

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
HIDROXIAPATITA PARA LA MEJORA DE LA
OSTEOINTEGRACIÓN EN IMPLANTES Y DESARROLLO DE
UN PROTOCOLO ESTANDARIZADO PARA SU EVALUACIÓN**

Tesis para obtener el título profesional de Ingeniera Biomédica

AUTORA:

Vanessa Yvon Diaz Arrascue

ASESOR:

Rolf Grieseler

Lima, 2026

Informe de Similitud

Yo, Prof. Dr.-Ing. Rolf Grieseler, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulado

Películas delgadas de hidroxapatita para la mejora de la osteointegración en implantes y desarrollo de un protocolo estandarizado para su evaluación

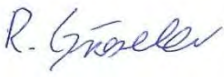
Tesis del autor:

Vanessa Yvón Díaz Arrascue,

El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 10%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 16/03/26.

- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 16/03/26

| | |
|---|--|
| Apellidos y nombres del asesor Grieseler, Rolf | |
| CE: 001660902 | Firma |
| ORCID: 0000-0001-5307-7755 |  |



Dedicado a mis padres, Edward y Sara, a mis hermanos Bruno y Gabriela, y a todos los amigos, familiares y docentes que me acompañaron desde el inicio.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a Dios, por escucharme y sostenerme en cada una de mis oraciones, y por brindarme fortaleza y perseverancia a lo largo de todo este proceso académico.

Agradezco de manera muy especial a mi asesor de tesis, Rolf Grieseler, por su guía constante, paciencia y disposición para enseñarme y orientarme durante el desarrollo de esta investigación, así como durante mis prácticas de laboratorio en ciencias de los materiales en el 2024.

Agradezco al Laboratorio de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) por facilitarme los recursos y equipos necesarios (SEM, DRX y espectroscopía Raman) para desarrollar la caracterización de mis muestras.

Asimismo, agradezco a la Sección de Física de Ciencias e Ingeniería por permitirme utilizar su equipo de sputtering y a la profesora Noely Calderón por brindarme el soporte teórico.

Un agradecimiento especial a Bruno Rodríguez, de la Sección de Física, por su apoyo, disposición incondicional y orientación tanto para el uso del equipo de sputtering, como para perfilometría óptica.

Finalmente, agradezco de todo corazón a mi familia, por confiar en mí incluso en los momentos de mayor presión y exigencia académica. Y a mi perrita Nala, quien vivió los tramos de duro trabajo junto a mí.

A cada uno de ustedes, mi más profundo agradecimiento por su invaluable contribución a este viaje académico.

RESUMEN

En la presente Tesis se muestra el desarrollo de películas delgadas de hidroxiapatita (HAP) mediante pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia (RF-MS), como estrategia para mejorar la osteointegración en implantes médicos. Para ello se utilizó silicio como sustrato para la deposición, y se aplicaron técnicas de caracterización como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía por Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman, con el fin de analizar la morfología superficial, la composición química, y la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos. Asimismo, se evaluó el espesor de las películas mediante perfilometría óptica.

Se establecieron dos grupos experimentales: uno con enfriamiento del porta sustrato y otro sin enfriamiento, a fin de comparar el efecto de la temperatura sobre la calidad del recubrimiento. Se obtuvieron mejores resultados en el grupo sin enfriamiento, ya que mostró una mayor adherencia, espesor y homogeneidad en la película, además de una menor degradación del target de HAP. Las estructuras obtenidas se alinearon con las características de la zona T del modelo de Thornton, lo que indica una microestructura compacta favorable para la adhesión celular y el crecimiento óseo.

Adicionalmente, se diseñó un protocolo estandarizado para la evaluación de la osteointegración en recubrimientos de HAP, incluyendo parámetros físicos (rugosidad, espesor), mecánicos (resistencia a tracción y corte), químicos (relación Ca/P) y cristalográficos (fase hexagonal estable). Se identificaron como principales resultados que los recubrimientos desarrollados tienen potencial para reducir el rechazo de implantes, mejorar la fijación ósea y acelerar la regeneración del tejido.

Finalmente, se cumplieron los objetivos propuestos, optimizando la técnica de deposición y caracterizando la muestra tanto en sus propiedades físico-químicas como en su comportamiento estructural.

Como trabajo futuro se sugiere optimizar las condiciones del proceso de deposición, emplear blancos sinterizados para mejorar la eficiencia del recubrimiento, ampliar el estudio a través de técnicas de caracterización adicionales (como AFM, XPS o pruebas electroquímicas), y validar el protocolo propuesto en condiciones más próximas al entorno clínico, incluyendo ensayos in vitro o in vivo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO 1: IMPLANTES BIOMÉDICOS Y SU RECHAZO: FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS, IMPACTO CLÍNICO-SOCIAL Y MARCO TEÓRICO | 3 |
| 1.1 Efectos relacionados al rechazo de implantes biomédicos | 3 |
| 1.1.1 Retos con respecto a la implantación | 3 |
| 1.1.2 Incidencia y prevalencia de periimplantitis y osteólisis a nivel nacional o internacional | 5 |
| 1.1.3 Relevancia de los recubrimientos en los implantes | 6 |
| 1.2 Implicancias del uso de implantes biomédicos en salud pública | 6 |
| 1.2.1. Impacto clínico..... | 6 |
| 1.2.2. Impacto social | 7 |
| 1.2.3. Impacto científico..... | 7 |
| 1.3. Marco teórico: Estructura del tejido óseo y análisis de biomateriales utilizados en implantes óseos biomédicos..... | 8 |
| 1.3.1. Estructura y funciones del hueso..... | 8 |
| 1.3.1.1. Hueso cortical..... | 8 |
| 1.3.1.2. Hueso trabecular | 9 |
| 1.3.2. Composición y propiedades del tejido óseo | 9 |
| 1.3.2.1. Composición química y estructural | 9 |
| 1.3.2.2. Formación y remodelación ósea..... | 10 |
| 1.3.3. Biomateriales usados en implantaciones | 11 |
| 1.3.3.1. Materiales inorgánicos..... | 11 |
| 1.3.3.1.1. Metales | 11 |
| 1.3.3.1.2. No metales | 12 |
| 1.3.3.2. Biomateriales naturales..... | 13 |
| 1.4. Hidroxiapatita (HAP) | 13 |
| 1.4.1. Métodos de síntesis..... | 16 |
| 1.4.2. Aplicaciones biomédicas de la Hidroxiapatita | 18 |
| 1.4.2.1. Implantes óseos | 19 |
| 1.4.2.2. Implantes dentales..... | 19 |
| 1.4.3. Películas delgadas de Hidroxiapatita..... | 20 |
| 1.4.3.1. Modelo de Thornton para el crecimiento de películas delgadas..... | 20 |
| 1.4.3.2. Tratamiento térmico de películas delgadas de HAP..... | 22 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA | 24 |
| 2.1 Deposición de la película delgada de hidroxiapatita mediante pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencia (RF-MS) | 24 |
| 2.1.1. Sistema de Magnetron Sputtering de la PUCP | 25 |
| 2.1.2. Materiales y preparación de muestras | 29 |
| 2.1.2.1. Blanco de hidroxiapatita (Target de HAP) | 29 |
| 2.1.2.2. Sustrato: Silicio | 30 |
| 2.1.2.3. Preparación de muestras | 31 |
| 2.1.2.4. Procedimiento | 33 |
| 2.1.3. Tratamiento térmico post-deposición: sinterización de películas delgadas de HAP36 | |
| 2.1.4. Medición del espesor de la película mediante perfilometría óptica | 37 |
| 2.2. Caracterización de la película delgada después de la deposición: Análisis del recubrimiento de hidroxiapatita sobre el sustrato. | 39 |
| 2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 39 |
| 2.2.2. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS) | 40 |
| 2.2.3. Espectroscopia Raman | 40 |
| 2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX) | 41 |
| 2.3. Desarrollo del protocolo de evaluación de osteointegración de las películas de HAP para aplicaciones biomédicas | 42 |
| CAPÍTULO 3: RESULTADOS DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN Y DE LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADAS | 44 |
| 3.1 Resultados de la caracterización del target de HAP | 44 |
| 3.1.1. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS) | 44 |
| 3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 45 |
| 3.2 Resultados de la deposición de películas delgadas de HAP mediante RF-MS | 47 |
| 3.2.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 47 |
| 3.2.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 51 |
| 3.3 Resultados de los ensayos de caracterización de las películas delgadas de HAP depositadas | 53 |
| 3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 53 |
| 3.3.1.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 53 |
| 3.3.1.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 59 |
| 3.3.2. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS) | 63 |
| 3.3.2.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 63 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 3.3.2.2. | Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 66 |
| 3.3.3. | Espectroscopía Raman | 68 |
| 3.3.3.1. | Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 68 |
| 3.3.3.2. | Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 71 |
| 3.3.4. | Difracción de Rayos X (DRX) | 73 |
| 3.3.4.1. | Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 74 |
| 3.3.4.2. | Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 76 |
| 3.4 | Resultados de la medición del espesor de la película: perfilometría óptica | 77 |
| 3.4.1. | Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado | 77 |
| 3.4.2. | Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar | 81 |
| CAPÍTULO 4: PROPUESTA DE PROTOCOLO ESTANDARIZADO PARA LA EVALUACIÓN DE OSTEointegración de las películas delgadas de Hidroxiapatita en aplicaciones biomédicas | | 85 |
| 4.1 | Requisitos | 85 |
| 4.1.1. | Requisitos químicos | 85 |
| 4.1.2. | Requisitos cristalográficos | 86 |
| 4.2 | Caracterización | 86 |
| 4.2.1. | Caracterización física | 86 |
| 4.2.1.1. | Topografía de la superficie | 86 |
| 4.2.2. | Caracterización mecánica | 87 |
| 4.2.2.1. | Resistencia a la tracción del recubrimiento al sustrato | 87 |
| 4.2.2.2. | Resistencia al corte | 88 |
| 4.2.2.3. | Resistencia a la fatiga | 89 |
| CONCLUSIONES | | 91 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 95 |

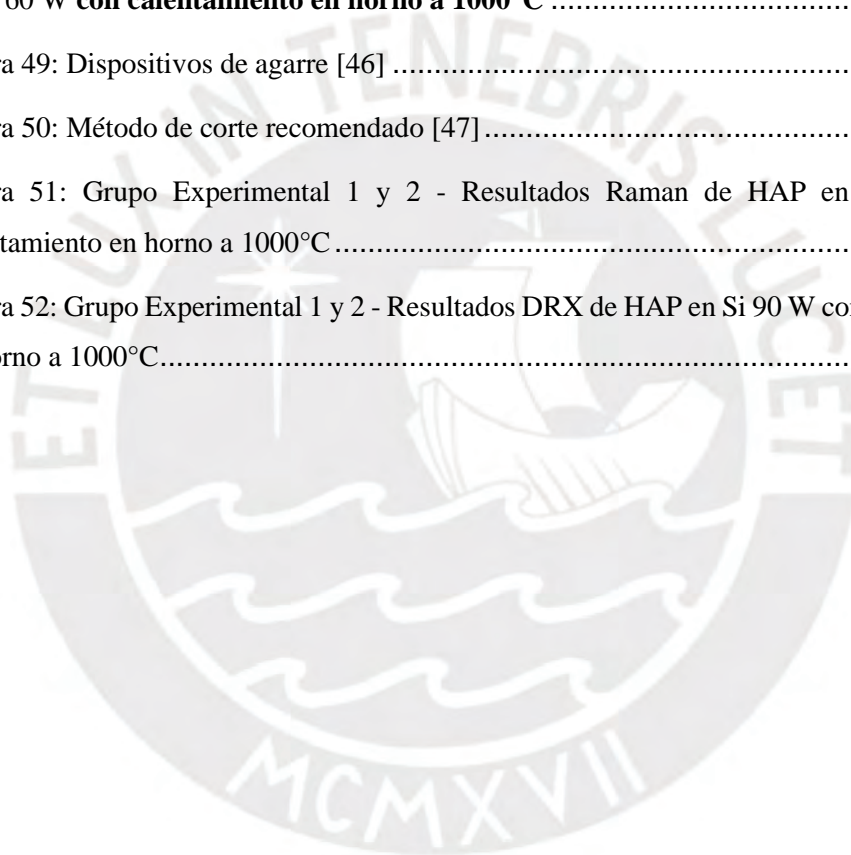
ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: (a) Estructura molecular de la HAP con sus constituyentes elementales, (b) Estructura cristalina de la HAP en una celda unitaria [22] | 14 |
| Figura 2: Diagrama de Thornton-Anders [31] | 21 |
| Figura 3: Diagrama de la cámara de vacío [34] | 25 |
| Figura 4: Sistema de Magnetron Sputtering de la Sección de Física PUCP | 25 |
| Figura 5: Vista de la cámara de vacío: (a) completamente cerrada y (b) sistema mecánico de apertura y cierre de la tapa..... | 26 |
| Figura 6: Fuentes de energía de los tres magnetrones de radiofrecuencia. | 27 |
| Figura 7: Componentes de la cámara de vacío..... | 27 |
| Figura 8: (a) Bomba mecánica y (b) Bomba turbomolecular | 28 |
| Figura 9: Sistema de Guillotina que permite aislar a la cámara de vacío | 28 |
| Figura 10: (a) Chiller y (b) sistema de tuberías para refrigeración..... | 29 |
| Figura 11: (a) Target HAP y (b) Target colocado sobre el magnetrón de fuente César Rojo 30 | |
| Figura 12: Oblea de silicio tipo P: (a) vista anterior y (b) posterior | 31 |
| Figura 13: Preparación de la muestra: (a) Herramientas usadas para el corte de la oblea de Silicio tipo P, (b) Corte de Si en dimensiones de 1x1cm, (c) Limpieza por ultrasonido de los cortes, (d) Fijación de los cortes sobre el plato con cinta de carbono, (e) Distribución de los cortes en el plato, recubriendo uno de ellos con cinta de Kapton | 32 |
| Figura 14: Tratamiento térmico posterior a la deposición: (a) Muestras recubiertas a potencias de 30 W, 60 W y 90 W respectivamente, (b) Colocación de las muestras en el horno tubular, (c) Configuración del calentamiento | 37 |
| Figura 15: (a) Equipo de perfilometría óptica con sus partes: [1] fuente piezoeléctrico, [2] lente objetivo interferométrico, [3] divisor de haz, [4] iluminación LEDs, [5] lente formador de imagen, [6] fuente LEDs, [7] cámara CMOS; y (b) adquisición de imágenes en computador. | 38 |
| Figura 16: (a) Equipo de SEM QUANTA 650 integrado con equipo de EDS Edax Octane Pro, (b) principio de funcionamiento [40] | 40 |
| Figura 17: (a) Microscopio Raman RENISHAW inVia y (b) principio de funcionamiento [42] | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: (a) Difractómetro BRUKER D8 DISCOVER FAMILIA y (b) principio de funcionamiento [44] | 42 |
| Figura 19: EDS del target de HAP empleado para RF-MS | 44 |
| Figura 20: Resultados SEM de target HAP a diferentes aumentos: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 5000X, (d) 10000X | 46 |
| Figura 21: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a 30 W : (a) Target 1 de HAP, (b) Target 1 de HAP a 30 W, (c) Plato a 30 W | 48 |
| Figura 22: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a 60 W : (a) Target 1 de HAP a 60 W, (b) Plato a 60 W | 49 |
| Figura 23: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a 90 W : (a) Target 1 de HAP a 90 W, (b) Plato a 90 W | 50 |
| Figura 24: Distribución de la densidad iónica en magnetrón DC a $t = 1$ s, obtenida mediante simulación FEM (escala logarítmica) [53] | 51 |
| Figura 25: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a 30 W : (a) Target 2 de HAP, (b) Target 2 de HAP a 30 W, (c) Plato a 30 W | 51 |
| Figura 26: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a 60 W : (a) Target 2 de HAP a 60 W, (b) Plato a 60 W | 52 |
| Figura 27: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a 90 W : (a) Target 3 de HAP, (b) Target 3 de HAP a 90 W, (c) Plato a 90 W | 53 |
| Figura 28: Grupo Experimental 1 - Resultados SEM de HAP en Si sin calentamiento en horno : (a) 30W a 100X, (b) 30W a 500X, (c) 60W a 100X, (d) 60W a 500X, (e) 90W a 500X, (f) 90W a 1000X | 55 |
| Figura 29: Telephone-cords en películas de nitruro de silicio reconocidas: trasición morfológica y características de las deformaciones de TC en una película de 700 nm de espesor [56]. | 56 |
| Figura 30: Grupo Experimental 1 - Resultados SEM de HAP en Si con calentamiento en horno a 1000°C : (a) 30W a 10000X, (b) 30W a 25000X, (c) 60W a 500X, (d) 60W a 1000X, (e) 90W a 500X, (f) 90W a 2500X | 58 |
| Figura 31: Grupo Experimental 2 - Resultados SEM de HAP en Si sin calentamiento en horno : (a) 30W a 5000X, (b) 30W a 10000X, (c) 60W a 5000X, (d) 60W a 10000X, (e) 90W a 5000X, (f) 90W a 10000X | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 32: Grupo Experimental 2 - Resultados SEM de HAP en Si con calentamiento en horno a 1000°C : (a) 30W a 5000X, (b) 30W a 10000X, (c) 60W a 5000X, (d) 60W a 10000X, (e) 90W a 5000X, (f) 90W a 10000X..... | 62 |
| Figura 33: Grupo Experimental 1 - Resultados EDS de: (a) HAP en Si a 30 W, (b) HAP en Si a 30 W + 100°C, (c) HAP en Si a 60 W, (d) HAP en Si a 60 W + 100°C, (e) HAP en Si a 90 W, (f) HAP en Si a 90 W + 100°C..... | 65 |
| Figura 34: Grupo Experimental 2 - Resultados EDS de: (a) HAP en Si a 30 W, (b) HAP en Si a 30 W + 100°C, (c) HAP en Si a 60 W, (d) HAP en Si a 60 W + 100°C, (e) HAP en Si a 90 W, (f) HAP en Si a 90 W + 100°C..... | 67 |
| Figura 35: Grupo Experimental 1 - Micrografías Raman de HAP en Si con calentamiento en horno a 1000°C : (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W (Zona 1, Zona 2 y Zona 3), (d) 90 W (Zona 4) | 69 |
| Figura 36: Grupo Experimental 1 - Resultados Raman de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W con calentamiento en horno a 1000°C , comparado con literatura de Espectro Raman de HAP [64]. | 71 |
| Figura 37: Grupo Experimental 2 - Micrografías Raman de HAP en Si con calentamiento en horno a 1000°C : (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W | 72 |
| Figura 38: Grupo Experimental 2 - Resultados Raman de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W con calentamiento en horno a 1000°C , comparado con literatura de Espectro Raman de HAP. [64] | 73 |
| Figura 39: DRX de Target de HAP antes y después de RF-MS, comparado con literatura de DRX de HAP..... | 74 |
| Figura 40: Grupo Experimental 1 - Resultados DRX (1s por paso) de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W sin y con calentamiento en horno a 1000°C , comparado con DRX de cuarzo, DRX de NaMg(PO ₃) ₃ y literatura de DRX de HAP | 75 |
| Figura 41: Grupo Experimental 1 - Resultados DRX (3s por paso) de HAP en Si 90 W sin y con calentamiento en horno a 1000°C , comparado con DRX de sustrato, DRX de cuarzo, DRX de NaMg(PO ₃) ₃ y literatura de DRX de HAP..... | 76 |
| Figura 42: Grupo Experimental 2 - Resultados DRX (1s por paso) de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W sin y con calentamiento en horno a 1000°C , comparado con DRX de cuarzo, DRX de NaMg(PO ₃) ₃ y literatura de DRX de HAP | 77 |
| Figura 43: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si sin calentamiento en horno : (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 44: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Potencia (W) vs Espesor (nm) | 80 |
| Figura 45: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si 60 W con calentamiento en horno a 1000°C | 81 |
| Figura 46: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si sin calentamiento en horno : (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W | 82 |
| Figura 47: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Potencia (W) vs Espesor (nm) | 83 |
| Figura 48: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si 60 W con calentamiento en horno a 1000°C | 84 |
| Figura 49: Dispositivos de agarre [46] | 88 |
| Figura 50: Método de corte recomendado [47] | 89 |
| Figura 51: Grupo Experimental 1 y 2 - Resultados Raman de HAP en Si 90 W con calentamiento en horno a 1000°C | 92 |
| Figura 52: Grupo Experimental 1 y 2 - Resultados DRX de HAP en Si 90 W con calentamiento en horno a 1000°C | 93 |



ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Compuestos de fosfato de calcio biológicamente relevantes [24] | 14 |
| Tabla 2: Propiedades físicas de la hidroxiapatita [19] [21] [24] | 15 |
| Tabla 3: Principales técnicas de procesamiento para producir polvos de HAP [24] | 16 |
| Tabla 4: Resumen comparativo de las condiciones experimentales por grupo | 35 |
| Tabla 5: Grupo Experimental 1 - Tasa de deposición (nm/min) | 79 |
| Tabla 6: Grupo Experimental 2 - Tasa de deposición (nm/min) | 82 |
| Tabla 7: Criterios del ensayo de fatiga por flexión [48] | 90 |



INTRODUCCIÓN

El rechazo de implantes médicos por parte del cuerpo humano sigue siendo un problema en el ámbito de la medicina regenerativa y la odontología. Este rechazo no solo resulta en complicaciones clínicas importantes, sino que también representa un alto costo económico para los sistemas de salud, debido a las cirugías de revisión y los tratamientos adicionales requeridos. Entre las complicaciones más comunes se encuentran la periimplantitis, una inflamación severa alrededor del implante que puede progresar a la pérdida del mismo, el aflojamiento del implante debido a una integración deficiente con el hueso, y la falla general de la osteointegración [1]

La osteointegración es la unión estructural y funcional directa entre el tejido óseo y la superficie del implante, sin la presencia de tejido fibroso entre ambos. Este proceso garantiza la estabilidad mecánica a largo plazo del implante, así como su correcta funcionalidad. Cuando esta integración no se logra de manera adecuada, el implante puede fallar, generando complicaciones clínicas como infecciones, pérdida del soporte óseo e incluso la necesidad de procedimientos quirúrgicos adicionales. Algunos estudios han demostrado que entre el 5% y 10% de los implantes fallan, lo que significa miles de procedimientos fallidos cada año. Más del 50% de estas fallas están relacionadas con complicaciones debidas a una osteointegración insuficiente o infecciones periimplantarias. [1]

Por ello, la hidroxiapatita (HAP) ha demostrado ser uno de los biomateriales con mayor potencial para mejorar la respuesta biológica del implante, gracias a su similitud con el componente mineral del hueso humano. Asimismo, existen normativas internacionales en el ámbito médico, como las ISO 10993 y la ASTM F1185, que respaldan el uso de la HAP en aplicaciones biomédicas debido a su eficacia para mejorar la osteointegración y su seguridad clínica. Sin embargo, a pesar de los avances en las técnicas de implantación, sigue existiendo la necesidad de desarrollar recubrimientos óptimos de HAP que maximicen la integración del implante con el hueso, minimizando así las tasas de rechazo y aumentando la estabilidad a largo plazo del implante. El desafío está en diseñar recubrimientos de HAP que no solo promuevan la formación ósea alrededor del implante, sino que también ofrezcan una buena

adherencia mecánica y resistencia a infecciones, evitando complicaciones a largo plazo. [2]

Objetivo general

Desarrollar recubrimientos de hidroxiapatita que optimicen la osteointegración en implantes médicos, reduciendo las tasas de rechazo del implante y desarrollar un protocolo de medición que asegure su rendimiento clínico.

Objetivos específicos

- a) Desarrollar recubrimientos de hidroxiapatita mediante Pulverización Catódica con Magnetron de Radiofrecuencia (RF-MS), optimizando las condiciones de depósito.
- b) Caracterizar integralmente las propiedades morfológicas, químicas y cristalinas de las películas delgadas de hidroxiapatita depositadas.
- c) Desarrollar un protocolo de medición para evaluar la osteointegración de las películas de hidroxiapatita en aplicaciones biomédicas.

La importancia de esta investigación está en su contribución tanto al ámbito científico como al clínico. Se busca que los recubrimientos de HAP desarrollados mejoren la fijación del implante al hueso circundante, reduciendo las tasas de aflojamiento aséptico y de rechazo. Además, una optimización de la película delgada de HAP favorecerá la cicatrización ósea, convirtiéndola en un biomaterial altamente eficaz en aplicaciones futuras como la fusión espinal y otras cirugías reconstructivas, evitando complicaciones postoperatorias y mejorando la recuperación del paciente.

El presente documento se encuentra organizado en cuatro capítulos. En el Capítulo 1, se expone la introducción teórica y el estado del arte relacionado con los recubrimientos de hidroxiapatita en implantes biomédicos, así como las enfermedades y problemáticas asociadas al rechazo de implantes. El Capítulo 2 describe la metodología experimental, incluyendo la preparación de muestras, técnica de recubrimiento, y técnicas de caracterización. En el Capítulo 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos, seguidos de su análisis e interpretación. Finalmente, el Capítulo 4 propone el protocolo de medición estandarizado para evaluar la osteointegración de los recubrimientos.

CAPÍTULO 1: IMPLANTES BIOMÉDICOS Y SU RECHAZO: FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS, IMPACTO CLÍNICO-SOCIAL Y MARCO TEÓRICO

Este capítulo presenta el contexto general del estudio: se describe la magnitud y consecuencia de implantes dentales, de cadera y de rodilla, la frecuencia con que se presentan complicaciones de fracaso o rechazo y los impactos clínicos, sociales y científicos asociados. Además, se desarrolla el marco teórico que revisa los principios biológicos y materiales en implantaciones, y cómo las películas delgadas de hidroxiapatita son una estrategia para mejorar la longevidad de los implantes.

1.1 Efectos relacionados al rechazo de implantes biomédicos

El rechazo de implantes biomédicos se manifiesta a través de diversas complicaciones que comprometen la unión entre el implante y el tejido huésped, afectando su funcionalidad y longevidad. Entre los efectos más comunes se incluyen la periimplantitis (inflamación infecciosa de los tejidos periimplantarios acompañada de pérdida progresiva del hueso de soporte) [3], la osteólisis periprotésica (resorción ósea alrededor del implante debido a una reacción inflamatoria crónica en ausencia de infección) [4], el aflojamiento aséptico del implante (pérdida de fijación del dispositivo sin mediación bacteriana), el fallo de osteointegración inicial (falta de unión ósea estable tras la colocación del implante) y la infección periprotésica tardía (infección profunda alrededor de una prótesis, como en artroplastias de cadera o rodilla, generalmente asociada a biopelículas bacterianas). Todas estas complicaciones pueden llevar al fracaso del implante y representan los principales desafíos en la longevidad de los implantes biomédicos y motivan el desarrollo de estrategias para mejorar la biocompatibilidad y la integración de los implantes con el tejido.

1.1.1 Retos con respecto a la implantación

El rechazo de implantes biomédicos es un fenómeno complejo que ocurre debido a distintos factores fisiopatológicos. Uno de los principales es la **osteólisis periprotésica**, resultado de la respuesta inflamatoria crónica inducida por micro-partículas liberadas del implante por la fricción (como polietileno o metales), las

cuales activan macrófagos y estimulan la actividad osteoclástica. Esto produce una pérdida progresiva del hueso de soporte, lo que lleva al **aflojamiento aséptico** del implante, una de las principales causas de revisiones quirúrgicas tardías [4].

Por otro lado, las infecciones periprotésicas en implantes de cadera o rodilla, y la periimplantitis en implantes dentales, representan retos críticos debido a la **formación de biopelículas bacterianas**. Estas biopelículas son estructuras que protegen a los microorganismos de la acción de antibióticos y del sistema inmune, generando una infección e inflamación crónica local que destruye tejidos periimplantarios y puede derivar en la pérdida del implante, como por ejemplo la **periimplantitis** en implantes dentales. Además, estas infecciones asociadas a biopelículas son difíciles de erradicar sin retirar el material, ya que las bacterias sésiles pueden resistir concentraciones elevadas de antibióticos [5].

Otro desafío importante es lograr y mantener la **osteointegración** del implante. La osteointegración se define como la unión estructural y funcional directa entre el hueso vivo y la superficie de un implante sometido a carga. Un implante correctamente osteointegrado actúa como parte del esqueleto, mientras que la falla de osteointegración implica la formación de un tejido fibroso interpuesto en lugar de hueso, resultando en inestabilidad. Fallas tempranas de implantes (poco después de la colocación) suelen atribuirse a una integración ósea deficiente o incompleta y, dentro de los factores que dificultan la osteointegración, incluyen la baja estabilidad primaria, la mala calidad ósea, superficies implantarias poco bioactivas y condiciones sistémicas como la osteoporosis. Si no se logra una fijación sólida, el implante puede volverse móvil, causar dolor y requerir su reemplazo [6].

Finalmente, existen casos de reacciones adversas al material del implante, como una baja estabilidad primaria, la mala calidad ósea del lecho receptor, superficies implantarias poco bioactivas, condiciones sistémicas del paciente (como osteoporosis o trastornos metabólicos) y alergias a metales o toxicidad por liberación de iones por corrosión. Todos estos casos pueden desencadenar respuestas inflamatorias locales perjudiciales y contribuir a la osteólisis [6].

1.1.2 Incidencia y prevalencia de periimplantitis y osteólisis a nivel nacional o internacional

A nivel internacional, las complicaciones asociadas al rechazo de implantes están documentadas especialmente en el ámbito dental y ortopédico. La periimplantitis afecta en promedio al 22% de los pacientes con implantes, aunque puede llegar hasta el 35% en poblaciones sin mantenimiento periodontal adecuado [5]. En Europa, se estima que alrededor del 24% de los implantes dentales están en riesgo de pérdida por infección bacteriana, lo que resalta la importancia de una buena higiene oral y controles periódicos [7].

En el caso de implantes ortopédicos como prótesis de cadera o rodilla, la infección periprotésica ocurre en aproximadamente 1–2% de las cirugías primarias, pero representa una de las causas más frecuentes de revisión quirúrgica [7]. En estudios recientes, estas infecciones han superado al aflojamiento aséptico como principal causa de fracaso del implante. Por ejemplo, la infección post-quirúrgica es la causa del 30% de los fracasos de las revisiones de cadera, y más del 50% en revisiones de rodilla [8]. Estas complicaciones sépticas, además de comprometer el éxito clínico, se asocian con altas tasas de morbilidad (3–18%) y elevados costos de atención [9].

A nivel nacional, en el Perú la información estadística sobre complicaciones asociadas a implantes es limitada, debido a la ausencia de registros nacionales sobre implantes osteoarticulares o dentales. Sin embargo, la evidencia clínica sugiere que las tendencias locales son comparables a las internacionales. En odontología, aunque no existen estudios epidemiológicos formales sobre periimplantitis, los especialistas reportan su aumento como problema emergente. La expansión del uso de implantes dentales, sin programas adecuados de mantenimiento, podría llevar a prevalencias similares a las globales (20% o más). En ortopedia, hospitales como el Rebagliati han documentado tasas de infección periprotésica en artroplastias de rodilla cercanas al 2% en adultos mayores. Dentro de los factores de riesgo identificados se incluyen obesidad, diabetes y tabaquismo, destacando la importancia de estrategias preventivas en el entorno perioperatorio [9].

1.1.3 Relevancia de los recubrimientos en los implantes

Frente a los retos descritos, en la implantología es importante lograr una óptima osteointegración para asegurar la duración a largo plazo de los implantes. Si bien el titanio (Ti) y sus aleaciones son materiales usados en implantes debido a su biocompatibilidad, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, no garantizan una integración ósea óptima por sí solos. Para lograr dicha integración, se aplican recubrimientos bioactivos sobre la superficie del implante, favoreciendo una cicatrización más rápida, una mejor adhesión celular y una mayor estabilidad primaria y secundaria [10].

La hidroxiapatita (HAP) destaca por su similitud con el componente mineral del hueso humano y promueve el crecimiento óseo, tanto desde el lecho óseo hacia el implante (implantopedal), como en sentido inverso (implantofugal), fortaleciendo la unión entre el tejido huésped e implante. Por ello, se usan los recubrimientos de HAP para mejorar la estabilidad del implante y acelerar el proceso de osteointegración; no obstante, la eficacia de estos recubrimientos depende en gran medida del método de aplicación y de la calidad de la adhesión entre la HAP y el sustrato del implante [10].

1.2 Implicancias del uso de implantes biomédicos en salud pública

1.2.1. Impacto clínico

Los implantes biomédicos tienen un impacto clínico significativo en la salud del paciente, pues mejoran la calidad de vida con el restablecimiento de funciones perdidas y el apoyo estructural. Son importantes en la medicina, especialmente en la remodelación ósea y la integración adecuada del implante con el hueso circundante. La proporción de contacto hueso-implante es importante para la remodelación ósea, debido a que un mayor contacto promueve una mejor adaptación del hueso circundante. Esta proporción hueso-implante depende de la topografía de la superficie del implante y la calidad del hueso [11]. Asimismo, la tasa de degradación de un implante biodegradable debe coincidir con el plazo requerido para la reconstrucción ósea y el producto de degradación no debe tener efectos negativos. La efectividad de los implantes biodegradables depende de un equilibrio adecuado entre la resistencia mecánica y la tasa de degradación, permitiendo al hueso regenerarse mientras mantiene la funcionalidad sin comprometer la seguridad del paciente [12].

1.2.2. Impacto social

Las implantaciones mejoran la calidad de vida de las personas al permitirles recuperar las funciones perdidas, como la masticación y el habla en el caso de implantes dentales, lo cual a su vez le permite al paciente participar más plenamente en actividades sociales y familiares. Asimismo, la restauración de la estética dental a través de la implantación dental puede aumentar la confianza al sonreír y la autoestima de los pacientes al mejorar su apariencia estética, llevando a una mayor interacción social y mejor integración en la comunidad [11].

Los implantes también presentan desafíos éticos y sociales, como por ejemplo la diferencia en el acceso a estas tecnologías, ya que en muchos países en desarrollo el costo de los implantes dentales es elevado, lo que limita su disponibilidad para las personas de bajos recursos. Esto crea una alta brecha entre aquellos que pueden acceder a estos tratamientos y quienes no, aumentando la desigualdad en el ámbito de la salud. De esta forma, aunque se hayan logrado avances tecnológicos de tratamientos avanzados, estos beneficios no siempre llegan a todos de manera equitativa [13].

1.2.3. Impacto científico

Los avances en materiales y biocompatibilidad han conllevado al uso generalizado del titanio y sus aleaciones en implantes debido a su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y durabilidad; sin embargo, los desarrollos recientes en recubrimientos avanzados, como los que contienen HAP y nanopartículas de plata, han mejorado aún más estas propiedades. La HAP promueve la osteointegración imitando la composición mineral ósea, mientras que las nanopartículas de plata proporcionan propiedades antimicrobianas esenciales para prevenir infecciones posoperatorias [14].

También existen simulaciones que han permitido a los investigadores modelar la interacción entre el hueso y el implante, como por ejemplo el Análisis de Elementos Finitos (FEA), optimizando su diseño para promover una distribución adecuada de la densidad ósea y un ajuste personalizado según la anatomía del paciente. Este método permite anticipar la manera en que el implante afectará en la remodelación ósea y otros factores biomecánicos, mejorando el ajuste y reduciendo el riesgo de complicaciones [11].

1.3. Marco teórico: Estructura del tejido óseo y análisis de biomateriales utilizados en implantes óseos biomédicos

1.3.1. Estructura y funciones del hueso

El hueso es un tejido conectivo metabólicamente activo que proporciona soporte estructural, facilita el movimiento y la locomoción al actuar como palancas para los músculos, y protege estructuras vitales. Además, los huesos sirven como reservorios de minerales, factores de crecimiento y citocinas, regulan la homeostasis mineral y el equilibrio ácido-base, y son el sitio de la hematopoyesis en la médula ósea; es decir, la producción de células sanguíneas. El conjunto de huesos organizados forma el esqueleto o sistema esquelético, en el cual cada hueso cumple una función particular y se relaciona funcionalmente con las piezas adyacentes a las que está articulado. [15] El hueso también es un tejido dinámico que sufre una remodelación ósea constante. La remodelación ósea es un proceso fisiológico en el que los osteoclastos, las células que reabsorben el hueso, degradan el hueso viejo y lo reemplazan posteriormente por hueso nuevo formado por osteoblastos, las células formadoras de hueso. En la remodelación ósea, la diferenciación y la función de ambos tipos de células óseas dependen de la unión al hueso [16].

Existen dos tipos estructurales principales del hueso: el hueso cortical y el hueso trabecular. El esqueleto humano adulto está compuesto en un 80 % de hueso cortical y en un 20 % de hueso trabecular. El hueso cortical es denso y sólido y rodea el espacio medular, mientras que el hueso trabecular está compuesto por una red en forma de panal de placas y varillas trabeculares intercaladas en el compartimento de la médula ósea [17].

1.3.1.1. Hueso cortical

El **hueso cortical o hueso compacto** es un tejido muy denso y con una baja porosidad, que oscila entre el 5% y 10 %. Su estructura le proporciona una máxima resistencia a fuerzas de torsión, flexión y compresión, lo que lo hace ideal para soportar cargas elevadas en huesos largos como el fémur y húmero [15]. Esta resistencia se debe a la organización interna de las fibras de colágeno y la alineación de los cristales de HAP, que están orientados principalmente en la dirección de las fuerzas mecánicas comunes, como las que resultan del peso corporal y la actividad física. Cuando el hueso cortical

se somete a cargas de compresión longitudinal, puede soportar presiones significativas antes de alcanzar el punto de fractura. Por otro lado, su resistencia en la dirección transversal es menor, lo que hace al hueso más susceptible a fracturas bajo cargas laterales o torsionales [18].

Además, el hueso cortical puede acumular micro daños debido a cargas repetitivas o prolongadas. Estos micro daños pueden incrementar a medida que el hueso envejece, lo cual es una de las razones por las que las fracturas por estrés son más comunes en personas mayores. Sin embargo, el hueso cortical tiene la capacidad de repararse a través del proceso de remodelación ósea, en el cual los osteoclastos eliminan el tejido dañado y los osteoblastos depositan hueso nuevo [18].

1.3.1.2. Hueso trabecular

El **hueso trabecular o hueso esponjoso** tiene una alta porosidad que oscila entre el 50% y 90%, y se encuentra principalmente en las epífisis de los huesos largos y en el interior de los huesos cortos y planos. Su estructura porosa le otorga una gran capacidad para absorber impactos y distribuir cargas, importante en articulaciones y zonas sometidas a fuerzas cíclicas o repetidas [18].

Además, presenta una mayor tasa de actividad metabólica y remodelación, pues responde rápidamente a los estímulos mecánicos ya que las células óseas primarias se encuentran en la superficie y están más cerca de los factores de crecimiento y las citocinas circulantes. La función principal del hueso trabecular es permitir la deformación y flexibilidad para soportar cargas o impactos [15]. Esta capacidad de adaptación es crítica en zonas como las vértebras y las caderas, donde el hueso trabecular absorbe y distribuye cargas sustanciales a diario [18].

1.3.2. Composición y propiedades del tejido óseo

1.3.2.1. Composición química y estructural

El hueso es un material compuesto por una matriz inorgánica y orgánica que le confiere sus propiedades mecánicas y funcionales. La parte inorgánica, que constituye alrededor del 60% del peso y el 40% del volumen óseo, está formada principalmente por cristales de HAP, que miden entre 20 y 50 nm de largo, 15 nm de ancho y de 2 a

5 nm de espesor. Asimismo, la HAP pura contiene impurezas como carbonato, potasio y magnesio que afectan su solubilidad y contribuyen a la homeostasis mineral y adaptación ósea. Por otro lado, la matriz orgánica, que representa cerca del 30% del peso y el 35% del volumen, está compuesta mayoritariamente por colágeno tipo I (90%) y proteínas no colágenas, formando una estructura de fibrillas que brinda resistencia a las fuerzas de tracción y es fundamental en la osteogénesis, mineralización y remodelación del hueso. Las células óseas, que ocupan aproximadamente el 10% del volumen total, incluyen **osteoblastos**, formadores de matriz ósea; **osteocitos**, encargados del mantenimiento del tejido óseo y homeostasis del calcio; y **osteoclastos**, ubicadas en las lagunas de Howship y encargados de la resorción y disolución del mineral óseo para facilitar la fagocitosis de la matriz [16] [15].

1.3.2.2. Formación y remodelación ósea

La formación del hueso ocurre a través de dos procesos fundamentales: la osificación endocondral y la osificación intramembranosa. La osificación endocondral consiste en la formación de huesos largos a partir de un molde de cartílago hialino, donde los condrocitos proliferan, se hipertrofian y mueren, liberando señales que atraen vasos sanguíneos y células osteoprogenitoras, las cuales se diferencian en osteoblastos para reemplazar el cartílago por tejido óseo. Mientras que, la osificación intramembranosa se desarrolla principalmente en huesos planos, como los del cráneo, donde las células mesenquimales se transforman directamente en osteoblastos que depositan la matriz ósea sin un paso previo de cartílago [15].

Por otro lado, la remodelación ósea, es un proceso continuo para mantener la resistencia y la integridad del esqueleto, así como para regular la homeostasis mineral, incluido el equilibrio de calcio y evitar la acumulación de micro daños. Este proceso abarca la eliminación de paquetes discretos de hueso viejo por osteoclastos y su reemplazo con una nueva matriz proteínica que se mineraliza para formar hueso nuevo. El ciclo de remodelación incluye las fases de activación, resorción, reversión y formación, e inicia antes del nacimiento y continúa durante toda la vida, aunque su ritmo varía según la edad y el estado hormonal [15] [17].

1.3.3. Biomateriales usados en implantaciones

El proceso de regeneración ósea a menudo requiere soporte adicional para defectos óseos grandes, como traumatismos, escisión de tumores y enfermedades relacionadas con la edad. Los defectos óseos pequeños generalmente se curan sin intervención adicional; no obstante, cuando el defecto óseo excede un umbral de tamaño crítico (aproximadamente mayor a 2 cm o más del 50 % de pérdida de circunferencia ósea) dará como resultado una falta de fusión o fractura patológica. La ingeniería de tejidos ha permitido desarrollar andamiajes celulares artificiales adecuados para mantener o regenerar los tejidos dañados [19].

Los biomateriales, como las cerámicas de HAP y biovidrios, son biocompatibles, promoviendo la regeneración ósea o fusionándose con el tejido. Para un implante exitoso, es fundamental que sus propiedades fisicoquímicas reduzcan la inflamación. Los biomateriales pueden ser naturales o sintéticos y se utilizan en aplicaciones médicas con el propósito de apoyar, mejorar o reemplazar tejidos dañados o funciones biológicas. Un biomaterial debe presentar biocompatibilidad; es decir, armonía de interacciones dentro de la materia viva. Un biomaterial con una excelente biotolerancia no causa reacciones inflamatorias agudas o crónicas ni afecta la diferenciación normal de los tejidos circundantes. En general, la biotolerancia se relaciona con la ausencia de respuestas toxicológicas e inmunológicas, así como con la minimización de la irritación tisular. [19] [20]

1.3.3.1. Materiales inorgánicos

1.3.3.1.1. Metales

Los metales ofrecen las mejores propiedades mecánicas y de resistencia, por ello se usan comúnmente en aplicaciones ortopédicas y en prótesis que deben soportar grandes fuerzas de compresión. Es esencial que los implantes óseos posean características mecánicas similares a las del hueso natural, ya que, de lo contrario, pueden provocar la atrofia del tejido óseo circundante. No obstante, debido a que los metales suelen ser más rígidos y duros que el hueso natural, tienden a asumir la carga mecánica, lo cual reduce la densidad del hueso que rodea el implante [19].

Entre los materiales metálicos más utilizados se encuentran los **aceros inoxidables, las aleaciones de cobalto-cromo, el titanio y las aleaciones de titanio**. Las aleaciones de titanio, como el Ti6Al4V, ofrecen una combinación óptima de flexibilidad y resistencia mecánica. Mientras que el titanio puro destaca por su alta resistencia a la corrosión en entornos fisiológicos, su baja resistencia mecánica limita su aplicación directa, por lo que se prefiere la aleación Ti6Al4V en aplicaciones ortopédicas [19] [21]. Sin embargo, los implantes metálicos también presentan retos postoperatorios. Un ejemplo es el titanio, el cual no es completamente resistente a la corrosión y puede requerir recubrimientos especiales que mejoren sus propiedades y aumenten su bioactividad para así prevenir problemas como el desgaste y la liberación de partículas tóxicas para el organismo [21].

1.3.3.1.2. No metales

Las biocerámicas presentan propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad, osteoconductividad, osteoinducción, alta dureza y buena resistencia al desgaste y corrosión en medios biológicos; sin embargo, su fragilidad y baja resistencia a la flexión limitan su uso en aplicaciones que requieren soportar cargas dinámicas o tracción. Si bien son capaces de resistir grandes cargas en compresión, pueden fallar bajo fuerzas de tracción o flexión, lo que restringe su empleo principalmente a aplicaciones donde la resistencia al desgaste y la estabilidad en el tiempo son primordiales. Por ello, se utilizan comúnmente en cirugía del oído medio, en el relleno de defectos óseos en cirugías bucal y ortopédica, y como recubrimientos en implantes dentales y prótesis metálicas, donde no se exigen altos niveles de carga mecánica [21].

Una de las ventajas de las cerámicas es su resistencia a altas temperaturas, lo cual permite su procesamiento sin deformación. Además, algunas biocerámicas, como las **cerámicas bioactivas**, pueden formar un enlace químico directo con el tejido óseo, facilitando la integración del implante en el sistema esquelético. La **HAP** es una de las biocerámicas más importantes debido a su capacidad para unirse químicamente al hueso o como recubrimientos en materiales metálicos, como acero inoxidable, titanio o aleaciones de cobalto-cromo, para mejorar la bioactividad [21].

1.3.3.2. Biomateriales naturales

Los **biopolímeros** se obtienen de fuentes vegetales o animales y son materiales renovables, biocompatibles y biodegradables. Entre los principales polímeros naturales se encuentran **el quitosano, el colágeno, la gelatina, la seda, el alginato, la celulosa y el ácido hialurónico**. Estos materiales pueden reemplazar la matriz extracelular natural del cuerpo y pueden biodegradarse en dióxido de carbono y agua cuando se utilizan en el organismo. Por otro lado, los **hidrogeles** son polímeros reticulados, naturales o sintéticos, unidos por enlaces covalentes o no covalentes y son utilizados en la medicina regenerativa por su estructura similar a los componentes micromoleculares del cuerpo humano, su biodegradabilidad y su capacidad para promover la formación de tejido nuevo. Actualmente, se emplean en regeneración ósea, reparación de cartílago y como sistemas de liberación de fármacos. Los copolímeros de colágeno, alginato, quitosano, PLA y PPF son algunos ejemplos de materiales utilizados en la creación de hidrogeles [19].

1.4. Hidroxiapatita (HAP)

La HAP es un biocristal compuesto por átomos de calcio, fósforo e hidrógeno con fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Este mineral es el principal responsable de la dureza y resistencia de los huesos y dientes. Además, la HAP también se encuentra en la naturaleza como parte de rocas metamórficas y sedimentarias. En el ámbito biológico, tanto la HAP como sus precursores están presentes en diversos organismos marinos, como corales y estrellas de mar [2].

La HAP forma parte de la familia de las apatitas y presenta una estructura cristalina hexagonal, con un grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ que define su simetría y disposición atómica, como se muestra en la Figura 1a. Su celda unitaria, que representa la unidad básica repetitiva del cristal, refleja esta organización estructural periódica y se muestra en la Figura 1b [22].

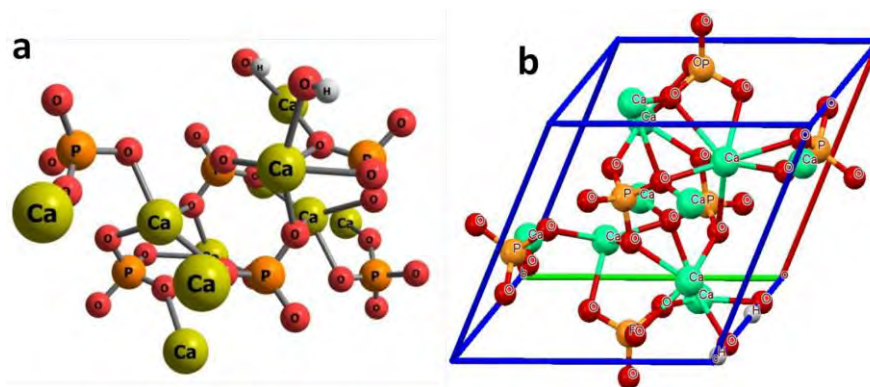


Figura 1: (a) Estructura molecular de la HAP con sus constituyentes elementales, (b) Estructura cristalina de la HAP en una celda unitaria [22]

En la HAP estequiométrica pura, la composición en peso es aproximadamente 39.68% de calcio (Ca), 18% de fósforo (P) en peso y 3.38% de radicales OH, lo que da como resultado una relación molar calcio-fósforo (Ca/P) de 1.67 (5/3), en comparación con otros compuestos de fosfato de calcio bioactivos, como se observa en la Tabla 1. Esta proporción determina su actividad dentro del cuerpo humano, convirtiéndola en el compuesto más utilizado. Además, esta característica permite que la HA forme fuertes enlaces químicos con los tejidos adyacentes, lo que limita los micromovimientos en la interfaz implante/tejido [2] [23].

Tabla 1: Compuestos de fosfato de calcio biológicamente relevantes [24]

| Nombre | Fórmula química | Relación calcio:fosfato |
|--|--|-------------------------|
| Hidroxiapatita (HAP) | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1.67 |
| Fluorapatito (FA) | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ | 1.67 |
| Hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) | $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, ($0 < x < 2$) | 1.33 - 1.67 |
| Apatita biológica (BA) | $\text{Ca}_{8.3}(\text{PO}_4)_{4.3}(\text{CO}_3\text{-HPO}_4)_{1.7}(\text{OH})_{0.3}$ 3BA = carbonated CDHA ($x = 1.7$) | 1.38 - 1.93 |
| Oxihidroxiapatita (OHA) | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, ($0 < x < 1$) | 1.67 |
| Oxiapatita (OA) | $\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$ | 1.67 |

Cabe destacar que la HAP puede presentarse en forma densa o porosa según el método de sinterización utilizado y sus aplicaciones en ingeniería de tejidos y biomateriales. La HAP densa se obtiene mediante sinterización a altas temperaturas, logrando una estructura compacta con alta densidad, estabilidad térmica y propiedades mecánicas superiores, ideal para implantes que deben soportar carga. Por otro lado, la HAP porosa se fabrica mediante aditivos generadores de poros o plantillas porosas, obteniendo una estructura con una mayor área superficial, porosidad controlada y mayor capacidad de interacción celular. Esto la hace adecuada para favorecer la regeneración ósea y el crecimiento de tejidos dentro de los poros. Ambos tipos cumplen roles complementarios, pues la HAP densa se emplea en implantes estructurales, mientras que la HAP porosa se emplea para la integración biológica y regeneración tisular [24]. En la Tabla 2 se comparan las propiedades físicas típicas de ambas variantes, evidenciando, por ejemplo, que la resistencia a compresión de la HAP densa (miles de MPa) supera ampliamente la de la HAP porosa (decenas de MPa), aunque esta última aporta ventajas osteoconductoras.

Tabla 2: Propiedades físicas de la hidroxiapatita [19] [21] [24]

| Propiedad | Valores típicos |
|---|---|
| Densidad [g/cm ³] | 3.15 |
| Constante dieléctrica | 7.40 - 10.47 |
| Módulo de Young [GPa] | 35 - 120 |
| Dureza de fractura [GPa] | 3 - 7 (HAP denso) |
| Resistencia a la compresión [MPa] | 120 - 900 (HAP denso) 2 - 100 (HAP poroso) |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 40 - 300 (HAP denso) ~3 (HAP poroso) |
| Resistencia a la flexión [MPa] | 38 - 250 (HAP denso) 2 - 11 (HAP poroso) |
| Coefficiente de Poisson | 0.27 |
| Energía de fractura [J/m ²] | 2.3 - 20 |
| Expansión térmica [$\times 10^{-6} K^{-1}$] | 11 |

| | |
|---|-------|
| Punto de fusión [°C] | 1660 |
| Calor específico [cal g ⁻¹ K ⁻¹] | 0.15 |
| Conductividad térmica [W cm ⁻¹ K ⁻¹] | 0.013 |
| Biocompatibilidad | Alto |
| Biodegradación | Bajo |
| Bioactividad | Alto |
| Osteoconducción | Alto |
| Osteoinducción | Nulo |

1.4.1. Métodos de síntesis

Existen múltiples técnicas de síntesis para producir hidroxiapatita artificial, generalmente clasificadas en métodos secos, húmedos y de alta temperatura. En la Tabla 3 se resumen los principales procesos.

Tabla 3: Principales técnicas de procesamiento para producir polvos de HAP [24]

| Método | Técnica de procesamiento | Procedimiento típico | Propiedades del polvo |
|---------------|----------------------------------|--|--|
| Métodos secos | Síntesis en estado sólido | Calentamiento de compuestos que contienen calcio y fosfato a altas temperaturas (~1250 °C), lo que facilita la formación de partículas cristalinas de HAP mediante un proceso de sinterización. | Partículas de HAP con tamaño y forma heterogéneos, que varían desde la nanoescala hasta la microescala. |
| | Método mecánico químico | Mezcla controlada de soluciones de Ca(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ y otros reactivos, seguida de agitación vigorosa y envejecimiento. Este método aprovecha la energía mecánica para mejorar la reacción química entre los componentes. | Nanopartículas de HAP de 50-100 nm de longitud, nanobarras de 50 nm de diámetro y nanoesferas de aproximadamente 200 nm de tamaño. |

| | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|--|
| Métodos húmedos | Método hidrotermal | Tratamiento hidrotermal de una solución acuosa con un pH controlado de 4,5, compuesta por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaH_2PO_4 , HNO_3 y urea, sometida a una temperatura de 160 °C durante 3 horas dentro de un autoclave. | Bigotes de HAP con dimensiones aproximadas de 10 μm de ancho y 150 μm de largo. |
| | Método sol-gel | Envejecimiento de una solución a base de etanol con un pH de 10, que contiene $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NaH})_2\text{PO}_4$, NH_4OH y PEG, a una temperatura de 85 °C durante 4 horas, seguido de secado y sinterización. | Nanocristales de HAP con tamaños de 50-70 nm después de la sinterización. |
| | Método sono químico | Irradiación ultrasónica (28-34 kHz, 100 W) de una solución que simula el medio corporal, compuesta por NaCl, KCl, NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , CaCl_2 y MgCl_2 . | Nanopartículas esféricas de HAP de 18 nm de tamaño con una alta área superficial específica. |
| Procesos de alta temperatura | Método de combustión | Reacción redox exotérmica y autosuficiente entre un combustible orgánico (ácido cítrico, glicina, urea, etc.) y un oxidante ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o HNO_3). La solución precursora se calienta a ~300 °C, provocando un aumento súbito de temperatura que genera partículas homogéneas. No requiere calentamiento externo continuo. | Aglomeración de partículas ultrafinas de HAP con alta pureza y excelente homogeneidad química. |
| | Método de pirólisis | Pulverización de soluciones precursoras en un horno caliente mediante un generador ultrasónico. La alta temperatura provoca la evaporación completa de los precursores, seguida de la | Nanopartículas altamente cristalinas, homogéneas y estequiométricas, aunque con posibilidad de agregación secundaria que |

| | | | |
|---|--|---|--|
| | | nucleación y el crecimiento de nanopartículas en la fase gaseosa. | disminuye la superficie específica. |
| Método de síntesis basado en fuentes biogénicas o enfoques bioinspirados | Síntesis basada en fuentes biogénicas | Tratamiento térmico de huesos bovinos desproteinizados, seguido de trituración y molienda con bolas, y procesamiento vibratorio en presencia de etanol. | Nanopolvo de HAP con una forma de aguja y un tamaño promedio de ~100 nm. |

1.4.2. Aplicaciones biomédicas de la Hidroxiapatita

Al ser recubierto un implante con HAP ocurre una rápida interacción entre la superficie del recubrimiento y los fluidos corporales. Este proceso induce la liberación de iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} desde la HAP hacia el entorno fisiológico inmediato, lo cual promueve la formación de una capa apatita biológica en la superficie del implante químicamente similar al mineral óseo natural, y facilita la nucleación y crecimiento de un nuevo tejido óseo en la interfaz hueso-implante, acelerando la formación de enlaces químicos fuertes entre el hueso y el implante. Este intercambio iónico es esencial para activar la cascada osteogénica local, ya que los osteoblastos reconocen la similitud química del recubrimiento con la matriz ósea y comienzan a depositar nuevo tejido óseo sobre la superficie del implante [25].

El recubrimiento con HAP mejora las propiedades del implante. En primer lugar, convierte al titanio puro, que es un material bioinerte, en una superficie bioactiva, con la capacidad de estimular directamente la actividad osteoblástica y favorecer la formación de tejido óseo. Además, los recubrimientos de HAP mejoran la humectabilidad superficial, lo que facilita la adhesión celular inicial y promueve una integración más eficiente con el hueso circundante. Otro beneficio es la capacidad de modular la respuesta inmune, ya que al reducir la activación excesiva de macrófagos, la HAP ayuda a mantener un microambiente biológico favorable para la regeneración ósea. Asimismo, la HAP disminuye la respuesta inflamatoria crónica al crear una interfaz más compatible con los tejidos biológicos [25].

1.4.2.1. Implantes óseos

Los cristales de HAP, como cerámica bioactiva, representan entre el 65% y 70% de la masa ósea; es decir, son el principal componente inorgánico del hueso humano. En ortopedia, la HAP se emplea principalmente como recubrimiento bioactivo de prótesis metálicas (por ejemplo, de titanio o aleaciones) en reemplazos articulares y otros implantes óseos. Estudios han demostrado que un recubrimiento de HAP sobre la superficie del implante acelera y mejora la fijación al hueso circundante. Por ejemplo, en artroplastias de cadera y rodilla, las prótesis no cementadas con recubrimiento poroso de HAP logran en el largo plazo una tasa de supervivencia comparable a las prótesis cementadas, gracias a la fuerte unión química y mecánica que la capa de HAP establece con el tejido óseo. Dichos recubrimientos porosos inducen el crecimiento óseo dentro de sus poros, aumentando la estabilidad del implante y reduciendo la incidencia de aflojamiento aséptico o rechazo. Además, la presencia de HAP en superficies implantables favorece la osteogénesis local y la biocompatibilidad a largo plazo de dispositivos como tornillos óseos, placas o separadores intervertebrales, usándose como fusiones espinales y defectos óseos críticos [26].

1.4.2.2. Implantes dentales

El rol de la HAP en la dentina es importante, ya que constituye entre el 70% y el 80% del peso de la dentina y el esmalte. El esmalte es la sustancia más dura del cuerpo humano y está formado por cristales de HAP relativamente grandes. Actualmente, la HAP se utiliza para mejorar la fijación ósea en procedimientos dentales restaurativos. Su aplicación incluye su uso en cementos y empastes dentales, así como en pastas dentales, donde funciona como agente pulidor, ayudando a reducir la acumulación de placa y manchas en los dientes [26].

Además, la HAP se utiliza como fuente de calcio libre para proteger contra la erosión dental y las caries, especialmente cuando se emplea una formulación con alta concentración de hidróxido de calcio, indicada por una mayor proporción de Ca/P. En este contexto, la nHAP actúa como relleno, reparando microagujeros y restaurando las superficies erosionadas del esmalte dental. Durante este proceso de reparación, la nHAP penetra en la superficie del esmalte, reemplazando los iones de calcio y fosfato perdidos, lo que remineraliza el esmalte dañado y reconstruye su integridad estructural. Asimismo, forma una capa protectora sobre los túbulos dentinarios

expuestos, lo que ofrece una solución rápida y efectiva para la hipersensibilidad dental [26].

1.4.3. Películas delgadas de Hidroxiapatita

Las películas delgadas son capas de materiales con un espesor que varía desde fracciones de nanómetro (monocapa) hasta varios micrómetros, las cuales son sintetizadas por condensación una a una de materia. La síntesis controlada de materiales como películas delgadas es un proceso denominado como deposición [27].

Las películas delgadas de HAP son capas finas de HAP depositadas sobre la superficie de otros sustratos, como implantes metálicos o polímeros, para protegerlos contra la corrosión y desgaste en entornos fisiológicos y prolongar su vida útil. Este tipo de recubrimiento se utiliza para modificar las propiedades superficiales del sustrato sin alterar sus características mecánicas internas. La deposición de estas películas se obtiene mediante técnicas como deposición por plasma (plasma spray), técnicas químicas tipo sol-gel y pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia (RF-MS); sin embargo, las dos primeras presentan limitaciones como posibilidad de la fractura de la película [27].

Por otro lado, mediante la técnica de RF-MS, que es el enfoque de esta tesis, se pueden lograr recubrimientos de HAP de espesor micrométrico con gran uniformidad, fuerte adherencia al sustrato metálico y con composición estequiométrica cercana a la de la HAP natural incluso tras ciclos térmicos [28]. Asimismo, se ha demostrado que las capas depositadas por RF-MS presentan una excelente bioactividad in vitro. Un estudio demostró que se cubrieron implantes craneales con aproximadamente 600 nm de HAP, y se observaron tras 2 a 3 semanas que las películas presentaban formaciones rápidas de apatita carbonatada al ser sumergidas en fluidos simulados. Además, las películas demostraron una excelente resistencia a la degradación: apenas ~5–14% de reducción de espesor luego de 21 días, lo que indica una estabilidad considerable incluso mientras desencadenan la mineralización de apatita [29].

1.4.3.1. Modelo de Thornton para el crecimiento de películas delgadas

El modelo de Thornton-Anders es una representación teórica que describe cómo se forman las microestructuras de las películas delgadas durante su deposición física.

Este modelo relaciona dos variables clave del proceso: la temperatura del sustrato (expresada como fracción del punto de fusión del material, T/T_m) y la presión de trabajo del gas inerte. El modelo divide el crecimiento de la película en zonas estructurales (Zona 1, Zona T, Zona 2 y Zona 3), como se puede observar en la Figura 2, cada una con características distintas en términos de porosidad, forma de los granos, densidad y adherencia [30].

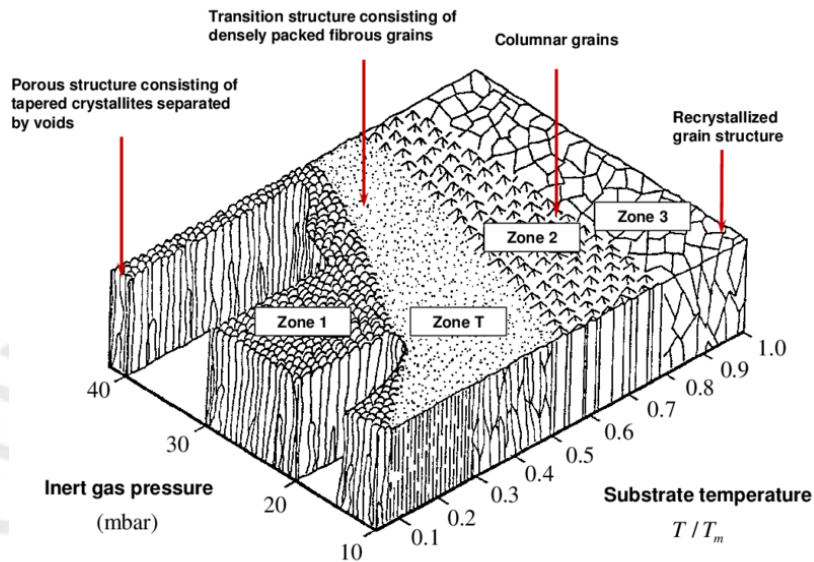


Figura 2: Diagrama de Thornton-Anders [31]

- Zona 1 (bajo T/T_m , alta presión): Presenta estructura abierta y porosa, formada por columnas o cristales separados por vacíos. Ocurre cuando la temperatura del sustrato es $< 0.3 T/T_m$ y la movilidad superficial de los átomos depositados es muy limitada. Predominan granos fibrosos muy finos con alta densidad de vacíos entre columnas. Son películas de baja densidad y adherencia reducida [30].
- Zona T (zona de transición): Microestructura columnar transicional, caracterizada por granos fibrosos densamente empacados. Aparece al aumentar ligeramente la temperatura o disminuir la presión de sputtering y se forman columnas más compactas. Las películas son más densas, adherentes y menos rugosas, pero tienen un tamaño de grano fino [30].
- Zona 2 (temperatura moderada): Estructura columnar bien definida y de alta densidad. Por la difusión térmica superficial e intergranular, las columnas crecen más anchas y el espacio entre columnas es menor. La película presenta

poros cerrados y una cristalinidad elevada. Esta zona presenta excelente adhesión y las propiedades mecánicas y barrera del recubrimiento mejoran sustancialmente debido a su densidad [30].

d) Zona 3 (alta temperatura): Microestructura masiva recristalizada. A temperaturas cercanas al 80–100% del punto de fusión, la difusión en volumen y por contornos de grano es predominante, facilitando el crecimiento de granos equiaxiales grandes y la eliminación de vacíos. La película es densa y con granos poliédricos equiaxiales (no columnar), ofrece mayor densidad y estabilidad cristalina [30].

Con ello, se puede concluir que la zona óptima para recubrimientos de HAP en implantaciones es la **Zona T**, ya que sus recubrimientos presentan una estructura compacta, densa, homogénea y fuertemente adherida, pero con grano fino y cierta rugosidad superficial nanométrica beneficiosa para la adhesión celular y osteointegración.

1.4.3.2. Tratamiento térmico de películas delgadas de HAP

Tras la deposición, usualmente se realiza un tratamiento térmico en horno (sinterizado) de las películas de HAP para optimizar sus propiedades. Su estructura permanece estable hasta aproximadamente 1300 °C antes de iniciar una descomposición parcial, pues por encima de esa temperatura la HAP pierde hidroxilos y se degrada a otras fases. Por lo tanto, la sinterización de HAP suele llevarse a cabo en el rango de 800–1200 °C. A estas temperaturas (equivalentes al 75% del punto de fusión de HAP), se activan notablemente los mecanismos de difusión atómica en el sólido [32].

Durante la sinterización, los átomos de la película de HAP ganan energía térmica suficiente para difundirse, lo que permite la eliminación de poros, el crecimiento de granos y la reorganización de defectos, acercando la microestructura a un estado de equilibrio. Este proceso **incrementa la cristalinidad, densidad y adherencia** del recubrimiento, al tiempo que reduce la rugosidad superficial. Estudios muestran que la sinterización a ~800 °C mejora la unión HAP–sustrato metálico y produce superficies más lisas y homogéneas. Sin embargo, es importante controlar la atmósfera del tratamiento térmico (por ejemplo, usar aire húmedo o vacío), ya que temperaturas elevadas en aire seco pueden descomponer la HAP y alterar su composición. Cuando

se realiza correctamente, la sinterización optimiza las propiedades mecánicas, químicas y estructurales del recubrimiento, favoreciendo su estabilidad y desempeño en implantes biomédicos [32].



CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA

En este capítulo se describe en detalle el enfoque experimental utilizado para desarrollar los recubrimientos de HAP sobre sustratos de silicio, así como las técnicas empleadas para su caracterización. Los ensayos realizados permiten analizar las propiedades morfológicas, químicas y estructurales de las películas delgadas obtenidas.

2.1 Deposición de la película delgada de hidroxiapatita mediante pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia (RF-MS)

La RF-MS se realiza en una cámara de vacío donde se coloca un blanco o target de HAP al cual se aplica una señal de radiofrecuencia de 13.56 MHz. Este target actúa como cátodo, mientras que el ánodo corresponde al casco cilíndrico externo colocado el target en el magnetrón. De este modo, se genera una diferencia de potencial necesaria para la formación del plasma, compuesto por electrones, iones positivos y átomos neutros. Esta diferencia de potencial crea un campo eléctrico que ioniza un gas de trabajo (argón) produciendo iones de argón Ar^+ que bombardean el target de HAP, lo erosionan y expulsan átomos que luego se depositan sobre un sustrato (Silicio), formando así una película delgada. La Figura 3 muestra un esquema del sistema, incluyendo la distribución de los componentes principales y la trayectoria de los Ar^+ acelerados durante el proceso [33] [27].

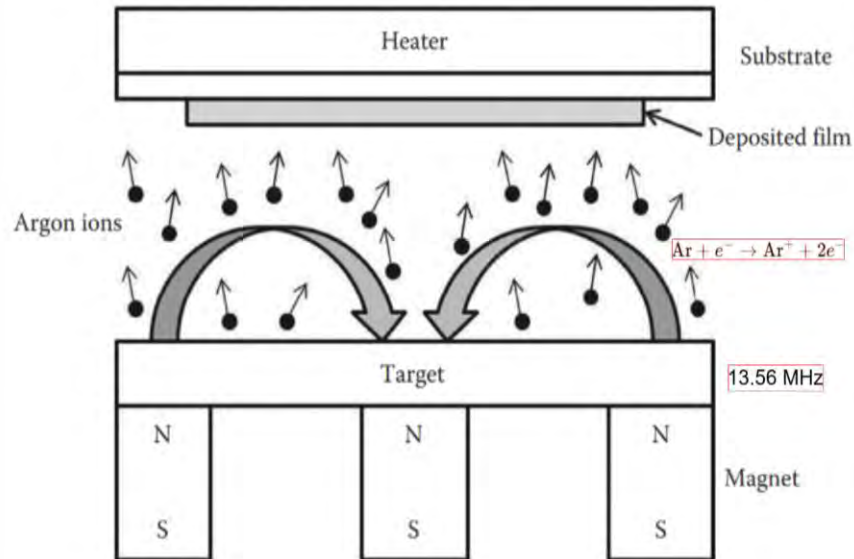


Figura 3: Diagrama de la cámara de vacío [34]

2.1.1. Sistema de Magnetron Sputtering de la PUCP

El equipo de Magnetron Sputtering utilizado en el presente trabajo pertenece a la PUCP y es un sistema diseñado por la Facultad de Ciencias e Ingeniería, específicamente en la Sección de Física, como se muestra en la Figura 4. Se trata de un equipo de RF-MS que permite la deposición controlada de películas delgadas sobre diferentes tipos de sustratos. El equipo cuenta con los siguientes componentes principales:



Figura 4: Sistema de Magnetron Sputtering de la Sección de Física PUCP

- a) Cámara de vacío: La cámara principal es el espacio donde se lleva a cabo el proceso de deposición y se muestra en la Figura 5. Está equipada con

tres magnetrones de radiofrecuencia (RF) que permiten realizar deposiciones multicapa (una capa a la vez) o co-sputtering (activando los tres magnetrones simultáneamente para generar películas multielemento). La cámara está sellada herméticamente y equipada con un sistema de poleas con contrapesos que facilitan la apertura y cierre de la tapa.

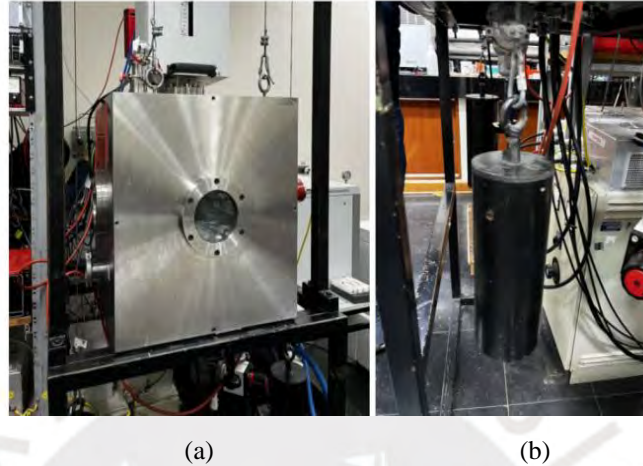


Figura 5: Vista de la cámara de vacío: (a) completamente cerrada y (b) sistema mecánico de apertura y cierre de la tapa

b) Componentes de la cámara de vacío: Dentro de la cámara se encuentran instalados **tres magnetrones de radiofrecuencia** sobre los cuales se ubican los targets a usar. Cada magnetrón se conecta de manera independiente a una fuente externa de energía, denominadas “César azul”, “César rojo” y “César rojo 2”, tal como se muestra en la Figura 6. Estas fuentes permiten controlar individualmente la potencia suministrada a cada target. Asimismo, como se muestra en la Figura 7, dentro de la cámara se encuentra la torre que sostiene el **porta sustrato**, cuyo extremo cuenta con un **plato** donde se colocan las muestras para la deposición de la película delgada. También se encuentra el **shutter**, que funciona como barrera entre el target y el sustrato permitiendo bloquear temporalmente el flujo de material durante etapas como el pre-sputtering. Finalmente, en los laterales de la cámara se ubican **lámparas calefactoras** utilizadas para el proceso de desorción térmica previo a la deposición.



Figura 6: Fuentes de energía de los tres magnetrones de radiofrecuencia.

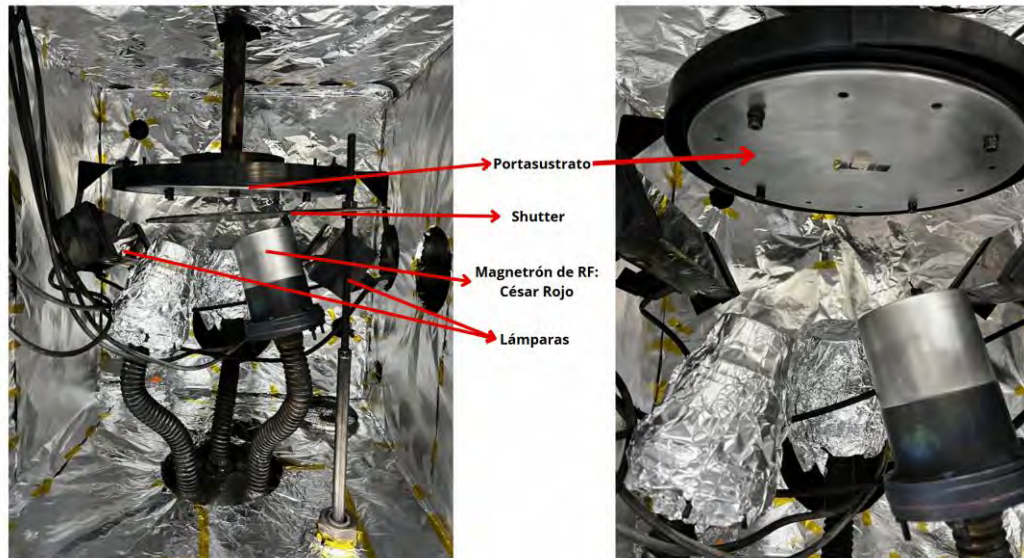


Figura 7: Componentes de la cámara de vacío

c) Sistema de vacío: El equipo cuenta con dos bombas de vacío. La primera es la bomba mecánica, la cual es utilizada para alcanzar presiones de pre-vacío en el orden de 10^{-2} mbar. Mientras que, la segunda es la bomba turbomolecular, que es la encargada de lograr alto vacío, operando desde 10^{-2} mbar hasta alcanzar presiones del orden de 10^{-7} mbar. La bomba turbomolecular requiere un sistema de enfriamiento debido a su tendencia al sobrecalentamiento. Ambas bombas se muestran en la Figura 8.

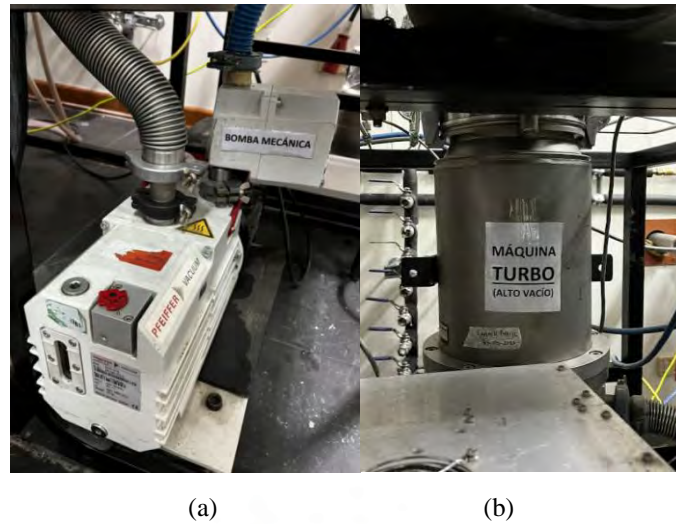


Figura 8: (a) Bomba mecánica y (b) Bomba turbomolecular

d) Guillotina: La cámara de vacío está separada de todo el sistema posterior por medio de una compuerta tipo guillotina, como se muestra en la Figura 9, la cual permite mantener condiciones de vacío estables dentro del sistema de deposición.

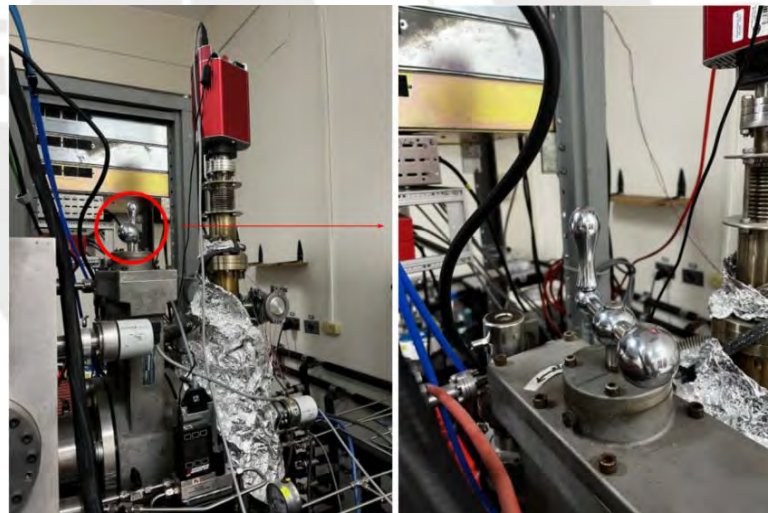


Figura 9: Sistema de Guillotina que permite aislar a la cámara de vacío

e) Sistema de refrigeración: Para mantener la bomba turbomolecular a una temperatura adecuada durante su operación, el equipo cuenta con un sistema de enfriamiento por agua, compuesto por un **chiller** y una bomba de agua que recirculan el líquido refrigerante a través de tuberías rodeando los componentes

del sistema, como se muestra en la Figura 10. Este chiller se mantiene entre 10 a 12 °C mediante el aire acondicionado.

Además de la bomba turbomolecular, este sistema de enfriamiento también refrigera los **magnetrones y porta sustrato**. Durante el proceso de pulverización catódica, los magnetrones están sometidos a elevadas cargas térmicas debido a la generación continua de plasma y energía. La refrigeración evita el sobrecalentamiento de estos componentes, lo cual es importante para preservar su vida útil y garantizar su funcionamiento estable.

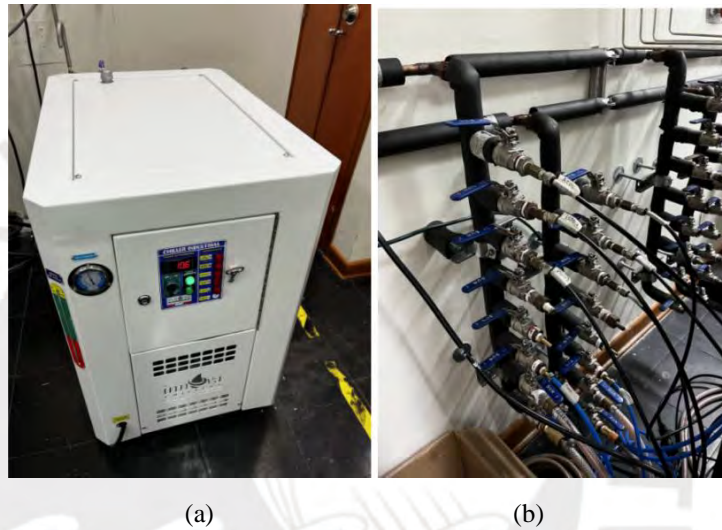


Figura 10: (a) Chiller y (b) sistema de tuberías para refrigeración

2.1.2. Materiales y preparación de muestras

2.1.2.1. Blanco de hidroxiapatita (Target de HAP)

El polvo de HAP empleado en RF-MS fue obtenido previamente mediante el método de síntesis basado en fuentes biogénicas, utilizando la diáfisis del fémur bovino como materia prima. Para la fabricación posterior del target cerámico, se utilizaron 13.8 gramos de polvo de HAP, los cuales fueron compactados a una presión de 420 kN alcanzando una presión efectiva de 207.22 MPa. El comprimido final presentó un diámetro de 2 pulgadas y un espesor de 3.3 mm. Para su montaje se empleó una cubierta de aluminio; sin embargo, fue necesario recortar los bordes de la cubierta para minimizar la posibilidad de contaminación por depósito de aluminio durante el

proceso de pulverización. La Figura 11 muestra el aspecto físico del target de HAP utilizado en los ensayos de recubrimiento por sputtering.

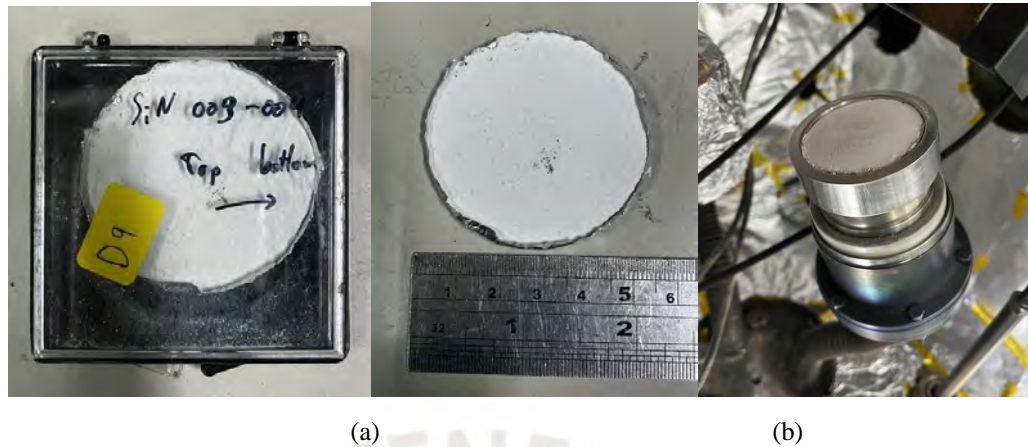


Figura 11: (a) Target HAP y (b) Target colocado sobre el magnetrón de fuente César Rojo

2.1.2.2. Sustrato: Silicio

Se usó una oblea de silicio (Si) tipo P como sustrato, debido a que este material se emplea comúnmente como sustrato de referencia estándar, tanto en la investigación de recubrimientos delgados como en caracterizaciones superficiales. Las obleas de Si tipo P presentan una estructura monocristalina altamente ordenada, con orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$, lo que garantiza propiedades estructurales bien definidas y reproducibles. Como se muestra en la Figura 12, las obleas presentan superficies pulidas tipo espejo y una topografía superficial controlada, lo que favorece una deposición homogénea y reproducible de la película [35].

La oblea empleada cuenta con un flat primario y secundario (Figura 12b). El flat primario permite identificar el tipo de dopaje (tipo P) y sirve como referencia para la alineación cristalográfica de la oblea; mientras que, la posición relativa del flat secundario respecto al primario confirma la orientación cristalina $\langle 100 \rangle$ del Si [35].

El Si tipo P presenta ventajas como sustrato: tiene una superficie uniforme y conocida, con una rugosidad superficial inferior a 5 nm, permitiendo que las propiedades de morfología, espesor y adherencia correspondan principalmente a la película y no al sustrato. Asimismo, muestra una alta compatibilidad con técnicas de caracterización post-deposición, ya que el Si tipo P no genera interferencias relevantes en análisis de

DRX o RAMAN, al no presentar picos intensos en las regiones espectrales de interés para la HAP. Finalmente, presenta una excelente estabilidad térmica en condiciones de bajo vacío, lo que evita reacciones químicas indeseadas durante el crecimiento de la capa de HAP [35].

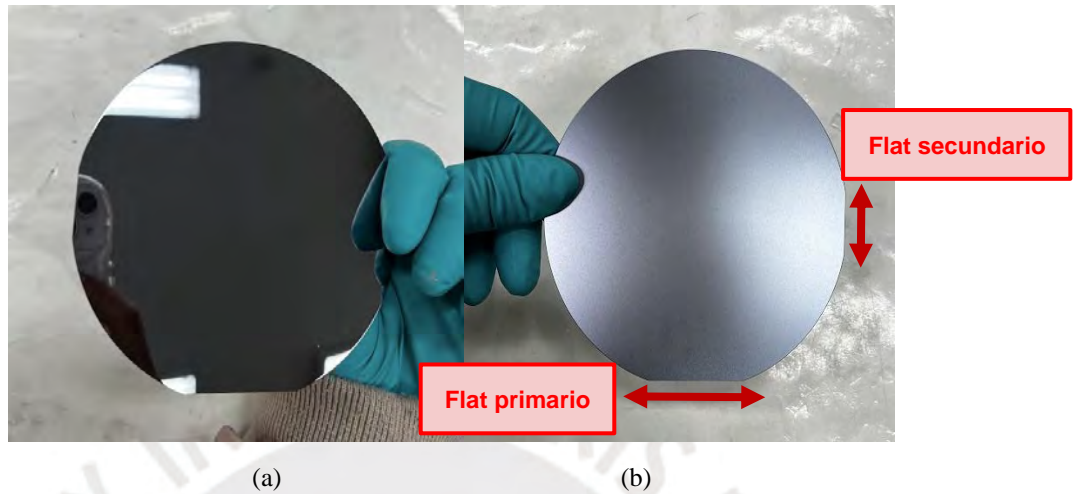


Figura 12: Oblea de silicio tipo P: (a) vista anterior y (b) posterior

2.1.2.3. Preparación de muestras

Se realizaron 4 cortes de 1cm x 1cm a partir de una oblea de silicio tipo P. Para garantizar una superficie limpia y libre de contaminantes, cada muestra fue sometida a un proceso de limpieza por ultrasonido, utilizando etanol y acetona. Una vez secas, se fijaron sobre el plato empleando cinta de carbono.

Asimismo, a una de las muestras se le colocó una cinta de Kapton con el fin de delimitar una zona sin recubrimiento. Esta región permitirá, tras la deposición, medir el espesor de la película mediante la técnica de perfilometría óptica y así calcular la tasa de deposición del proceso de sputtering. Se preparó un plato por cada procedimiento de sputtering siguiendo las mismas instrucciones. La Figura 13 ilustra cada uno de los pasos.

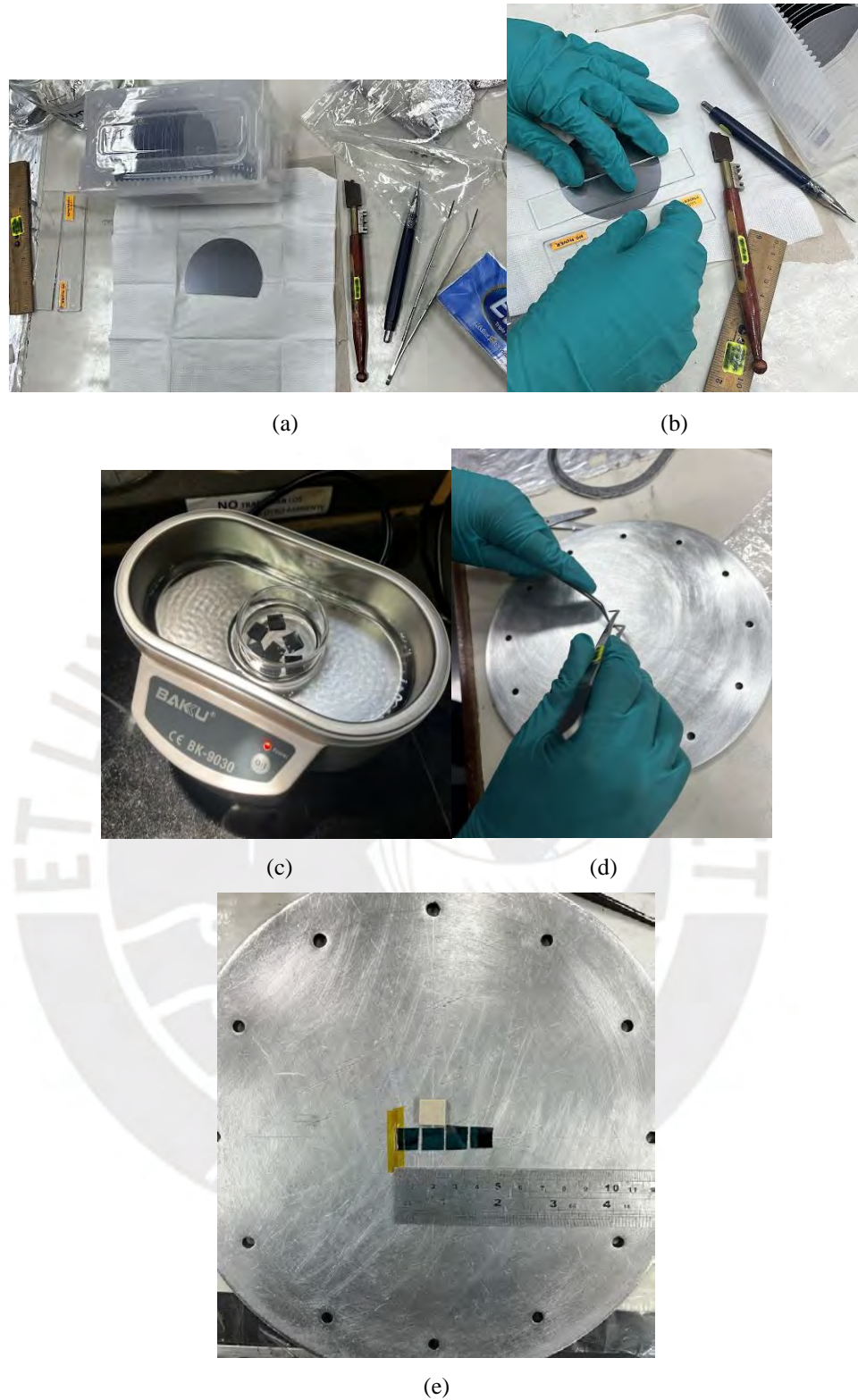


Figura 13: Preparación de la muestra: (a) Herramientas usadas para el corte de la oblea de Silicio tipo P, (b) Corte de Si en dimensiones de 1x1cm, (c) Limpieza por ultrasonido de los cortes, (d) Fijación de los cortes sobre el plato con cinta de carbono, (e) Distribución de los cortes en el plato, recubriendo uno de ellos con cinta de Kapton

*Es importante mencionar que el corte superior color crema que se observa en la Figura 13e no corresponde a una muestra empleada para el desarrollo de esta tesis.

2.1.2.4. Procedimiento

Para realizar la técnica de Magnetron Sputtering, se definieron **dos grupos** experimentales variando la refrigeración del porta sustrato, y en cada grupo se realizaron deposiciones a tres niveles de potencia de radiofrecuencia: 30 W, 60 W y 90 W. Estas potencias cubren un rango de baja a moderada intensidad de plasma para evaluar su efecto en el recubrimiento, como la morfología de la película, el espesor y la tasa de deposición. Además, se escogieron estas potencias para permitir estudiar sus efectos sin degradar el target o la estequiometría de la HAP [36].

Cada proceso de sputtering tuvo una duración de 60 minutos, precedida por un proceso de pre-sputtering de 15 minutos realizado con el shutter cerrado. El pre-sputtering se realiza para limpiar la superficie del target y estabilizar el plasma antes de la deposición principal, eliminando contaminantes o capas de óxido del target y garantizando que el material depositado sea limpio y uniforme. Asimismo, la cámara se evacuó hasta una presión base de 2.5×10^{-6} mbar para minimizar impurezas residuales [37]. Se empleó argón como gas de trabajo con un flujo de 30 sccm. Se usó gas argón ya que es un gas noble e inerte que evita reacciones no deseadas durante la deposición con el target y el sustrato, además de mantener un plasma estable debido a su masa atómica adecuada. La presión de formación del plasma fue a 4×10^{-2} mbar y luego se estabilizó en la presión de trabajo de 1×10^{-2} mbar durante la deposición. Además, la distancia entre el target y plato se fijó en 7.7 cm y el porta sustrato tuvo rotación durante el proceso de sputtering para lograr una película más homogénea [38].

Durante el proceso de vacío (evacuación), se realizó el proceso de desorción térmica para limpiar las paredes cámara y las muestras, eliminando la humedad y especies adsorbidas en las superficies del sustrato. Se calentó la cámara con las lámparas hasta 45°C durante 20 minutos, divididos en tres intervalos con pausas de 10 minutos entre cada uno.

Los dos grupos experimentales presentaron las siguientes variaciones:

- a) Grupo 1: En este grupo se empleó enfriamiento tanto en el porta sustrato como en el magnetrón durante el sputtering.
- b) Grupo 2: En este grupo se empleó enfriamiento únicamente al magnetrón, dejando el porta sustrato sin refrigerar con el propósito de influir positivamente en la morfología y adherencia de la película delgada formada y obtener cambios en su tamaño de partícula o estequiometría.

La Tabla 4 muestra un resumen de los parámetros a usar entre los dos grupos experimentales.



Tabla 4: Resumen comparativo de las condiciones experimentales por grupo

| Parámetros | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|--|---|-----------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Grupo | Potencia de RF(W) | Magnetron usado | Flujo de gas argón (sccm) | Distancia Disco - Target (cm) | Presión básica (mbar) | Presión de formación del plasma (mbar) | Presión del plasma durante el sputtering (mbar) | Shutter inicial | Tiempo de pre-sputtering (min) | Tiempo de sputtering (min) | Desorción (°C) | Rotación del porta sustrato | Enfriamiento del porta sustrato | Enfriamiento del magnetron |
| 1 | 30 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | Sí | Sí |
| | 60 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | Sí | Sí |
| | 90 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | Sí | Sí |
| 2 | 30 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | No | Sí |
| | 60 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | No | Sí |
| | 90 | César Rojo | 30 | 7.7 | 2.5×10^{-6} | 4×10^{-2} | 1×10^{-2} | Sí | 15 | 60 | 45 | Sí | No | Sí |

2.1.3. Tratamiento térmico post-deposición: sinterización de películas delgadas de HAP

Finalizada la deposición, tres de las muestras recubiertas de HAP por cada grupo experimental (una de 30 W, una de 60 W y una de 90 W) se sometieron a un tratamiento térmico de recocido empleando el horno de marca Nabertherm GmbH, como se muestra en la Figura 14. Este calentamiento se realizó para cristalizar la capa y mejorar sus propiedades, ya que las capas de HAP depositadas por sputtering a temperaturas bajas son principalmente amorfas y poco cristalinas, lo que puede afectar negativamente la estabilidad y respuesta celular a largo plazo [38].

Las muestras se colocaron en el horno tubular con una atmósfera inerte ya que se utilizó un flujo bajo de argón. Se programó una rampa de calentamiento inicial hasta los 200 °C con una tasa de 300 °C/h, con el objetivo de evaporar el contenido de agua residual. Esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos. Posteriormente, se continuó el calentamiento hasta alcanzar los 1000 °C, utilizando la misma tasa de 300 °C/h, y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Este tratamiento térmico favorece la sinterización de la película de HAP, un proceso importante que mejora la cohesión entre los granos, aumentando así la densidad y la estabilidad estructural del recubrimiento. Además, contribuye a reducir la rugosidad superficial, optimizando sus propiedades funcionales [38].

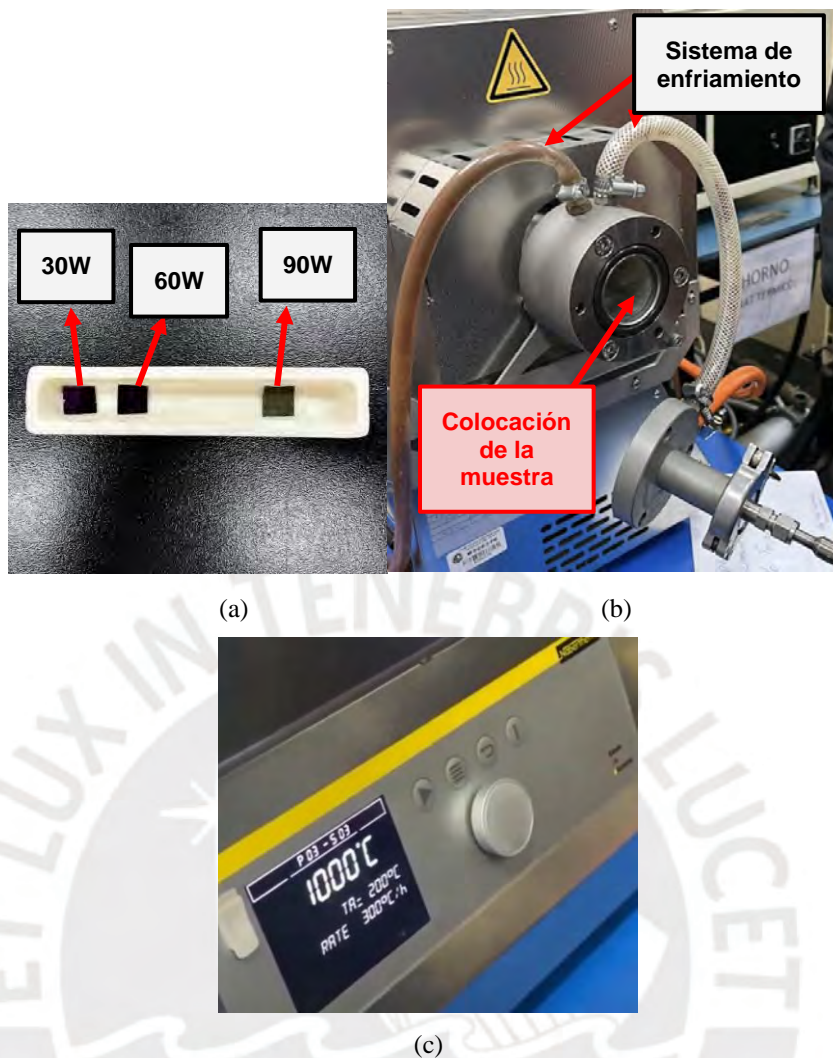


Figura 14: Tratamiento térmico posterior a la deposición: (a) Muestras recubiertas a potencias de 30 W, 60 W y 90 W respectivamente, (b) Colocación de las muestras en el horno tubular, (c) Configuración del calentamiento

2.1.4. Medición del espesor de la película mediante perfilometría óptica

El espesor de las películas de HAP depositadas se midió mediante perfilometría óptica, como se muestra en la Figura 15. Esta técnica permite determinar la topografía de la superficie en 3D, con especial sensibilidad para detectar micro-relieves y discontinuidades en la superficie del recubrimiento. La medición se basa en la superposición de un patrón de franjas de interferencia sobre una imagen 2D de la superficie. Estas franjas se generan por la interferencia entre la luz reflejada por el objeto y una onda de referencia. Al capturar tres o más imágenes con desplazamiento

espacial del patrón, es posible recuperar la fase óptica de la onda objeto, obteniendo así la información 3D del relieve superficial.

En este estudio, se emplearon muestras que fueron parcialmente cubiertas con cinta de Kapton antes del proceso de deposición. Esta técnica generó un escalón entre la región recubierta y la región sin recubrimiento, lo que permitió aplicar el método de “step height” para calcular el espesor de la película así como la diferencia de altura entre ambas zonas. Se empleó un rango de medida lateral de 1 mm^2 , un rango de medida en altura entre $4 - 400 \text{ nm}$, una resolución lateral de $1 \text{ }\mu\text{m}$, y una resolución de altura de 1 nm .

Se realizaron mediciones antes y después del tratamiento térmico de sinterización, lo cual permitió observar los efectos del recocido sobre la densidad y continuidad de la película, ya que este proceso suele producir una disminución en el espesor debido a la compactación de la estructura (densificación por coalescencia y cierre de poros) [38].

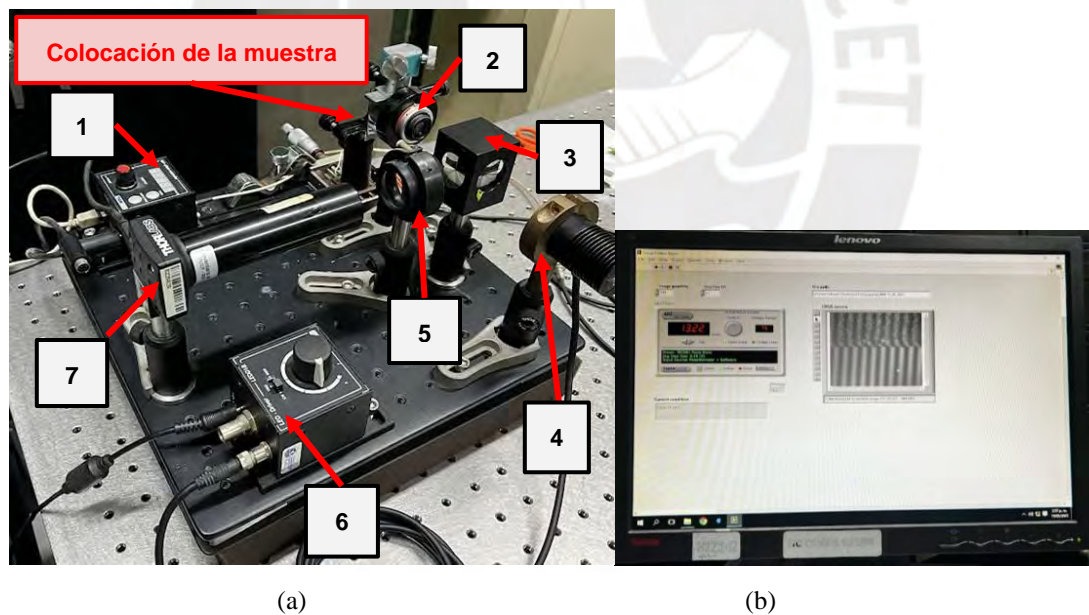


Figura 15: (a) Equipo de perfilometría óptica con sus partes: [1] fuente piezoeléctrico, [2] lente objetivo interferométrico, [3] divisor de haz, [4] iluminación LEDs, [5] lente formador de imagen, [6] fuente LEDs, [7] cámara CMOS; y (b) adquisición de imágenes en computador.

2.2. Caracterización de la película delgada después de la deposición: Análisis del recubrimiento de hidroxiapatita sobre el sustrato.

Después de la deposición, se procedió a realizar los análisis de caracterización de las películas delgadas de HAP depositadas sobre el Si con el objetivo de identificar sus elementos presentes, evaluar su comportamiento físico-químico y verificar la calidad estructural y composicional. Para ello, se aplicaron las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X (DRX).

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica SEM permitió caracterizar la morfología superficial y la microestructura de los recubrimientos de HAP. Para ello, se empleó el equipo SEM QUANTA 650, el cual utiliza un filamento de tungsteno y permite obtener imágenes de alta resolución mediante electrones secundarios. Esta técnica escanea la muestra mediante un haz de electrones que son acelerados y enfocados mediante lentes electromagnéticas hasta impactar la superficie de la muestra, generando señales que permiten crear imágenes de la topografía, composición y distribución de la superficie, como se observa en la Figura 16b [39].

Las muestras se fijaron con cinta de carbono y se ubicaron dentro de la cámara del SEM. Luego, se ajustaron los parámetros del vacío en la cámara, el voltaje del haz de electrones a 15 kV y tamaño de spot de 5. Finalmente, se capturaron las imágenes a diferentes aumentos de 100X, 500X, 1000X, 2500X y 5000X.



Figura 16: (a) Equipo de SEM QUANTA 650 integrado con equipo de EDS Edax Octane Pro, (b) principio de funcionamiento [40]

2.2.2. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS)

La técnica de EDS se utilizó para identificar la composición elemental de los recubrimientos de HAP. Se empleó el detector EDAX Octane Pro EDS con área activa de 10 mm², integrado al equipo de SEM como se mostró en la Figura 16a. Se trabajó con un voltaje de 20 kV para obtener información de la superficie del recubrimiento. Las mediciones se realizaron mediante el detector de rayos X, en análisis por puntos (100 segundos por punto) y escaneo de línea con una longitud aproximada de 225 μm. [39].

2.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permitió analizar las vibraciones moleculares y los enlaces químicos de la HAP en los recubrimientos y así, confirmar la presencia de dicha fase a partir de los picos característicos en regiones específicas del espectro. Esta técnica funciona mediante lentes cilíndricos, láser, detector de dispositivo de carga acoplada (CCD), un microscopio objetivo y espejos, como se puede observar en la Figura 17b. Para ello, se utilizó el microscopio RENISHAW inVia y se emplearon parámetros de longitud de onda de 785 nm, rejilla de 2400, número de onda de 0 - 1800, potencia del 10%, objetivo de 50X y 100 acumulaciones con un tiempo de 1s [41].

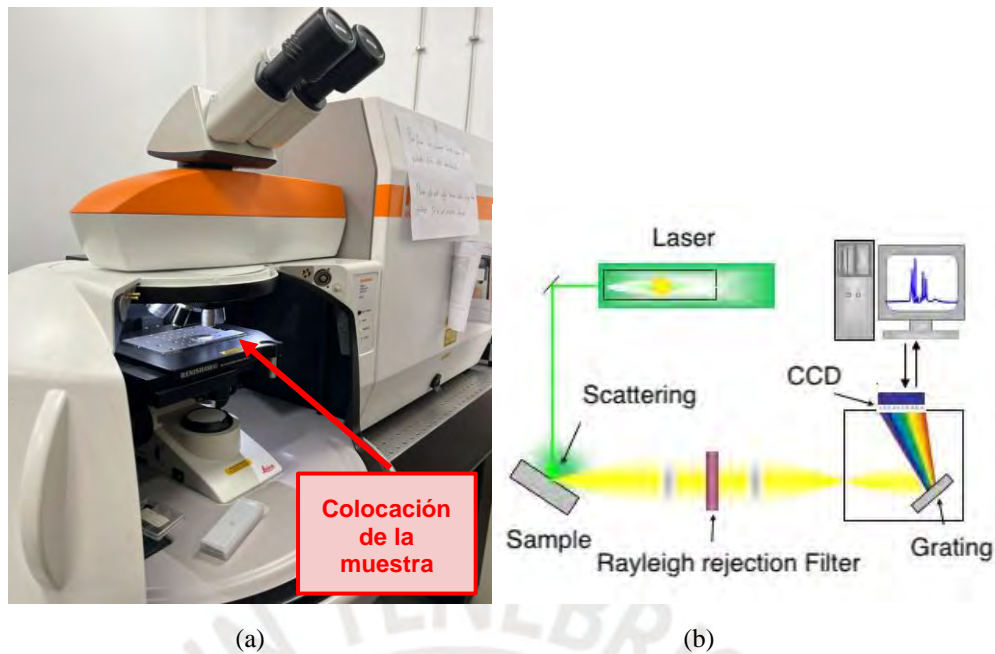


Figura 17: (a) Microscopio Raman RENISHAW inVia y (b) principio de funcionamiento

[42]

2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica DRX fue empleada para determinar la estructura cristalina de los recubrimientos de HAP y detectar la presencia de fases cristalinas, confirmando la formación de la fase apatita y cuantificando su cristalinidad [43]. La Figura 18b muestra el funcionamiento del método de difracción de rayos X tipo $\theta-2\theta$, donde un haz de rayos X incide sobre una muestra y es difractado según su estructura cristalina. El detector se mueve en ángulo 2θ para registrar la intensidad de los rayos difractados, generando un patrón que permite identificar las fases cristalinas del material. Se utilizó el difractómetro BRUKER D8 DISCOVER FAMILIA y se emplearon parámetros de un rango angular 2θ de $20^\circ - 100^\circ$, un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de 1s y 3s por paso.

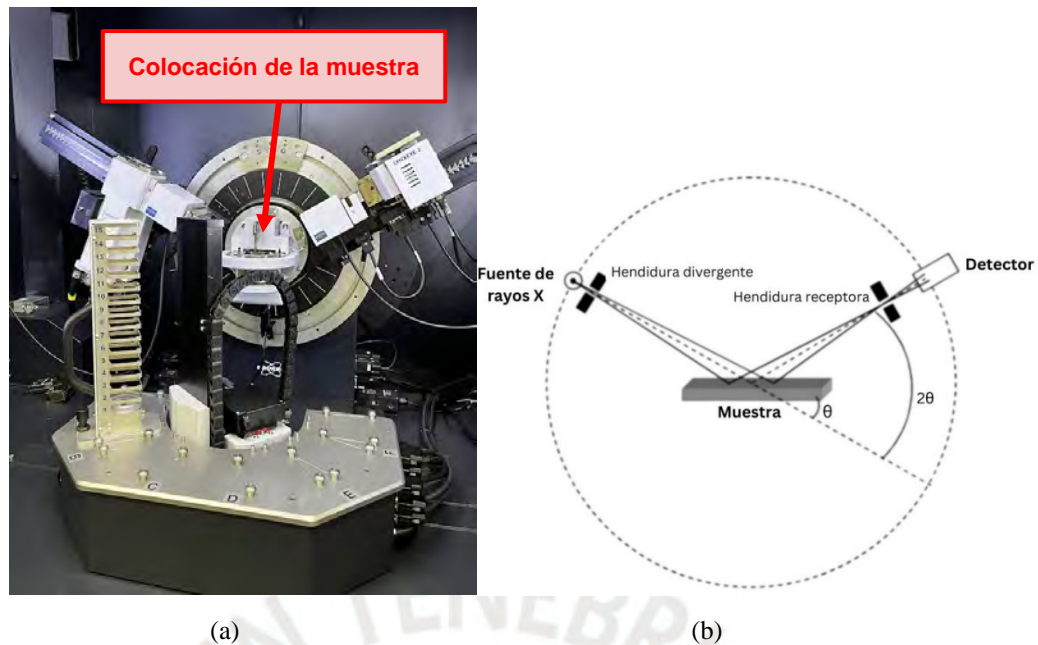


Figura 18: (a) Difractómetro BRUKER D8 DISCOVER FAMILIA y (b) principio de funcionamiento

[44]

2.3. Desarrollo del protocolo de evaluación de osteointegración de las películas de HAP para aplicaciones biomédicas

Con el objetivo de establecer un protocolo técnico para evaluar la calidad de los recubrimientos de HAP orientados a aplicaciones biomédicas, se desarrolló una metodología basada en normativas ASTM (American Society for Testing and Materials). Este protocolo se centra en criterios físico-químicos, mecánicos y estructurales, definidos a partir de estándares reconocidos.

Primero, se identificaron las propiedades esenciales de un recubrimiento osteointegrable: pureza, espesor, rugosidad superficial, adherencia y resistencia a cargas mecánicas. Luego, se seleccionaron las normas ASTM más relevantes para estructurar el protocolo:

- a) ASTM F1609-23: Especificación estándar que detalla los requisitos de composición, métodos de aplicación y características físico-mecánicas para recubrimientos de fosfato de calcio (incluida la hidroxiapatita) en implantes quirúrgicos [45].

- b) ASTM F2024-10 (Reaprobada 2021): Norma que describe el procedimiento para la determinación mediante difracción de rayos X del contenido de fases cristalinas en recubrimientos de HAP depositados por plasma; es decir, cuantifica la fracción de HAP cristalina vs. fases amorfas u otras [46].
- c) ASTM F1044-05 (Reap. 2017): Método de prueba estándar para evaluar la resistencia al corte del recubrimiento sobre un sustrato metálico denso. Este ensayo mide la adhesión o cohesión del recubrimiento bajo esfuerzo de cizalla paralelo a la superficie [47].
- d) ASTM F1160-14 (Reap. 2017): Método de prueba estándar para determinar la resistencia a la fatiga en cortante y en flexión de recubrimientos de fosfato de calcio sobre metales. En el modo de fatiga por cortante, evalúa las propiedades adhesivas y cohesivas de la capa de HAP bajo cargas cíclicas de cizalla; en el modo de fatiga por flexión, evalúa tanto la adherencia del recubrimiento como el efecto del recubrimiento en la resistencia a fatiga del material base. Esta norma permite probar la durabilidad del recubrimiento ante esfuerzos repetitivos que simulan condiciones de servicio [48].

A partir de las normas ASTM seleccionadas y de la revisión bibliográfica, se identificaron los parámetros clave para evaluar la osteointegración de los recubrimientos de HAP: composición química, espesor, rugosidad, adherencia, resistencia al corte, resistencia a la fatiga e integridad superficial. Con ello, se desarrolló un protocolo dividido en tres secciones: requisitos físico químicos, caracterización superficial y pruebas mecánicas, el cual se muestra en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN Y DE LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADAS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la deposición de las películas de HAP sobre Si mediante RF-MS, así como la presentación y análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización (SEM, EDS, Raman, DRX) y en la técnica de perfilometría óptica.

3.1 Resultados de la caracterización del target de HAP

A continuación, se muestran los resultados del análisis del target de HAP usando EDS, para analizar su composición elemental, y SEM, para analizar la morfología de su superficie.

3.1.1. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS)

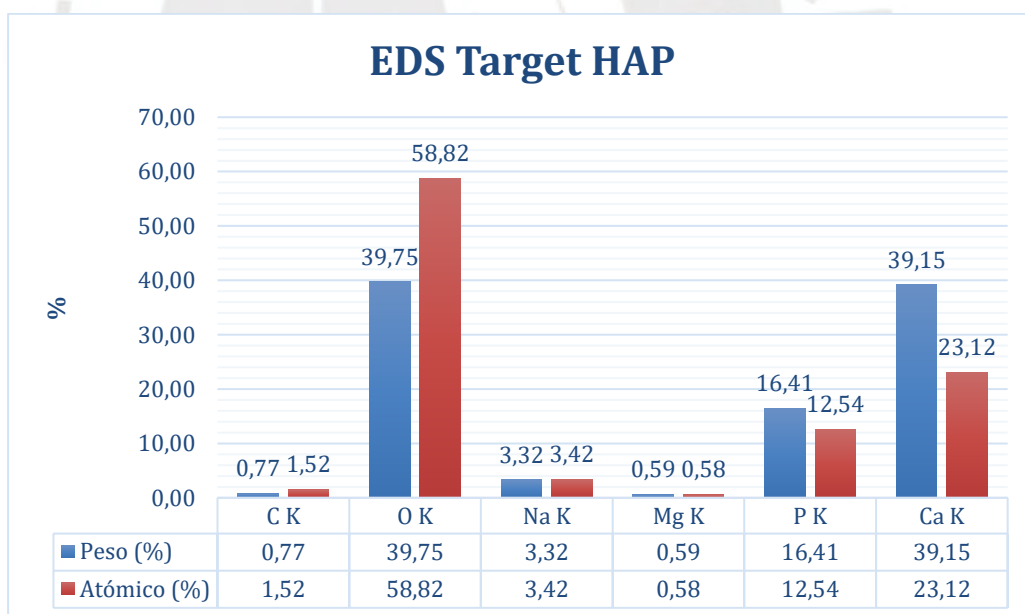


Figura 19: EDS del target de HAP empleado para RF-MS

El análisis EDS del target de HAP, como se puede observar en la Figura 19, permitió identificar los elementos presentes en el target de HAP, mostrando una composición predominante de oxígeno (58.82 % atómico), calcio (23.12 %) y fósforo (12.54 %).

Estos resultados son coherentes con la fórmula estequiométrica de la HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), aunque la relación atómica Ca/P calculada fue de aproximadamente 1.84, valor superior al teórico de 1.67, lo que sugiere una posible sobreabundancia de calcio en el material. En HAP derivada de fuentes biológicas, como hueso bovino, es común encontrar relaciones Ca/P atómicas ligeramente superiores a la estequiométrica 1.67 debido a las fases secundarias ricas en Calcio. Asimismo, los elementos menores como sodio, magnesio y carbono se detectaron en cantidades muy bajas (menores al 3.5 % atómico), lo cual es debido a que el polvo de HAP, obtenido del hueso bovino, contiene Mg y Na [49].

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM del target de HAP tomadas a diferentes aumentos, como se muestran en la Figura 20, muestran una superficie heterogénea y con microestructura característica de un cuerpo prensado en seco.



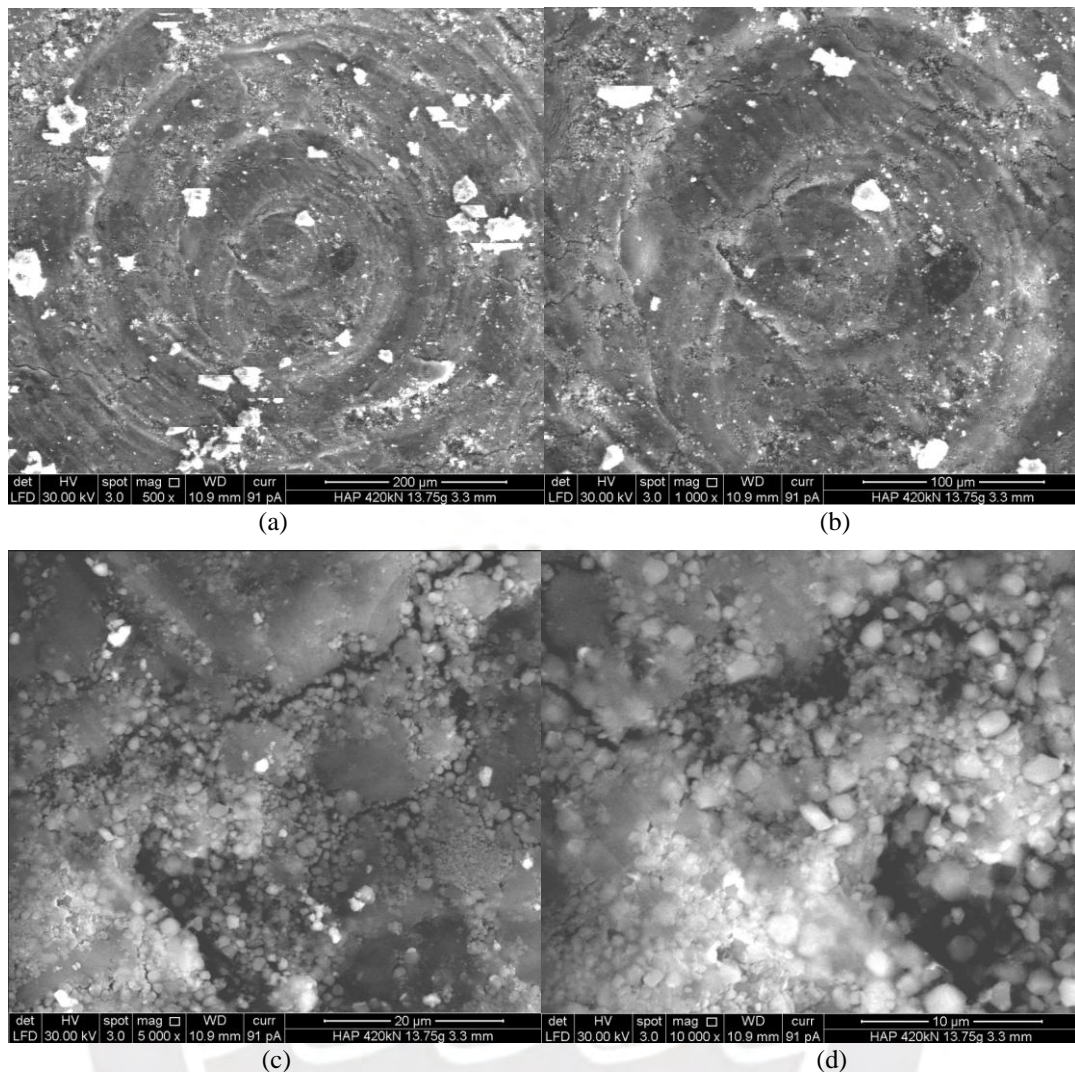


Figura 20: Resultados SEM de target HAP a diferentes aumentos: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 5000X, (d) 10000X

A bajos aumentos ((a) 500X y (b) 1000X) se observan zonas con agrupamientos densos de partículas de distintos tamaños con poros y espacios vacíos entre ellas. Esto es debido a un compactamiento de la cerámica prensado en frío sin tratamiento térmico posterior. No se evidencian fases secundarias macroscópicas en la superficie, lo cual sugiere que el material es predominantemente monofásico, correspondiente a apatita.

Al aumentar la magnificación ((c) 5000X y (d) 10000X), la superficie del target presenta una textura rugosa compuesta por cristalitas nanométricas de HAP. Estas partículas presentan microporos en su interior y entre sus contactos, mostrando que el polvo de HAP derivado de hueso, tras su calcinación y molienda, conserva una estructura porosa de alta área superficial. En conjunto, se puede concluir que la

microestructura del target presenta partículas de HAP unidas por compactación, con porosidad interconectada y superficies irregulares, características de un material cerámico no sinterizado [50].

3.2 Resultados de la deposición de películas delgadas de HAP mediante RF-MS

Como se mencionó anteriormente, se realizaron dos grupos experimentales de deposición de películas delgadas de HAP mediante RF-MS. En total se utilizaron tres blancos de HAP, todos sintetizados con las mismas características descritas en el apartado 2.1.2.1: uno fue empleado en el Grupo Experimental 1 y los otros dos en el Grupo Experimental 2.

3.2.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

En las deposiciones con el mismo target de HAP a 30 W, 60 W y 90 W, se observó un oscurecimiento creciente de su superficie. Inicialmente el target era de color blanco uniforme y, tras la deposición a **30 W** (Figura 21b), el target presentó zonas oscuras en forma de anillo. Este anillo de erosión es denominado “racetrack” de sputtering, y corresponde a la región de máxima densidad de plasma e impactos iónicos; además, aparece alrededor del centro o desplazado, dependiendo de la orientación del magnetrón y no en la zona central del target. Del mismo modo, en la deposición a 30 W el plato presentó unos pocos anillos coloridos de tonalidades tipo azul-dorado (Figura 21c), los cuales son el resultado de variaciones locales en espesor del material depositado, que producen efectos ópticos de interferencia [51].

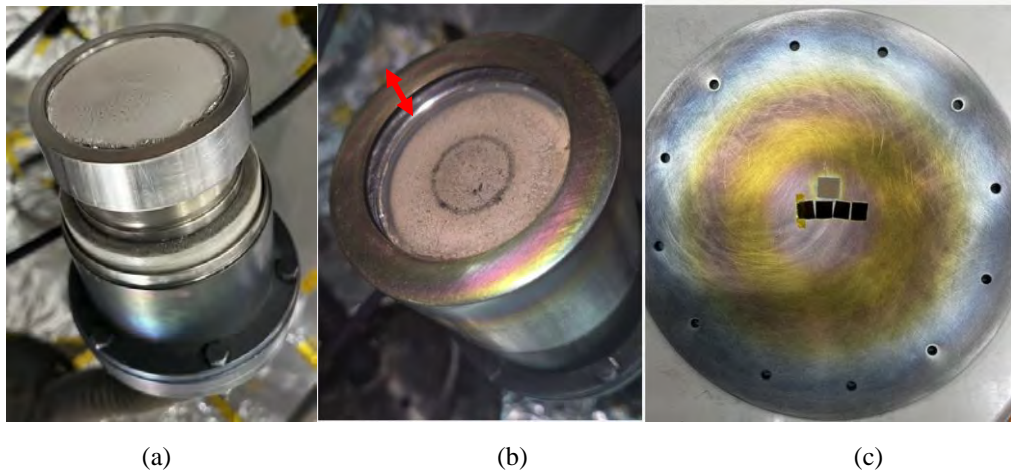


Figura 21: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a **30 W**: (a) Target 1 de HAP, (b) Target 1 de HAP a 30 W, (c) Plato a 30 W

Con el incremento de potencia a **60 W** (Figura 22a), el target mostró un oscurecimiento más pronunciado y extendido. La zona erosionada se tornó más grisácea, cubriendo gran parte del racetrack de sputtering. Esto está relacionado con la erosión por el plasma, redeposición de material metálico y contaminación de superficie causada por depósitos de acero del casco cilíndrico externo colocado en el target, cuerpos auxiliares o residuos de la cámara [51]. La redeposición de acero del casco externo sobre la superficie del target se debe a la gran distancia entre el target y la parte superior del casco, como se indica con la flecha roja en la Figura 20b, lo que favorece que partículas erosionadas del casco alcancen y se adhieran al target, formando la capa redepositada observada por la zona oscura.

Del mismo modo, el plato depositado a 60 W (Figura 22b) presentó más anillos y colores desplazados, cubriendo también la zona central, lo cual puede significar que el espesor de la película aumentó. Al incrementar la potencia, y por ende la tasa de deposición, la película resultante es más gruesa y presenta un perfil de espesores distinto, lo que produce anillos más juntos y posiblemente colores más vivos o diferentes debido a interferencias de órdenes superiores [52].

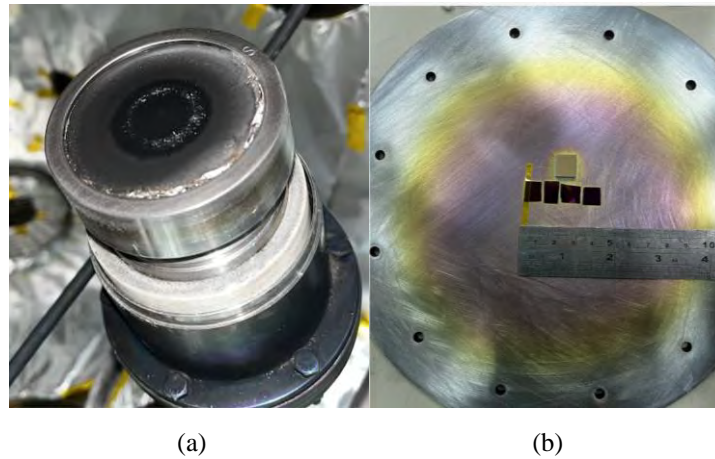


Figura 22: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a **60 W**: (a) Target 1 de HAP a 60 W, (b) Plato a 60 W

Finalmente, tras la deposición de **90 W** (Figura 23a), el target de HAP quedó completamente oscurecido, adquiriendo un tono negro uniforme. Este oscurecimiento total sugiere una redeposición de material metálico y contaminación de superficie mayores. Por otro lado, en el plato depositado a 90 W (Figura 23b) se observa un patrón de interferencia más definido, característico de una película de mayor espesor. Se distingue un anillo dominante que marca la zona de máximo depósito, rodeado de regiones con variaciones de color tanto hacia el centro como hacia la periferia. El centro del plato presenta un color relativamente homogéneo, mientras que en los bordes se aprecia un anillo de transición de color, indicativo de un cambio gradual en el espesor. Este patrón sugiere que los primeros anillos se concentran en la región de mayor acumulación, y conforme aumenta el espesor, la intensidad de las franjas disminuye. Por lo tanto, estos resultados confirman que a 90 W se obtuvo una capa de HAP más gruesa y con mayor cobertura superficial [52] [32].

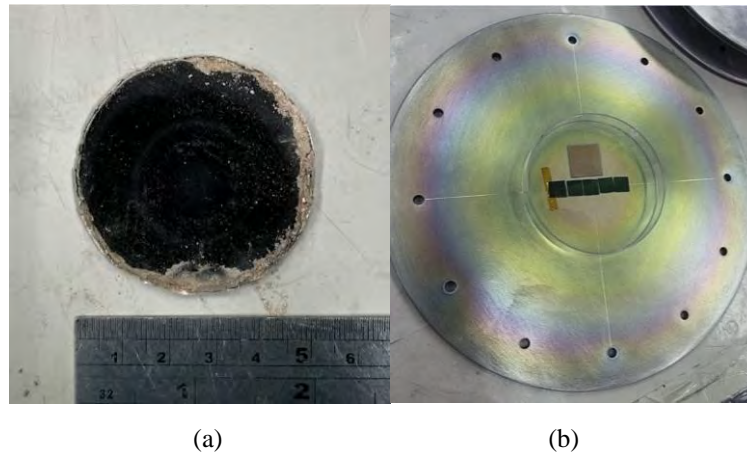


Figura 23: Estado del target y plato del Grupo Experimental 1 a **90 W**: (a) Target 1 de HAP a 90 W, (b) Plato a 90 W

Para complementar lo discutido sobre la redistribución del casco sobre el target, en la Figura 24, Calderón et al. muestran la distribución de la densidad iónica en escala logarítmica mediante simulación de elementos finitos (FEM), evidenciando que el plasma se concentra principalmente debajo del casco del target y no directamente sobre su centro. La simulación muestra que la distancia entre el target y el casco influye de manera significativa en la extensión espacial del plasma; es decir, mientras mayor sea la distancia entre ambos, favorecerá más la interacción del plasma con el casco, provocando la erosión y posterior redistribución de material metálico (acero) del casco sobre la superficie del target [53].

Asimismo, al aumentar la potencia de 30 a 60 y 90 W, aumenta también la densidad de electrones y de iones Ar^+ en el plasma, lo que ocasiona una mayor densidad de plasma cerca del target y, por consiguiente, incrementa la tasa de deposición. Como resultado, la acumulación progresiva de material redistribuido sobre el target se manifiesta visualmente como un oscurecimiento creciente de su superficie [53].

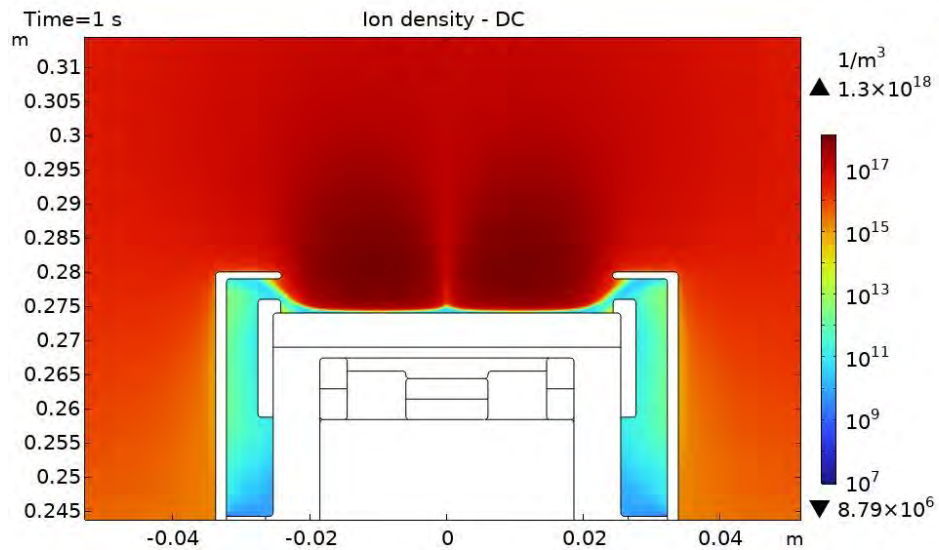


Figura 24: Distribución de la densidad iónica en magnetrón DC a $t = 1$ s, obtenida mediante simulación FEM (escala logarítmica) [53]

3.2.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

Tras la deposición con el Target 2 a **30 W**, se observaron zonas oscurecidas en el centro del target (Figura 25b), lo que indica un mayor desgaste en esa región. En el plato de deposición (Figura 25c), se aprecian anillos que sugieren una película de HAP uniforme y mejor adherida. Esta mejora en la uniformidad se atribuye a la ausencia de enfriamiento en el porta sustrato, en contraste con la muestra depositada a 30 W con porta enfriado, que mostraba una distribución más heterogénea [32].

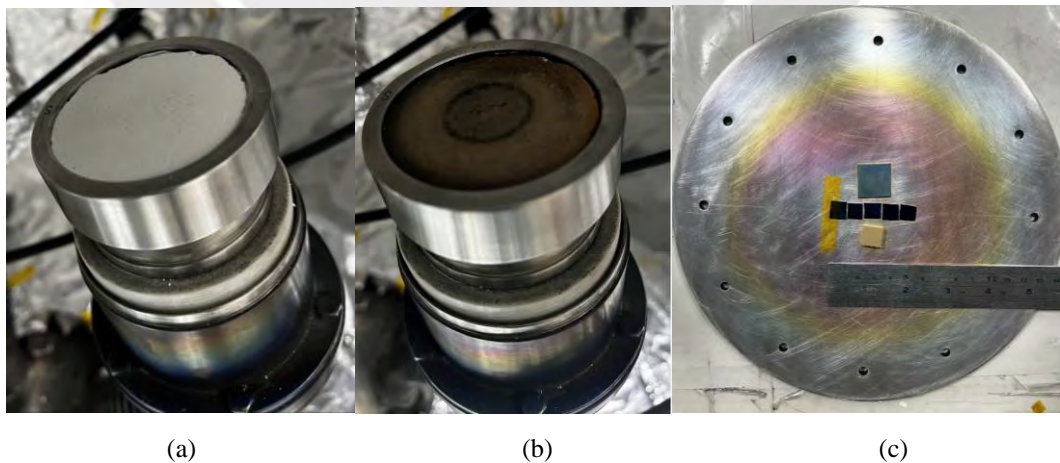


Figura 25: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a **30 W**: (a) Target 2 de HAP, (b) Target 2 de HAP a 30 W, (c) Plato a 30 W

A una potencia de **60 W** (Figura 26a) y utilizando el mismo Target 2, se notó también un oscurecimiento progresivo y más extendido, indicando una intensificación del bombardeo iónico, depósitos carbonosos y modificaciones químicas en la superficie del target. Del mismo modo, en el plato de deposición (Figura 26b) los aros de interferencia se hicieron más definidos, lo cual sugiere que la película de HAP aumentó en espesor; además, el patrón de interferencia conservó su uniformidad lateral, indicando una deposición homogénea favorecida por el no enfriamiento del porta sustrato [52].

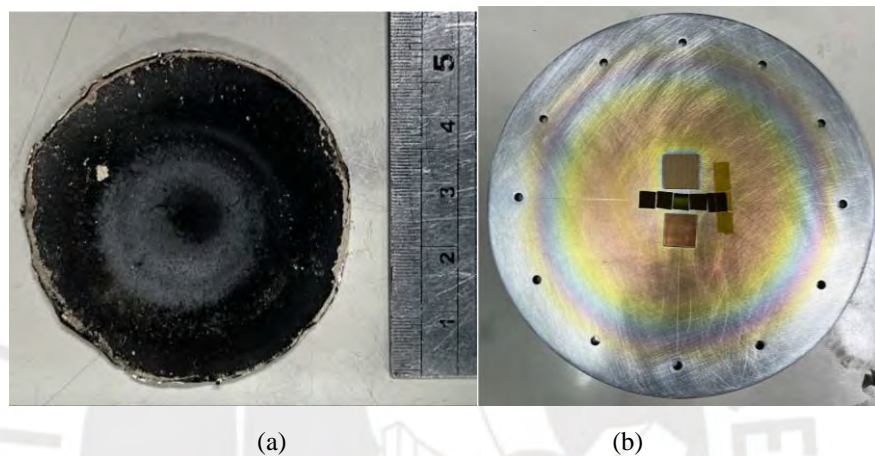


Figura 26: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a **60 W**: (a) Target 2 de HAP a 60 W, (b) Plato a 60 W

Finalmente, en la deposición a **90 W** se empleó un Target 3 nuevo, el cual presentó un oscurecimiento severo después del sputtering (Figura 27b). Esto se debe a la descomposición acelerada de HAP bajo alta potencia y deposición de impurezas del plasma sobre el target, como depósitos carbonosos. En cuanto al recubrimiento obtenido en el plato (Figura 27c), se observó nuevamente un patrón de interferencia uniforme, indicando un mayor espesor que a 60 W [28].

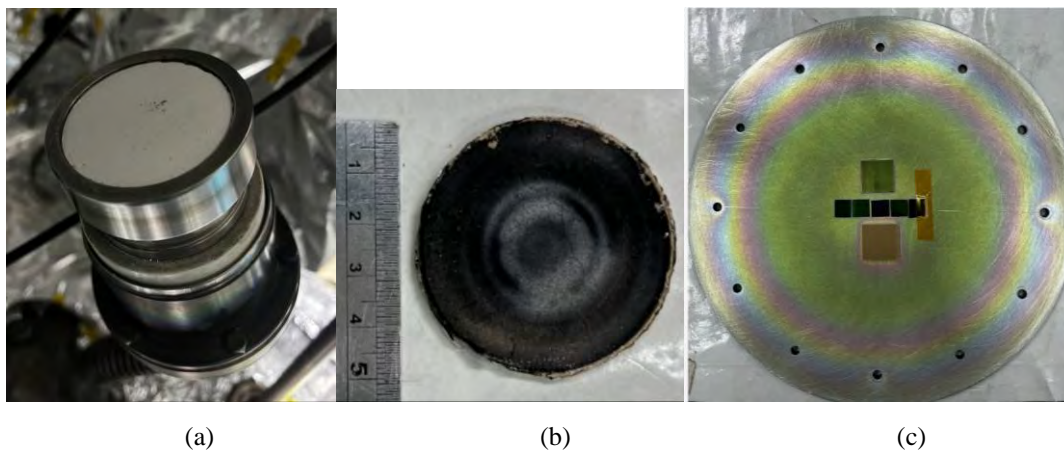


Figura 27: Estado del target y plato del Grupo Experimental 2 a **90 W**: (a) Target 3 de HAP, (b) Target 3 de HAP a 90 W, (c) Plato a 90 W

En resumen, el no enfriamiento del porta sustrato en el Grupo Experimental 2 favoreció una deposición más eficiente, obteniéndose películas de mayor espesor, con morfología más uniforme y menos deterioro del target, en comparación con el Grupo Experimental 1.

3.3 Resultados de los ensayos de caracterización de las películas delgadas de HAP depositadas

A continuación se muestran los resultados de la caracterización de las películas delgadas de HAP depositadas a 30 W, 60 W y 90 W en los dos grupos experimentales, mediante las técnicas de SEM, EDS, Raman y DRX. Asimismo, se presentan los resultados obtenidos de la medición del espesor de la película mediante perfilometría óptica.

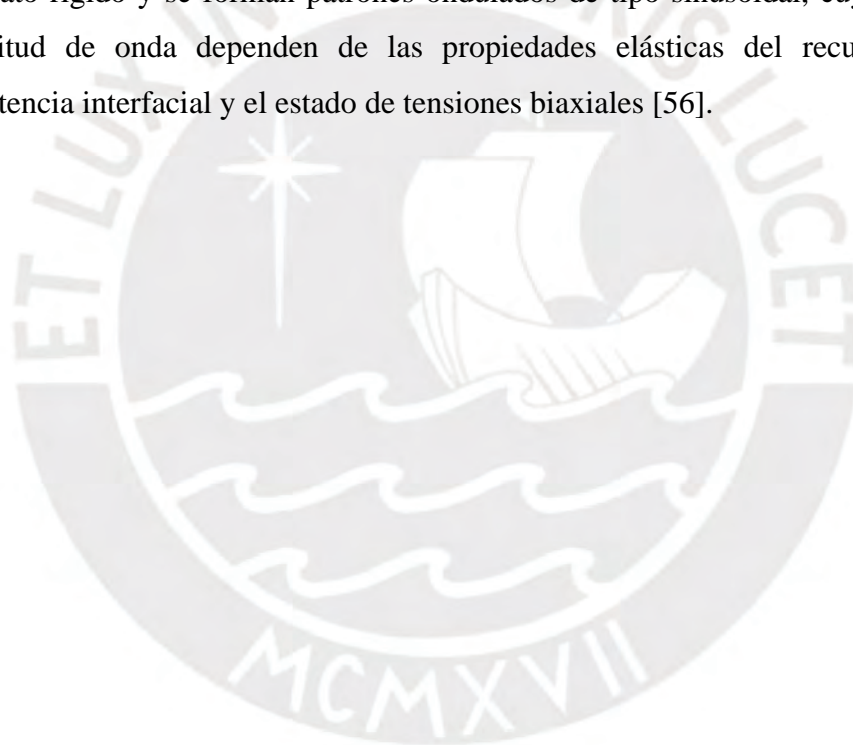
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

3.3.1.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

En las micrografías SEM de las muestras depositadas a **30 W** y **60 W** (Figura 28a–d), no se observan estructuras visibles del recubrimiento de HAP a aumentos de 100X y 500X. Esto se debe a que, bajo condiciones de sputtering a baja potencia, la película depositada es extremadamente delgada, lo que dificulta su detección mediante SEM. Además, la ausencia de calentamiento del sustrato impide la cristalización de la HAP, manteniéndose en fase amorfa. A estas potencias (30 W y 60 W), la energía

proporcionada por el plasma es insuficiente para inducir un ordenamiento cristalográfico apreciable en la superficie [54] [55].

En contraste, las imágenes SEM de las muestras depositadas a **90 W** (Figura 28e, f) se observan estructuras superficiales onduladas y ramificadas en la película, características del efecto de cuerda de teléfono (*telephone cord buckle*), que ocurren cuando la película delgada se encuentra sometida a altos niveles de tensión compresiva residual durante la deposición y enfriamiento. En este fenómeno, la energía elástica acumulada en la película supera localmente la energía de adhesión en la interfaz película-sustrato, provocando una delaminación inducida por pandeo (*buckling-induced delamination*). Como consecuencia, la película se despega parcialmente del sustrato rígido y se forman patrones ondulados de tipo sinusoidal, cuya amplitud y longitud de onda dependen de las propiedades elásticas del recubrimiento, la resistencia interfacial y el estado de tensiones biaxiales [56].



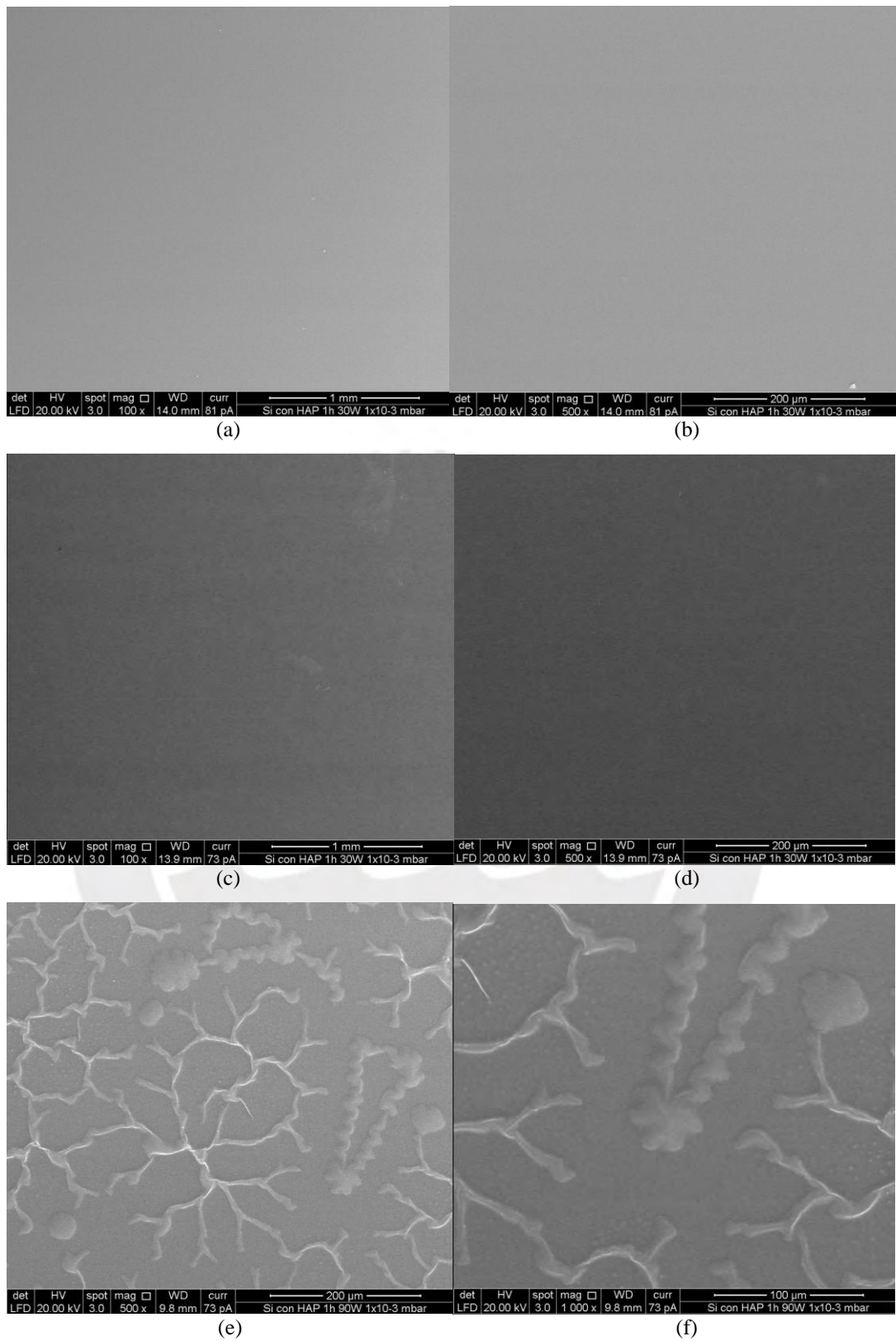


Figura 28: Grupo Experimental 1 - Resultados SEM de HAP en Si **sin calentamiento en horno**: (a) 30W a 100X, (b) 30W a 500X, (c) 60W a 100X, (d) 60W a 500X, (e) 90W a 500X, (f) 90W a 1000X

Se ha demostrado que esta morfología se origina a partir de un pandeo primario rectilíneo, seguido por un pandeo secundario que da lugar a la configuración ondulada del telephone-cord (TC). Durante su evolución, estas estructuras pueden experimentar procesos de inversión y fusión de crestas, mecanismos asociados a la relajación progresiva de la energía elástica acumulada en la película. En las Figuras 28 e y f, se observan segmentos ondulados con cambios locales de curvatura, indicativo de inversión de crestas, que ocurre cuando una cresta pierde estabilidad y se invierte para liberar energía elástica residual. Asimismo, en la Figura 29, obtenida del artículo Yu et al., se muestran micrografías ópticas de estructuras tipo TC en películas delgadas, donde se aprecia la morfología ondulada, la longitud de onda característica y la delimitación lateral del pandeo, el mecanismo de pandeo secundario y delaminación. [56]

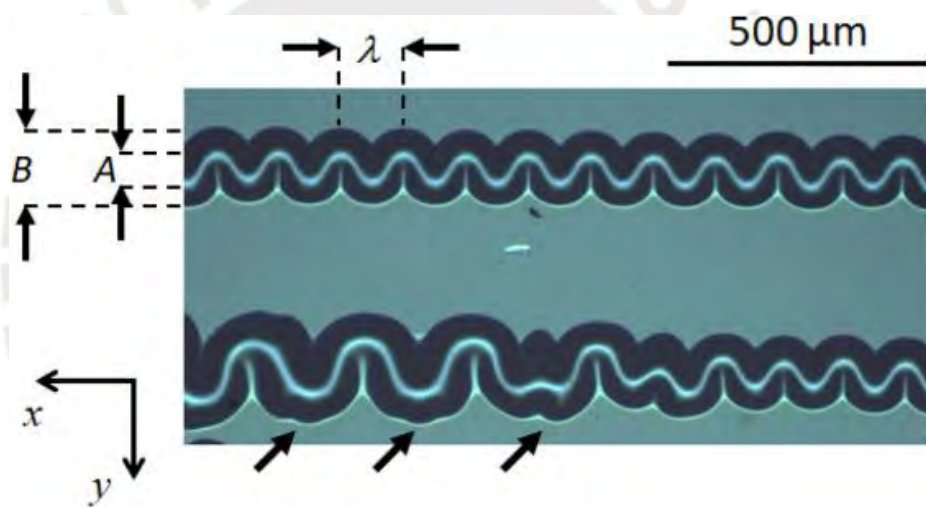


Figura 29: *Telephone-cords* en películas de nitruro de silicio reconocidas: transición morfológica y características de las deformaciones de TC en una película de 700 nm de espesor [56].

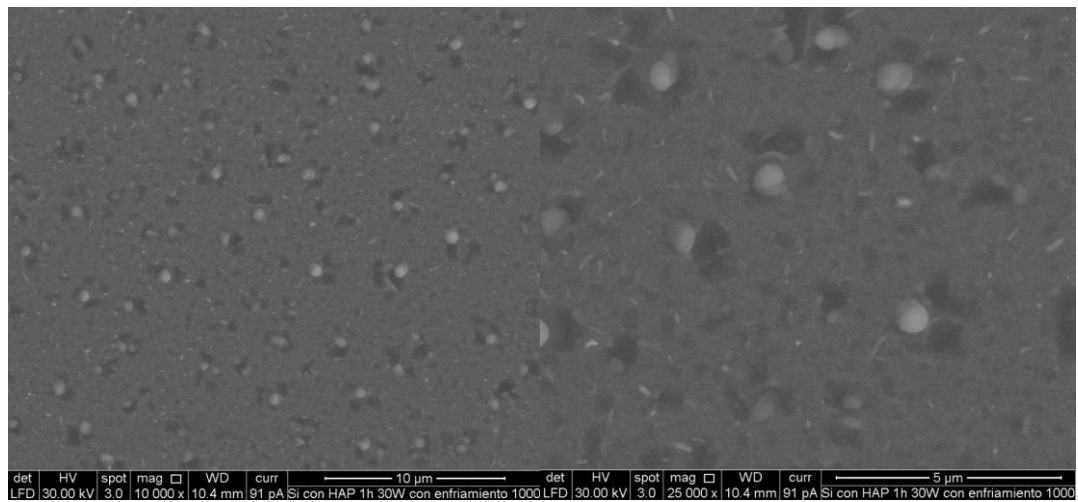
Por otro lado, el recubrimiento de HAP a **30 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 30a, b), muestra un cambio morfológico significativo con respecto a su estado original. Se observan estructuras nodulares o partículas esféricas en la superficie, lo que indica que la alta temperatura proporcionó la energía suficiente para inducir la cristalización de la película en granos diferenciados. Según la literatura, el tratamiento térmico posterior a la deposición de recubrimientos amorfos de Ca-P favorece la formación de HAP nanocristalina, debido a la sinterización de la HAP. En comparación con su estado inicial, donde la superficie era continua y lisa, la morfología posterior al

calentamiento es más estructurada y granulada, indicando el reordenamiento microestructural [57].

Del mismo modo, la película de HAP a **60 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 30c, d), muestra una superficie homogénea, lisa, densa, continua y sin microgrietas. Este cambio se atribuye a la cristalización y sinterización inducidas por el recocido, que favorecen la difusión térmica, eliminación de defectos y consolidación de la película. En comparación con la muestra sin recocer, que no se evidenciaba claramente la película.

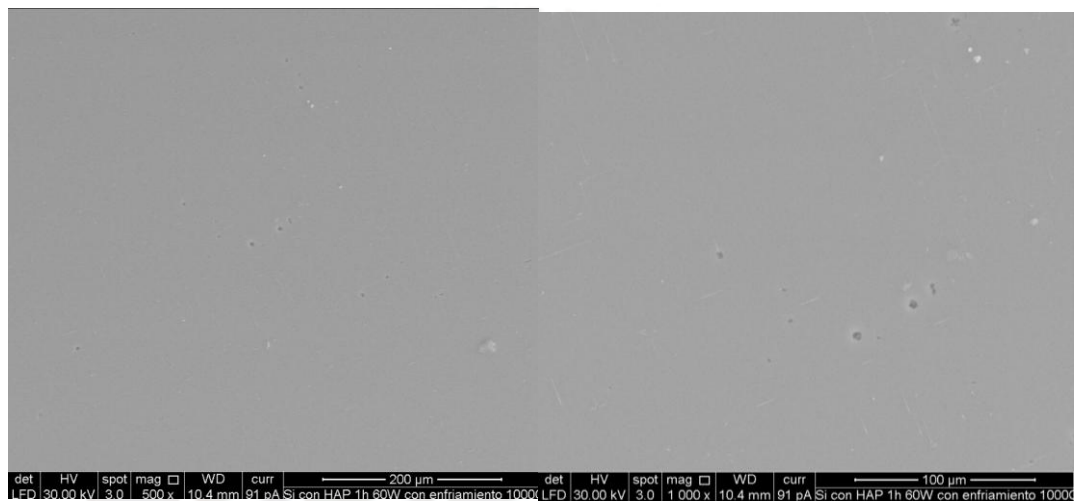
Finalmente, la película de HAP a **90 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 30e, f), muestra cambios significativos en su morfología. Se observa que la superficie se ha fragmentado en regiones separadas o “islas”, delimitadas por una red de grietas, con una textura rugosa en las superficies de los fragmentos y con poros o vacíos en el material. Esta reorganización estructural se debe a que, durante el calentamiento, el recubrimiento se expandió y luego se contrajo al enfriarse. Dado que el coeficiente de expansión térmica de la HAP es mayor que el del Si, al enfriarse, la capa de HAP entró en tensión, generando un agrietamiento.

Otra posible causa es que las altas temperaturas hayan inducido cambios de fase y procesos de recristalinización, los cuales favorecen la aparición de porosidad y microvacíos, especialmente en los límites de grano. Estos procesos pueden generar irregularidades internas y discontinuidades estructurales. Como resultado, tras el tratamiento térmico, la película depositada a 90 W se presenta cristalizada y densificada dentro de cada isla, pero ha perdido continuidad, mostrando espacios vacíos internos [58].



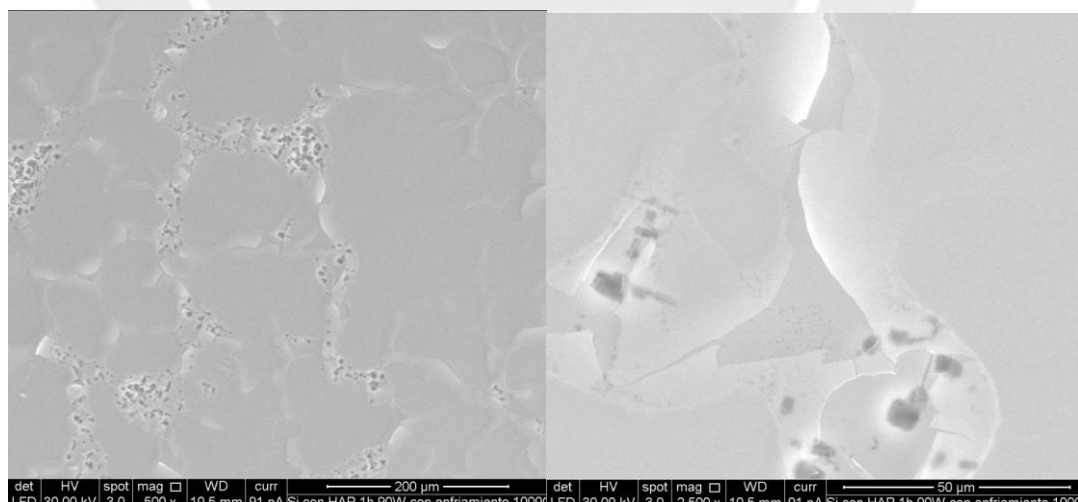
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 30: Grupo Experimental 1 - Resultados SEM de HAP en Si **con calentamiento en horno a 1000°C**: (a) 30W a 10000X, (b) 30W a 25000X, (c) 60W a 500X, (d) 60W a 1000X, (e) 90W a 500X, (f) 90W a 2500X

3.3.1.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

En las micrografías de **30 W** (Figura 31a, b) y **90 W** (Figura 31e, f), se observan películas de HAP aparentemente homogéneas, compactas y continuas. La superficie se ve lisa y sin una estructura granular definida (amorfo no cristalina), sin indicios claros de cristales o porosidades apreciables a esta escala.

En las micrografías de **60 W** (Figura 31c, d), se observa una apariencia similar a la del caso de 30 W, pero con una textura ligeramente más heterogénea. Se aprecian pequeños puntos blancos dispersos en la superficie, probablemente relacionadas a micropartículas condensadas sobre la película [59]



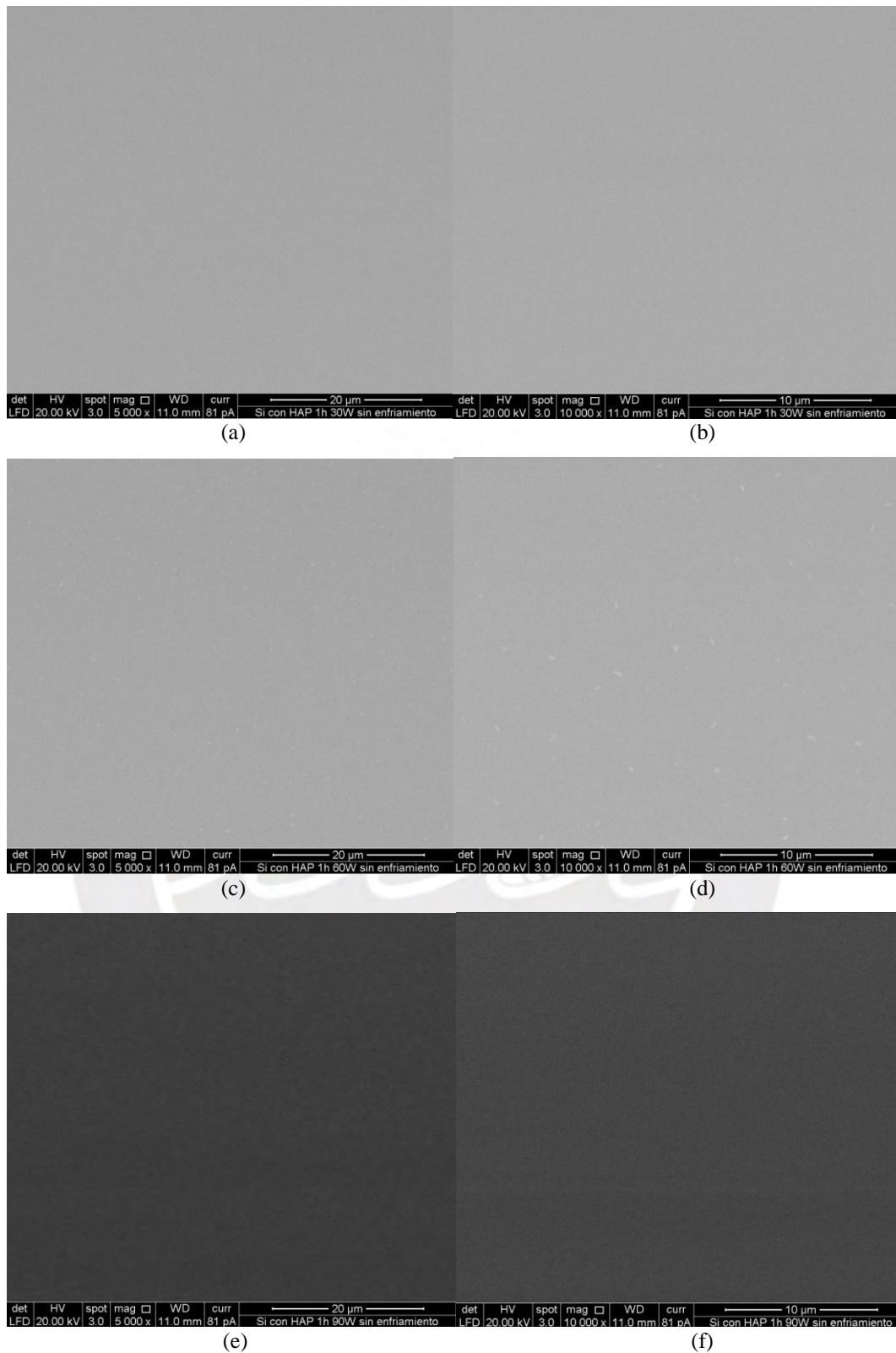


Figura 31: Grupo Experimental 2 - Resultados SEM de HAP en Si **sin calentamiento en horno**: (a) 30W a 5000X, (b) 30W a 10000X, (c) 60W a 5000X, (d) 60W a 10000X, (e) 90W a 5000X, (f) 90W a 10000X

Por otro lado, el recubrimiento de HAP a **30 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 32a, b), muestra una capa heterogénea, rugosa, dividida en pequeñas islas o gránulos dispersos, evidenciando que la HAP se ha cristalizado, sinterizado y reordenado superficialmente.

La superficie del recubrimiento de HAP a **60 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 32c, d), muestra un conjunto de granos cristalinos compactados, lo que le confiere un aspecto más denso y homogéneo. Las partículas se presentan coalescidas, formando una capa casi continua. Tras el recocido, se evidencia un aumento en la cristalinidad y en el tamaño de grano, con partículas visiblemente fusionadas entre sí, resultado del proceso de sinterización.

Finalmente, en el recubrimiento de HAP a **90 W calentado en horno a 1000°C** (Figura 32e, f) se observa una capa continua de HAP policristalina con una superficie de aspecto tipo “mosaico”, caracterizada por granos o nódulos interconectados, delimitados por líneas o bordes más oscuros que marcan los límites de grano. La película muestra una morfología más compacta, cristalina, densa, uniforme y texturizada en comparación con su estado previo al tratamiento térmico [58].

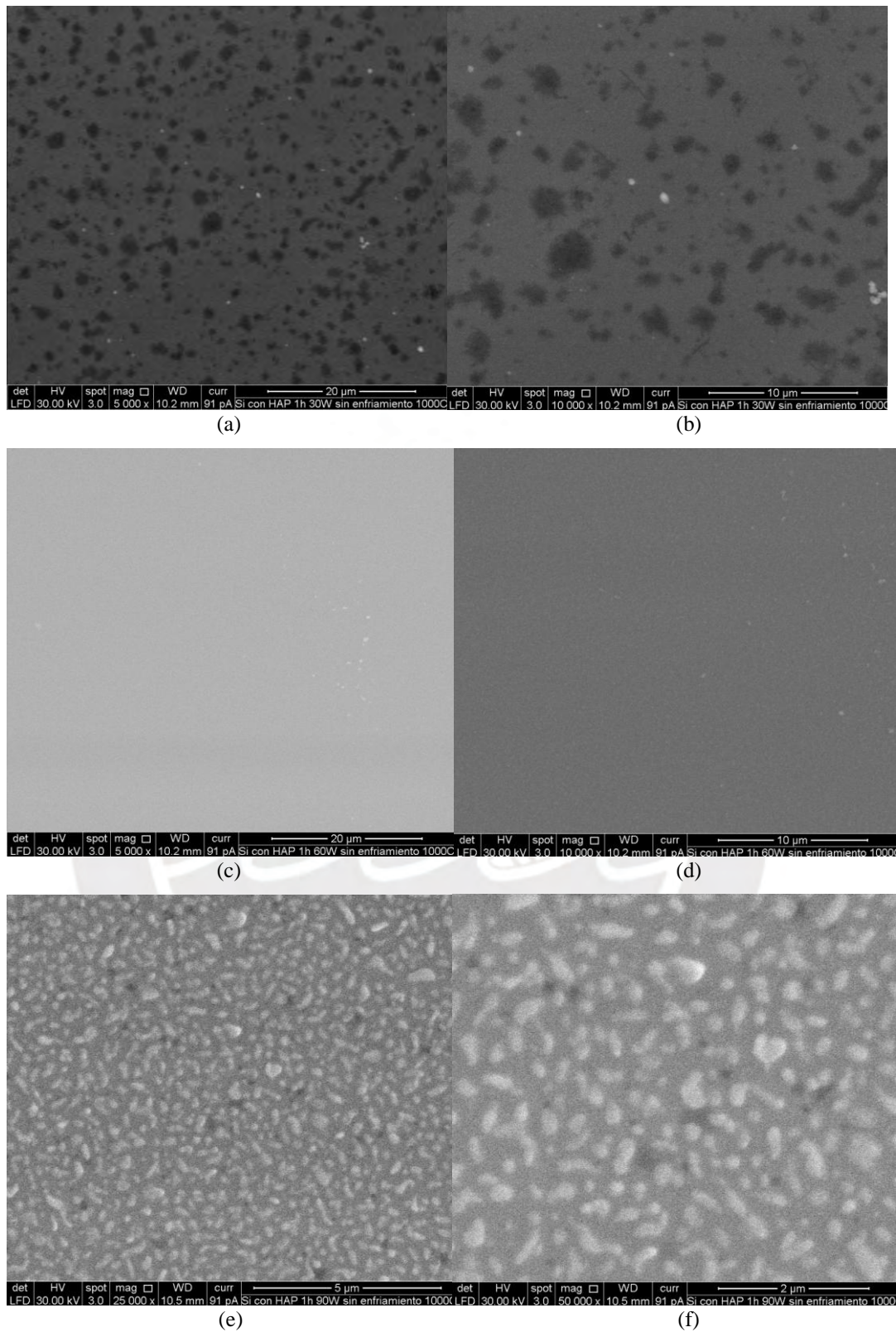


Figura 32: Grupo Experimental 2 - Resultados SEM de HAP en Si **con calentamiento en horno a 1000°C**: (a) 30W a 5000X, (b) 30W a 10000X, (c) 60W a 5000X, (d) 60W a 10000X, (e) 90W a 5000X, (f) 90W a 10000X

3.3.2. Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS)

3.3.2.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

Como se observa en la Figura 33, a **30 W** el espectro EDS muestra inicialmente una elevada señal de C (~29%) y N (~5%), junto con bajas concentraciones de HAP (P ~0,7%, Ca ~1,2%), lo cual puede corresponder a contaminación superficial asociada a adsorbatos orgánicos y residuos ambientales presentes tanto en la cámara de vacío como en la superficie del sustrato antes y durante la deposición.

Tras el tratamiento térmico a 1000°C, el C se reduce significativamente (~7%) y el N desaparece, lo que indica la eliminación de compuestos volátiles y contaminantes superficiales mediante desorción inducida por calentamiento. Además, aumentan el Si (~82%), sugiriendo un adelgazamiento o agrietamiento del recubrimiento, y el O (de ~4,7% a ~8,8%), posiblemente por la oxidación de Ca o del sustrato Si. La concentración de P disminuye (~0,3%), mientras que el Ca aumenta (~2,3%), lo que eleva la razón Ca/P de ~1,5 a ~6,0, indicando una pérdida significativa de P relativa a Ca. Esto es consistente con la descomposición térmica de la HAP, que a altas temperaturas puede liberar fósforo como P₂O₅, favoreciendo la formación de fases ricas en CaO (van Dijk et al., 1996). En este contexto, el tratamiento térmico contribuye a la mejora de la cristalinidad de HAP y a la eliminación de contaminantes volátiles, causando la reorganización atómica y estabilidad de la red cristalina. También, el calentamiento puede inducir tensiones residuales o cambios en fases secundarias, los cuales deben ser evaluados y corroborados mediante DRX o Espectroscopía Raman y no solo por EDS [60].

A **60 W**, el recubrimiento inicial presenta también C superficial (~31%) que disminuye tras el tratamiento térmico (~20%); no obstante, este valor permanece algo elevado, indicando posible recontaminación superficial o residuos orgánicos no completamente eliminados. El N desaparece completamente tras el tratamiento, y el O baja a ~1,3%, lo que sugiere la desorción de grupos -OH o agua adsorbida. El Si aumenta a ~76%, indicando una cobertura menos uniforme tras el recocido. El fósforo desciende a ~0,4%, mientras que el Ca se mantiene en ~1,9%, elevando la razón Ca/P de ~2,3 a ~3,6.

Finalmente, a **90 W**, el recubrimiento inicial muestra una composición más cercana a la esperada para HAP, con menos C (~20%) y mayor Ca (~2,7%) y P (~1,4%), probablemente debido a un espesor mayor a esta potencia. Tras el tratamiento térmico, el C disminuye a ~17% y el O baja a ~7%, mientras que el Si aumenta a ~72%. El fósforo disminuye a ~0,87%, y el calcio se mantiene en ~2,8%, aumentando la razón Ca/P de ~1,5 a ~2,5. En las micrográficas SEM a 90 W, se observó una estructura policristalina compacta, con fisuras entre los conglomerados de cristalitas, lo que podría indicar recristalización y liberación de tensiones térmicas durante el enfriamiento [60].



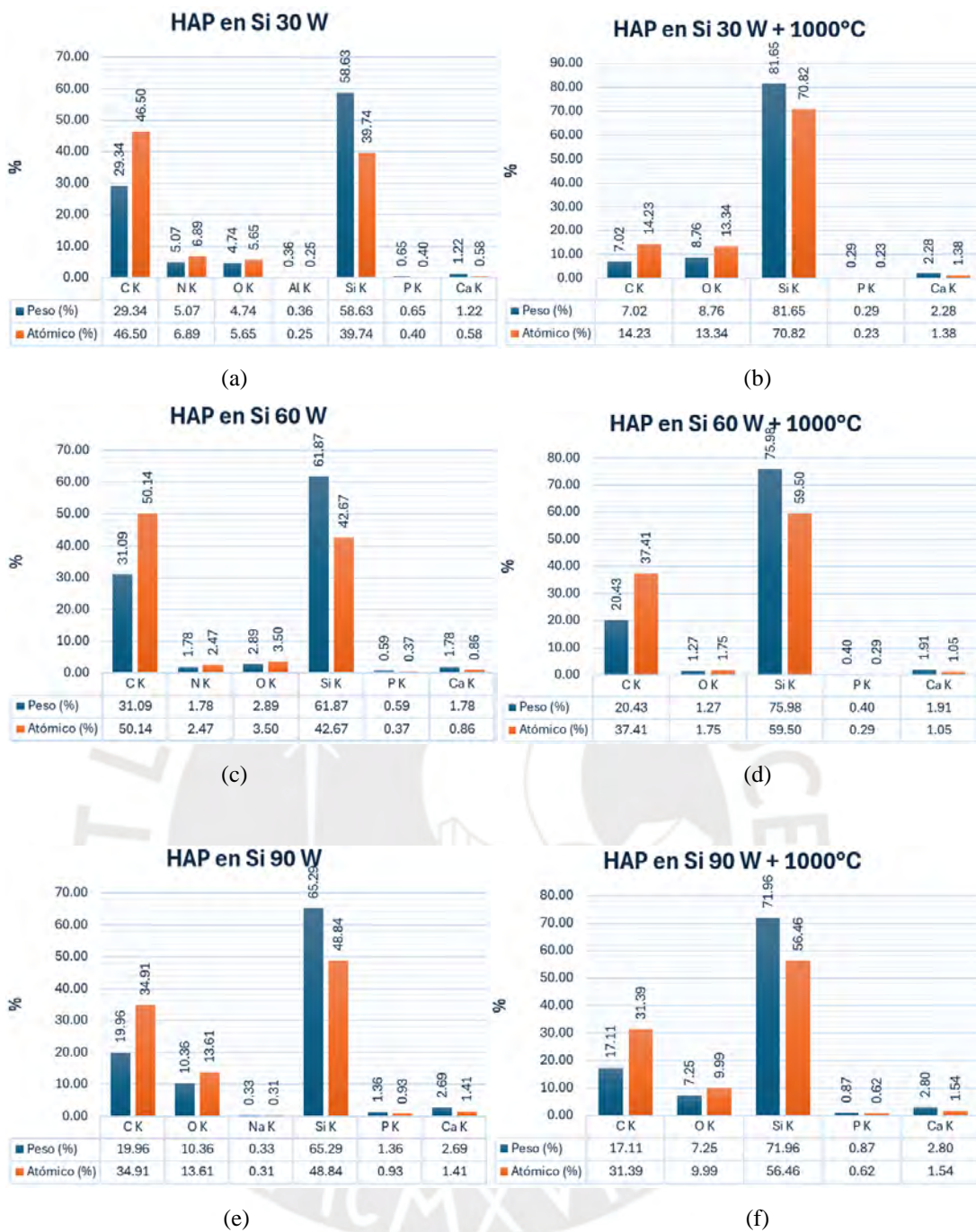


Figura 33: Grupo Experimental 1 - Resultados EDS de: (a) HAP en Si a 30 W, (b) HAP en Si a 30 W + 100°C, (c) HAP en Si a 60 W, (d) HAP en Si a 60 W + 100°C, (e) HAP en Si a 90 W, (f) HAP en Si a 90 W + 100°C

3.3.2.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

Según lo presentado en la Figura 34, los resultados son muy similares a los obtenidos en la Figura 33: las películas iniciales presentan un alto contenido de C (~28–39%), que desaparece completamente tras el tratamiento térmico. Además, el Si aumenta después del recocido, lo que sugiere agrietamiento del recubrimiento, como se evidenció en las imágenes SEM. Los elementos característicos de la HAP (Ca, P, O) se detectan en todos los casos, aunque en proporciones muy bajas. Investigaciones previas han mostrado que, en recubrimientos de Ca-P, la relación Ca/P aumenta con la potencia de RF, lo que concuerda con las relaciones calculadas en este estudio [52].





Figura 34: Grupo Experimental 2 - Resultados EDS de: (a) HAP en Si a 30 W, (b) HAP en Si a 30 W + 100°C, (c) HAP en Si a 60 W, (d) HAP en Si a 60 W + 100°C, (e) HAP en Si a 90 W, (f) HAP en Si a 90 W + 100°C

3.3.3. Espectroscopía Raman

3.3.3.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

En cuanto al análisis Raman, la Figura 35 presenta las micrografías obtenidas de las muestras de 30, 60 y 90 W del primer grupo experimental, todas sometidas a tratamiento térmico a 1000°C. La morfología observada es consistente con los resultados obtenidos mediante SEM para las tres muestras. En el caso de 30 W, se realizó la medición Raman en una de las estructuras nodulares blancas visibles en el espectro (Figura 35a), que corresponden a la HAP depositada. Para 60 W, la medición se realizó en el centro de la muestra, donde la deposición de HAP resultó ser más uniforme (Figura 35b). En 90 W, se identificaron cuatro posibles zonas donde pudo haberse depositado HAP. Las mediciones Raman realizadas en las cuatro áreas revelaron que la HAP se encontraba presente solo en la zona 4 (Figura 35d), mientras que las zonas 1, 2 y 3 (Figura 35c) no mostraron señales de HAP.

Es importante mencionar que, tanto en el primer como en el segundo grupo experimental, los espectros Raman de las muestras sin tratamiento térmico a 30 W, 60 W y 90 W no mostraron picos característicos de la HAP en el rango de 900-1100 cm^{-1} , el cual es el pico correspondiente a la vibración del grupo PO_4^{3-} . Esto se debe a que, sin el tratamiento térmico, la película de HAP aún no se ha formado en una estructura cristalina suficiente para dar una señal Raman detectada, ya que en estas condiciones es amorfo o muy débilmente cristalizado [61].

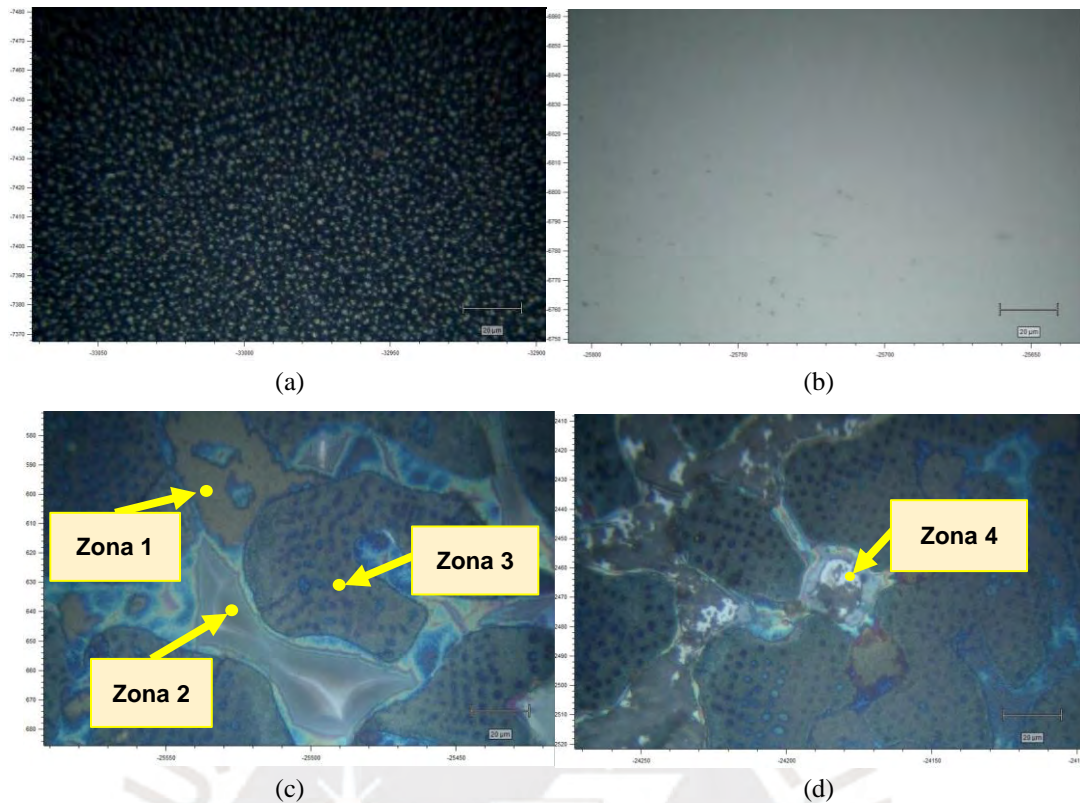


Figura 35: Grupo Experimental 1 - Micrografías Raman de HAP en Si con calentamiento en horno a **1000°C**: (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W (Zona 1, Zona 2 y Zona 3), (d) 90 W (Zona 4)

La Figura 36 muestra los espectros Raman de las películas de HAP a **30W, 60W y 90W** del primer grupo experimental después del tratamiento térmico a 1000°C, en comparación con la literatura Raman de HAP (gráfica negra), empleando el programa de OriginPro.

En las tres gráficas se observa la banda más intensa característica del grupo fosfato PO_4^{3-} alrededor de 960 cm^{-1} , correspondiendo al modo ν_1 (estiramiento simétrico P–O del grupo PO_4^{3-}) de la HAP. La coincidencia en posiciones e intensidades relativas del pico principal respecto al espectro de referencia de HAP indica que, tras la deposición y el tratamiento térmico a 1000 °C , se formó HAP con un alto grado de cristalinidad en las muestras [62].

Asimismo, no se detectan bandas ajenas a la HAP; por ejemplo, no se observa señal alrededor de 945 cm^{-1} , característica de la fase β -fosfato tricálcico (β -TCP). Este resultado evidencia que la identificación de fases no debe basarse únicamente en el

análisis EDS, sino que requiere ser corroborada con técnicas estructurales complementarias como Espectroscopía Raman. En este caso, el análisis Raman confirma la ausencia de fases secundarias, lo que indica que la fase HAP se mantuvo pura y estructuralmente estable después de la calcinación (estable hasta ~ 1300 °C) [62].

Asimismo, a **90 W** se obtuvo una mayor intensidad relativa del pico ν_1 , lo que podría asociarse a un recubrimiento más grueso y una cristalización casi completa de la HAP en comparación a las muestras de **30 W** y **60 W**, que presentaron una cristalización más limitada. La intensidad del pico ν_1 en la muestra de 60 W resultó incluso inferior a la de 30 W, posiblemente debido a efectos de absorción y dispersión de la luz Raman en un recubrimiento denso que atenúan la señal [62].

Finalmente, en el rango de 1200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} se observan dos bandas anchas características del carbono, correspondientes a las bandas D ($\sim 1339\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1588\text{ cm}^{-1}$), las cuales comúnmente son reportadas en recubrimientos delgados debido a contaminación superficial o residuos del proceso de deposición [63].

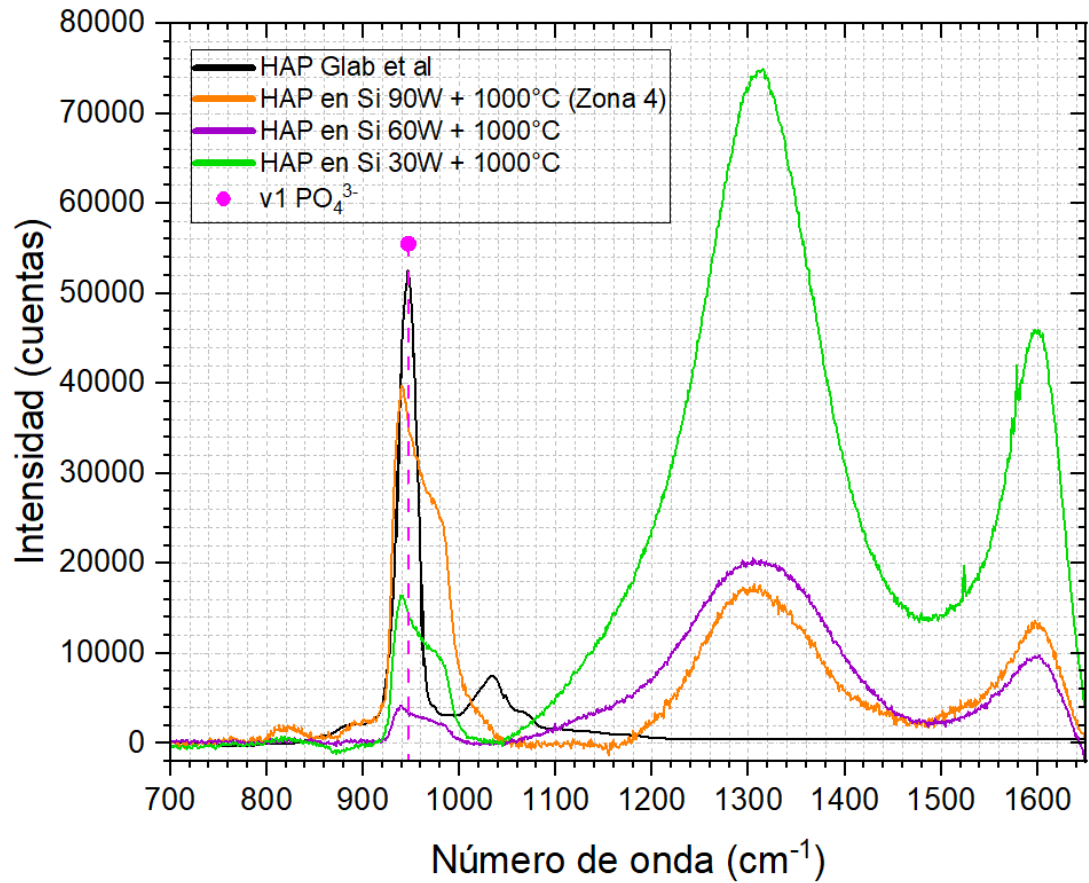


Figura 36: Grupo Experimental 1 - Resultados Raman de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W **con calentamiento en horno a 1000°C**, comparado con literatura de Espectro Raman de HAP [64].

3.3.3.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

Del mismo modo, la Figura 37 muestra las micrografías obtenidas de las muestras de 30, 60 y 90 W del segundo grupo experimental, todas sometidas a tratamiento térmico a 1000°C. La morfología observada también es consistente con los resultados obtenidos mediante SEM para las tres muestras.

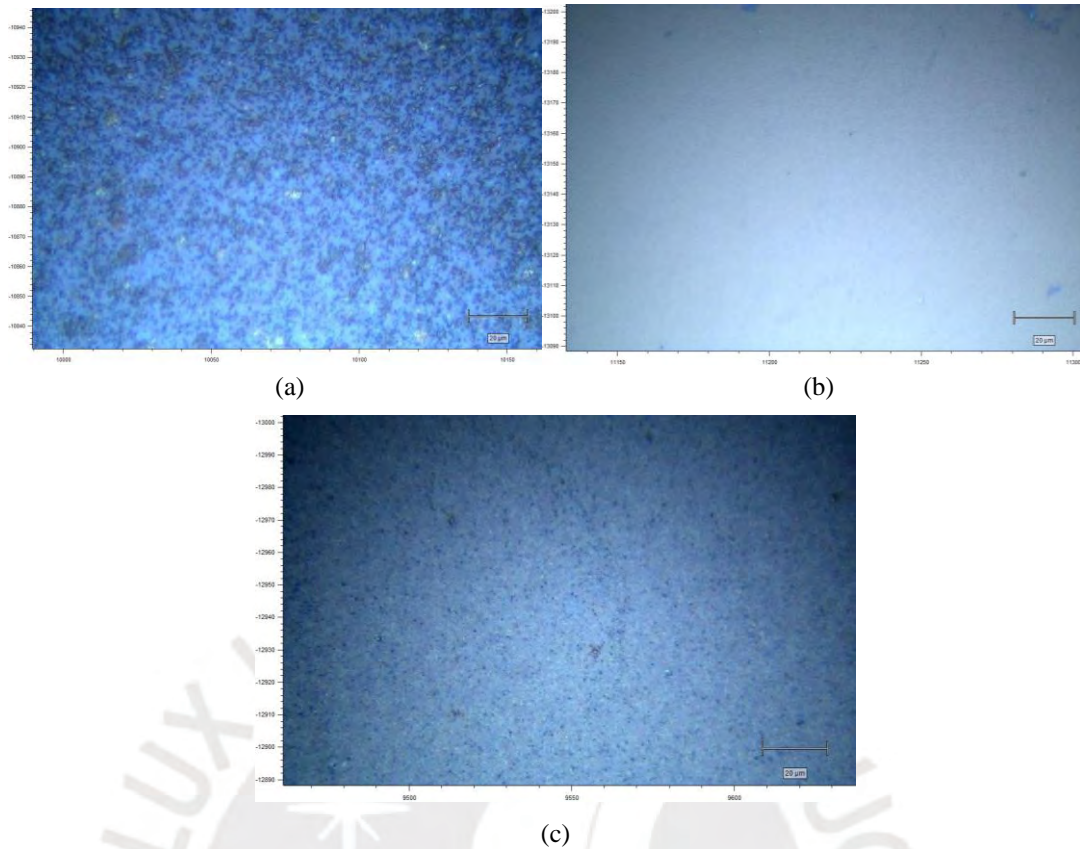


Figura 37: Grupo Experimental 2 - Micrograffías Raman de HAP en Si **con calentamiento en horno a 1000°C**: (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W

En la Figura 38 se muestran los espectros Raman de las películas de HAP a **30 W, 60 W y 90 W** después del tratamiento térmico a 1000°C, en comparación con la literatura Raman de HAP. Se observa que el pico ν_1 aparece bien definido alrededor de 960 cm^{-1} en los tres casos, sin desplazamiento en la posición del pico. La intensidad del pico ν_1 es elevada en las tres gráficas (superior a 40000 cuentas), aunque se observan ligeras variaciones entre ellas. En general, los espectros del segundo grupo experimental muestran picos ν_1 muy intensos y estrechos, indicativos de una alta cristalización de HAP. Además, en este grupo experimental no se detectaron señales de carbono en el rango $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, lo cual concuerda con la ausencia de carbono u otras impurezas en los recubrimientos, respaldado por los resultados de EDS previos (C ~0% tras calentamiento a 1000°C).

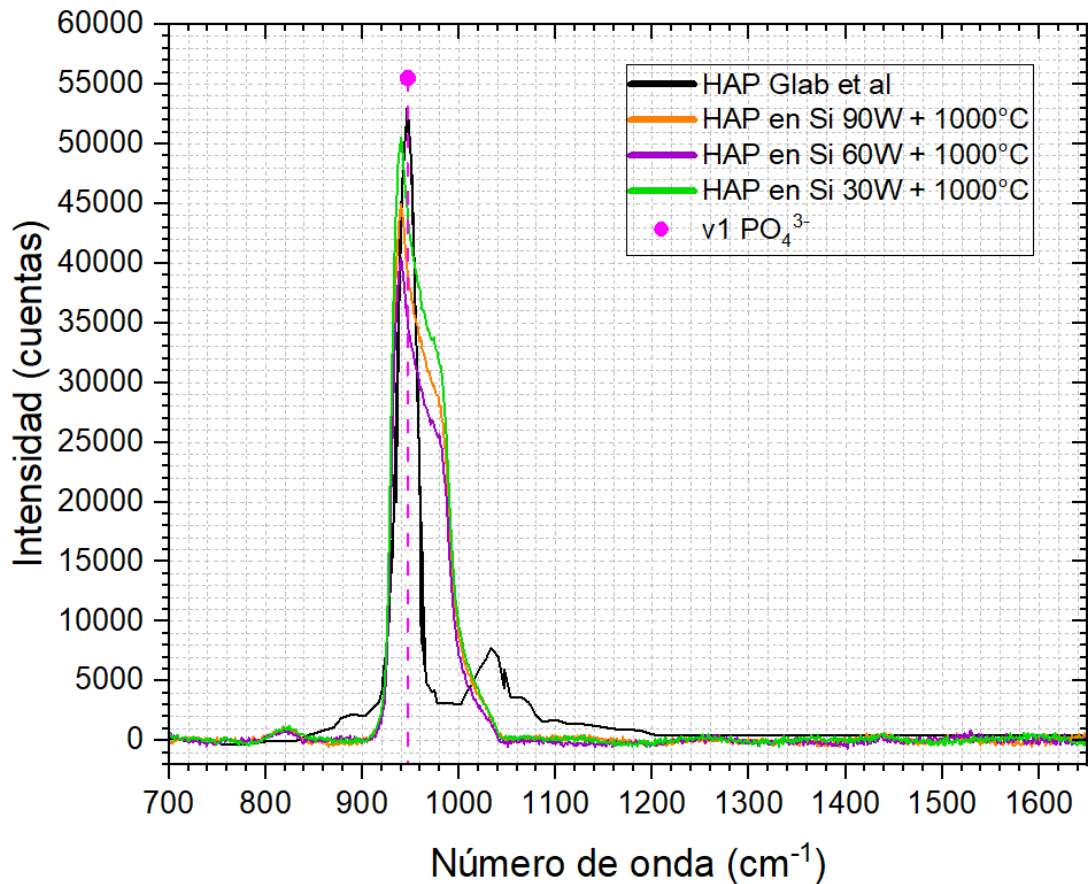


Figura 38: Grupo Experimental 2 - Resultados Raman de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W **con calentamiento en horno a 1000°C**, comparado con literatura de Espectro Raman de HAP. [64]

3.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis de DRX, se presenta inicialmente la caracterización del target de HAP antes y después del proceso de RF-MS (Figura 39), con el objetivo de identificar los picos característicos de la HAP en el material base, los cuales deberían observarse también en el recubrimiento depositado. Se evidencia que en ambos casos, tanto antes como después de RF-MS, están presentes los mismos picos de difracción sin aparición de fases cristalinas nuevas, lo cual indica que la estructura cristalina de la HAP no se vio afectada tras el proceso de sputtering. Estos picos son: $\sim 25.9^\circ$ (plano (002)), un grupo de picos intensos en el rango 2θ de $\sim 31\text{--}33^\circ$ (asociados a los planos (211), (112) y (300)) y uno en $\sim 39.8^\circ$ (plano (311)) [65].

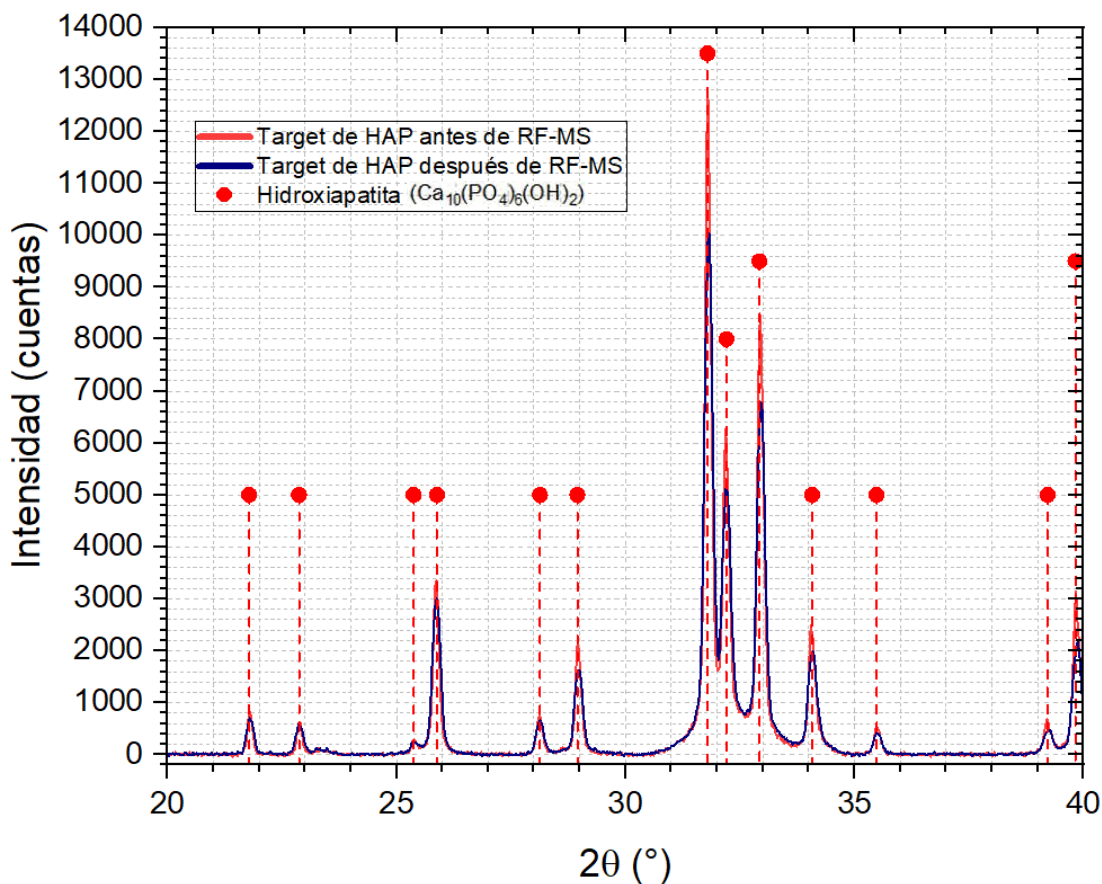


Figura 39: DRX de Target de HAP antes y después de RF-MS, comparado con literatura de DRX de HAP.

3.3.4.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

En la Figura 40 se puede observar que, tras el recocido a 1000°C, sólo a **90 W** aparecen o refuerzan en el recubrimiento los picos de difracción correspondientes a la HAP; mientras que a **30 W y 60 W** se observan señales con ruido y poca información. En la muestra de 90 W recocida, se evidenciaron picos definidos aproximadamente a 25.9°, 31.8°, 32.2° y 32.9°, lo que indica que la capa depositada cristalizó en la fase HAP durante el tratamiento térmico. Antes del recocido, dichos picos eran muy débiles o estaban ausentes.

Además de la HAP, se detectaron picos correspondientes al cuarzo (SiO₂) en el recubrimiento de 90 W tras el calentamiento. Se observa un pico pronunciado alrededor de 26,6° 2θ, característico del plano (101) del cuarzo α, entre otros picos de menor intensidad. Esta presencia de cuarzo es debido a una contaminación por fibras

provenientes de hisopos u otros residuos silíceos usados durante la preparación de la muestra que, al calcinar a 1000°C, se pudieron cristalizar como cuarzo [65].

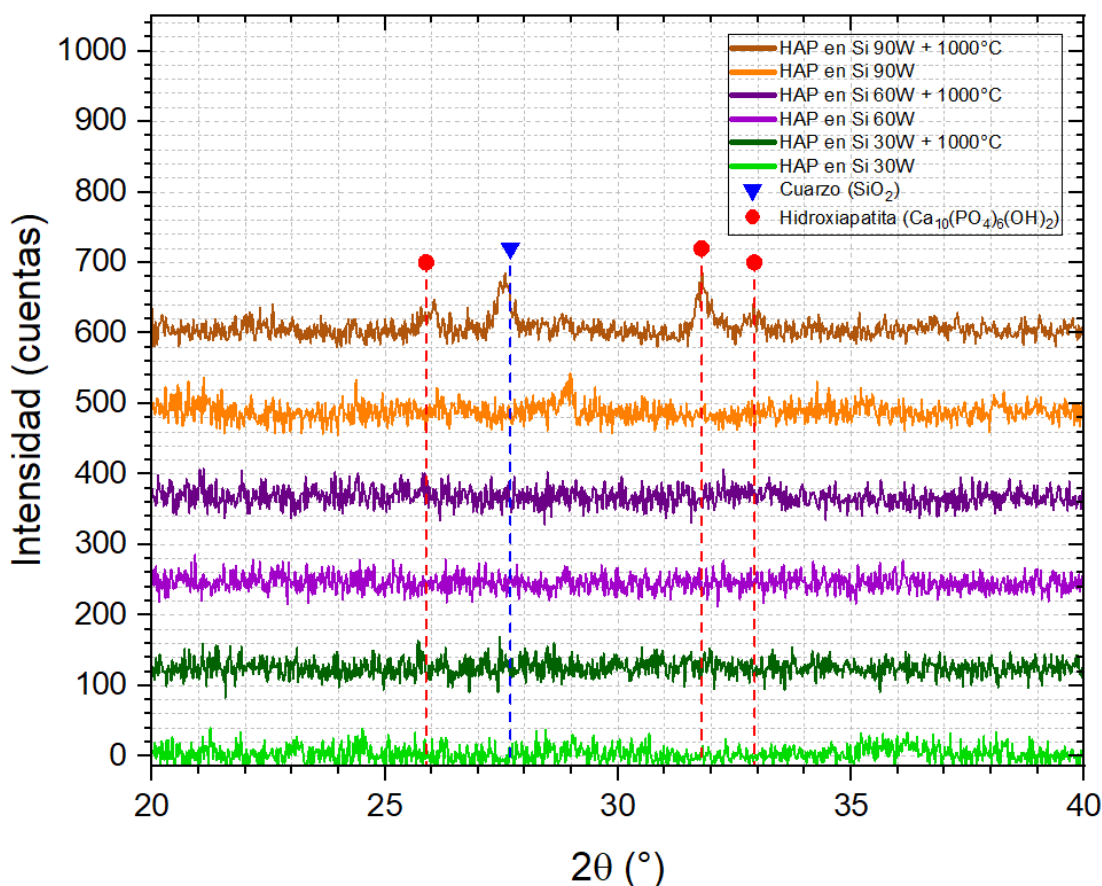


Figura 40: Grupo Experimental 1 - Resultados DRX (1s por paso) de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W **sin y con calentamiento en horno a 1000°C**, comparado con DRX de cuarzo, DRX de NaMg(PO₃)₃ y literatura de DRX de HAP

Para una mejor visibilidad del espectro de DRX obtenido a **90 W**, se realizaron nuevas mediciones de la muestra tanto antes como después del tratamiento térmico, aplicando un tiempo de 3 segundos por paso. Estos resultados se muestran en la Figura 41, los cuales indican una cristalización significativa de la capa de HAP.

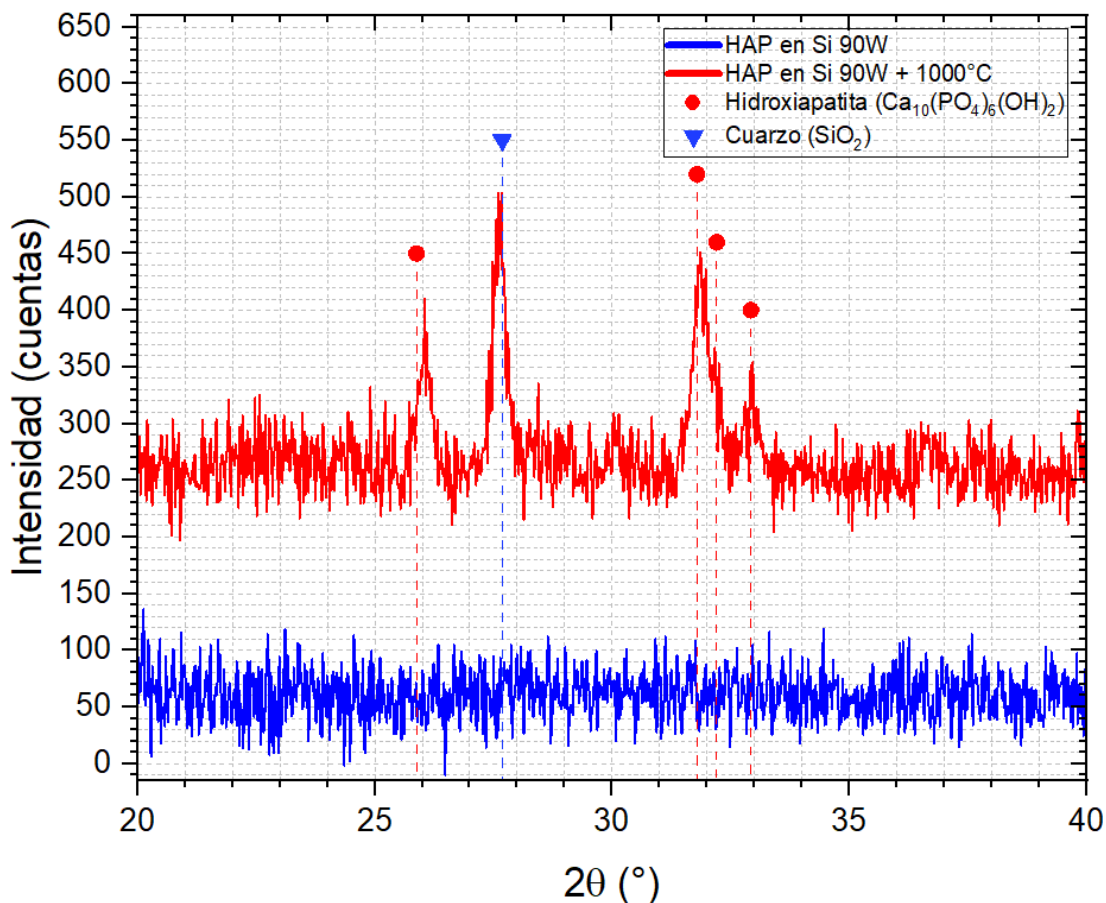


Figura 41: Grupo Experimental 1 - Resultados DRX (3s por paso) de HAP en Si **90 W sin y con calentamiento en horno a 1000°C**, comparado con DRX de sustrato, DRX de cuarzo, DRX de $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$ y literatura de DRX de HAP

3.3.4.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

Por otro lado, en la Figura 42, tras el calentamiento a 1000 °C, se observan picos característicos de HAP en las posiciones 2θ de 25.9°, 31.8°, 32.2° y 32.9° en las muestras obtenidas a 30 W y 90 W, lo que confirma que, al igual que en el primer grupo experimental, el tratamiento térmico favorece la cristalización de la fase HAP. Además, en la muestra de 30 W se evidenció también la formación de cuarzo tras el recocido. En contraste, a 60 W no se observaron claramente los picos de HAP y el espectro presentó un nivel elevado de ruido.

Asimismo, en la muestra de 90 W sometida a calentamiento se detectaron picos débiles correspondientes a $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$, un subproducto derivado del polvo de HAP de origen

bovino utilizado en el target. La presencia de estos picos indica la cristalización de una fase minoritaria como resultado del tratamiento térmico.

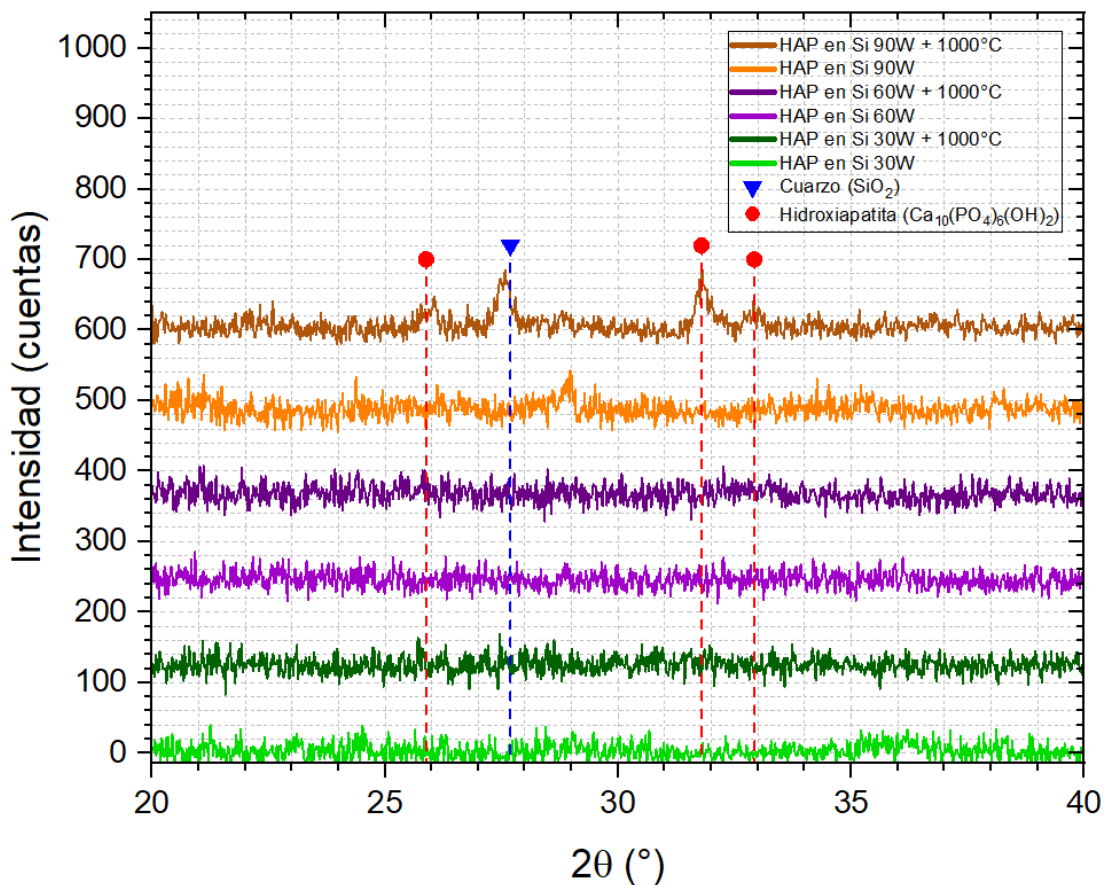


Figura 42: Grupo Experimental 2 - Resultados DRX (1s por paso) de HAP en Si 30 W, 60 W y 90 W sin y con calentamiento en horno a 1000°C, comparado con DRX de cuarzo, DRX de NaMg(PO₃)₃ y literatura de DRX de HAP

3.4 Resultados de la medición del espesor de la película: perfilometría óptica

3.4.1. Primer grupo experimental: porta sustrato enfriado

Los resultados del espesor de las películas delgadas se obtuvieron mediante perfilometría óptica y fueron procesados posteriormente con Matlab. Los datos muestran que el espesor de las películas aumenta con la potencia de RF: a 30 W se obtuvo un espesor de 111 nm (Figura 43a), a 60 W fue de 140 nm (Figura 43b), y a 90 W fue de 252 nm (Figura 43c). Este comportamiento se debe a que una mayor potencia de sputtering incrementa la energía del plasma, lo que genera una mayor tasa

de eyección de átomos desde el target y, en consecuencia, una mayor deposición de material sobre el sustrato por unidad de tiempo [66].

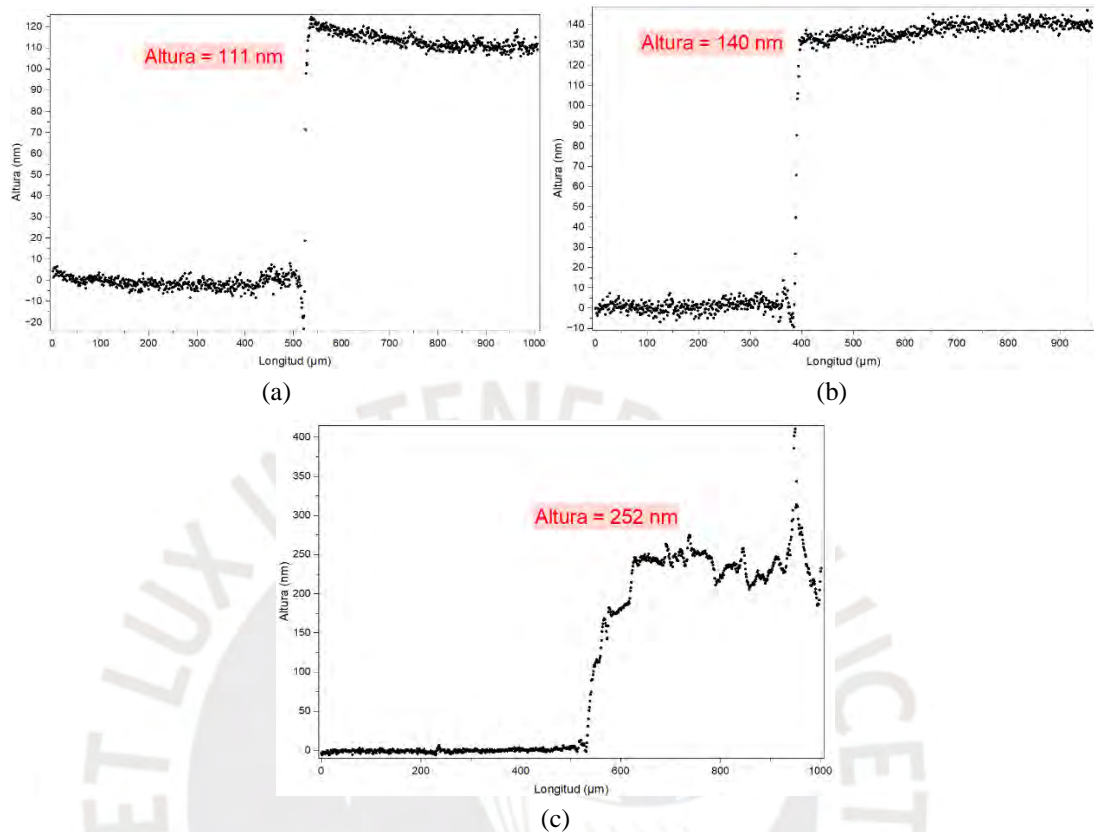


Figura 43: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si **sin calentamiento en horno**: (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W

Dado que la tasa de deposición se calcula mediante la siguiente relación:

$$\text{Tasa de deposición (nm/min)} = \text{Espesor (nm)} / \text{Tiempo de deposición (min)}$$

Este parámetro fue determinado para el primer grupo experimental, y los resultados se presentan en la Tabla 5. A partir de estos datos, se observa que la tasa de deposición también aumenta con la potencia de RF, aunque no de manera estrictamente proporcional, indicando un comportamiento no lineal (Figura 44).

Esto puede ser debido a que la tasa de deposición depende del número de átomos eyectados del target por unidad de tiempo, lo cual está influenciado por la densidad del plasma y la energía de los iones Ar^+ . A potencias más altas, puede generarse saturación en la producción de iones, re-sputtering y modificaciones en las

condiciones de plasma, los cuales reducen la eficiencia incremental del proceso de sputtering y conducen a un aumento no proporcional de la tasa de deposición [67]. Asimismo, el incremento de la potencia puede conferir a los átomos eyectados una mayor energía cinética, lo que influye en la movilidad superficial, adherencia y densidad de la película, alterando su mecanismo de crecimiento y, en consecuencia, la tasa de deposición [68].

Otro aspecto importante a considerar es la resolución de altura de la perfilometría óptica (± 7 nm), la cual representa una fracción alta del espesor medido. Cuando la incertidumbre de medición es mayor, las variaciones pequeñas en espesor pueden quedar dentro del error experimental, dificultando la observación de una proporcionalidad perfecta. Esta incertidumbre está asociada tanto a limitaciones instrumentales como a los algoritmos de procesamiento de datos utilizados en la medición.

Tabla 5: Grupo Experimental 1 - Tasa de deposición (nm/min)

| Potencia (W) | Espesor (nm) | Tiempo de deposición (min) | Tasa de deposición (nm/min) | Resolución de altura (nm) |
|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 30 W | 111 nm | 60 min | 1.85 nm/min | ± 7 nm |
| 60 W | 140 nm | 60 min | 2.33 nm/min | ± 7 nm |
| 90 W | 252 nm | 60 min | 4.20 nm/min | ± 7 nm |

En la Figura 44 se presenta una ecuación de ajuste lineal cuya pendiente es de 2.35 nm/W. Esta pendiente representa la tasa de incremento del espesor de la película con respecto a la potencia aplicada, para un tiempo de deposición fijo de 60 min. En la configuración experimental empleada, cada aumento de 1 W en la potencia de RF se traduce en un incremento de ~ 2.35 nm en el espesor final de la película.

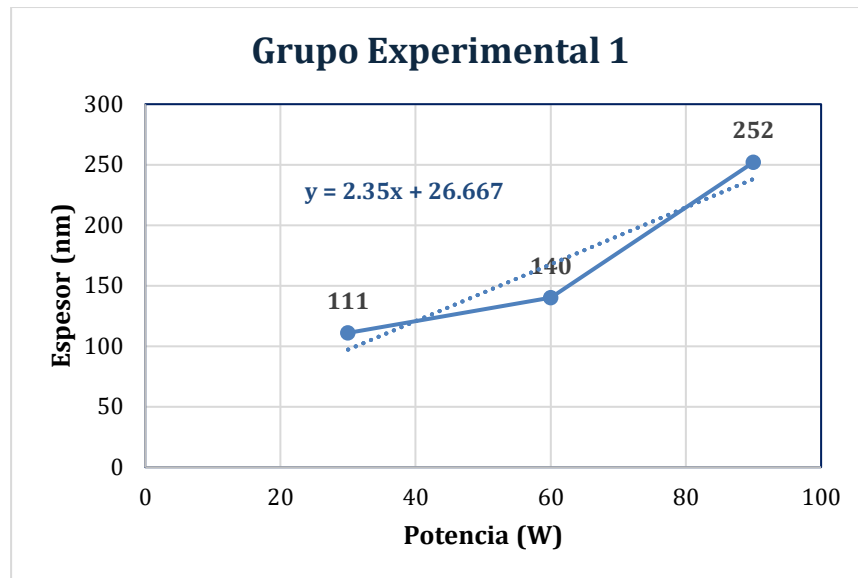


Figura 44: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Potencia (W) vs Espesor (nm)

Por otro lado, las tres muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en horno a 1000 °C y posteriormente se volvió a medir su espesor mediante perfilometría óptica, con el objetivo de evaluar la variación del espesor tras la sinterización de las películas delgadas de HAP. Sin embargo, en las muestras de 30 W y 90 W recocidas no fue posible determinar el espesor, ya que el equipo no logró detectar el micro-relieve en la superficie de las películas: las franjas de interferencia no evidenciaban contraste suficiente en la línea de medida para la reconstrucción. Esto puede deberse a que, tras el calentamiento, las películas depositadas a 30 W y 90 W desarrollaron una superficie demasiado uniforme y con micro-relieves reducidos, provocando una disminución de la visibilidad y contraste de las franjas de interferencia. En estas condiciones, los algoritmos de evaluación digital de fase (PSI), utilizados para extraer la fase óptica y reconstruir el relieve superficial, no pudieron determinar de forma estable la fase, impidiendo así el cálculo del espesor.

En contraste, en la muestra de 60 W recocida a 1000 °C, sí fue posible reconstruir el perfil de alturas, obteniendo un espesor de 41 nm, como se muestra en la Figura 45. Esto indica que, en este caso, la superficie conservó un micro-relieve residual suficiente para generar franjas de interferencia con contraste adecuado, permitiendo la determinación del espesor.

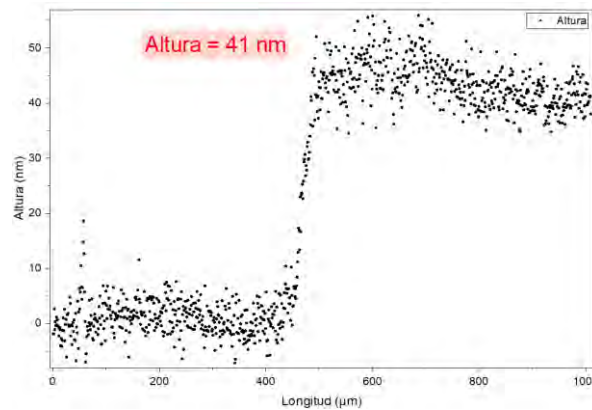


Figura 45: Grupo Experimental 1 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si 60 W con calentamiento en horno a 1000°C

Como se puede observar, el espesor inicial de la muestra de 60 W antes del calentamiento era de 140 nm, mientras que, después del tratamiento térmico en horno a 1000 °C, disminuyó a 41 nm. Esto evidencia una reducción de 99 nm en el espesor tras la sinterización de la película de HAP. Esta disminución se debe al encogimiento y densificación de la película durante el proceso térmico. Al calentarse, las partículas depositadas tienden a reordenarse, generando una estructura más compacta mediante la agrupación de granos y la eliminación de poros, lo que da como resultado una película más densa pero con menor espesor [69].

3.4.2. Segundo grupo experimental: porta sustrato sin enfriar

En cuanto al segundo grupo experimental, los datos obtenidos muestran que el espesor de las películas aumentó con la potencia de RF, incluso en mayor medida que en el primer grupo experimental: a 30 W se obtuvo un espesor de 157 nm (Figura 46a), a 60 W fue de 301 nm (Figura 46b), y a 90 W fue de 327 nm (Figura 46c). Los recubrimientos obtenidos fueron más gruesos debido a la ausencia del enfriamiento del sustrato, lo que permitió temperaturas más elevadas durante la deposición. Estas condiciones favorecen una deposición más eficiente al mejorar la movilidad superficial de los átomos y la adhesión de la película [69].

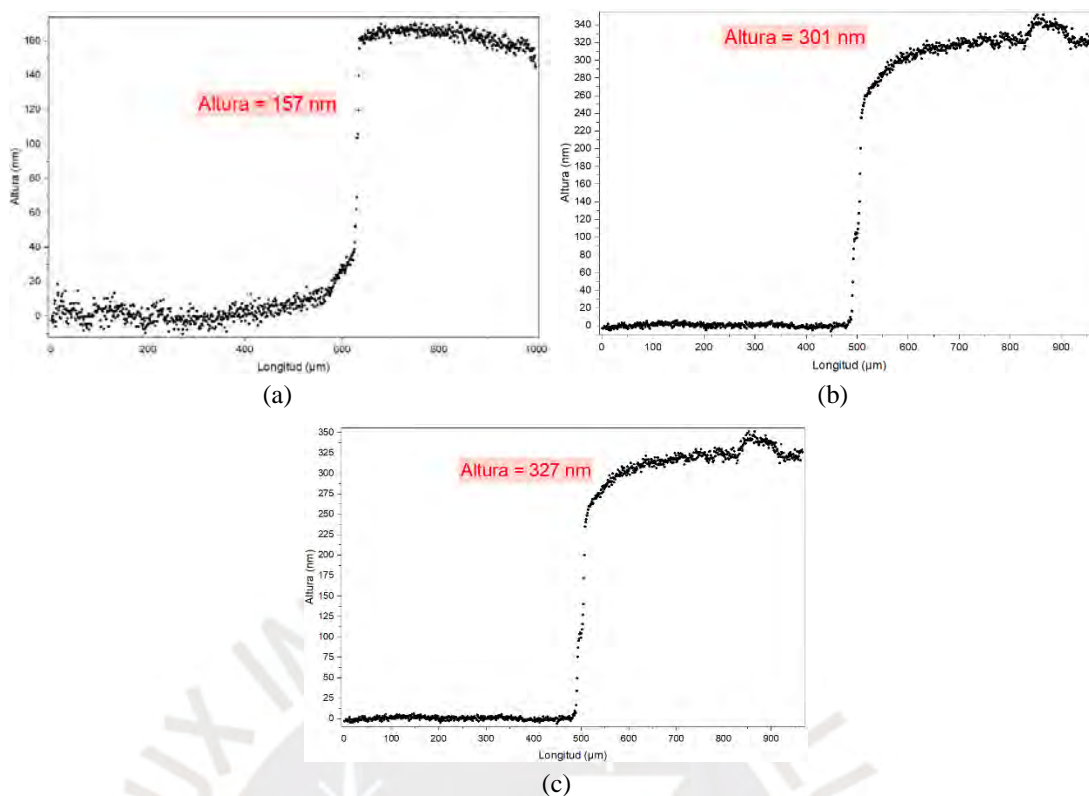


Figura 46: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si **sin calentamiento en horno**: (a) 30 W, (b) 60 W, (c) 90 W

Asimismo, se calculó la tasa de deposición del segundo grupo experimental, como se muestra en la Tabla 6. En este caso, se observa una tasa de deposición mayor en comparación con el primer grupo experimental, aunque nuevamente sin una relación estrictamente proporcional, lo que confirma un comportamiento no lineal similar al observado anteriormente.

Tabla 6: Grupo Experimental 2 - Tasa de deposición (nm/min)

| Potencia (W) | Espesor (nm) | Tiempo de deposición (min) | Tasa de deposición (nm/min) | Resolución de altura (nm) |
|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 30 W | 157 nm | 60 min | 2.62 nm/min | ± 7 nm |
| 60 W | 301 nm | 60 min | 5.02 nm/min | ± 7 nm |
| 90 W | 327 nm | 60 min | 5.45 nm/min | ± 7 nm |

Del mismo modo, en la Figura 47 se presenta la ecuación de ajuste lineal cuya pendiente es de 2.83 nm/W; es decir, cada aumento de 1 W en la potencia de RF se traduce en un incremento de ~2.35 nm en el espesor final de la película.

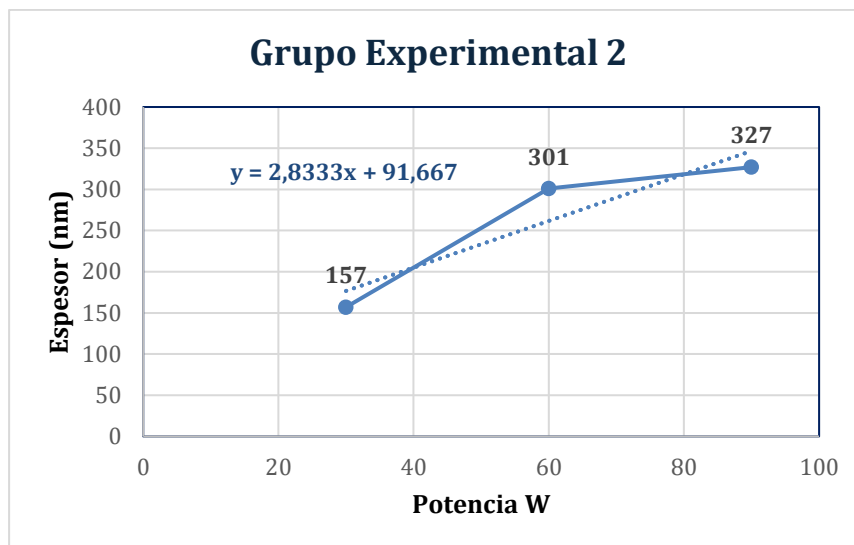


Figura 47: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Potencia (W) vs Espesor (nm)

Finalmente, se sometió a tratamiento térmico a 1000 °C la muestra de 60 W. Como se observa en la Figura 48, el espesor inicial de la película era de 301 nm; mientras que, después del calentamiento, disminuyó a 174 nm. Con ello, se evidencia que luego de la sinterización de la película de HAP, el espesor también disminuyó como en el primer grupo experimental, indicando una densificación y mejora de las propiedades estructurales de la película delgada de HAP.

No obstante, la diferencia de espesor final entre ambas muestras depositadas a 60 W (41 nm en el grupo experimental 1 y 174 nm en el grupo experimental 2) puede atribuirse a las distintas condiciones de deposición. En el grupo experimental 2 (sin enfriamiento), la película depositada fue más densa y con una microestructura más estable; por ello, al aplicar el recocido tuvo menos volumen a eliminar por densificación en comparación con la película del grupo experimental 1. Como consecuencia, la muestra del grupo experimental 2 retuvo un mayor espesor residual tras el tratamiento térmico.

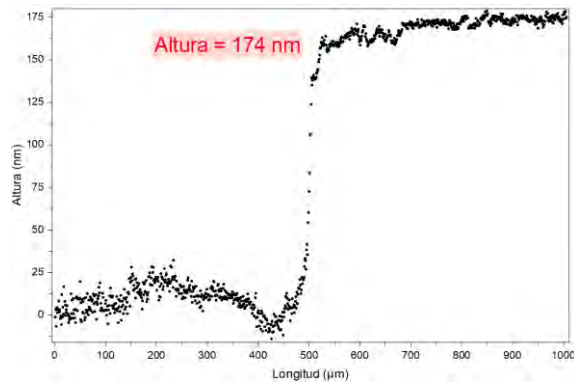


Figura 48: Grupo Experimental 2 - Resultados Perfilometría: Espesor de la película de HAP en Si 60
W con calentamiento en horno a 1000°C



CAPÍTULO 4: PROPUESTA DE PROTOCOLO ESTANDARIZADO PARA LA EVALUACIÓN DE OSTEOINTEGRACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE HIDROXIAPATITA EN APLICACIONES BIOMÉDICAS

El desarrollo del presente protocolo de medición para la osteointegración de HAP está basado en la norma ASTM F1609-23: “Especificación estándar para recubrimientos de fosfato de calcio para materiales implantables” [70].

Esta norma abarca recubrimientos de HAP y otros tipos de fosfatos de calcio, como fosfato cálcico octacálcico, fosfato cálcico amorfo y fosfato dicálcico dihidrato. También incluye recubrimientos que combinan dos o más fases de fosfato de calcio, con o sin pequeñas adiciones intencionales de otros elementos o compuestos (por ejemplo, flúor, manganeso, magnesio, carbonato), aplicados mediante diversos métodos como: (1) deposición por pulverización de plasma, (2) precipitación en solución, (3) inmersión/sinterización, (4) deposición electroforética y (5) pulverización catódica. Sin embargo, esta especificación excluye los recubrimientos orgánicos que contienen especies iónicas de calcio y fosfato.

Para los recubrimientos que contienen múltiples fases de fosfato de calcio, es esencial identificar la composición de cada fase cristalina. En estos casos, una o más fases pueden ser principales en el recubrimiento, mientras que las otras pueden aparecer como fases secundarias o menores. Los sustratos adecuados para estos recubrimientos incluyen superficies lisas, porosas, texturizadas y otras formas adecuadas para implantes.

4.1 Requisitos

4.1.1. Requisitos químicos

El análisis elemental de calcio, fósforo y adiciones intencionales, excluyendo las impurezas elementales, debe cumplir con la estequiometría esperada de los compuestos específicos de fosfato de calcio. Para determinar el contenido de calcio y fósforo, se utilizarán métodos adecuados como las pruebas USP <191> de identificación de calcio y fosfato, USP <232> para límites de impurezas elementales, USP <233> para procedimientos de impurezas elementales, o fluorescencia de rayos

X. El análisis de impurezas elementales puede ser necesario dependiendo de las condiciones, equipos o entornos específicos de la técnica de aplicación del recubrimiento.

4.1.2. Requisitos cristalográficos

La caracterización cristalográfica debe llevarse a cabo conforme a la norma F2024 [45]. Esta práctica establece el método para determinar, mediante la relación de intensidad de referencia con un estándar externo, el porcentaje en peso de las fases cristalinas de HAP, fosfato tricálcico beta y óxido de calcio en recubrimientos depositados sobre sustratos metálicos mediante pulverización de plasma de hidroxiapatita. Está desarrollada específicamente para recubrimientos de HAP aplicados por pulverización de plasma con un contenido de HAP de al menos el 50% del recubrimiento total, esta práctica reconoce que el análisis de los componentes cristalinos puede incluir una pequeña contribución del componente amorfo; sin embargo, dentro de los límites de aplicabilidad de esta práctica, se considera que el efecto de dicha interferencia es insignificante. Las pruebas deben incluir análisis cuantitativo de fase y contenido de fosfato de calcio amorfo. Además, se debe realizar espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes.

4.2 Caracterización

4.2.1. Caracterización física

4.2.1.1. Topografía de la superficie

La topografía de la superficie se medirá utilizando equipos especializados en determinar la rugosidad de la superficie. En algunos casos, puede ser necesario caracterizar la topografía del sustrato subyacente, dependiendo del método específico de recubrimiento utilizado. Se empleará microscopía electrónica de barrido (SEM) para proporcionar una representación visual detallada de las características superficiales del recubrimiento.

4.2.2. Caracterización mecánica

4.2.2.1. Resistencia a la tracción del recubrimiento al sustrato

La resistencia al corte se determinará utilizando el método de prueba F1047-05 [46]. Este método de prueba evalúa la adhesión de recubrimientos de fosfato de calcio y metálicos porosos a sustratos metálicos densos a temperatura ambiente. La prueba mide la adhesión de los recubrimientos a los sustratos o la cohesión interna del recubrimiento bajo tensión normal al plano de la superficie de hidroxiapatita.

El **ensayo de tracción** implica aplicar una carga de tracción a una muestra que consiste en un componente recubierto y otro sin recubrimiento, unidos mediante un adhesivo polimérico. La carga se aplica perpendicular al plano del recubrimiento utilizando una máquina de tensión para determinar la resistencia máxima del recubrimiento o la adhesión a la interfaz del sustrato. Este método es útil para probar la adhesión o cohesión de recubrimientos de fosfato de calcio y combinaciones de recubrimiento/sustrato metálico poroso, proporcionando información sobre la fuerza adhesiva o cohesiva bajo tensión de tracción uniaxial. También es adecuado para evaluar comparativamente distintos tipos de recubrimientos aplicados por métodos como pulverización de plasma y sinterización. La información obtenida puede ser valiosa para el diseño y control de calidad.

En cuanto a los **dispositivos de agarre**, para transmitir la carga aplicada, se utilizan mordazas que aseguran la tensión de tracción axial alineando el eje de la muestra con la línea central de los cabezales de la máquina de prueba. Cualquier desviación introduce tensiones de flexión no incluidas en el cálculo de tensión (fuerza/área de sección transversal). En la Figura 49 se ilustra un diagrama esquemático de un dispositivo de agarre típico para muestras con orificios perforados para cargar el pasador. Debe haber dos pasadores perpendiculares para maximizar la carga fuera del eje.

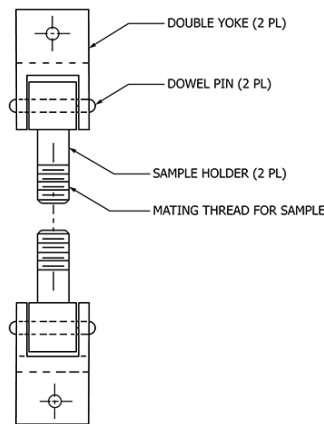


Figura 49: Dispositivos de agarre [46]

Con respecto a los **agentes adhesivos de unión**, el adhesivo polimérico debe tener una resistencia a la tracción de al menos 34,5 MPa (5000 psi) y no debe penetrar a través del recubrimiento hasta el sustrato en recubrimientos porosos. Se ha encontrado que la película adhesiva FM 1000 de 0,25 mm (0,01 pulg.) de espesor es satisfactoria para esta prueba.

Asimismo, para los **especímenes de tipo tracción**, el conjunto de prueba consta de dos o tres piezas sólidas, con una combinación de superficies recubiertas y no recubiertas. Las superficies no recubiertas pueden ser rugosas para mejorar la adhesión del adhesivo. Los recubrimientos deben aplicarse mediante técnicas que aseguren una capa adherida mecánica o químicamente. Se deben realizar inspecciones visuales en el 100 % de las muestras antes de la prueba, y cualquier muestra con recubrimiento deficiente o no uniforme será rechazada.

4.2.2.2. Resistencia al corte

La resistencia al corte se evaluará utilizando el método de prueba descrito en la norma F1044-05 [47]. Este método de prueba se enfoca en la evaluación de recubrimientos continuos de fosfato de calcio y metálicos adheridos a sustratos metálicos densos a temperatura ambiente. Se mide la adhesión de los recubrimientos a los sustratos y la cohesión interna de un recubrimiento sometido a corte, paralelo al plano de la superficie.

El **método de corte para fosfato de calcio o recubrimientos metálicos** implica someter una muestra compuesta por un componente recubierto y otro sin

recubrimiento a una carga de corte. Los componentes pueden unirse mediante métodos termomecánicos (como sinterización o unión por difusión) o mediante un adhesivo polimérico. El adhesivo, ya sea en forma de película o a granel, debe tener una resistencia mínima al corte de 34,5 MPa (5000 psi) o tan grande como la adherencia mínima requerida o la fuerza de cohesión del recubrimiento, lo que sea mayor. En la Figura 50 se ilustra un diagrama del conjunto de muestra de prueba de corte recomendado.

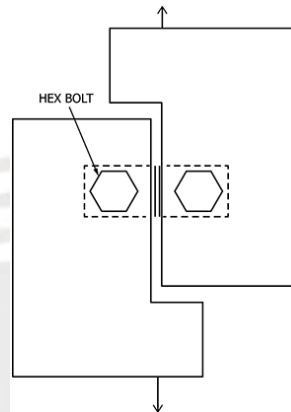


Figura 50: Método de corte recomendado [47]

La carga de corte se aplicará paralela al plano del recubrimiento utilizando una máquina de tracción, capaz de determinar la resistencia máxima del recubrimiento o la unión del recubrimiento a la interfaz del sustrato.

4.2.2.3. Resistencia a la fatiga

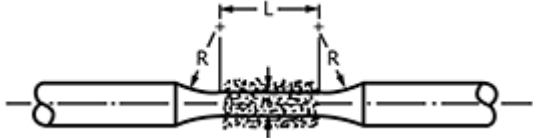
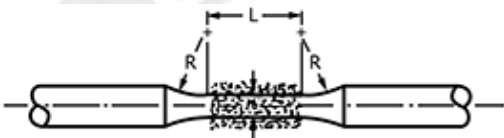
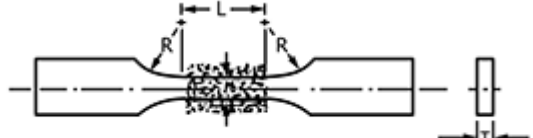
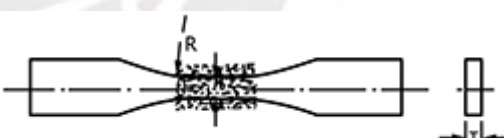
Se utiliza el método de prueba F1160 [48] para evaluar tanto la interfaz revestimiento/sustrato como el efecto sobre el sustrato, incluyendo el impacto del recubrimiento en la resistencia a la fatiga de un dispositivo real. Este método de prueba abarca la evaluación del rendimiento de fatiga por corte y flexión de recubrimientos de fosfato de calcio y metálicos, tanto porosos como no porosos. También se incluye la evaluación de la fatiga por flexión de recubrimientos metálicos aplicados sobre fosfato de calcio. Esta norma ha sido desarrollada principalmente para recubrimientos de titanio y de HAP aplicados por pulverización de plasma, y su eficacia no está garantizada para otros tipos de recubrimientos.

El objetivo principal del **ensayo de fatiga por flexión** es cuantificar el impacto del recubrimiento sobre el sustrato. Secundariamente, se proporciona una evaluación

subjetiva de la adhesión del recubrimiento, como la resistencia al desconchado y al agrietamiento. Este método está diseñado para establecer una línea base de resistencia a la fatiga del sustrato, lo cual permite evaluar los efectos del recubrimiento en la resistencia a la fatiga del sistema.

El tipo de muestra utilizada dependerá del objetivo del programa de prueba, del equipo disponible y de la forma en que se presente el material. Para ensayos de fatiga por flexión, la relación de tensión R será de 0,1 o menos, excluyendo las muestras de vigas giratorias, donde la relación R será de -1,0. Sin embargo, el diseño de la muestra debe ser tal que si ocurre una falla en la muestra, esto ocurra en la sección de prueba.

Tabla 7: Criterios del ensayo de fatiga por flexión [48]

| | |
|---|--|
| <p>(a) Muestra de fatiga por flexión con filetes de fusión tangencial entre la sección de prueba y los extremos para viga giratoria o carga axial</p> | <p>(b) Muestras con un radio continuo entre los extremos para viga giratoria o carga axial</p> |
|  |  |
| <p>(c) Muestras con filetes de mezcla tangencial entre la sección de prueba uniforme y los extremos para carga axial</p> | <p>(d) Probetas con radio continuo entre los extremos para carga axial</p> |
|  |  |

CONCLUSIONES

En conclusión, se cumplió el objetivo principal de la presente tesis, que consistió en la obtención de películas delgadas de hidroxiapatita (HAP) mediante pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia (RF-MS). Asimismo, las películas de HAP fueron caracterizadas empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman y Perfilometría Óptica, lo que permitió evaluar sus propiedades físico-geométricas, estructurales, cristalinas y de composición química. Los análisis por DRX y Raman confirmaron la formación de la fase HAP; mientras que, la perfilometría óptica permitió determinar el espesor y la tasa de deposición de las películas.

El análisis espectral Raman mostró un pico intenso alrededor de 960 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional ν_1 del grupo PO_4^{3-} , característico de la fase cristalina de la HAP. Este resultado evidencia que la composición química de la película coincide con la esperada para la HAP. En la Figura 51 se presentan los espectros Raman de las muestras de HAP depositadas sobre Si a 90 W, con tratamiento térmico, correspondientes a los grupos experimentales 1 y 2, en los cuales se identifica claramente el pico ν_1 .

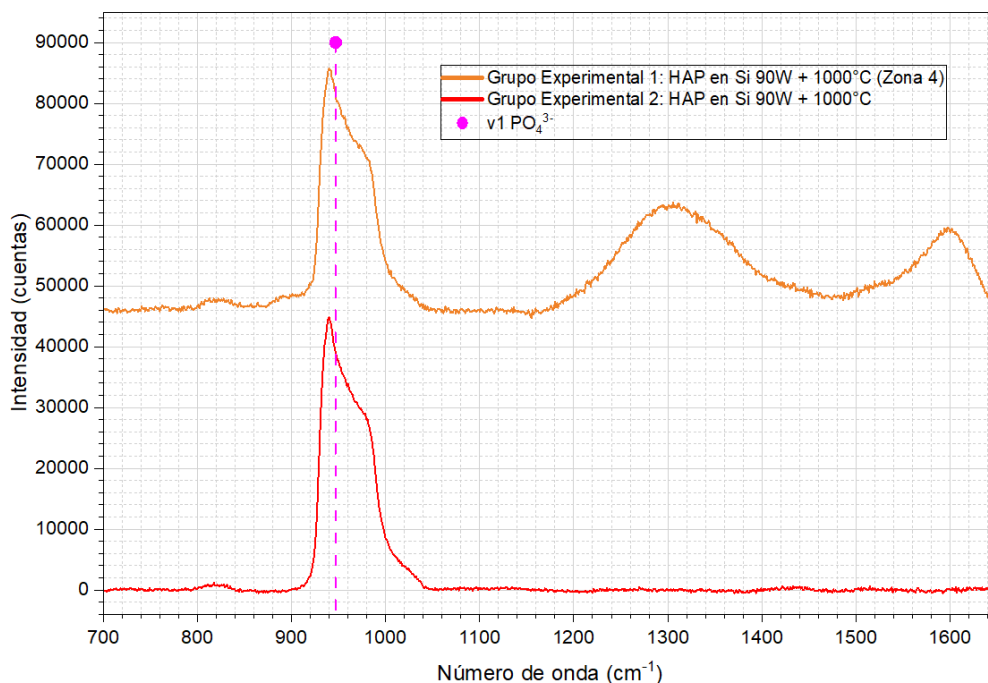


Figura 51: Grupo Experimental 1 y 2 - Resultados Raman de HAP en Si 90 W con calentamiento en horno a 1000°C

Del mismo modo, los espectros de DRX mostraron picos correspondientes a los planos cristalográficos esperados de HAP en aproximadamente 25.9°, 31.8° y 32.9°, confirmando la formación de la fase cristalina deseada en las películas depositadas. En la Figura 52 se presentan los patrones de DRX correspondientes a las muestras de HAP depositadas sobre Si a 90 W, con tratamiento térmico, de los grupos experimentales 1 y 2, donde se identifican los picos asociados a la HAP.

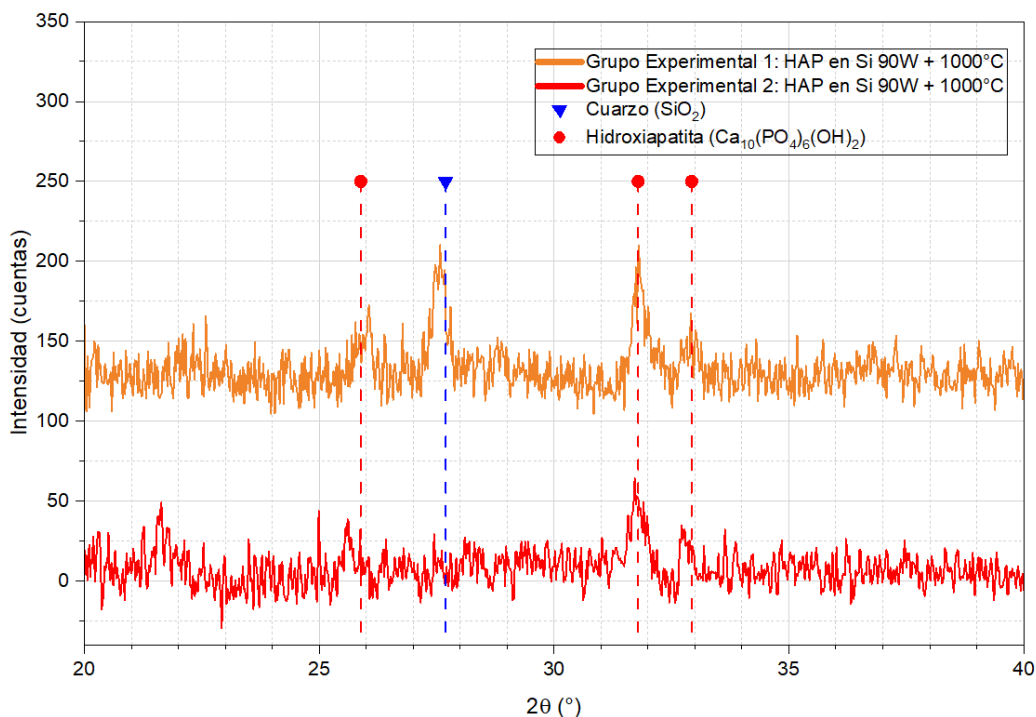


Figura 52: Grupo Experimental 1 y 2 - Resultados DRX de HAP en Si 90 W con calentamiento en horno a 1000°C

Los resultados obtenidos revelan que las películas depositadas mediante RF-MS y posteriormente calentadas a 1000°C, presentan características físicas y estructurales congruentes con recubrimientos de HAP funcionales para aplicaciones biomédicas, lo que significa que se logró una deposición controlada de HAP mediante RF-MS. Las películas lograron espesor, buena adhesión al sustrato, uniformidad y presencia de fase cristalina, características que son fundamentales para asegurar la estabilidad mecánica del implante y su osteointegración con el tejido circundante.

En cuanto a recomendaciones para trabajos futuros, se sugiere reducir la distancia entre el target y el casco cilíndrico externo, con el fin de que la concentración del plasma se localice principalmente sobre el centro del target y no debajo del casco. De este modo, se minimizaría la interacción del plasma con el casco y, en consecuencia, se evitaría la redeposición de material metálico (acero) sobre la superficie del target, contribuyendo a mejorar la uniformidad y eficiencia del proceso de deposición por sputtering [53].

Asimismo, la preparación y propiedades del target mismo influyen mucho en la estabilidad del plasma y en la calidad de las películas depositadas. Se ha demostrado que, targets con microestructura más homogénea y mayor densidad, proporcionan mayor estabilidad durante la descarga de plasma y favorecen una tasa de deposición más controlada. Un target con estructura compacta reduce la liberación de polvo y partículas volátiles durante la descarga, lo que puede contribuir a una mayor reproducibilidad en la deposición y a una relación más predecible entre potencia y tasa de deposición [38]. Para lograr un target de HAP más compacto y con mayor densidad, puede ser sometido a un tratamiento térmico de sinterización previo al proceso de deposición por RF-MS.

Finalmente, en el contexto de aplicaciones biomédicas, se recomienda complementar los estudios desarrollados en esta tesis con evaluaciones de biocompatibilidad y con la optimización de tratamientos térmicos posteriores a la deposición. Los ensayos de respuesta celular *in vitro* e *in vivo*, la estabilidad frente a los fluidos biológicos y la integración con tejido óseo, son importantes para validar la funcionalidad del recubrimiento en entornos biológicos reales. Asimismo, la optimización de los tratamientos térmicos puede mejorar la cristalinidad y estabilidad estructural de la HAP, lo que contribuiría a un mejor desempeño biomecánico y biológico del recubrimiento en aplicaciones clínicas [38].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Q. Zhang, S. Guo, Y. Li, Z. Li, D. Wang, y K. Zhang, «Analysis of risk indicators for implant failure in patients with chronic periodontitis», *BMC Oral Health*, vol. 24, n.º 1, p. 1051, sep. 2024, doi: 10.1186/s12903-024-04806-5.
- [2] M. V. García-Garduño, «LA HIDROXIAPATITA, SU IMPORTANCIA EN LOS TEJIDOS MINERALIZADOS Y SU APLICACIÓN BIOMÉDICA», vol. 9, n.º 2, 2006.
- [3] V. Ruiz-Romero *et al.*, «Peri-implantitis in patients without regular supportive therapy: Prevalence and risk indicators», *Clin. Oral Investig.*, vol. 28, n.º 5, p. 278, 2024, doi: 10.1007/s00784-024-05673-8.
- [4] «- Fisterra». Accedido: 27 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.fisterra.com/formacion/preguntas-clinicas/pregunta.asp?idpregunta=258>
- [5] A. Rocuzzo, A. Stähli, A. Monje, A. Sculean, y G. E. Salvi, «Peri-Implantitis: A Clinical Update on Prevalence and Surgical Treatment Outcomes», *J. Clin. Med.*, vol. 10, n.º 5, Art. n.º 5, ene. 2021, doi: 10.3390/jcm10051107.
- [6] N. Thiebot *et al.*, «Implant failure rate and the prevalence of associated risk factors: a 6-year retrospective observational survey», *J. Oral Med. Oral Surg.*, vol. 28, n.º 2, Art. n.º 2, 2022, doi: 10.1051/mbcb/2021045.
- [7] F. Ayoade, D. Li, A. Mabrouk, y J. R. Todd, «Periprosthetic Joint Infection», en *StatPearls*, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2025. Accedido: 27 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK448131/>
- [8] S. M. Jafari, C. Coyle, S. M. J. Mortazavi, P. F. Sharkey, y J. Parvizi, «Revision Hip Arthroplasty: Infection is the Most Common Cause of Failure», *Clin. Orthop.*, vol. 468, n.º 8, pp. 2046-2051, ago. 2010, doi: 10.1007/s11999-010-1251-6.
- [9] M. A. Palacios-Flores, P. R. Alfaro-Fernandez, R. B. Gutarra-Vilchez, y R. Suarez-Peña, «Factors associated with infection of primary total knee prosthesis in older adults in a referral hospital in Peru. 2012–2015», *Rev. Esp. Cir. Ortopédica Traumatol. Engl. Ed.*, vol. 64, n.º 3, pp. 191-198, may 2020, doi: 10.1016/j.recote.2019.11.007.
- [10] «Systematic Review on Hydroxyapatite and Chitosan Combination-coated Titanium Implants on Osseointegration». Accedido: 21 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.wjoud.com/abstractArticleContentBrowse/WJOUR/35344/JPJ/fullText?utm_source=chatgpt.com

- [11] Z. Lian y H. Guan, «Effect of Bone-Implant Contact Percentage on Bone Remodeling Surrounding a Dental Implant», en *2010 International Conference on Biomedical Engineering and Computer Science*, abr. 2010, pp. 1-4. doi: 10.1109/ICBECS.2010.5462510.
- [12] Z. Zhang *et al.*, «A drug-loaded composite coating to improve osteogenic and antibacterial properties of Zn–1Mg porous scaffolds as biodegradable bone implants», *Bioact. Mater.*, vol. 27, pp. 488-504, sep. 2023, doi: 10.1016/j.bioactmat.2023.04.017.
- [13] R. D. Echezarreta y Y. D. Echezarreta, «Impacto científico y ético del desarrollo de la implantología en la sociedad», *Rev. Habanera Cienc. Médicas*, vol. 8, n.º 4, pp. 0-0, nov. 2009.
- [14] M. Thukkaram *et al.*, «Investigation of Ag/a-C:H Nanocomposite Coatings on Titanium for Orthopedic Applications», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n.º 21, pp. 23655-23666, may 2020, doi: 10.1021/acsami.9b23237.
- [15] D. W. I. Buck y G. A. Dumanian, «Bone Biology and Physiology: Part I. The Fundamentals», *Plast. Reconstr. Surg.*, vol. 129, n.º 6, p. 1314, jun. 2012, doi: 10.1097/PRS.0b013e31824eca94.
- [16] X. Feng, «Chemical and Biochemical Basis of Cell-Bone Matrix Interaction in Health and Disease», *Curr. Chem. Biol.*, vol. 3, n.º 2, pp. 189-196, may 2009, doi: 10.2174/187231309788166398.
- [17] B. Clarke, «Normal Bone Anatomy and Physiology», *Clin. J. Am. Soc. Nephrol. CJASN*, vol. 3, n.º Suppl 3, pp. S131-S139, nov. 2008, doi: 10.2215/CJN.04151206.
- [18] E. F. Morgan, G. U. Unnikrisnan, y A. I. Hussein, «Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States», *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 20, pp. 119-143, jun. 2018, doi: 10.1146/annurev-bioeng-062117-121139.
- [19] P. Dec, A. Modrzejewski, y A. Pawlik, «Existing and Novel Biomaterials for Bone Tissue Engineering», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2023, doi: 10.3390/ijms24010529.
- [20] Z.-Y. Chen, S. Gao, Y.-W. Zhang, R.-B. Zhou, y F. Zhou, «Antibacterial biomaterials in bone tissue engineering», *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, n.º 11, pp. 2594-2612, mar. 2021, doi: 10.1039/D0TB02983A.
- [21] «Materiales y materias primas Biomateriales Capítulo 8».
- [22] S. Awasthi, S. K. Pandey, E. Arunan, y C. Srivastava, «A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives», *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, n.º 2, pp. 228-249, ene. 2021, doi: 10.1039/D0TB02407D.
- [23] C. F. Koch *et al.*, «Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films», *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, n.º 3, pp. 484-494, abr. 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.05.025.

- [24] E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, y F. Baino, «Hydroxyapatite for Biomedical Applications: A Short Overview», *Ceramics*, vol. 4, n.º 4, Art. n.º 4, dic. 2021, doi: 10.3390/ceramics4040039.
- [25] S. Mondal *et al.*, «Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 321, p. 103013, nov. 2023, doi: 10.1016/j.cis.2023.103013.
- [26] T. U. Habibah, D. V. Amlani, y M. Brizuela, «Hydroxyapatite Dental Material», en *StatPearls*, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2024. Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513314/>
- [27] V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, y I. N. Mihailescu, «Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 173, n.º 2, pp. 315-322, ago. 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00729-1.
- [28] I. N. Safi, B. M. A. Hussein, H. J. Aljudy, y M. S. Tukmachi, «Effects of Long Durations of RF-Magnetron Sputtering Deposition of Hydroxyapatite on Titanium Dental Implants», *Eur. J. Dent.*, vol. 15, n.º 3, pp. 440-447, jul. 2021, doi: 10.1055/s-0040-1721314.
- [29] D. Chioibasu *et al.*, «Animal Origin Bioactive Hydroxyapatite Thin Films Synthesized by RF-Magnetron Sputtering on 3D Printed Cranial Implants», *Metals*, vol. 9, n.º 12, Art. n.º 12, dic. 2019, doi: 10.3390/met9121332.
- [30] E. Kusano, «Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review», *Appl. Sci. Converg. Technol.*, vol. 28, n.º 6, pp. 179-185, nov. 2019, doi: 10.5757/ASCT.2019.28.6.179.
- [31] «Fig. 2. “Thornton Diagram” illustrating the nanostructures of thin...», ResearchGate. Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Thornton-Diagram-illustrating-the-nanostructures-of-thin-films-prepared-by-sputtering_fig2_252769554
- [32] N. V. Bulina *et al.*, «A Study of Thermal Stability of Hydroxyapatite», *Minerals*, vol. 11, n.º 12, Art. n.º 12, dic. 2021, doi: 10.3390/min11121310.
- [33] D. A. Hamdi *et al.*, «Biocompatibility study of multi-layered hydroxyapatite coatings synthesized on Ti-6Al-4V alloys by RF magnetron sputtering for prosthetic-orthopaedic implant applications», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, pp. 292-299, ene. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.157.
- [34] S. Zhang, *Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications*, 1.^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. doi: 10.1201/b14803.
- [35] S. C. Coe *et al.*, «Production of High Silicon-Doped Hydroxyapatite Thin Film Coatings via Magnetron Sputtering: Deposition, Characterisation, and In Vitro Biocompatibility», *Coatings*, vol. 10, n.º 2, Art. n.º 2, feb. 2020, doi: 10.3390/coatings10020190.

- [36] K.-Y. Hung, H.-C. Lai, y H.-P. Feng, «Characteristics of RF-Sputtered Thin Films of Calcium Phosphate on Titanium Dental Implants», *Coatings*, vol. 7, n.º 8, Art. n.º 8, ago. 2017, doi: 10.3390/coatings7080126.
- [37] A. Das y M. Shukla, «Surface morphology and *in vitro* bioactivity of biocompatible hydroxyapatite coatings on medical grade S31254 steel by RF magnetron sputtering deposition», *Trans. IMF*, vol. 95, n.º 5, pp. 276-281, sep. 2017, doi: 10.1080/00202967.2017.1323675.
- [38] K. A. Prosolov, V. V. Lastovka, M. A. Khimich, V. V. Chebodaeva, I. A. Khlusov, y Y. P. Sharkeev, «RF Magnetron Sputtering of Substituted Hydroxyapatite for Deposition of Biocoatings», *Materials*, vol. 15, n.º 19, Art. n.º 19, ene. 2022, doi: 10.3390/ma15196828.
- [39] E. R. Fischer, B. T. Hansen, V. Nair, F. H. Hoyt, C. L. Schwartz, y D. W. Dorward, «Scanning Electron Microscopy», *Curr. Protoc.*, vol. 4, n.º 5, p. e1034, 2024, doi: 10.1002/cpz1.1034.
- [40] «Scanning Electron Microscopy (SEM)», JoVE. Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.jove.com/es/v/5656/scanning-electron-microscopy-sem-operation-image-analysis>
- [41] K. Dodo, K. Fujita, y M. Sodeoka, «Raman Spectroscopy for Chemical Biology Research», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, n.º 43, pp. 19651-19667, nov. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c05359.
- [42] Jasco, «Principios de espectroscopia Raman(4) - Jasco». Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://jasco.com.br/principios-de-espectroscopia-raman4/>
- [43] E. T. Bergslien, «X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains», *Forensic Sci. Int.*, vol. 332, p. 111171, mar. 2022, doi: 10.1016/j.forsciint.2022.111171.
- [44] «(PDF) MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING #Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report», ResearchGate. Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/323105896_MATERIALS_SCIENCE_AND_ENGINEERING_Thin_Film_PreparationParticle_Size_and_Thickness_Analysis_Experimental_Report
- [45] «compass». Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CF1609-23%7Cen-US>
- [46] «compass». Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CF2024-10R21%7Cen-US>
- [47] «compass». Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CF1044-05R17E01%7Cen-US>

- [48] «compass». Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CF1160-14R17E01%7Cen-US>
- [49] «Synthesis and characterization of B-type carbonated hydroxyapatite materials: Effect of carbonate content on mechanical strength and in vitro degradation». Accedido: 10 de julio de 2025. [En línea]. Disponible en: <http://www.elsevier.es/en-revista-boletin-sociedad-espanola-ceramica-vidrio-26-avance-resumen-synthesis-characterization-b-type-carbonated-hydroxyapatite-S0366317523000560>
- [50] «(PDF) Preparation, chemistry and physical properties of bone-derived hydroxyapatite particles having a negative zeta potential», *ResearchGate*, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.051.
- [51] A. Kolesnikov, Y. Kryukov, M. Gafurov, y V. Bodnarchuk, «Prediction of Target Erosion for Planar Magnetron Sputtering Systems», *Coatings*, vol. 12, n.º 12, p. 1807, dic. 2022, doi: 10.3390/coatings12121807.
- [52] K.-Y. Hung, H.-C. Lai, Y.-C. Yang, y H.-P. Feng, «Characterization of Hydroxyapatite (HA) Sputtering Targets by APS Methods», *Coatings*, vol. 7, n.º 11, Art. n.º 11, nov. 2017, doi: 10.3390/coatings7110197.
- [53] N. Z. Calderón *et al.*, «Plasma parameters analysis in DC and RF magnetron sputtering using finite element method», *Phys. Scr.*, vol. 100, n.º 10, p. 105604, oct. 2025, doi: 10.1088/1402-4896/ae0c48.
- [54] T. Wan, H. Aoki, J. Hikawa, y J. H. Lee, «RF-magnetron sputtering technique for producing hydroxyapatite coating film on various substrates», *Biomed. Mater. Eng.*, vol. 17, n.º 5, pp. 291-297, 2007.
- [55] «Effect of thermal treatment on the surface morphology and wettability of hydroxyapatite films deposited by rf magnetron sputtering | Request PDF», *ResearchGate*, jul. 2025, Accedido: 8 de julio de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/273008893_Effect_of_thermal_treatment_on_the_surface_morphology_and_wettability_of_hydroxyapatite_films_deposited_by_rf_magnetron_sputtering
- [56] S. Yu, I. Goda, G. Parry, J. Durinck, Y. Ni, y C. Coupeau, «Buckling of thin films: Lateral growth and kinetic evolution of telephone cords», *Acta Mater.*, vol. 283, p. 120505, ene. 2025, doi: 10.1016/j.actamat.2024.120505.
- [57] «(PDF) Structure, Elemental Composition, and Mechanical Properties of Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering of Hydroxyapatite», *ResearchGate*, oct. 2024, doi: 10.1134/S108765960805012X.

- [58] «(PDF) CRYSTALLIZATION OF RF-MAGNETRON SPUTTERED AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE», *ResearchGate*, doi: 10.3363/prb1992.17.0_246.
- [59] «(PDF) Radio Frequency Magnetron Sputter Deposition as a Tool for Surface Modification of Medical Implants», en *ResearchGate*, 2025. doi: 10.5772/66396.
- [60] «Energy-Dispersive Spectroscopy - an overview | ScienceDirect Topics». Accedido: 17 de diciembre de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/energy-dispersive-spectroscopy?utm_source=chatgpt.com
- [61] J. A. Stammeier, B. Purgstaller, D. Hippler, V. Mavromatis, y M. Dietzel, «In-situ Raman spectroscopy of amorphous calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite transformation», *MethodsX*, vol. 5, pp. 1241-1250, 2018, doi: 10.1016/j.mex.2018.09.015.
- [62] Y. Ishimaru *et al.*, «Raman Spectroscopic Analysis to Detect Reduced Bone Quality after Sciatic Neurectomy in Mice», *Molecules*, vol. 23, n.º 12, Art. n.º 12, dic. 2018, doi: 10.3390/molecules23123081.
- [63] «Figura 6. Espectros Raman de carbón (color negro) identificado en sitio...», *ResearchGate*. Accedido: 9 de julio de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Espectros-Raman-de-carbon-color-negro-identificado-en-sitio-los-Maitenes_fig4_311856116
- [64] «Evaluation of the impact of pH of the reaction mixture, type of the stirring, and the reagents' concentration in the wet precipitation method on physicochemical properties of hydroxyapatite so as to enhance its biomedical application potential - Głab - 2022 - Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials - Wiley Online Library». Accedido: 7 de julio de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jbm.b.35118>
- [65] V. Rodríguez-Lugo *et al.*, «Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties», *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, n.º 8, p. 180962, ago. 2018, doi: 10.1098/rsos.180962.
- [66] W. Khan, Q. Wang, y X. Jin, «Effect of Target Composition and Sputtering Deposition Parameters on the Functional Properties of Nitrogenized Ag-Permalloy Flexible Thin Films Deposited on Polymer Substrates», *Materials*, vol. 11, n.º 3, p. 439, mar. 2018, doi: 10.3390/ma11030439.
- [67] Y. Xie *et al.*, «Effect of magnetron sputtering power on structure and properties of Ta films on Cu substrate of neutron production target for accelerator-based boron neutron capture therapy (AB-BNCT)», *Vacuum*, vol. 219, p. 112678, ene. 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112678.
- [68] «Influence of Sputtering DC Sputtering Power on the Surface Evolution of Ti Thin Films: A Fractal Description | JOM». Accedido: 17 de diciembre de 2025. [En línea]. Disponible en: https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-024-07012-4?utm_source=chatgpt.com

[69] A. C. Parau *et al.*, «Deposition temperature effect on sputtered hydroxyapatite coatings prepared on AZ31B alloy substrate», *Ceram. Int.*, vol. 48, n.º 8, pp. 10486-10497, abr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.258.

[70] «brújula». Accedido: 27 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CF1609-23%7Cen-US>

