi todas las rocas ígneas, así como en rocas sedimentarias y metamórficas. Las variedades más comunes son:

- Fluorapatita = $Ca_{10}(PO_4)_6F$
- Cloroapatita = $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$
- Hidroxiapatita = $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

La HAp, es un mineral cuya fórmula química es $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, lo que indica que su composición se basa en calcio (Ca), fósforo (P) y grupos hidroxilo (OH). Su estructura cristalina se representa como: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Esta fórmula refleja la organización cristalina en la que diez átomos de calcio rodean grupos fosfato y dos grupos hidroxilo [18]. La HAp es un biomaterial que cristaliza en un sistema hexagonal con parámetros de red a=0.943 nm y c= 0.688 nm [19], la cual pertenece al grupo espacial $P6_3/m$ [20] con una relación molar Ca/P = 1.67. Teniendo en cuenta los diferentes sitios del Ca y el O la formula [21] puede escribirse de la siguiente manera [22]: .

$$Ca(I)_4Ca(II)_6[PO(I)O(II)O(III)_2](O_HH)_2 \tag{2.2}$$

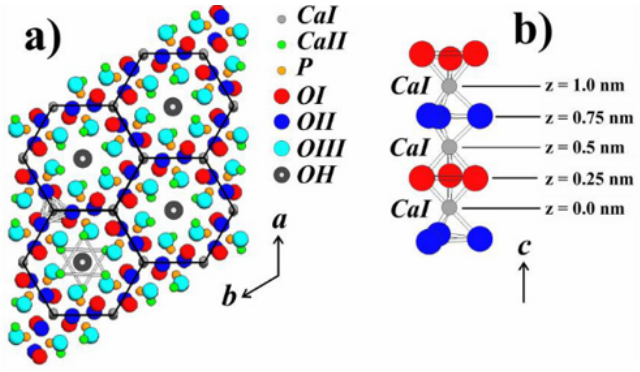


Figura 2.1: a) Estructura de la HAp en el plano ab, b) columna de Ca(I) distribuida a lo largo del eje c de la HAp [22].

La HAp se encuentra en dientes y huesos, proporcionándoles su característica dureza [1]. En el tejido óseo, constituye aproximadamente el 60 % de su peso, mientras que en el tejido dentario, esta cifra oscila entre el 95 y el 97 %. En particular, se encuentra en un 65-70 % en la dentina y un 50-60 % en el cemento dental [23, 1]. Esto explica por qué la HAp es ampliamente utilizada en procedimientos médicos, odontológicos, ortopedia y otras disciplinas. En la figura 2.2, se muestra la estructura jerárquica del hueso, donde los cristales de HAp se unen a las fibrillas de colágeno a escala nanométrica. Estos cristales de HAp tienen dimensiones naturales del orden de 50x25 nm aproximadamente. Por otro lado, siguiendo rutas químicas también es posible obtener HAp como es el caso de F. Montalvo [23] quien logró obtener cristales de HAp de alrededor de 36x23 nm.

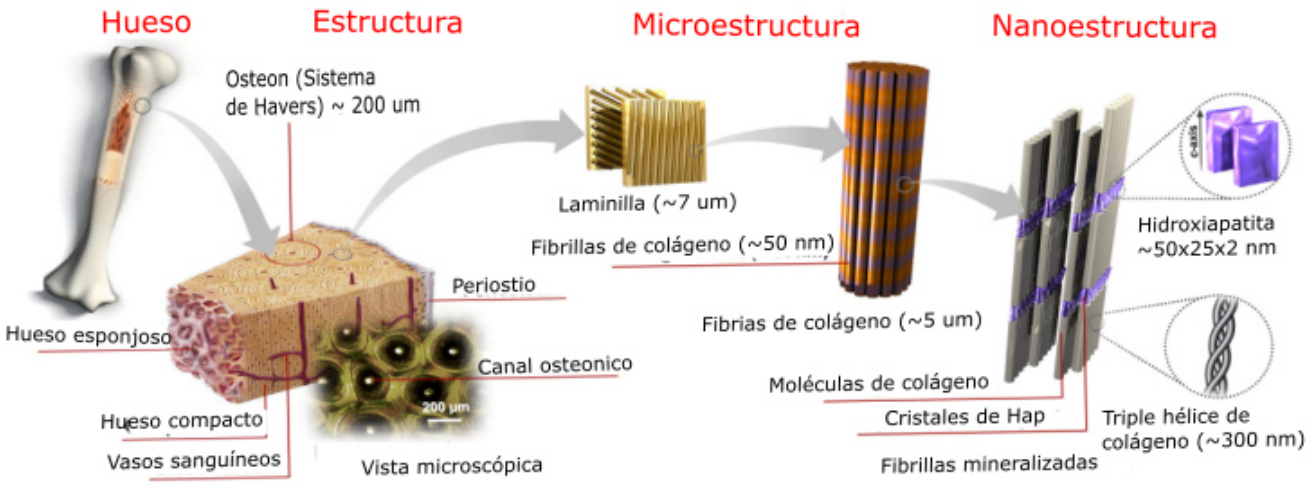


Figura 2.2: Estructura jerárquica del hueso, adaptado de M. Sadat y colaboradores [1].

La síntesis de la HAp puede ser realizada mediante distintos tipos de procedimientos como sol-gel, molienda mecánica, co-precipitación, etc. Cada una de estas técnicas nos brinda distintas características en el resultado final. Por otro lado, en cuanto al tratamiento térmico, es importante tener en cuenta que la HAp es sensible a altas temperaturas y puede descomponerse en fases como el β-tricalcio fosfato (TCP) o el α-TCP si se somete a temperaturas superiores a 800 °C.

Los datos del cristal de HAp son los siguientes:

- Peso molecular: 1004.8
- Densidad: 3.16 g/cm^3
- Sistema cristalino: Hexagonal
- Grupo espacial: $P6_3/m$

2.3. Método de síntesis de Hidroxiapatita

En el proceso de síntesis de HAp, existen diversas metodologías disponibles, algunas de las cuales son técnicas en estado sólido, como la molienda mecánica, mientras que otras involucran procesos en estado líquido, como la coprecipitación y la síntesis hidrotermal, tal como se ha documentado en la investigación de Sequeda y colaboradores [24] y el método sol-gel, que ha sido abordado por Chavez [25] y F. Montalvo [23].

2.3.1. Sol - Gel

El método sol-gel es una técnica en la cual se puede fabricar materiales amorfos y policristalinos [26]. Este método inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol). Luego se realiza la hidrólisis [1] y condensación del material, esto con la finalidad de formar el gel que viene a ser una red sólida porosa interconectada tridimensionalmente que se expande de manera estable a través de un medio líquido [27]. Para extraer el gel se deja reposar el material por varios días hasta que precipite. A este proceso se le conoce como envejecimiento o maduración. Pasado este tiempo se procede a retirar el sobrenadante para que finalmente solo quede el gel. Finalmente el gel pasa por un tratamiento térmico para evaporar la parte húmeda y quedarse con un material solido que pasa a ser pulverizado para su caracterización.

Una de las ventajas del método sol-gel es que los reactivos al mezclarse a nivel molecular mejoran la homogeneidad química del polvo resultante. Cabe resaltar que en este método la formación de los cristales es a una temperatura menor que en otros procedimientos [1]. Este método fue utilizado en la síntesis de la HAp por ser práctico y eficiente. En la figura 2.3 podemos ver una muestra de la síntesis de HAp mediante este método, donde el gel se encuentra en la parte inferior, y el sobrenadante que se compone por agua y nitrato de amonio está en la parte superior [2] .



Figura 2.3: Hidroxiapatita sintetizada por el método sol gel

[1] Reacción entre una molécula de agua y una macromolécula, donde la molécula de agua se divide y rompe uno o más enlaces químicos para luego formar parte de otra especie química

[2] Revisar ecuación 3.1

2.4. Películas delgadas

Una película delgada es una capa o capas de material que tienen espesores en el orden de nanómetros o incluso ángstroms [9]. La producción de películas delgadas ha evolucionado rápidamente ya que su aplicabilidad radica en la necesidad de fabricar nuevos productos relacionados con la óptica, medicina, electrónica, entre otros. El rango de los espesores de las películas delgadas depende de la técnica que se utilice y el tiempo de crecimiento. Si el espesor es $\leq 1\mu m$ se incluye en la denominación de película delgada [28]. Las películas delgadas necesitan de un sustrato (Figura 2.4), en el cual se da el crecimiento y nucleación del material. Generalmente se elige un sustrato orientado que no interfiera con las señales de la caracterización de la muestra.

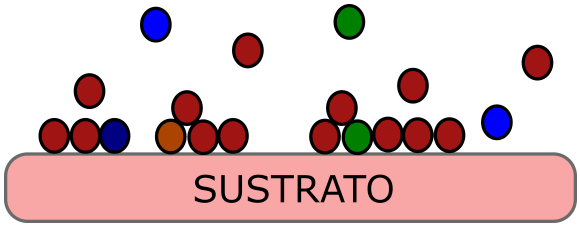


Figura 2.4: Película delgada sobre sustrato

Existen distintos métodos físicos y químicos para la producción de películas delgadas. Estos métodos se muestran en la Figura 2.5:

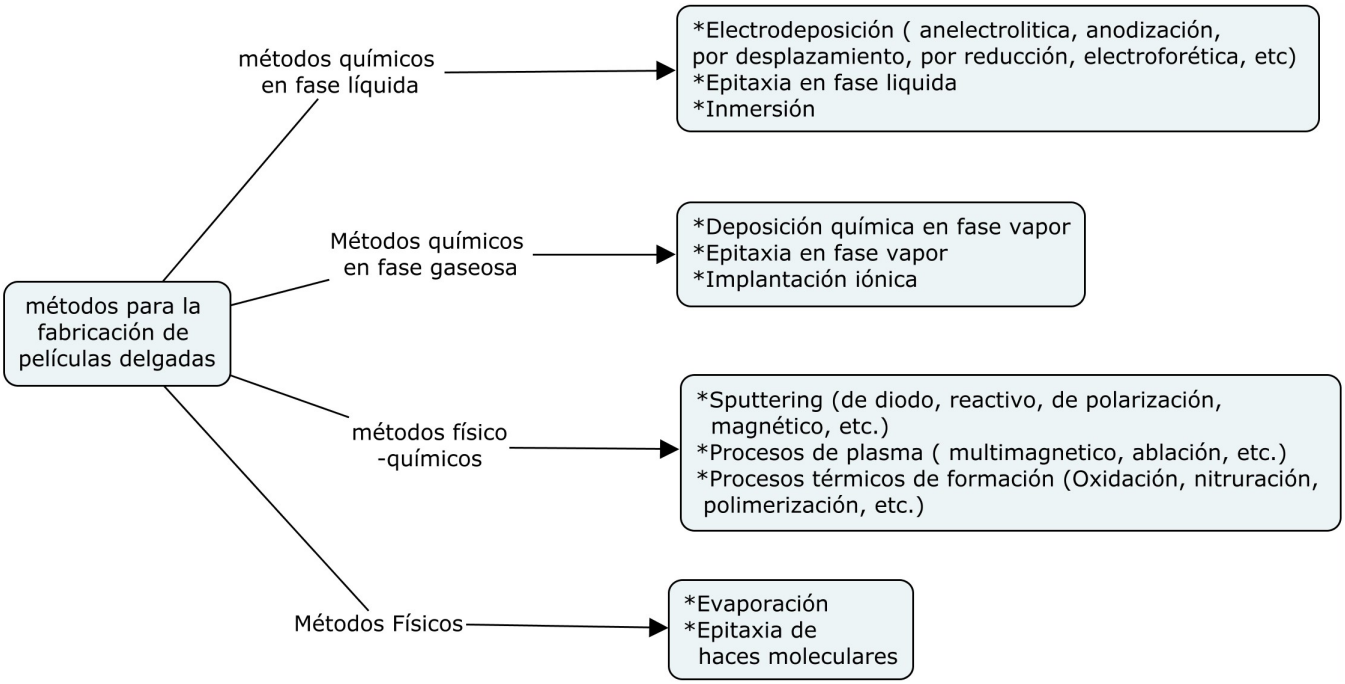


Figura 2.5: Métodos físicos y químicos para la producción de películas delgadas.

En los primeros instantes del crecimiento de las películas delgadas suceden varias etapas como la llegada de los átomos, nucleación, adsorción, difusión y formación de una capa como se muestra en la Figura 2.6. Estas etapas de crecimiento determinan la estructura y morfología de la película delgada. [29]. Cada uno de estos pasos dependen de los parámetros del proceso de crecimiento, los cuales son: presión interna de la cámara de vacío, temperatura, tipo de material, gases de trabajo, etc.

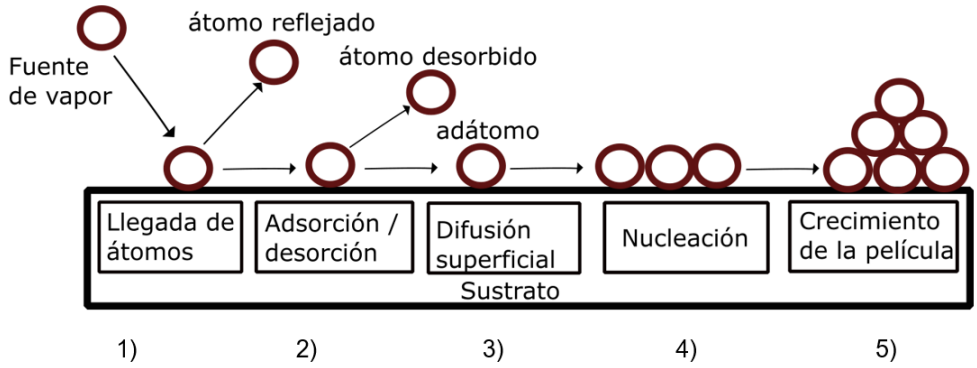


Figura 2.6: Etapas del crecimiento de películas delgadas adaptado de J. Martín [29].

En la Figura 2.6 podemos apreciar de izquierda a derecha: 1)la llegada de los átomos sobre la superficie, 2) la adsorción [3]/desorción [4] de los átomos, 3) difusión superficial, 4) proceso de nucleación formando agregados atómicos y finalmente 5) el crecimiento de de la película delgada. Existen tres mecanismos de crecimiento de las películas delgadas [30] como se muestra en la Figura 2.7.

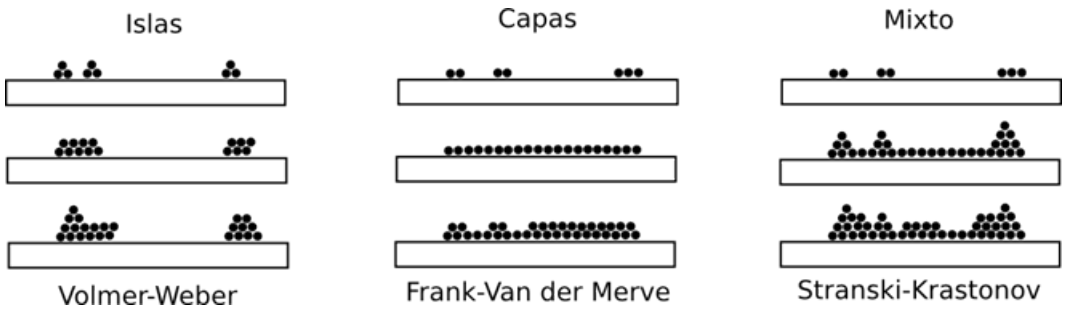


Figura 2.7: Mecanismos de crecimiento de películas delgadas adaptado de J. De La Cruz [30].

En el crecimiento de Volmer-Weber la fuerza de atracción entre átomos es mayor a la fuerza de atracción de los átomos con el sustrato. Esto ocasiona la formación de islas como se muestra en la Figura 2.7. Las islas pueden crecer tanto en ancho como en espesor y eventualmente unirse a otras islas. Los espacios libres en el sustrato sirven como centros de nucleación secundarios que luego son rellenados con más islas hasta formar una película continua.

[3] La adsorción es la adhesión de átomos o moléculas a una superficie
[4] La desorción es la liberación de átomos o moléculas de una superficie

En la forma de crecimiento Frank- Van der Merwe, los átomos se adhieren preferentemente a la superficie del sustrato y no entre ellos. Por lo general este tipo de crecimiento ocurre cuando se tiene pocos defectos interafaciales y existe un buen acoplamiento de sustrato - película.

Finalmente, la tercera forma de crecimiento llamada Stranski-Krastanov es una combinación de las formas de crecimiento antes mencionadas. Inicialmente se forma una monocapa y luego se forman islas como se muestra en la Figura 2.6. En el proceso de crecimiento de la película pueden surgir defectos, los cuales actúan como sitios de nucleación heterogénea formando así islas.

Cada uno de los tipos de crecimiento explicados anteriormente proporcionan distintas morfologías a las películas delgadas. Estas morfologías determinan distintas propiedades como la rugosidad, adherencia del material,el carácter hidrofílico o hidrofóbico de la superficie, etc. Es por ello que es importante el control adecuado de los parámetros de crecimiento para obtener las propiedades requeridas en las películas delgadas.

2.5. Conceptos básicos del plasma

Se denomina plasma al cuarto estado de agregación de la materia ionizada cuyo significado es "formación". Esta palabra fue aplicada por primera vez por Langmuir en 1929 [31]. Un plasma es un gas cuasineutral que contiene electrones libres, átomos y moléculas ionizadas que interactúan y presentan un comportamiento colectivo [32, 33].

El plasma al poseer una gran densidad de portadores de carga (electrones e iones) se comporta como un conductor. Las corrientes eléctricas producidas dentro del plasma generan campos magnéticos que pueden influenciar en el movimiento de las demás partículas cargadas. El plasma también puede ser influenciado por campos magnéticos y eléctricos [34].

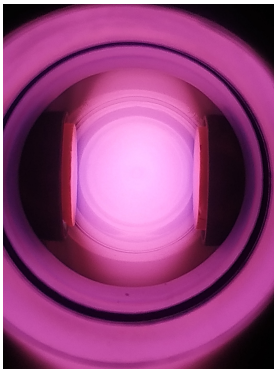


Figura 2.8: Plasma de Ar y O_2 en el equipo de *magnetron sputtering* de caras opuestas del laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Langmuir definió dos principales regiones, una donde encontramos cargas positivas y negativas que tienden a equilibrarse a la cual llamo plasma y a la otra región sobre la frontera del plasma le dio el nombre de vainas [31].

A continuación se muestra el análisis de la temperatura en el plasma ya que es uno de sus principales parámetros. Asumiendo que un gas en equilibrio térmico tiene partículas cuyas velocidades siguen una distribución maxwelliana. Consideraremos inicialmente un gas cuyas partículas se mueven en una dimensión. La distribución maxwelliana unidimensional está dada por:

$$f(u) = Ae^{\left(-\frac{mu^2}{2KT}\right)} \tag{2.3}$$

Donde $\frac{1}{2}mu^2$ es la energía cinética y K es la constante de Boltzmann que equivale a $1{,}38x10^{-23}$ J/K. Por otro lado, la constante A viene dada por:

$$A = n\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} \tag{2.4}$$

El término n hace referencia a la densidad o número de partículas por m^3.

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(u)\,du \tag{2.5}$$

donde f es el número de partículas por m^3 con velocidades entre u y $u-du$.

Hallaremos la energía cinética media E_M por partícula.

$$E_M = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mu^2 f(u)\,du}{\int_{-\infty}^{\infty} f(u)\,du} \tag{2.6}$$

Usamos un cambio de variable en la ecuación 2.3

$$V = \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} \qquad\qquad y = u/V \tag{2.7}$$

La ecuación 2.3 nos queda de la siguiente manera:

$$f(u) = Ae^{(-u^2/V^2)} \tag{2.8}$$

Reemplazamos 2.8 en 2.6. Tenemos:

$$E_M = \frac{\frac{1}{2}mAV^3 \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-y^2}\,dy}{AV \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy} \tag{2.9}$$

La integral del numerador se puede realizar por partes y simplificar con el denominador. Finalmente la ecuación 2.9 queda:

$$E_M = \frac{\frac{1}{4}mAV^3}{AV} = \frac{1}{4}mV^2 = \frac{1}{2}KT \tag{2.10}$$

Análogamente se puede obtener un resultado similar para 3 dimensiones. Cabe recalcar que E_M es igual $\frac{1}{2}KT$ por cada grado de libertad. Finalmente tenemos:

$$E_M = \frac{3}{2}KT \tag{2.11}$$

Como podemos apreciar en la ecuación 2.11 la energía y la temperatura están estrechamente relacionadas, es por ello que generalmente se suele dar valores de temperatura en unidades de energía. Para realizar la conversión analizamos lo siguiente: KT = 1 eV = $1{,}6X10^{-19}J$, de esta relación tenemos:

$$T = \frac{1{,}6X10^{-19}}{1{,}38X10^{-23}} = 11600K \tag{2.12}$$

Esto quiere decir que 1eV ≡ 11600 K.

Cabe recalcar que en un plasma pueden existir diferentes temperaturas para los electrones (temperatura electrónica) y para los iones (temperatura iónica) esto se debe a que existen diferentes tasas de colisiones para los electrones e iones. Por otro lado, esto se da cuando los plasmas no duran lo suficiente como para obtener un equilibrio térmico entre ambas temperaturas.

A continuación mencionaremos algunos criterios esenciales para la definición de plasma:

Neutralidad eléctrica en un plasma

Una de las propiedades más significativas del plasma es su capacidad para neutralizar las cargas negativas o positivas en todo su volumen, lo que implica que la carga neta resultante tiende a anularse [32]. Por otro lado, cuando un plasma se expone a un campo eléctrico externo, su densidad de carga espacial se reorganizará de manera que gran parte del plasma quede resguardada de la influencia de dicho campo.

Longitud de Debye

La longitud de Debye o radio de Debye es un parámetro importante en la descripción del plasma. Este parámetro indica la distancia sobre la cual el campo eléctrico de una carga perturba a otras partículas que se encuentran en el plasma. Las partículas cargadas (iones o electrones) se agrupan de tal manera que apantallan cualquier campo en una distancia del orden de λ_D. Cabe recalcar que este comportamiento se debe a los efectos colectivos de las partículas que se encuentran en el plasma.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{n_e e^2}\right)^{1/2} \tag{2.13}$$

Donde λ_D es la longitud de Debye, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vació [5], k es la constante de Boltzmann[6], T es la temperatura, n_e es la densidad electrónica y e es la carga del electrón [7].

Frecuencia del plasma

Cuando un plasma es perturbado, el movimientos colectivos de las partículas tienden a restaurar la neutralidad eléctrica del plasma. Esto origina oscilaciones colectivas de las partículas (elec-

[5] $\epsilon_0 = 8{,}85C^2/(Nxm^2)$
[6] $k = 1{,}380X10^{-23}$ J/K).
[7] $e = 1{,}6X10^{-19}$ C

trones o iones) que se caracterizan por una frecuencia (frecuencia del plasma).

Existen dos tipos de oscilaciones en un plasma: las oscilaciones de alta frecuencia o electrónicas y las oscilaciones iónicas. En el primer caso hace referencia al movimiento de los electrones, cuyas velocidades son superiores a la de los iones que son más pesados. En el segundo caso, los movimientos iónicos son tan lentos que los electrones solo se distribuyen alrededor de ellos.

Para oscilaciones electrónicas la frecuencia del plasma está dado por $f_p = \omega_p/2\pi$, donde ω_p es:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}\right) \tag{2.14}$$

Donde n_e es la densidad electrónica, e la carga del electrón, m_e es la masa del electrón [8].

2.5.1. Procesos de ionización en el plasma

La ionización de los gases de trabajo y de los átomos del blanco consiste en la separación de los electrones de los átomos o moléculas en un proceso endotérmico [34, 35]. La figura 2.2 muestra la energía de la primera ionización de vs el número atómico de los elementos químicos. El primer potencial de ionización es la energía que se requiere para extraer el primer electrón del átomo y el segundo potencial de ionización es la energía que se requiere para extraer un segundo electrón del átomo, etc. Debido a que los potenciales para las siguientes ionizaciones son más altos, la probabilidad de encontrar ionizaciones de orden superior disminuye. Las ionizaciones en el plasma pueden darse de diferentes formas tales como: Ionizaciones por colisiones de electrones, ionización por colisiones entre átomos o iones, ionización por campos eléctricos, ionización superficial, etc.

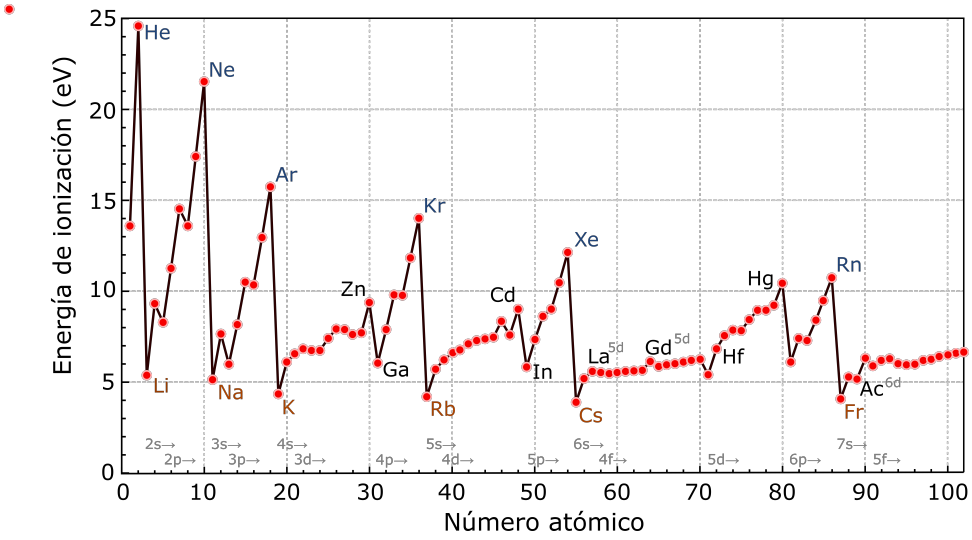


Figura 2.9: Energía de ionización vs número atómico adaptado de Petrucci y colaboradores [35].

[8] $m_e = 9,11x10^{(-31)}\,kg$

En la figura 2.9 podemos apreciar las energías de la primera ionización de todos los elementos conocidos donde, podemos notar que la mayor energía de ionización pertenece a los gases nobles; ya que, sus configuraciones electrónicas son más estables, esto ocasiona que se requiera mayor energía para arrancan los electrones del átomo. El plasma generado con argón como principal gas de trabajo es el que se utilizó en esta investigación, ya que, es un gas inerte que no reacciona con ningún elemento, no es tóxico y es de bajo costo. El argón al momento de formar plasma tiene 7 distintas reacciones [36], las cuales describiremos en la tabla 2.2. Estas reacciones ocasionan un incremento en la densidad electrónica e iónica incrementando la pulverización en los blancos del sistema de *sputtering*.

Tabla 2.2: Procesos de colisión en el Ar. Cuadro adaptado de B. A. Ochoa y B. Cornelia.

Número	Proceso	Reacción
1	Colisión elástica	$Ar + e \rightarrow Ar + e$
2	Excitación del estado fundamental	$Ar + e \rightarrow Ar^* + e$
3	Ionización del estado fundamental	$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$
4	Ionización escalonada	$Ar^* + e \rightarrow Ar^* + 2e$
5	Colición super-elástica	$Ar^* + e \rightarrow Ar + e$
6	Agrupación metaestable	$Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar^+ + Ar + e$
7	Enfriamiento de dos cuerpos	$Ar^* + Ar \rightarrow 2Ar$

Por otra parte, los elementos presentes en el plasma tienden a tener más de una ionización, esto depende directamente de la potencia suministrada y la presión interna en la cámara de vacío del sistema de *sputtering*. La tabla 2.3 muestra algunas ionizaciones de los elementos presentes en el plasma del sistema de *magnetron sputtering* de caras opuestas cuando inicia la pulverización del blanco de HAp. Este sistema se describirá en el capitulo 4.3 donde se caracteriza el plasma mediante espectrometría óptica de emisión.

Tabla 2.3: Energía de ionización de los elementos presentes en plasma del sistema magnetron *sputtering* de caras opuestas

Niveles de ionización (eV)				
Elemento	I	II	III	IV
Ar	15.75	27.62	40.90	59.79
O	13.61	35.14	54.93	77.39
H	13.59			
Ca	6.11	11.87	51.21	67
P	10.48	19.73	30.15	51.40

2.6. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

2.6.1. Pulverización catódica (*Sputtering*)

La pulverización catódica o *sputtering* es una técnica que utiliza el bombardeo constante de iones sobre un blanco o *target* en un plasma de gas inerte. Estos iones generan una transferencia de la cantidad de momentum a los átomos que se encuentran en la estructura del blanco como se aprecia en la figura 2.10. Esta transferencia de momentum rompe los enlaces de los átomos o compuestos del blanco esparciéndolos en todas las direcciones [37] de la cámara de vacío.

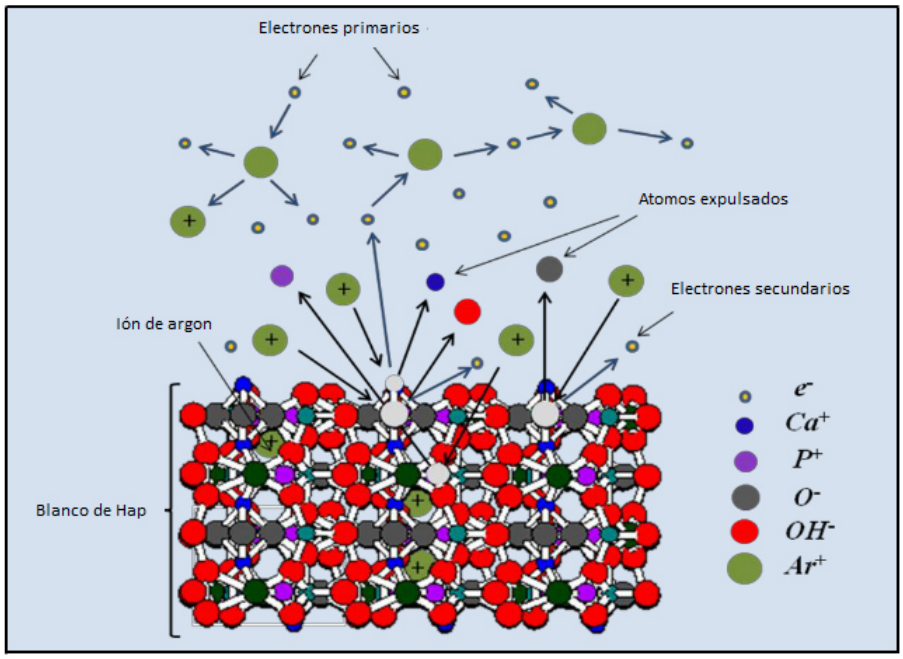


Figura 2.10: Proceso de pulverización catódica en un blanco de HAp. Imagen adaptada de López, E. 2010 [37].

Para generar el efecto de pulverización catódica es necesario ionizar un gas inerte [9] como el argón [10]. Los iones de argón y electrones libres que se encuentran en el plasma son acelerados por el campo eléctrico que se genera entre el cátodo y el ánodo del sistema de *sputtering*. Este flujo continuo de iones de argón golpean el blanco que queremos pulverizar provocando la expulsión de electrones secundarios [11], átomos, partículas y grupos de partículas [8] como se muestra en la figura 2.11.

[9] Se utiliza un gas inerte ya que se requiere un proceso físico y no químico (plasma reactivo).
[10] El argón es utilizado como gas de pulverización debido a su baja reactividad y alto rendimiento de pulverización.
[11] Los electrones secundarios son aquellos que se expulsan del material

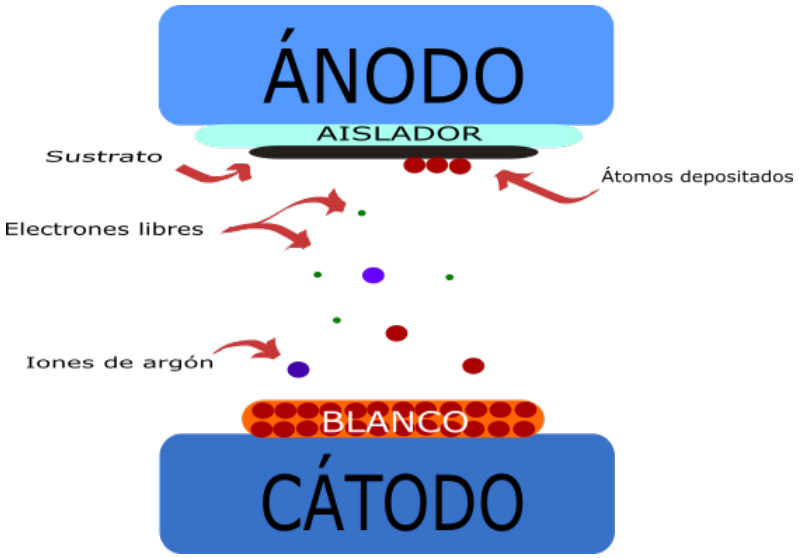


Figura 2.11: Diagrama de un *sputtering* convencional

El proceso de *sputtering* puede expresarse en términos de colisiones puramente elásticas entre dos cuerpos [38] donde el término más importante es el rendimiento de *sputtering*, que determina la eficiencia del proceso de pulverización. El rendimiento de *sputtering* está definido como la proporción de la cantidad de átomos del blanco que son liberados por ion del gas inerte. Cuando inicia la pulverización y ocurren colisiones de dos tipos de átomos de masas M_1 y M_2 con energías E_1 y E_2 en un ángulo θ tenemos la siguiente relación:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\cos^2\theta \tag{2.15}$$

Los iones de Ar deben tener suficiente energía para arrancar átomos del blanco. Esta energía está entre los 5 a 10 keV [39]. Sin embargo, para energías mayores que 10 keV se produce la implantación de los iones de Ar en la estructura cristalina del blanco. Por otro lado, para maximizar el rendimiento de pulverización es necesario aumentar el flujo de iones y electrones que golpean el blanco. Una de las formas de maximizar el proceso de *sputtering* es incrementando la presión en la cámara de vacío inyectando más argón (gas de trabajo) lo que a su vez producirá más iones y electrones por las colisiones continuas de los átomos de Ar (ver cuadro 2.2). Una de las desventajas de este método es que al tener mayor flujo de gas disminuye el camino libre medio de los átomos o partículas que se dirigen al sustrato desde el blanco. La manera más eficiente de aumentar la densidad de iones y electrones en el plasma sin incrementar la presión es incorporando un campo magnético. A este método se le conoce como *magnetrón sputtering* y se explicará en el siguiente punto.

2.6.2. *Magnetron sputtering*

A diferencia del *sputtering* convencional, que solo posee un campo eléctrico, el *magnetron sputtering* combina un campo magnético constante (imanes permanentes) y un campo eléctrico variable (fuente de radiofrecuencia) que energiza y confina las partículas del gas (generalmente argón) inyectado en la cámara de vacío.

Para poder entender el fenómeno que ocurre al incorporar el campo magnético a un sistema de *sputtering* partiremos de la ecuación de Lorentz.

$$\vec{F} = \frac{m\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = -q(\vec{E} + \vec{v}x\vec{B}) \tag{2.16}$$

Donde q, m y v son la carga, masa y velocidad del electrón, respectivamente. Se considera solo los electrones ya que su contribución es la principal en la dinámica del plasma [12]. Si consideramos el caso donde el campo $\vec{B}$ y $\vec{E}$ son paralelos como se muestra en la Figura 2.12.a y que los electrones se emiten perpendiculares a la superficie del blanco (paralelos a $\vec{B}$ y $\vec{E}$), estos solo serán influenciados por el campo $\vec{E}$ ya que el producto $\vec{v}x\vec{B}$ desaparece. Por otro lado, si el campo E=0 (Figura 2.12.b), y el electrón se emite en un ángulo θ con respecto al campo $\vec{B}$, este electrón tendrá una fuerza de $qvB\sin\theta$ con una dirección perpendicular a $\vec{B}$. Esto implica que el electrón ejecute una trayectoria helicoidal de radio r determinada por la fórmula siguiente.

$$r = \frac{mv\sin\theta}{qB} \tag{2.17}$$

El camino en espiral de los electrones proporciona mayor probabilidad de que un electrón colisione con un átomo de argón y lo ionice proporcionando un plasma de mayor densidad iónica sin tener que aumentar la presión de la cámara. Sin embargo, si el campo magnético $\vec{B}$ no estuviera presente, el electrón que se emite con un ángulo θ se perdería y chocaría en las paredes. Por otro lado, si los electrones forman un ángulo con los campos $\vec{E}$ y $\vec{B}$ (Figura 2.12.c.) se produce un movimiento helicoidal con radio constante, pero debido a la aceleración de los electrones en el campo $\vec{E}$, la helicoide se alarga [38].

Finalmente, si los campos $\vec{E}$ y $\vec{B}$ son perpendiculares como se muestra en la Figura 2.12.d se logra un mejor confinamiento de los electrones. Podemos notar que la geometría de esta configuración muestra que el campo $\vec{E}$ sigue siendo normal al cátodo mientras que $\vec{B}$ se encuentra paralela al plano del cátodo (dirección positiva de Z). Los electrones que son emitidos desde el cátodo son atrapados cerca del electrodo donde ejecutan un salto periódico sobre la superficie. Esto quiere decir que los electrones que se aceleran inicialmente hacia el ánodo ejecutando un movimiento helicoidal se desvían de su orbita y retornan al objetivo. Para analizar este movimiento se tomará en cuenta las 3 direcciones aplicando la ecuación de Lorentz.

$$\frac{m_e\mathrm{dx}^2}{\mathrm{dt}^2} = qB\frac{\mathrm{dy}}{dt} \tag{2.18}$$

[12] Esta consideración se debe a que los electrones son significativamente menos pesados que los iones, por lo tanto, su movilidad y velocidad son superiores a la de los iones.

$$\frac{m_e \mathrm{dy}^2}{\mathrm{dt}^2} = qE + qB\frac{\mathrm{dx}}{dt} \tag{2.19}$$

$$\frac{m_e \mathrm{dz}^2}{\mathrm{dt}^2} = 0 \tag{2.20}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones diferenciales anteriores, se demuestra que las ecuaciones paramétricas son:

$$y = -\frac{qE(1-\cos\omega_c t)}{m_e \omega_c^2} \tag{2.21}$$

y para x, tenemos:

$$x = \frac{Et}{B}\left(1 - \frac{sen\omega_c t}{\omega_c t}\right) \tag{2.22}$$

Donde $\omega_c = qB/m_e$, es conocida como la frecuencia del ciclotrón. Estas ecuaciones paramétricas describen un movimiento cicloidal donde el electrón colisiona repetidamente en intervalos de π/ω_c. Esta clase de confinamiento de los electrones proporciona mayor eficiencia de ionización, resultando así un plasma mas denso.

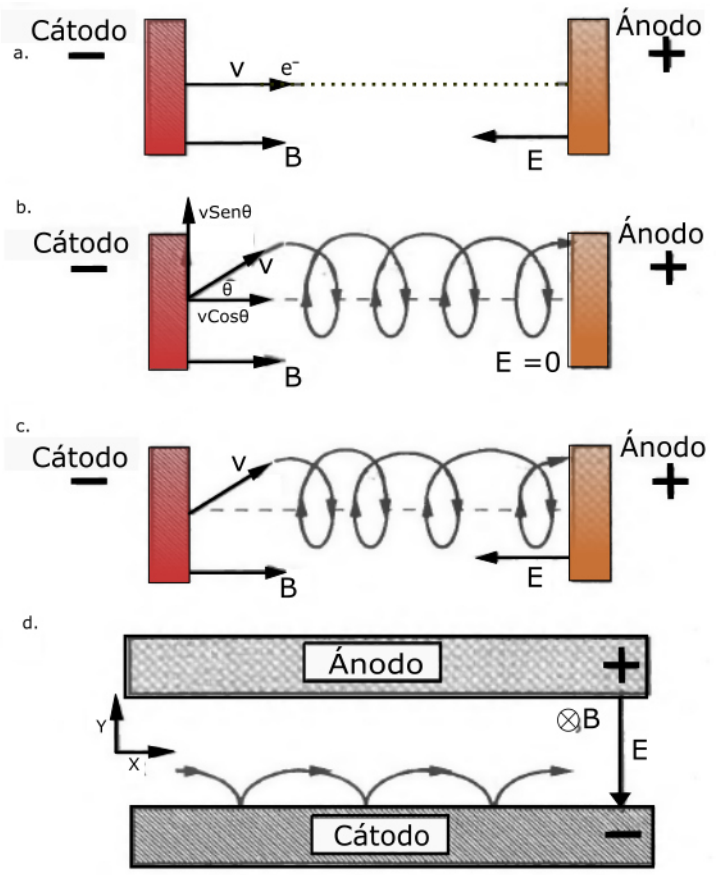


Figura 2.12: Imagen adaptada de Ohring M. [38]

2.6.3. *Sputtering* reactivo

Tanto en el sistema de *sputtering* y magnetron *sputtering* se suele utilizar un gas inerte (gas de trabajo) para generar plasma dentro de una cámara de vacío. A estos sistemas se le puede incorporar un gas **no inerte** durante el proceso, de tal forma que reaccione químicamente en el blanco, durante el transporte de los átomos expulsados, en la superficie de la película delgada o en una combinación de estas posibilidades. Dependiendo de la presión y su actividad química este gas permite tener mayor control sobre la estequiometría de la película delgada [40]. La película crecida en el sustrato es una combinación de los materiales del objetivo pulverizado y los componentes del gas reactivo [34]. Generalmente en los procesos de *sputtering* reactivo se utilizan gases como el oxigeno O_2 o nitrógeno N_2 [8].

En el proceso de *sputtering* reactivo, otra de la función principales del gas no inerte es reducir las velocidades de los electrones mediante colisiones. Este proceso produce iones de O^- que son capturados por los iones de Ar^+ que reducen la pulverización provocando un crecimiento más lento y controlado de la película delgada.

2.6.4. *Sputtering* por radiofrecuencia

El sistema de *sputtering* puede utilizar distintas fuentes como DC o radiofrecuencia (RF). Esta ultima se puede dividir en dos sistemas para generar plasma: generador de acoplamiento inductivo y generador de acoplamiento capacitivo [41].

Generador de acoplamiento Inductivo

Este sistema consiste en una cámara de vació rodeada por una bobina que induce un campo magnético gracias a la fuente de radiofrecuencia que esta conectada a un acoplador de impedancia. Este sistema es utilizado generalmente en los sistemas de plasma *cleaner*.

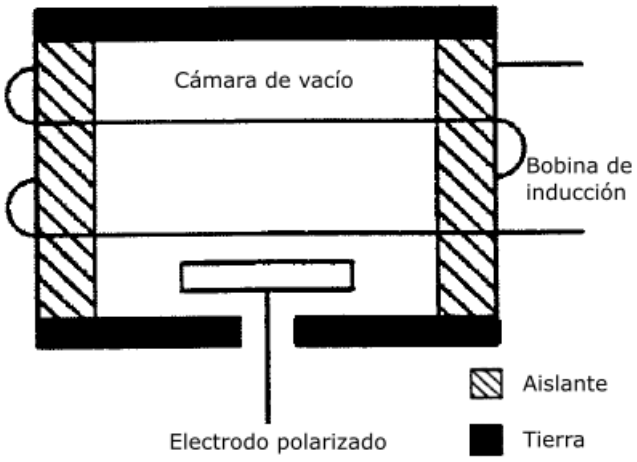


Figura 2.13: Sistema de acople inductivo, Imagen adaptada de P. Verdonck [41].

Generador de acoplamiento capacitivo

En este sistema, hay dos electrodos separados como se muestra en la figura 2.14, donde el electrodo superior contiene el portasustrato que, por lo general, se puede regular su altura y así encontrar la zona de trabajo. El ánodo del sistema está conectado a la fuente de RF, mientras que, el cátodo está conectado a tierra. En esta configuración también es necesario el uso de un acoplador de impedancia.

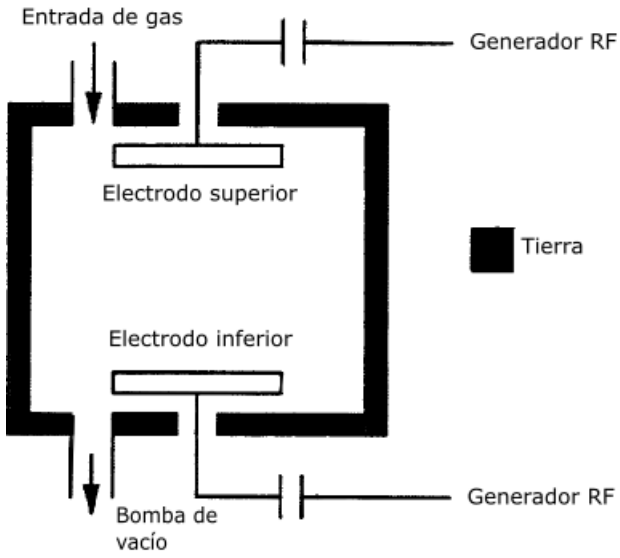


Figura 2.14: Sistema de acople capacitivo, Imagen adaptada de P. Verdonck [41].

El sistema de *sputtering* por radiofrecuencia se suele utilizar cuando los blancos son aislantes [9, 8, 38, 34]. Por otro lado, si se utiliza una fuente de DC para estos materiales (aislantes) la carga debido a los iones se acumularía en la superficie del blanco. Esto generaría un incremento en la temperatura de la superficie del blanco y la inestabilidad del plasma [42]. Es por ello que se recomienda usar fuentes RF con este tipo de materiales. Generalmente, la frecuencia típica de las fuentes RF es de 13,56 MHz. Para el uso de una fuente de RF es necesario la implementación de un acoplador de impedancia que garantiza la máxima entrega de energía.

Si un electrodo se acopla capacitivamete con la ayuda de una fuente RF generará una polarización negativa por la llegada de los electrones (semiciclo positivo). Esta carga es apantallada parcialmente por la llegada de los iones positivos en el semiciclo negativo de la fuente RF [34]. Estos cambios de polarización mantienen a los electrones e iones en un constante movimiento confinado.

A los sistemas donde el sustrato está frente al blanco se le conoce como sistema de *sputtering* convencional. Por otro lado existen variantes en las cuales el blanco se encuentra fuera del eje, este sistema se explica a continuación.

2.6.5. *Magnetron sputtering* fuera del eje

El sistema *magnetron sputtering* fuera del eje o también conocido como *magnetron sputtering off axis* es similar a los sistemas convencionales con la única diferencia en la disposición de los *magnetrons* con respecto al sustrato. En el sistema convencional de los *sputtering*, el sustrato está en frente al *magnetron*, mientras que, en los sistemas *off axis* los magnetrons están ubicados fuera del eje como se muestra en la figura 2.15. Una de las principales ventajas de este sistema es la incorporación de varios *magnetrons* que pueden contener blancos de distintos materiales y así obtener multicapas según se requiera.

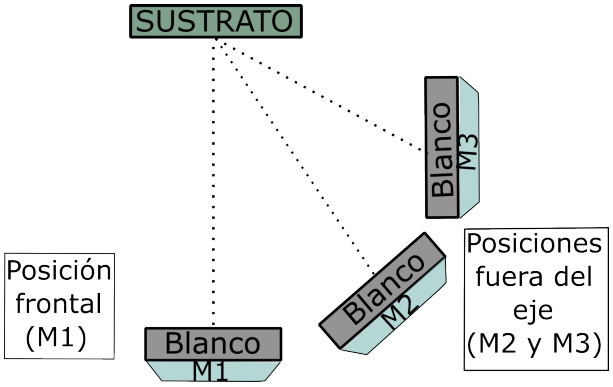


Figura 2.15: Esquema del *magnetron sputering fuera del eje*

En la Figura 2.15, se observa que M2 presenta un desplazamiento, generalmente de unos 30 grados, con respecto al eje vertical. Cuando se utilizan más de dos *magnetrons* con este desplazamiento, se denomina "***sputtering* confocal**". Por otro lado, M3 se encuentra a 90°, y esta configuración se conoce como "***magnetron sputtering* de ángulo recto**". En esta disposición (como se muestra en la Figura 2.16), al capturar los átomos emitidos fuera del eje, especialmente aquellos de menor energía, se logra la formación de una película homogénea.

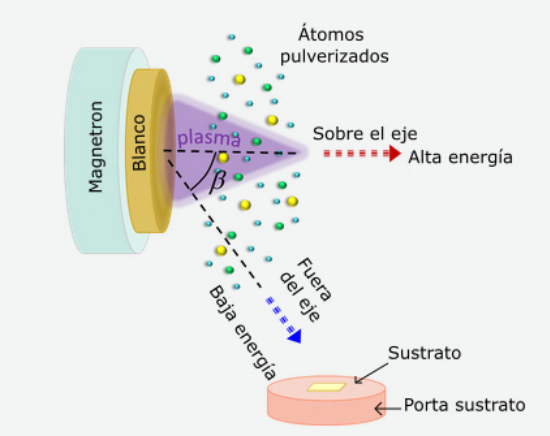


Figura 2.16: *Magnetron sputtering* de ángulo recto, imagen adaptada de https://www.pvdproducts.com/sputtering-systems/off-axis-sputtering

Una de las variantes más sobresalientes del *magnetron sputtering* de ángulo recto es cuando se agrega un segundo *magnetron* frente al primero. Esta configuración se explica a continuación.

***Magnetron sputtering* de caras opuestas:**

El sistema (*magnetrón sputtering* de caras opuestas) o también llamado *facing target magnetron sputtering* se basa en la técnica de la pulverización catódica, en el cual los *magnetrons* están uno en frente del otro, teniendo el portasustrato a 90 grados de los blancos como se muestra en la Figura **??**. Este sistema puede incluir una fuente de radiofrecuencia (RF) la cual hace que los iones de argón y los electrones oscilen en la región de confinamiento magnético de los magnetrones [9]. El campo magnético es producido por los imanes permanentes que se encuentran dentro de los cátodos y son constantemente enfriados para evitar el punto de Curie [13]. La distribución de estos imanes pueden variar para modificar las lineas de campo y alterar la posición y la forma de la zona de trabajo.

El voltaje de RF aplicado al cátodo cambia de fase con el tiempo [14], esto provoca que el electrodo alterne su potencial de negativo a positivo constantemente, ocasionando que los electrones lleguen al electrodo cuando es positivo y los iones positivos (Ar^+) lleguen al electrodo cuando es negativo. Con este método se obtiene recubrimientos con un buen control en el crecimiento y evita el efecto de *backsputtering*. Su geometría nos ayuda a evitar las colisiones directas con iones de alta energía que se liberan del blanco. Las ventajas más notables de este método es que a comparación de los sistemas convencionales el sistema de *magnetron sputtering* de caras opuestas logra tasas de crecimiento de hasta 50 veces mayores [43] con recubrimientos de alta adherencia [4].

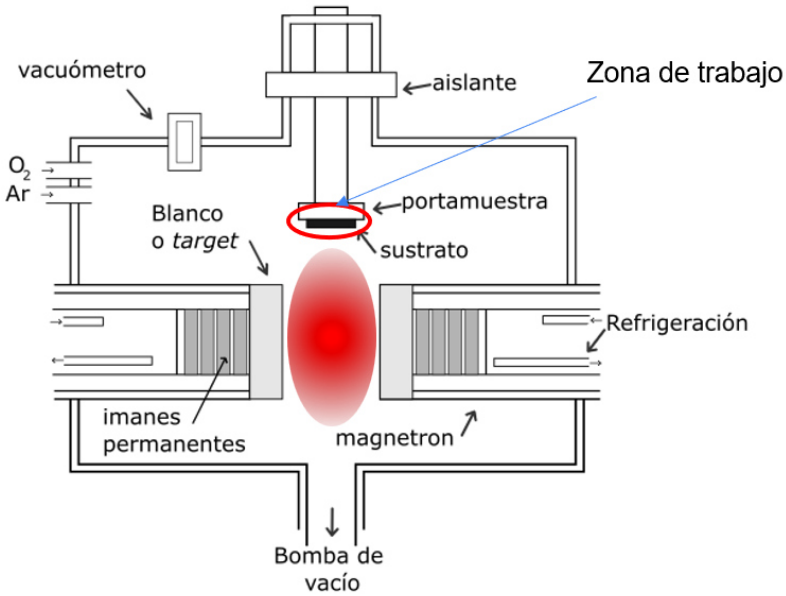


Figura 2.17: Esquema del sistema *magnetron sputtering* de ángulo recto.

[13] El punto de Curie es la temperatura en la cual un material ferromagnético pierde su magnetismo.
[14] Las fuentes de RF estándar para uso comercial son por lo general de 13,56 MHz.

El diagrama 2.17 representa al sistema de *magnetrón sputtering* de caras opuestas utilizado en este trabajo donde se muestra: una cámara hermética a la cual se le retira el aire mediante una bomba de vacío para luego suministrar gases tales como argón y oxígeno. Estos gases se controlan a través de flujómetros. Los *magnetrons* están conectados a un sistema de radiofrecuencia el cual se controla con un acoplador de impedancia. Por otro lado, se aprecia el portamuestra que está ubicado a 90° de los *magnetron* a una distancia en la cual se obtiene un recubrimiento homogéneo a esta distancia se le conoce con el nombre se zona de trabajo.

2.7. Técnicas de caracterización de películas delgadas

2.7.1. Microscopia óptica

La caracterización microscópica es una poderosa herramienta analítica. Con esta técnica se puede identificar estructuras cristalinas, sustancias desconocidas, caracterizar minerales, determinar procesos de enfermedades, observar muestras biológicas etc. [44]. Este método es limitado ya que posee poca profundidad de campo a comparación de la microscopia electrónica de barrido en la cual podemos observar la topografía de la muestra. En el análisis de las películas delgadas se utilizó la microscopía óptica para categorizar los recubrimientos mediante su coloración que está directamente relacionado con el espesor de las películas crecidas de HAp.



Figura 2.18: Microscopio Óptico

El microscopio óptico utilizado en esta investigación tiene acoplado una cámara modelo MU1400 de la marca AmScope la cual trabaja con el software AmScope versión 4.8.

2.7.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La **microscopía electrónica de barrido SEM** (*Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional [45]. Un equipo de SEM puede detectar la respuesta del material al impacto de un haz de electrones, en vez de registrar fotones como la tradicional microscopía óptica. La muestra al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, produce una serie de señales que son registradas por los detectores del equipo (Figura 2.19), en donde cada señal ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra.

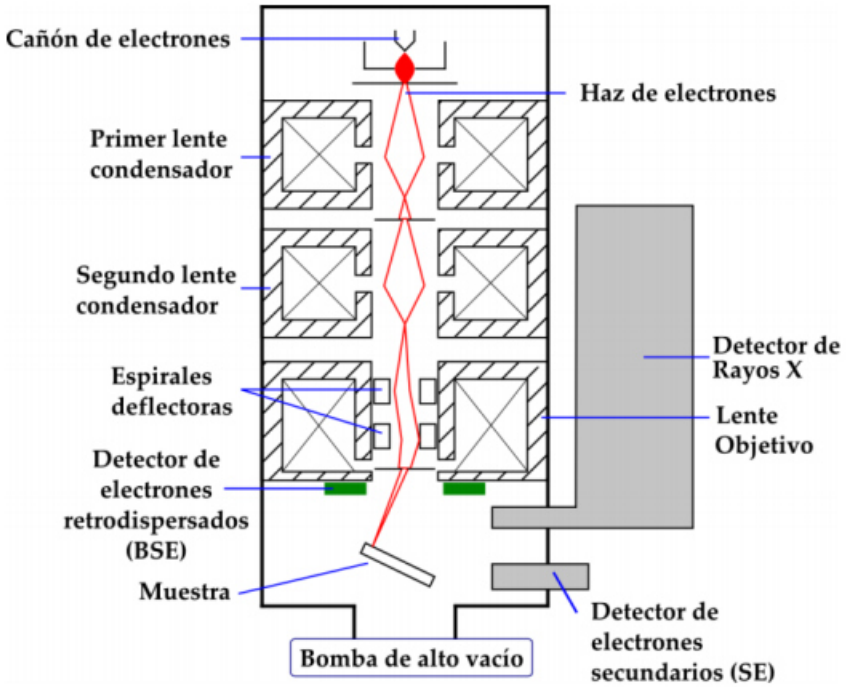


Figura 2.19: Esquema convencional de un SEM [45].

Este sistema se compone de una cámara de vació en la cual se coloca la muestra (figura 2.19) que puede ser conductora o aislante. Esta muestra es bombardeada por un haz de electrones que son emitidos por un filamento que generalmente es de tungsteno (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). Este haz de electrones puede moverse y barrer el área de interés gracias a los lentes magnéticos o también llamados lentes condensadores. Estos lentes son bobinas las cuales regulan su campo magnético para desviar el haz de electrones. Cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra obtenemos electrones retrodispersados [15] los cuales son detectados por el sensor CBS (*Circular Backscatter Detector*) que nos brinda información superficial de la muestra. Por otro lado,

[15] Los electrones retrodispersados son aquellos que llegan del haz de electrones y rebotan al momento de impactar con la muestra.

en el impacto del haz con la muestra también se obtienen electrones secundario [16] los cuales son censados por el detector EDT (*Everhart-Thornley Detector*) el cual nos brinda información topológica de la muestra a analizar [46].

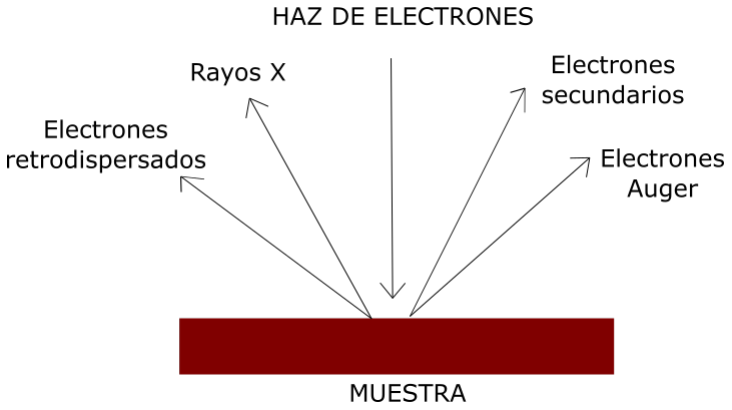


Figura 2.20: Interacciones principales entre el haz de electrones y la muestra

El equipo utilizado en esta investigación es el SEM modelo Prisma E de la marca Thermo Fisher (Figura 2.21). Por otro lado, en los sistemas SEM se puede aprovechar los rayos X emitidos por la muestra debido a la interacción con el haz de electrones (figura 2.20) y obtener información de la composición atómica de la muestra.



(a) SEM (b) EDS

Figura 2.21: SEM modelo Prisma E y Detector UltraDry EDS de la marca Thermo Fisher

[16] Los electrones secundarios son aquellos que son arrancados de la muestra (blanco) a causa los impactos por el haz de electrones.

La **espectroscopia de energía dispersiva EDS** (*Energy dispersive spectroscopy*) es una técnica que nos ayuda en la caracterización química y el análisis elemental de diversos materiales. El principio fundamental de esta técnica se basa en la excitación de una muestra por una fuente de energía, que puede ser un haz de electrones generado en un SEM. La muestra excitada disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de un átomo de la muestra. El electrón de la capa exterior de mayor energía procede a ocupar su lugar, liberando la diferencia de energía como un rayo X (figura 2.22) que tiene un espectro característico para cada elemento de la muestra. Esto nos permite determinar la composición de la muestra que se esta analizando [46]. Las gráficas EDS nos muestran picos característicos de los elementos determinando su posición y la intensidad de los picos nos dan información de su concentración en una determinada zona de análisis [47].

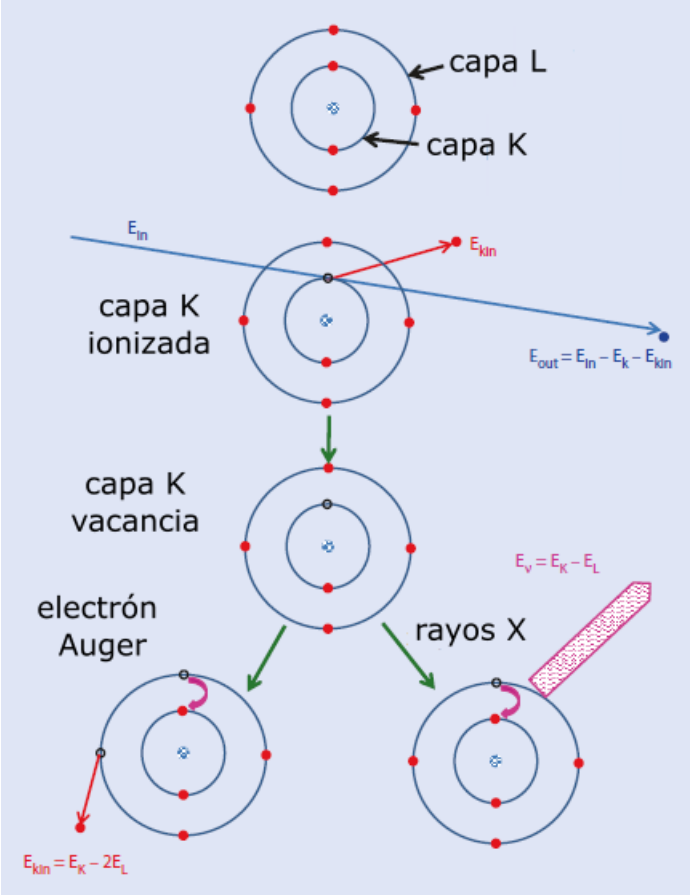


Figura 2.22: Diagrama del proceso de generación de rayos X, adaptada de J. Goldstein, et al. [46]

Como se puede apreciar en la Figura 2.22 donde se muestra como **ejemplo** un átomo de carbón inicialmente en estado fundamental. Este átomo tiene dos electrones en la capa K cuya energía de ionización es E_c y cuatro electrones en la capa L. Si un haz incidente con energía cinética $E_{in} > E_c$ puede remover el electrón de la capa K y expulsarlo del átomo como se muestra en la figura 2.22. El electrón del haz saliente sufrirá una perdida correspondiente a la energía de ionización de la capa K del átomo (E_k) más cualquier energía cinética que se imparta.

$$E_{out} = E_{in} - E_k - E_{kin} \tag{2.23}$$

Una vez expulsado el electrón queda una vacante en la capa K que inmediatamente se llenará con el electrón superior de la capa L. La diferencia de energías entre capas se puede expresar mediante dos rutas posibles:

1. Una de las posibilidades para esta trasferencia de energía entre las capas K-L es cuando se transfiere a otro electrón de la capa L, que luego se libera del átomo con una energía cinética especifica.

$$E_{kin} = E_K - E_L - E_L \tag{2.24}$$

El electrón expulsado se conoce con el nombre de .electrón Auge". La medida de la energía de estos electrones conlleva al fundamento de la .espectroscopia de electrones Auger".

2. Por otro lado, la diferencia de energías entre las capas K-L pueden crear un fotón de rayos X.

$$E_v = E_k - E_L \tag{2.25}$$

Este fotón de rayos X resultante posee una energía definida la cual es característica de cada elemento. Esta radiación es detectada por el sistema EDS.

2.7.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - FTIR

Esta técnica nos da un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, con lo que es posible realizar una identificación de los materiales. La espectroscopia infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. La absorción de esta energía se mide como una función de longitud de onda. La señal obtenida nos da la representación de la intensidad de la luz no en función de la longitud de onda, sino como una función de la posición de un espejo móvil dentro del interferómetro [48]. Como resultado, la señal primero debe ser modificada mediante la transformada de Fourier (FT) para producir la representación IR más familiar de intensidad en función del número de onda. De ahí el nombre FT-IR o FTIR. El espectro obtenido nos da a conocer la "huella digital molecular"que nos sirve para identificar lo materiales de la muestra a estudiar. Para que se den las bandas de vibración en un material se debe cumplir dos condiciones:

- Debe haber resonancia entre las frecuencias de radiación infrarroja y la frecuencia de vibración de las moléculas.
- La vibración debe provocar un cambio en el momento dipolar durante la vibración.

En una primera aproximación, podemos asumir que las moléculas y sus enlaces se comportan como un oscilador armónico simple en un medio elástico, donde los enlaces químicos actúan como los muelles y los átomos de masa m_1 y m_2 vibran.

Las frecuencias de vibración se pueden calcular mediante la ley de Hooke de la siguiente manera.

$$F = -kx \tag{2.26}$$

Donde:

- k: Constante de Hook
- x : Deformación

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.27}$$

Donde μ es la masa reducida $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

El espectro infrarrojo usa como unidad el número de onda ($\bar{\nu}$) cuyas unidades es cm^{-1}. a partir de esto tenemos:

$$E = h\nu \tag{2.28}$$

Donde $\nu = \frac{c}{\lambda}$,reemplazando en la ecuación anterior tenemos:

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{2.29}$$

Por definición sabemos que $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Finalmente:

$$E = hc\bar{\nu} \tag{2.30}$$

Donde:

- h: Constante de Planck
- c: Velocidad de la luz
- $\bar{\nu}$: Es el numero de onda.

De las ecuaciones 2.27 y $\nu = \frac{c}{\lambda}$ obtenemos una expresión para las bandas de vibración en función del numero de onda.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.31}$$

La intensidad de las bandas se puede expresar mediante la transmitancia (T) o la absorbancia (A) de la siguiente manera:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.32}$$

Donde: I es la intensidad de los haces transmitidos e I_0 es la intensidad de los haces incidentes

$$A = log\frac{1}{T} = log\frac{I_0}{I} \tag{2.33}$$

Finalmente podemos decir que obteniendo las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podríamos obtener información del material a estudiar.

Uno de los principales modos de vibración en la hidroxiapatita es la del ion fosfato, la cual posee 4 modos de vibraciones como se muestra en la imagen 2.23.

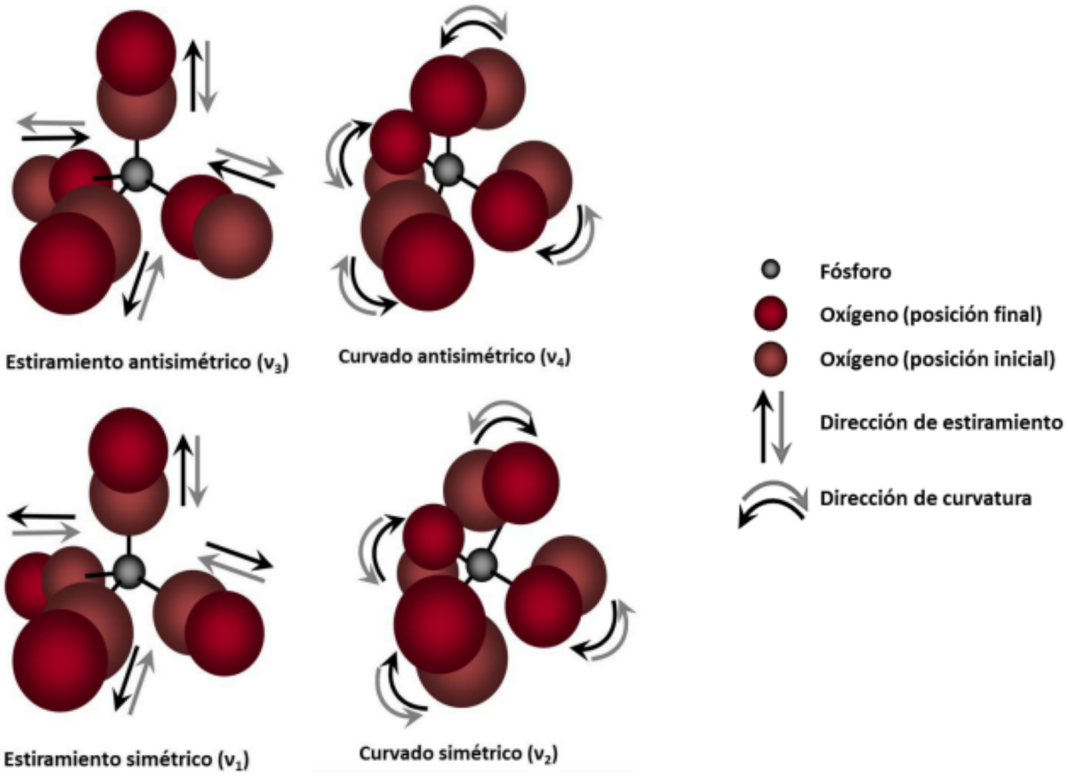


Figura 2.23: Modos de vibración característicos del ion fosfato PO_4^{-3}. Adaptado de J. Castañeda [18].

En esta investigación las películas delgadas de HAp también fueron caracterizadas por un FTIR de la marca Bruker modelo VERTX 70v FTIR SPECTROMETER (figura 2.24). el cual tiene un rango de medida de 6000 cm^{-1} hasta los $50cm^{-1}$ cuya resolucion es de $0{,}4cm^{-1}$.

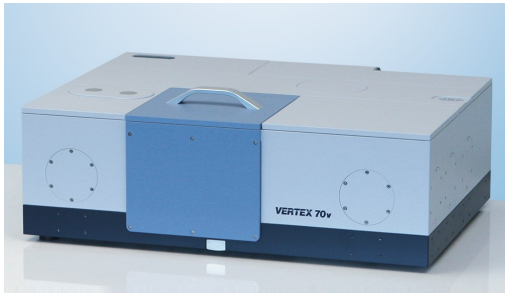


Figura 2.24: FTIR Bruker modelo VERTX 70v FTIR SPECTROMETER

2.7.4. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos x es una técnica de análisis que se emplea en la caracterización estructural de materiales, ya que nos permite obtener la información de la estructura cristalina de los sólidos. Según la teoría electromagnética clásica la radiación electromagnética es generada cuando una carga se acelera o desacelera. Esta radiación consiste en ondas transversales donde los vectores eléctricos (E) y magnéticos (H) son perpendiculares entre sí. Los rayos x son radiación electromagnética de corta longitud de onda producida por un haz de electrones altamente energéticos que desaceleran al chocar en un blanco metálico [49].

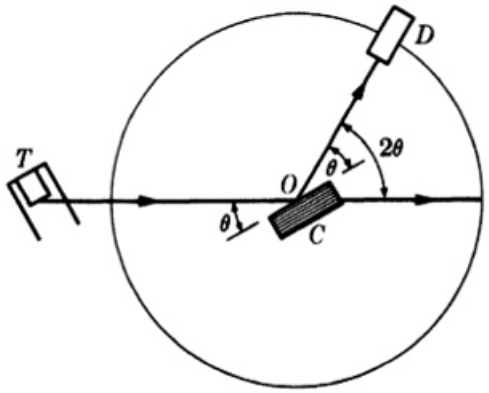


Figura 2.25: Diagrama estructural de un sistema de rayos x. Imagen adaptada de B.D. Cullity [50].

En la imagen 2.25 podemos apreciar la configuración convencional de un sistema de rayos X donde: Los rayos X del tubo T inciden en un cristal C que puede establecerse en cualquier ángulo deseado al haz incidente girando alrededor de un eje a través de O. D es una cámara de ionización o alguna forma de contador que mide la intensidad de los rayos X difractados [50].

Cuando los rayos x interaccionan con la red cristalina podemos encontrar haces en direcciones diferentes del haz incidente, ya que los rayos x tienen longitudes de onda de 0.1 a 100 Å aproximadamente [51]. Esta longitud es comparable con la constante de red ($\lambda \leq a$) es por ello que sucede la difracción de estos haces de radiación. La explicación a este fenómeno de difracción en cristales la dio W. L. Bragg en 1913 [52] . La ley de Bragg (ecuación 2.34) se utiliza para identificar los planos de difracción de una muestra cristalina a partir de medir la posición de los picos de difracción. Con esta información podemos determinar las fases cristalinas presentes en la muestra a estudiar.

Para deducir la ley de Bragg necesitamos considerar un frente incidente de ondas con vectores de propagación paralelos como se muestra en la figura 2.26, que forman un ángulo θ con los planos (hkl). El frente de onda reflejado también consistirá en ondas paralelas, que forman el mismo ángulo θ con todos los planos. Las diferencias de caminos entre un par de ondas antes y después de que se reflejan, están determinados por la distancia interplanar como $\Delta = d_{hkl} sen\theta$. La diferencia de trayectoria total es 2Δ, y la interferencia constructiva se observa cuando $2\Delta = n\lambda$, donde n es entero y λ es la longitud de onda del frente de onda incidente [51].

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta_{hkl} \tag{2.34}$$

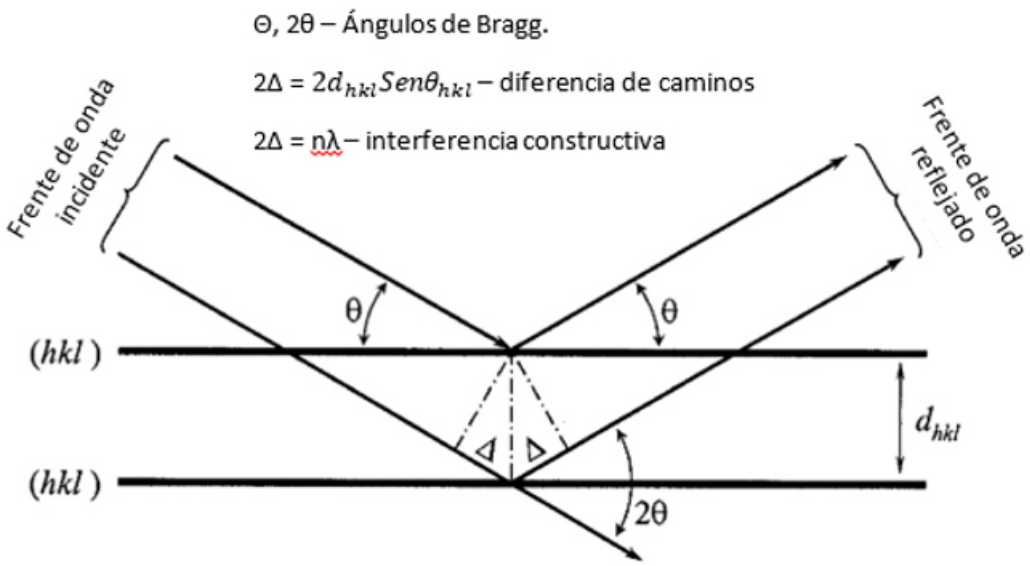


Figura 2.26: Ilustración de la ley de Bragg. Imagen adaptada V. Pecharsky and P. Zavalij [51].

Por otro lado, con la información de las posiciones angulares de los picos de difracción se puede identificar las fases de la muestra a estudiar como también los parámetros microestructurales del material tales como el tamaño medio y las tensiones del cristalito.

El ancho y la forma de los picos de difracción se deben tanto a los factores instrumentales como también a la microestructura de la muestra. Cristalitos con tamaños entre los 10 a 500 nm generan patrones de difracción bien definidos. Mientras que cristalitos con dimensiones inferiores a 10 nm producen picos más amplios.

Cuando el cristalito presenta tensiones uniformes los picos de difracción se desvían a ángulos mas bajos. Mientras que para tensiones no uniformes se obtendrán picos más anchos como se muestra en la imagen 2.27. Las microtensiones se originan debido a fuerzas de compresión elásticas que se compensan por fuerzas plásticas que a su vez generan deformaciones, dislocaciones, falla de apilamiento, etc. En consecuencia las lineas del perfil de difracción muestran un ensanchamiento adicional el cual repercute directamente en el tamaño del cristal. [53].

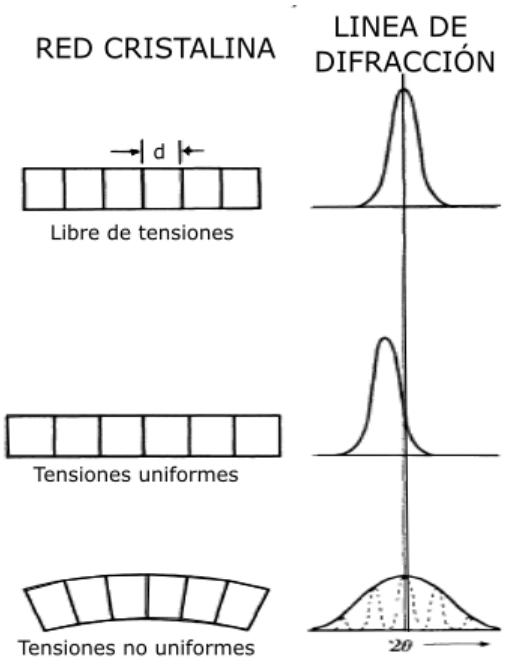


Figura 2.27: Efecto de las tensiones en los picos del difractograma, adaptado de B.D. Cullity [50].

Para el análisis de las muestras en polvo y sinterizadas se utilizó el Difractómetro modelo D8 FOCUS de la marca BRUKER del Laboratorio de Síntesis Y Caracterización de Materiales de la UNMSM y para las medidas de las películas delgadas se utilizó un difractómetro modelo Ultima IV de la marca Rigaku del Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN. Belo Horizonte. MG. Brasil.



Figura 2.28: Difractómetro modelo D8 FOCUS de la marca BRUKER

Método Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [54].Esto es posible gracias a la función de mínimos cuadrados la cual esta definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \tag{2.35}$$

Donde:

- $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada la cual obtenemos experimentalmente.
- y_{cal} es la intensidad calculada la cual nos sirve para realizar la comparación con la intensidad experimental.

Para determinar y_{cal} se debe tener en cuenta la siguiente ecuación:

$$y_{cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \tag{2.36}$$

Donde:

- K son los índices de Miller (h,k,l).
- L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y de multiplicidad.
- ϕ Es la función de perfil que puede ser: gaussiana, lorentziana o pseudo-Voigt. Este elemento también contiene el factor de asimetría.
- $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teorica $2\theta_K$
- O_K es el termino de orientación preferencial.
- A es el factor de absorción
- F_K es el factor de estructura el cual se describe a continuación

$$F_K = \sum_j N_j f_j exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] exp[-B_j sen^2\theta/\lambda_2] \tag{2.37}$$

Donde:

- x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del J-ésimo átomo.
- N_j es la multiplicad de ocupación de los átomos.

- f_j es el factor de forma atómico.
- B_j es la aproximación isotrópica
- θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

Para tener un mejor refinamiento por el método Rietveld se tiene que tener en cuenta la función de resolución instrumental (IRF) la cual contribuye con el ensanchamiento de los picos de difracción, el IRF se ve reflejado directamente en la ecuación de Caglioti 2.38.

$$FWHM = (Utan^2\theta + Vtan\theta + W)^{1/2} \tag{2.38}$$

Donde:

- U, V y W son denominados coeficientes de Caglioti.

2.7.5. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de imagen no óptica de alta resolución la cual fue propuesta y elaborada por primera vez por Binnig, Quate y Gerber en 1985 [55]. Los investigadores proponían medir fuerzas en la escala de 10^{-18} N con una combinación del microscopio de efecto túnel y el perfilómetro de aguja. Estas pruebas preliminares demostraron que el AFM podría llegar a resoluciones laterales de 30 Å y verticales de 1 Å. La capacidad y versatilidad de esta técnica permite mediciones precisas de las propiedades topográficas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc. El AFM permite generar un perfil en tres dimensiones de una superficie para luego obtener microimágenes de alta resolución [56]. Estas imágenes se logran gracias a la interacción de una punta que se desplaza sobre la superficie de la muestra. Esta interacción se debe en gran parte a las fuerzas de Van der Waals que flexionan el cantilever [57] como se puede ver en la imagen 2.29.

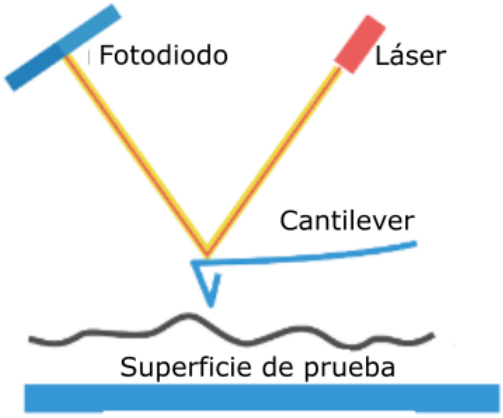


Figura 2.29: Esquema simplificado del microscopio de fuerza atómica. Adaptado de https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy

El AFM posee múltiples formas de operación que dependen de las características de la muestra y de las propiedades que se requiera medir. Algunos de estos modos se mencionan a continuación.

- **Contacto:** Con este modo se puede medir la topografía de la muestra colocando en contacto físico la punta sobre la superficie que se requiera analizar. Las fuerzas predominantes son totalmente repulsivas, provocando la deflexión del cantilever.
- **No Contacto:** Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta. Para ello la punta oscila a unos cuantos nanómetros de la muestra sin tener contacto.
- **Tapping:** También llamado contacto intermitente. En el modo Tapping, el cantilever de la sonda AFM es oscilado por un actuador piezoeléctrico. Estas oscilaciones permite que la punta toque ligeramente la superficie de la muestra. Las fuerzas que dominan la interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra son repulsivas.

Para las medidas de los espesores, rugosidad y textura de las películas delgadas se utilizó el equipo e la marca NanoSurf modelo FlexAFM que se muestra en la figura 2.30.

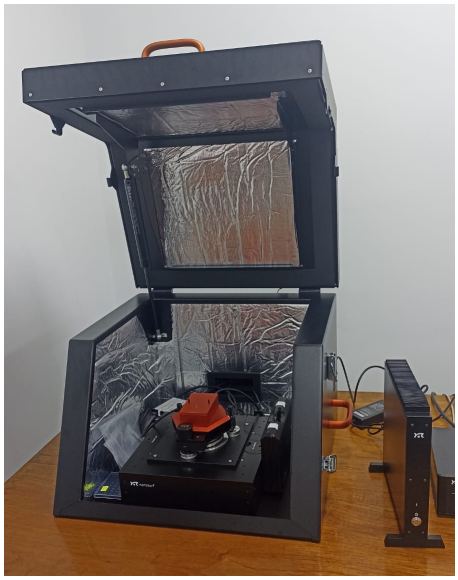


Figura 2.30: Microscópio de fuerza atómica de la marca NanoSurf modelo FlexAFM

2.8. Técnica de caracterización del plasma

2.8.1. Espectroscopia óptica de emisión

La Espectroscopia óptica de emisión (OES) es una técnica que permite estudiar el espectro de radiación electromagnética que es emitida por fuentes de luz [58] tal como el plasma [59]. La espectroscopia estudia básicamente la interacción de la radiación electromagnética con la materia que ocurre a nivel molecular o atómico. La radiación electromagnética se atribuye a las diferencias de energía en las transiciones de los electrones de unos niveles atómicos a otros. Estas transiciones pueden absorber o emitir energía en forma de un cuanto de luz. Este cuanto de luz corresponde a una frecuencia que equivale a la diferencia de energía (ecuación 2.39) entre dos estados cuánticos [60].

$$\Delta E = h \cdot \nu \tag{2.39}$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del haz de luz u onda electromagnética asociada a ese cuanto de luz y ΔE es la diferencia de energías. Por medio de un espectrofotómetro se mide el espectro de la luz (intensidad de la luz absorbida, reflejada o emitida en función de la frecuencia o de la longitud de onda). Los espectros se diferencian considerablemente de elemento a elemento.

Por otro lado, los espectros de los iones y moléculas se componen de bandas en lugar de líneas espectrales. Esto se debe a que las moléculas presentan estados de rotación y vibración además de estados electrónicos [61].

Para esta investigación se utilizó dos espectrómetros. Uno en el rango UV y el otro en el rango visible. Ambos espectrómetros fueron de la marca AVANTES (figura 2.31). La configuración y el arreglo experimental se explicará en la sección 3.

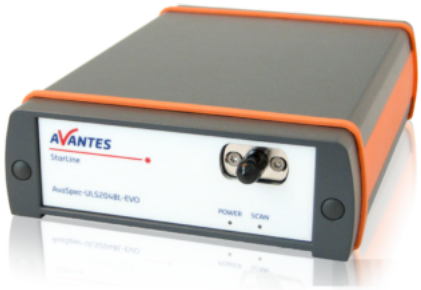


Figura 2.31: Espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL-EVO.

2.9. Técnica de caracterización del campo magnético

2.9.1. Efecto Hall

El efecto Hall fue descubierto en 1879 por Edwin H. Hall cuando era estudiante del último año en la Universidad Johns Hopkins [62]. El efecto Hall consiste en la aparición de un campo eléctrico transversal al sentido de la corriente que pasa por el conductor cuando a este se le aplica un campo magnético. Cuando una corriente eléctrica circula por un conductor, el cual está en presencia de un campo magnético, aparece un voltaje proporcional al producto entre la corriente y la intensidad de la componente normal del campo magnético respecto al sensor [63]. En resumen, esto nos quiere decir que si conocemos el valor de la corriente, se puede determinar la intensidad del campo magnético.

Para describir el efecto Hall, se considera el sistema de la Figura 2.32, que esta conformado por un conductor de ancho d y espesor z. Por este conductor se hace circular una corriente I constante, a la vez que se lo somete a un campo magnético $\vec{B}$ constante, que lo atraviesa perpendicularmente [64].

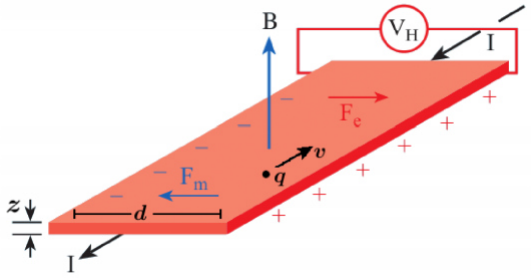


Figura 2.32: Esquema del efecto Hall [64].

Asumimos las cargas móviles como negativas. Las cargas experimentan una fuerza magnética perpendicular a la corriente y al campo magnético, esto se conoce como la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F_m} = q(\vec{v}x\vec{B}) \tag{2.40}$$

La fuerza de Lorentz produce un desplazamiento de las cargas hacia el borde izquierdo del conductor (Figura 2.32). Esto genera una diferencia de potencial, y a su vez un campo eléctrico. Este campo eléctrico ejerce sobre las cargas una fuerza eléctrica que se opone a la fuerza magnética:

$$\vec{F_e} = q\vec{E} \tag{2.41}$$

El sistema evoluciona hasta presentar un equilibrio entre las dos fuerzas, teniendo en cuenta las dos ecuaciones anteriores nos queda:

$$q(v\vec{B}) = q\vec{E} \rightarrow v\vec{B} = \vec{E} \tag{2.42}$$

Podemos relacionar el campo eléctrico con la diferencia de potencial v_H que aparece en los extremos del conductor

$$E = \frac{V_H}{d} \tag{2.43}$$

Denotamos por n a la densidad de portadores de carga del material por unidad de volumen, y A la sección del material, la velocidad v de los portadores de carga verifica:

$$I = nqvA \tag{2.44}$$

Notamos que $A = zxd$. Con las tres ultimas ecuaciones tenemos finalmente:

$$V_H = \frac{IB}{nqz} \tag{2.45}$$

La ecuación 2.45 relaciona la diferencia de potencial con la corriente eléctrica I y el campo magnético B.

Sonda Hall

Las sondas Hall son dispositivos basados en el efecto Hall que permiten medir la componente del campo magnético perpendicular a su plano de trabajo. La sonda hall utilizada para medir el campo magnético en los *magnetrons* del sistema de *sputtering* en esta investigación fue de la marca Lake Shore modelo HGCT-3020, la cual es un sensor de InAs transversal criogénico de alto rendimiento con un recubrimiento cerámico [65].

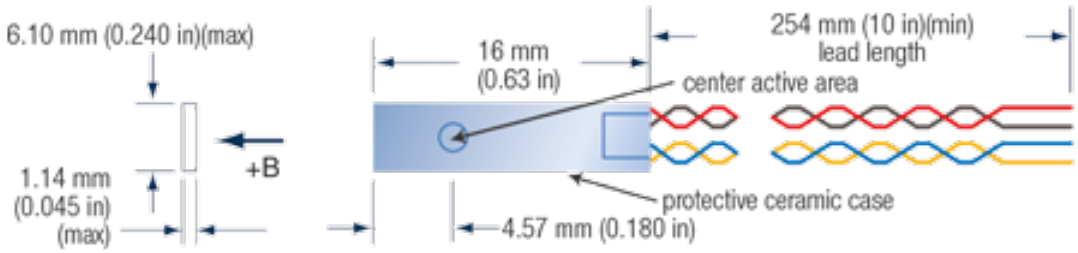


Figura 2.33: Sonda Hall Lake Shore modelo HGCT-3020.

La sonda Hall nos proporciona información mediante las variaciones de voltaje teniendo en cuenta la ecuación siguiente:

$$V_h = \gamma_B B sen\theta \tag{2.46}$$

Donde:

- V_h = voltaje Hall (mV)
- γ_B = 0.987 mV/kG (sensibilidad magnética)
- B = Campo magnético
- θ = Ángulo entre el vector del flujo magnético y el plano del sensor hall

Tabla 2.4: Cuadro adaptado del manual de las sonda hall Lake Shore modelo HGCT-3020.

Descripción	Sonda Hall transversal HCGT 3020
Area activa	1.02 mm
corriente nominal	100 mA
rango de temperatura	1.5 K a 375 K
Zero field offset voltaje	+/- 0.2 mV

Capítulo 3

Parte experimental

3.1. Montaje - *Magnetron sputtering* de caras opuestas

El sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas fue construido para ser un equipo práctico y de bajo costo, de fácil desmontaje y de geometría variable en el cual se pueden acoplar distintos sensores. Para un mejor entendimiento de cada uno de las componentes del sistema de *magnetron sputtering*, se ha creído conveniente dividirlo en 5 partes, los cuales son: el sistema de vacío, sistema de enfriamiento, sistema de radiofrecuencia, *magnetrons*, sistema de gases y el armazón del sistema.

3.1.1. Sistema de vacío

El sistema de vacío del *magnetron sputtering* de caras opuestas se compone principalmente de una estación de bombeo y dos vacuómetro de alto y bajo vacío los cuales se detallarán a continuación.

Estación de bombeo

La estación de bombeo *turbo-molecular T-Station 75* de la marca *EDWARDS* modelo TS75W1001 que se utilizó en el montaje del sistema de *sputtering* se muestra en la Figura 3.2. El principal elemento de esta estación de bombeo es la bomba turbo-molecular que va acoplada a una bomba mecánica secundaria de la marca *EDWARDS* modelo E2M1.5 que sirve de apoyo.

La bomba turbo-molecular (TMP) es una bomba de tipo compresión seca cuya configuración consta de varias palas de rotor y un estator intercalado entre las palas de rotor como se muestra en la Figura 3.1. De esta manera las moléculas de gas a bombear reciben impulso de las palas que giran rápidamente, aproximadamente, entre los 20 000 a 90 000 RPM [66].

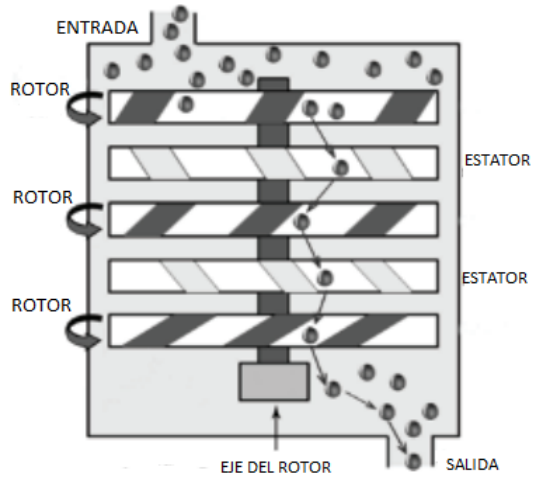
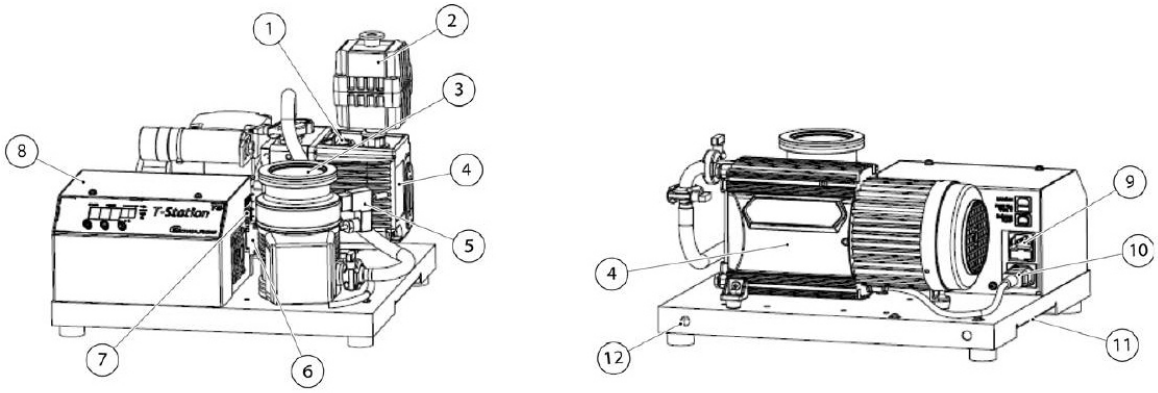


Figura 3.1: Esquema de la bomba turb- molecular. Dibujo adaptado del libro *VACUUM SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*.

En la Figura 3.1 se puede apreciar el esquema de la bomba turbo-molecular en la cual tenemos las paletas del rotor intercaladas con las patetas del estator. Esta bomba turbo-molecular va acoplada al sistema de bombeo mediante un banco de trabajo como podemos apreciar en la figura 3.2. Por otra parte, es importante recalcar que la bomba mecánica suele utilizar aceite y este se debe verificar con frecuencia para evitar el sobrecalentamiento de la misma.



(a) Vista frontal

(b) Vista posterior

Figura 3.2: Esquema de la bomba turbomolecular extraído de su manual.

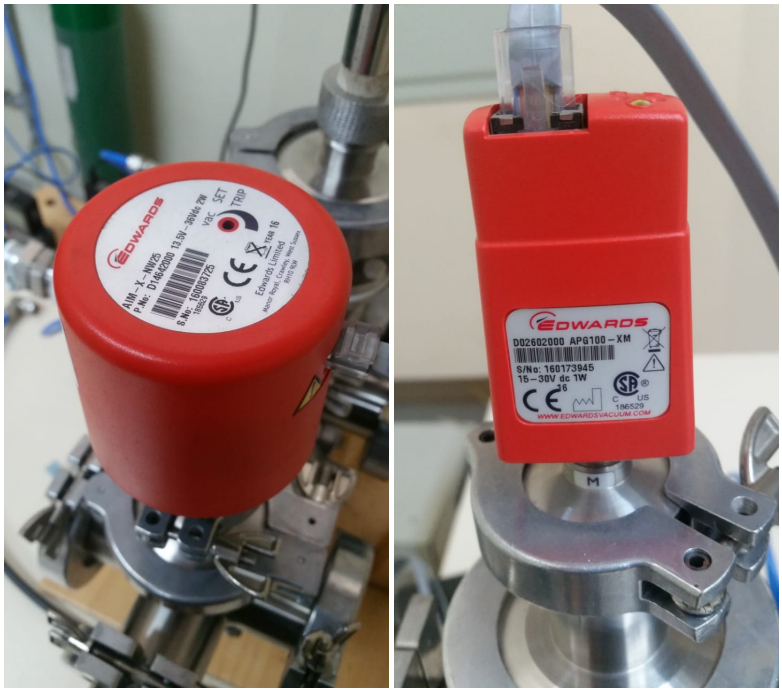
Donde:

1. Mando del lastre de gas E2M1.5
2. Filtro de vapores de aceite de la bomba previa (accesorio opcional no suministrado).
3. Entrada de la bomba turbomolecular.
4. Bomba previa

5. Válvula de ventilación TAV(accesorio opcional no suministrado).
6. Conector de la bomba turbomolecular
7. Entrada del manómetro de vacío.
8. Unidad de control de la T-Station
9. Entrada de alimentación eléctrica
10. Conector de alimentación eléctrica de la bomba previa.
11. Asas de elevación de la T-Station
12. Puntos de fijación de la T-Station sobre el banco de trabajo.

Vacuómetro

Para medir la presión interna en la cámara de vació del *magnetron sputtering* de caras opuestas se instaló dos vacuómetros uno de bajo vació de la marca *EDWARDS* modelo APG100-XM cuyo rango de medida va desde los 1000 a 10^{-3} bar y un vacuómetro de alto vació de la marca *EDWARDS* modelo AIM-X-NW25, este modelo es un dispositivo de *magnetron* activo invertido (AIM) que proporciona una medida en el rango de vacío de 75 mTorr a $75x10^{-5}$ mTorr.



(a) Vacuómetro de alto vació (b) Vacuómetro de bajo vació

Figura 3.3: Vacuómetro de alto y bajo vació

3.1.2. Sistema de enfriamiento

Para enfriar los cátodos del *magnetron sputtering* de caras opuestas (ver figura **??**) se instaló un sistemas modular de refrigeración líquida de la marca *LYTRON* modelo MCS-SW10854 (figura 3.4). Este sistema mantiene un flujo de agua destilada a 20°C el cual recorre la tubería interna de los cátodos hasta llegar a enfriar a los imanes permanentes para evitar que la temperatura del plasma los afecte (Temperatura de Curie). Un dato importante a tomar en cuenta es que para evitar el ruido electrónico en el sistema de radiofrecuencia se debe conectar el armazón del sistema de enfriamiento a la tierra donde esta conectado el armazón del *magnetron sputtering* esto evitará fluctuaciones en la potencia suministrada por la fuente de radiofrecuencia.



Figura 3.4: Sistemas modular de refrigeración líquida de la marca LYTRON modelo MCS-SW10854

3.1.3. Sistema de radiofrecuencia

El sistema de radiofrecuencia consta de dos partes: La fuente de radiofrecuencia y el acoplador de impedancia.

Fuente de radiofrecuencia (RF)

Durante el recubrimiento o la estructuración de superficies (películas delgadas), es de gran importancia contar con un suministro de plasma estable y reproducible. Los generadores de RF poseen una potencia de salida estable y elevada precisión de regulación. Esto es importante para obtener resultados óptimos y una alta productividad. Para el ensamblado del *magnetron sputtering* de caras opuestas se utilizó una fuente de RF de 300W de la marca *AJA International* la cual funciona a 13,56 MHz con un interruptor de salida de 3 vías integrado en la caja que permite la conexión de hasta 3 cargas. Posee una refrigeración por aire y una estructura metálica para disipar mejor el calor. Se recomienda utilizar una fuente de refrigeración exterior cuando la potencia supera los 100 W y se trabaja a tiempos superiores a 2 horas.



Figura 3.5: Fuente de radiofrecuencia de 300W de la marca *AJA International*

Acoplador de impedancia

Para conectar la fuente de RF con el sistema de plasma se utilizó un acoplador de impedancia MM3X *Matching Network* de la marca *AJA International*. El acoplador de impedancia consta de dos condensadores variables y un inductor fijo único. La topología del circuito es de tipo “L". La configuración del circuito tipo "L"proporciona un amplio rango de sintonía y una baja pérdida de inserción, lo que proporciona la máxima transferencia de potencia a la carga de plasma. Los condensadores variables se regulan manualmente mediante perillas en el panel frontal. La función del acoplador es transformar manualmente la impedancia del plasma de una condición no coincidente a 50 ohmios.



Figura 3.6: Acoplador de impedancia

LOAD - carga e impedancia de plasma: Los elementos de derivación o carga están conectados desde la entrada de RF a la tierra del chasis. El componente de carga se utiliza para impulsar la impedancia del plasma a 50 ohmios y se logra mediante el uso de un condensador de aire. Según el modelo y la aplicación, se pueden conectar condensadores fijos adicionales en paralelo con el condensador variable de carga.

TUNE - Sintonización y reactancia plasmática: La serie o los elementos de sintonización trabajan juntos para contrarrestar el componente reactivo de la impedancia del plasma. El acoplador

de impedancia utiliza un inductor fijo en serie con un condensador variable para contrarrestar la reactancia del plasma.

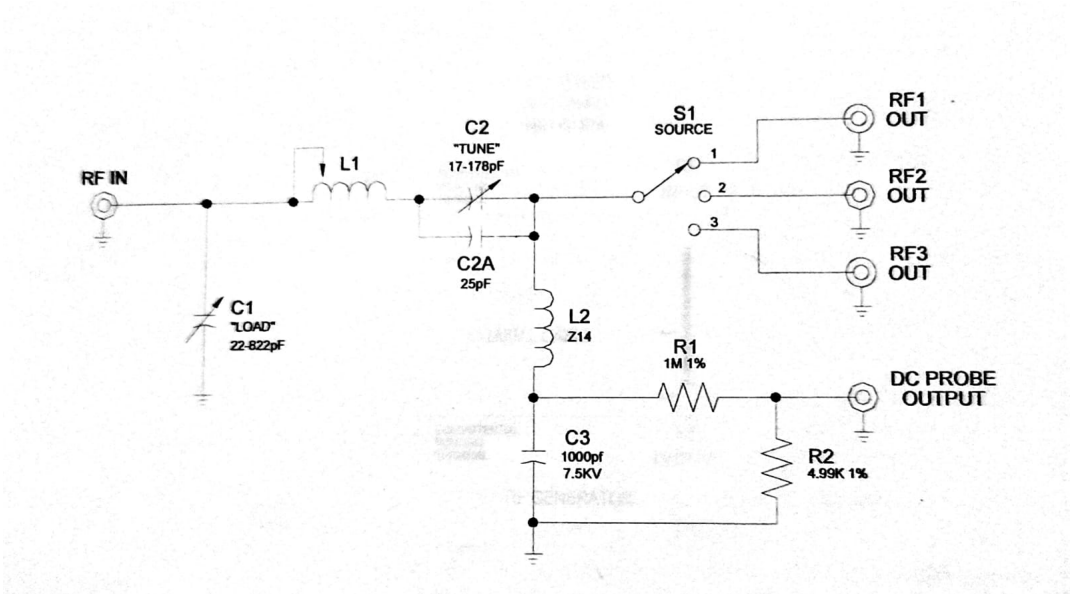


Figura 3.7: Circuito del acoplador de impedancia modelo MM3X de la marca *AJA International*

Configuración típica del sistema: La configuración básica agrupa a la fuente de RF de 300W de la marca *AJA International*, acoplador de impedancia MM3X *Matching Network* y la cámara de plasma. Este sistema va conectado entre si por cables coaxiales tipo N.

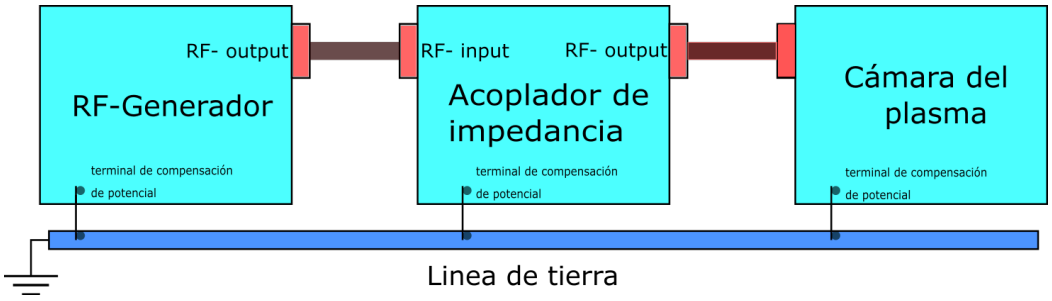


Figura 3.8: Configuración típica del sistema de plasma

Es importante mantener una buena conexión a tierra para evitar el ruido electrónico en el generador de radiofrecuencia. Este ruido genera cambios en el voltaje de polarización que puede dañar tanto la fuente como los blancos.

3.1.4. *Magnetrons*

Se construyeron dos *magnetrones* idénticos con dos tubos concéntricos, donde el tubo de cobre interior de 25,4 mm de diámetro forma parte del cátodo cuyo interior alberga los imanes permanentes de NdFeB cuya función es crear el confinamiento magnético del plasma. El tubo exterior

que realiza la función de ánodo se conectó a tierra y se aisló eléctricamente del cátodo mediante cilindros de teflón. Según A. Mello [9] Las distancias entre los tubos se deben mantener en el orden del espacio negro de Crook, donde las cargas se neutralizan y no existe formación de plasma. Para presiones de trabajo de 3 a $10x10^{-3}$Torr, la separación entre los tubos es de 1 a 2 mm.

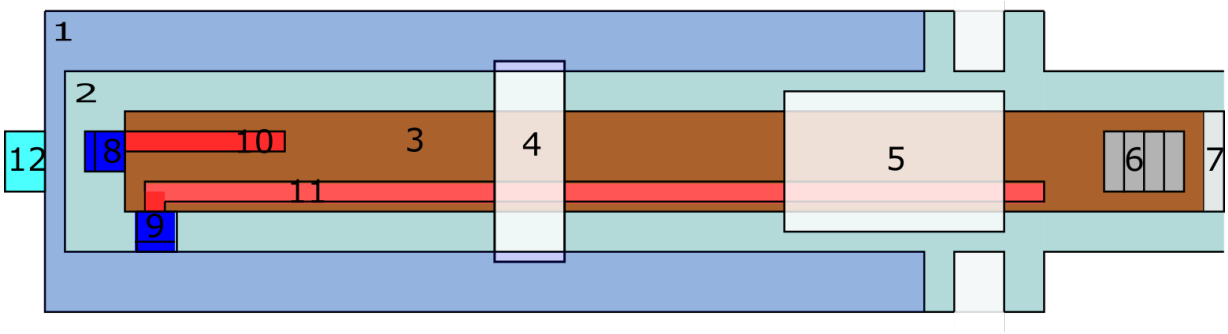


Figura 3.9: Esquema de uno de los *magnetrons*

En la figura 3.9 podemos apreciar el esquema de uno de los *magnetrons* donde: (1) Es la carcasa de aluminio exterior que ayuda a filtrar el ruido en los terminales, (2) es el tubo de acero que va acoplado al ánodo del sistema, (3) es el tubo de cobre donde en su interior se incorpora los imanes de NdFeB (6). Por otra lodo, tenemos la entrada y salida del sistema de enfriamiento liquido (10 y 11) el cual va acoplado gracias a conexiones hidráulicas (8 y 9). El *magnetron* se acopla a la fuente de radiofrecuencia mediante el terminal (12). Finalmente en parte opuesta de este terminal va pegado el blanco de HAp (7) mientras que (4 y 5) son los aislantes de teflón que separan el cátodo del ánodo.



Figura 3.10: Magnetron desarmado

En la imagen 3.10 podemos apreciar la carcasa de aluminio exterior, el tubo de acero, el aislante de teflón y finalmente el tubo de cobre.

3.1.5. Sistema de gases

El sistema de gases se compone de un balón de oxigeno y un balón de argón que se regulan mediante flujómetros (3.11), los cuales son de la marca *ALICAT SCIENTIFIC* modelo *WHISPER*. La presión de los balones se fijaron a 20 PSI y se trabajo con flujos de 2 y 0.4 SCCM (*Standard Cubic Centimeter per Minute*) [1] para el argón y oxigeno respectivamente.



Figura 3.11: Flujometros ALICAT SCIENTIFIC

3.1.6. Armazón del *magnetron sputtering* de caras opuestas

El armazón del *magnetron sputtering* de caras opuestas esta conformado por 15 abrazaderas, 15 juntas toricas, 15 o-ring, dos cruces de 90° de 5 entradas modelo DN50- ISOKF, una cruz de 6 entradas modelo DN50, dos cuellos acoplados modelo KF50, dos magnetrons, una ventana de cuarzo por la cual se puede apreciar el plasma, un soporte para el portasustrato y dos entradas para los gases.



(a) Acoples (b) Esquema de los acoples

Figura 3.12: Sistema de acoples para los cruces de 90°

[1] Centímetros cúbicos estándar por minuto

En la figura a-3.12 podemos apreciar de izquierda a derecha lo siguiente: Oring Viton - 2.5 x 52.1, Anillo de centrado modelo DN ISO KF, tapa modelo DN50 ISO KF y un sujetador modelo DN ISSO FK. En la imagen b podemos apreciar el esquema de la configuración usada para sellar los lados que no se usan de los cruces (figura 3.13) y para acoplar las las distintas secciones del armazón.

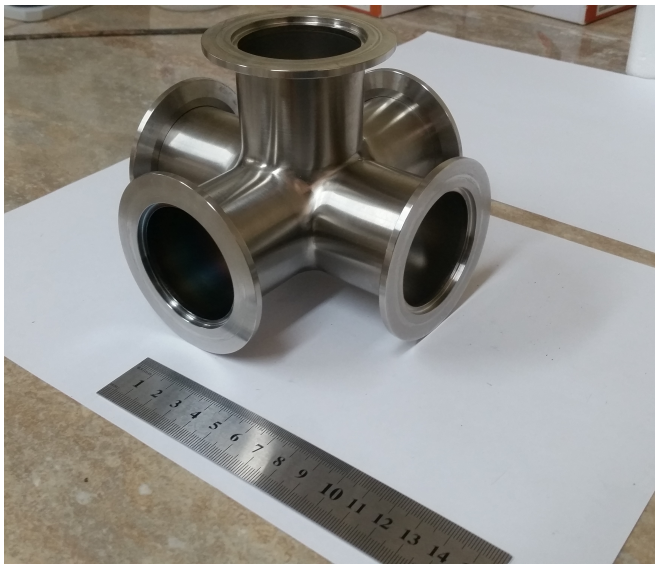


Figura 3.13: Cruces de 90° de 5 entradas modelo DN50-ISO KF

Por otro lado, la alineación del *magnetron sputtering* de caras opuestas se realizó para el correcto funcionamiento del vacuómetro de alto vacío. Este vacuómetro por recomendaciones de la empresa requiere estar posicionado a 90° del suelo. Esta alineación también es necesaria para alinear los *magnetrons* y tener el sistema de refrigeración horizontal. Para acoplar cada una de estas partes es importante lubricar los O-ring con grasa de alto vacío la cual mejorará la capacidad de sellado. Esta grasa es de baja volatilidad y posee una excelente resistencia a las variaciones de temperatura.

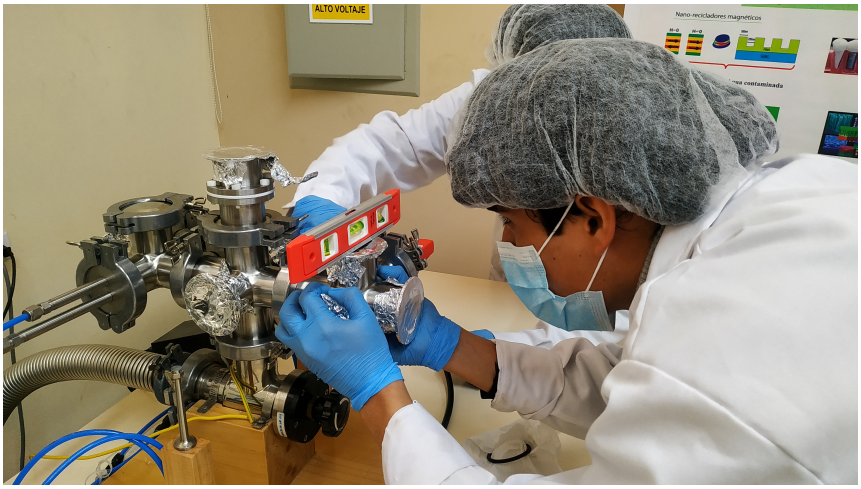


Figura 3.14: Ensamblado y alineado del armazón del *magnetron sputtering* de caras opuestas

En la figura 3.15 podemos apreciar una imagen en perspectiva y en la figura 3.16 se tiene la vista frontal del *magnetron sputtering* de caras opuestas. Es importante resaltar que la limpieza y el mantenimiento de este sistema tiene que ser regular.

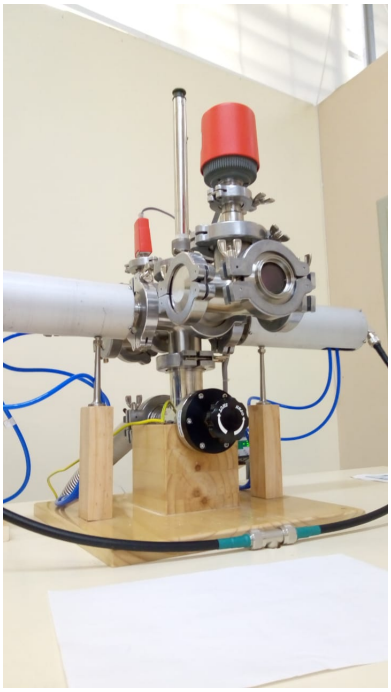


Figura 3.15: Vista isométrica del *magnetron sputtering* de caras opuestas.

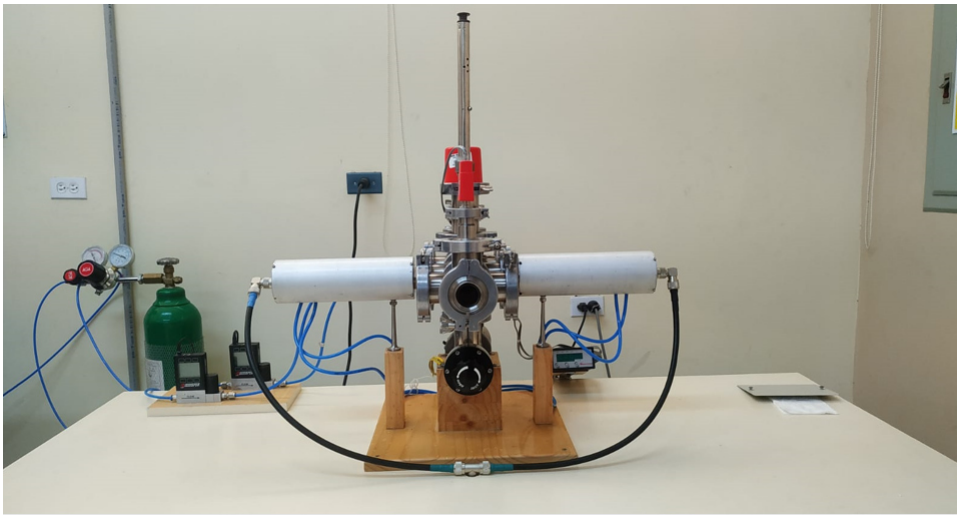


Figura 3.16: Vista frontal del *magnetron sputtering* de caras opuestas

3.2. Síntesis y sinterizado de la hidroxiapatita

3.2.1. Reactivos

Nitrato de calcio tetrahidratado

El nitrato de calcio es una sal inorgánica cuya fórmula química es $Ca(NO_3)_2$. Teniendo en cuanta la formula se sabe que esta sal se compone de iones Ca^{+2} y NO^{-3} en una proporción de 1:2 [67]. Esta sal absorbe la humedad del aire, es por ello que comúnmente se encuentra como tetrahidratado $Ca(NO_3)_2{,}4H_2O$. Se usa comúnmente como fertilizante, inhibidor de corrosión, en la industria de construcción, etc. En la figura 3.17 se muestra el difractograma del nitrato de calcio de la marca SIGMA-ALDRICH. El cual fue utilizado como fuente de calcio para la síntesis de la hidroxiapatita.

Especificaciones químicas:

- Aspecto: Cristales de color blanco
- Densidad: 2.5 g/cm^3 a 25 °C

Caracterización En la figura 3.17 se muestra el difractograma del nitrato de calcio tetrahidratado que se utilizó en la elaboración de la HAp.

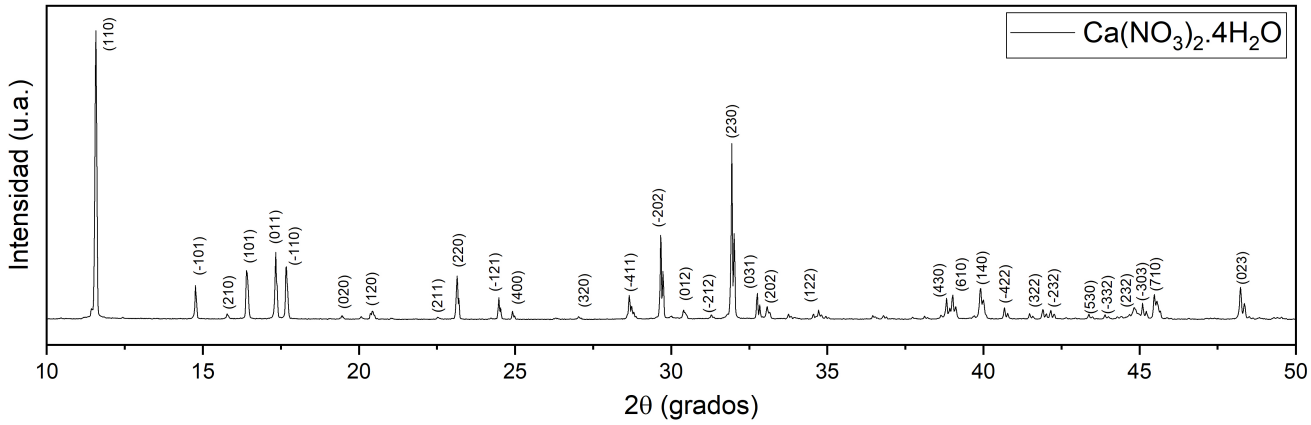


Figura 3.17: Difractograma del nitrato de calcio tetrahidratado

Los parámetros estructurales obtenidos se extrajeron de la ficha JCPDS-ICCD-N° 026-1406.

Tabla 3.1: Características estructurales del nitrato de calcio

Parámetros de la celda	Sistema	Grupo
▪ a=6.99 Å ▪ b=7.335 Å ▪ c=10.122 Å	ortorrómbico	Pbca

Fosfato de amonio monobásico

El fosfato de amonio monobásico es una sal soluble en agua cuya fórmula química es $(NH_4)H_2PO_4$. Esta sal se utiliza comúnmente en la industria agrícola en forma de fertilizantes. En la figura 3.18 se muestra el difractograma del fosfato de amonio de la marga SIGMA ALDRICH el cual fue usado como fuente de fósforo para la síntesis de la HAp.

Especificaciones químicas:

- Aspecto: Cristales de color blanco
- Densidad: 1.8 g/cm^3 a 25 °C

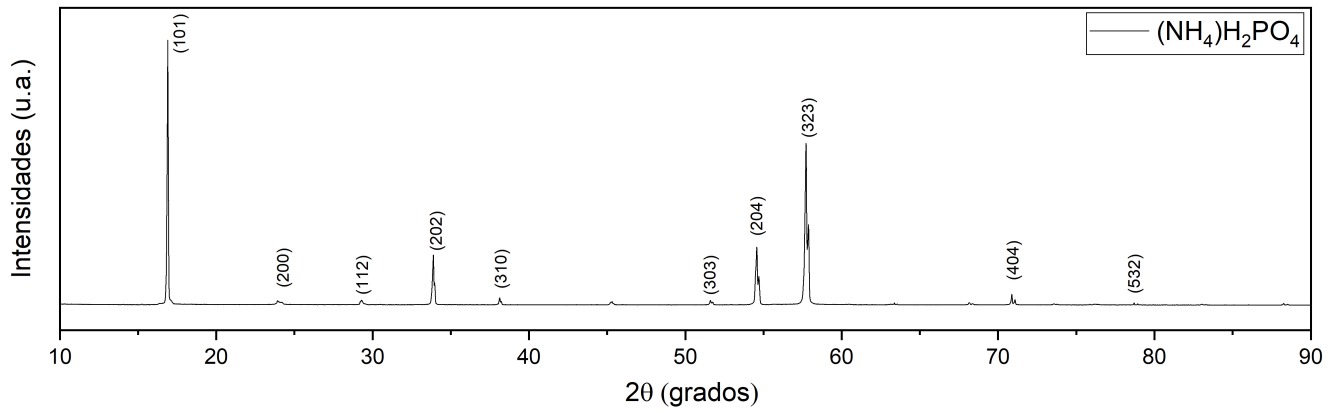


Figura 3.18: Difractograma del fosfato de amonio monobásico

Los parámetros estructurales obtenidos se extrajeron de la ficha JCPDS-ICCD-N° 037-1479.

Tabla 3.2: Características estructurales del fosfato de amonio monobásico

Parámetros de la celda	Sistema	Grupo
▪ a=7.502 Å ▪ b=7.502 Å ▪ c=7.55 Å	Tetragonal	I-42d

3.2.2. Síntesis de la Hidroxiapatita

La síntesis de HAp fue realizada por el método sol-gel, utilizando como precursores el nitrato de calcio (1 molar) $(Ca(NO_3)_2{,}4H_2O)$ y el fosfato de amonio (0.48 molar) $(NH_4H_2PO_4)$, cada uno de estos reactivos fue basificado con hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta obtener un pH entre 10 a 11. Se sintetizó un total de 15 g. teniendo en cuenta la siguiente ecuación química:

$$10Ca(NO_3)_2{,}4H_2O + 6NH_4H_2PO_4 + 14NH_4OH = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 52H_2O \quad (3.1)$$

Las cantidades de los precursores y los productos obtenidos (Tabla 3.3) en la reacción química fueron los siguientes:

Tabla 3.3: Cantidades utilizadas en la reacción química para la formación de la HAp

Nombre	Formula	masa molar	moles	masa
Nitrato de calcio	$Ca(NO_3)_2{,}4H_2O$	236.14	0.14	35.25
Fosfato de amonio	$NH_4H_2PO_4$	115.03	0.089	10.30
Hidroxido de amonio	NH_4OH	35.04	0.209	7.32
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1004.62	0.0149	15.00
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	80.04	0.298	23.90
Agua	H_2O	18.01	0.776	13.98

En el siguiente esquema (Fig 3.19) se muestra los pasos que se realizó para la síntesis de la hidroxiapatita teniendo en cuenta las cantidades mencionadas en la tabla 3.3 así como la ecuación 3.1.

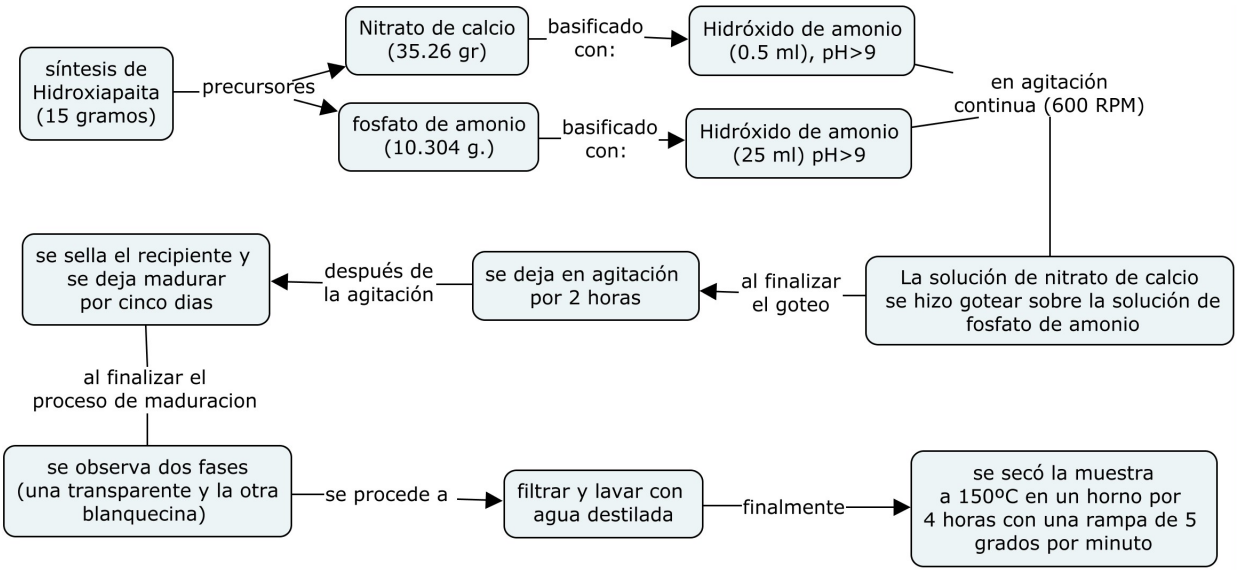


Figura 3.19: Síntesis de la Hidroxiapatita.

Al finalizar el proceso de secado se pulverizó la muestra de HAp en un mortero ágata. Una vez obtenido un polvo muy fino se realizó el tamizado en la cual se utilizó una malla de 350 mesh o 42.57 μm.



(a) Preparación de la HAp (b) Filtración (c) Pulverización

Figura 3.20: Proceso de elaboración de la HAp

En la figura (a) tenemos la mezcla del nitrato de calcio tetrahidratado $Ca(NO_3)_2$,$4H_2O$ con el fosfato de amonio $(NH_4)H_2PO_4$ en un vaso de precipitado sobre una cocina magnética. Esta mezcla está previamente basificada con nitrato de amonio NH_4NO_3. En la figura (b) tenemos el proceso de filtración, en el cual separamos en sobrenadante del gel utilizando papel filtro,un embudo y un erlenmeyer. En la figura (c) tenemos el proceso de pulverización que se realizó en un mortero ágata, luego de un secado preliminar a 150°C por 4 horas.

3.2.3. Sinterizado de los blancos de hidroxiapatita

Luego de obtener la HAp en polvo, se procedió a la preparación de los blancos (pastillas de HAp). Cada blanco de HAp tiene un diámetro de una pulgada (2.54 cm) y una masa de 5 gramos. Se fabricó 3 blancos con el fin de colocar dos en los *magnetrons* del sistema de *sputtering*, y el tercer blanco sirvió para su análisis y caracterización por DRX, EDS y SEM.

Para elaborar los blancos de HAp se utilizó el método de sinterizado que consiste en compactar el polvo de HAp a elevada presión. Una vez compactado este material se procede a realizar el tratamiento térmico. Este proceso provee de una gran cohesión al polvo de HAp dándole propiedades como dureza y tenacidad. Para la elaboración de los blancos se siguió el siguiente procedimiento:



(a) Polvo de HAp

(b) Sistema de empastillado

(c) Lubricación del sistema de empastillado

(d) Llenado

(e) Prensado

(f) Pastilla o blanco de HAp

(g) Extracción de las pastillas o blancos

(h) Tratamiento térmico

(i) Pastilla o blanco de HAp

Figura 3.21: Proceso de preparación de los blancos de HAp

En la figura (a) tenemos el polvo de HAp separado en dos partes, cada una de 5 gramos. En la figura (b) tenemos el sistema de empastillado al cual se le realiza una limpieza con alcohol isopropílico para evitar cualquier contaminación. En la figura (c) tenemos la lubricación del sistema de empastillado, esto se realizó con ácido oleico para evitar posibles imperfecciones al momento de prensar y extraer el blanco de HAp. En la figura (d) tenemos el llenado de la HAp dentro del empastillador el cual se colocará en la prensa hidráulica a 300 bar durante 5 minutos (e), luego se retira el blanco (f). Se coloca cada blanco en los crisoles (g) y se lleva a tratamiento térmico (h) a 700°C por

2 horas para finalmente obtener una pastilla o blanco de HAp (i).

Para el análisis estructural con DRX se fabricó en impresión 3D un portamuestra, en el cual el blanco de 2.54 cm de diámetro y 0.6 cm de espesor encajó a la perfección. Este portamuestra se hizo en la impresora 3D Formlab2 del Museo Histórico de Ciencias Físicas. El material usado para la impresión fue la resina CLEAR - RS-F2-GPCL-04, la cual no presentó ninguna señal apreciable al momento de realizar la difracción de rayos x. El diseño (Figura 3.22) se hizo en el programa OpenSCAD que es un software libre.

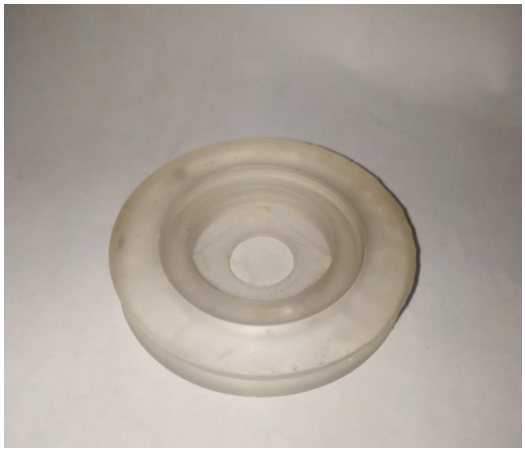


Figura 3.22: Portamuestras impreso en 3D diseñado en el programa OpenSCAD

Después de obtener los blancos de HAp se procedió a pegarlos en los soportes de los *magnetrons*, para esto se utilizó un pegamento conductor de la marca COTRONICS CORP - Epoxi relleno de plata Duralco ™ 120 500ºF.

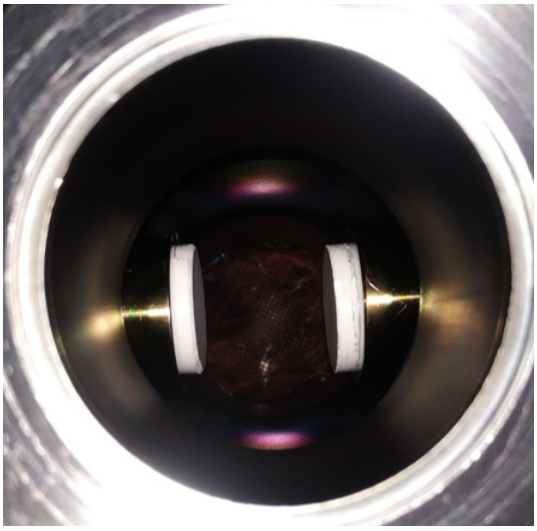
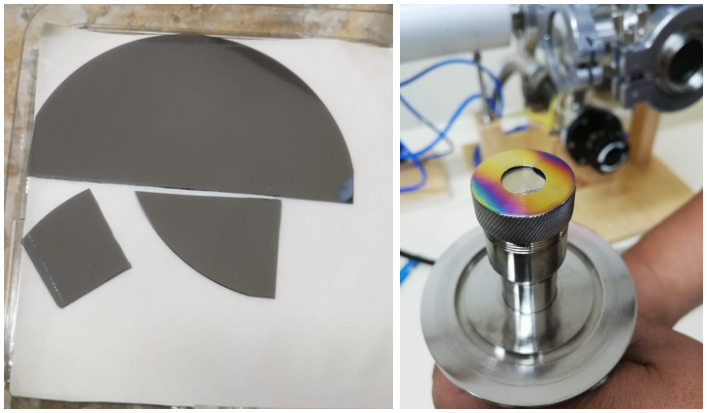


Figura 3.23: Blanco pegado al soporte del *magnetrón*

3.3. Preparación de los sustratos

Los sustratos utilizados fueron de silicio (100) de 1 cm x 1 cm aproximadamente. Estos sustratos poseen buena calidad de textura en su superficie, además, gracias a su orientación cristalográfica facilita la caracterización de las películas delgadas de HAp. Los sustratos de silicio fueron sometidos a un proceso de limpieza para eliminar grasa o cualquier otro residuo superficial. Para remover estos contaminantes los sustratos fueron sumergidos en agua ultra pura con detergente EXTRAN en relación de 10:1 y puestos en agitación ultrasónica por 15 minutos. Luego se retiró el agua y se enjuagó 3 veces por ultrasonido (10 minutos cada enjuague), finalmente los sustratos se guardaron sumergidos en alcohol isopropílico.



(a) Sustrato de Si (b) Portasustrato

Figura 3.24: Sustrato y portasustrato del sistema RAMS

Para remover cualquier residuo en el sustrato que no se haya eliminado con el lavado convencional, se utilizó la técnica de Plasma Cleaner (figura 3.25). La técnica de limpieza con plasma se realizó en una cámara de baja presión, en el cual se inyecta un gas para ser ionizado y generar plasma a través de un campo eléctrico que hace que los electrones se separen de los átomos. Dependiendo de qué gas se utilice en el proceso, el plasma tendrá diferentes interacciones con la contaminación superficial [68]. Esta técnica es necesaria ya que la limpieza de la superficie de los sustratos utilizados en la tesis debe ser idóneas para el proceso de crecimiento de las películas delgadas.

Para realizar la limpieza de los sustratos se utilizó oxigeno a 20 Pa de presión durante 10 minutos. Inmediatamente después de realizar la limpieza se llevó el sustrato limpio al portasustrato del sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas donde se guarda en vació hasta iniciar el crecimiento de la película delgada.



Figura 3.25: Plasma Cleaner

3.4. Procedimiento de crecimiento de películas delgadas de HAp

Luego de la limpieza de los sustratos de silicio (100) y el sinterizado de los blancos de HAp se procedió al crecimiento de los recubrimientos en el *magnetron sputttering* de caras opuestas siguiendo el procedimiento que se explica a continuación.

1. Verificar que los blancos de HAp estén centrados y a una distancia entre 2,6 a 2.5 cm.
2. Verificar que todas las abrazaderas estén bien cerradas y herméticas.
3. Encender el vacuómetro de bajo vacío. Es importante mantener apagado el vacuómetro de alto vació hasta llegar al limite del vacuómetro de bajo vació que es aproximadamente $7{,}5x10^{-3}$ Torr.
4. Encender la bomba turbomolecular y esperar el que la cámara llegue a una presión del orden de $10^{-5} Torr$. Por lo general el tiempo requerido para llegar a esta presión es de 6 a 8 horas.
5. Encender el sistema de refrigeración (chiller). Es importante verificar que las conexiones hidráulicas estén herméticas para evitar fugas de agua.
6. Cerrar el obturador al tope y abrir media vuelta.
7. Abrir la válvula de Ar hasta obtener una presión en la cámara de 5 mTorr.
8. Abrir la válvula de 0_2 hasta obtener una presión en la cámara de 1 mTorr.
9. Se espera 10 minutos hasta que la presión de la cámara se estabilice.
10. Prender la fuente de radiofrecuencia y colocar la potencia en 50 Watt, verificando que la potencia reflectiva sea 0 para evitar perjudicar el acoplador y la fuente [2].

[2] En este punto es importante subir la potencia lentamente ya que los cambios bruscos en la potencia generan cambios en la temperatura interna de los cátodos, esto puede provocar fracturas de los blancos de HAp.

11. Cerrar la válvula obturadora lentamente hasta obtener el plasma.
12. Una vez que el plasma es visible abrir lentamente el obturador hasta obtener 6 mTorr aproximadamente.
13. Aumentar la potencia hasta lo requerido [3], esperar por 10 minutos.
14. Después de hacer el crecimiento, bajar la potencia del plasma lentamente hasta 0 Watt.
15. Apagar el vacuómetro de alto vació.
16. Cerrar el suministro de gases de Ar y O_2.
17. Abrir el obturador al máximo y dejar hacer vacío por 15 minutos [4].
18. Apagar el chiller y verificar los acoples neumáticos.
19. Apagar la bomba turbomolecular.
20. Retirar la muestra utilizando guantes y pinzas.
21. Guardar la muestra en un recipiente cerrado y en un lugar seco ya que las muestras son hidrofílicas.
22. Colocar otro sustrato en el portasustrato.
23. Finalmente encender la bomba turbomolecular para iniciar de nuevo el proceso si se requiere.

[3] Máximo 120 W
[4] Esto nos ayuda a limpiar los gases residuales que están presentes dentro de la cámara

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Caracterización de lo blancos de HAp

4.1.1. Análisis por difracción de rayos x (DRX)

Concluida la preparación de los blancos de HAp descrita en la sección 3.4 (Figura 3.21) se realizó su caracterización mediante DRX para identificar las fases presentes. Se colocó el blanco de HAp en el portamuestra impreso en 3D (Figura 3.22) y se siguió los parámetros mostrados en la Tabla 4.1.1. Las medidas de difracción de rayos X se realizaron empleando un difractómetro de la marca BRUKER modelo D8-Focus.

Tabla 4.1: Parámetros DRX

Muestra	Ángulos	Incremento	Velocidad de escaneo	Tiempo total
Blanco de HAp	5°-70°	0.02	0.5	40 min.

La Figura 4.1 muestra el difractograma correspondiente al blanco de HAp que se utilizó para crecer las películas delgadas en el sistema de *sputtering*. Los resultados obtenidos del análisis del difractograma revelan que la muestra presenta la estructura cristalina de la HAp monofasica tal como se aprecia en la Figura 4.1, de acuerdo a la ficha JCPDS-ICDD N9-0432.

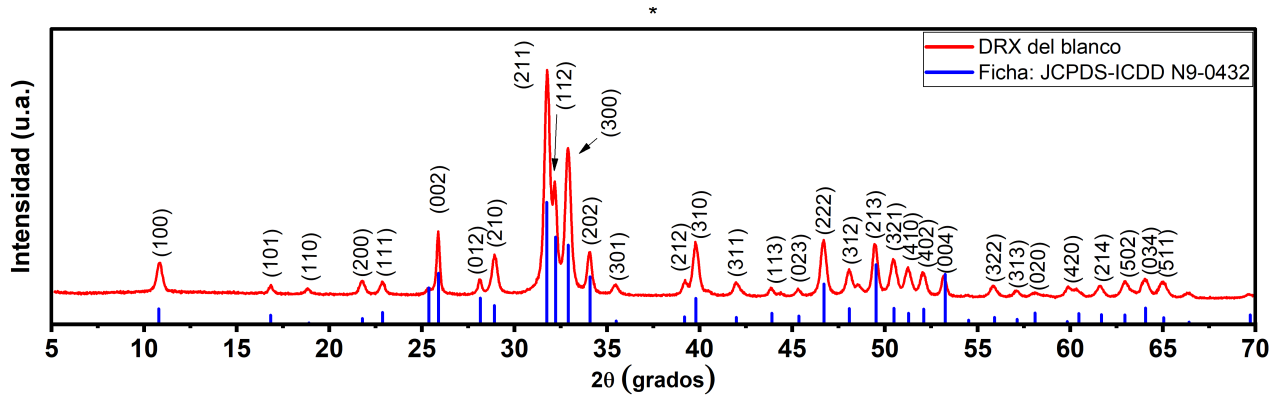


Figura 4.1: Difractograma del blanco de HAp.

Por otro lado se realizó el análisis Rietveld del blanco de HAp para obtener el tamaño de cristalito y la microtensión. El refinamiento por el método Rietveld, se realizó utilizando el software FullProf.2k (Versión 7.40 - Marzo2021-ILL JRC). Se analizó el difractograma del blanco de HAp tratada térmicamente a 700°C utilizando la información cristalográfica obtenida del archivo CIF 22060 de la base de datos ICSD. La Figura 4.2 muestra las intensidades experimentales y calculadas del blanco de HAp refinada por el método Rietveld.

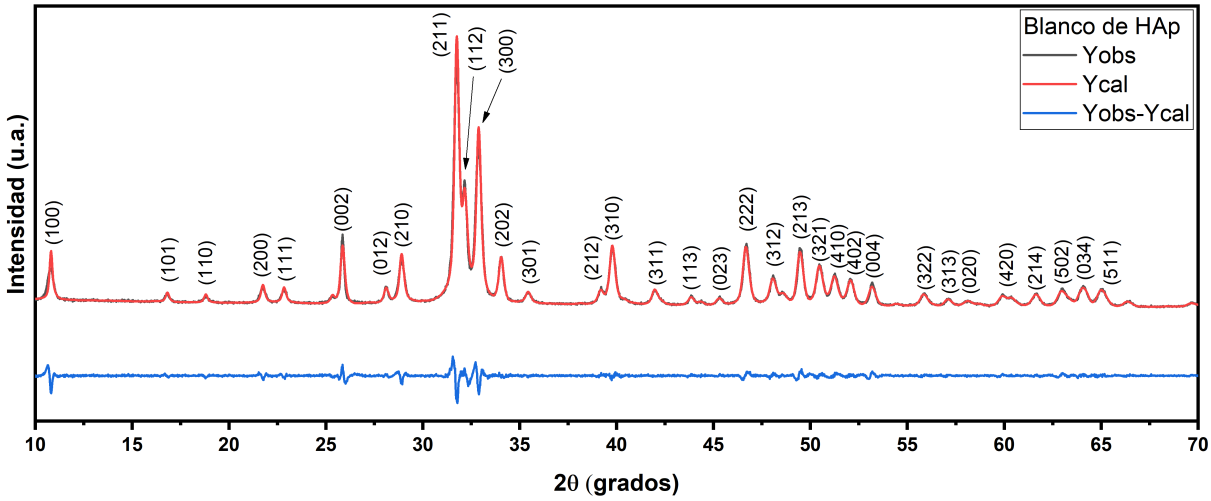


Figura 4.2: Intensidades calculadas y experimentales del blanco de HAp

En la tabla 4.2 se puede apreciar los valores del ajuste de bondad del refinamiento del difractograma para el blanco de HAp.

Tabla 4.2: Valores de los ajustes de bondad para el blanco de HAp

R-factors (not corrected for background)				Conventional Rietveld R-factors					
Rp	Rwp	Rexp	χ^2	Rp	Rwp	Rexp	χ^2	Bragg factor	Rf factor
5.99	7.97	4.70	2.88	10.5	12.2	7.22	2.88	0.567	0.354

El tamaño de cristal y la microtensión del blanco de HAp obtenidos después del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 4.3. Este resultado fue obtenido con un $\chi^2 = 2.8794$.

Tabla 4.3: Porcentaje correspondientes a la fase obtenida por refinamiento Rietveld.

Fases	Tamaño del cristalito (nm)	Microensiones (%)
Hidroxiapatita	37.296	23.89

El tamaño del cristalito (tabla 4.3) obtenido es similar al resultado obtenido por F. Montalvo [23] mientras que las microtensiones son muy altas debido al sinterizado del polvo de HAp.

4.1.2. Análisis por EDS y SEM

La medida EDS fue tomada con el detector UltraDry EDS que va acoplado al equipo SEM modelo Prisma E de la marca Thermo Fisher. La medida fue tomada en alto vacío a 25 kV con un *spot size* de 5 nm. En la Figura 4.3 podemos apreciar los picos característicos de Ca, P y O pertenecientes al blanco de HAp. El espectro no mostró ningún otro compuesto o contaminante superficial.

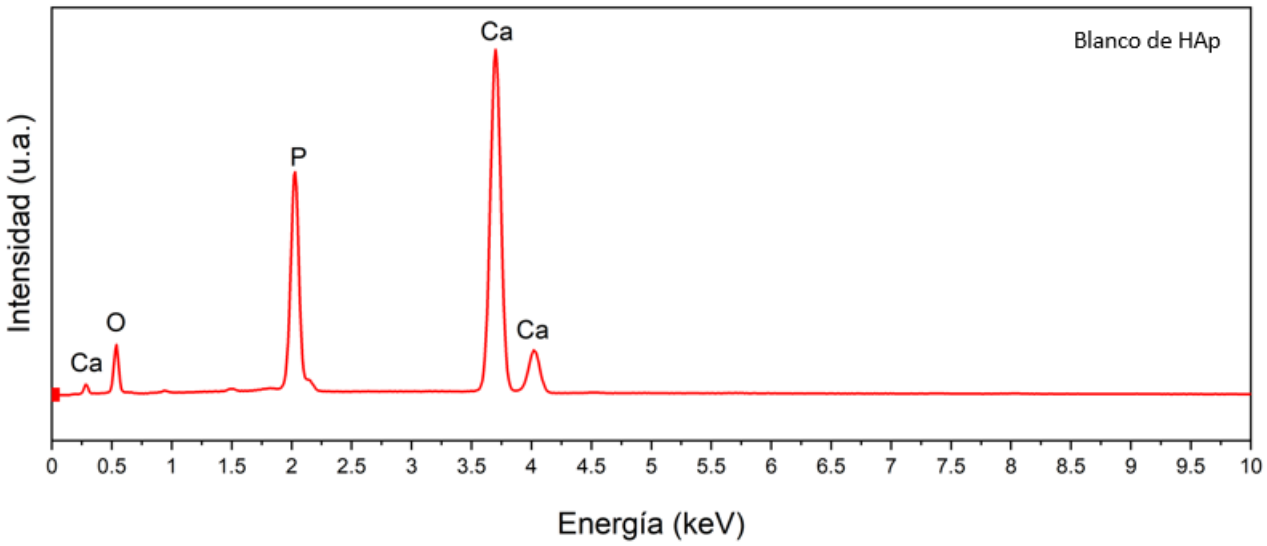


Figura 4.3: EDS del blanco de HAp

La relación de Ca/P en el blanco de HAp fue de 1.68 como se puede apreciar en la Tabla 4.4. Esta medida fue tomada en un área de 250 μm^2 sobre la superficie del blanco con un tiempo de barrido de 3 minutos. Este resultado corrobora el análisis por DRX en cual se obtuvo HAp pura.

Tabla 4.4: Porcentajes atómicos del blanco de HAp

Elemento	% atómico	Error	% Masa	Error
O	63.0	0.3	42.7	0.2
P	13.8	0.1	18.1	0.1
Ca	23.2	0.1	39.9	0.1

Finalmente para tomar la imagen SEM del blanco de HAp (Figura 4.4) se recubrió la superficie con 5 nm de titanio. Esto con la finalidad de incrementar la conductividad y mejorar la resolución de la imagen. La imagen fue tomada en alto vacío con un voltaje de 20 kV a 100 aumentos con un *spot size* de 5 nm. La micrografía muestra que la superficie del blanco presenta gran cohesion del polvo de HAp.

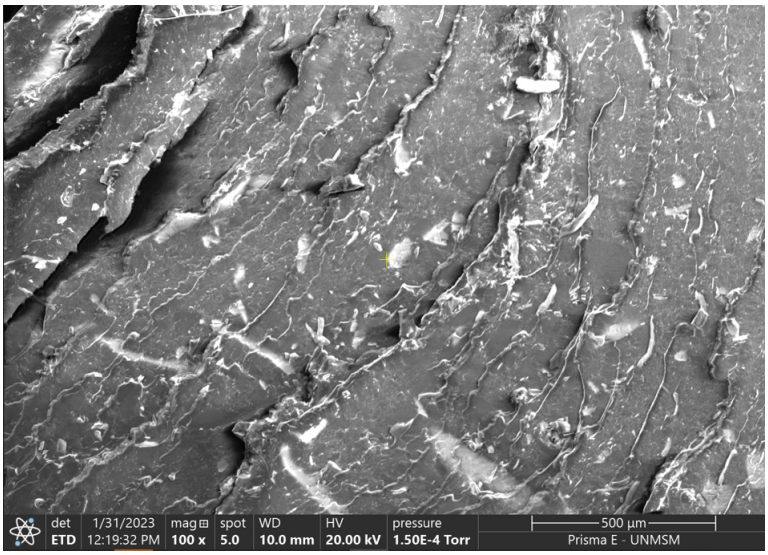


Figura 4.4: Imagen superficial del blanco de HAp

4.2. Caracterización del sustrato

El sustrato de silicio (100) se caracterizó con el propósito de identificar los picos que pueden estar presentes en la región de interés [1]. La Figura 4.5 muestra el difractograma del sustrato de silicio [2] el cual se tomó en dos distintas posiciones. El difractograma M0-0 es la posición inicial del sustrato que presentó un pico muy intenso en 70° y un pico pequeño en 32.78°. Por otro lado, el difractograma M0-90 que es la misma muestra de silicio rotada 90° presentó varios picos en ángulos superiores a 55° y un pico similar a M0-0 en 32.78°. Estos resultados fueron importantes para definir la región en la cual se tomó los difractogramas de las películas delgadas. Tomando en cuenta que los picos principales de la HAp 4.1 se definió la región de interés entre los 20° a 50° para evitar la mayoría de los picos del sustrato.

Tabla 4.5: Parámetros DRX - sustrato

Muestra	ángulos	Incremento	Velocidad de escaneo	Tiempo total
Sustrato	5°-100°	0.02	0.5	40 min.

[1] Esta región es en la cual se tomará DRX a las películas delgadas
[2] La codificación para el sustrato de silicio es M0

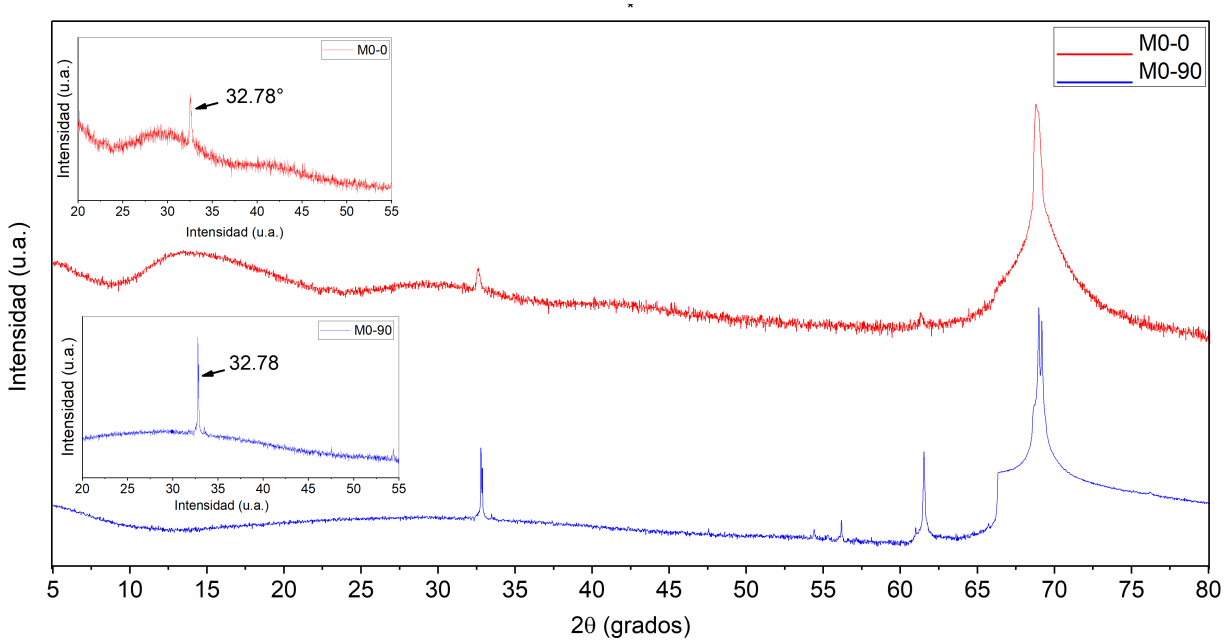


Figura 4.5: Difractograma en escala logarítmica del sustrato de Si (100)

El pico de 32.78° es despreciable al momento de medir las películas delgadas en ángulo rasante y obtener las gráficas en una escala convencional, esto se puede apreciar en el análisis DRX de la películas delgadas en el punto 4.6.4.

4.3. Configuración magnética de los *magnetrons*

4.3.1. Cálculo experimental de la zona de trabajo

La producción de recubrimientos a escalas nanométricas en el sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas requiere el control minucioso de varios parámetros, tales como: la distancia entre los *magnetrons*, la presión base, la presión de trabajo, el campo magnético aplicado, la altura del sustrato con respecto a los blancos. Este último parámetro es de gran importancia ya que el sustrato debe estar fuera de la acción del plasma para evitar el *backsputtering* [3]. Para encontrar la altura ideal del portasustrato se midió el campo magnético generado por los *magnetrons* de forma experimental y teórica.

Para el análisis experimental se utilizó una sonda Hall de la marca Lake Shore modelo HGCT-3020, en conjunto con una fuente de corriente modelo *224 Programmable Current Source* de la marca *KEITHLEY*, y un nanovoltímetro modelo 2182 *Nanovoltimeter*, de la marca *KEITHLEY*. Se tomó en cuenta las especificaciones dadas por la empresa Lake Shore Cryotronics [69].

La sonda Hall se conectó siguiendo las especificaciones del manual (Figura 4.6). Para asegurar que las medidas sean las correctas se comparó inicialmente los valores obtenidos con la sonda

[3] Fenómeno en el que los átomos depositados son arrancados del sustrato a causa del plasma.

Hall Lake Shore modelo HGCT-3020 con una gaussímetro GM-2 de la marca ALPHALAB INC. Estas medidas iniciales sirvieron para la calibración de la sonda utilizada en esta investigación.

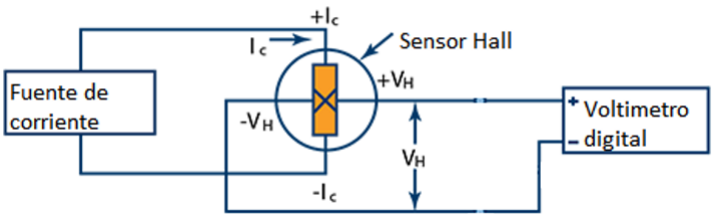


Figura 4.6: Esquema adaptado del circuito utilizado para mapear el campo magnético en el sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas.

El sistema de *sputtering* está compuesto por dos *magnetrons*, cada *magnetron* posee 4 imanes permanentes de NdFeB de 3.7 kG cada uno. Los *magnetrons* se fijaron a una distancia de 25 mm uno del otro, estando los polos de estos imanes como se muestra en la Figura 2.17. La separación de estos *magnetrons* determinará el comportamiento del confinamiento magnético del plasma, esto se debe a que las líneas de campo magnético que se forman entre los dos *magnetrons* varían su geometría cuando la distancia entre ellos cambia. Para obtener un recubrimiento constante es indispensable encontrar un espacio en el cual el campo es aproximadamente cero ($B \approx 0$). Esta zona es de crucial importancia, ya que viene a ser el lugar en la cual el *backsputtering* es mínimo. A este lugar se le conoce con el nombre de zona de trabajo y es donde se colocó los sustratos para el crecimiento de las películas delgadas.

La sonda Hall Lake Shore modelo HGCT-3020 se conectó a un nanovoltímetro el cual proporciona los valores del voltaje Hall para luego obtener los valores de campo magnético con la ecuación 2.46, indicada en el manual de la sonda Hall. Para mapear el campo magnético en el sistema de *sputtering*, se desmontó los *magnetrons* y se fijaron en una placa de madera, separándolos a una distancia igual a la que se encuentran dentro de cámara de vacío (25 mm) (Figura 4.7).

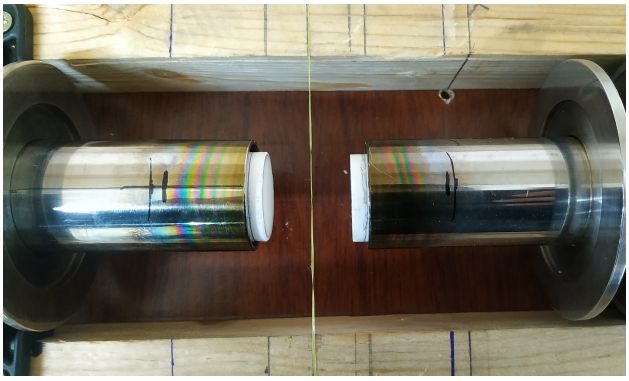


Figura 4.7: Arreglo experimental para medir el campo magnético en los *magnetrons*

La medida se inició midiendo en -15 mm hasta 33 mm a lo largo del eje Z. Se encontró que el **límite inferior** de la zona de trabajo está ubicada aproximadamente a 27 mm del plano XY de los

magnetrons como se muestra en la Figura 4.8 esto corrobora los datos obtenidos por la simulación en python.

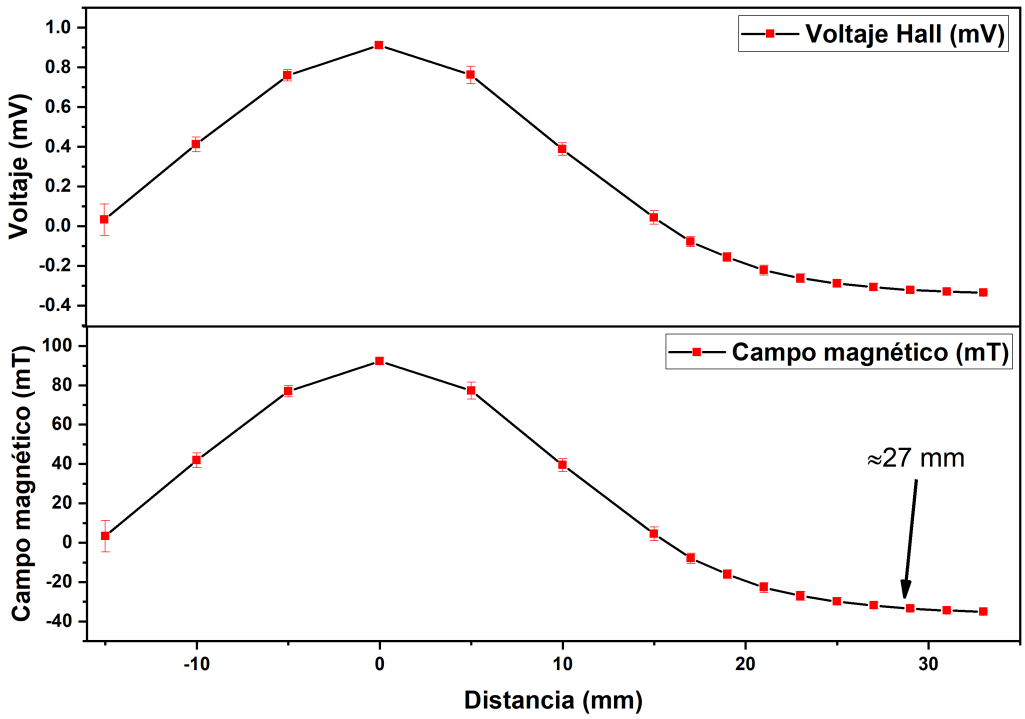


Figura 4.8: Campo magnético vs distancia.

En la Figura 4.8 se muestra el comportamiento del campo magnético vs la distancia, en la cual notamos claramente que, a partir de 27 mm en el eje Z el campo obtenido es el mismo.

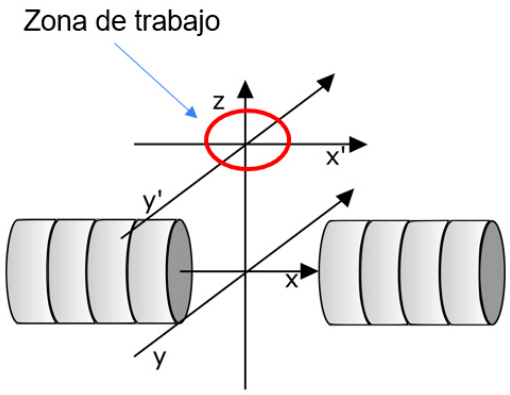


Figura 4.9: Representación de las coordenadas (x, y, z) y (x',y', z)

La Figura 4.9 muestra los ejes de referencia (x, y, z) donde el plano xy corta los *magnetrons* por la mitad. Por otro lado, la coordenada (x',y', z) está ubicada a 27 mm del plano xy. El punto (0,0, 27) representa la parte inferior de la zona de trabajo.

Se midió el comportamiento del campo magnético en distintos planos paralelos al plano xy, como se muestra en la Figura 4.10. La Figura muestra el comportamiento del campo magnético generado por un *magnetron* en función de la distancia. Se tomaron tres medidas: A) Muestra el campo magnético paralelo al plano xy en (0,0,12.52) B) muestra el campo magnético en el plano xy donde es más intenso y está ubicado en (0,0,0) C) muestra el campo magnético inferior paralelo al plano xy (0,0,-12.52).

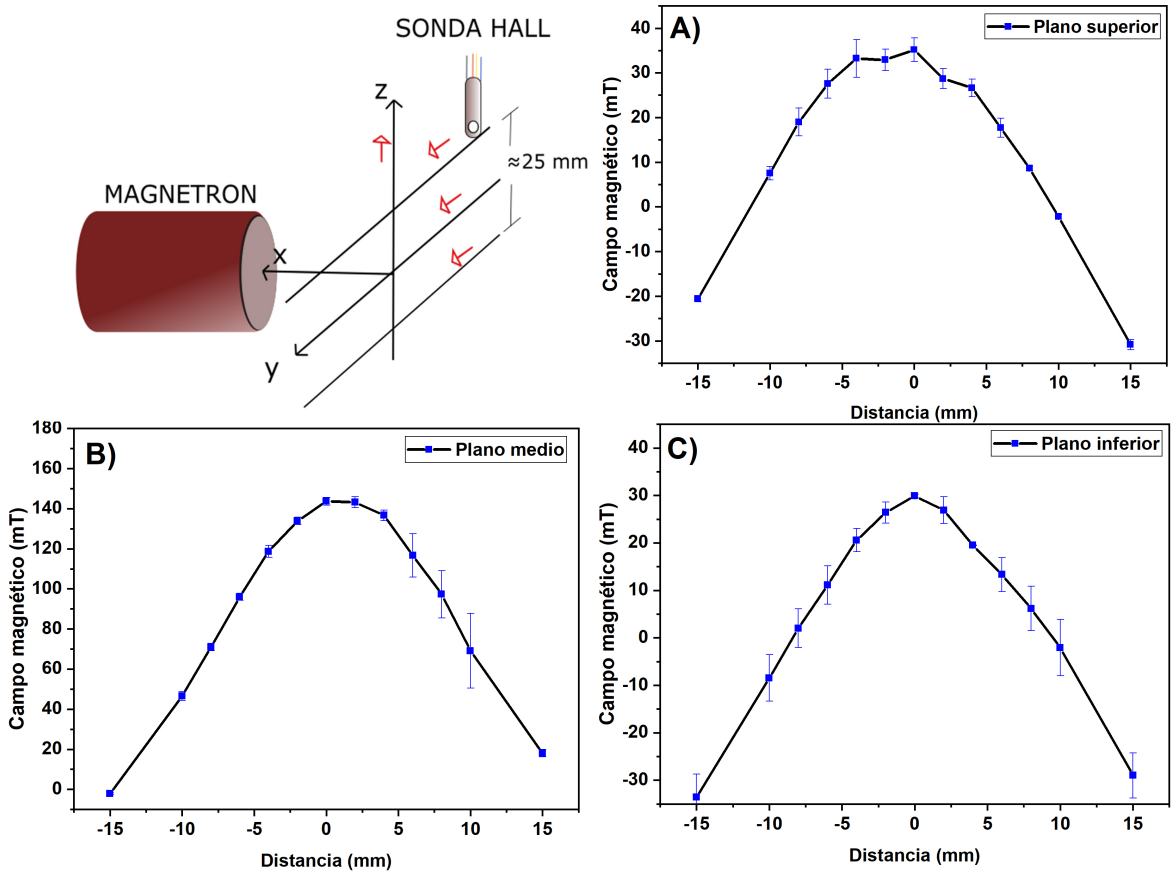


Figura 4.10: Comportamiento del campo magnético.

4.3.2. Simulación de la zona de trabajo

Para un análisis más práctico se realizó una simulación utilizando el paquete Magpylib [70] de Phyton. Este paquete es gratuito y sirve para realizar simulaciones de campos magnéticos. A continuación se describen los pasos a seguir para la simulación del campo magnético.

1) Definimos las librerías: Para iniciar con la simulación se integraron las librerías que se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.6: Librería utilizadas en la simulación.

```
#importamos la libreria magpylib
import magpylib as magpy
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.spatial.transform import Rotation as R
```

2) Definir la geometría, posición y orientación: Los objetos que se van a construir representan fuentes de campo magnético. Por defecto estos objetos inician en la posición **position = (0,0,0)** y en orientación **orientation = None**. Por otro lado, estas fuentes de campo (imanes) tienen el atributo de magnetización, el cual es de la forma **(**m_x, m_y, m_z**)**. Este atributo denota el vector de magnetización homogénea en unidades de mT. Los imanes del *magnetron sputtering* de caras opuestas son cilíndricos y para definir esta característica se denota de la siguiente forma: **Cylinder(magnetización, dimensión, posición, orientación)**. La dimensión tiene un formato de (d, h) y denota el diámetro y la altura en [mm]. Cabe recalcar que cada *magnetron* utiliza 4 imanes permanentes de 6.4 mm de altura y 19 mm de diámetro. Estas medidas se incorporan en el código teniendo en cuenta la distribución de los imanes y la separación de cada magnetrón. Todos los objetos creados en magpylib tienen atributos de posición y orientación. La posición es un **ndarray numpy** y se denota por (x, y, z) en unidades de [mm]. Cada objeto se crea de forma predeterminada en la posición **position = (0, 0, 0)**. Por otra parte, la orientación es un objeto de rotación **scipy** y denota la rotación del objeto en relación a su estado inicial.

Tabla 4.7: Geometría, posición y orientación de los imanes.

```
# Definimos las dimensiones
Separation = 25
diameter = 19
height = 25.6
Magnetization = 370*4
#Creamos los magnetos
MagnetRAMS1 = magpy.magnet.Cylinder(position=(+0.5*(Separation+height),0,0),
magnetization=(0,0,Magnetization), dimension=(diameter,height),)
MagnetRAMS2 = magpy.magnet.Cylinder(position=(-0.5*(Separation+height),0,0),
magnetization=(0,0,Magnetization), dimension=(diameter,height),)
MagnetRAMS1.orientation = R.from_rotvec((0,+90,0), degrees=True)
MagnetRAMS2.orientation = R.from_rotvec((0,+90,0), degrees=True)
```

3) Mostrar las gráficas de los imanes: Para mostrar las gráficas de las geometrías creadas anteriormente se utiliza **show** del paquete predeterminado Matplotlib y Plotly.

Tabla 4.8: Ploteo de los imanes creados

```
# Ploteo de magnetos
magnets = [MagnetRAMS1, MagnetRAMS2]
magpy.show(magnets, style_magnetization_show=False)
```

La Tabla 4.8 muestra la línea de código utilizada para mostrar las gráficas creadas anteriormente. La Figura 4.11 muestra dos cilindros que representan el conjunto de imanes (4 imanes por cada cilindro). Cabe recalcar que el origen de coordenadas es el mismo que se utilizó en la parte experimental como muestra la Figura 4.9.

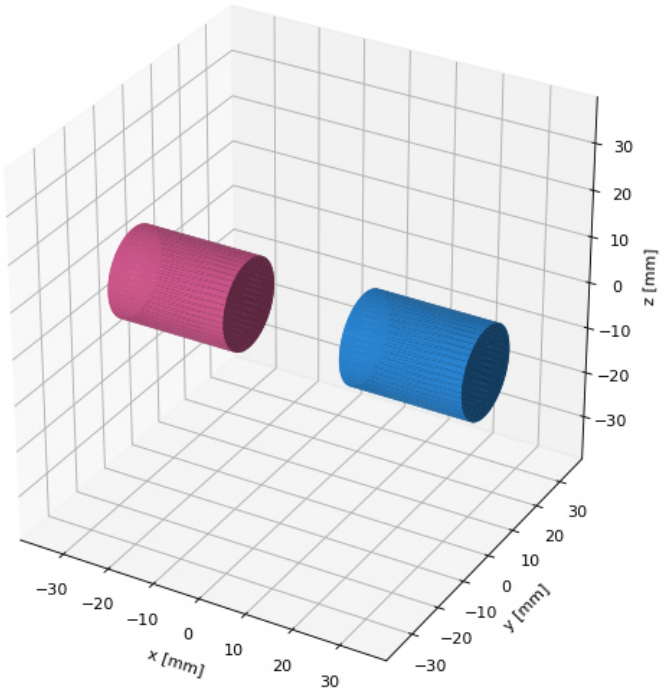


Figura 4.11: Geometría de los *magnetrons* diseñados con Magpylib .

4) Cálculo del campo magnético: Finalmente para el calculo del campo magnético se utilizó el siguiente comando:

- getB(source, observers),

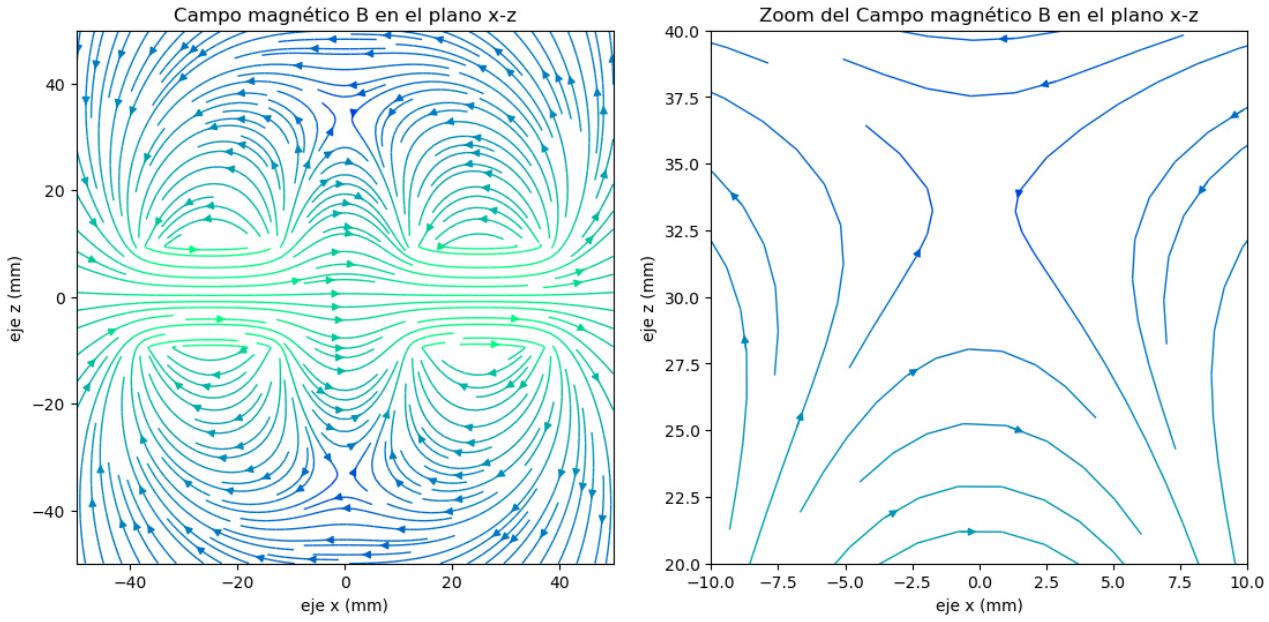
Esto calcula el campo magnético B en mT, generado por una fuente (***source***) y visto por un observador (***observers***).

El argumento ***source*** es cualquier objeto creado con la librería Magpylib que tenga la función de fuente. Por otro lado, el argumento ***observers*** puede ser cualquier forma de array de vectores de la forma $(n_1, n_2, n_3, ..., 3)$ o cualquier objeto que sirva de observador.

Tabla 4.9: Posición y orientación de los imanes simulados.

```
# ——————————————————————————————
# Calculate Magnetic Field in the x-z plane
# Making the spacial grid
ts = np.linspace(-50, 50, 500)
grid = np.array([[(x,0,z) for x in ts] for z in ts])
# Calculating B-field in the x-z plane
B = MagnetRAMS1.getB(grid) + MagnetRAMS2.getB(grid)
# Putting results in the graph
fig, ax1 = plt.subplots(1, 1, figsize=(6,6))
ax1.streamplot(grid[:,:,0], grid[:,:,2], B[:,:,0], B[:,:,2], density=2,
color=np.log(np.linalg.norm(B, axis=2)), linewidth=1, cmap='winter')
ax1.set_title('Campo magnético B en el plano x-z')
ax1.set_xlabel('eje x (mm)')
ax1.set_ylabel('eje z (mm)')
# Ploting the field
plt.show()
```

Como se puede apreciar en la Figura 4.12 la simulación del campo magnético muestra una zona donde las lineas de campo se reducen significativamente ($\mathbf{B} \approx 0$). Esta zona es de gran importancia ya que es lugar donde fue ubicado el sustrato. En la Figura 4.12-b podemos apreciar un acercamiento a la zona de trabajo que está ubicada entre los 27.5 mm y 37.5 mm del centro de los imanes.



(a) Campo magnético

(b) Zona de trabajo

Figura 4.12: Simulación del campo magnético del *magnetron sputtering* de caras opuestas

Este resultado corrobora los datos experimentales en los cuales encontramos que la parte inferior de la zona de trabajo está a una altura aproximada de 27 mm. Por otro lado la simulación nos permite observar la forma de esta zona que aproximadamente posee 10 mm de altura y 5 mm de ancho. Esto nos permitirá en trabajos futuros poder incorporar sustratos mucho mas grandes como implantes metálicos.

4.4. Caracterización del plasma

La caracterización del plasma en el *magnetron sputtering* de caras opuestas se realizó con dos espectrómetros: AvaSpec-ULS4096CL y AvaSpec-ULS4096CL-EVO de la marca AVANTES (Figura 2.31) en conjunto con una fibra óptica modelo FC-UVIR400-1-ME y un colimador modelo SMA905-SM1. El primer espectrómetro mencionado tiene un rango de 300 a 1000 nm mientras que el segundo espectrómetro posee un rango de 295 a 555 nm. Cabe recalcar que el segundo espectrómetro posee mayor resolución en la región UV, mientras que el primero se centra en el rango visible. Es por ello que se utilizan ambos espectrómetros para abarcar todo el espectro con una mayor resolución.

La toma de datos fue realizada teniendo en cuenta el arreglo experimental que se muestra en la Figura 4.13; donde: (1) es la laptop con el programa AvaSoft8, (2) es el espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL, (3) es la fibra óptica FC-UVIR400-1-ME y, finalmente, (4) es el colimador modelo SMA905-SM1 que se coloca frente a la ventana de cuarzo para observar el plasma. La espectroscopia de emisión óptica mostró la presencia de los gases de trabajo (Ar y O_2), así como también los elementos ionizados que componen el blanco de HAp. Para caracterizar cada uno de los picos del espectro se utilizó la base de datos del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [71] y las siguientes referencias [72, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

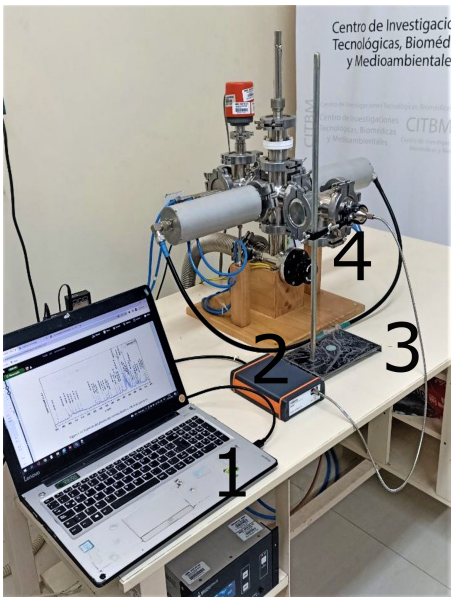


Figura 4.13: Arreglo experimental para las medidas de EOS

Para la toma de datos se separó el espectro en dos regiones: región A y región B. Esta ultima región se subdividió en BI, BII y BII.

Región A: La región A está comprendida desde los 555 hasta los 1000 nm. En esta región podemos apreciar picos de gran intensidad que pertenecen a los gases de trabajo (Ar y O_2). En esta región se puede apreciar la primera (Ar I) y segunda (Ar II) ionización del argón, así como, también la primera ionización del oxigeno (OI) en 615.90 nm y en 777.13 nm, cuyas energías están descritas en la tabla 2.3.

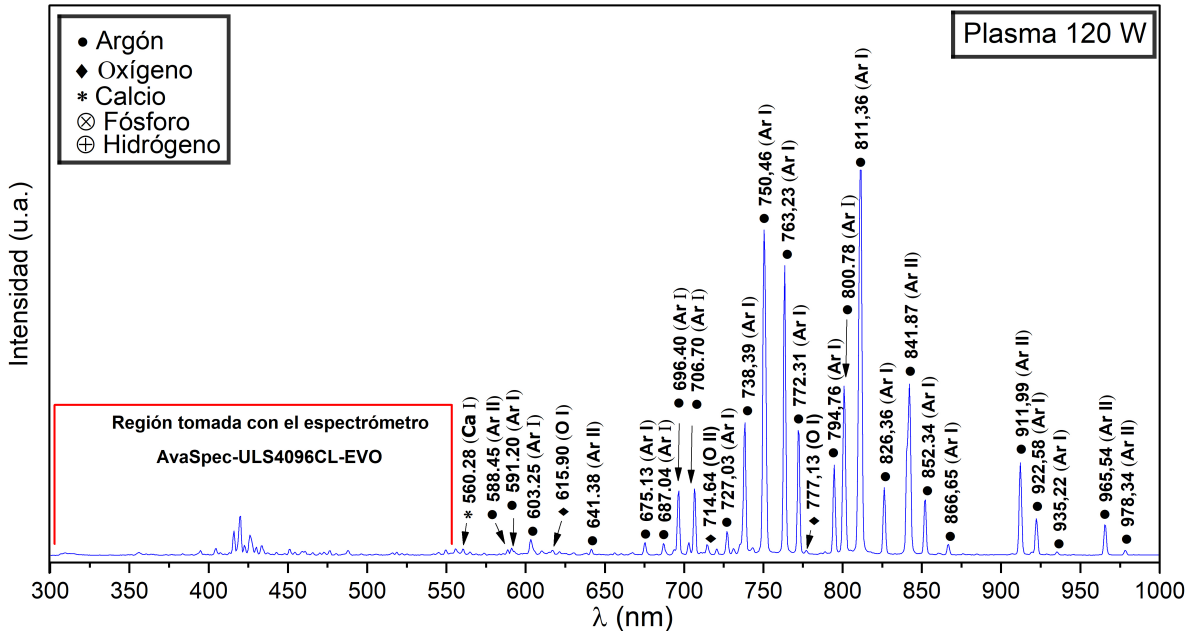


Figura 4.14: Espectro del plasma del *magnetron sputtering* de caras opuestas a 120 W de potencia medida con el espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL.

Región B: Esta región está comprendida desde los 295 nm hasta los 555 nm y se ha dividido en 3 sub-regiones (BI, BII Y BIII) para poder apreciar mejor los picos del espectro. Las medidas fueron tomadas por el espectrómetro AvaSpec-ULS4096CL-EVO siguiendo el mismo arreglo experimental antes mencionado.

Región BI: Esta región está comprendida entre 295 nm y 375 nm y a diferencia de la región A se pueden apreciar los picos de la primera ionización del Calcio (Ca I) en 367.52 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 oxigeno (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 el plasma es más caliente que los 40.90 eV [4]. Esta afirmación se basa en la referencia de E. Lopéz [22] cuyo sistema de *magnetron sputtering* de caras opuestas alcanza los 35.14 eV con condiciones semejantes a esta investigación.

[4] Ver tabla 2.3

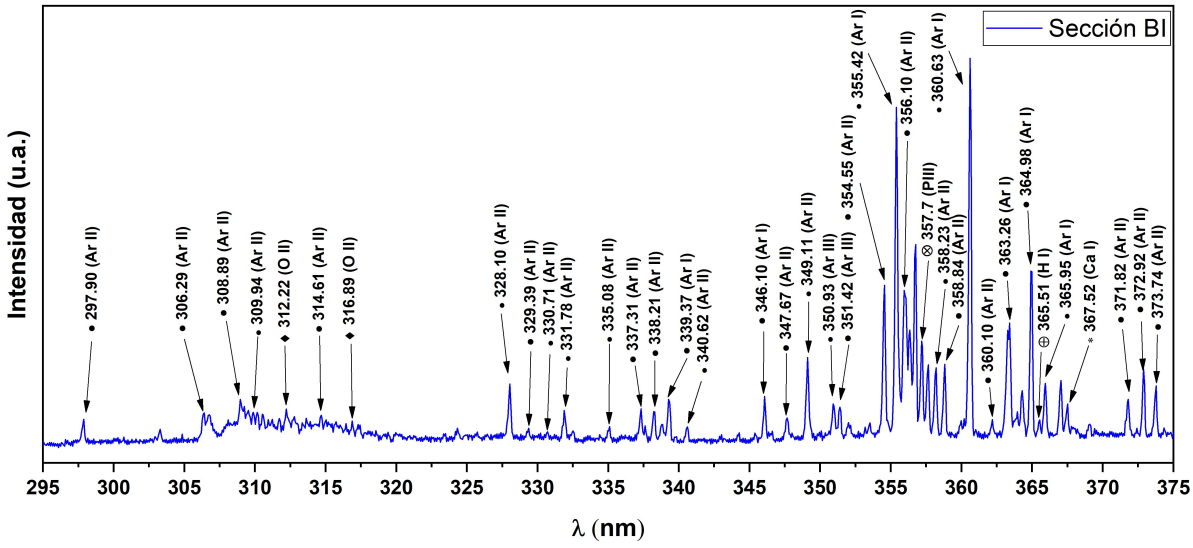


Figura 4.15: Región BI - Región comprendida entre los 295 a los 375 nm.

Región BII: Esta región está comprendida entre 375 y 450 nm. En esta región podemos observar la primera (421.72 nm) y segunda (407.17, 409.69, 428.88 y 438.46 nm) ionización del O. Por otro lado, también se observó la tercera ionización del P (393.31 nm) y la primera ionización del Ca (397.37, 421.72, 445.42nm). Finalmente se pudo observar la ionización del H en 434.04 nm.

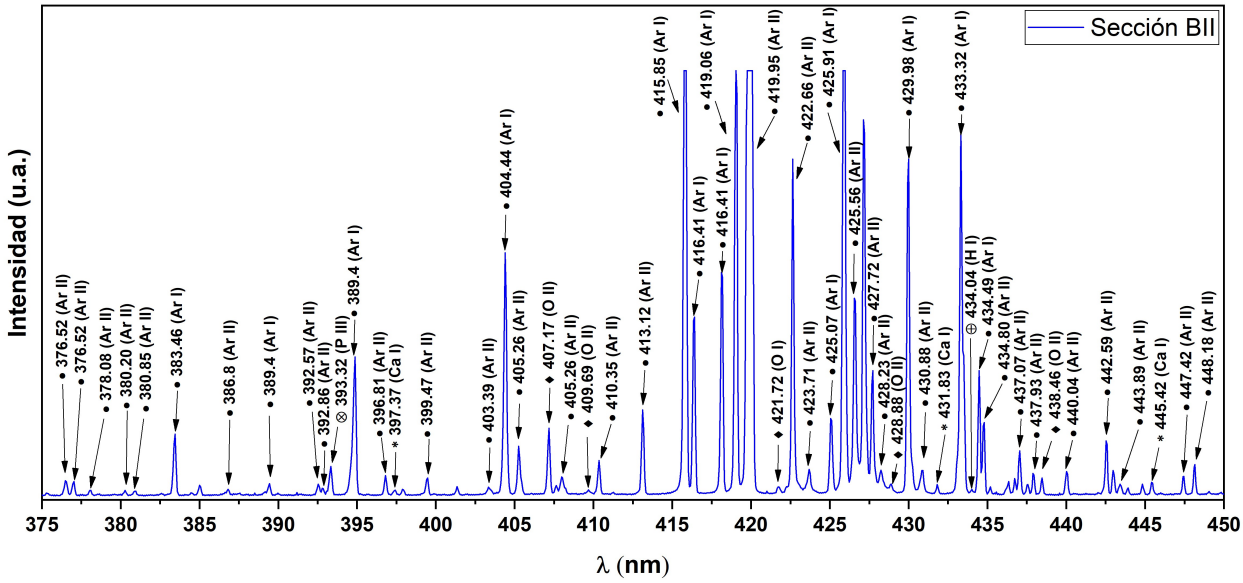


Figura 4.16: Región BII - Región comprendida entre los 375 a los 450 nm.

Región BIII: Esta región está comprendida entre 450 nm y 550 nm. A diferencia de las anteriores regiones en esta encontramos la segunda ionización del P que se encuentra en 453.07, 504.07 y 506.92 nm.

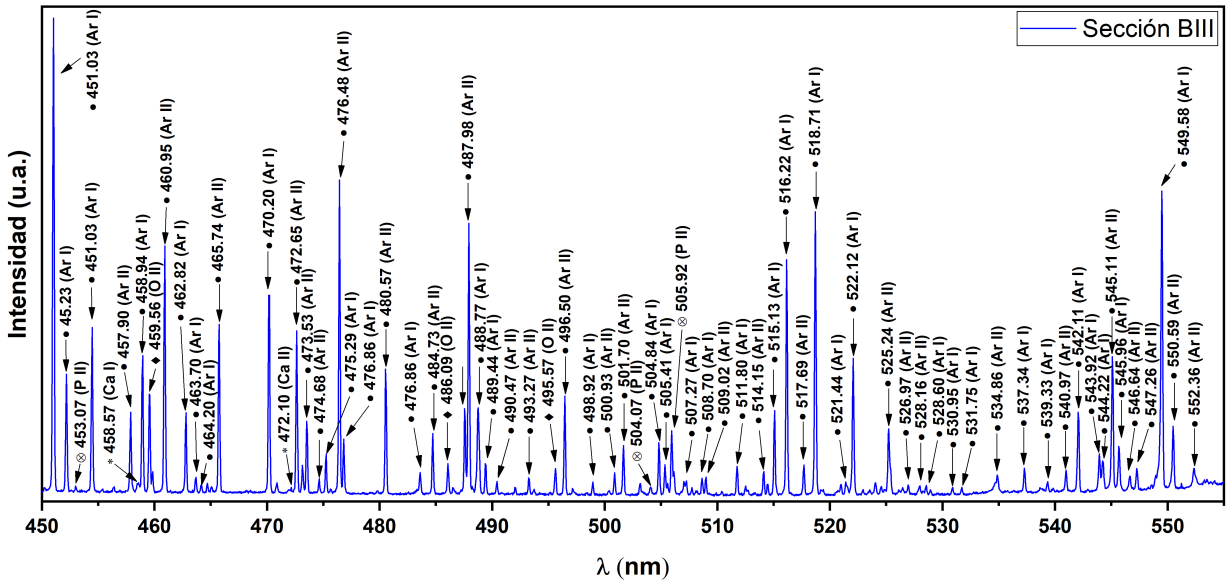


Figura 4.17: Región BIII - Región comprendida entre los 450 a los 550 nm.

Como se mencionó anteriormente, la energía del plasma es superior a los 40.90 eV. Esto implica que los enlaces en los grupos hidroxidos (OH) que conforman la HAp y el oxigeno molecular (O_2) del gas de trabajo se disocian para formar iones de sus componentes. Esto sucede ya que su entalpía de enlace es inferior a los 40.90 eV como se muestra en la tabla 4.10. La existencia de estas moléculas es de muy corto tiempo y es por ello que no es posible apreciarlas en el espectrómetro.

Tabla 4.10: Energía de disociación.

Compuesto	Energía de disociación o entalpía (eV)
OH	4.37
O_2	5.08

4.5. Crecimiento de las películas delgadas de Hidroxiapatita

Después de encontrar la zona de trabajo y caracterizar el plasma, se crecieron películas delgadas en el *magnetron sputtering* de caras opuestas, variando el tiempo de crecimiento y manteniendo constantes los parámetros mencionados en la Tabla 4.11. Se utilizó el procedimiento descrito en la sección 3.4. La codificación de las muestras (Tabla 4.12) se componen de dos partes (MX-120) donde la X representa el tiempo de crecimiento y el número 120 es la potencia aplicada al sistema.

Los flujos de argón y oxigeno se fijaron teniendo en cuenta las referencias siguientes: [9, 8, 15, 22]. Estas referencias nos indican que la mejor relación entre estos dos gases es de 5 a 1 para una presión interna de, aproximadamente, 6 mTorr. La separación de los *magnetrons* se fijó en 25 mm y la zona de trabajo a 32 mm del centro de los blancos. Esta altura representa la parte

central de la zona de trabajo según la simulación y los datos experimentales[5]. Por otro lado, la presión base se mantuvo en el orden de los 10^{-5} Torr. Para llegar a esta presión base se requiere de aproximadamente 6 horas con el sistema de vacío que se mencionó en la sección 3.1.1. Esto es necesario ya que a mayor vacío generado dentro de la cámara de *magnetron sputtering* de caras opuestas mayor será el camino libre medio de las partículas que generan la pulverización en los blancos de HAp. El alto vacío de la cámara también es necesario para eliminar partículas y gases contaminantes que pueden quedar de los anteriores procesos.

Tabla 4.11: Parámetros de *sputtering*.

Parámetros	valor	unidad
Potencia	120	W
Flujo de Ar	2.0	SCCM [6]
Flujo de O_2	0.4	SCCM
Presión base	$\approx 10^{-5}$	Torr
Presión de trabajo	$\approx 10^{-3}$	Torr
Zona de trabajo	32	mm
Separación de los magnetrones	25	mm

En contraste con la presión base, la presión de trabajo se emplea al inyectar gases en la cámara de vacío con el fin de generar plasma. En este proceso, la presión de trabajo se mantuvo constante en el orden de 10^{-3} Torr. Es importante destacar que las variaciones en la presión de trabajo se hacen evidentes al inicio de la pulverización, ya que gran parte de las partículas del blanco inundan la cámara de vacío. Por esta razón, es necesario ajustar la válvula de la cámara para mantener una presión de trabajo constante en todo momento.

A continuación se muestra la Tabla 4.12 los códigos asignado a las películas delgadas. Cabe recalcar que el código M0 pertenece al sustrato de silicio (100) donde se crecieron las muestras (Figura 3.24-(a).).

Tabla 4.12: Códigos asignados a las películas delgadas crecidas en el *magnetron sputtering* de ángulo recto.

MUESTRAS			
N°	Nombre	Tiempo (h)	Potencia (W)
1	M0	————	————
2	M1-120	1	120
3	M3-120	3	120
4	M4-120	4	120
5	M5-120	5	120
6	M6-120	6	120

[5]Revisar el punto 4.2 - Configuración magnética de los magnetrones

En la Figura 4.18 se puede apreciar de izquierda a derecha las películas delgadas sobre sustrato de silicio (100) crecidas a 1, 3, 4, 5 y 6 horas a 120 W de potencia.

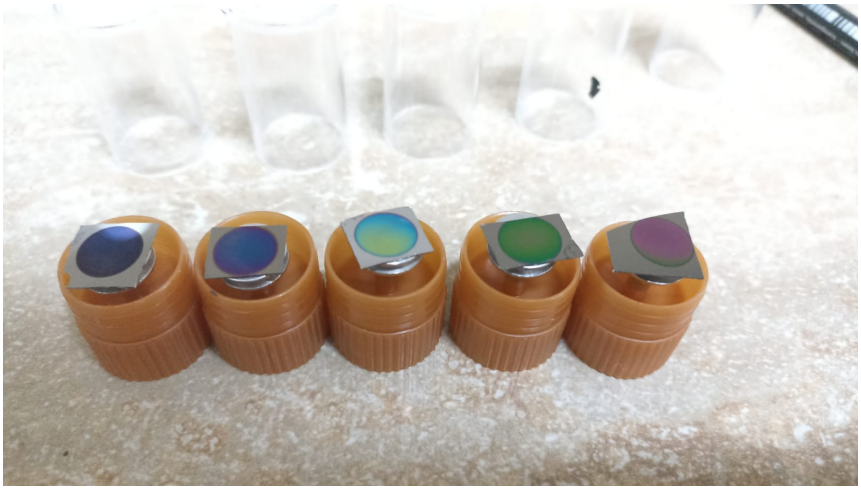


Figura 4.18: Películas delgadas crecidas sobre sustratos de silicio donde podemos apreciar las distintas coloraciones dependiendo del tiempo de crecimiento

4.6. Análisis de las películas delgadas de HAp

4.6.1. Microscopía óptica y SEM

El análisis por microscopia óptica permite observar la coloración, homogeneidad y defectos en la superficie de las películas. Esta técnica es complementaria al análisis SEM y se realizó principalmente para categorizar mediante la coloración a las películas delgadas ya que está relacionada con los espesores obtenidos. Para realizar las micrografías se utilizó un microscopio óptico acoplado a una cámara modelo MU1400 de la marca AmScope.

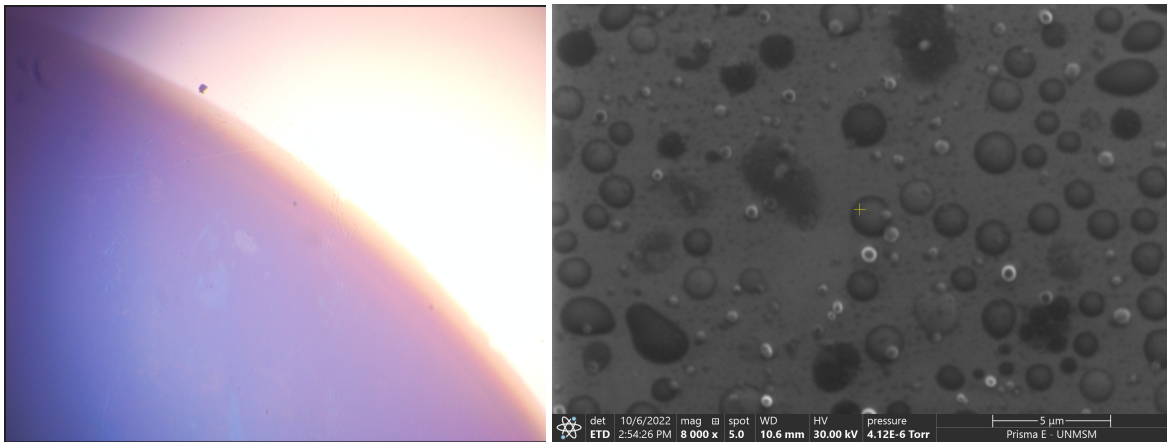
Por otro lado, con las imágenes SEM podemos obtener información superficial como imperfecciones a nivel micro y nanométrico. El equipo utilizado fue el microscopio electrónico de barrido Prisma E de la marca Thermo Fisher. Las imágenes SEM fueron tomadas con un aumento de 8000X a 30 kV en alto vacío ($\approx 10^{-5}$), un *spot size* de 5 y una distancia de trabajo de aproximadamente 10 mm. Cabe recalcar, que las imágenes tanto para microscopia óptica como para SEM fueron tomadas después del tratamiento térmico. A continuación se describen cada una de las muestras:

M1-120

La película M1-120 presenta una coloración azul oscuro con leves tonos amarillentos en los bordes. La Figura (4.19-b) muestra imperfecciones en toda su superficie destacando dos formas: una de ellas muestra islas bien definidas que han crecido sobre las capas inferiores indicando la forma de crecimiento de Stranski -Krastonov [7]. Por otro lado, también se aprecia levantamientos en formas de burbujas o ampollas en toda la superficie del material. Esto es debido al bajo espesor crecido sobre el sustrato y el tratamiento térmico. Otra de las razones de estas imperfecciones son las

[7] Ver punto 2.4

microtensiones en toda la superficie. Estos levantamientos de la película delgada se van solucionando conforme se incrementa el tiempo de crecimiento como se puede apreciar en las imágenes M3-120, M4-120, M5-120 y M6-120.

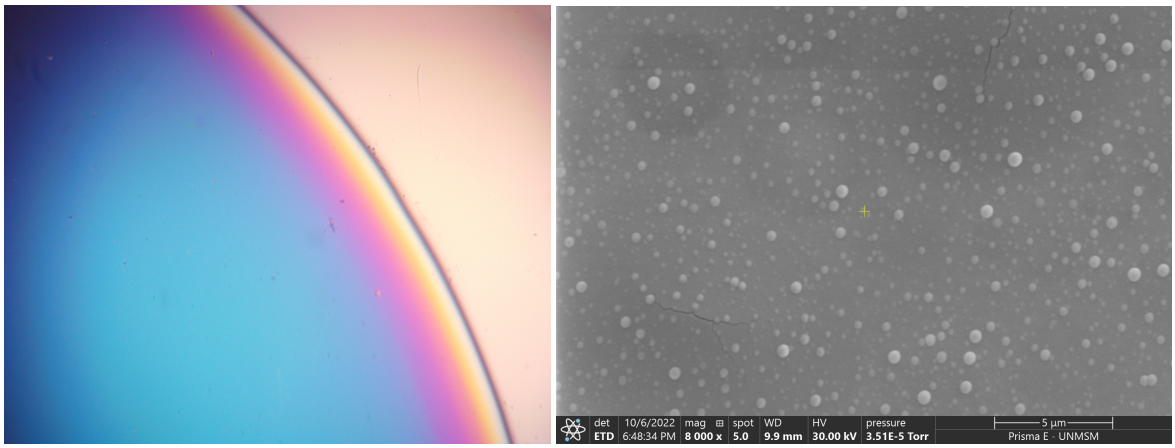


(a) M1-120-4X (b) M1-120-8000X

Figura 4.19: Película delgada M1-120.

M3-120

La película M3-120 presentaba un tono turquesa con un borde rojizo y amarillento, tal como se observa en la Figura 4.20-a. El análisis mediante SEM reveló la presencia de islas de diversos tamaños distribuidas por toda la superficie de la película delgada. Además, se notó una escasa presencia de ampollas y una gran cantidad de islas dispersas sobre la superficie.



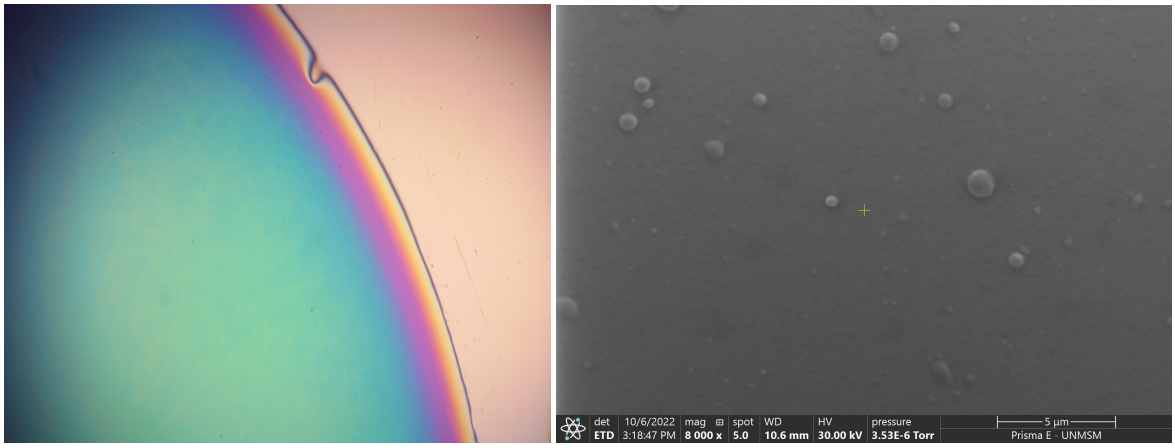
(a) M3-120-4X (b) M3-120-8000X

Figura 4.20: Película delgada M3-120.

M4-120

La película M4-120 presenta un color verdoso azulado con bordes rojizos y amarillo como se muestra en la Figura 4.21-a. La imagen SEM muestra una disminución en las islas de la película. Cabe

recalcar que la presencia y el tamaño de estas islas van disminuyendo conforme incrementa el tiempo de crecimiento. Por otro lado, no se evidencia la presencia de ampollas o imperfecciones.

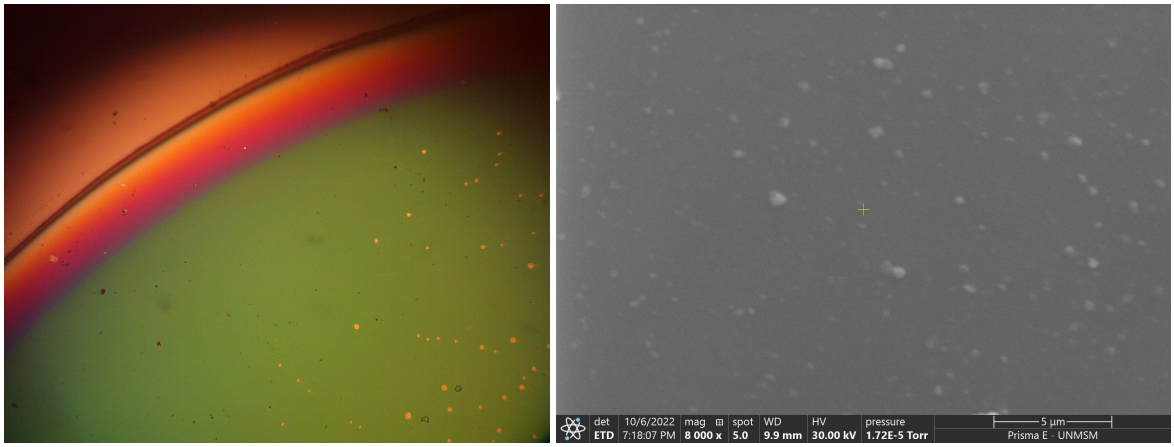


(a) M4-120-4X (b) M4-120-8000X

Figura 4.21: Película delgada M4-120.

M5-120

La película M5-120 presenta un color verdoso con bordes rojizos como se muestra en la Figura 4.22-a. Por otro lado, esta muestra presentó desprendimiento de la película luego del tratamiento térmico. La imagen SEM muestra una considerable disminución en las islas.

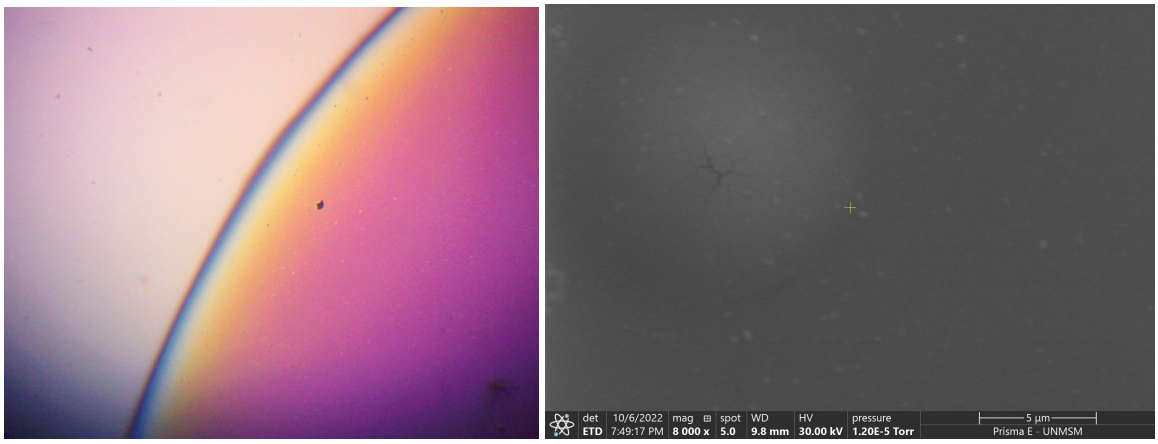


(a) M5-120-4X (b) M5-120-8000X

Figura 4.22: Película delgada M5-120.

M6-120

Finalmente la muestra M6-120 muestra un color rojizo sobre su superficie como se puede ver en la imagen 4.23-a. La imagen SEM muestra claramente una disminución en las islas y ligeras grietas que se deben a las tensiones térmicas en la interfase de la película con el sustrato.



(a) M6-120-4X (b) M6-120-8000X

Figura 4.23: Película delgada M6-120.

La coloración de las películas delgadas nos permite identificar a *groso modo* el tiempo de crecimiento que se relaciona directamente con los espesores de las películas delgadas. Cabe recalcar que los colores mencionados son para una vista frontal ya que la coloración cambia ligeramente su tono dependiendo de la inclinación de la película delgada con respecto al observador.

Tabla 4.13: Tabla de espesores y coloración de las películas delgadas

Código	M1-120	M3-120	M4-120	M5-120	M6-120
Color	Azul oscuro	turquesa	verde azulado	verde	rojo

Este fenómeno de coloración se puede explicar mediante la interferencia de la luz incidente en la película delgada. Las diferentes coloraciones entre los bordes y el centro de las películas delgadas demuestran que el crecimiento no es homogéneo en toda la superficie. Esto se podría solucionar utilizando un portasustrato el cual rote a una determinada velocidad mientras se genera el crecimiento de la película delgada.

4.6.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Para las medidas de EDS se utilizó un detector EDS ("*Silicon Drift Detector*"(SDD)) que está incorporado al microscopio electrónico de barrido modelo Prisma E de la marca Thermo Fisher. El análisis EDS permite obtener información de la composición atómica de las películas delgadas y así poder relacionar los valores de Ca/P con el valor estequiométrico de la HAp que es 1.67.

Las medidas EDS fueron realizadas antes del tratamiento térmico de las películas delgadas para evitar cualquier imperfección o desprendimiento del material crecido. Como se apreció en las imágenes SEM el tratamiento térmico ocasiona en algunas películas desprendimiento de material dejando expuesto al sustrato de silicio e incrementando el error en la medida EDS.

Se tomaron 5 medidas por cada película delgada en un aumento de 2000X a 30 kV en alto vacío. En la Figura 4.24 podemos ver la evolución de la relación Ca/P cuando se varia el tiempo de

crecimiento. El resultado que más se aproxima a la relación estequiométrica de la HAp es la muestra M4-120 con una relación de Ca/P de 1.57 ± 0.071. Este resultado es muy importante ya que demuestra que se puede controlar la estequiometría con el tiempo de crecimiento de la película delgada. Cabe recalcar que las variaciones de la relación Ca/P en toda la superficie se debe a la baja homogeneidad de la película como se demostró con las imágenes SEM y la microscopia óptica. Los resultados demuestran que el crecimiento y la evolución de la estequiometría en la película delgada de HAp es lineal hasta las 4 horas. Por otro lado, se puede apreciar un incremento para las muestras de 5 y 6 horas en la relación de Ca/P.

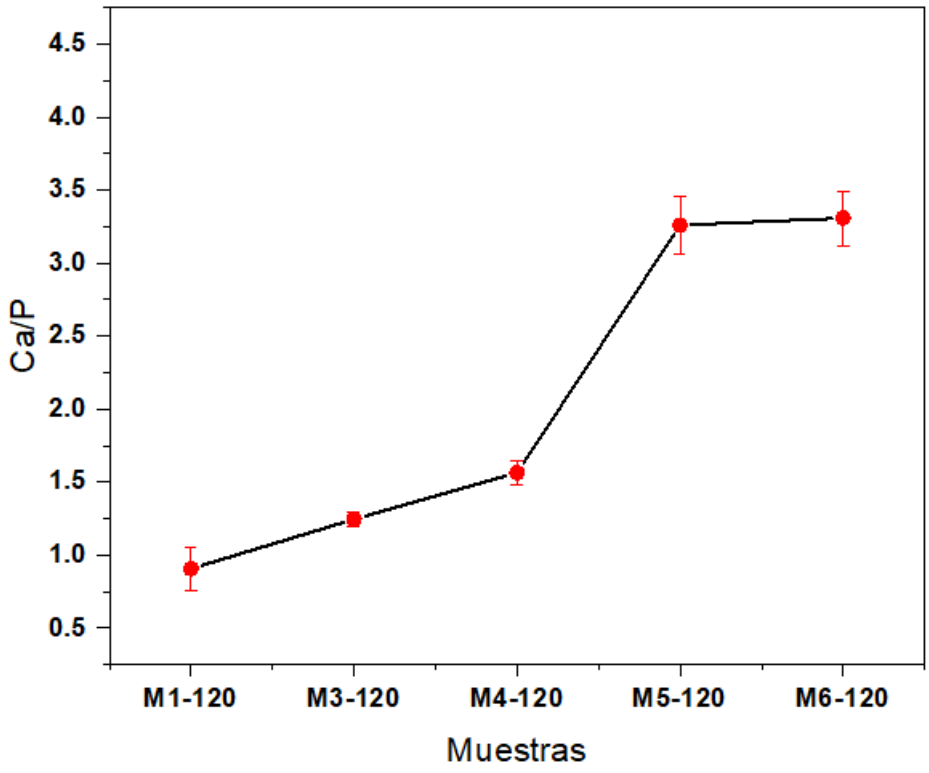


Figura 4.24: Cuadro comparativo de la relación Ca/P de las películas delgadas

El análisis EDS ha demostrado la presencia de carbono en las películas delgadas que puede deberse a contaminaciones ambientales. Por otra parte, la presencia de carbono también puede deberse a contaminaciones en la superficie del blanco, ya que al momento de realizar el sinterizado se suele utilizar lubricante para un mejor prensado. Estos residuos del sinterizado pueden estar presentes en la superficie del blanco de HAp dando lugar a contaminaciones en la cámara y en las películas delgadas al momento de iniciar la pulverización. El carbono se encuentra en cada película delgada con valores entre 4 a 5 %. Este resultado corrobora los picos de CO_3^{2-} que se encuentran en el análisis por FTIR que se presentará en la sección siguiente. Por otro lado, el EDS muestra una señal muy intensa perteneciente al silicio (sustrato) y al oxigeno. Cabe recalcar que no es posible diferenciar por esta técnica el oxigeno de la HAp y el oxigeno que se encuentra en la superficie de la película.

4.6.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR)

Para complementar los análisis previos se realizó la caracterización de las películas delgadas de HAp/Si(100) con tratamiento térmico a 400° C por 6 horas mediante la técnica de FTIR-ATR. El equipo utilizado fue un Bruker VERTX 70v FTIR *SPECTROMETER*, cuyo rango de medida va desde los 4000 cm^{-1} hasta los 60 cm^{-1}.

Las medias fueron tomadas desde los 500 a 4000 cm^{-1} y se separaron en 2 sectores, como se muestra en la Figura 4.25. La sección (A) está comprendida entre 500 cm^{-1} hasta los 2000 cm^{-1}, la sección (B) se encuentra entre los 2000 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1}.

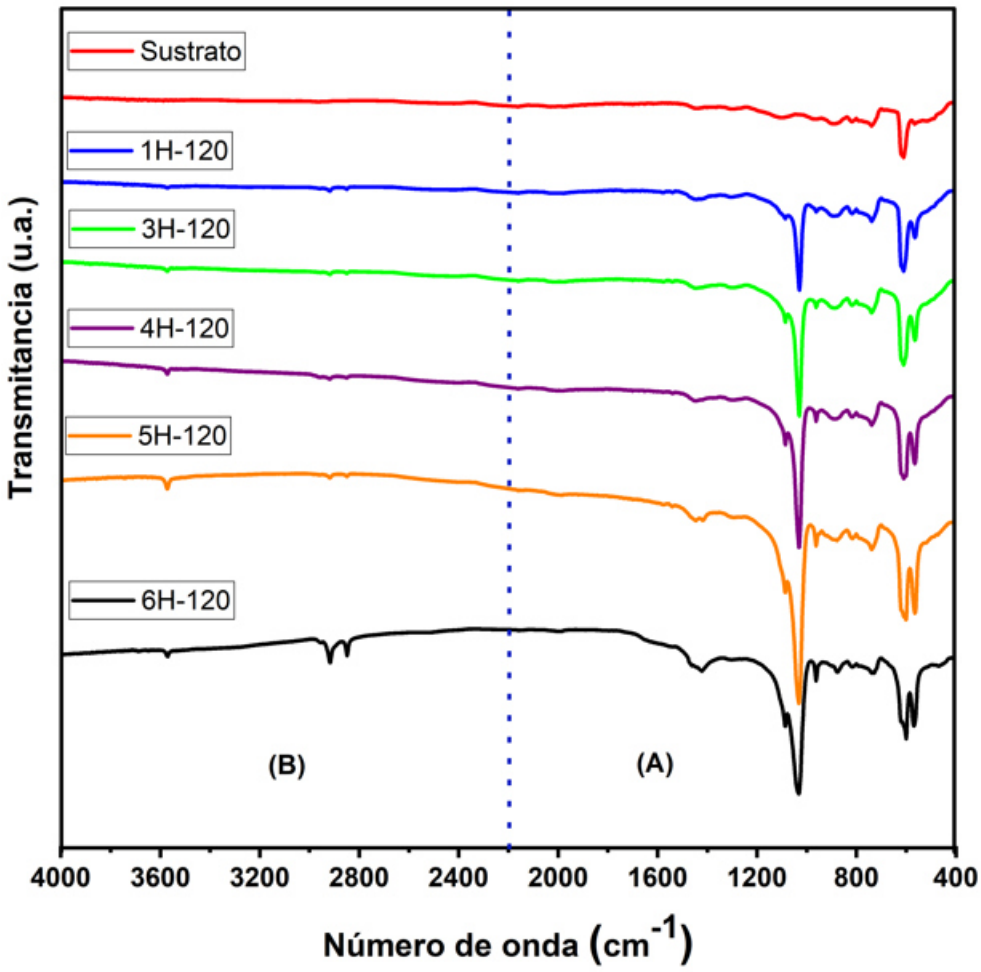


Figura 4.25: FTIR de las películas delgadas de HAp a diferentes tiempo de crecimiento.

Sección (A):

Esta región es la más importante (Figura 4.26), ya que en esta encontramos las bandas características del grupo fosfato (Figura 2.23). Una de las principales bandas de la hidroxiapatita se encontró aproximadamente en 1036 y 1090 cm^{-1} que le pertenece al estiramiento antisimétrico de los fosfatos de calcio ($\nu_3 PO_4^{3-}$). Por otro lado, el estiramiento simétrico ($\nu_1 PO_4^{3-}$) se encontró aproximadamente en 964 cm^{-1} [79, 80]. Se observó una banda en 874 cm^{-1} que pertenece al grupo

HPO_4^{3-}. Esta banda puede deberse a los grupos carbonato o a los grupos fosfato hidrogeneados presentes en las películas delgadas. Finalmente encontramos en 598 y 572 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 cm^{-1} (ν_3) [81, 8]. Estas bandas pueden deberse a conminaciones ambientales o del blanco como se discutió en el estudio EDS. Como se pudo apreciar en el análisis por EDS de las películas delgadas cada muestra presentó contaminación superficial por carbono, aproximadamente 4 % con respecto a todos los elementos presentes.

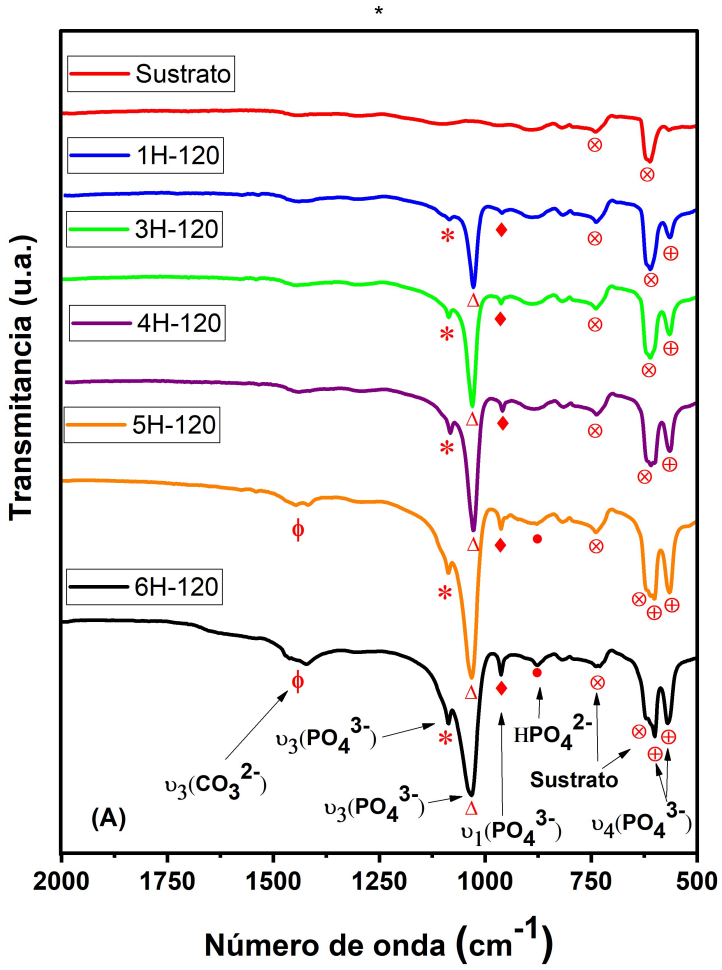


Figura 4.26: FTIR - Zona A: Se muestra las bandas característicos de los iones fosfato de la HAp

Sección (B)

Una de las bandas características de la HAp 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 cm^{-1} según Slosarczyk (2005) [81], mientras que otros autores [82, 83] la ubican entre 3400 y 3600 cm^{-1}. En la Figura 4.27 podemos apreciar la banda OH^- para las películas delgadas, esta banda se encuentra aproximadamente en 3593 cm^{-1} y se vuelve más apreciable al incrementar el tiempo de crecimiento.

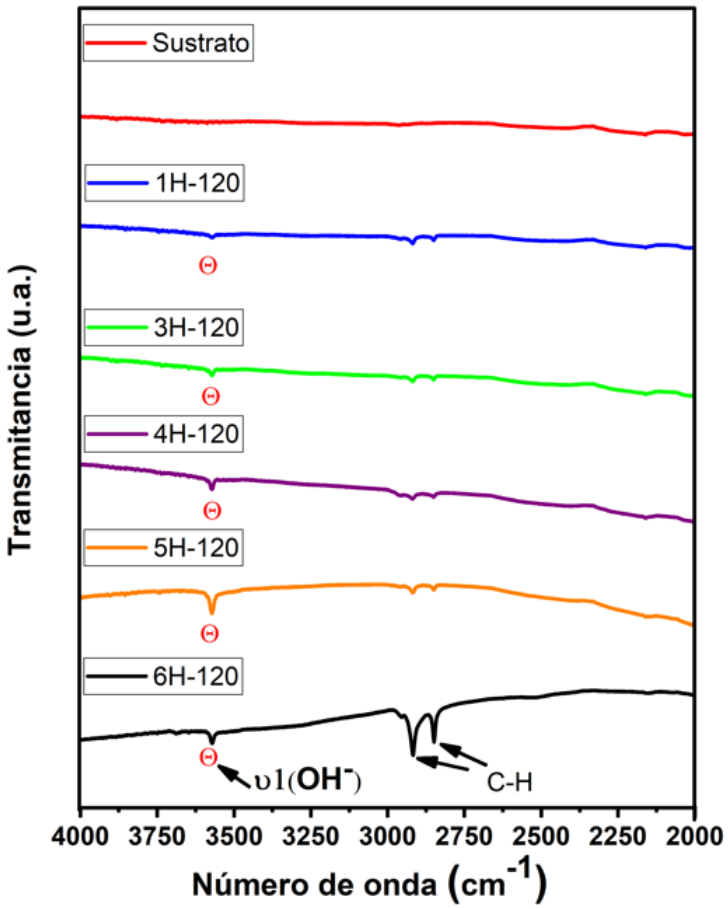


Figura 4.27: FTIR - Zona B: Se muestra la banda característica de OH^- de la HAp

Las bandas identificadas en 2917 y 2851 cm^{-1} se atribuyen a la existencia de grupos C-H, que son características de las moléculas de etanol [84, 85]. Estos grupos podrían haber permanecido en la superficie del sustrato, ya que éstos suelen conservarse sumergidos en etanol, o bien, podrían haber surgido como resultado de reacciones intermedias durante el proceso de *sputtering*.

4.6.4. Análisis por difracción de rayos X - DRX

Las películas delgadas fueron crecidas en sustratos de silicio (100) en el sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas a partir de blancos de HAp cristalina, tratadas a 700°C. Estas películas fueron crecidas con una potencia de 120 W a diferentes tiempos de crecimiento. Para realizar las medidas de las películas delgadas por DRX se utilizó los parámetros de la Tabla 4.14 utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV. Para mejorar la cristalinidad de las películas delgadas se realizó tratamiento térmico a 400°C por 6 horas con una rampa de 5°C por minuto en un horno tubular modelo VCTF4 de la marca Vecstar [86]. Los picos se identificaron con la ayuda de la ficha JCPDS-ICDD N9-0432. Estas medidas fueron tomadas en el Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN. Belo Horizonte. MG. Brasil.

Tabla 4.14: Parámetros DRX - Películas delgadas

Muestra	Ángulos	Incremento	Velocidad de escaneo
Películas	5°-70°	0.002	1° /min

La Figura 4.28 muestra los difractogramas de las películas delgadas crecidas a tiempos diferentes con una potencia de 120 W en el *magnetron sputtering* de caras opuestas.

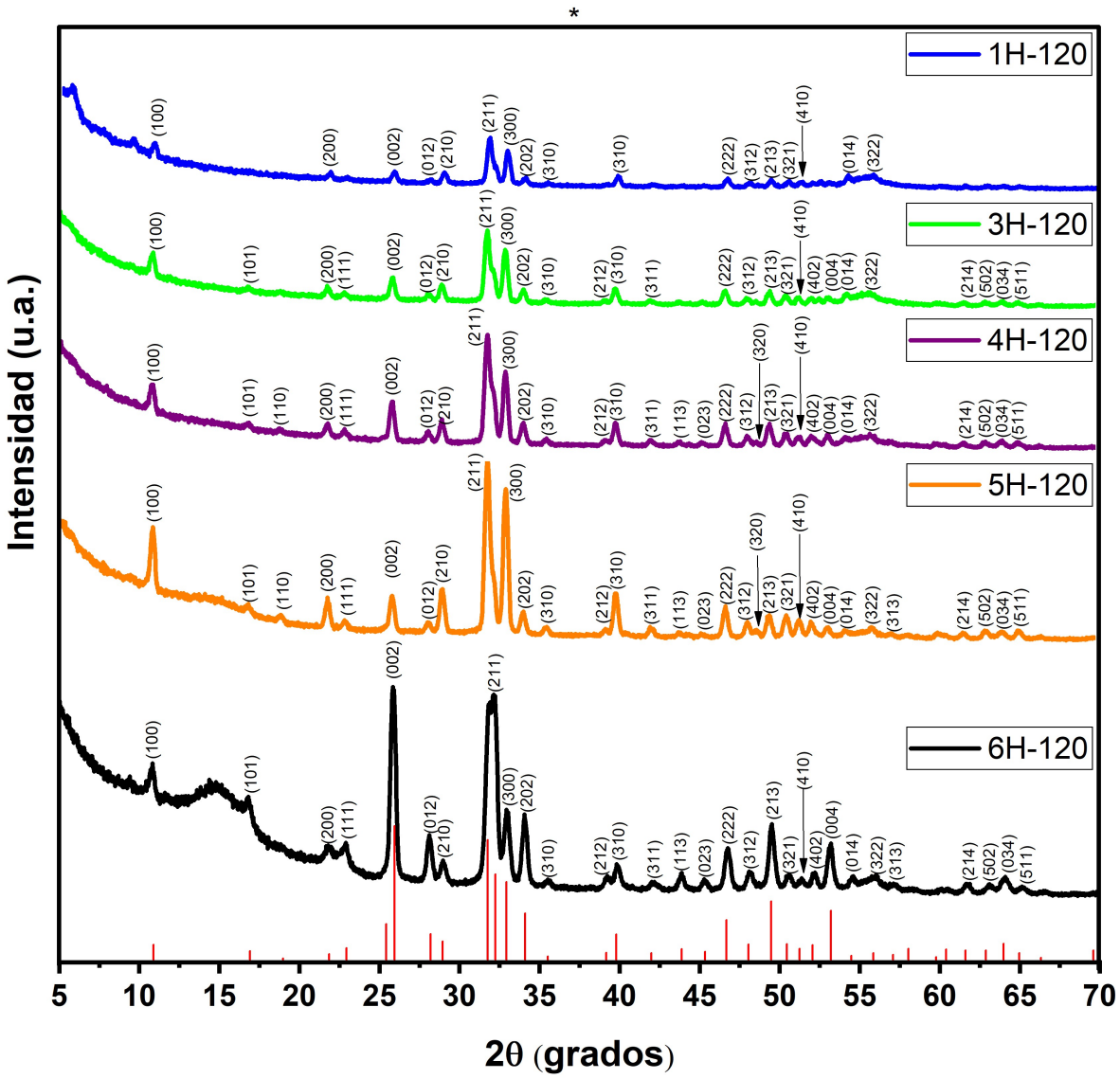


Figura 4.28: Difractogramas de las muestras crecidas a 120 W en el *magnetron sputterig* de caras opuestas

Los resultados del análisis de las fases de las películas delgadas se muestran en la Tabla 4.15. Las muestras M3-120, M4-120 y M5-120 presentan una única fase de HAp. Este resultado se corrobora con el análisis EDS donde estas muestras presentan una relación de Ca/P aproximada a la relación estequiométrica. La muestra M1-120 presenta varias fases, entre ellas, fosfato de calcio que indica una temprana formación de la HAp. Por otro lado, se puede observar la contribución del sustrato en forma de óxido de silicio. Esto podría indicar que la capa de oxido natural del sustrato de silicio se ha difundido a la estructura de la película delgada a causa del tratamiento térmico. La película delgada M6-120 muestra la fase de HAp y la del SiO. Finalmente, podemos notar que la muestra M6-120 se orienta en el plano (002) el cual es el plano paralelo a dirección principal de simetría (eje C de la HAp).

Tabla 4.15: Fases encontradas en las películas delgadas.

Muestras	Fases	Formula	Ficha
M1-120	Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	JCPDS-ICDD N00-009-0432
	Oxido de silicio	SiO	JCPDS-ICDD 01-089-7449
	Fosfato de calcio hidratado	$Ca_3(PO_4)_2H_2O$	JCPDS-ICDD N00-018-0303
M3-120	Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	JCPDS-ICDD N00-009-0432
M4-120	Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	JCPDS-ICDD N00-009-0432
M5-120	Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	JCPDS-ICDD N00-009-0432
M6-120	Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	JCPDS-ICDD N00-009-0432
	Oxido de Silicio	SiO	JCPDS-ICDD N01-089-7499

El tamaño del cristalito se puede medir por distintos métodos: método de Scherrer, Análisis Williamson-Hall, método Double-Voigt, método Warren-Averbach, Refinamiento Rietveld, etc. [87]. En este trabajo se optó por el refinamiento Rietveld (Variante LeBail) para determinar las microntenciones y el tamaño de cristalito de las películas delgadas. En la Figura 4.29 se muestra los valores obtenidos en el refinamiento donde se aprecia la relación del tamaño del cristalito con el tiempo de crecimiento de la película delgada.

Como se puede observar en la gráfica 4.29 el valor de la microtensión para una hora de crecimiento (M1-120) es máxima, para luego ir decreciendo hasta llegar a estabilizarse (M4-120, M5-120 y M6-120). Este resultado corrobora lo obtenido por SEM donde [8] se puede apreciar que la muestra M1-120 presenta mayores imperfecciones que pueden deberse a estas microtensiones. Según Monsalve M. et al. [88] estas tensiones pueden deberse a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la película delgada y el sustrato. Por otro lado, también influye las imperfecciones cristalinas o transformaciones de fase que se producen en el recubrimiento durante el enfriamiento de la película. Estas microtensiones pueden ser de dos tipos: por tracción que generan fracturas y desprendimientos del material (película crecida) y por comprensión que generan abultamientos o ampollas en la superficie del recubrimiento. Estas imperfecciones se logran ver en las películas crecidas y conforme se incrementa el tiempo de crecimiento van desapareciendo mientras que las microtensiones disminuyen.

[8] Revisar el punto 4.6.1

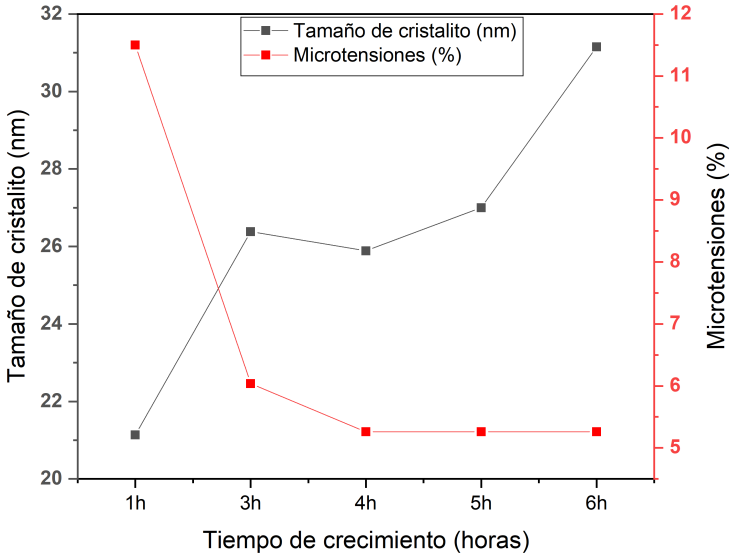


Figura 4.29: Tamaño de cristalito y microtensiones obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

4.6.5. Microscopía de fuerza atómica - AFM

Para determinar los espesores de las películas delgadas crecidas sobre sustrato de silicio (100) se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Se preparó los sustratos de silicio marcándolos sobre su superficie con un rotulador indeleble como se muestra en la Figura 4.30-a. Esto con la finalidad de desprender el material recubierto sobe los puntos mediante una limpieza por ultrasonido utilizando alcohol isopropílico como agente disolvente de la tinta indeleble. Luego de la limpieza se obtienen películas delgadas con orificios (Figura 4.30-b) las cuales sirven para realizar las medidas de AFM en la interfase del sustrato/película (desnivel). Este valor nos da la información del espesor de las películas delgadas.



(a) Portamuestra con sustrato marcado .

(b) Película delgada luego del lavado.

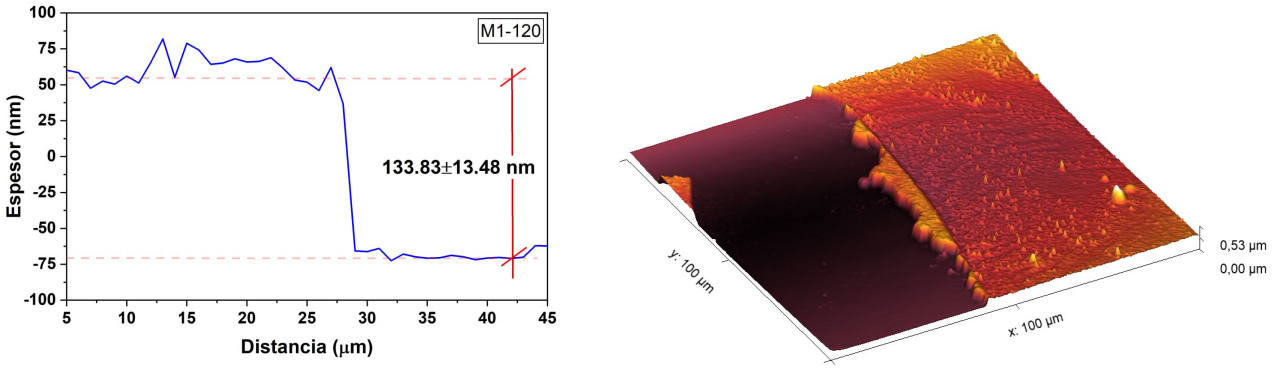
Figura 4.30: Preparación de la película delgada con orificios para medidas de AFM.

Las medidas se realizaron en un área de 100 μm x 100 μm utilizando el equipo de la marca NanoSurf modelo FlexAFM. Cada medida se realizó en **modo contacto** [9] con una fuerza constante de 20 nN en lineas de 256 puntos con tiempos de 0.78 segundos por linea.

Se realizó las medidas de AFM en la interfase sustrato/película con la finalidad de obtener los valores de la variación de altura. Como se mencionó anteriormente estos datos proporcionan información de los espesores los cuales se utilizaron para el calculo de la tasa de crecimiento. Para el análisis de los datos de AFM se utilizó el programa Gwyddion versión 2.62 [10] el cual es un software de libre acceso que permite realizar medidas de textura y rugosidad. A continuación se presentan los resultados obtenidos por AFM de las películas delgadas crecidas con diferentes tiempos en el sistema *magnetron sputtering* de caras opuestas.

M1-120

La película delgada con 1 hora de crecimiento a 120 W presentó un espesor promedio de 133.83 ± 13.48 nm como se muestra en la Figura 4.31-a. Por otro lado, la rugosidad promedio (R_a) y la rugosidad cuadrática media (R_q) fue de 10.40 y 14.26 nm respectivamente. En la Figura 4.31-b se puede apreciar la imagen obtenida por AFM donde la interfase sustrato/película presenta deformidades causadas por el lavado con etanol.



(a) Medida de espesor M1-120

(b) Morfología de la película delgada M1-120

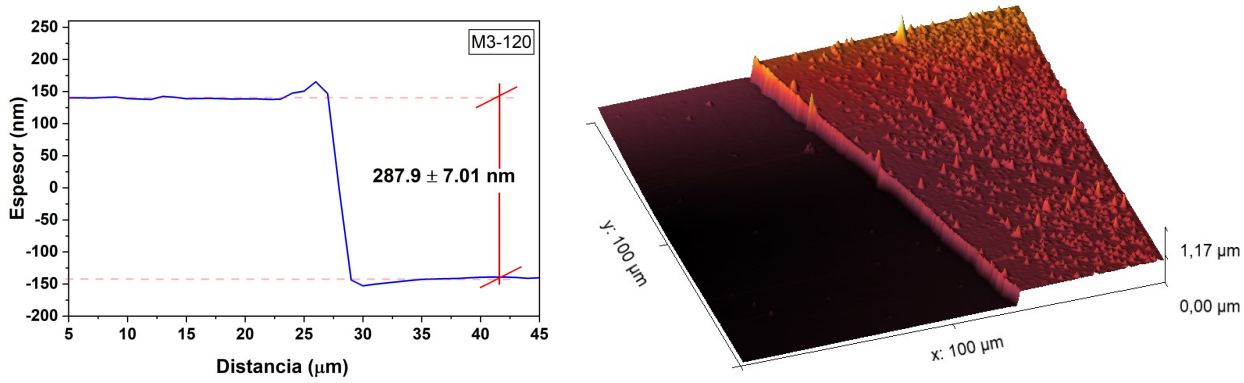
Figura 4.31: Película delgada M1-120

M3-120

La película delgada con 3 horas de crecimiento a 120 W de potencia presenta un espesor de 287.9 ± 7.01 nm como se aprecia en la Figura 4.32-a. Mientras que, su rugosidad promedio y su rugosidad cuadrática media fue de 18.13 y 22.71 nm, respectivamente. Por otro lado, podemos apreciar en la Figura 4.31-b la imagen obtenida por AFM donde se muestra la interfase entre el sustrato y la película crecida sin deformidades ocasionadas por el lavado.

[9] Revisar el punto 2.7.5

[10] http://gwyddion.net/



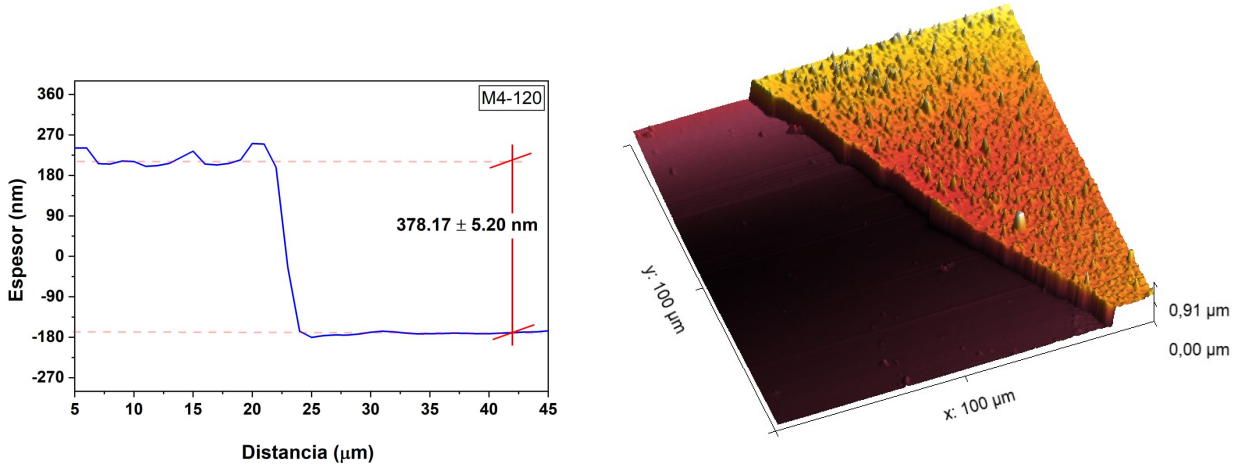
(a) Medida de espesor M3-120

(b) Morfología de la película delgada M3-120

Figura 4.32: Película delgada M3-120.

M4-120

La película M4-120 presenta un espesor de 378.17 ± 5.20 nm como se aprecia en la Figura 4.31-a. Mientras que la rugosidad promedio y la rugosidad cuadrática media fueron 29.97 y 40.84 respectivamente. Esta muestra no presentó imperfecciones en la interfase sustrato/película como se puede apreciar en la Figura 4.20-b.



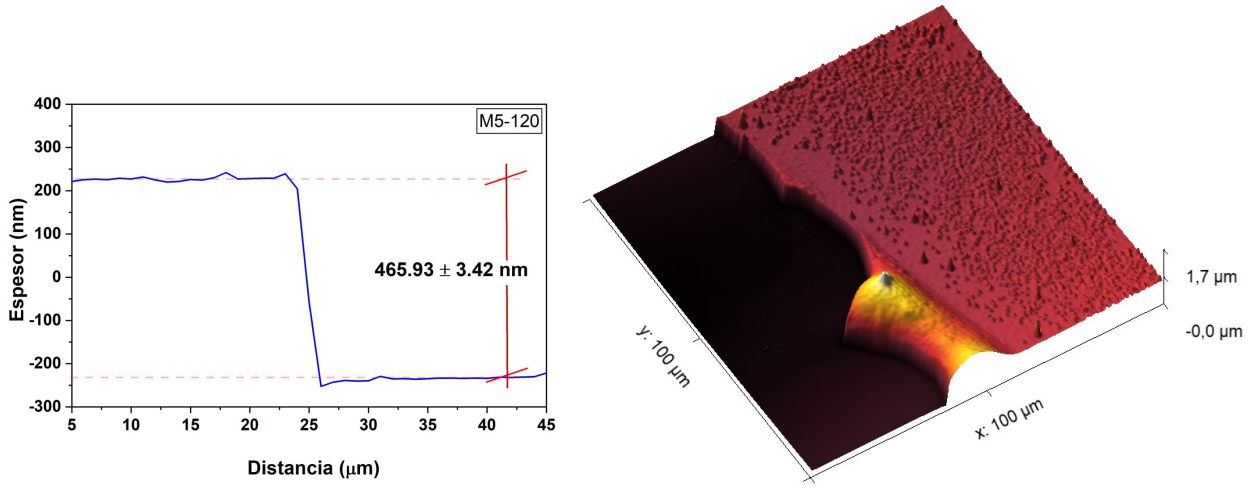
(a) Medida de espesor M4-120

(b) Morfología de la película delgada M4-120

Figura 4.33: Película delgada M4-120.

M5-120

La película M5-120 presentó un espesor de 466.93 ± 3.42 nm como se puede apreciar en la Figura 4.31-a. Esta muestra obtuvo una rugosidad media de 33.29 nm y una rugosidad media cuadrática media de 47.96 nm. Por otro lado, en la Figura 4.34-b podemos apreciar la deformación de un lado de la película delgada a causa del lavado por ultrasonido con etanol. Las medidas fueron tomadas evitando esta zona deformada.

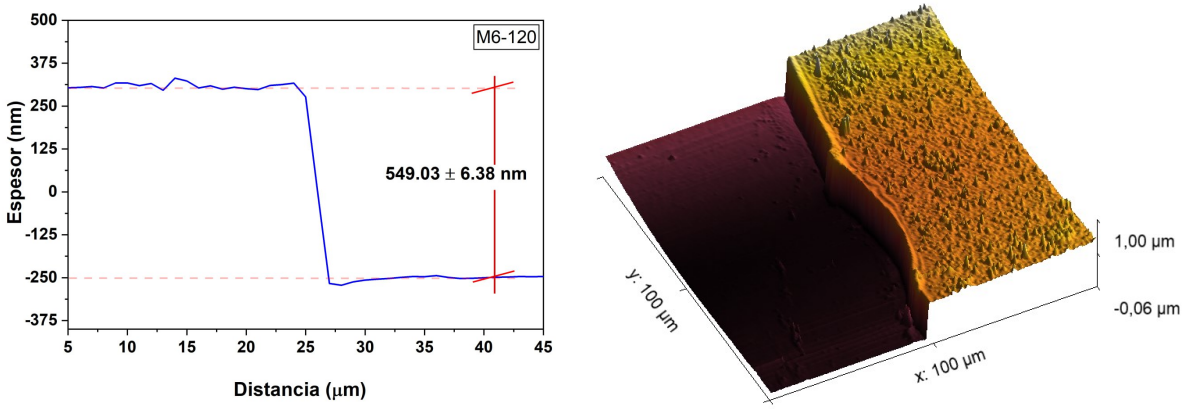


(a) Medida de espesor M5-120 (b) Morfología de la película delgada M5-120

Figura 4.34: Película delgada M5-120

M6-120

Finalmente la película delgada con 6 horas de crecimiento a 120 W presentó un espesor de 549.03 ± 6.38 nm (Figura 4.31-a). Esta muestra obtuvo una rugosidad media de 29.32 nm mientras que su rugosidad cuadrática media fue de 38.63 nm. Esta muestra presentó un borde sin deformaciones como se puede apreciar en la Figura 4.35.



(a) Medida de espesor M6-120 (b) Morfología de la película delgada M6-120

Figura 4.35: Película delgada M6-120

Para el calculo de la tasa de crecimiento se realizó el ajuste lineal con los valores de los espesores obtenidos por AFM. Este análisis se realizo en el programa OriginPro 2018 versión b9.5.1.195. Como podemos apreciar en el gráfico 4.36 la tasa de crecimiento para las películas delgadas crecidas en el *magnetron sputtering* de caras opuestas con 120 W de potencia es de 1.42 nm/min aproximadamente.

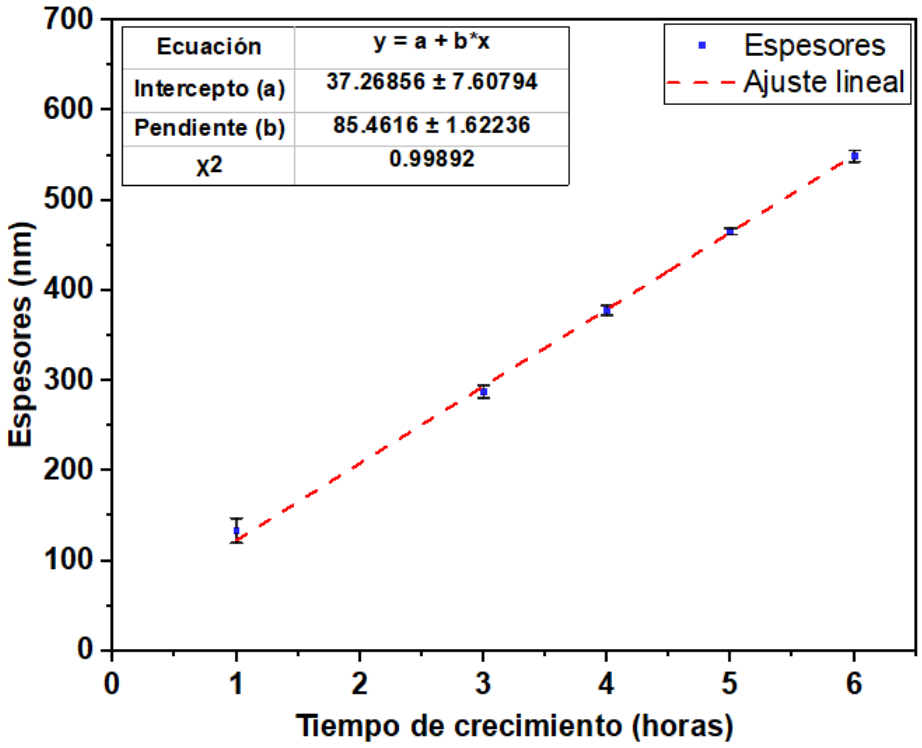


Figura 4.36: Ajuste lineal de los datos de AFM para el calculo de la tasa de crecimiento.

4.6.6. Cuadro comparativo de los diferentes resultados obtenidos

A continuación se presenta los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas a las películas delgadas crecidas en el *magnetron sputtering* de caras opuestas.

Tabla 4.16: Resumen de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas a las películas delgadas

Código	M1-120	M3-120	M4-120	M5-120	M6-120
Color	Azul oscuro	turquesa	verde azulado	verde	rojo
Espesor (nm)	133.83 ± 13.48	287.9 ± 7.01	378.17 ± 5.20	466.93 ± 3.42	549.03 ± 6.38
R_a (nm)	10.40	18.13	29.97	33.29	29.32
R_q (nm)	14.26	22.71	40.84	47.96	38.63
Ca/P	0.91 ± 0.14	1.24 ± 0.05	1.56 ± 0.08	3.26 ± 0.20	3.31 ± 0.19
Tam. Cristalito	21.34	26.38	25.89	26.99	31.49
Microtensiones	15.33	6.04	5.26	5.26	5.26
Fases	HAp, SiO, Fosfato de calcio	HAp	HAp	HAp	HAp, SiO

Los datos obtenidos demuestran que tanto la rugosidad promedio como la rugosidad cuadrática media incrementan hasta las 5 horas de crecimiento para luego estabilizarse. Esto sucede por la forma de crecimiento de las películas delgadas que se explicó anteriormente en el análisis SEM.

Por otro lado se aprecia un incremento de la relación Ca/P y el tamaño del cristalito con respecto al tiempo de crecimiento. A diferencia de los resultados anteriores las microtensiones van disminuyendo hasta estabilizarse en su mínimo valor. Finalmente podemos notar que la coloración cambia dependiendo al espesor de la película delgada.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

- El *magnetron sputtering* de caras opuestas demostró su efectividad al momento de realizar películas delgadas con distintos tiempos de crecimiento. Cabe recalcar que este sistema es de fácil uso y mantenimiento.
- El sinterizado de la blanco de HAp mostró gran cohesión y rigidez de material. La relación de Ca/P en la blanco de HAp fue de 1.68 lo cual corrobora los resultados por DRX donde se demuestra que el material es monofásico (100 % HAp).
- La caracterización del campo magnético, tanto por la vía experimental (medidas con la sonda Hall) como por simulación, demostró que la zona de trabajo está ubicada aproximadamente entre 27 a 37 mm del centro de los blancos. Esta zona de trabajo es válida para una separación de 25 mm entre los blancos. Cabe recalcar que el portamuestra se colocó aproximadamente en el centro de la zona de trabajo (32 mm).
- Las imágenes por microscopia óptica demuestran que la coloración de las películas delgadas dependen del tiempo de crecimiento. Por otro lado, la coloración heterogénea de las películas demuestran que no se tiene un espesor regular. Las imágenes SEM muestran islas de crecimiento en toda la superficie, esto verifica que el crecimiento se da por el mecanismo de Stranski-Krastonov. Las imperfecciones en las películas con bajo tiempo de crecimiento son elevaciones y fracturas que se dan por las alta tensión residual existente en las películas delgadas y la baja adhesión al sustrato de silicio cuando inicia el tratamiento térmico.
- El análisis EDS demuestra que las películas delgadas obtenidas presentan distintas relaciones de Ca/P. Esta relación se puede controlar mediante el tiempo de crecimiento. Este resultado es indispensable, ya que, nos permite determinar y obtener una estequiometria según las condiciones que implementemos. El mejor resultado obtenido fue para la muestra de 4 horas de crecimiento con una relación de Ca/P de 1.57 ± 0.071.
- El análisis por FTIR mostró las bandas características de la HAp tales como las del grupo hidroxilo OH^- y las del fosfato PO_4^{3-}. Por otra parte, se encontró contaminación de la muestra a causa de los iones de CO_2^{-2}, esto pudo haber sido ocasionado en el tratamiento térmico ya que no se realizó en una atmósfera inerte o por elementos ambientales.
- La caracterización por DRX de los blancos mostró una sola fase, mientras que, los resultados de las películas delgadas mostraron que el tiempo óptimo para el crecimiento de HAp

fue de 3 a 4 horas. Por otro lado se observó el crecimiento del cristalito en relación al tiempo de *sputtering* mientras que las microtensiones de película delgada disminuyeron hasta estabilizarse.

- Los resultados de AFM mostraron que el incremento del espesor de las películas delgadas con respecto al tiempo de *sputtering* es lineal. La tasa de crecimiento para 120 W de potencia es de 1.4 nm/min.

Capítulo 6

TRABAJOS FUTUROS

- Queda pendiente el análisis biológico de las películas delgadas, esto con la finalidad de verificar su compatibilidad y analizar si se puede aplicar a los implantes de uso médico.
- Uno de los trabajos pendientes es realizar distintos blancos con dopajes para el análisis de sus propiedades.
- Utilizar distintos sustratos como titanio para analizar sus propiedades mecánicas y posibles aplicaciones en implantes metálicos.
- Implementar un sistema de rotación en el portasustrato y mejorar homogeneidad de la muestra crecida.
- implementar un sistema de tratamiento térmico *in situ* para mejorar la cristalinidad de las muestras.
- Probar distintas relaciones entre el gas reactivo (O_2) y el gas de trabajo (Ar).
- Instalar un shutter para obtener mejor control en el crecimiento de las películas delgadas.

Bibliografía

[1] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, "Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures," *Acta biomater*, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621, 2013. DOI:https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012.

[2] J. G. Rendón, Mónica Echeverry y Castaño, S. M. R. Restrepo, and F. Echeverría, "Materiales y técnicas utilizadas en recubrimientos bioactivos para mejorar procesos de oseointegración," *Revista politécnica*, vol. 8, no. 15, pp. 75–87, 2012.

[3] P. Blanco López, L. Monsalve Guil, N. Matos Garrido, J. Moreno Muñoz, E. Nuñez Márquez, and E. Velasco Ortega, "La oseointegración de implantes de titanio con diferentes superficies rugosas," *Avances en odontoestomatología*, vol. 34, no. 3, pp. 141–149, 2018. URL:https://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S0213-12852018000300005&script=sci_arttext&tlng=pt.

[4] E. N. Bolbasov, A. Zheravin, I. Klimov, D. Kulbakin, V. Perelmuter, N. Tverdokhlebov, Sergei Ivanovich y Cherdyntseva, and E. Choinzonov, "Calcium phosphate coatings produced by radiofrequency magnetron sputtering method," *AIP Publishing LLC*, vol. 1760, no. 1, p. 020006, 2016. DOI:https://doi.org/10.1063/1.4960225.

[5] T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, and H. y. O. Kawamura, "Characterization of calcium phosphate films prepared by rf magnetron sputtering," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 888, 2005. DOI:https://doi.org/10.1557/PROC-0888-V05-01.

[6] S.-H. Lee, S.-C. Ryu, and H. C. Park, "Hydroxyapatite-coated antibacterial air filters," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 21–25, 2014.

[7] R. Mene, M. Mahabole, R. Aiyer, and R. Khairnar, "Hydroxyapatite nanoceramic thick film: An efficient co2 gas sensor," *Open Appl, Phys. J.*, vol. 3, no. 1, 2010. DOI:https://doi.org/10.2174/1874183501003010010.

[8] E. O. L. Meza, "Produção e caracterização de recobrimentos nanoestruturados biocompatíveis de hidroxiapatita e hidroxiapatita substituída com flúor usando a técnica de rf magnetron sputtering de alvos opostos," *Tesis de maestría en Fisica, Rio de Janeiro: Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas*, 2010. https://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/TESE.2011_02_28_15_14_37.pdf.

[9] A. Mello, "Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original com magnetron sputtering de alvos opostos," *Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia - IME (PT), Rio de Janeiro*, 2007.

[10] D. Nakagawa[1] and J. V. Lopez, "Teste de citotoxicidade de recobrimento de hidroxiapatita depositada por rf-magnetron sputtering," 2022. URL:https://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2004/trabalhos/epg/pdf/EPG3-9.pdf.

[11] J. Piraja, "Estudo das propriedades dos filmes de fosfato de cálcio produzidos pela técnica de sputtering," 2015. URL:https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/1187.

[12] E. Van der Wal, J. Wolke, J. Jansen, and A. Vredenberg, "Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids," *Applied surface science*, vol. 246, no. 1-3, pp. 183–192, 2005. DOI:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.006.

[13] S. Xu, J. Long, L. Sim, C. H. Diong, and K. Ostrikov, "Rf plasma sputtering deposition of hydroxyapatite bioceramics: synthesis, performance, and biocompatibility," *Plasma processes and polymers*, vol. 2, no. 5, pp. 373–390, 2005. DOI:https://doi.org/10.1002/ppap.200400094.

[14] F. H. Albee, "Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis," *Annals of surgery*, vol. 71, no. 1, p. 32, 1920. DOI:https://doi.org/10.1097/00000658-192001000-00006.

[15] K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, and H. Aoki, "Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target," *Surface and Coatings Technology*, vol. 160, no. 1, pp. 54–61, 2002. DOI:https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00363-8.

[16] M. P. Quispe, "Síntesis y caracterización de hidroxiapatita - silicio obtenida mediante reacción mecano - química $ca_{10}(po_4)_{6-x}(sio_4)_x oh_{2-x}$," 2010.

[17] H. Aoki, *Medical applications of hydroxyapatite*. Ishiyaku Euro America, 1 ed., 1994.

[18] J. A. Castañeda Vía, "Estudio de la resistencia mecánica de compósitos basados en hidroxiapatita, aluminio reforzados con cuasicristal icosaedral i-al64cu23fe13," 2018. https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/15603.

[19] M. I. Kay, R. Young, and A. Posner, "Crystal structure of hydroxyapatite," *Nature*, vol. 204, no. 4963, pp. 1050–1052, 1964. DOI:https://doi.org/10.1038/2041050a0.

[20] M. V. García-Garduño and J. Reyes-Gasga, "La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica," *TIP Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 9, no. 2, pp. 90–95, 2006.

[21] J. Terra, M. Jiang, and D. E. Ellis, "Characterization of electronic structure and bonding in hydroxyapatite: Zn substitution for ca," *Philosophical Magazine A*, vol. 82, no. 11, pp. 2357–2377, 2002. DOI:https://doi.org/10.1080/01418610208235744.

[22] E. O. L. Meza, *Influência dos parâmetros do plasma de um magnetron sputtering de alvos opostos (RAMS) no controle do crescimento de filmes finos de hidroxiapatita, com substituições iônicas para aplicações biomédicas*. PhD thesis, tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2014.

[23] F. Montalvo Amanca, "Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita dopada con plata mediante el método sol-gel," 2018. https://hdl.handle.net/20.500.12672/10200.

[24] L. G. Sequeda, J. M. Díaz, S. J. Gutiérrez, S. J. Perdomo, and O. L. Gómez, "Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo," *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, vol. 41, no. 1, pp. 50–66, 2012.

[25] S. D. Chavez, *Sintesis y caracterizacion de fosfatos de calcio por el método sol-gel*. PhD thesis, Universidad Nacional de Asunción, 2012.

[26] J. Castañeda-Contreras, "Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel," *Boletín de la sociedad mexicana de Física*, vol. 20, no. 1, pp. 13–15, 2006.

[27] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer Nature, 2020. DOI:10.1007/978-3-030-38144-8.

[28] E. Nieto, J. Fernández, P. Duran, and C. Moure, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.

[29] J. M. A. Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, vol. 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.

[30] D. L. C. Q. Juan, "Síntesis y caracterización óptica de una matriz hibrida de sio2-pmma dopada con moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas y nanoparticulas de oro," 2016. URL:https://hdl.handle.net/20.500.12371/2271.

[31] I. Langmuir, "The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths," *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 6, p. 954, 1929. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.954.

[32] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*. Springer Science & Business Media, 2004. DOI:10.1007/978-1-4757-4030-1.

[33] F. C. Francis, *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Spinger, 2016.

[34] H. Frey and H. R. Khan, *Handbook of Thin Film Technology*. Springer, 2015. DOI:https://doi.org/10.1007/978-3-642-05430-3.

[35] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, S. S. Perry, C. P. García-Pumarino, and J. A. R. Cabo, Nerea Iza y Renuncio, *Química general*. Prentice Hall Madrid, 2003.

[36] A. O. Brezmes and C. Breitkopf, *Fast and reliable simulations of argon inductively coupled plasma using COMSOL*, vol. 116. Elsevier, 2015. DOI:https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.002.

[37] C. S. P. Andrade, "Crecimiento y caracterizacion de peliculas delgadas de vanadium oxide, vanadium (6) oxide (13) y vanadium dioxide por sputtering magnetron dc," 2007.

[38] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. 2a. ed. Academic Press, 2002.

[39] A. Mello, *INSTRUMENTAÇÃO PARA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS*. PhD thesis, Dissertacao de maestrando - CBPF, 2002.

[40] K. Chopra and J. Klerrer, *Thin FIlm Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, 1969.

[41] P. Verdonck, "Plasma etching," *Oficina de Microfabricao: Projeto e Construcao de CI's MOS, Swart, JW, Ed., Campinas (Sao Paulo, Brazil): UNICAMP*, p. 9, 2006.

[42] S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications*. William Andrew Publishing, 1992.

[43] Y. Hoshi, M. Naoe, and S. Yamanaka, "High rate deposition of iron films by sputtering from two facing targets," *Jpn.J. Appl. Phys.*, vol. 16, p. 1715, sep 1977. DOI:https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.16.1715.

[44] S. Bell and K. Morris, *An Introduction to Microscopy*. CRC Press, 2009.

[45] J. I. C. Penagos, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (sem)," *Elementos*, vol. 3, no. 3, pp. 133–146, 2013.

[46] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

[47] T. F. Scientific, "Espectroscopia de energía dispersiva." https://www.thermofisher.com/pe/en/home/materials-science/eds-technology.html, 2021. Consultado: (2021-08-06).

[48] BRUKER, "Guía de espectroscopía infrarroja." https://www.bruker.com/content/bruker/int/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html. Consultado: (2021-02-06).

[49] V. Acosta, C. L. Cowan, B. J. Graham, R. J. Sada Anaya, *et al.*, *Curso de física moderna*. México: Harla, 1999.

[50] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.

[51] V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008. DOI:https://doi.org/10.1007/0-387-24567-7_2.

[52] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.

[53] J. R. Fermín, D. Salcedo, C. Durante Rincón, and J. Castro, "Análisis de tensión/tamaño en compuestos ternarios agin5vi8 (vi= s, se, te) mediante difracción de rayos-x," *Revista mexicana de física*, vol. 63, no. 4, pp. 345–350, 2017.

[54] S. P. Casagrande and R. C. Blanco, "Método de rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," *Revista de la facultad deficiencias de la UNI*, vol. 9, 2004.

[55] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical review letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930.

[56] A. García and K. Kikut Cruz, "Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos," *Infraestructura Vial*, vol. 22, no. 40, pp. 20–27, 2020. DOI:http://dx.doi.org/10.15517/iv.v22i40.42057.

[57] M. C. R. González and J. Castrellón-Uribe, "Microscopio de fuerza atómica," *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, pp. 17–18, 2005.

[58] physicsopenlab, "Espectrómetro y espectrómetro sma thunder optics." https://physicsopenlab.org/2021/06/11/thunder-optics-spectrometer-spectragryph-2/, 2021. Consultado: (2021-05-11).

[59] E. Restrepo, A. Devia, L. d. F. del Plasma, and M. Colombia, "Caracterización de materiales utilizando la espectroscopía óptica de emisión," *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, vol. 34, no. 2, p. 478, 2002.

[60] J. d. S. Martins, *Espectroscopia óptica de emissão em plasmas frios aplicados à produção de materiais nanoestruturados*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.

[61] R. J. d. S. Saraiva, *Espectroscopia ótica de emissão em descargas luminescentes anómalas para produção de filmes finos*. PhD thesis, Universidad Nova de Lisboa, 2015.

[62] E. H. Hall *et al.*, "On a new action of the magnet on electric currents," *American Journal of Mathematics*, vol. 2, no. 3, pp. 287–292, 1879. DOI:https://doi.org/10.2475/ajs.s3-19.111.200.

[63] J. I. Atorino, L. P. Bortolín, E. Rodríguez, and R. Farías, Rubén O y Eduardo, "Experimentos con un sensor de efecto hall," *Lat. Am. J. of Phys. Educ.*, vol. 3, no. 3, p. 17, 2009.

[64] L. Pujadas and M. Valdés Dini, "Efecto hall," *Udelar. FI.*, 2012.

[65] L. S. C. Internetional, "Sensor de hall transversal criogÉnico 3020." https://shop.lakeshore.com/magnetic-products/hall-magnetic-sensors/byo/inas-hall-sensors/cryogenic-transverse-hall-sensor-3020.html. Consultado: (2021-02-05).

[66] P. K. Naik, *Vacuum: Science, Technology and Applications*. CRC Press, 2018.

[67] G. Bolivar, "Nitrato de calcio ($ca(no_3)_2$): estructura, propiedades y usos." https://www.lifeder.com/nitrato-de-calcio/. Consultado: (2021-02-06).

[68] A. Belkind and S. Gershman, "Plasma cleaning of surfaces," *Vacuum Coating and Technology November*, pp. 46–57, 2008.

[69] L. S. C. Internetional, "Application note hall generators magnetic field sensors." https://www.lakeshore.com/docs/default-source/product-downloads/manuals/hall_sensor-_manual.pdf?sfvrsn=c44f03d5_1. Consultado: (2021-02-07).

[70] M. Ortner and L. G. Coliado Bandeira, "Magpylib: A free python package for magnetic field computation," *SoftwareX*, 2020. DOI:https://doi.org/10.1016/j.softx.2020.100466.

[71] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [2021, November 11]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2021.

[72] A. Alonso-Medina, "Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of transition probabilities of ca i," *J. Spectrosc. Dyn*, vol. 4, no. 15, pp. 1–9, 2014. URL:https://oa.upm.es/21400/1/INVE_MEM_2014_144690.pdf.

[73] Z. Rokhbin, S. Z. Shoursheini, and H. Shirvani-Mahdavi, "Rapid quality assessment of isogams using laser plasma spectroscopy," *Appl. Phys. B*, vol. 126, no. 4, pp. 1–7, 2020. DOI:https://doi.org/10.1007/s00340-020-7414-6.

[74] P. Lamichhane, B. Ghimire, S. Mumtaz, R. Paneru, S. H. Ki, and E. H. Choi, "Control of hydrogen peroxide production in plasma activated water by utilizing nitrification," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 52, no. 26, p. 265206, 2019. DOI:https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab16a9.

[75] F. Rezaei, Y. Gorbanev, M. Chys, A. Nikiforov, S. W. Van Hulle, P. Cos, A. Bogaerts, and N. De Geyter, "Investigation of plasma-induced chemistry in organic solutions for enhanced electrospun pla nanofibers," *Plasma Process. and Polym.*, vol. 15, no. 6, p. 1700226, 2018. DOI:https://doi.org/10.1002/ppap.201700226.

[76] A. Hassan, M. Gamal, S. Zakhary, L. Osman, and M. Hanafy, "Development of a radio frequency coupled broad beam ion source for material processing," *Arab. J. of Nucl. Sci. Appl.*, vol. 52, no. 1, pp. 56–69, 2019. DOI:https://doi.org/10.21608/ajnsa.2018.2616.1038.

[77] M. Jamil, J. Ahmad, S. Bukhari, M. Mazhar, U. Nissar, A. RAOb, H. Ahmad, and G. Murtaza, "Atmospheric pressure glow discharge (apgd) plasma generation and surface modification of aluminum and silicon si (100)," *Dig. J. Nanomater. Biost.*, vol. 12, no. 2, pp. 595–604, 2017. URL:https://chalcogen.ro/595_JamilMT.pdf.

[78] E. Restrepo, A. Devia, R. Cogollo, A. Mariño, H. Sánchez, and Ö. L. d. P. D. Superconductoras, "Espectrocopía óptica de un sistema de magnetron sputtering," *Revista colombiana de física*, vol. 34, no. 2, pp. 488–492, 2002.

[79] D. Guadarrama Bello, M. López Hernández, and N. Brizuela Guerra, "Determinación de propiedades mecánicas y temperatura máxima de polimerización de cementos óseos acrílicos modificados con micro y nanopartículas de hidroxiapatita," *Rev. LatinAm. de Metal. y Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 91–98, 2011. URL:https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522011000100013.

[80] A. Paz, Y. Martín, L. Pazos, M. Parodi, G. Ybarra, and J. González, "Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético," *Revista de Metalurgia*, vol. 47, no. 2, pp. 138–145, 2011. DOI:10.3989/revmetalmadrid.1009.

[81] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiewicz, "Ftir and xrd evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods," *Journal of Molecular Structure*, vol. 744, pp. 657–661, 2005. DOI:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.11.078.

[82] T. Furuzono, K. Sonoda, and J. Tanaka, "A hydroxyapatite coating covalently linked onto a silicone implant material," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 56, no. 1, pp. 9–16, 2001. DOI:https://doi.org/10.1002/1097-4636(200107)56:1<9::AID-JBM1073>3.0.CO;2-2.

[83] G. Silveira, C. Linares, R. Alvarez, and F. Ocanto, "Síntesis y caracterización de como/(hidroxiapatita ca-fe) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.," *Revista INGENIERÍA UC*, vol. 19, no. 2, pp. 48–53, 2012. URL:https://www.redalyc.org/pdf/707/70732262006.pdf.

[84] J. Martínez and F. Ruiz, "Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja," *Revista mexicana de física*, vol. 48, no. 2, pp. 142–149, 2002. URL:https://www.scielo.org.mx/pdf/rmf/v48n2/v48n2a11.pdf.

[85] T. Furuzono, K. Sonoda, and J. Tanaka, "A hydroxyapatite coating covalently linked onto a silicone implant material," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 56, no. 1, pp. 9–16, 2001. DOI:https://doi.org/10.1002/1097-4636(200107)56:1<9::AID-JBM1073>3.0.CO;2-2.

[86] Vecstar, "Hornos de tubo fijo estándar." https://www.vecstar.com/products/Standard-Fixed-Tube-Furnaces, 2021. Consultado: (2021-10-05).

[87] L. Martínez Goyeneche *et al.*, "Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos x," 2018. URL:https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez%20Goyeneche%20Lucia.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

[88] M. Monsalve, E. López, J. Meza, and F. Vargas, "Estudio mediante difracción de rayos x de las tensiones residuales producidas durante el deposito de películas delgadas de tin sobre sustratos metálicos," *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, no. 54, pp. 32–41, 2010. URL:http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-62302010000400004&script=sci_arttext.