05

Исследование спектральных характеристик плазменного факела при лазерной абляции гидроксиапатита кальция

© Ю.Д. Дудник, М.И. Васильев, А.А. Сафронов, В.Н. Ширяев, О.Б. Васильева

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: milavas@mail.ru; julia_dudnik-s@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.
В окончательной редакции 19.06.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Представлены результаты анализа плазменного факела при нанесении покрытий гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ на подложки Ti−6Al−4V методом лазерной абляции мишеней эксимерным лазером KrF. Нанесение проводилось при давлении кислорода в вакуумной камере 10^{-4} Torr при комнатной температуре. В процессе абляции осуществлялась запись спектров излучения двумя быстрыми спектрофотометрами в диапазоне 268−674 nm. Проведен сравнительный анализ спектроскопических данных и приведена оценка результатов обработки цветных изображений и особенностей процесса распространения плазменного факела в процессе абляции.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, лазерная абляция, тонкие пленки, плазменный факел, спектры излучения.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61941.7927-25

Введение

Гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (далее ГАП) является основным химическим компонентом костной ткани (70%) [1] и может использоваться в качестве покрытия для стоматологических и ортопедических металлических имплантатов и протезов. Благодаря своим уникальным свойствам ГАП считается перспективным материалом для разработки различных видов биомедицинских конструкций [1–4]. ГАП представляет собой биоактивное вещество, способствующее оптимальному взаимодействию между искусственным имплантатом и живой костной тканью, что делает его незаменимым компонентом в производстве, не подверженных механическим нагрузкам, имплантационных устройств. Из-за своей повышенной хрупкости объёмная керамика на основе ГАП непригодна для изготовления стоматологических и ортопедических изделий, испытывающих интенсивные механические воздействия в течение ожидаемого срока службы [1,2]. Эти недостатки можно устранить путем нанесения тонких покрытий ГАП на биосовместимый высокопрочный металл или сплав [3]. За последнее десятилетие для получения покрытий ГАП с желаемыми характеристиками использовались различные методы нанесения покрытий [2–6], одним из наиболее перспективных показало себя импульсное лазерное осаждение (PLD). В 1992 г. впервые было сообщено о PLD-пленках ГАП на подложках Ti−6Al−4V. С тех пор было проведено несколько исследований в различных атмосферах (Ar, O_2, H_2O и их комбинации) для производства идеальных имплантатов [6,7]. Метод PLD позволяет хорошо контролировать кристалличность с различными составами и фазами и даже с ГАП в качестве единственной фазы.

В настоящей работе проведен анализ плазменного факела при нанесении покрытий ГАП для производства чистых, адгезионных и кристаллических покрытий ГАП путем постосажденного отжига при 300 °C аморфного ГАП, полученного методом PLD при комнатной температуре. Оценен состав и распространение плазменного факела, который формирует покрытие ГАП на подложке.

Целью настоящей работы является изучение спектров излучения в сравнении с результатами обработки цветных изображений плазменного облака для анализа процессов движения плазменного факела.

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки, представленной на рис. 1, включает в себя эксимерный лазер KrF, камеру сверхвысокого вакуума для осаждения, оснащенную вращающейся мишенью и фиксированным держателем подложки, а также систему откачки, состоящую из механического и турбомолекулярного насосов. PLD выполнялась при температуре окружающей среды в вакуумной камере из нержавеющей стали, первоначально откачиваемой до остаточного давления 10^{-5} Torr, а затем заполненной кислородом до давления обработки 10^{-4} Torr. В качестве материалов мишеней использовались коммерчески доступные спеченные плотные диски ГАП диаметром 27 mm и толщиной 7 mm. В качестве подложек использовались прокатанные листы Ti−6Al−4V ($20 \times 20 \times 0.5$ mm). Абляция проводилась с помощью импульсного эксимерного лазера KrF (Lambda Physik

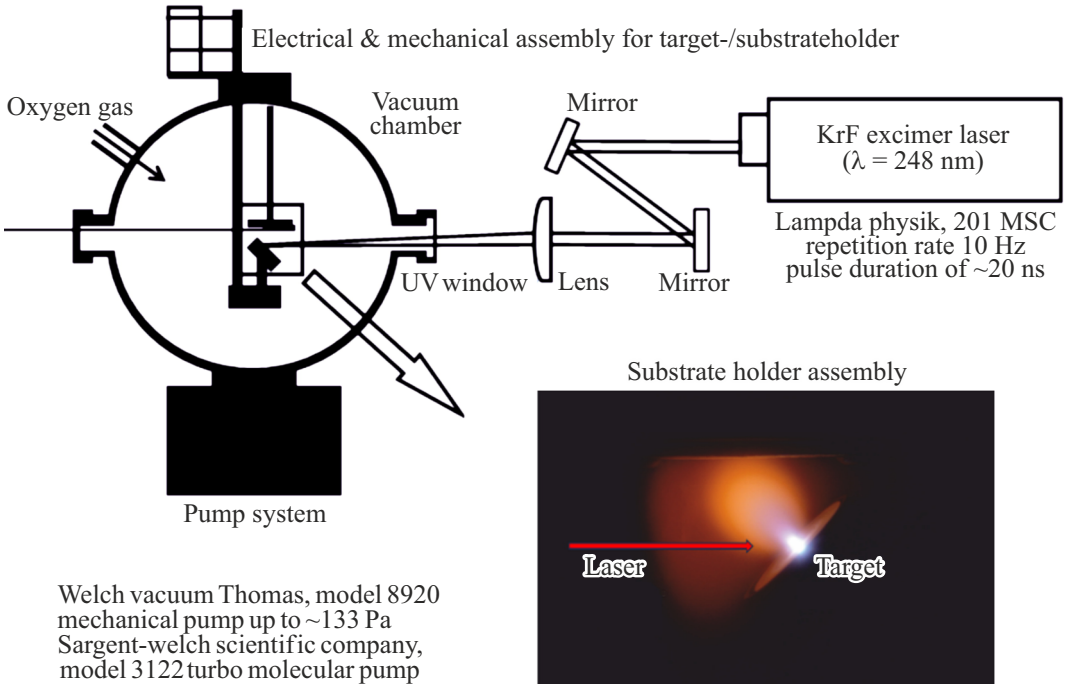

Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

EMG 201 MSC) с длиной волны 248 nm, длительностью импульса 20 ns и частотой следования импульсов 10 Hz. Лазерный луч был направлен под углом падения 45° на мишень ГАП в пятно размером 3×1 mm. Энергия лазерного импульса определялась с помощью пироэлектрического датчика канадской фирмы Gentec, плотность энергии составляла 3 J/cm^2.

Испаренный материал осаждается на подложку, расположенную на расстоянии 4–5 cm перед пятном лазера на мишени. Средняя скорость абляции [mg/pulse] измерялась с помощью высокоточных весов (AD-6, Perkin Elmer). Количество лазерных импульсов определяло желаемую толщину пленки, которая составляла около 2.5 μm, что соответствовало 25 000 лазерных импульсов, а нанесение составляло около 0.1 nm за импульс. Для восстановления исходной кристаллической структуры аморфные пленки, полученные методом PLD, отжигались в течение 4 h при следующих температурах: 290, 300 и 310 °C. Термическая обработка проводилась на воздухе в горизонтальной цилиндрической печи. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °C min^{-1}.

Результаты и обсуждение

В процессе абляции осуществлялась запись спектров излучения плазменного факела двумя быстрыми спектрометрами высокого разрешения (HR 2000+, Ocean Optics Inc.) в диапазонах 268–486 и 472–674 nm со спектральным разрешением 0.11 nm и различным временем интегрирования. Спектры излучения, полученные с помощью первого спектрометра, представлены на рис. 2, *a*, спектр излучения в видимой части, полученный с помощью второго спектрометра, представлен на рис. 2, *b*.

В основном в спектре наблюдаются линии кальция Ca I и Ca II. Можно отметить три линии с длинами волн 315.887, 317.933 и 318.128 nm, относящиеся к переходам иона кальция Ca II $3p^64p-3p^64d$. Также наблюдаются пары линий Ca II на 370.603 и 373.690 nm, принадлежащие к переходам $3p^64p-3p^65s$. Две мощные линии излучения Ca II на 393.366 и 396.847 nm, принадлежащие переходу $3p^64s-3p^64p$ из E_i-E_k 0.00–25414.40 cm^{-1}. В сине-голубой части спектра наблюдается сильная линия Ca I на 422.673 nm, соответствующая переходу $3p^64s^2-3p^64s4p$ из нулевого энергетического состояния E_i 0.00 cm^{-1} в E_k 23652.304 cm^{-1}. Схемы энергетических уровней кальция для групп линий в видимой части спектра, соответствующих различным переходам, представлены в таблице.

С помощью цифровой камеры Nikon D80 записаны цветные изображения лазерной абляции эксимерным лазером KrF мишеней ГАП. В использованной цифровой камере световой поток проходит через фильтр Байера — двумерный массив трех пространственно разнесенных цветных фильтров, накрывающих фотоприемные элементы матрицы. Цветное изображение формируется как результат применения фильтра Байера, состоящего из 25 % красных, 25 % синих и 50 % зелёных светофильтров с соответствующими спектральными полосами пропускания.

Была проведена обработка изображений плазменного факела, когда отдельно рассматривались двумерные

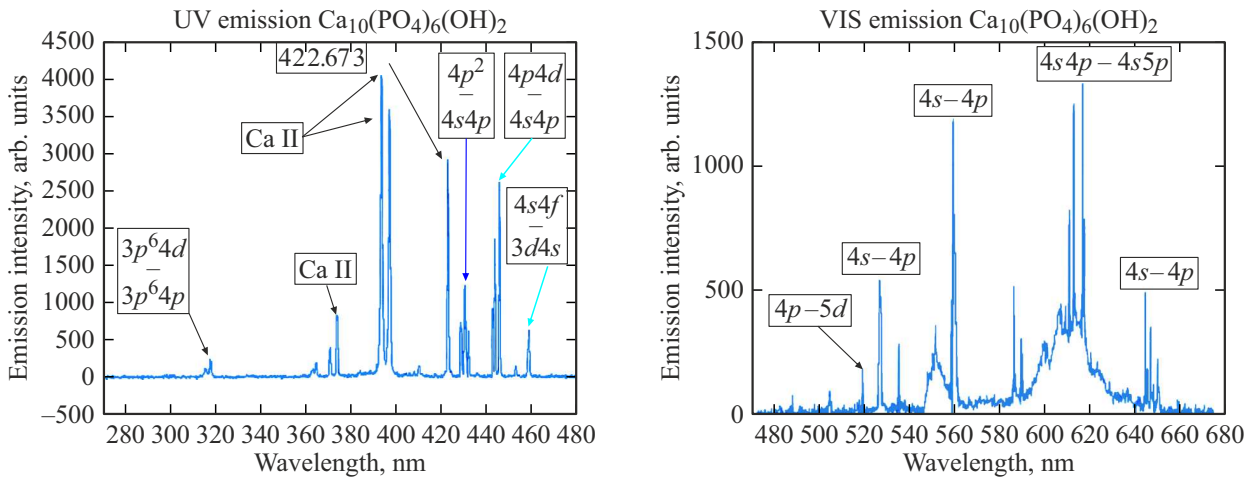

Рис. 2. Спектр излучения плазменного факела в процессе абляции $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: (*a*) в ультрафиолетовой и сине-зеленой частях, (*b*) в видимой области.

Таблица.

Ион	Длина волны,nm	Низкий — Высокий уровень
Ca I	526.039	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	526.171	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	526.224	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	526.424	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	526.556	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	527.027	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	558.197	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	558.876	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	559.012	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	559.447	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	559.849	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	560.129	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	560.285	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	643.907	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	644.981	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	645.560	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	646.257	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	647.166	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	649.378	$3p^63d4s-3p^63d4p$
Ca I	649.965	$3p^63d4s-3p^63d4p$

матрицы синего B, зеленого G и красного R цветов. Характерное цветное изображение плазменного факела изображено на рис. 3, *a*. Как можно увидеть из рис. 2, *b*, в красной части спектра, начиная с 580 nm, присутствуют мощные линии излучения, которые отвечают за окрашивание плазменного факела в доминирующий красный цвет. Снимок сделан через бесцветное окно в вакуумной камере и отображает действие одного лазерного импульса 248 nm с энергией фотона 4.999 eV и плотностью энергии 3 J/cm^2, выдержка соответствовала 10 ms, т. е. одному циклу работы лазера.

На рис. 3, *a* изображение, записанное цифровой камерой в формате JPG (truecolor), представляет собой массив из трех матриц 525–700, которые задают красную, зеленую, и синюю компоненты цвета для каждого отдельного пикселя. На рис. 3, *a* проведены 4 линии (профили), параллельные плоскости мишени. Линии отражают состояние яркости излучения плазменного факела с шагом 7.5 mm от мишени. Для каждой линии (профиля) можно получить величину интенсивности пикселей в красном, зеленом и синем цветах, представленную на рис. 3, *b*. Как видно, профиль синего цвета по мере удаления от мишени (1 line) уменьшается по величине и уширяется на FWHM (ширина на полувысоте) вплоть до (4 line). Это свидетельствует о разлёте испаренных продуктов ГАП мишени. Можно вычислить угол разлёта в первом приближении по величине FWHM для всех линий: 1 line–4 line (для 1 line, экстраполировав с помощью spline-функции верхнюю часть профиля). Оценка показывает, что угол составляет $\sim 18-20^\circ$. Более сложная картина наблюдается для зеленого и красного профилей. Таким образом, можно предположить, что ионы Ca II релаксируют из возбужденного в основное состояние с излучением в красной и зеленой частях спектра. Рассмотрение результатов обработки изображений плазменного факела рис. 4 подтверждает сложный пространственный характер распространения продуктов абляции ГАП.

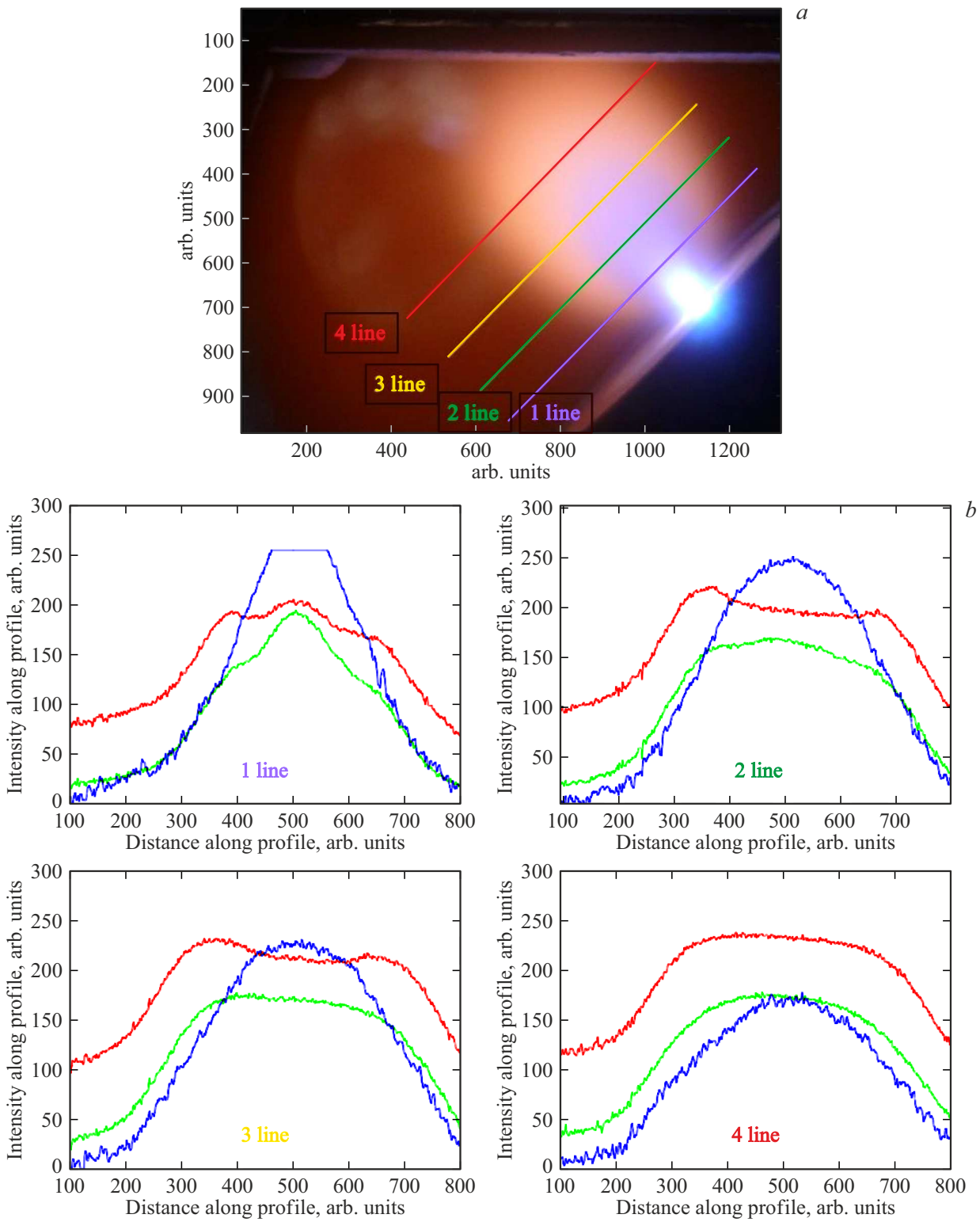

Рис. 3. (*a*) Изображение RGB (truecolor) одиночного плазменного факела, (*b*) интенсивности пикселей в красном, зеленом и синем цветах вдоль *1, 2, 3* и *4* линий.

Заключение

Получены спектры излучения плазменного факела, образующегося при лазерной абляции гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ в диапазоне 268–674 nm и цветные изображения плазмы, представленные в виде трех матриц $m \times n$ (525×700), задающих красное, зеленое и синее изображения. Отмечается наличие

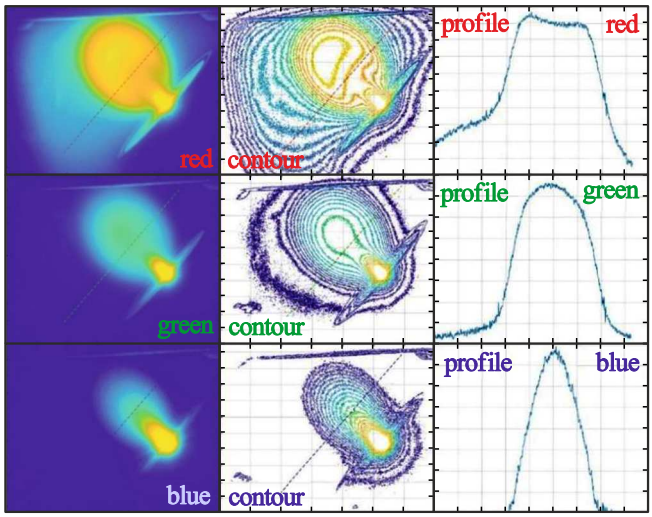

Рис. 4. Изображения сверху вниз R, G, B одиночного плазменного факела: левый столбец — изображения в искусственной палитре, средний столбец — контуры изображений R, G, B, правый — интенсивности пикселей вдоль указанной прямой в R, G и B цветах.

несимметричных пространственных областей грибовидной формы с повышенным излучением в красной области спектра и отсутствие таких областей в изображениях синей части с углом разлета продуктов испарения $\sim 18^\circ$. Возможное объяснение несимметричной картины в изображениях R красного и G зеленого цветов состоит в том, что происходит релаксация ионов Ca II из возбужденного в основное состояние, увеличивающая число излучательных переходов в красной и зеленой областях. Использование мультиспектральных изображений открывает новые перспективы для углубленного анализа спектральных свойств плазменного факела.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Kylychbekov, Y. Allamyradov, Z. Khuzhakulov, I. Majidov, S. Banga, J. Yosef, L. Duta, A.Er. Coatings, **13** (10), 1681 (2023). DOI: 10.3390/coatings13101681

[2] Н.А. Захаров, Е.М. Коваль, А.Д. Алиев, Е.В. Шелехов, М.Р. Киселёв, В.В. Матвеев, М.А. Орлов, Л.И. Дёмина, Т.В. Захарова, Н.Т. Кузнецов. Журн. неорган. химии, **66** (3), 317 (2021). DOI: 10.31857/S0044457X21030211

[3] Т.Р. Чуева, Н.В. Гамурар, В.И. Калита, Д.И. Комлев, А.А. Радюк, В.С. Комлев, А.Ю. Тетерина, В.Ф. Шамрай, А.Б. Михайлова. Перспективные материалы, **8**, 33 (2021). DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-33-43

[4] А.С. Чекиева, Ч.Б. Даулбаев, Ф.Р. Султанов, Б. Бакболат, Р.И. Гадыльшина. Горение и плазмохимия, **18** (3), 149 (2020). DOI: 10.18321/cpc363

[5] Ю. Кулагина, Н. В. Латухина, Д. Р. Суюндукова. Письма в ЖТФ, **49** (23), 20 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56843.70A

[6] O. Ziyati1, S. Abou-Obeida, Z. Walim, K.E. Boussiri. Open Access Library J., **12** (4), 1–23 (2025). DOI: 10.4236/oalib.1112383

[7] E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, F. Baino. Ceramics, **4** (4), 542 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4040039