

文章编号: 1001-3806(2004)01-0074-04

脉冲激光沉积羟基磷灰石薄膜的研究现状

陈传忠¹, 姚书山¹, 包全合¹, 张亮¹, 雷廷权^{1,2}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 羟基磷灰石 (HA) 具有优良的生物相容性, 被用作植入体涂层材料广泛应用于整形外科、神经外科和牙科方面, 利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备的 HA 薄膜具有高的结晶度和结合强度, 受到人们的关注。综述了 PLD 技术制备 HA 薄膜的研究现状, 系统地阐述了沉积过程中工艺参数对薄膜性质的影响, 包括靶材的性质、气氛、衬底温度、激光波长和能量密度、缓冲膜等, 分析了薄膜的力学特性和生物活性, 展望了该项技术的应用前景。

关键词: 脉冲激光沉积; 羟基磷灰石; 薄膜; 影响因素; 研究现状

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

A review of hydroxyapatite films deposited by pulsed laser

CHEN Chuan-zhong¹, YAO Shu-shan¹, BAO Quan-he¹, ZHANG Liang¹, LEI Ting-quan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) have been used as coatings on implants for orthopedics, neurosurgery and dentistry owing to their biocompatible properties. Recently, pulsed laser deposition (PLD) was investigated to produce HA films of high crystallinity and bonding strength. The purpose of this paper is to summarize the present situation of HA films deposited by pulsed laser and systematically review the effect of various parameters of the PLD process on the properties of films, including target properties, ambient gas, substrate temperature, buffer layer, laser wavelength and energy density. Mechanical properties and bioactivity were analyzed, and the application foreground was also prospected.

Key words: pulsed laser deposition; hydroxyapatite; films; parameters; present situation

引 言

羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称 HA) 的晶体结构为密排 6 方, 化学成分与生物骨组织中的磷酸钙无机物类似, 它能与骨组织形成强的化学连接, 组织细胞易于在其表面生长, 被认为是目前生物相容性最好的生物陶瓷之一, 因而引起了生物医学材料研究者的广泛兴趣^[1]。自 20 世纪 70 年代中期, 美国和日本学者成功合成羟基磷灰石粉料以来, 该材料已广泛应用于外科手术中, 作为人工骨骼、人工牙齿、骨的填充、置换与接合材料。但是 HA 脆性大、抗拉强度低的缺点限制了它在人体某些部位 (如承重部位) 的直接应用。

在 Ti 合金表面制备羟基磷灰石沉积薄膜, 既利用了 HA 的生物相容性和生物活性, 又充分利用了 Ti 合金优异的机械性能, 同时, 表面覆层的存在, 还阻止了金属离子的释放, 减少了金属离子对人体的毒害作用。为了得到 HA 涂层, 人们发展了多种涂层制备技术, 如离子束法、离子溅射法、溶胶凝胶法、水热合成法等^[2~5]。等离子喷涂方法是目前比较经济实用、操作简便的方法, 而且得到的涂层有较快的骨愈合作用, 因而成为现今应用比较广的制备 HA 涂层的方法。但是, 等离子喷涂得到的羟基磷灰石涂层, 由于工艺参数不易控制, 很难控制结晶化程度、相组成及其形态^[6,7], 而且结合强度不高, 涂层中存在裂纹、孔洞和不纯净相^[7~9]。

最近, 研究者利用脉冲激光烧蚀沉积羟基磷灰石技术在钛合金基体上制备 HA 薄膜, 即 PLD 法 (pulsed laser deposition)。利用 PLD 技术制备的 HA 薄膜, 具有均匀致密、结晶程度高和低的溶解度等优异性能, 而且通过控制工艺参数, 可以调整 HA 的 Ca/P 比。因此, 脉冲激光烧蚀沉积羟基磷灰石技术

基金项目: 山东省优秀中青年科研奖励基金资助项目 (02BS056)

作者简介: 陈传忠 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事材料表面激光强化与改性研究。

E-mail: zhangcqb@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2003-05-09; 收到修改稿日期: 2003-07-15

受到材料学界的广泛关注^[10]。在国外,脉冲激光烧蚀沉积制备 HA 涂层的报道较多,但国内这方面的研究开展得很少。本文将介绍 PLD 制备 HA 薄膜的原理、特点,分析各种沉积工艺对薄膜性能的影响,以及对研究现状及发展动态进行综述。

1 PLD 制备 HA 薄膜的原理

PLD 制备薄膜材料的基本实验装置图在许多资料上可以查到^[11,12]。PLD 是将脉冲激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦后,作用于靶材表面,瞬间产生高温熔蚀,并进一步产生高温高压等离子体羽辉,羽辉定向局域膨胀并在衬底上冷凝沉积形成薄膜,一般认为它可以分成激光表面熔蚀及等离子体产生、等离子体的定向局域等温绝热膨胀发射、在衬底表面沉积成膜 3 个过程^[12]。

HA 靶材在脉冲激光的作用下,产生局部熔融,在升温至汽化过程中,HA 不能保持其相的稳定,即随温度升高,将发生相变,因而沉积得到的产物就不一定是纯净的结晶 HA。图 1 是示意性的

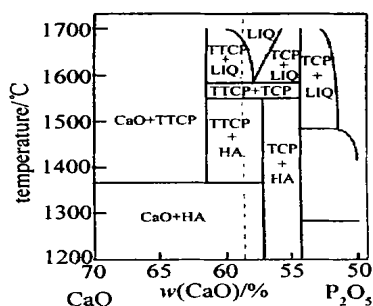


图 1 CaO-P₂O₅ 相图(有水蒸气时)

CaO-P₂O₅ 相图,虚线表示靶材成分,可见随温度上升,将有以下几个相变过程^[15]:(1)失去 CO₃²⁻ 功能团,释放出 CO₂,分解成 CaO,保留符合配比的 HA;(2)HA 和 CaO 结合生成 TTCP(Ca₄(PO₄)₂O),TTCP 和 HA 共存;(3)HA 分解成 TTCP 和 TCP(Ca₃(PO₄)₂);(4)TCP 熔化而 TTCP 仍保持固态;(5)TTCP 亦熔化。上述相变过程并不完全可逆,在第 1 个相变阶段丢失的 CO₃²⁻,并不能在沉积过程中重新排列,因而可能得到 CaO + HA 的混合物。然而 HA 的分解可以通过调整 PLD 工艺参数进行控制,从而得到组织和性能优良的 HA 薄膜,因此,有必要深入分析各种工艺参数对沉积产物的影响。

2 工艺参数对 HA 沉积薄膜的影响

2.1 气氛

一般认为,反应室气氛是影响沉积产物的最重

要因素,反应室内的水蒸气的分压尤为重要,因为几乎所有 HA 中的 OH⁻ 功能团来源于水蒸气气氛^[14]。ZENG 等人^[15]认为,气氛有利于提高沉积产物组分的复杂性,保证化学配比、改善晶体结构,气氛还可通过阻碍薄膜表面物质的再汽化,来保持住衬底上易挥发的物质,并保证薄膜表面的反应,而 Ar/H₂O 混合气氛能够降低薄膜中 Ca/P 比的分布差异。另一方面,气氛可以通过调节熔蚀试样表面的能量分布,来改善等离子体羽辉的质量,SERRA 等人^[16]认为,气氛的存在可以改变羽辉的倾向性,使羽辉的形状由在高真空中的细长羽状改变为球形,从而在衬底上得到厚度均匀的薄膜。因此,气氛的最佳值取决于以下两个因素:(1)能得到正确的产物;(2)能得到良好的羽辉及薄膜厚度。

众多研究^[14,17~19]认为,在水蒸气气氛中最易沉积出结晶程度高的 HA。水蒸气分压在 50Pa 左右时,得到的沉积产物最佳,低于此值,沉积产物中有 TTCP 相出现,随水蒸气分压上升,TTCP 相所占质量百分比下降;但水蒸气分压高于 50Pa 时,沉积产物中有 α -TCP 相出现,其质量百分比随水的分压上升而增加,导致沉积产物中的 Ca/P 比下降,OH⁻ 功能团减少。

2.2 激光的波长及能量密度

脉冲激光具有长的波长和高的能量密度时,沉积薄膜的生长速度加快,但同时,组成薄膜的粒子尺寸变大,尺寸差异变大,大粒子所占比重增加,得到颗粒状的晶体,薄膜表面粗糙,内部有孔洞。而较高的沉积速度,也将导致薄膜中 α -TCP 的含量增加。在短的波长下得到呈柱状生长的薄膜,组织致密,表面平整^[15]。ZENG 等人^[10]的研究发现,在较长的激光波长作用下得到的 Ca/P 比与纯净的 HA 晶体相符。一般认为,脉冲激光的能量密度不会改变所得沉积产物的晶体结构。

2.3 衬底温度

衬底的温度 T_s 明显影响到沉积产物的晶体结构, T_s 升高,薄膜的 Ca/P 比上升^[11]。因为较高的温度使薄膜中的 P 再挥发加快,也使 P 由薄膜向衬底扩散,而且随温度的升高,HA 晶体中的部分 PO₄³⁻ 功能团会被 CO₃²⁻ 功能团代替。

大量的研究一致认为,室温下得到玻璃态非晶相(ACP),所得磷灰石产物的化学配比与 HA 也不一致。原因是衬底温度较低时,沉积粒子没有足够的能量形成规则有序的晶体结构,而且反应室中气

氛的存在更使沉积粒子的能量降低,成为形成 HA 晶体的阻力。若衬底的温度较低,则沉积的薄膜由高温冷却下来,由于热应力的影响,容易在薄膜与衬底的结合处产生微裂纹,不利于薄膜与衬底的结合。

当 T_s 升高时,薄膜中的小尺寸粒子将消失,代之以大尺寸粒子,薄膜呈柱状生长,粗糙度也随之增大。众多实验表明^[11,15,17,20],控制衬底的温度在 400℃~600℃能得到结晶程度较高、界面结合较好的薄膜。但是温度的升高,将导致薄膜中的 P 和气氛中的 O 向衬底扩散生成氧化物或磷化物^[11,21]。由此产生的对薄膜质量的影响还有争议。

2.4 靶材

靶材的结晶度并不显著影响薄膜的晶体结构,对 PLD 而言,靶材的组成比其晶体结构更重要,而靶材的光学和化学特性将导致不同的蒸发、电离特性。因此,纯净的 HA 靶材,并不一定能够得到理想的薄膜。TUCKER^[22]用人的牙齿作靶材,与粉末烧结的 HA 靶材作对比,发现人的牙齿为靶材沉积所得 HA 的综合性能最佳。

2.5 缓冲膜的应用

通常认为加热的衬底在水蒸气气氛下沉积时,容易在衬底和薄膜之间形成一个扩散层^[12,21,23,24]。原因是薄膜中的 P、O 要向衬底扩散,气氛中的氧也会通过薄膜向衬底扩散,特别是沉积完毕后的退火热处理,更加速了这个扩散过程。FERN ÜDEZ-PROCDA^[18]用喇曼光谱观察到 Ti_2O_3 和 TiO_{2-x} 的存在并用划痕法测其薄膜破坏的临界应力,发现氧化物的存在降低了薄膜的结合强度。

为了避免脆性氧化物的产生,可以在衬底上先沉积一层致密的缓冲膜,达到阻止 O 向衬底扩散、形成氧化物的目的。NELEA 等人^[21]用 TiN , ZrO_2 , Al_2O_3 做缓冲膜,NIE 等人^[24]用 TiO_2 作缓冲膜,都取得了较理想的效果,沉积得到的 HA 薄膜耐蚀性好,结合强度提高,粗糙度与摩擦系数减小。

3 HA 沉积薄膜的性能

作为生物陶瓷,要衡量 HA 薄膜的质量,就要从两个方面考虑:(1)要有良好的力学性能,包括其本身的抗拉强度,还包括与衬底结合的能力;(2)要有良好的生物性能,包括生物活性、生物相容性以及体液耐蚀的能力,只有两者兼顾才是良好的生物材料。

3.1 力学性能

在 HA 薄膜的力学性能中,最主要的是薄膜与

基体的结合力。最常用的结合力测试方法有两种:(1)采用划痕法测量薄膜的临界破坏应力;(2)采用 ASTM-C633 拉伸方法测薄膜与衬底的结合强度^[25]。由于两种测试方法的原理不同,薄膜破坏的机制也就不同。

WON Y^[26]利用 ASTM-C633 方法测得晶体 HA 薄膜的结合力在 30MPa~40MPa,破坏全部产生在薄膜内部,具有高的抗拉强度的试样有塑性变形产生,因此,他认为 HA 薄膜自身的力学性能更应引起重视,因而致密、无孔洞、平整的薄膜是理想的。但是,GARCIA-SANZ^[25]用同样的实验方法却发现破坏都发生在薄膜与衬底的结合部位。这可能跟工艺参数不同得到的 HA 性能差异造成的。

而用划痕法实验的 HA 薄膜,绝大部分破坏发生在薄膜上^[18,20],其破坏形貌为剥离、压溃、横向裂纹,主要衡量的是薄膜本身的结合力。因此,如果薄膜具有松软的组织时,组织由于受力产生变形、能够缓解裂纹尖端的应力集中,呈现塑性特征,提高薄膜的结合力。

3.2 生物特性

大量的研究^[9,10,27]证明,在模拟体液或 0.165 mol 浓度的 NaCl 溶液中浸泡, β -TCP,HA 不易溶解, α -TCP,TTCP 溶解较快。同时,薄膜的溶解速度与表面粗糙度有关,粗糙度增加,溶解速度快。

以前,人们一直认为组织致密、高结晶度的 HA 薄膜,由于其生物降解速度慢,能够保证在植入生物体的初期的机械稳定性,所以其生物特性好^[21],因此,人们在研究中倾向于调节工艺参数以获得结晶度高的 HA 薄膜。但是最近的研究成果^[10]表明,HA 在模拟体液中达到溶解/再沉积的平衡后,TCP 相,TTCP 相和非晶 HA 的快速溶解,将导致结晶 HA 的沉积析出,以保持其体系平衡,在模拟体液中浸蚀后的薄膜表面形貌表明,不规则粒子的间隙被新的致密的 HA 所填充。而且最近的研究^[28]认为,HA 薄膜的空洞有利于骨的长入,使人体组织与薄膜间的结合更牢固。合适的孔隙率在不严重损害薄膜强度的前提下,可以促进骨的生长。

因此,从生物相容性的角度而言,一个表面粗糙、质地疏松的等离子喷薄膜与平整、致密的 PLD 薄膜,都能得到满意的结果,也有的研究者^[27,29]认为,高的结晶度将阻碍细胞的生长,因为高的结晶度导致在体液中较低的溶解度,同样体液中的离子向薄膜再沉积的速度减慢,反而不利于硬组织的生长。

4 发展前景及展望

由于脉冲激光沉积 HA 的众多优点,受到了国内外材料学界的重视,但是 PLD 法也有其缺陷,如沉积生成的面积小,影响它在大面积植入中的应用;薄膜中大粒子的出现降低了薄膜质量。现在 PLD 法制备 HA 薄膜的研究主要集中于工艺参数方面,对其生物特性所作的研究甚少。随着 PLD 制备 HA 薄膜研究的进一步深入,PLD 法制备 HA 薄膜的优越性将更加得以体现,必将在人体植入方面占据更重要的地位。

参 考 文 献

- [1] BRES E F, MOEBUS G, KLEEBE J J *et al.* *J Crystal Growth*, 1993, 129(2): 149~162.
- [2] YANG Y C, CHANG E. *Biomaterials*, 2001, 22(13): 1827~1836.
- [3] OHTSUKA Y, MATUBARA M, CHIDA N *et al.* *Surface and Coatings Technology*, 1994, 65: 224~230.
- [4] HWANG K, LIM Y. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 115(2~3): 172~175.
- [5] WENG W, BAPTISTA J L. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(9): 1151~1156.
- [6] CPAT K, WOLKEJ G C, de GROOT K. *An introduction to bioceramics*. Singapore: World Scientific, 1993. 199~221.
- [7] de GROOT K, GEESINK R, CPAT K *et al.* *J Biomed Mater Res*, 1987, 21: 1375~1381.
- [8] PILLIAR R M, FILLIAGI M J. *New calcium phosphate coating methods*. Philadelphia: Butterwoethr Heinemann Ltd, 1993. 165~171.
- [9] FRA YSSINET P, TOURENNE F, ROUQUET N *et al.* *J Mater Sci: Materials in Medicine*, 1994, 5: 11~17.
- [10] ZENG H T, LACEFIELD W R. *J Biomed Mater Res*, 2000, 50: 239~247.
- [11] MAYOR B, ARIAS J, CHIUSI S *et al.* *Thin Solid Films*, 1998, 317: 363~366.
- [12] 李美亚, 王忠烈, 林揆训 *et al.* *功能材料*, 1998, 29: 132~135.
- [13] ARIAS J L, MAYOR M B, POU J *et al.* *Applied Surface Science*, 2000, 154~155: 434~438.
- [14] ARIAS J L, GARCIA-SANZ F, MAYOR M B *et al.* *Biomaterials*, 1998, 19: 883~888.
- [15] ZENG H T, LACEFIELD W R. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 50: 248~258.
- [16] SERRA P, PALAU J, VARELA M *et al.* *J Mater Res*, 1995, 10: 473~478.
- [17] 王 峰, 金明星, 刘 航 *et al.* *原子与分子物理学报*, 2002, 17(3): 537~540.
- [18] FERN ÜNDEZ-PRADAS J M, GARCÍA-CUENCA M V, CLJRIES L *et al.* *Applied Surface Science*, 2002, 195: 31~37.
- [19] FERN ÜNDEZ-PRADAS J M, SARDIN G, CLJRIES L *et al.* *Thin Solid Films*, 1998, 317: 393~396.
- [20] CLJRIES L, MARTÍNEZ E, FERN ÜNDEZ-PRADAS J M *et al.* *Biomaterials*, 2000, 21: 967~971.
- [21] NELEA V, RISTOSCU C, GHICA C *et al.* *Applied Surface Science*, 2000, 168: 127~131.
- [22] TUCKER B E, NANCOLLAS G H, COTTELL C M *et al.* *Biomaterials*, 1996, 17: 631~637.
- [23] KAITO M, NAKAMURA M, TANAKA T *et al.* *Applied Surface Science*, 2002, 197~198: 768~771.
- [24] NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125: 407~414.
- [25] GARCIA-SANZ F J, MAYOR M B, ARIAS J L *et al.* *J Mater Sci: Materials in Medicine*, 1997, 8: 861~865.
- [26] WANG C K, LIN J H C, JU C P *et al.* *Biomaterials*, 1996, 17: 631~637.
- [27] RADIN S, DUCHEYNE P. *J Biomed Mater Res*, 1996, 30: 273~279.
- [28] FLAUTRE B, DESCAMPS M, DELECOURT C *et al.* *J Mater Sci: Materials in Medicine*, 2001, 12: 679~682.
- [29] KHOR KA, VREELING A, DONG ZL *et al.* *Materials Science and Engineering*, 1999, A266: 1~7.

简 讯 ·

无透镜瞬态光栅外差检测光学技术

光学检测中的瞬态光栅法被材料学家们用于测量和观察分子和晶格振动、声波、热散射、分子散射以及其它一些有趣的现象。在瞬时光栅外差检测法中,激光束被一个普通相位板一分为二:泵浦光和探测光。泵浦光在检测样品中干涉形成光栅,探测光则在样品中衍射,所产生的强度决定物理数据。但是在过去,这种仪器要求很高精度的光准直,这个方法根本不可能普遍使用。东京大学的研究人员开发了一种简易式瞬态光栅方法,使得这一检测技术更便于使用。在这套无透镜系统中,泵浦光和探测光通过一个二色镜合二为一,然后一起入射到透射光栅,从而在样品中形成干涉,探测光同时被透射光栅和瞬态光栅衍射,两束衍射光一起被检测到。研究人员先后在光染料盒和 30nm 厚的金膜上试验了这项技术,均取得了较好结果。

(蒋 锐 曹三松 供稿)